

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 066**

51 Int. Cl.:

C04B 24/16 (2006.01)

C04B 24/32 (2006.01)

C04B 24/38 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2009 E 09798017 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2301902**

54 Título: **Agente de alta resistencia a corto plazo para composición hidráulica**

30 Prioridad:

18.07.2008 JP 2008187725

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

20.05.2015

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION (100.0%)
14-10, Nihonbashi-Kayabacho, 1-chome
Chuo-Ku, Tokyo 103-8210, JP**

72 Inventor/es:

**HAMAI, TOSHIMASA;
SHIMODA, MASAOKI;
OHKUBO, MAKOTO;
TANIGUCHI, TAKAO;
TOMIFUJI, TAKESHI y
NOMURA, MASATO**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 536 066 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

Agente de alta resistencia a corto plazo para composición hidráulica

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al uso de una composición de aditivo para composiciones hidráulicas y a una composición hidráulica.

10 Antecedentes de la invención

Los productos de hormigón se producen amasando materiales tales como cementos, áridos, agua y dispersantes (agentes reductores de agua), colocándolos en moldes y envejeciéndolos (curándolos). Desde el punto de vista de la productividad (aumentar la tasa de renovación de un molde), es importante que un producto de hormigón presente alta resistencia en su fase inicial. Para lograr esto, se han tomado algunas medidas, incluyendo (1) usar un cemento de resistencia a corto plazo, (2) usar diversos compuestos de poli(ácido carboxílico) como ingrediente para disminuir la cantidad de agua en una composición de cemento, y (3) emplear envejecimiento con vapor como método de envejecimiento. Debido a las demandas de productividad superior en este momento, pueden requerirse procedimientos más cortos para el envejecimiento. Por ejemplo, se requiere que algunos productos de hormigón presenten alta resistencia (resistencia inicial) tras 16 horas de envejecimiento. En general, un procedimiento de envejecimiento incluye etapas complicadas incluyendo una etapa de calentamiento con vapor y similares. Contramedidas para aumentar la resistencia inicial cambiando el diseño del sistema de estos procedimientos no son buenos medios prácticos. Por tanto, desde los puntos de vista del coste de producción y similares, hay una fuerte demanda del mercado de un método sencillo de producción de un hormigón que tenga una alta resistencia inicial sin cambiar el diseño del sistema.

Además, para acortar el periodo de envejecimiento, se emplea generalmente envejecimiento con vapor. Sin embargo, el uso de vapor conduce a un aumento del coste de energía. También desde el punto de vista de la reducción en el coste de energía (periodo acortado de envejecimiento con vapor/disminución de la temperatura de envejecimiento), hay una fuerte demanda de un método de este tipo.

El documento JP-A 2006-282414 da a conocer un agente de mejora de la resistencia para cemento que contiene glicerol o un aducto de óxido de alquileno con glicerol y un copolímero de poli(ácido carboxílico) específico.

El documento JP-A 9-194244 da a conocer que un ingrediente de cemento es una combinación de un compuesto seleccionado de un compuesto de poliéter, que es un alcohol dihidroxilado, un compuesto sulfatado del mismo y una sal del mismo con un copolímero que contiene grupo sulfónico y el ingrediente es excelente en fluidez, propiedad de retención de asentamiento y propiedad de retención de aire.

El documento JP-A 7-10624 da a conocer un aditivo para cemento, que contiene un polisacárido sulfatado, que tiene una propiedad reductora de agua, una viscosidad y solubilidad en agua moderadas, pero no una propiedad de incorporación de aire excesiva ni una propiedad de retardo del curado excesiva.

El documento JP-A 9-194244 y el documento JP-A 7-10624 no sugieren que la sulfatación de un alcohol polihidroxilado como material de partida acorte el tiempo de curado (produciendo un curado más rápido) ni que aumente la resistencia al envejecimiento inicial (resistencia en poco tiempo) a temperatura ambiente tras un envejecimiento de, por ejemplo, 16 horas.

Además, en el documento JP-A 9-194244, no se observa ninguna diferencia notable en los efectos de fluidez, propiedad de retención de asentamiento y propiedad de retención de aire entre un compuesto de poliéter y un compuesto sulfatado del mismo.

El documento US 5.117.032 describe éter sulfatos de glicerol adecuados para la producción de detergentes lavavajillas a mano y detergentes para colada líquidos y en polvo. Los éter sulfatos de glicerol se preparan mediante la reacción de éteres de glicerol en fases líquidas con trióxido de azufre gaseoso y la neutralización posterior con bases acuosas.

El documento DE 44 46 371 A1 describe la preparación de sulfatos de glicerol de colores claros mediante la sulfatación con trióxido de azufre, seguido por neutralización.

El documento DE 44 07 499 A1 se refiere a aditivos de cemento preparados sulfatando polisacáridos, preferiblemente en condiciones suaves. Se dice que los aditivos mejoran las propiedades de flujo y la procesabilidad de estas mezclas de cemento y les dan una resistencia a la compresión superior.

El documento JP S61 191547 (A) se refiere a un agente como ingrediente para hormigón y mortero, que comprende un alcohol polihidroxilado etoxilado, sulfatado, que se esterifica con uno o más restos de ácido carboxílico RCOO-,

en el que R es un grupo C6-C22.

El documento JP S61 83659 (A) describe un aditivo de cemento que comprende un poli(alcohol vinílico) sulfatado.

5 Sumario de la invención

En un aspecto, la presente invención se refiere al uso de una composición de aditivo, que comprende un éster de sulfato (a) seleccionado de triésteres de ácido sulfúrico de glicerol, aductos de glicerol-OE o aductos de glicerol-OP; diésteres de ácido sulfúrico de glicerol, aductos de glicerol-OE o aductos de glicerol-OP; y monoéster de ácido sulfúrico de glicerol, aductos de glicerol-OE o aductos de glicerol-OP; y un dispersante, para añadir la misma a una composición hidráulica.

A continuación en el presente documento, el alcohol polihidroxilado también se denominará componente (A). El éster de sulfato puede prepararse haciendo reaccionar el componente (A) con un agente de sulfatación (B). En lo que sigue, el éster de sulfato también se denomina compuesto (a) o compuesto (a').

En otro aspecto, la presente invención se refiere a una composición hidráulica, que comprende la composición de aditivo tal como se definió anteriormente, un polvo hidráulico, áridos y agua.

Aún en otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de la composición hidráulica tal como se definió anteriormente para la preparación de un producto de hormigón.

Aún en otro aspecto, la presente invención se refiere a un producto de hormigón, preparado a partir de la composición hidráulica tal como se definió anteriormente.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere al uso de una composición de aditivo, que comprende un éster de sulfato (a) seleccionado de triésteres de ácido sulfúrico de glicerol, aductos de glicerol-OE o aductos de glicerol-OP; diésteres de ácido sulfúrico de glicerol, aductos de glicerol-OE o aductos de glicerol-OP; y monoéster de ácido sulfúrico de glicerol, aductos de glicerol-OE o aductos de glicerol-OP; y un dispersante, para añadir la misma a una composición hidráulica. El éster de sulfato actúa como un agente de resistencia a corto plazo para composiciones hidráulicas que aumenta la resistencia en poco tiempo o la resistencia inicial, es decir, mejora la propiedad de refuerzo a corto plazo. Las composiciones hidráulicas pueden usarse para producir una composición hidráulica curada, por ejemplo, un producto de hormigón, que tiene buen aspecto logrando tal mejora de resistencia inicial.

La presente invención puede mejorar la resistencia inicial o propiedad de refuerzo a corto plazo en poco tiempo y se proporciona una composición de aditivo para composiciones hidráulicas que contienen la misma. El uso de la presente invención puede mejorar la propiedad de refuerzo a corto plazo y acortar el tiempo de operación debido al tiempo de envejecimiento acortado, lo que da como resultado una productividad mejorada. Además, estos efectos pueden obtenerse fácilmente sin ninguna modificación especial de las instalaciones y las etapas.

<Compuesto (a) o compuesto (a')>

El compuesto (a) se obtiene haciendo reaccionar el componente (A) con el componente (B), y es un componente que contribuye a mejorar la propiedad de refuerzo a corto plazo (agente de refuerzo a corto plazo). El compuesto (a) es un producto sulfatado del componente (A), que es un éster de sulfato del componente (A) (éster de sulfato parcial y/o éster de sulfato completo), es decir, el compuesto (a'). El compuesto (a') es un componente que contribuye a mejorar la propiedad de refuerzo a corto plazo (agente de refuerzo a corto plazo).

