

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 329**

51 Int. Cl.:

C04B 24/24 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2006 E 06012447 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 1743877**

54 Título: **Dispersante para composición hidráulica**

30 Prioridad:

16.06.2005 JP 2005176380

16.01.2006 JP 2006007758

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

05.07.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TANIGUCHI, TAKAO;
SHIMODA, MASAOKI;
HAMADA, DAISUKE;
HAMAI, TOSHIMASA;
YAMATO, FUJIO y
SATO, TAKAHIRO**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 411 329 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

Dispersante para composición hidráulica.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un dispersante para composición hidráulica y a una composición hidráulica que contiene el dispersante.

Técnicas relacionadas

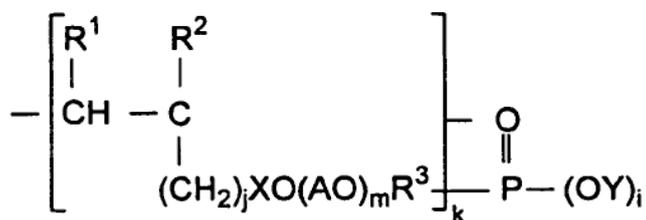
10 Ha habido una tendencia reciente a una mejora adicional en la durabilidad de los hormigones que son composiciones hidráulicas típicas. Tal mejora en la durabilidad de los hormigones se realiza básicamente reduciendo la razón de agua usada para que cimente el hormigón (razón agua-cemento) desde el punto de vista de la formulación de hormigón. Cuando se reduce la razón agua-cemento, la viscosidad de la composición hidráulica resultante tiende a aumentar, conduciendo a una trabajabilidad inferior. Además, se ha propuesto un dispersante para cemento basado en ácido policarboxílico que tiene alta dispersabilidad y capacidad de reducción de la viscosidad superior incluso en una zona con alta reducción de agua.

15 Generalmente, un dispersante basado en ácido policarboxílico tiene dependencia con la temperatura para desarrollar un efecto dispersante y la fluidez de una composición hidráulica obtenida tiende a aumentar con el transcurso del tiempo debido a una reducción en la tasa de absorción con respecto a un polvo hidráulico a menores temperaturas, por ejemplo, en la estación invernal. Esta tendencia se muestra más fácilmente con una reducción en la razón agua-cemento, una reducción en la cantidad de agua unitaria y una reducción en el tiempo de agitación y existe en caso en el que esto provoca tales problemas que se separa un agregado grueso. En la producción de hormigón prefabricado, una variación en la fluidez inicial y la capacidad de mantenimiento de la fluidez según una variación en la temperatura es uno de los problemas referentes al control de la fluidez.

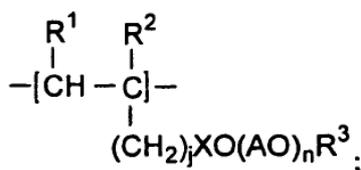
20 En el documento JP-A 2005-118684, se da a conocer una mezcla de cemento que es superior en, por ejemplo, alta dispersabilidad y reducción en la viscosidad en el intervalo de una proporción de agua sumamente reducida. En el documento JP-A 2004-168635, se da a conocer un dispersante para composición hidráulica que tiene una baja viscosidad de mortero y es superior en la estabilidad de la fluidez en función de una variación en la temperatura de hormigón incluso en una baja razón de agua/polvo hidráulico. En el documento JP-A 2001-316151, se da a conocer una composición de dispersante para cemento que permite que se termine el amasado del hormigón mediante agitación en un corto tiempo y puede obtenerse hormigón que tiene alta trabajabilidad sin dañar la capacidad de retención de fluidez incluso en una variedad de condiciones de producción de hormigón.

30 En el documento JP-A 11-79811, se da a conocer una mezcla de hormigón que contiene, como componente esencial, un copolímero obtenido mediante polimerización de un monómero que tiene un grupo ácido sulfónico o un grupo ácido fosfórico, un monómero que tiene un grupo oxialquileo y un monómero que tiene un grupo ácido carboxílico. También se da a conocer que puede obtenerse una baja viscosidad, alta fluidez inicial y alta capacidad de mantenimiento de la fluidez combinando un agente de reducción de agua de alto rendimiento.

35 El documento JP-A 2000-327386 da a conocer un dispersante que comprende un copolímero obtenido de un monómero que tiene al menos un grupo ácido fosfórico expresado mediante la siguiente fórmula



y un comonómero que tiene un grupo polioxialquileo expresado mediante la fórmula



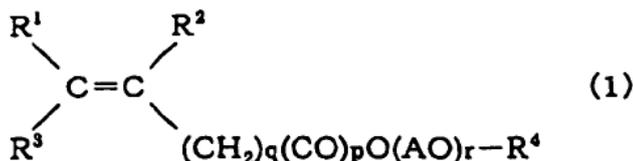
40 en la que R¹ a R³ son cada uno H, alquilo C1-C3, COOH o CH₂COOH; X es CO o CH₂; AO es oxialquileo C2-C4; Y es H, un metal alcalino o alcalinotérreo, amonio, un alquilamonio o un alquilo C1-C3; (j) es 0-2; (k) es 1 ó 2; (m) es

0-5; (n) es 5-200 e (i) es 3-(k).

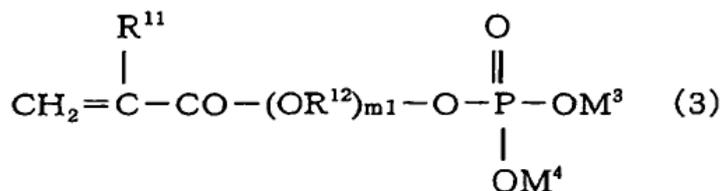
Sumario de la invención

5 La presente invención se refiere a un dispersante para composición hidráulica que contiene un polímero a base de ácido policarboxílico A que tiene un grupo ácido carboxílico y un grupo seleccionado de un grupo oxialquileno y/o un grupo oxiestireno; y

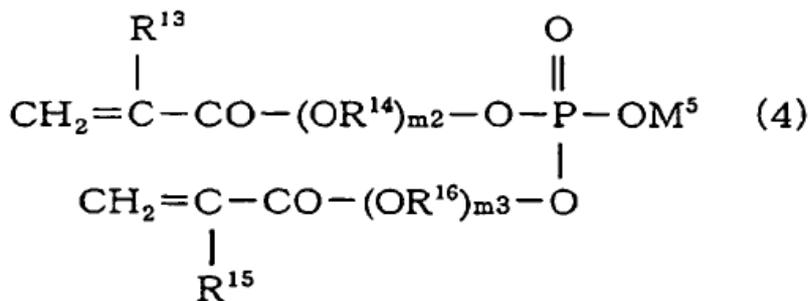
un polímero B obtenido mediante copolimerización de un monómero 1 representado por la siguiente fórmula (1), un monómero 3 representado por la siguiente fórmula (3) y un monómero 4 representado por la siguiente fórmula (4).



10 en la que R¹ y R² representan respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R³ representa un átomo de hidrógeno o - (CH₂)_q(CO)_pO(AO)_rR⁴ en la que AO representa un grupo oxialquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo oxiestireno, p indica un número 0 ó 1, q indica un número de 0 a 2, r indica un número promedio de las unidades de AO totales e indica un número de 3 a 300 y R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono.



15 en la que R¹¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R¹² representa un grupo alquileno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, m1 indica un número de 1 a 30, M³ y M⁴ representan respectivamente un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.



20 en la que R¹³ y R¹⁵ representan respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R¹⁴ y R¹⁶ representan respectivamente un grupo alquileno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, m2 y m3 indican respectivamente un número de 1 a 30 y M⁵ representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.

25 Además, la presente invención se refiere a una composición hidráulica que contiene agua, un polvo hidráulico y el dispersante para composición hidráulica anterior de la presente invención y a un método de producción de un producto de hormigón que contiene la composición hidráulica, y particularmente a un método de producción de un producto de hormigón que incluye llenar la composición hidráulica en un molde, moldear la composición y luego desmoldar el producto de hormigón del molde.

Además, la presente invención proporciona el uso del dispersante anterior para un dispersante para composición hidráulica.

Descripción detallada de la invención

30 Sin embargo, las tecnologías descritas en cada publicación de los documentos JP-A n.ºs 2005-118684, 2004-

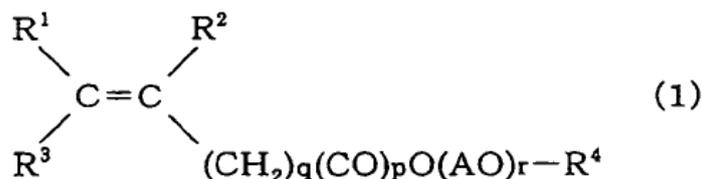
168635, 2001-316151 y 11-79811 son limitadas en cuanto al efecto de reducción de la viscosidad y se desea un dispersante que tenga un mayor efecto de reducción de la viscosidad.

5 La presente invención proporciona un dispersante que tiene una baja viscosidad y permite la preparación de una composición hidráulica que tiene una pequeña variación en la fluidez en función de una variación en la temperatura y también proporciona una composición hidráulica superior en trabajabilidad.

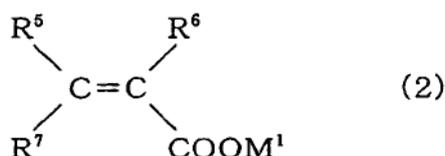
Según la presente invención, se proporcionan un dispersante que tiene una baja viscosidad y permite la preparación de una composición hidráulica que tiene una pequeña variación en la fluidez en función de una variación en la temperatura y también una composición hidráulica superior en trabajabilidad. Además, un producto de hormigón que contiene la composición hidráulica es superior en el aspecto superficial del hormigón.

10 Los inventores de la presente invención han hallado que puede obtenerse una composición hidráulica que tiene una baja viscosidad y muestra una menor variación en la fluidez en función de una variación en la temperatura si el dispersante que va a usarse en la composición se constituye mediante combinación de un polímero basado en ácido fosfórico específico, para completar la presente invención.

15 La presente invención se refiere a un dispersante para composición hidráulica que contiene preferiblemente un polímero A' obtenido mediante copolimerización de un monómero 1 representado por la siguiente fórmula (1) con un monómero 2 representado por la siguiente fórmula (2), y un polímero B obtenido mediante copolimerización de un monómero (1) representado por la siguiente fórmula (1), un monómero 3 representado por la siguiente fórmula (3) y un monómero 4 representado por la siguiente fórmula (4).

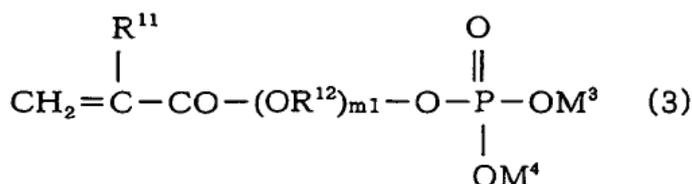


20 en la que R¹ y R² representan respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R³ representa un átomo de hidrógeno o -(CH₂)_q(CO)_pO(AO)_rR⁴ en la que AO representa un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo oxiestireno, p indica un número de 0 ó 1, q indica un número de 0 a 2, r indica un número promedio de las unidades de AO totales e indica un número de 3 a 300 y R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono.

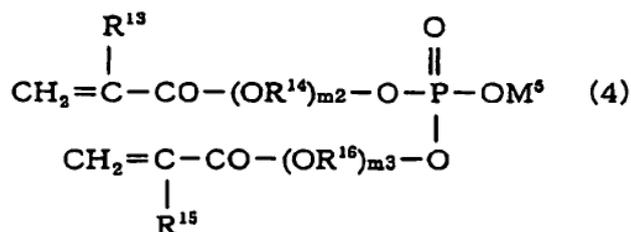


25 en la que R⁵ a R⁷ representan respectivamente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o (CH₂)₅COOM² que puede combinarse con COOM¹ u otro (CH₂)₅COOM² para formar un anhídrido y en este caso, M¹ y M² en estos grupos no están presentes, s indica un número de 0 a 2 y M¹ y M² representan respectivamente un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un grupo amonio, un grupo alquilamonio, un grupo alquilamonio sustituido, un grupo alquilo, un grupo hidroxialquilo o un grupo alquenoilo.

30



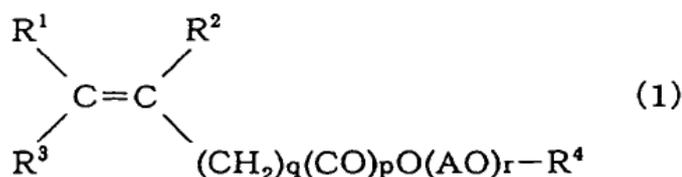
en la que R¹¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R¹² representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, m1 indica un número de 1 a 30, M³ y M⁴ representan respectivamente un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.



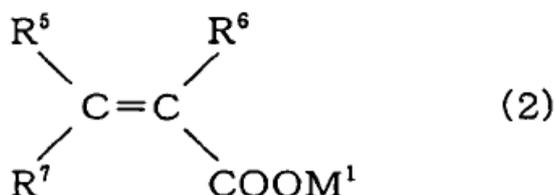
en la que R¹³ y R¹⁵ representan respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R¹⁴ y R¹⁶ representan respectivamente un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, m₂ y m₃ indican respectivamente un número de 1 a 30 y M⁵ representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.

- 5 El dispersante para composición hidráulica de la presente invención contiene el polímero A y el polímero B. El polímero A es un polímero a base de ácido policarboxílico que tiene un grupo ácido carboxílico y un grupo seleccionado de un grupo oxialquileo y/o un grupo oxiestireno. El grupo oxialquileo en el polímero A constituye un polímero y tiene un esqueleto de polialquilenglicol. El polímero A contiene preferiblemente un grupo oxialquileo. El número de moles promedio de grupos oxialquileo añadidos es preferiblemente de 3 a 300 y más preferiblemente de 5 a 120. El grupo oxialquileo es preferiblemente un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y contiene más preferiblemente un grupo etilenoxilo (a continuación en el presente documento, denominado un grupo EO) en el que la cantidad del grupo EO es preferiblemente 70% en moles o más, más preferiblemente 80% en moles o más e incluso más preferiblemente 90% en moles o más. Se prefiere incluso más que AO sean todos grupos EO. El grupo oxialquileo puede ser aquéllos que contienen diferentes tipos de grupo oxialquileo obtenidos mediante adición al azar, adición de bloques o mezcla de estas adiciones en las unidades de repetición de un grupo oxialquileo. El grupo oxialquileo puede contener un grupo propilenoxilo además del grupo EO.

El polímero es preferiblemente un polímero A' (a continuación en el presente documento, denominado un polímero A') obtenido mediante copolimerización de un monómero 1 representado por la siguiente fórmula (1) con un monómero 2 representado por la siguiente fórmula (2).



en la que R¹ y R² representan respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R³ representa un átomo de hidrógeno o -(CH₂)_q(CO)_pO(AO)_rR⁴ en la que AO representa un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo oxiestireno, p indica un número de 0 ó 1, q indica un número de 0 a 2, r indica un número promedio de las unidades de AO totales e indica un número de 3 a 300 y R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono.



en la que R⁵ a R⁷ representan respectivamente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o (CH₂)₅COOM² que puede combinarse con COOM¹ u otro (CH₂)₅COOM² para formar un anhídrido y en este caso, M¹ y M² en estos grupos no están presentes, s indica un número de 0 a 2 y M¹ y M² representan respectivamente un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un grupo amonio, un grupo alquilamonio, un grupo alquilamonio sustituido, un grupo alquilo, un grupo hidroxialquilo o un grupo alquenoilo.

(Monómero 1)

En el monómero 1, R¹ y R² en la fórmula (1) representan respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. R³ representa un átomo de hidrógeno o -(CH₂)_q(CO)_pO(AO)_rR⁴ y es preferiblemente un átomo de hidrógeno. Los

ejemplos del alqueniolo $[(R^1)(R^3)C=C(R^2)-(CH_2)_q]$ incluyen un grupo vinilo, grupo arilo y grupo metalilo. AO se une con $(CH_2)_q$ mediante un enlace éter cuando p es 0 y mediante un enlace éster cuando p es 1. q indica un número de 0 a 2, preferiblemente 0 ó 1 y más preferiblemente 0. AO es un grupo oxialquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo oxiestireno. AO es preferiblemente un grupo oxialquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y contiene más preferiblemente un grupo etilenoxilo en el que la cantidad del grupo EO es preferiblemente del 70% en moles o más, más preferiblemente del 80% en moles o más e incluso más preferiblemente del 90% en moles o más. Se prefiere incluso más que AO sean todos grupos EO. r indica un número promedio de las unidades de AO totales e indica un número de 3 a 300 y preferiblemente de 5 a 120. El grupo oxialquileno puede ser aquéllos que contienen diferentes tipos de AO obtenidos mediante adición al azar, adición de bloques o mezcla de estas adiciones en promedio r unidades de repetición. El AO puede contener un grupo propilenoxilo además del grupo EO. El monómero 1 es preferiblemente un compuesto obtenido cuando p = 1 y q = 0. Además, cuando p = 0, se prefiere que q = 1.

Con el fin de hacer el polímero A' desarrolle la resistencia y la fluidez iniciales del hormigón, r en la fórmula (1) es preferiblemente de 50 a 300 y más preferiblemente de 110 a 300. Desde el punto de vista de la capacidad de polimerización, r es preferiblemente 200 o menos, más preferiblemente 150 o menos e incluso más preferiblemente 130 o menos. Por tanto, desde el punto de vista global, r es preferiblemente de 110 a 200, más preferiblemente de 110 a 150 e incluso más preferiblemente de 110 a 130. r en la fórmula (1) es preferiblemente de 3 a 100 y más preferiblemente de 3 a 50 desde el punto de vista de la reducción en la viscosidad del hormigón.

R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 4 y más preferiblemente 1 ó 2 átomos de carbono y es incluso más preferiblemente un grupo metilo.

Como el monómero 1 se usan preferiblemente un compuesto esterificado o un compuesto semiesterificado de un polialquilenglicol cerrado con alquilo en un extremo terminal tal como metoxipolietilenglicol, metoxipolipropilenglicol, metoxipolibutilenglicol, metoxipoliestirenglicol o etoxipolietileno-polipropilenglicol con ácidos (met)acrílicos o ácidos maleicos, compuestos esterificados de estos glicoles con alcoholes (met)alílicos y aductos obtenidos mediante la adición de óxidos de alquileno que tienen de 2 a 4 átomos de carbono a ácido (met)acrílico, ácido maleico o alcohol (met)alílico.

Se prefieren más los alcoxicompuestos, especialmente, compuestos esterificados de metoxipolietilenglicol y ácido (met)acrílico. Ejemplos específicos de estos compuestos esterificados pueden incluir ω-metoxipolioxialquilenmetacrilato y ω-metoxipolioxialquilenacrilato. Entre estos compuestos, se prefiere más ω-metoxipolioxialquilenmetacrilato.

Cuando se obtiene el polímero A' usando varios monómeros 1 que tienen diferente r, r representa un promedio de esos de todos los polímeros. Por ejemplo, en el caso en el que se obtiene el polímero A' usando el x₁% en moles de un monómero obtenido cuando r = r₁ y x₂% en moles de un monómero obtenido cuando r = r₂, r se calcula a partir de la siguiente ecuación: $r = (r_1x_1 + r_2x_2)/(x_1 + x_2)$.

(Monómero 2)

En el monómero 2, R⁵ a R⁷ en la fórmula (2) representan respectivamente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o $(CH_2)_5COOM^2$ que puede combinarse con $COOM^1$ u otro $(CH_2)_5COOM^2$ para formar un anhídrido. En este caso, M¹ y M² en estos grupos no están presentes. s indica un número de 0 a 2. R⁵ es preferiblemente un átomo de hidrógeno y R⁶ es preferiblemente un grupo metilo. R⁷ es preferiblemente un átomo de hidrógeno o $(CH_2)_5COOM^2$.

M¹ y M² representan respectivamente un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un grupo amonio, un grupo alquilamonio, un grupo alquilamonio sustituido, un grupo alquilo, un grupo hidroxialquilo o un grupo alqueniolo. M¹ y M² respectivamente preferiblemente un átomo de hidrógeno o un metal alcalino.

Ejemplos específicos del monómero 2 incluyen monómeros de base monocarboxílica tales como ácido (met)acrílico y ácido crotonico, monómeros basados en ácidos dicarboxílicos tales como ácido maleico, ácido itacónico y ácido fumárico, o anhídridos o sales (por ejemplo, sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio, sales de mono, di, o trialquil(de 2 a 8 átomos de carbono)amonio) o ésteres. Ejemplos preferidos del monómero 2 incluyen ácidos (met)acrílicos, ácido maleico, anhídridos de ácido málico y ejemplos más preferidos del monómero 2 incluyen ácidos (met)acrílicos o sales de metales alcalinos de estos ácidos. El ácido (met)acrílico significa un ácido acrílico y/o un ácido metacrílico (lo mismo tal como sigue).

El polímero A' puede producirse, por ejemplo, cargando un reactor con agua, cuya temperatura se eleva. En este reactor, el monómero 1 y el monómero 2 se hacen reaccionar entre sí en presencia de un agente de transferencia de cadena en una razón molar y razón en peso fijas, seguido por curado. Tras envejecerse, el producto de reacción se neutraliza según se necesite.

La razón (monómero 1/monómero 2) en peso del monómero 1 con respecto al monómero 2 usada para la producción del polímero A' es preferiblemente de 97/3 a 3/97, más preferiblemente de 95/5 a 5/95 e incluso más preferiblemente de 90/10 a 10/90.

En el polímero A', la razón promedio (Y_I) en peso del monómero 2 basada en todos los monómeros usados para producir el polímero es preferiblemente de 1 a 30 (% en peso). La razón en peso promedio está representada por la fórmula: [Cantidad total de polímero 2/cantidad total de todos los monómeros usados para la síntesis del polímero A'] $\times 100$ (% en peso). Con el fin de ampliar la generalidad del polímero A', se prefiere usar un polímero A'' producido en una razón en peso promedio (Y_{II}) diferente de la del polímero A' en conjunto.

Estos polímeros A' y A'' se seleccionan preferiblemente de manera que la diferencia en las razones en peso promedio (Y_I) e (Y_{II}) es de 2 o más. Aunque el polímero A' puede ser igual que o diferir del polímero A'' en los tipos de los polímeros 1 y 2, se prefiere que los polímeros A' y A'' usen los mismos tipos de polímeros 1 y 2.

Además, en la presente invención, es posible usar una mezcla de copolímeros (a continuación en el presente documento, denominada una mezcla de copolímeros (A), según sea el caso) que se obtiene mediante copolimerización de al menos un tipo de monómero 1 con al menos un tipo de monómero 2 en la que la razón (monómero 1/monómero 2) por mol del monómero 1 con respecto al monómero 2 anteriores se cambia al menos una vez durante la reacción. Una mezcla de copolímeros (A) de este tipo puede producirse cambiando la razón (monómero 1/monómero 2) por mol del monómero 1 con respecto al monómero 2 que va a añadirse al sistema de reacción al menos una vez durante la reacción. En este momento, la diferencia entre el valor máximo y el valor mínimo de la razón (monómero 1/monómero 2) por mol es preferiblemente de al menos 0,05 y particularmente está en un intervalo de 0,05 a 2,5.

La mezcla de copolímeros (A) se obtiene haciendo reaccionar los monómeros 1 y 2 anteriores en una razón molar (monómero 1/monómero 2) que oscila preferiblemente entre 0,02 y 4. La razón molar (monómero 1/monómero 2) se cambia al menos una vez durante la reacción. Luego, se prefiere en la presente invención usar la mezcla de copolímeros (A') obtenida en la razón en peso promedio (X_{II}) diferente de la razón en peso promedio (X_I) del monómero 2 con respecto a los monómeros totales se usados para producir la mezcla de copolímeros (A) en conjunto. Específicamente, la mezcla de copolímeros (A') es una mezcla de copolímeros obtenida haciendo reaccionar el monómero 1 con el monómero 2 anteriores en una razón molar (monómero 1/monómero 2) que oscila preferiblemente entre 0,02 y 4, en la que la razón molar (monómero 1/monómero 2) se cambia al menos una vez durante la reacción. La razón en peso promedio (X_{II}) del monómero (A2) con respecto a todos los monómeros usados para producir la mezcla de copolímeros (A') es diferente de la razón en peso promedio (X_I) de la mezcla de copolímeros (A). La razón en peso promedio viene dada por la siguiente ecuación: (Cantidad total de monómero (A2)/cantidad de todos los monómeros) $\times 100$ (% en peso) y cada una de estas razones en peso promedio está preferiblemente en un intervalo de 1 a 30 (% en peso). Ha de observarse que esta razón en peso promedio se denomina "razón en peso promedio (A2)" si es necesario. Además, la diferencia entre estas razones en peso promedio (X_I) y (X_{II}) es preferiblemente de al menos 0,1 (% en peso), más preferiblemente de al menos 0,5 (% en peso) e incluso más preferiblemente de al menos 1,0 (% en peso). El polímero (A) puede diferir del polímero A' en los tipos de los polímeros 1 y 2 siempre que las razones en peso promedio (X_I) y (X_{II}) sean diferentes entre sí. Sin embargo, se prefiere que los polímeros (A) y (A') usen los mismos tipos de polímeros 1 y 2.

Además, en la presente invención, puede usarse un polímero (a continuación en el presente documento, denominado un polímero A''') obtenido usando un compuesto representado por la fórmula (2) en la que M^1 y M^2 son respectivamente un grupo alquilo (que tiene preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono), un grupo hidroxialquilo (que tiene preferiblemente de 2 a 5 átomos de carbono) o un grupo alqueno (que tiene preferiblemente de 2 a 5 átomos de carbono) como el monómero 2 usado para producir el polímero A'.

En este caso, la estructura y el tipo del monómero 1 usado para la producción del polímero A''' son iguales que los mencionados anteriormente.