En la presente invención, desde el punto de vista de la propiedad de refuerzo a corto plazo en poco tiempo, se usa glicerol o un aducto de óxido de alquileo (a continuación en el presente documento, denominado OA) de glicerol seleccionado de óxido de etileno (a continuación en el presente documento, denominado OE) y óxido de propileno (a continuación en el presente documento, denominado OP) como componente A. El aducto se selecciona preferiblemente de compuestos a los que se ha añadido OE en una cantidad molar promedio de 0,5 a 6 moles, más preferiblemente de 0,5 a 3 moles.

Desde el punto de vista de aumentar la resistencia al envejecimiento inicial de un hormigón, por ejemplo, la resistencia tras colocar en un molde y envejecer en aire (20°C) durante 16 horas, o mejorar la propiedad de refuerzo a corto plazo en poco tiempo de un hormigón, el compuesto (a) o (a') se obtiene preferiblemente haciendo reaccionar (sulfatando) el componente (A) con el componente (B) en una cantidad promedio de 0,1 a 1,0 moles, más preferiblemente de 0,1 a 0,9 moles, incluso más preferiblemente de 0,1 a 0,7 moles e incluso más preferiblemente de 0,1 a 0,4 moles por mol de grupo hidroxilo del componente (A). El componente (B) puede ser cualquier compuesto que se use como agente de sulfatación. Los ejemplos del compuesto incluyen anhídrido sulfúrico tal como gas SO₃ y SO₃ líquido, ácido sulfúrico, ácido sulfúrico fumante, ácido clorosulfónico y complejo de anhídrido sulfúrico/base de Lewis. Entre ellos, se prefiere para el componente (B) uno o más compuestos seleccionados de

gas SO_3 y SO_3 líquido. Puede calcularse la cantidad que ha reaccionado del componente (B) por mol de grupo hidroxilo del componente (A) a partir de cada número de moles de los componentes (A) y (B) usados en la reacción, el número de grupos hidroxilo en el componente (A) y la concentración de sulfato de sodio en el compuesto resultante (a) (el número de moles de sulfato de sodio que no han reaccionado con el componente (A)).

En la presente invención, el componente (A) es uno o más compuestos seleccionados de glicerol y aductos de glicerol-OA, y más preferiblemente un compuesto seleccionado de glicerol y compuestos obtenidos añadiendo OA a glicerol en una cantidad promedio de 0,5 a 6 moles, y más preferiblemente de 0,5 a 3 moles. El OA en el aducto es preferiblemente uno o más compuestos seleccionados de OE y OP.

El compuesto (a) se obtiene preferiblemente haciendo reaccionar el componente (A) con el componente (B) en una cantidad promedio de 0,3 a 3,0 moles, más preferiblemente de 0,3 a 2,0 moles por 1,0 moles del componente (A). El componente (A) es uno o más compuestos seleccionados de (A1) glicerol y (A2) aductos de glicerol-OE y aductos de glicerol-OP. El componente (B) puede ser cualquier compuesto usado como agente de sulfatación. Los ejemplos del compuesto incluyen anhídrido sulfúrico tal como gas SO_3 y SO_3 líquido, ácido sulfúrico, ácido sulfúrico fumante, ácido clorosulfónico y complejo de anhídrido sulfúrico/base de Lewis. Entre ellos, se prefiere para el componente (B) uno o más compuestos seleccionados de gas SO_3 y SO_3 líquido. Puede calcularse la cantidad que ha reaccionado del componente (B) por mol de grupo hidroxilo del componente (A) a partir de cada número de moles de los componentes (A) y (B) usados en la reacción, el número de grupos hidroxilo en el componente (A) y la concentración de sulfato de sodio en el compuesto resultante (a) (el número de moles de sulfato de sodio que no han reaccionado con el componente (A)).

En la presente invención, el compuesto (a) es preferiblemente un compuesto (a-1) obtenido haciendo reaccionar uno o más compuestos seleccionados de (A1) glicerol y (A2) aductos de glicerol-OE y aductos de glicerol-OP con el componente (B) en una cantidad de 0,3 a 3,0 moles, más preferiblemente de 0,3 a 2,7 moles, incluso más preferiblemente de 0,3 a 2,1 moles e incluso más preferiblemente de 0,3 a 1,2 moles por 1,0 moles de compuesto(s) seleccionado(s) (a continuación en el presente documento, denominado compuesto (a-1)). En la sulfatación del componente (A), se usa un índice, una razón de sulfatación. La razón de sulfatación representa la razón de sulfatación del grupo hidroxilo en el componente (A). Por ejemplo, la razón de sulfatación de glicerol es de 3,0 como máximo. Cuando se sulfata un promedio de dos de tres grupos hidroxilo en glicerol, un promedio de uno de tres, y un promedio de 0,5 de tres, las razones de sulfatación son 2,0, 1,0 y 0,5, respectivamente. El compuesto (a) o (a') tiene preferiblemente una razón de sulfatación de 0,5 a 10, y más preferiblemente de 0,5 a 3,0. Cuando el componente (A) es uno o más compuestos seleccionados de componentes (A1) y (A2), el compuesto (a) o (a') tiene más preferiblemente una razón de sulfatación de 0,7 a 2,0, incluso más preferiblemente de 0,5 a 1,5 e incluso más preferiblemente de 0,9 a 1,2. Puede calcularse la razón de sulfatación a partir de cada número de moles de los componentes (A) y (B) usados en la reacción y la concentración de sulfato de sodio en el compuesto resultante (a) (el número de moles de sulfato de sodio que no han reaccionado con el componente (A)).

El compuesto (a) se obtiene preferiblemente haciendo reaccionar el componente (A) con el componente (B) en una cantidad promedio de 0,2 a 8,0 moles, más preferiblemente de 0,3 a 3,0 moles por 1,0 moles del componente (A). Como compuesto (a), se obtienen uno o más productos sulfatados de glicerol y aductos de glicerol-OE y aductos de glicerol-OP. Entre ellos, se prefieren particularmente los compuestos obtenidos sulfatando glicerol, un aducto de glicerol-OE o un aducto de glicerol-OP a de 0,5 a 3,0 moles, más preferiblemente de 0,7 a 2,0 moles e incluso más preferiblemente de 0,9 a 1,2 moles en promedio.

El compuesto (a) se obtiene haciendo reaccionar el componente (A) con el componente (B). La producción del compuesto (a) puede realizarse según métodos conocidos. Los ejemplos del componente (B) incluyen anhídrido sulfúrico tal como gas SO_3 y SO_3 líquido, ácido sulfúrico, ácido sulfúrico fumante, ácido clorosulfónico y complejo de anhídrido sulfúrico/base de Lewis. Se prefieren anhídrido sulfúrico tal como gas SO_3 y SO_3 líquido y ácido sulfúrico fumante. Los ejemplos de un método para la sulfatación incluyen procedimientos en fase líquida tales como usar una gran cantidad en exceso de ácido sulfúrico, usar ácido clorosulfónico y usar anhídrido sulfúrico y procedimientos mixtos de gas-líquido tales como usar anhídrido sulfúrico gaseoso diluido en un gas inerte (usando preferiblemente un reactor de sulfatación de tipo película fina). Desde el punto de vista de suprimir la generación de productos secundarios, se prefieren procedimientos mixtos de gas-líquido. Desde el punto de vista de menos cantidad de impurezas y buen potencial económico, se prefiere más un procedimiento mixto de gas-líquido que usa anhídrido sulfúrico gaseoso diluido en un gas inerte.

Para aumentar la solubilidad en agua, el compuesto (a) puede usarse en forma de sal. Los ejemplos de la sal incluyen sales monovalentes tales como una sal de sodio y una sal de potasio. El compuesto (a) que tiene solubilidad aumentada en agua puede proporcionar una disolución acuosa del mismo que es fácil de manipular.

El compuesto (a') es preferiblemente un éster de sulfato del componente (A) obtenido añadiendo un promedio de 0,3 a 3,0 moles de componente (B) por 1,0 moles del componente (A). Se prefieren particularmente uno o más ésteres en los que el componente (A) se selecciona de los componentes (A1) y (A2).