En la producción del polímero A y especialmente el polímero A', pueden usarse uno o más de otros monómeros copolimerizables además de los monómeros 1 y 2 anteriores. Los ejemplos de los otros monómeros copolimerizables incluyen ácido alilsulfónico, ácido metilsulfónico y metacrilato de sulfoetil, y sus sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio o sales de amina, (met)acrilamidas, N-metil(met)acrilamidas, N,N-dimetil(met)acrilamidas, ácido 2-(met)acrilamida-2-metasulfónico, ácido 2-(met)acrilamida-2-etanosulfónico, ácido 2-(met)acrilamida-2-propanosulfónico, estireno y ácido estirenosulfónico. Además, ejemplos de los otros monómeros copolimerizables incluyen monómeros basados en poliamida-poliamina obtenidos mediante la adición de un óxido de alqueno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono a un residuo amino de una poliamida-poliamina obtenida mediante la condensación entre una polialquilenpoliamina, un ácido dibásico o un éster de un ácido dibásico y un alcohol inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y un ácido acrílico, un ácido metacrílico o un éster de un ácido acrílico o un ácido metacrílico y un alcohol inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono tal como se describe en la publicación de JP n.º 3336456, monómeros basados en poliamida-poliamina obtenidos mediante la adición de un óxido de alqueno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono a un residuo amino y un grupo imino de una poliamida-poliamina que tiene un enlace insaturado, obteniéndose la poliamina haciendo reaccionar una polialquilenpoliamina, un ácido dibásico y/o un éster de un ácido dibásico y un alcohol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y un ácido (met)acrílico y/o un éster de un ácido metacrílico y un alcohol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono tal como se describe en la publicación de JPA n.º 2004-2174, un óxido de amina de monómero de aducto de alqueno tal como se describe en la publicación de JP-A n.º 2003-33563, un poli(óxido de alquilenimina) de monómero de aducto de alqueno tal como se describe en la publicación de JP-A n.º 2004-342050

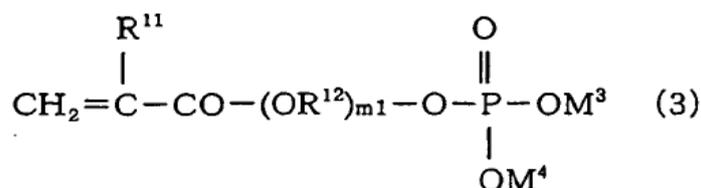
y un monómero insaturado de tipo poli(polioxialquileno) tal como se describe en la publicación de JP-A n.º 2004-67934. La proporción total de los monómeros 1 y 2 es preferiblemente del 30 al 100% en moles, más preferiblemente del 50 al 100% en moles, incluso más preferiblemente del 75 al 100% en moles e incluso más preferiblemente del 90 al 100% en moles en todos los monómeros.

- 5 Como el polímero A y especialmente el polímero A', puede usarse productos disponibles comercialmente y específicamente, se tipifican los siguientes productos. Estos productos pueden usarse en combinaciones de dos o más.

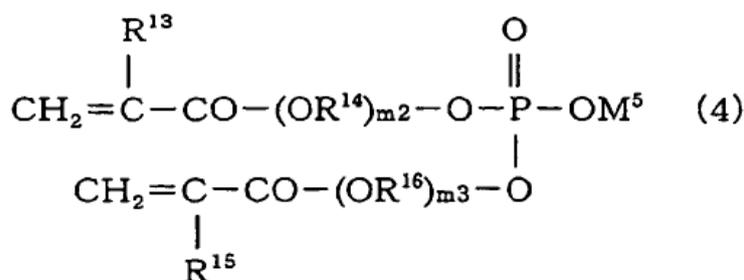
10 Mighty 3000S, Mighty 3000H, Mighty 3000R, Mighty 21LV, Mighty 21VS, Mighty 21HF y Mighty 21HP fabricados por Kao Corporation, Aqualock FC600S y FC900 Aqualock fabricados por Nippon Shokubai Co., Ltd., MalialimAKM-60F, Malialim EKM-60K y Malialim Y-40 fabricados por Nippon Oil & Fats Co., Ltd., la serie Reobuild SP (8LS, 8LSR, 8N, 8S, 8R, 8SE, 8RE, 8SB-S, 8SB-M, 8SB-L, 8SB-LL, 8HE, 8HR, 8SV, 8RV), Reobuild 8000S, 8000E, 8000H, la serie Glenium (3030NS, 3400NV, 3000NS, 3200HES, 27, 51, 206, C301, C323, C315, ACE28, ACE30, ACE32, ACE38, ACE40, ACE48, ACE68, ACE327, ACE329, ACE338, SKY501, SKY503, SKY505, SKY528, SKY591, SKY592, SKY593, SKY910+, SP-8CR, SP-8CN, SP-8N, 8000, SP-8L) y Melflux 1641, 2453, 2424, 2500 fabricados por
 15 Degussa (empresa), Sikament 1200N, 1100NT, 1100NTR, 1100NT-PWR, 1100NT-PSK, 2300, Sikament 686, Sika Viscocrete2100, Sika Viscocrete 4100, Sika Viscocrete 6100, Sika Viscocrete 20HE, Sikament 5370, Sika Viscocrete 3010, Sika Viscocrete 5-500, Sika Viscocrete 5-300, Sika Viscocrete 5 y Sika Viscocrete 20SL fabricados por Sika (empresa), Tuepole HP-8, Tuepole HP-11, Tuepole HP-8R, Tuepole HP-11R, Tuepole HP-11X, Tuepole SSP-104, Tuepole SSP-116, Tuepole HP70, Tuepole NV-G1 y Tuepole NV-G5 fabricados por Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.,
 20 Flowrick SF500S, Flowrick SF500SB, Flowrick SF500H, Flowrick SF500R y Flowrick 500RB fabricados por (k.k.) Flowrick, ADVA CAST 570, ADVA Flow 340, ADVA Flow 341, ADVA Flow 355, ADVA Flow 356, ADVA Flow 400, ADVA 100 Superplasticizer, ADVA 140, ADVA 170, ADVA 360, ADVA 370, ADVA Cast 500, ADVA Cast 530, ADVA Cast 540 y ADVA Cast 555 fabricados por GRACE (empresa), la serie Sokalan (HP80, 5009X, 5010X, DS3557, R401) fabricada por BASF (empresa), la serie Powerflow (WR, HWR, SR) fabricada por Kyunggi (empresa), la serie Dynamon y la serie Mapeifluid (Mapei) fabricadas por Mapei (empresa) y la serie Strucuro fabricada por Fosroc (empresa).

<Polímero B>

30 El polímero B es un polímero basado en fosfato obtenido mediante polimerización del monómero 1 representado por la fórmula (1) anterior con un monómero mixto que contiene un monómero 3 representado por la siguiente fórmula (3) y un monómero representado por la siguiente fórmula (4).



En la fórmula, R¹¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R¹² representa un grupo alquileno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, m1 indica un número de 1 a 30 y M³ y M⁴ representan respectivamente un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.



35 En la fórmula, R¹³ y R¹⁵ representan respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R¹⁴ y R¹⁶ representan respectivamente un grupo alquileno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, m2 y m3 indican respectivamente un número de 1 a 30 y M⁵ representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.

40 (Monómero 1)

Como el monómero 1, se usan los descritos en el polímero A'. Con respecto al monómero 1 usado para la producción del polímero B, R^3 en la fórmula (1) es preferiblemente un átomo de hidrógeno, AO es preferiblemente un grupo oxialquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y contiene más preferiblemente un grupo EO, en el que el contenido del grupo EO es preferiblemente del 70% en moles o más, más preferiblemente del 80% en moles o más, incluso más preferiblemente del 90% en moles o más y se prefiere incluso más que AO sea todos grupos EO. AO forma un enlace éter con $(CH_2)_q$ cuando p es 0 y un enlace éster con $(CH_2)_q$ cuando p es 1. q es un número desde 0 hasta 2 y preferiblemente 0. Además, R^4 es preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene preferiblemente de 1 a 18, más preferiblemente de 1 a 12, incluso más preferiblemente de 1 a 4 e incluso más preferiblemente 1 ó 2 átomos de carbono, e incluso más preferiblemente un grupo metilo. Ejemplos específicos del monómero 1 pueden incluir ω -metoxipolioxialquilenmetacrilato y ω -metoxipolioxialquilenacrilato. Entre estos compuestos, se prefiere más ω -metoxipolioxialquilenmetacrilato. En este caso, r en la fórmula (1) es de 3 a 300, preferiblemente de 4 a 120, más preferiblemente de 4 a 80, incluso más preferiblemente de 4 a 50 e incluso más preferiblemente de 4 a 30 desde el punto de vista de la dispersabilidad del polímero en la composición hidráulica y el efecto de reducción de la viscosidad. El monómero 1 puede ser aquéllos que contienen diferentes tipos de AO obtenidos mediante adición al azar, adición de bloques o mezcla de estas adiciones en promedio r unidades de repetición. El AO puede contener un grupo propileno además del grupo EO.

El monómero 1 usado para la producción del polímero B puede obtenerse, por ejemplo, mediante una reacción de esterificación de un alcoxipolialquilenlicol con un ácido (met)acrílico (correspondiente a un compuesto representado por la fórmula (2)). La cantidad de ácido (met)acrílico sin reaccionar en el producto esterificado es preferiblemente del 5% en peso o menos, más preferiblemente del 3% en peso o menos, incluso más preferiblemente del 1,5% en peso o menos e incluso más preferiblemente del 1% en peso o menos basado en el monómero 1 convertido en un tipo de ácido desde el punto de vista de su cantidad requerida y una reducción en la viscosidad cuando se usa como el dispersante de la presente invención. Los ejemplos de un método que reduce la cantidad de ácido (met)acrílico que queda sin eliminar en la producción del monómero 1 incluyen destilación atmosférica, inyección de vapor y extracción con disolventes.

(Monómero 3)

En la fórmula (3) del monómero 3, R^{11} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R^{12} es un grupo alquileno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono. m_1 es un número desde 1 hasta 30, y M^3 y M^4 son respectivamente un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. m_1 en la fórmula (3) es preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10 e incluso más preferiblemente de 1 a 5.

Los ejemplos del monómero 3 incluyen monofosfato de ácido (2-hidroxietil)metacrílico, monofosfato de ácido (2-hidroxietil)acrílico, monofosfato de ácido de (met)acrilato de polialquilenlicol. Entre estos compuestos, se prefiere el monofosfato de ácido (2-hidroxietil)acrílico desde el punto de vista de la facilidad de producción y la estabilidad de la calidad de producto. El monómero 3 pueden ser sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio o sales de alquilamonio de estos compuestos.

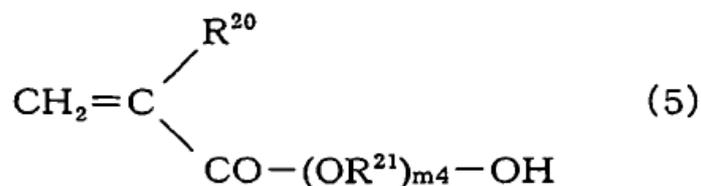
(Monómero 4)

En la fórmula (4) del monómero 4, R^{13} y R^{15} representan respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^{14} y R^{16} representan respectivamente un grupo alquileno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, m_2 y m_3 indican respectivamente un número de 1 a 30 y M^5 representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. m_2 y m_3 en la fórmula (4) indican respectivamente un número preferiblemente desde 1 hasta 20, más preferiblemente de 1 a 10 e incluso más preferiblemente de 1 a 5.

Ejemplos específicos del monómero 4 incluyen difosfato de [ácido (2-hidroxietil)metacrílico] y difosfato de [ácido (2-hidroxietil)acrílico]. Entre estos compuestos, se prefiere el difosfato de [ácido (2-hidroxietil)metacrílico] desde el punto de vista de la facilidad de producción y la estabilidad de la calidad de producto. El monómero 4 pueden ser sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio o sales de alquilamonio de estos compuestos.

Los monómeros 3 y 4 pueden combinarse para usar estos monómeros como mezcla de monómeros. Además, como los monómeros 3 y 4, puede usarse un fosfato obtenido haciendo reaccionar un hidroxicompuerto orgánico representado por la fórmula (5) con un agente de fosfatación o un agente de fosforilación.

La mezcla de monómeros de los monómeros 3 y 4 puede producirse como un producto de reacción haciendo reaccionar un hidroxicompuerto orgánico representado por la fórmula (5) con un agente de fosfatación en una razón de carga dada.



En la fórmula, R²⁰ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R²¹ representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono y m4 indica un número desde 1 hasta 30.

5 m4 en la fórmula (5) es preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10 e incluso más preferiblemente de 1 a 5.

Cuando se produce una mezcla de monofosfato de ácido (2-hidroxietil)metacrílico y difosfato de [ácido (2-hidroxietil)metacrílico] como el fosfato, se sintetiza mediante tecnologías conocidas (por ejemplo, el documento JP-A n.º 57-180618).

10 Como la mezcla de monómeros que contiene los monómeros 3 y 4, puede usarse un producto disponible comercialmente que contiene un monoéster y un diéster. Estos productos están disponibles con el nombre de Phosmer M, Phosmer PE y Phosmer P (Unichemical), JAMP514, JAMP514P y JMP100 (todos estos productos se fabrican por Johoku Chemical Co., Ltd.), Light Ester P-1M, Light Acrylate P-1A (todos estos productos se fabrican por Kyoisha Kagaku Kogyo), MR200 (Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.), Kayamer (Nippon Kayaku Co., Ltd.) y fosfato de metacrilato de etilenglicol (reactivo de Aldrich).

15 Los monómeros 3 y 4 son fosfatos de monómeros que tiene un enlace insaturado y un grupo hidroxilo y se ha confirmado que los productos disponibles comercialmente anteriores y los productos de reacción contienen compuestos distintos a un monoéster (monómero 3) y un diéster (monómero 4). Aunque se considera que están mezclados compuestos polimerizables y compuestos no polimerizables en estos otros compuestos, puede usarse una mezcla de este tipo (mezcla de monómeros) tal como se hace en la presente invención.

20 El contenido de los monómeros 3 y 4 en la mezcla de monómeros puede calcularse basándose en los resultados de la medición mediante ³¹P-RMN.

<Condiciones de la medición mediante ³¹P-RMN>

- Método de desacoplamiento con desplazamiento inverso)

- Intervalo de medición: 6459,9 Hz

25 • Tiempo de retardo de impulsos: 30 s

- Puntos de datos observados: 10336

- Ancho de pulso (5,833 μs) pulso de 35°

- Disolvente CD₃OH (metanol pesado) (al 30% en peso)

- Número de cuentas integradas: 128

30 En estas condiciones, se derivan las señales del diagrama obtenido de los siguientes compuestos y por tanto es posible determinar razones de cantidades relativas a partir de las razones de área.

Por ejemplo, cuando el hidroxicompuesto orgánico es un fosfato de "metacrilato de 2-hidroxietilo", pueden pertenecer a los siguientes elementos.

- De 1,8 ppm a 2,6 ppm: Ácido fosfórico

35 • De 0,5 ppm a 1,1 ppm: Monómero 3 (monoéster)

- De -0,5 ppm a 0,1 ppm: Monómero 4 (diéster)

- De -1,0 ppm a -0,6 ppm: Triéster

- De -11,1 ppm a -10,9 ppm, de -12,4 ppm a -12,1 ppm: Monopirofosfato

- De -12,0 ppm a -11,8 ppm: Dipirofosfato

- De -12,1 ppm a -11,1 ppm: Ácido pirofosfórico
- Otros picos: Elementos indefinidos.

Se mide cuantitativamente el contenido de ácido fosfórico en la mezcla de monómeros para hallar el contenido de los monómeros 3 y 4. Específicamente, se calcula tal como sigue.

- 5 Se halla la cantidad absoluta (% en peso) del contenido en ácido fosfórico en una muestra mediante cromatografía de gases. A partir de los resultados de P-RMN, se hallan las razones molares relativas de ácido fosfórico, monómero 3 (a continuación en el presente documento, denominado monoéster) según sea el caso) y monómero 4 (a continuación en el presente documento, denominado un diéster según sea el caso) en la muestra para calcular la cantidad absoluta del monoéster y el diéster basado en la cantidad absoluta del ácido fosfórico.

- 10 (Contenido de ácido fosfórico)

Las condiciones de la cromatografía de gases son tal como sigue.

Muestra: Metilada usando diazometano.

Ejemplo) se añaden de 1 a 1,5 cc de una disolución en dietil éter de diazometano a 0,1 g de la muestra para metilarla.

- 15 Columna: Ultra Alloy, 15 m × 0,25 mm (diámetro interno) 3 0,15 μ mdf

Gas portador: He, razón de fraccionamiento: 50:1

Temperatura de columna: 40°C (5 min.) (retención)→10°C/min (se eleva la temperatura)→tras alcanzar la temperatura 300°C, se retiene la muestra durante 15 minutos.

Temperatura de entrada: 300°C

- 20 Temperatura de detector: 300°C

Se detecta el pico derivado del ácido fosfórico tras aproximadamente 9 minutos en las condiciones anteriores, mediante lo cual puede calcularse el contenido del ácido fosfórico en una muestra indefinida según un método de curva de calibración.

(Contenido del monoéster, diéster)

- 25 Basándose en el contenido del ácido fosfórico calculado anteriormente, se calcula la cantidad total del monoéster y el diéster en el reactivo usado en los ejemplos que se describirán más adelante de la siguiente manera. En el cálculo, se toman los compuestos descompuestos como ácido fosfórico y monoéster, considerando que se hidrolizan el monopiroposfato, dipiroposfato y ácido pirofosfórico en el proceso de polimerización.

- Fosfato de metacrilato de etilenglicol (reactivo de Aldrich): El 86,4% en peso

- 30 • Phosmer M: El 81,8% en peso

- Light ester P1M: El 88,8% en peso

Si la razón molar de los monómeros que van a cargarse se calcula basándose en los detalles del monoéster y el diéster a partir de los resultados anteriores y los resultados de RMN, las razones molares son tal como sigue en el caso de un ejemplo de producción del polímero B-1 que se describirá más adelante.

- 35 • Monometacrilato de ω -metoxipolietilenglicol (nombre comercial: NK Ester M230G, fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd., número de moles añadidos de óxido de etileno: 23) = 30% en moles

- Monofosfato de ácido (2-hidroxiethyl)metacrílico = 49% en moles

- Difosfato de ácido (2-hidroxiethyl)metacrílico = 21% en moles

- 40 Además, como los monómeros 3 y 4, puede usarse un fosfato (Y) obtenido haciendo reaccionar un hidroxicompuesto orgánico representado por la fórmula (5) con un agente de fosfatación.

m4 en la fórmula (5) es preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10 e incluso más preferiblemente de 1 a 5.

El fosfato (Y) es preferiblemente uno obtenido haciendo reaccionar el hidroxicompuesto orgánico con el agente de fosfatación en condiciones tales que la razón definida por la siguiente fórmula (I) es de 2,0 a 4,0, preferiblemente de 2,5 a 3,5 y más preferiblemente de 2,8 a 3,2.

- 45

(A + B)/C

(I)

A: El número de moles de agua en el agente de fosfatación incluyendo $n(\text{H}_2\text{O})$ en el caso de representar el agente de fosfatación como $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$

B: El número de moles de los hidroxocompuestos orgánicos

5 C: El número de moles de los agentes de fosfatación cuando el agente de fosfatación se convierte en P_2O_5

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

10 Los ejemplos del agente de fosfatación incluyen ácido ortofosfórico, pentóxido de fósforo (anhídrido de ácido fosfórico), ácido polifosfórico y oxiclورو de fósforo. Entre estos compuestos, se prefieren el ácido ortofosfórico y pentóxido de fósforo. Estos compuestos pueden usarse o bien solos o bien en combinaciones de dos o más. La cantidad del agente de fosfatación en la reacción del hidroxocompuesto orgánico con el agente de fosfatación puede determinarse opcionalmente correspondiendo a la composición pretendida del fosfato.

15 Como el agente de fosfatación, polifosfórico se prefiere un agente de fosfatación (a continuación en el presente documento, denominado un agente de fosfatación (Z)) que contiene al menos un tipo (Z-2) seleccionado del grupo que consiste en pentóxido de fósforo (Z-1), agua, ácido fosfórico y ácido polifosfórico. En este caso, en la fórmula (I), el agente de fosfatación (Z) que contiene al menos un tipo (Z-2) seleccionado del grupo que consiste en pentóxido de fósforo (Z-1), agua, ácido fosfórico y ácido polifosfórico se trata como $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ por motivos de conveniencia.

20 El número de moles de los agentes de fosfatación definidos en la fórmula (I) muestra la cantidad (moles) de una unidad de P_2O_5 derivada del agente de fosfatación, especialmente el agente de fosfatación (Z), que va a introducirse como material de partida en el sistema de reacción. Además, el número de moles de agua muestra la cantidad (moles) de agua (H_2O) derivada del agente de fosfatación (Z) que va a introducirse en el sistema de reacción. Específicamente, el agua contiene todo el agua existente en el sistema de reacción incluyendo el agua contenida cuando el ácido polifosfórico se representa mediante $(\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O})$ y el ácido ortofosfórico se representa mediante $(1/2(\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})))$.

25 La temperatura cuando se añade el agente de fosfatación al hidroxocompuesto orgánico es preferiblemente de 20 a 100°C y más preferiblemente de 40 a 90°C. Además, el tiempo requerido para añadir el agente de fosfatación (el tiempo desde que se inicia la adición hasta que se completa la adición) al sistema de reacción es preferiblemente de 0,1 horas a 20 horas y más preferiblemente de 0,5 horas a 10 horas.

30 La temperatura del sistema de reacción tras verse el agente de fosfatación es preferiblemente de 20 a 100°C y más preferiblemente de 40 a 90°C.

Tras finalizarse la reacción de fosfatación, los condensados producidos (compuestos orgánicos que tienen un enlace de ácido pirofosfórico y ácido fosfórico) de ácido fosfórico pueden reducirse mediante hidrólisis o pueden usarse como monómero para producir el polímero B incluso si estos condensados no se hidrolizan.

35 El polímero B según la presente invención es un polímero basado en fosfato obtenido mediante copolimerización de los monómeros 1, 3 y 4. Se prefiere usar una mezcla de monómeros que contiene los monómeros 3 y 4.

Compuestos preferidos como los monómeros 1, 3 y 4 son los descritos anteriormente. Además, pueden usarse los productos disponibles comercialmente mencionados anteriormente y los productos de reacción.

40 En cuanto a la razón molar de los monómeros 1 y 3 y 4, (monómero 1/(monómero 3 + monómero 4) en la copolimerización de los monómeros es preferiblemente de 5/95 a 95/5 y más preferiblemente de 10/90 a 90/10. Además, en cuanto a la razón molar de los monómeros 1, 3 y 4 (monómero 1/monómero 3/monómero 4) es preferiblemente de 5 a 95/3 a 90/1 a 80. Eso significa de 5 a 95 de monómero 1, de 3 a 90 de monómero 3 y de 1 a 80 de monómero 4, siempre que el total de monómero 1, monómero 3 y monómero 4 sea 100. Es más preferiblemente de 5 a 96/3 a 80/1 a 60. Con respecto a los monómeros 3 y 4, se calculan cada razón molar y % en moles basándose en los compuestos basados en ácidos, lo que se aplica a continuación en el presente documento.

45 En la producción del polímero B, está diseñada la razón del monómero 4 en todos los monómeros usados para la reacción para que sea preferiblemente del 1 al 60% en moles y más preferiblemente del 1 al 30% en moles.

Además, la razón molar (monómero 3/monómero 4) del monómero 3 con respecto al monómero 4 es preferiblemente de 99/1 a 4/96 y más preferiblemente de 99/1 a 5/95.

50 El pH de la disolución de monómeros que contiene el monómero 3 y/o el monómero 4 está diseñado preferiblemente para que sea de 7 o menos para usarla en la reacción desde el punto de vista de suprimir la gelificación.

Se explicarán condiciones de producción más preferibles desde el punto de vista de limitar la gelificación y controlar el peso molecular preferido y también desde el punto de vista de diseño del rendimiento del dispersante para

composición hidráulica. En vista de esto, se usa un agente de transferencia de cadena en una cantidad de, preferiblemente el 4% en moles o más, más preferiblemente el 6% en moles o más e incluso más preferiblemente el 8% en moles o más basado en el número total de moles de los monómeros 1, 3 y 4 en la copolimerización. Además, el límite superior de la cantidad del agente de transferencia de cadena que va a usarse es preferiblemente del 100% en moles o menos, más preferiblemente del 60% en moles o menos, incluso más preferiblemente del 30% en moles o menos e incluso más preferiblemente del 15% en moles o menos basado en el número total de moles de los monómeros 1, 3 y 4. Para exponerlo con más detalle;

(1) cuando r del monómero 1 es de 3 a 30; y

(1-1) cuando la razón molar de los monómeros 3 y 4 con respecto a la suma de los monómeros 1, 3 y 4 es del 50% en moles o más, se usa el agente de transferencia de cadena en una cantidad de, preferiblemente, el 6 al 100% en moles y más preferiblemente del 8 al 60% en moles basado en la suma de los monómeros 1, 3 y 4; y

(1-2) cuando la razón molar de los monómeros 3 y 4 con respecto a la suma de los monómeros 1, 3 y 4 es menor del 50% en moles, se usa el agente de transferencia de cadena en una cantidad de, preferiblemente, del 4 al 60% en moles y más preferiblemente del 5 al 30% en moles basado en la suma de los monómeros 1, 3 y 4; y

(2) cuando r del monómero 1 que va a usarse en el polímero B supera 30, se usa el agente de transferencia de cadena en una cantidad de, preferiblemente, el 6 al 50% en moles y más preferiblemente del 8 al 40% en moles basado en la suma de los monómeros 1 a 3.

La reacción de los monómeros 3 y 4 se realiza a una tasa objetivo de, preferiblemente, el 60% o más, más preferiblemente el 70% o más, incluso más preferiblemente el 80% o más, incluso más preferiblemente el 90% o más e incluso más preferiblemente 95% o más. La cantidad del agente de transferencia de cadena que va a usarse puede seleccionarse desde el punto de vista anterior. En este caso, se calcula la tasa de reacción de los monómeros 3 y 4 mediante la siguiente ecuación.

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

Q: Razón de enlaces insaturados etilénicos de los monómeros 3 y 4 con respecto a R⁴ derivado del monómero 1 en el sistema de reacción tras finalizarse la reacción

P: Razón de enlaces insaturados etilénicos de los monómeros 3 y 4 con respecto a R⁴ derivado del monómero 1 en el sistema de reacción al inicio de la reacción.

Las razones (% en moles) de enlaces insaturados etilénicos de los monómeros 3 y 4 en un compuesto que contiene fósforo en el sistema de reacción al inicio y al final de la reacción pueden calcularse basándose en el resultado de la siguiente medición mediante ¹H-RMN.

(Condiciones de ¹H-RMN)

Se disuelve un material obtenido mediante secado del polímero B disuelto en agua, a presión reducida, en una concentración del 3 al 4% en peso en metanol pesado para medir ¹H-RMN. Se mide la tasa residual de enlaces insaturados etilénicos calculando un valor de integral en el intervalo de 5,5 a 6,2 ppm. La medición de ¹H-RMN se realiza usando el instrumento "Mercury 400 NMR) fabricado por la empresa Varian en las siguientes condiciones: el número de puntos de datos: 42052, intervalo de medición: 6410,3 Hz, ancho de impulso: 4.5μs, tiempo de espera de impulsos: 10 S y temperatura de medición: 25,0°C.