En la presente invención, el compuesto (a') es preferiblemente un éster de sulfato o ésteres de sulfato (a'-1) de uno

o más compuestos seleccionados de (A1) glicerol y (A2) aductos de glicerol-OE y aductos de glicerol-OP obtenidos haciendo reaccionar un promedio de 0,3 a 3,0 moles, más preferiblemente de 0,3 a 2,7 moles, incluso más preferiblemente de 0,3 a 2,1 moles e incluso más preferiblemente de 0,3 a 1,2 moles de componente (B) por 1,0 moles del/de los compuesto(s) (a continuación en el presente documento, denominado compuesto (a'-1)). La razón de sulfatación del compuesto (a' -1) es preferiblemente de 0,2 a 2,5, y más preferiblemente de 0,2 a 2,0. Cuando el componente (A) del compuesto (a'-1) es uno o más aductos seleccionados de (A2) aductos de glicerol-OE y aductos de glicerol-OP, el número de moles de adición promedio de OA es preferiblemente de 0,5 a 6 moles, y más preferiblemente de 0,5 a 3 moles.

Entre los productos sulfatados de glicerol, aductos de glicerol-OE y aductos de glicerol-OP, el compuesto (a') es preferiblemente un éster de sulfato de glicerol, un aducto de glicerol-OE o un aducto de glicerol-OP a un promedio de 0,5 a 3 moles, más preferiblemente de 0,7 a 2,0 moles, incluso más preferiblemente de 0,9 a 1,2 moles e incluso más preferiblemente 1,0 moles. Es decir, se prefieren triéster, diéster y monoéster de ácido sulfúrico de glicerol, aductos de glicerol-OE y aductos de glicerol-OP, y se prefieren más monoéster de ácido sulfúrico de glicerol, aductos de glicerol-OE y aductos de glicerol-OP.

El compuesto (a') se obtiene haciendo reaccionar el componente (A) con el componente (B). La producción del compuesto (a') puede realizarse según métodos conocidos. Los ejemplos del componente (B) incluyen anhídrido sulfúrico tal como gas SO_3 y SO_3 líquido, ácido sulfúrico, ácido sulfúrico fumante, ácido clorosulfónico y complejo de anhídrido sulfúrico/base de Lewis. Se prefieren anhídrido sulfúrico tal como gas SO_3 y SO_3 líquido y ácido sulfúrico fumante. Los ejemplo de un método para la sulfatación incluyen procedimientos en fase líquida tales como usar una gran cantidad en exceso de ácido sulfúrico, usar ácido clorosulfónico y usar anhídrido sulfúrico y procedimientos mixtos de gas-líquido tales como usar anhídrido sulfúrico gaseoso diluido en un gas inerte (usando preferiblemente un reactor de sulfatación de tipo película fina). Desde el punto de vista de suprimir la generación de productos secundarios, se prefieren procedimientos mixtos de gas-líquido. Desde el punto de vista de menos cantidad de impurezas y buen potencial económico, se prefiere más un procedimiento mixto de gas-líquido que usa anhídrido sulfúrico gaseoso diluido en un gas inerte.

El contenido en sólidos puede determinarse introduciendo aproximadamente 3 g del compuesto (a) o (a') (cuando está neutralizado, una disolución acuosa de un producto neutralizado) en un una cubeta de lámina de aluminio, pesándolo, y secándolo durante 2 horas a 105°C, pesándolo de nuevo y calculando la diferencia entre los pesos medidos antes y después del secado.

Desde el punto de vista de facilidad de manipulación, el compuesto (a) o (a') puede estar en forma de disolución acuosa. En este caso, la concentración del compuesto (a) es preferiblemente del 20 al 99% en peso, y más preferiblemente del 40 al 99% en peso.

Se piensa que el agente de refuerzo a corto plazo usado en la presente invención facilita la disolución de un componente de yeso en un cemento para facilitar la producción de monosulfato de aluminato (C3A) y simultáneamente facilita la producción y precipitación de hidróxido de calcio derivado de alita (C3S). Es decir, el agente de refuerzo a corto plazo facilita la hidratación tanto de C3A como de C3S que contribuyen a una resistencia al envejecimiento a corto plazo, dando como resultado una resistencia aumentada de manera eficaz en poco tiempo.

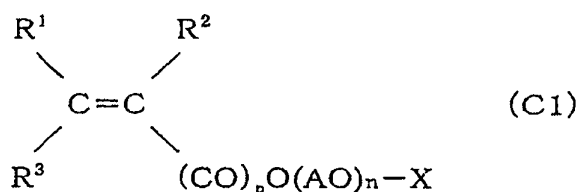
Por tanto, como compuesto (a) o (a'), se prefiere un compuesto que pueda formar un ion de calcio de una estructura bidentada a tetradentada con uno o más átomos de oxígeno seleccionados de átomos derivados de un grupo hidroxilo, éter, carboxilo y éster en una molécula.

<Composición de aditivo para composiciones hidráulicas>

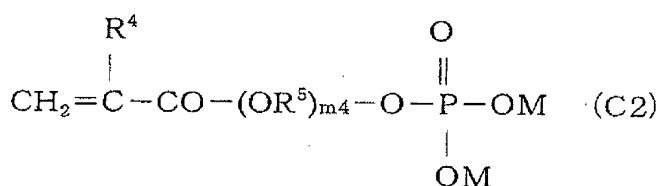
La presente invención se usa en forma de una composición de aditivo para composiciones hidráulicas, que contiene el compuesto (a) o (a') y un dispersante. Desde el punto de vista de aumentar la resistencia a corto plazo de una composición hidráulica curada, el dispersante es preferiblemente uno o más copolímeros seleccionados de polímeros de éster de fosfato del componente (C) y copolímeros del componente (D).

<Componente (C)>

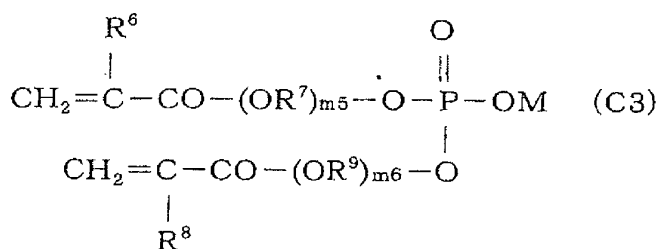
Desde el punto de vista de aumentar la resistencia a corto plazo de una composición hidráulica curada, la composición de aditivo para composiciones hidráulicas usada en la presente invención contiene un polímero de éster de fosfato (C) obtenido copolimerizando un monómero 1 representado por la siguiente fórmula (C1), un monómero 2 representado por la siguiente fórmula (C2) y un monómero 3 representado por la siguiente fórmula (C3) a pH 7 o inferior (a continuación en el presente documento, denominado componente (C)). Los ejemplos del componente (C) incluyen un compuesto descrito en el documento JP-A 2006-52381.



(en la que R^1 y R^2 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R^3 representa un átomo de hidrógeno o $-COO(OA)_nX$; OA representa un grupo oxialquileno u oxiestireno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; p es el número de 0 ó 1; n es el número de moles de adición promedio de OA y representa el número de 3 a 200; y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono).



(en la que R^4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R^5 representa un grupo alquileno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono; $m4$ representa el número de 1 a 30; y M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo (1/2 átomo).)



(en la que R^6 y R^8 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R^7 y R^9 representan cada uno independientemente un grupo alquileno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono; $m5$ y $m6$ representan cada uno independientemente el número de 1 a 30; y M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo (1/2 átomo).)

El componente (C) es un polímero de éster de fosfato obtenido sometiendo una mezcla de los monómeros 1, 2 y 3 a copolimerización a pH 7 o inferior.

[Monómero 1]

Para el monómero 1, en la fórmula (C1) R^3 es preferiblemente un átomo de hidrógeno. OA es preferiblemente un grupo oxialquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, y más preferiblemente incluye un grupo etileno (a continuación en el presente documento, denominado grupo OE). El porcentaje del grupo OE es preferiblemente no inferior al 70% en moles, más preferiblemente no inferior al 80% en moles, incluso más preferiblemente no inferior al 90% en moles. Incluso es más preferible que la totalidad del OA sea el grupo OE. X es preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, incluso más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, incluso más preferiblemente 1 ó 2 átomos de carbono e incluso más preferiblemente un grupo metilo. Los ejemplos específicos del monómero 1 incluyen metacrilatos ω -metoxipolioxialquileno y acrilatos de ω -metoxipolioxialquileno. Se prefieren más los metacrilatos de ω -metoxipolioxialquileno. Desde el punto de vista de los efectos de conferir dispersibilidad en una composición hidráulica y baja viscosidad a un polímero, en la fórmula (C1), n es de 3 a 200, y preferiblemente de 4 a 120. En unidades de OA repetidas con un número promedio de n, pueden presentarse diferentes OA en el modo de adición al azar o adición por bloques o en un modo mixto de los mismos. El OA puede incluir un grupo propileno distinto del grupo OE.

[Monómero 2]

El monómero 2 incluye éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico, éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)acrílico y fosfatos del ácido mono(met)acrilato de polialquilenglicol.

Entre estos compuestos, es preferible el éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico desde el punto de

vista de facilidad de producción y estabilidad de la calidad del producto.

[Monómero 3]

- 5 El monómero 3 incluye éster de fosfato de di-[ácido (2-hidroxietil)metacrílico] y éster de fosfato de di-[ácido (2-hidroxietil)acrílico]. Entre estos compuestos, es preferible el éster de fosfato de di-[ácido (2-hidroxietil)metacrílico] desde el punto de vista de facilidad de producción y estabilidad de la calidad del producto.

- 10 Ambos monómeros 2 y 3 pueden ser de sales de estos compuestos tales como sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio y alquilamonio.

Desde el punto de vista de la dispersibilidad, m_4 del monómero 2 y m_5 y m_6 del monómero 3 son cada uno preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10 y más preferiblemente de 1 a 5.

- 15 Puede usarse una mezcla de monómeros que contiene estos monómeros como monómeros 2 y 3. Es decir, pueden usarse productos comerciales que contienen un monoéster y un diéster. Los ejemplos del producto comercial incluyen Phosmer M, Phosmer PE, Phosmer P (Uni-Chemical Co., Ltd.), JAMP514, JAMP514P, JMP100 (Johoku Chemical Co., Ltd.), LIGHT-ESTER P-1M, LIGHT-ACRYLATE P-1A (Kyoisha Chemical Co., Ltd), MR200 (Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.), Kayamer (Nippon Kayaku Co., Ltd.) y fosfato de metacrilato de etilenglicol (Aldrich).

- 20 Un polímero de fosfato usado como componente (C) en la presente invención tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso (M_w) de 10.000 a 150.000, y tiene preferiblemente un M_w/M_n de 1,0 a 2,6. Tal como se usa en el presente documento, " M_n " se refiere al peso molecular promedio en número. Desde los puntos de vista de lograr los efectos de dispersión y los efectos de disminución de la viscosidad, M_w es preferiblemente no inferior a 10.000, más preferiblemente no inferior a 12.000, incluso más preferiblemente no inferior a 13.000, incluso más preferiblemente no inferior a 14.000 e incluso más preferiblemente no inferior al 15.000. Desde los puntos de vista de prevenir la reticulación que produce el aumento del peso molecular y la gelificación en cuanto a propiedades incluyendo los efectos sobre la dispersión y los efectos sobre la disminución de la viscosidad, M_w es preferiblemente de no más de 150.000, más preferiblemente no más de 130.000, incluso más preferiblemente no más de 120.000, incluso más preferiblemente no más de 110.000 e incluso más preferiblemente no más de 100.000. Desde ambos puntos de vista, M_w 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. El polímero tiene preferiblemente un M_w dentro del intervalo y un M_w/M_n de 1,0 a 2,6. El valor de M_w/M_n indica el grado de varianza (dispersión) de una distribución de peso molecular. Un M_w/M_n más próximo a 1 significa una distribución de peso molecular más próxima a ser monodispersa, y un M_w/M_n más alejado de 1 (mayor de 1) significa una distribución de peso molecular más amplia.

- 35 El polímero de fosfato usado en la presente invención que tiene un valor de M_w/M_n como el anterior tiene una característica notable ya que tiene una distribución de peso molecular muy estrecha aunque tiene una estructura ramificada debido a la estructura de diéster. Un polímero de fosfato de este tipo puede producirse adecuadamente mediante el método descrito más adelante.

- 40 Desde el punto de vista de garantizar una productividad práctica, la dispersibilidad, los efectos de disminución de la viscosidad y la versatilidad de los materiales y las temperaturas, el M_w/M_n del polímero de fosfato usado en la presente invención es no inferior a 1,0. Desde el punto de vista de equilibrar la dispersibilidad y los efectos de disminuir la viscosidad, el M_w/M_n es de no más de 2,6, preferiblemente no más de 2,4, más preferiblemente no más de 2,2, incluso más preferiblemente no más de 2,0 e incluso más preferiblemente no más de 1,8. Desde el punto de vista integrado, el M_w/M_n 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.

- 50 M_w y M_n del polímero de fosfato usado en la presente invención se miden según un método de cromatografía de permeación en gel (CPG) descrito en el documento JP-A 2006-52381. En esta memoria descriptiva, el M_w/M_n del polímero de fosfato usado en la presente invención se calcula basándose en un pico medido del polímero.

- 55 Se evitará que un polímero de fosfato que satisface la condición de M_w/M_n , tal como se describió anteriormente, se reticule con el monómero 3, que es un diéster, para tener una estructura ramificada adecuada y formar de ese modo una estructura que tiene grupos de adsorción densamente en una molécula. También se considera que, controlando el grado de dispersión de M_w/M_n en un intervalo predeterminado, el sistema se aproxima a un sistema en el que las moléculas que tienen el mismo tamaño se vuelven monodispersas, aumentando posiblemente por tanto la cantidad de las que se adsorban sobre un objeto para adsorción, tales como partículas de cemento. Se estima que satisfaciendo ambas condiciones, el polímero de fosfato permite un empaquetamiento denso del material deseado tal como partículas de cemento con el mismo, logrando eficazmente de ese modo tanto el efecto reductor de la viscosidad como la dispersibilidad.

- 65 Desde los puntos de vista de dispersibilidad (que disminuye la necesidad de añadirse) y los efectos de disminuir la viscosidad, en un patrón de un diagrama que muestra una distribución de peso molecular obtenida mediante el

método de CPG en las condiciones descritas anteriormente, un área de peso molecular no inferior a 100000 representa preferiblemente no más de 5% del área total del diagrama.

La medición de ^1H -RMN en las condiciones descritas más adelante indica que el polímero de fosfato según la presente invención tiene unidades estructurales derivadas respectivamente de los monómeros 1, 2 y 3, porque no se observan en el polímero los dobles enlaces presentados en los monómeros.

[Condición de ^1H -RMN]

Se disuelve el polímero en agua, se seca a una presión reducida, se disuelve en metanol pesado a una concentración del 3 al 4% en peso, y se mide mediante ^1H -RMN. Se mide la tasa residual de dobles enlace como un valor de integración de 5,5 a 6,2 ppm. Se realizó la medición de ^1H -RMN con un dispositivo de RMN Mercury 400 fabricado por Varian en condiciones de 42052 puntos de datos, 6410,3 Hz de intervalo de medición, 4,5 μs de ancho de pulso, 10 s de tiempo de espera de pulsos y 25,0°C de temperatura de medición.

Tal como se describió anteriormente, un polímero de fosfato que tiene el valor de Mw/Mn anterior incluye unidades estructurales derivadas de los monómeros 1, 2 y 3. Los monómeros 1, 2 y 3 se escinden en un enlace insaturado etilénico para producir polimerización por adición, lo que da como resultado que el polímero incluya unidades estructurales derivadas de los monómeros. La razón de unidades estructurales en el polímero depende de la razón de monómeros usada. Si sólo se usan los monómeros 1, 2 y 3 para la copolimerización, la razón molar de unidades estructurales tendrá bastante coincidencia con la razón molar de los monómeros usados.