En la producción del polímero B, pueden usarse uno o más de otros monómeros polimerizables además de los monómeros 1, 3 y 4 mencionados anteriormente. Los ejemplos del otro monómero polimerizable pueden incluir ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico o sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio o sales de aminas de cualquiera de estos ácidos. Además, ejemplos del otro monómero polimerizable pueden incluir monómeros de ácido acrílico tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico. El otro monómero polimerizable pueden ser sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio, sales de aminas, ésteres metílicos, anhídrido maleico o compuestos anhídros de uno o más de estos ácidos. Los ejemplos del otro monómero polimerizable también incluyen (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, ácido 2-(met)acrilamida-2-metasulfónico, ácido 2-(met)acrilamida-2-etansulfónico, ácido 2-(met)acrilamida-2-propanosulfónico, estireno y ácido estirenosulfónico. Además, ejemplos de los otros monómeros copolimerizables incluyen monómeros basados en poliamida-poliamina obtenidos mediante la adición de un óxido de alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono a un residuo amino de una poliamida-poliamina obtenida mediante la condensación entre una polialquilenpoliamina, un ácido dibásico o un éster de un ácido dibásico y un alcohol inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y un ácido acrílico, un ácido metacrílico o un éster de un ácido acrílico o un ácido metacrílico y un alcohol inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono tal como se describe en la publicación de JP n.º 3336456, monómeros basados en poliamida-poliamina obtenidos mediante la adición de un óxido de alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono a un residuo amino y un grupo imino de una poliamida-poliamina que tiene un enlace insaturado que poliamina se obtiene haciendo reaccionar una polialquilenpoliamina, un ácido dibásico o un éster de un ácido dibásico y un

- alcohol inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y un ácido (met)acrílico y/o un éster de un ácido metacrílico y un alcohol inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono tal como se describe en la publicación de JP-A n.º 2004-2174, un óxido de amina de monómero de aducto de alquileno tal como se describe en la publicación de JP-A n.º 2003-335563, un poli(óxido de alquilenimina) de monómero de aducto de alquileno tal como se describe en la publicación de JP-A n.º 2004-342050 y un monómero insaturado de tipo poli(polioxialquileno) tal como se describe en la publicación de JPA n.º 2004-67934. La proporción total de los monómeros 1, 3 y 4 es preferiblemente del 30 al 100% en moles, más preferiblemente del 50 al 100% en moles, incluso más preferiblemente del 75 al 100% en moles, incluso más preferiblemente del 95 al 100% en moles, incluso más preferiblemente del 97 al 100% en moles e incluso más preferiblemente del 100% en moles en todos los monómeros.
- 10 En el caso anterior, el contenido del monómero 2 representado por la fórmula (2) anterior en todos los monómeros usados para producir el polímero B es también preferiblemente del 20% en moles o menos, más preferiblemente del 15% en moles o menos e incluso más preferiblemente del 10% o menos desde el punto de vista de su cantidad requerida y una reducción en la viscosidad cuando se usa como el dispersante de la presente invención.
- 15 En la producción del polímero B, se copolimerizan los monómeros anteriores preferiblemente en presencia de una cantidad predeterminada de un agente de transferencia de cadena. Además, pueden usarse otros monómeros copolimerizables, un iniciador y similares.
- La temperatura de la reacción entre los monómeros 1, 3 y 4 es preferiblemente de 40 a 100°C y más preferiblemente de 60 a 90°C y la presión de reacción es preferiblemente de 101,3 a 111,5 kPa (de 1 a 1,1 atm) y más preferiblemente de 101,3 a 106,4 kPa (de 1 a 1,05 atm).
- 20 El pH del sistema de reacción puede ajustarse usando ácidos inorgánicos (por ejemplo, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico) y NaOH, KOH, trietanolamina y similares según se necesite.
- En este caso, una disolución de monómeros que contiene el monómero 3 y/o el monómero 4 es preferiblemente un sistema que contiene agua (específicamente, el disolvente contiene agua) en vista de la medición del pH. En el caso de un sistema no acuoso, puede añadirse una cantidad requerida para llevar a cabo la medición. El pH de la disolución de monómeros es preferiblemente de 7 o menos, más preferiblemente de 0,1 a 6 e incluso más preferiblemente de 0,2 a 4,5 desde el punto de vista de la uniformidad de la disolución de monómeros, la prevención de gelificación y la restricción sobre una reducción en los rendimientos. Además, el monómero 1 se usa preferiblemente en forma de una disolución de monómeros que tiene un pH de 7. Este pH es uno medido a 20°C.
- 25 En la presente invención, el pH de una disolución de reacción del que se toman muestras durante el transcurso de la reacción (del inicio de la reacción hasta el final de la reacción). Se prefiere iniciar la reacción en condiciones tales que el pH de la disolución durante la reacción es claramente de 7 o menos (razón de los monómeros, disolvente y otros componentes).
- Cuando el sistema de reacción es un tipo no acuoso, puede añadirse agua en una cantidad de pH medible al sistema de reacción para medirse.
- 35 Si la reacción de los monómeros 1, 3 y 4 se realiza en las condiciones mostrados en los siguientes puntos (1) y (2) en el método de producción del polímero B, se considera que el pH en la reacción se vuelve habitualmente de 7 o menos considerando otras condiciones.
- (1) Se usa una disolución de monómeros que contiene todos los monómeros 1, 3 y 4 y que tiene un pH de 7 o menos para la reacción de copolimerización de los monómeros 1, 3 y 4.
- 40 (2) Se inicia la reacción de copolimerización de los monómeros 1, 3 y 4 a un pH de 7 o menos. Específicamente, después de que el sistema de reacción que contiene los monómeros 1, 3 y 4 se disminuya hasta un pH de 7 o menos, se inicia la reacción.
- (Agente de transferencia de cadena)
- 45 El agente de transferencia de cadena es un material, que tiene la función de iniciar una reacción de transferencia de cadena (una reacción en las que radicales de polímero que están en crecimiento, se hacen reaccionar con otras moléculas para producir puntos activos radicalarios que van a transferirse) y se añade con la intención de transferir una unidad de cadena. El agente de transferencia de cadena se usa preferiblemente en la polimerización desde el punto de vista de limitar la gelificación, regular un peso molecular apropiado y diseñar los rendimientos del dispersante para composición hidráulica.
- 50 Los ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen agentes de transferencia de cadena basados en tiol y agentes de transferencia de cadena basados en haluros de hidrocarburos. Entre estos agentes, se prefieren los agentes de transferencia de cadena basados en tiol.
- Como el agente de transferencia de cadena basado en tiol, los que tienen un grupo -SH y especialmente, los representados por la fórmula HS-R-Eg (en la que R representa un grupo derivado de un hidrocarburo que tiene de 1

a 4 átomos de carbono, E representa grupo -OH, -COOM, -COOR' o -SO₃M, en el que M representa un átomo de hidrógeno, un metal monovalente, un metal divalente, un grupo amonio o un grupo de amina orgánica, R' representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y g indica un número entero desde 1 hasta 2). Los ejemplos del agente de transferencia de cadena basado en tiol incluyen mercaptoetanol, tioglicerol, ácido tioglicólico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido tiomálico, tioglicolato de octilo y 3-mercaptopropionato de octilo. Se prefieren el ácido mercaptopropiónico y mercaptoetanol y se prefiere más el ácido mercaptopropiónico desde el punto de vista de un efecto de transferencia de cadena en la reacción de copolimerización del sistema que contiene los monómeros 1 a 3. Pueden usarse uno o dos o más de estos compuestos.

Los ejemplos de agente de transferencia de cadena basado en haluros de hidrocarburos incluyen tetracloruro de carbono y tetrabromuro de carbono.

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

(Iniciador)

En el método de producción del polímero B, se prefiere usar un iniciador y particularmente, se usa el iniciador preferiblemente en una cantidad de, preferiblemente, el 5% en moles o más, más preferiblemente del 7 al 50% en moles e incluso más preferiblemente del 10 al 30% en moles basado en el número total de moles de los monómeros 1, 3 y 4.

Como iniciador de tipo acuoso, puede usarse persulfato de amonio o una sal de metal alcalino, peróxido de hidrógeno o azocompuesto acuoso tal como diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) y 2,2'-azobis(2-metilapropanamida) dihidratada. Además, puede usarse un promotor tal como hidrogenosulfito de sodio o un compuesto de amina en combinación con el iniciador.

(Disolvente)

En la producción del polímero B, puede llevarse a cabo un método de polimerización en disolución. Los ejemplos del disolvente usado en este caso incluyen agua o disolventes del tipo que contienen agua que contienen agua y alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico acetona, metil etil cetona o similar. Se prefiere el agua considerando las características de manipulación y el equipo de reacción. En el caso de usar, particularmente, un disolvente de tipo acuoso, el pH de la disolución de monómeros que contiene el monómero 3 y/o el monómero 4 es preferiblemente de 7 o menos, más preferiblemente de 0,1 a 6 e incluso más preferiblemente de 0,2 a 4 para realizar la reacción de copolimerización en el punto de la uniformidad (características de manipulación) de la disolución de mezcla de monómeros, la tasa de reacción de los monómeros y desde el punto de vista de limitar la reticulación mediante hidrólisis de una forma piro de un compuesto basado en ácido fosfórico.

Se explicará un ejemplo del método de producción del polímero B. Se carga un reactor con una cantidad predeterminada de agua, se sustituye la atmósfera en el reactor por gas inerte tal como nitrógeno y se eleva la temperatura del reactor. Se preparan por adelantado una mezcla obtenida mediante mezclado y disolución de los monómeros 1, 3 y 4 y el agente de transferencia de cadena en agua y una mezcla obtenida mediante disolución del iniciador en agua y se añaden gota a gota al reactor a lo largo de 0,5 a 5 horas. En este momento, pueden añadirse gota a gota cada monómero, el agente de transferencia de cadena y el iniciador por separado. Además, puede adoptarse un método en el que se carga un reactor con una disolución de mezcla de monómeros, a la que sólo se añade gota a gota el iniciador. Específicamente, pueden añadirse el agente de transferencia de cadena, el iniciador y otros aditivos o bien como una disolución de aditivos por separado de la disolución de monómeros o bien mediante la combinación de los mismos en la disolución de monómeros. Sin embargo, se suministran preferiblemente al sistema de reacción como la disolución de aditivos por separado de la disolución de monómeros en vista de la estabilidad de polimerización. En cualquier caso, el pH de la disolución que contiene el monómero 3 y/o el monómero 4 es preferiblemente de 7 o menos. Además, se lleva a cabo una reacción de copolimerización manteniendo un pH de, preferiblemente, 7 o menos usando un agente ácido y la disolución de reacción se envejece preferiblemente durante un tiempo predeterminado. En este caso, el iniciador puede añadirse gota a gota o bien en la cantidad completa simultáneamente con los monómeros o en lotes. Se prefiere, sin embargo, añadir el iniciador en lotes con vistas a reducir los monómeros sin reaccionar. Por ejemplo, se prefiere añadir el iniciador en una cantidad de 1/2 a 2/3 de la cantidad total que va a añadirse finalmente de manera simultánea con los monómeros y añadir el iniciador restante en orden para curado durante de 1 a 2 horas tras finalizarse la adición gota a gota de los monómeros. Tras finalizarse el curado, se neutraliza la disolución curada mediante un agente alcalino (por ejemplo, hidróxido de sodio) según se necesite para obtener un polímero basado en fosfato según se necesite. Este ejemplo de producción se prefiere como el método de producción del polímero B según la presente invención.

La cantidad total de los monómeros 1, 3 y 4 y otros monómeros copolimerizables es preferiblemente del 5 al 80% en peso, más preferiblemente del 10 al 65% en peso e incluso más preferiblemente del 20 al 50% en peso.

El peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero B es preferiblemente de 10.000 a 150.000. Este polímero B tiene un Mw de 10.000 o más, preferiblemente de 12.000 o más, más preferiblemente de 13.000 o más, incluso más

preferiblemente de 14.000 o más e incluso más preferiblemente de 15.000 o más desde el punto de vista del efecto dispersante y el efecto de reducción de la viscosidad, y de 150.000 o menos, preferiblemente de 130.000 o menos, más preferiblemente de 120.000 o menos, incluso más preferiblemente de 110.000 o menos e incluso más preferiblemente de 100.000 o menos desde el punto de vista de suprimir un aumento en el peso molecular debido a reticulación y limitar la gelificación y desde el punto de vista de mejorar los rendimientos incluyendo un efecto dispersante y un efecto de reducción de la viscosidad. El Mw del polímero B es preferiblemente de 12.000 a 130.000, más preferiblemente de 13.000 a 120.000, incluso más preferiblemente de 14.000 a 110.000 e incluso más preferiblemente de 15.000 a 100.000 para satisfacer ambas condiciones anteriores. El polímero B tiene preferiblemente un Mw que se encuentra en este intervalo y una Mw/Mn de 1,0 a 2,6. En este caso, el Mn anterior es un peso molecular promedio en número.

Mw y Mn del polímero B son valores medidos mediante un método de cromatografía de permeación en gel (GPC, *gel permeation chromatography*) llevado a cabo en las siguientes condiciones. Ha de observarse que la Mw/Mn del polímero basado en fosfato en la presente invención se calcula basándose en los picos del polímero.

(Condiciones de GPC)

15 Columna: G4000PWXL+G2500PWXL (Tosoh)

Eluyente: Tampón ácido fosfórico 0,2 M/CH₃CN = 9/1

Velocidad de flujo: 1,0 ml/min

Temperatura de columna: 40°C

Detección: RI

20 Tamaño de muestra: 0,2 mg/ml

Material patrón: Basado en polietilenglicol

Se considera que un polímero basado en fosfato que cumple con el requisito anterior de Mw/Mn tiene una estructura ramificada de forma moderada de modo que forma una estructura en la que existen de forma densa grupos de absorción en su molécula limitando la reticulación debida a que el monómero 3 que es un diéster. Además, si se controla el grado de dispersión Mw/Mn en un intervalo especificado, las moléculas que tienen los mismos tamaños con casi un sistema monodisperso y por tanto es posible aumentar la cantidad del polímero adsorbido en un material sujeto a adsorción (por ejemplo, partículas de cemento). Se deduce que si se cumplen ambos, el material sujeto a adsorción tal como partículas de cemento puede empaquetarse estrechamente con el polímero, lo que es eficaz para hacer compatible la dispersabilidad y el efecto de reducción de la viscosidad. Puede controlarse Mw/Mn regulando, por ejemplo, la cantidad del agente de transferencia de cadena. Cuando se aumenta la cantidad del material de transferencia de cadena, Mw/Mn tiende a ser menor.