<<Método para producir polímero de fosfato>>

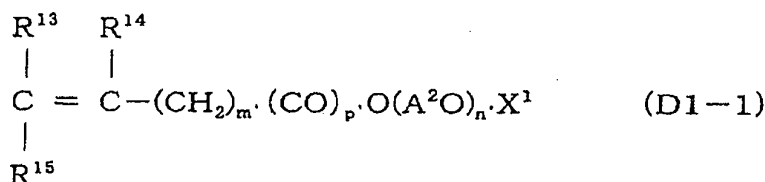
El componente (C) puede producirse mediante métodos conocidos, incluyendo un método descrito en el documento JP-A 2006-52381, por ejemplo.

En la presente invención, pueden usarse dos o más componentes (C) y tres o más componentes (C). El criterio para la selección de varios componentes (C) puede depender de la composición, de los materiales usados y de las propiedades de una composición hidráulica. Por ejemplo, una combinación que contiene un copolímero (C1a) de monómeros en el que el monómero 1 está representado por la fórmula (C1) representa del 1 al 55% en moles de los monómeros totales y se desea un copolímero (C1b) de monómeros en el que el monómero 1 representa más del 55% en moles de los monómeros totales. Cuando se selecciona adicionalmente un tercer copolímero además de (C1a) y (C1b), o se usan tres copolímeros en total, una combinación contiene preferiblemente dos (C1b), y más preferiblemente el copolímero (C1b) de monómeros en el que el monómero 1 representa más del 55% en moles y no más de 65% en moles de los monómeros totales (el segundo copolímero) y el otro copolímero (C1b) de monómeros en el que el monómero 1 representa más del 65% en moles de los monómeros totales (el tercer copolímero).

<Componente (D)>

Desde el punto de vista de mejorar la propiedad de refuerzo a corto plazo de una composición hidráulica curada, la composición de aditivo para composición hidráulica usada en la presente invención puede contener un copolímero específico como componente (D). Para el componente (D), pueden usarse ingredientes disponibles que contienen el componente (D) tal como un dispersante para composiciones hidráulicas.

El componente (D) es un copolímero que contiene unidades estructurales derivadas de un monómero (i) representado por la siguiente fórmula (D1-1) y derivadas de un monómero (ii) seleccionado de monómeros representados por las siguientes fórmulas (D1-2) y (D1-3).



(en la que

R^{13} y R^{14} representan cada uno un átomo de hidrógeno o $-\text{CH}_3$;

R^{15} representa un átomo de hidrógeno o $-\text{COO}(\text{OA})_n\text{X}$;

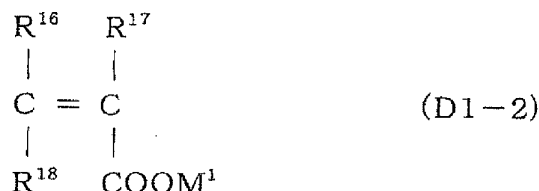
A^2 representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono;

X^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono;

m' representa el número de 0 a 2;

n' representa el número de 2 a 300; y

p' representa el número de 0 ó 1).

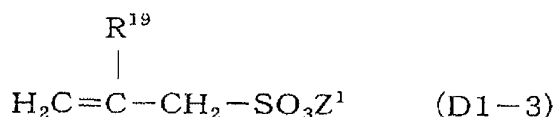


(en la que

R^{13} , R^{17} y R^{18} , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, $-CH_3$ o $(CH_2)_rCOOM^2$, donde $(CH_2)_rCOOM^2$ puede formar un anhídrido con $COOM^1$ u otro $(CH_2)_rCOOM^2$, y en este caso, M^1 y M^2 de los mismos no están presentes;

M^1 y M^2 representan cada uno un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo (1/2 átomos), un grupo amonio, un grupo alquilamonio o un grupo alquilamonio sustituido; y

r representa el número de 0 a 2).



(en la que

R^{19} representa un átomo de hidrógeno o $-CH_3$; y

Z^1 representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo (1/2 átomos), un grupo amonio, un grupo alquilamonio o un grupo alquilamonio sustituido.)

En la fórmula (D1-1), n' -alquilenglicol- A^2O pueden ser iguales o diferentes, y si son diferentes, pueden estar en un modo de adición al azar o en un modo de adición por bloques.

Considerando la eficacia de polimerización del polialquilenglicol, además el número de moles n' del mismo debe ser de no más de 300, y es preferiblemente de no más de 150, y más preferiblemente no más de 130. Desde el punto de vista de la dispersibilidad del cemento, n' es de 2 a 300 moles.

Los ejemplos específicos del monómero (i) usado preferiblemente incluyen productos (semi)esterificados con ácido (met)acrílico y ácido maleico y productos eterificados con alcoholes (met)alílicos de polialquilenglicoles terminados con un grupo alquilo inferior en un extremo tal como metoxipoli(etil)englicol, metoxipoli(propil)englicol y etoxipoli(etil)englicol, y aductos de óxido de etileno y aductos de óxido de propileno de ácido (met)acrílico, ácido maleico y alcoholes (met)alílicos. En la fórmula (D1-1), R^{15} es preferiblemente un átomo de hidrógeno, p' es preferiblemente 1 y m' es preferiblemente 0. El óxido de alquileo (el grupo A^2O en la fórmula (D1-1)) es preferiblemente un grupo oxietileno. El monómero (i) es preferiblemente un (met)acrilato de alcoxipoli(etil)englicol, y más preferiblemente de metoxipoli(etil)englicol.

Los ejemplos del monómero representado por la fórmula (D1-2) incluyen monómeros de ácido monocarboxílico insaturado tales como ácidos (met)acrílico y crotonico, monómeros de ácido dicarboxílico insaturado, ácidos itacónico y fumárico, y sales de los mismos tales como sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio y amina. Se prefieren el ácido (met)acrílico y sales de metales alcalinos del mismo.

Los ejemplos del monómero representado por la fórmula (D1-3) incluyen ácidos (met)alilsulfónico y sales de los mismos tales como sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio y amina.

Desde el punto de vista de controlar el peso molecular de un copolímero, para el monómero (ii), sólo se usa preferiblemente el monómero representado por la fórmula (D1-2).

En una mezcla de monómeros para construir el componente (D), la cantidad total de los monómeros (i) y (ii) es

preferiblemente no inferior al 50% en peso, más preferiblemente no inferior al 80% en peso e incluso más preferiblemente del 100% en peso. Los ejemplos de un monómero copolimerizable distinto de los monómeros (i) y (ii) incluyen acrilonitrilo, (met)acrilato de alquilo, (met)acrilamida y ácido estirenosulfónico.

5 El componente (D) puede producirse mediante métodos conocidos. Los ejemplos de los métodos incluyen polimerización en disolución en el documento JP-A 11-157897. En resumen, el método puede realizarse durante de 0,5 a 10 horas a de 50 a 100°C en agua o un alcohol inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en presencia de un iniciador de polimerización tal como persulfato de amonio y peróxido de hidrógeno, o añadiendo sulfito de sodio o mercaptoetanol.

10 El componente (D) tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso (cromatografía de permeación en gel/patrón: sistema de poliestirenosulfonato de sodio/agua) en el intervalo de 10000 a 100000, y más preferiblemente de 10000 a 80000.

15 Cuando se usa un dispersante para composiciones hidráulicas que contiene el componente (D), el dispersante contiene preferiblemente el componente (D) en una cantidad del 1 al 50% en peso, más preferiblemente del 10 al 40% en peso e incluso más preferiblemente del 20 al 30% en peso. Además, el dispersante se usa preferiblemente en una cantidad tal que la composición de aditivo para composiciones hidráulicas usada en la presente invención contiene el componente (D) en una cantidad del 1 al 50% en peso, más preferiblemente del 1 al 20% en peso, incluso más preferiblemente del 1 al 15% en peso e incluso más preferiblemente del 1 al 10% en peso. En general, las partes restantes del dispersante son agua, un agente desespumante y otros componentes.

25 En la composición de aditivo para composiciones hidráulicas usada en la presente invención, el contenido del compuesto (a) o (a') es preferiblemente del 5 al 95% en peso, más preferiblemente del 10 al 50% en peso, incluso más preferiblemente del 10 al 30% en peso, incluso más preferiblemente del 15 al 30% en peso e incluso más preferiblemente del 20 al 30% en peso. Desde el punto de vista de aumentar la resistencia al desmoldeo o mejorar la propiedad de refuerzo a corto plazo, el contenido es preferiblemente no inferior al 5% en peso. Desde el punto de vista de la uniformidad y la estabilidad de un producto, el contenido es preferiblemente de no más del 95% en peso.