Además, en el patrón de un diagrama que muestra la distribución de peso molecular que se obtiene mediante un método de GPC en las condiciones anteriores, se prefiere más que el área de la distribución de pesos moleculares de 100.000 o más sea el 5% o menos del área completa en vista de la dispersabilidad (reducción en la cantidad requerida) y el efecto de reducción de la viscosidad.

La Mw/Mn mencionada anteriormente del polímero basado en fosfato según la presente invención tal como se mencionó anteriormente es preferiblemente de 1,0 o más desde el punto de vista de asegurar la facilidad de producción práctica, la dispersabilidad, el efecto de reducción de la viscosidad y la adaptación al material y la temperatura y preferiblemente de 2,6 o menos, más preferiblemente de 2,4 o menos, incluso más preferiblemente de 2,2 o menos, incluso más preferiblemente de 2,0 o menos e incluso más preferiblemente de 1,8 o menos desde el punto de vista de lograr la compatibilidad entre la dispersabilidad y el efecto de reducción de la viscosidad. La Mw/Mn es preferiblemente de 1,0 a 2,4, más preferiblemente de 1,0 a 2,2, incluso más preferiblemente de 1,0 a 2,0 e incluso más preferiblemente de 1,0 a 1,8 teniendo en cuenta las dos condiciones anteriores.

<Dispersante para composición hidráulica>

45 El dispersante de la presente invención contiene el polímero A y el polímero B. La razón de compuesto puede ajustarse de manera arbitraria para el uso pretendido. Sin embargo, la razón (polímero A/polímero B) en peso del polímero A con respecto al polímero B es preferiblemente de 95/5 a 5/95, más preferiblemente de 90/10 a 10/90 e incluso más preferiblemente de 80/20 a 20/80 con vistas a lograr la compatibilidad entre menos dependencia de la temperatura y el efecto de reducción de la viscosidad. Además, la razón del polímero A es preferiblemente pequeña y la razón (polímero A/polímero B) es preferiblemente de 70/30 a 15/85, más preferiblemente de 60/40 a 15/85 e incluso más preferiblemente de 50/50 a 20/80, desde el punto de vista del efecto de reducción de la viscosidad.

Se usa preferiblemente un polímero A' en el que el número de moles añadido promedio total r de AO del monómero 1 es de 3 a 100, para desarrollar adicionalmente el efecto de reducción de la viscosidad mientras que se mantiene el efecto de reducir la dependencia de la temperatura.

Se prefiere más usar un polímero A' en el que el número de moles añadido promedio total r de AO del monómero 1 es de 50 a 300 para obtener además un efecto de curado rápido además de una pequeña dependencia de la temperatura y el efecto de reducción de la viscosidad.

5 Además, puede controlarse la capacidad de retención de la fluidez mediante la razón de copolimerización del polímero A (especialmente, el polímero A') y/o el polímero B. Específicamente, la capacidad de retención de la fluidez puede mejorarse aumentando el contenido del monómero 1 en el polímero A (especialmente, el polímero A') y/o el polímero B.

10 Por ejemplo, tal como se muestra en la tabla 1, los polímeros usados en la presente invención pueden clasificarse en cuatro tipos de grupos, a-1, a-2, b-1 y b-2 según el número de moles añadidos de AO del monómero 1 usado en el polímero A' o B y según la razón molar (% en moles) del monómero 2 o (suma de los monómeros 3 y 4) basado en la cantidad de todos los monómeros que van a cargarse desde el punto de vista de desarrollar la capacidad de retención de la fluidez. Se prefiere cambiar la razón molar del monómero 2 (suma de los monómeros 3 y 4) según el número de moles añadidos de AO del monómero 1 incluso en el mismo grupo. Los grupos a-1 y b-1 confieren una fluidez superior justo tras amasado incluso si la cantidad añadida es pequeña y puede portar principalmente la función de reducción de la viscosidad. Los grupos a-2 y b-2 grupos confieren alta fluidez con el tiempo y puede portar principalmente la función de portar la capacidad de retención de la fluidez porque se obtiene una buena fluidez con el tiempo aunque estos grupos tienen una menor tasa de absorción con respecto al material hidráulico que los grupos a-1 y b-1.

Tabla 1

Polímero A'				
número de moles de AO añadidos del monómero 1 <r>	3 o más y menos de 30	30 o más y menos de 60	60 o más y no más de 300	Grupo
% en moles del monómero 2 ¹⁾	60 o más y no más de 97	65 o más y no más de 97	70 o más y no más de 97	grupo a-1
	3 o más y menos de 60	3 o más y menos de 65	3 o más y menos de 70	grupo a-2
Polímero B				
número de moles de AO añadidos del monómero 1 <r>	3 o más y menos de 30	30 o más y menos de 60	60 o más y no más de 300	Grupo
% en moles del monómero 3 + monómero 4 ²⁾	40 o más y no más de 95	50 o más y no más de 95	60 o más y no más de 95	grupo b-1.
	5 o más y menos de 40	5 o más y menos de 50	5 o más y menos de 60	grupo b-2

1) Cantidad (% en moles) del monómero 2 que va a cargarse basada en la cantidad total de los monómeros que van a cargarse.

2) Cantidad (% en moles) de la cantidad total de los monómeros 3 y 4 que van a cargarse basada en la cantidad total de los monómeros que van a cargarse.

20 Cuando el polímero A' se selecciona del grupo a-1, el polímero B se selecciona preferiblemente del grupo b-1 desde el punto de vista del efecto de más reducción de la viscosidad. Se prefiere más usar el polímero B seleccionado del grupo b-2 en conjunto desde el punto de vista de la reducción de la dependencia de la temperatura y la mejora de la capacidad de retención de la fluidez.

25 Cuando el polímero A' se selecciona del grupo a-2, el polímero B se selecciona preferiblemente del grupo b-1 desde el punto de vista de el efecto de reducción de la viscosidad y la dependencia de la temperatura. Se prefiere más usar el polímero B seleccionado del grupo b-2 en conjunto desde el punto de vista de la mejora adicional de la capacidad de retención de la fluidez.

30 El dispersante de la presente invención se obtiene, por ejemplo, combinando una disolución acuosa que contiene el polímero A con una disolución acuosa que contiene el polímero B. El dispersante tiene preferiblemente un estado líquido en vista de la trabajabilidad.

35 El dispersante de la presente invención se usa en una razón de, preferiblemente, 0,02 a 1 parte en peso y más preferiblemente de 0,04 a 0,4 partes en peso en cuanto a la concentración de sólidos del polímero A y en una razón de, preferiblemente, 0,02 a 1 parte en peso y más preferiblemente de 0,04 a 0,4 partes en peso en cuanto a la concentración de sólidos del polímero B basado en 100 partes en peso del polvo hidráulico con vistas a lograr la compatibilidad entre menos dependencia de la temperatura y el efecto de reducción de la viscosidad.

El dispersante de la presente invención puede contener otros aditivos (materiales). Los ejemplos de estos aditivos incluyen agentes AE tales como un jabón de resina, ácido graso saturado o insaturado, hidroxistearato de sodio,

5 laurilsulfato, ácido alquilbencenosulfónico (sal), alcanosulfonato, alquil(fenil) éter de polioxialquileno, alquil(fenil) éter sulfato de polioxialquileno (sal), alquil(fenil) éter fosfato de polioxialquileno (sal), material proteico, ácido alquenilsuccínico y α -olefinasulfonato; retardadores tales como un tipo de ácido oxicarboxílico, por ejemplo, ácido glucónico, ácido glucoheptónico, ácido arabónico, ácido málico y ácido cítrico, tipo sacárido tal como monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos y tipo alcohol de azúcar; agentes espumantes; espesantes; arena de sílice; agentes reductores de agua AE; promotores o agentes de reforzamiento temprano tales como sales de calcio solubles, por ejemplo, cloruro de calcio, calcio nitrito, nitrato de calcio, bromuro de calcio y yoduro de calcio, cloruros, por ejemplo, cloruro de hierro y cloruro de magnesio, sulfatos, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, carbonatos, tiosulfatos, ácido fórmico (sal) y alcanolamina, hidróxido e hidróxido de sodio; agentes espumantes; agentes impermeables tales como ácido resinoso (sal), ésteres de ácidos grasos, ácidos grasos, silicona, parafina, asfalto y cera; escoria de alto horno; agentes fluidizantes; agentes antiespumantes tales como un tipo de dimetilpolisiloxano, tipo de éster de polialquilenglicol de ácidos grasos, tipo de aceite mineral, tipo de ácido graso, tipo de oxialquileno, tipo de alcohol y tipo de amida; agentes de prevención de la formación de espuma; cenizas volantes; agentes de reducción de agua de alto rendimiento tales como un tipo de condensado de ácido melaminasulfónico-formalina, tipo de ácido aminosulfónico y tipo de ácido polimaleico; humo de sílice; agentes de prevención de la herrumbre tales como nitritos, fosfatos y óxido de zinc; polímeros solubles en agua tales como un tipo de celulosa, por ejemplo, metilcelulosa y hidroxietilcelulosa, tipo de producto natural, por ejemplo, β -1,3-glucano y goma xantana y tipo sintético, por ejemplo, poli(amida de ácido acrílico), polietilenglicol y aductos de EO de alcohol oleílico o los productos de reacción de estos aductos de EO y diepóxido de vinilciclohexeno; y emulsiones de polímeros tales como (met)acrilatos de alquilo. La concentración total de los polímeros A y B es del 0,02 al 1% en peso y preferiblemente del 0,04 al 0,4% en peso en los sólidos totales del dispersante.

<Composición hidráulica>

25 El polvo hidráulico usado en la composición hidráulica, que va a ser el objeto del dispersante de la presente invención, es un polvo que tiene una propiedad tal que se cura mediante una reacción de hidratación y ejemplos del polvo hidráulico incluyen cementos y yeso. Ejemplos preferidos del polvo hidráulico incluyen cementos tales como cemento Portland normal, cemento de belita, cemento de calor de hidratación moderado, cemento de resistencia temprana, cemento de resistencia super-temprana y cement anti-ácido sulfúrico. Además, pueden añadirse escoria de hornos, cenizas volantes, humo de sílice, polvo de piedra (polvo de carbonato de calcio) o similar, a estos cementos. Las composiciones hidráulicas, que se obtienen finalmente mediante la adición de arena o arena y balasto como agregado a estos polvos, se denominan mortero, hormigón o similar. El dispersante de la presente invención es útil en los campos del hormigón prefabricado y productos de vibración de hormigón y también en todos los otros campos diversos del hormigón tales como hormigón autonivelante, productos de hormigón retardadores de la llama, hormigón para enlucido, hormigón para lechada de yeso, hormigón ligero u hormigón pesado, hormigón AE, hormigón de reparación, hormigón preenvasado, hormigón colocado mediante el sistema tremie, hormigón blanco, hormigón para mejora de cimientos y hormigones usados en climas de frío extremo.

35 La razón de agua/polvo hidráulico (porcentaje en peso de agua/polvo hidráulico (% en peso) en la lechada, abreviado como W/P de manera habitual y como W/C cuando el polvo es cemento) en la composición hidráulica puede ser del 65% en peso o menos, preferiblemente del 10 al 60% en peso, más preferiblemente del 12 al 57% en peso, incluso más preferiblemente del 15 al 55% en peso e incluso más preferiblemente del 20 al 55% en peso. El dispersante de la presente invención puede producirse significativamente incluso en una formulación tal en la que la cantidad de agua unitaria es pequeña, por ejemplo del 40% en peso o menos.

45 Además, puesto que la composición hidráulica que contiene el dispersante de la presente invención es superior en el efecto de reducción de la viscosidad y tiene una capacidad de retención de la fluidez estable, tiene significativamente altas características de llenado cuando se llena en un molde bajo vibración y se reducen los huecos y celdas de aire generados en la superficie de hormigón curado, que provoca el efecto de mejorar el aspecto superficial del hormigón. En la presente invención, se proporciona un método de producción de un producto de hormigón en el que una composición hidráulica que contiene el dispersante de la presente invención se llena en un molde, se moldea, luego se cura y luego se desmolda del molde. Se prefiere compactar la composición hidráulica mediante un vibrador tras llenarse la composición en el molde desde el punto de vista de llenar completamente la composición hidráulica en el molde. La fluidez de la composición hidráulica (hormigón prefabricado) usado en este método tiene preferiblemente un asentamiento (norma JIS A 1101) de 1 cm a 23 cm y un valor de flujo de asentamiento (norma JIS A 1150) de 30 cm a 75 cm.

Breve descripción de los dibujos

55 La figura 1 es una vista esquemática de una máquina de ensayo del par de torsión y un registrador que se usan para medir la viscosidad de mortero en la evaluación de los ejemplos y la figura 2 es una ecuación que muestra la relación par de torsión-viscosidad de polietilenglicol (peso molecular promedio en peso: 20.000) que se usa para el cálculo de la viscosidad de mortero.

Ejemplos

Los siguientes son los ejemplos de la presente invención. Estos ejemplos se describen en cuanto a ejemplos de la

presente invención y no pretenden limitarse a la presente invención.