30 En la composición de aditivo para composiciones hidráulicas usada en la presente invención, la cantidad del compuesto (a) o (a') añadida a 100 partes en peso de polvo hidráulico es preferiblemente de 0,01 a 10 partes en peso. Dicho de otro modo, la composición de aditivo para composiciones hidráulicas de la presente invención se usa preferiblemente en una cantidad tal que la razón del compuesto (a) o (a') es de 0,01 a 5 partes en peso, más preferiblemente de 0,05 a 3 partes en peso y más preferiblemente de 0,1 a 2 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de polvo hidráulico.

35 En la composición de aditivo para composiciones hidráulicas usada en la presente invención, el contenido del componente (C) es preferiblemente del 1 al 50% en peso, más preferiblemente del 1 al 20% en peso, incluso más preferiblemente del 1 al 15% en peso e incluso más preferiblemente del 1 al 10% en peso.

40 Desde el punto de vista de la fluidez de un hormigón, la composición de aditivo para composiciones hidráulicas usada en la presente invención se usa preferiblemente en una cantidad tal que la razón del componente (C) es de 0,01 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 a 5 partes en peso e incluso más preferiblemente de 0,2 a 1 parte en peso con respecto a 100 partes en peso de polvo hidráulico.

45 Desde el punto de vista de la resistencia a corto plazo, en la composición de aditivo para composiciones hidráulicas usada en la presente invención, la razón en peso de la cantidad total del compuesto (a) o (a') con respecto a la cantidad total del componente (C) es, representada por $(C) / ((a) \text{ o } (a'))$, preferiblemente de 5/95 a 96/4, más preferiblemente de 5/95 a 65/35, incluso más preferiblemente de 5/95 a 50/50, incluso más preferiblemente de 5/95 a 30/70 e incluso más preferiblemente de 5/95 a 20/80.

50 Desde el punto de vista de facilitar la manipulación de un producto, en la composición de aditivo para composiciones hidráulicas usada en la presente invención, el contenido total del compuesto (a) o (a') y el componente (C) es preferiblemente del 10 al 100% en peso, más preferiblemente del 10 al 60% en peso e incluso más preferiblemente del 20 al 40% en peso de la composición de aditivo.

55 Desde el punto de vista de la resistencia a corto plazo, la composición de aditivo para composición hidráulica usada en la presente invención se usa preferiblemente en una cantidad tal que la razón de la cantidad total del compuesto (a) o (a') y el componente (C) es preferiblemente de 0,1 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 0,2 a 5 partes en peso e incluso más preferiblemente de 0,2 a 1 parte en peso con respecto a 100 partes en peso de polvo hidráulico.

60 Desde el punto de vista de aumentar la fluidez de un hormigón, la composición de aditivo para composiciones hidráulicas usada en la presente invención que contiene el componente (D) se usa en una cantidad tal que el componente (D) es preferiblemente de 0,01 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 a 5 partes en peso e incluso más preferiblemente de 0,2 a 1 parte en peso con respecto a 100 partes en peso de polvo hidráulico.

65

Desde el punto de vista de la resistencia a corto plazo, en la composición de aditivo para composiciones hidráulicas usada en la presente invención, la razón en peso de la cantidad total del compuesto (a) o (a') con respecto a la cantidad total del componente (D) es, representada por $(D) / ((a) \text{ o } (a'))$, preferiblemente de 5/95 a 96/4, más preferiblemente de 5/95 a 65/35, incluso más preferiblemente de 5/95 a 50/50, incluso más preferiblemente de 5/95 a 30/70 e incluso más preferiblemente de 5/95 a 20/80.

Desde el punto de vista de facilitar la manipulación de un producto, en la composición de aditivo para composiciones hidráulicas usada en la presente invención, el contenido total del compuesto (a) o (a') y el componente (D) es preferiblemente del 10 al 100% en peso, más preferiblemente del 10 al 60% en peso e incluso más preferiblemente del 20 al 40% en peso de la composición de aditivo.

Desde el punto de vista de la resistencia a corto plazo, la composición de aditivo para composiciones hidráulicas usada en la presente invención se usa preferiblemente en una cantidad tal que la razón de la cantidad total del compuesto (a) o (a') y el componente (D) es preferiblemente de 0,1 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 0,2 a 5 partes en peso e incluso más preferiblemente de 0,2 a 1 parte en peso con respecto a 100 partes en peso de polvo hidráulico.

Desde los puntos de vista de la resistencia a corto plazo, baja viscosidad y aumento de la fluidez de un hormigón, en la composición de aditivo para composiciones hidráulicas usada en la presente invención, que contiene los componentes (C) y (D), el contenido total de los componentes (C) y (D) en la composición de aditivo es preferiblemente del 1 al 50% en peso, más preferiblemente del 1 al 20% en peso, incluso más preferiblemente del 1 al 15% en peso e incluso más preferiblemente del 1 al 10% en peso. En este caso, la razón en peso del componente (C) con respecto al componente (D) es, representada por $(D)/(C)$, preferiblemente de 1/100 a 80/100. En este intervalo de la razón en peso, el límite superior para el componente (D) es preferiblemente $(D)/(C) = 65/100$, más preferiblemente 40/100 e incluso más preferiblemente 30/100. El límite inferior para (D) es preferiblemente $(D) / (C) = 3/100$, más preferiblemente 10/100, incluso más preferiblemente 20/100.

Desde el punto de vista de la resistencia a corto plazo, en la composición de aditivo para composiciones hidráulicas usada en la presente invención, la razón en peso de la cantidad total del compuesto (a) o (a') con respecto a la cantidad total de los componentes (C) y (D) es, representada por $((C)+(D))/((a) \text{ o } (a'))$, preferiblemente de 5/95 a 96/4, más preferiblemente de 5/95 a 65/35, incluso más preferiblemente de 5/95 a 50/50, incluso más preferiblemente de 5/95 a 30/70 e incluso más preferiblemente de 5/95 a 20/80.

La composición de aditivo para composiciones hidráulicas puede usarse en cualquier polvo hidráulico inorgánico que se cura mediante hidratación, incluyendo diversos cementos. La composición de aditivo para composiciones hidráulicas usada en la presente invención puede estar en forma de polvo o de líquido. En los casos de la forma de líquido, desde los puntos de vista de la trabajabilidad y la baja carga medioambiental, la composición de aditivo contiene preferiblemente agua como disolvente o medio dispersante (por ejemplo, disolución acuosa).

Los ejemplos del cemento incluyen cemento Portland común, cemento Portland de resistencia a corto plazo, cemento Portland de ultra-resistencia a corto plazo y ecocemento (por ejemplo, norma JIS R5214). Los ejemplos de polvo hidráulico distinto del cemento incluyen escoria de alto horno, cenizas volantes, humo de sílice y micropulvillo de caliza no hidráulico. También pueden usarse mezclas de cemento tales como un cemento de humo de sílice y un cemento de escoria de alto horno.

La composición de aditivo para composiciones hidráulicas usada en la presente invención puede contener además otros aditivos. Los ejemplos del aditivo incluyen agentes AE tales como jabones de resina, ácidos grasos saturados e insaturados, hidroxistearato de sodio, laurilsulfato, ácidos alquilbencenosulfónicos (sales), alcanosulfonato, polioxialquilenalquil (fenil) éter, ésteres de sulfato de polioxialquilenalquil (fenil) éter (sales), ésteres de fosfato de polioxialquilenalquil (fenil) éter (sales), materiales proteicos, ácidos alquenilsuccínicos y sulfonato de α -olefina; retardadores incluyendo, por ejemplo, ácidos oxicarboxílicos tales como ácido glucónico, ácido glucoheptónico, ácido arabónico, ácido málico o ácido cítrico, azúcares tales como dextrinas, monosacáridos, oligosacáridos o polisacáridos y alcoholes de azúcar; agentes incorporadores de aire; espesantes; arena de sílice; agentes reductores de agua AE; agentes de refuerzo a corto plazo o aceleradores incluyendo, por ejemplo, sales de calcio solubles tales como cloruro de calcio, nitrito de calcio, nitrato de calcio, bromuro de calcio o yoduro de calcio), cloruros tales como cloruro de hierro o cloruro de magnesio, sulfatos, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, carbonatos, tiosulfatos, ácido fórmico (sales) y alcanolaminas; agente espumante; agentes impermeabilizantes tales como ácidos de resina (sales), ésteres de ácidos grasos, aceite y grasa, siliconas, parafinas, asfaltos y ceras; escoria de alto horno; agentes fluidificantes; agentes desespumantes tales como agentes desespumantes a base de dimetilpolisiloxano, a base de ésteres de ácidos grasos de polialquilenglicol, a base de aceites minerales, a base de aceite y grasa, a base de oxialquilenol, a base de alcohol y a base de amida; agentes antiespumantes; cenizas volantes; agentes reductores de agua de alto rendimiento tales como condensados de ácido sulfónico de melamina-formalina y ácidos aminosulfónicos; humo de sílice; agentes anti-oxidación tales como nitritos, fosfatos y óxido de zinc; polímeros solubles en agua tales como un tipo de celulosa, por ejemplo, metilcelulosa e hidroxietilcelulosa, producto de tipo natural, por ejemplo, β -1,3-glucano y goma xantana y de tipo sintético, por ejemplo, amida de

poli(ácido acrílico), polietilenglicol y aductos de OE de alcohol oleílico o productos de reacción de estos aductos de OE y diepóxido de vinilciclohexeno; y emulsiones de polímeros tales como (met)acrilatos de alquilo. Estos componentes pueden combinarse en un dispersante para una composición hidráulica.

La composición de aditivo para composiciones hidráulicas de la presente invención es útil en cualquier tipo de hormigón, incluyendo el hormigón premezclado, hormigón de compactación por vibración, hormigón autonivelante, hormigón refractario, hormigón para enlucido, hormigón para lechada de yeso, hormigón ligero o pesado, hormigón AE, hormigón para reparación, hormigón preenvasado, hormigón colocado por el sistema tremie, hormigón para la mejora de suelos, hormigón para mortero y hormigón para climas fríos.

<Composición hidráulica>

La presente invención proporciona una composición hidráulica que contiene el agente de refuerzo a corto plazo para composiciones hidráulicas o la composición de aditivo para composiciones hidráulicas de la presente invención, un polvo hidráulico y agua.

La composición hidráulica de la presente invención es una pasta, mortero u hormigón, que contiene agua y un polvo hidráulico (cemento). Puede contener además un árido. Los ejemplos del árido incluyen áridos finos y áridos gruesos. Áridos finos preferidos son arena de cantera, arena de tierra, arena de río y arena triturada. Áridos gruesos preferidos son grava de cantera, grava de tierra, grava de río y piedra triturada. Para algunas aplicaciones pueden usarse áridos de peso ligero. Los términos de áridos se basan en "Concuriito Souran (Concrete A to Z)," (10 de junio de 1998, Gijutsu Shoin).

La composición hidráulica tiene preferiblemente una razón de agua/polvo hidráulico (la razón de agua con respecto al polvo hidráulico en porcentaje en peso (% en peso) en suspensión, generalmente abreviado W/P, y también W/C en los casos en los que el polvo es cemento) de no más del 65% en peso, más preferiblemente no más del 60% en peso, incluso más preferiblemente no más del 55% en peso e incluso más preferiblemente no más del 50% en peso. La razón también es preferiblemente no inferior al 20% en peso, y más preferiblemente no inferior al 30% en peso. Por consiguiente, el intervalo de W/P es preferiblemente del 20 al 65% en peso, más preferiblemente del 20 al 60% en peso, incluso más preferiblemente del 30 al 55% en peso e incluso más preferiblemente del 30 al 50% en peso.

La composición hidráulica de la presente invención puede contener además un dispersante según sea necesario. Los ejemplos del dispersante incluyen los componentes (C) y (D) y dispersantes conocidos. En la presente invención, se prefiere un uso en combinación de los componentes (C) y (D).

Una combinación preferida de los componentes (C) y (D) puede ser igual a una realización preferida para la composición de aditivo para composiciones hidráulicas. Por tanto, la presente invención proporciona un método para producir una composición hidráulica combinando la composición de aditivo para composiciones hidráulicas de la presente invención y agua con un polvo hidráulico y un árido.

Según la presente invención, también puede proporcionarse un producto de hormigón curando una composición hidráulica que contiene el aditivo para composiciones hidráulicas de la presente invención, un polvo hidráulico, agua, y si es necesario, un árido y/o un dispersante. La presente invención es particularmente útil para la producción de un producto de hormigón llenando una composición hidráulica en un molde y curándola, porque la presente invención logra resistencia a corto plazo para acortar el tiempo de desmoldeo. La composición hidráulica que contiene el aditivo de la presente invención puede proporcionar un producto de hormigón sin requerir energía para facilitar el curado tal como calentamiento con vapor para aumentar la productividad del producto de hormigón. Por tanto, la composición hidráulica es muy buena para el medio ambiente. Los ejemplos del producto de hormigón proporcionado usando un molde incluyen productos de ingeniería civil tales como bloques para revestimiento, alcantarillas de cajón, segmentos usados en trabajo en túneles y vigas de estribos de puentes y elementos de construcción usados en muros cortina, postes, largueros, paneles de suelo, y similares.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos demuestran la presente invención. Se pretende que los ejemplos ilustren la presente invención y no limiten la presente invención.

<Componentes de éster de sulfato>

(1) Compuesto (a)

Ejemplo de preparación 1 [preparación de glicerol sulfatado (a-01)]

Se usó un reactor de sulfatación de tipo película fina (diámetro interno: 14 mmφ, longitud: 4 m) para sulfatar glicerol en condiciones de una concentración de SO₃ de aproximadamente el 1% en volumen (diluido con el aire seco), una razón molar de reacción (SO₃/glicerol) de 0,89 y una temperatura de 47 a 68°C. Se usó un gas SO₃ como agente de

sulfatación. Se añadieron 268,7 g del producto sulfatado (índice de acidez: 290,3 mg KOH/g) a 713,3 g de disolución acuosa de hidróxido de sodio al 8,5% en peso. Se ajustó el pH de la disolución acuosa resultante para dar una disolución acuosa de un glicerol sulfatado (a-01). El pH de la disolución acuosa era de 8,7, el contenido en materia volátil era del 65,3% en peso y en sulfato de sodio era del 0,5% en peso. La espectroscopia de absorción en el infrarrojo para materia no volátil mostró una absorción asociada con un enlace de éster de sulfato a 1213 cm^{-1} . Se determinó la composición de (a-01) a partir de la razón de valores de integración de picos de un espectro de resonancia magnética nuclear de protones tal como sigue: glicerol: 18,5%, 1-monosulfato de glicerol: 44,6%, 2-monosulfato de glicerol: 7,5%, 1,2-disulfato de glicerol: 8,8%, 1,3-disulfato de glicerol: 17%, 1,2,3-trisulfato de glicerol: 3,5% (% en peso).

En los ejemplos, se preparó un gas SO_3 según las siguientes operaciones. Se calentó azufre hasta la fusión, se mezcló con el aire seco sin humedad y se quemó para dar dióxido de azufre (SO_2). Se mezcló el dióxido de azufre resultante con el aire seco, se hizo pasar a través de un tubo lleno de un catalizador oxidante (óxido de vanadio) para producir un gas SO_3 a una concentración de aproximadamente el 5% en volumen. Al gas SO_3 se le añadió el aire seco para producir un gas SO_3 a una concentración de aproximadamente el 1% en volumen.

Ejemplo de preparación 2 [preparación de glicerol sulfatado (a-02)]

Se preparó una disolución acuosa de un glicerol sulfatado (a-02) mediante el mismo método que el del ejemplo de preparación 1, excepto porque la razón molar de reacción era ($\text{SO}_3/\text{glicerol}$) = 1,15 (índice de acidez de producto sulfatado: 374,5 mg KOH/g) y la temperatura era de 49 a 61°C . El pH de la disolución acuosa era de 9,7, el contenido en materia volátil era del 66,9% en peso y en sulfato de sodio era del 3,3% en peso. La espectroscopia de absorción en el infrarrojo para materia no volátil mostró una absorción asociada con un enlace de éster de sulfato a 1213 cm^{-1} . Se determinó la composición de (a-02) a partir de la razón de valores de integración de picos de un espectro de resonancia magnética nuclear de protones tal como sigue: glicerol: 9,4%, 1-monosulfato de glicerol: 32,9%, 2-monosulfato de glicerol: 7,4%, 1,2-disulfato de glicerol: 18,9%, 1,3-disulfato de glicerol: 20,6%, 1,2,3-trisulfato de glicerol: 10,7% (% en peso).