Ejemplo de producción 1 de un polímero A

Se cargó un reactor de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 246,4 g de agua, se substituyó la atmósfera en el reactor por nitrógeno con agitación y se elevó la temperatura del agua hasta 56°C. Se añadieron respectivamente gota a gota una mezcla de 148,8 g de metacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol) (número de moles añadidos de óxido de etileno: 10), 39,2 g de ácido metacrílico y 2,32 g de ácido 3-mercaptopropiónico y 43,3 g de una disolución acuosa al 5% de persulfato de amonio, al agua a lo largo 1,5 horas. Luego, se curó la mezcla a la misma temperatura (56°C) durante 3 horas. Tras finalizarse el curado de la mezcla, se neutralizó la mezcla hasta pH 6 usando hidróxido de sodio al 48% para obtener un polímero A-1 que tiene un peso molecular promedio en peso de 47000. Se produjeron los polímeros A-2 y A-7 de la misma manera.

Ejemplo de producción 2 de un polímero A

Se cargó un reactor de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 281,4 g de agua, se substituyó la atmósfera en el reactor por nitrógeno con agitación y se elevó la temperatura del agua hasta 80°C. Se añadieron gota a gota respectivamente una disolución preparada mediante disolución de 336,5 g de metacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol) (número de moles añadidos de óxido de etileno: 120), 22,2 g de ácido metacrílico y 1,89 g de 2-mercaptoetanol en 238,2 g de agua y una disolución preparada mediante disolución de 3,68 g de persulfato de amonio en 45 g de agua, al agua a lo largo de 1,5 horas. En orden, se añadió gota a gota una disolución preparada mediante disolución de 1,47 g de persulfato de amonio en 15 g de agua a la mezcla resultante a lo largo de 30 minutos, que luego se curó a la misma temperatura (80°C) durante 1 hora. Tras finalizarse el curado de la mezcla, se neutralizó la mezcla usando 18,7 g de hidróxido de sodio al 48% para obtener un polímero A-3 que tiene un peso molecular promedio en peso de 76000. Se produjo un polímero A-4 de la misma manera.

Ejemplo de producción 3 de un polímero A

Se cargó un reactor de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 1053,1 g de agua, se substituyó la atmósfera en el reactor por nitrógeno con agitación y se elevó la temperatura del agua hasta 78°C en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron gota a gota respectivamente una disolución preparada mediante disolución de 884,5 g de metacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol) (número de moles añadidos de óxido de etileno: 120), 28,1 g de ácido metacrílico, 98,5 g de metilacrilato y 5,11 g de 2-mercaptoetanol en 526,5 g de agua y una disolución preparada mediante disolución de 11,18 g de persulfato de amonio en 63,4 g de agua, al agua a lo largo de 1,5 horas. En orden, se añadió gota a gota una disolución preparada mediante disolución de 3,73 g de persulfato de amonio en 21,1 g de agua a la mezcla resultante a lo largo de 30 minutos, que luego se curó a la misma temperatura (78°C) durante 1 hora. Tras finalizarse el curado de la mezcla, se neutralizó la mezcla usando 69,4 g de hidróxido de sodio al 20% para obtener un polímero A-5 que tiene un peso molecular promedio en peso de 81000.

Ejemplo de producción 1 de un polímero B

Se cargó un reactor de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 218 g de agua, se substituyó la atmósfera en el reactor por nitrógeno con agitación y se elevó la temperatura del agua hasta 80°C. Se añadieron gota a gota respectivamente una disolución preparada mediante disolución de 55 g de monometacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol) (nombre comercial: NK Ester M230G, fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd., número de moles añadidos de óxido de etileno: 23, contenido de ácido metacrílico: el 0% en peso), 32,3 g de una mezcla (nombre comercial: Phosmer M, fabricado por Unichemical (k.k.) de éster de monofosfato de ácido (2-hidroxietil)metacrílico y éster de difosfato de [ácido (2-hidroxietil)metacrílico] y una disolución preparada mediante disolución de 1,1 g de ácido 3-mercaptopropiónico en 55 g de agua y una disolución preparada mediante disolución de 3,8 g de persulfato de amonio en 43 g de agua, al agua a lo largo de 1,5 horas. Tras curarse la mezcla durante 1 hora, se añadió gota a gota una disolución preparada mediante disolución de 1,9 g de persulfato de amonio en 22 g de agua a la mezcla resultante a lo largo de 30 minutos, que luego se curó a la misma temperatura (80°C) durante 1,5 horas. Tras finalizarse el curado de la mezcla, se neutralizó la mezcla usando 40,1 g de una disolución al 20% de hidróxido de sodio para obtener un polímero B-1 que tiene un peso molecular promedio en peso de 51000 (Mw/Mn = 1,50). (pH en el momento de la polimerización: 0,9, coeficiente de reacción: 100%). Se produjeron respectivamente los polímeros B-2, B-3 y B-5 de la misma manera.

Ejemplo de producción 2 de un polímero B

Se cargó un reactor de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 471 g de agua, se substituyó la atmósfera en el reactor por nitrógeno con agitación y se elevó la temperatura del agua hasta 80°C. Se añadieron gota a gota respectivamente una mezcla obtenida combinando 290 g de monometacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol) (número de moles añadidos promedio de óxido de etileno: 9) (contenido eficaz: 84,4%, contenido de agua: 10%, contenido de ácido metacrílico: el 0,9% en peso basado en monometacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol)), 93,8 g de un fosfato (A) y 11,3 g de ácido 3-mercaptopropiónico y una disolución preparada mediante disolución de 8,2 g de persulfato de amonio en 46 g de agua, al agua a lo largo de 1,5 horas. Tras curarse la mezcla durante 1 hora, se añadió gota a gota una disolución preparada mediante disolución de 3,3 g de persulfato de amonio en 19 g de agua

a la mezcla resultante a lo largo de 30 minutos, que luego se curó a la misma temperatura (80°C) durante 1,5 horas. Tras finalizarse el curado de la mezcla, se neutralizó la mezcla usando 58,2 g de una disolución al 32% de hidróxido de sodio para obtener un polímero B-4 que tiene un peso molecular promedio en peso de 25000 ($M_w/M_n = 1,66$). (pH en el momento de la polimerización del monómero: 1,2, coeficiente de reacción: 99%).

5 Un fosfato (A) es uno obtenido mediante el siguiente método de producción. Se cargó un reactor con 200 g de metacrilato de 2-hidroxiethyl y 36,0 g de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85%. Se añadieron gradualmente 89,1 g de dipentóxido de fósforo (P_2O_5) a la mezcla con enfriamiento de la mezcla de manera que la temperatura no superase los 60°C. Tras finalizarse la adición, se fijó la temperatura de reacción en 80°C para realizar la reacción durante 6 horas y se enfrió la disolución de reacción para obtener un fosfato (A).

10 Ejemplo de producción 3 de un polímero B

Se cargó un reactor de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 180 g de agua, 94 g de monometacrilato de ω -metoxipoliethylenglicol (nombre comercial: NK Ester M230G, fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd., número de moles añadidos de óxido de etileno: 23, contenido de ácido metacrílico: el 0% en peso) y 8,8 g de metalilsulfonato de sodio para disolverse. Luego, se añadieron 32,1 g de una mezcla (éster fosfato de metacrilato de etilenglicol (reactivo de Aldrich) de monofosfato de ácido (2-hidroxiethyl)metacrílico y difosfato de [ácido (2-hidroxiethyl)metacrílico] y se añadió además una disolución acuosa al 30% hidróxido de sodio a la mezcla. Se ajustó la mezcla a pH 8,5 mediante la adición de una disolución de hidróxido de sodio. Tras sustituirse la atmósfera en el reactor por nitrógeno, se elevó la temperatura del sistema hasta 60°C en la atmósfera de nitrógeno. Se añadió gota a gota una disolución preparada mediante disolución de 1,8 g de persulfato de amonio en 43,2 g de agua a la disolución de reacción a lo largo de 1,0 horas. Luego, se curó la disolución de reacción resultante a la misma temperatura (60°C) a lo largo de 3,0 horas para obtener un polímero B-6 que tiene un peso molecular promedio en peso de 47000 ($M_w/M_n = 1,85$). (pH en el momento de la polimerización: 8,5, coeficiente de reacción: 100%).

La razón molar de monómeros en los ejemplos de producción anteriores y similares se resume en las tablas 4 a 5.

25 <Evaluación 1>

Se realizaron ensayos en los que se usaron respectivamente los dispersantes obtenidos usando los polímeros A y B obtenidos tal como se muestra en las tablas 6 y 7 anteriormente en morteros que tenían la formulación mostrada en la tabla 2 y en hormigones que tenían la formulación mostrada en la tabla 3. Se muestran los resultados en las tablas 6 y 7. Se realizaron las evaluaciones de la viscosidad de mortero, la resistencia de curado con vapor y la capacidad de retención de la fluidez usando el siguiente método.

30 (Ensayo de mortero)

(1) Formulación de mortero

(1) Formulación de mortero

Tabla 2

Formulación de ensayo de mortero

W/C (%)	Cantidad unitaria (kg/m^3)		
	W	C	S
40	160	400	700

Los materiales usados en la tabla 2 son tal como sigue.

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

W: Agua de intercambio iónico

S: Arena de mina de Kimitsu, prefectura de Ciba (producto que pasa por 3,5 mm)

(2) Preparación de un mortero

40 Se vertió S en una cantidad de aproximadamente 1/2 de la cantidad mostrada en la formulación de la tabla 2, luego se vertió C y luego se vertió la S restante en un recipiente (vaso de precipitados inoxidable de 1 l: diámetro interno de 120 mm) y se mezclaron en seco estos componentes usando, como agitador, el instrumento EYELA Z-2310 (fabricado por Tokyo Rikakikai, barra de agitación: altura de 50 mm, diámetro interno de 5 mm \times 6/longitud de 110 mm) a 200 rpm durante 25 segundos. Se vertió una disolución mezclada de un dispersante y agua que se mezclaron por adelantado a lo largo de 5 segundos justo tras finalizarse el mezclado en seco. Tras verterse la disolución mezclada, se retiraron por rascado los materiales sobre la superficie de la pared y en el espacio entre las barras de agitación, se vertió agua y luego se amasó la mezcla durante 3 minutos para preparar mortero. En este caso, se preparó el mortero de manera que la cantidad de aire que iba a arrastrarse era del 2% o menos mediante la adición

45

de un agente antiespumante según se necesitase.

(3) Evaluación

(3-1) Viscosidad

5 Se usó un cono de 60 mm de alto dotado de una abertura superior 70 mm de diámetro y una abertura inferior de 100 mm de diámetro y se determinó la cantidad del polímero de manera que el valor de flujo de mortero era de 190 a 210 mm. Se conectó un registrador a la máquina de ensayo del par de torsión mostrada en la figura 1 para detectar el par de torsión aplicado al mortero en ese momento y se calculó la viscosidad del mortero a partir del par de torsión del mortero basándose en la ecuación de la relación par de torsión-viscosidad, preparándose por adelantado la ecuación usando polietilenglicol (Mw: 20.000) tal como se muestra en la figura 2. Cuando se prepara la ecuación de la relación par de torsión-viscosidad de polietilenglicol, se toma un registro de la tensión de salida de par de torsión (mV) del registrador en las condiciones de una salida de monitor de 60 W y una CC de señal de salida de 0 a 5 V. En este evaluación, la viscosidad del mortero es preferiblemente de 4000 mPa·s o menos. Ha de observarse que este valor de flujo de mortero de 190 a 210 mm es un promedio del valor de flujo de mortero máximo y un valor de flujo de mortero medido en una dirección perpendicular a la dirección en la que se obtiene el valor máximo a una longitud de 1/2 del segmento que proporciona el valor máximo.

(3-2) Resistencia de curado con vapor

20 Se llenó el mortero preparado como anteriormente en un molde de 4 cm × 4 cm × 16 cm, que se dejó en reposo a 20°C durante una hora y luego se puso en un recipiente de curado con vapor ajustado por adelantado a 70°C. Tras 4 horas, se extrajo el molde y se dejó en reposo adicionalmente a 20°C durante una hora. Se desmoldó el mortero del molde para medir su resistencia de curado con vapor según la norma JIS A 1108.

(Ensayo de hormigón)

(1) Formulación de hormigón

La formulación de hormigón es tal como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3

Formulación en ensayo de hormigón				
W/C (%)	Cantidad unitaria (kg/m ³)			
	W	C	S	G
40	165	413	793	960

25 Los materiales usados en la tabla 3 se muestran a continuación.

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

W: Agua de intercambio iónico

S: Agregado fino, arena de mina de Kimitsu, Ciba-ken

30 G: Agregado grueso, agregado de cal de Choukeisan, prefectura de Kochi

(2) Preparación de un hormigón

35 Se preparó hormigón usando una mezcladora de doble eje forzado fabricada por IHI en las siguientes condiciones: capacidad de hormigón: 30 pequeña, tiempo de agitación, mezclado en seco durante 10 segundos, y 90 segundos tras verter agua de amasado. En ese momento, se controló la cantidad de los copolímeros que iba a añadirse de manera que el valor de flujo de asentamiento era de 350 a 420 mm. Ha de observarse que este valor de flujo de asentamiento es un promedio del valor de flujo máximo y un valor de flujo medido en una dirección perpendicular a la dirección en la que se obtiene el valor máximo a una longitud de 1/2 del segmento que proporciona el valor máximo. En la tabla 6, se muestra la cantidad de los copolímeros (% en peso eficaz basado en cemento) necesaria para obtener este valor de flujo de asentamiento a una temperatura de hormigón de 20°C (de 20 a 22°C). Se llevó a cabo el ensayo para determinar el flujo de asentamiento de hormigón según la norma JIS A 1150 (dimensión máxima de agregados gruesos (G): 20 mm, temperatura de hormigón: de 20 a 22°C, método de empaquetamiento de muestra: se empaquetó la muestra en tres capas separadas, se punzonó cada capa uniformemente mediante un punzón 25 veces). Además, se controló la cantidad de aire en el hormigón (norma JIS A 1128) de manera que la cantidad de aire que iba a arrastrarse era del 3,5 al 5,5% en vol. mediante la adición de un agente antiespumante y un agente AE. Se diseñó que la cantidad de los copolímeros a una temperatura de hormigón de 10°C (de 10 a 12°C) fuera igual que en el caso del ensayo de hormigón realizado a 20°C.

(3) Razón de retención de la fluidez

Se definió la razón del valor de flujo de hormigón tras 15 minutos con respecto al valor de flujo de hormigón inicial (justo tras la agitación) del hormigón preparado anteriormente como la razón de retención de la fluidez (%). En este caso, se calculó la razón de retención de la fluidez mediante la siguiente ecuación.

$$\text{Razón de retención de la fluidez (\%)} = (A/B) \times 100$$

5 A: Valor de flujo de hormigón (mm) tras 15 minutos - 200 (mm)

B: Valor de flujo de hormigón (mm) justo tras la agitación - 200 (mm)

(Puesto que se usa un cono de sedimentación que tiene un menor diámetro interno de 200 mm, se resta 200 de cada uno de A y B)

10 Si el valor de la razón de retención de la fluidez es más próximo a 100, esto significa que la fluidez no cambia tras 15 minutos. Se midió esta razón de retención de la a la temperatura de hormigón de 20°C y 10°C, respectivamente. Si la diferencia (mostrada por un valor absoluto en la tabla) entre las razones de retención de la fluidez medidas a 20°C y 10°C es más pequeña, esto significa que la variación en el comportamiento de la capacidad de retención de la fluidez en función de la temperatura es pequeña.

Tabla 4

N.º de polímero	Materia prima que va a cargarse					Mw
	Monómero 1	Monómero 2-1	Monómero 2-2	Razón de carga (% en moles)		
				Monómero 1	Monómero 2	
A-1	MEPEG-E(10)	MAA	-	38	62	47000
A-2	MEPEG-E(23)	MAA	-	25	75	47000
A-3	MEPEG-E(120)	MAA	-	20	80	76000
A-4	MEPEG-E(120)	MAA	-	30	70	81000
A-5	MEPEG-E(120)	MAA	AA-Me	10	20/70*	81000
A-6	"Maliarim AKM-60F" fabricado por Nippon Oil & Fats Co./Ltd. (copolímero de ácido maleico/monoalil éter de metoxipoliétilenglicol)					48000
A-7	MEPEG-E(5)	MAA	-	54	46	35000

* La razón de carga del monómero 2 es la razón de monómero 2-1/monómero 2-2.

15

Tabla 5

N.º polímero	Materia prima que va a cargarse							pH durante la reacción	Mw	Mw/Mn
	Monómero 1	Monómero 3	Monómero 4	Otros	Razón de carga (% en moles)					
					Monómero 1	Monómero 3	Monómero 4			
B-1	MEPEG-E(23)	HEMA-MPE	HEMA-DPE	-	30	49	21	0	51000	1,50
B-2	MEPEG-E(23)	HEMA-MPE	HEMA-DPE	-	50	35	15	0	35000	1,46
B-3	MEPEG-E(9)	HEMA-MPE	HEMA-DPE	-	50	35	15	0	32000	1,50
B-4	MEPEG-E(9)	HEMA-MPE	HEMA-DPE	-	60	28	12	0	25000	1,21
B-5	MEPEG-E(23)	HEMA-MPE	HEMA-DPE	-	70	21	9	0	36000	1,32
B-6	MEPEG-E(23)	HEMA-MPE	HEMA-DPE	ácido metilisulfónico	36	28	13	23	84000	2,83

Los símbolos en la tabla son tal como sigue. En la tabla, los números entre paréntesis son el número de moles añadidos promedio de EO.

• MEPEG-E: Monometacrilato de ω-metoxipoli(etilenglicol)

• MAA: Ácido metacrílico

• AA-Me: Metilacrilato

• HEMA-MPE: Monofosfato de metacrilato de 2-hidroxi-etilo

• HEMA-DPE: Difosfato de metacrilato de 2-hidroxi-etilo

• Mw: Peso molecular promedio en peso

• Mn: Peso molecular promedio en número

Tabla 6

	Tipo de polímero				Razón de combinación (razón en peso)		Ensayo de mortero		Ensayo de hormigón		
	Polímero A (A1)	Polímero A (A2)	Polímero B (B1)	Polímero B (B2)	Polímero A	Polímero B	Viscosidad (20°C)	Cantidad añadida*** (%)	Capacidad de retención de la fluidez(%)		Diferencia de la razón de retención de la fluidez (%)
									20°C (CT)	20°C (CT)	
Ejemplo comparativo 1	A-2	-	-	-	100	0	3173	0,11	45	68	23
Ejemplo comparativo 2	A-7	-	-	-	100	0	3875	0,24	116	150	34
Ejemplo comparativo 3	A-2	A-7	-	-	30/70	0	3417	0,18	75	100	25
Ejemplo comparativo 4		-	B-2	B-5	0	70/30	2774	0,16	98	82	16
Ejemplo 1	A-2	-	B-5	-	60	40	3224	0,16	95	92	3
Ejemplo 2	A-4	-	B-2	B-5	30	40/30	2803	0,18	100	92	8
Ejemplo 3	A-4	-	B-2	B-5	10	55/35	2788	0,17	102	91	11
Ejemplo 4	A-4	A-5	B-4	B-5	30/10	30/30	3080	0,20	95	94	2
Ejemplo 5	A-6	A-5	B-4	B-5	30/10	30/30	2914	0,18	95	96	1
Ejemplo 6	A-7	-	B-3	B-5	40	25/35	2812	0,20	98	92	6
Ejemplo 7	A-4	-	B-6	B-5	30	40/30	3751	0,25	95	90	5
Ejemplo 8	A-7	-	B-1	-	85	15	3352	0,21	105	117	12

*La razón de combinación del polímero A es (A1)/(A2).

**La razón de combinación del polímero B es (B1)/(B2).

***Contenido total eficaz (% en peso) de los polímeros A y B basado en el hormigón.

Cuanto menor es la diferencia en la razón de retención de la fluidez, menor es la dependencia de la temperatura. La diferencia en la razón de retención de la fluidez es preferiblemente del 15% o menos y preferiblemente del 10% o menos. La viscosidad de mortero aumenta en el caso del ejemplo 7 porque está contenido B-6 como el polímero B y en el caso de los ejemplos 1 y 8 porque el contenido A del polímero es grande.

5 Tabla 7

	Polímero A (A1)	Polímero A (A2)	Polímero B	Razón en peso A/B*	Viscosidad de mortero (mPa·s)	Resistencia de curado con vapor (N/mm ²)
Ejemplo comparativo 5	A-3	-	-	100/0	4048	14,1
Ejemplo comparativo 6	A-1	-	-	100/0	2954	10,8
Ejemplo comparativo 7	-	-	B-2	0/100	2774	12,8
Ejemplo comparativo 8	A-3	A-1	-	(60/40)/0	3462	12,5
Ejemplo 9	A-3	-	B-2	80/20	3632	14,0
Ejemplo 10	A-3	-	B-2	60/40	3245	13,6

* (60/40) en la razón en peso de A/B es ((A1)/(A2)).

<Evaluación 2>

10 Se realizaron ensayos en los que se usaron los dispersantes obtenidos usando los polímeros A y B obtenidos tal como se muestra en la tabla 9 anteriormente, en hormigón que tenía la formulación mostrada en la tabla 8. Se muestran los resultados en la tabla 9. Se realizó la evaluación del aspecto superficial de hormigón usando el siguiente método.

(1) Formulación de hormigón

Tabla 8

W/C (%)	S/a (%)	Cantidad unitaria (kg/m ³)			
		W	C	S	G
38,0	40,0	152	400	686	1060

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

W: Agua corriente

15 C: Cemento Portland normal (peso específico: 3,16)

S: Arena fina, arena, arena de terreno de Kimitsu, prefectura de Ciba (peso específico: 2,61)

G: Agregado grueso, piedra triturada de Yura, prefectura de Wakayama

(2) Preparación de un hormigón

20 Se vertieron todos los materiales en las condiciones de las formulaciones mostradas en la tabla 8 y se amasaron con una mezcladora de doble eje durante 90 segundos. Se ajustó el asentamiento del hormigón a de 8 cm a 12 cm usando los dispersantes mostrados en la tabla 9. Se añadió un agente antiespumante basado en ésteres de ácidos grasos (nombre comercial: Foamlex 797, fabricado por Nikka Kagaku (empresa)) en una cantidad del 0,1% basado en el dispersante.

(3) Evaluación

25 Se vertió el hormigón preparado en una espuma de acero de longitud de 10 cm × anchura de 20 cm × altura de 20 cm y se hizo vibrar durante 20 segundos mediante un vibrador de tipo mesa (amplitud: 0,15 mm, 3300 vpm). Se sometió el hormigón a un proceso de curado con vapor llevado a cabo en las siguientes condiciones 2 horas tras la introducción: velocidad de aumento de la temperatura: 18°C/h, retención: 65°C × 4 horas, seguido por que se permitió enfriar. Se desmoldó el hormigón del molde 24 horas tras desmoldarse el hormigón. Se observó el estado de huecos y celdas de aire en la superficie de la muestra de 10 × 20 × 20 cm = 4000 cm² a simple vista para clasificar el aspecto superficial de la superficie del hormigón de un promedio de las cuatro superficies de la siguiente manera. Se muestran los resultados en la tabla 9.

30

O: No se observan celdas de aire que tengan un tamaño de 3 mm o más.

ES 2 411 329 T3

Δ: El número de celdas de aire que tienen un tamaño de 3 mm o más: de 1 a 5.

x: El número de celdas de aire que tienen un tamaño de 3 mm o más: 6 o más.

Tabla 9

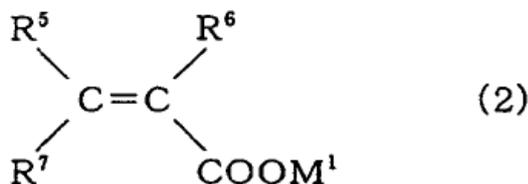
	Clase de polímero				Razón de combinación (razón en peso)		Cantidad añadida*** (%)	Aspecto superficial
	Polímero A (A1)	Polímero A (A2)	Polímero B (B1)	Polímero B (B2)	Polímero *	Polímero **		
Ejemplo 11	A-3	-	B-2	-	30	70	0,21	○
Ejemplo 12	A-3	A-4	B-2	B-5	45/25	25/5	0,19	○
Ejemplo 13	A-3	A-5	B-2	-	20/10	70	0,24	○
Ejemplo 14	A-3	A-6	B-2	-	20/10	70	0,22	○
Ejemplo comparativo 9	A-1	-	-	-	100	0	0,22	Δ
Ejemplo comparativo 10	A-3	-	-	-	100	0	0,19	x

* : La razón de combinación del polímero A muestra (A1)/(A2).

** : La razón de combinación del polímero B muestra (B1)/(B2).

*** : Contenido total eficaz (% en peso) de los polímeros A y B basado en el hormigón.

átomo de hidrógeno o $-(\text{CH}_2)_q(\text{CO})_p\text{O}(\text{AO})_r\text{R}^4$ en la que AO representa un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo oxiestireno, p indica un número de 0 ó 1, q indica un número de 0 a 2, r indica un número promedio de las unidades de AO totales e indica un número de 3 a 300 y R^4 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono;



5

en la que R^5 a R^7 representan respectivamente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o $(\text{CH}_2)_5\text{COOM}^2$ que puede combinarse con COOM^1 o otro $(\text{CH}_2)_5\text{COOM}^2$ para formar un anhídrido y en este caso, M^1 y M^2 en estos grupos no están presentes, s indica un número de 0 a 2 y M^1 y M^2 representan respectivamente un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un grupo amonio, un grupo alquilamonio, un grupo alquilamonio sustituido, un grupo alquilo, un grupo hidroxialquilo o un grupo alqueno.

10

3. Dispersante para composición hidráulica según la reivindicación 1 ó 2, en el que el polímero B se obtiene mediante copolimerización de los monómeros 1, 3 y 4 a un pH de 7 o menos.

4. Dispersante para composición hidráulica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el polímero B se obtiene mediante copolimerización de los monómeros 1, 3 y 4 en presencia de un agente de transferencia de cadena.

15

5. Dispersante para composición hidráulica según la reivindicación 4, en el que se usa el agente de transferencia de cadena en una cantidad del 4% en moles o más basado en el número total de moles de los monómeros 1, 3 y 4.

20

6. Dispersante para composición hidráulica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende el polímero A y el polímero B a una razón (polímero A/polímero B) en peso de 95/5 a 5/95.

7. Dispersante para composición hidráulica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el peso molecular en peso promedio en peso (M_w) de polímero B es de 12000 a 130000, la razón (M_w/M_n) del peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n) es de 1,0 a 2,6.

25

8. Composición hidráulica que comprende un polvo hidráulico, agua y el dispersante para composición hidráulica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Método de producción de un producto de hormigón, comprendiendo el método llenar la composición hidráulica según la reivindicación 8 en un molde, moldear la composición y luego desmoldar el producto del molde.

30

10. Uso del dispersante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para un dispersante para composición hidráulica.

Fig.1

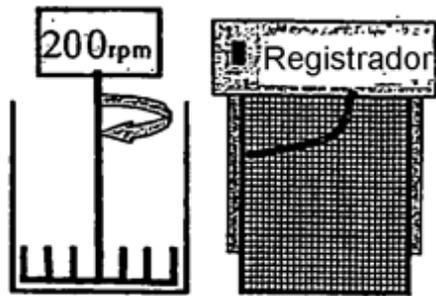


Fig.2