Ejemplo de preparación 3 [preparación de glicerol sulfatado (a-03)]

A 794,5 g de N,N-dimetilformamida (DMF) se le añadieron 87,0 g (1,09 moles) de SO_3 líquido gota a gota con agitación durante una hora a 0°C . A esto se le añadieron 100,0 g (1,09 moles) de glicerol gota a gota durante 30 minutos. Entonces, se calentó la mezcla hasta 10°C y se agitó durante una hora. A la mezcla se le vertieron 200,0 g de agua sometida a intercambio iónico y se neutralizó con 142,7 g (1,14 moles) de disolución acuosa de hidróxido de sodio al 32% en peso. Se retiró la N,N-dimetilformamida (DMF) con un evaporador rotatorio. A esto se le añadió agua sometida a intercambio iónico adicional para dar 881,3 g de disolución acuosa de glicerol sulfatado (a-03). El pH de la disolución acuosa era de 11,1, el contenido en materia volátil (105°C , 2 horas) era del 73,6% en peso y en sulfato de sodio era del 0,3% en peso. La espectroscopia de absorción en el infrarrojo para materia no volátil mostró una absorción asociada con un enlace de éster de sulfato a 1217 cm^{-1} . Se determinó la composición de (a-03) a partir de la razón de valores de integración de picos de un espectro de resonancia magnética nuclear de protones tal como sigue: glicerol: 32,4% y 1,2,3-trisulfato de glicerol: 67,6% (% en peso).

Ejemplo de preparación 4 [preparación de glicerol sulfatado (a-04)]

Se preparó una disolución acuosa de un glicerol sulfatado (a-04) mediante el mismo método que el del ejemplo de preparación 3, excepto porque se usaron 96,7 g (1,21 moles) de SO_3 líquido, 873,9 g de N,N-dimetilformamida (DMF) y 55,0 g (0,60 moles) de glicerol. El pH de la disolución acuosa era de 11,0, el contenido en materia volátil era del 78,7% en peso y en sulfato de sodio era del 0,6% en peso. La espectroscopia de absorción en el infrarrojo para materia no volátil mostró una absorción asociada con un enlace de éster de sulfato a 1217 cm^{-1} . Se determinó la composición de (a-04) a partir de la razón de valores de integración de picos de un espectro de resonancia magnética nuclear de protones tal como sigue: glicerol: 8,3%, 1-monosulfato de glicerol: 5,7%, 2-monosulfato de glicerol: 2,1%, 1,2-disulfato de glicerol: 3,1%, 1,3-disulfato de glicerol: 7,3%, 1,2,3-trisulfato de glicerol: 73,4% (% en peso).

Ejemplo de preparación 5 [preparación de aducto de glicerol sulfatado-OE (número de moles de adición promedio 3) (a-05)]

(1) Aducto de glicerol-OE (número de moles de adición promedio 3)

En un autoclave de 2 l equipado con un agitador, se agitaron 230,3 g de glicerol y 1,4 g de KOH a aproximadamente 600 rpm. Se reemplazó el interior del sistema con nitrógeno y se calentó hasta 155°C . A esta mezcla de reacción se le añadieron 330,3 g de óxido de etileno (a continuación en el presente documento, denominado OE), cantidad que correspondía a 3 moles de OE por mol de glicerol, en condiciones de una presión de 0,1 a 0,3 MPa (presión manométrica) y una temperatura de 155°C . Tras estabilizarse la presión que se había disminuido tras la introducción del OE (el final de la reacción), se enfrió el sistema hasta 80°C para dar un aducto de glicerol-OE (número de moles de adición promedio 3) (índice de grupos hidroxilo: 739,3 mg KOH/g). En este ejemplo de preparación, la distribución

de OE fue tal como sigue: glicerol sin reaccionar (OE=0 moles): 2,9%, OE=1 mol: 11,3%, OE=2 moles: 22,4%, OE=3 moles: 26,1%, OE=4 moles: 19,7%, OE=5 moles: 10,7%, OE=6 moles: 4,6%, OE=7 moles: 1,7%, OE=8 moles: 0,5%, OE=9 moles: 0,2% (% en peso).

5 (2) Aducto de glicerol sulfatado-OE (número de moles de adición promedio 3) (a-05)

Se preparó una disolución acuosa de aducto de glicerol sulfatado-OE (número de moles de adición promedio 3) (a-05) a partir del aducto de glicerol-OE (número de moles de adición promedio 3) obtenido en (1) mediante el mismo método que el del ejemplo de preparación 1, excepto porque la razón molar de reacción era (SO₃/glicerol)=1,0 (índice de acidez de producto sulfatado: 188,7 mg KOH/g) y la temperatura era de 42 a 56°C. El pH de la disolución acuosa era de 11,1, el contenido en materia volátil era del 70,0% en peso y en sulfato de sodio era del 0,1% en peso. La espectroscopia de absorción en el infrarrojo para materia no volátil mostró una absorción asociada con un enlace de éster de sulfato a 1215 cm⁻¹.

15 Ejemplo de preparación 6 [preparación de aducto de glicerol sulfatado-OE (número de moles de adición promedio 1) (a-06)]

(1) Aducto de glicerol-OE (número de moles de adición promedio 1)

20 Se preparó de manera similar un aducto de glicerol-OE (número de moles de adición promedio 1) añadiendo OE a glicerol según el método del ejemplo de preparación 5(1). En este ejemplo de preparación, la distribución de OE fue tal como sigue: glicerol sin reaccionar (OE=0 moles): 36,1%, OE=1 mol: 37,0%, OE=2 moles: 19,1%, OE=3 moles: 6,1%, OE=4 moles: 1,3%, OE=5 moles: 0,2% (% en peso).

25 (2) Aducto de glicerol sulfatado-OE (número de moles de adición promedio 1) (a-06)

Se preparó una disolución acuosa de aducto de glicerol sulfatado-OE (número de moles de adición promedio 1) (a-06) a partir del aducto de glicerol-OE (número de moles de adición promedio 1) obtenido en (1) mediante el mismo método que el del ejemplo de preparación 1, excepto porque la razón molar de reacción era (SO₃/glicerol) = 0,9 (índice de acidez de producto sulfatado: 231,4 mg KOH/g) y la temperatura era de 49 a 68°C. El pH de la disolución acuosa era de 8,2, el contenido en materia volátil era del 65,9% en peso y en sulfato de sodio era del 0,6% en peso. La espectroscopia de absorción en el infrarrojo para materia no volátil mostró una absorción asociada con un enlace de éster de sulfato a 1213 cm⁻¹.

35 <Componente de un dispersante>

(2) Componente (C)

Para el componente (C), se usaron los copolímeros C-1 y C-2 obtenidos en los ejemplos de preparación C-1 y C-2 a continuación.

[Ejemplo de preparación C-1] (preparación de copolímero C-1)

En un reactor de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador, se agitaron 395 g de agua. Se reemplazó el interior del reactor con nitrógeno con agitación y se calentó el agua hasta 80°C bajo una atmósfera de nitrógeno. A esto se le añadieron una disolución mixta de 261 g de monometacrilato de ω-metoxipolietilenglicol (número de moles de adición de óxido de etileno: 23, NK ester M230G, Shin-Nakamura Chemical Corporation), 67,3 g de Phosmer M (mezcla de éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico y éster de fosfato del ácido di(2-hidroxietil)metacrílico, Uni-chemical Co., Ltd.) y 4,3 g de ácido mercaptopropiónico en 141 g de agua y una disolución de 8,0 g de persulfato de amonio en 45 g de agua cada uno gota a gota durante 1,5 horas. Se envejeció la mezcla durante 1 hora. Entonces, a esto se le añadió adicionalmente una disolución de 1,8 g de persulfato de amonio en 10 g de agua gota a gota durante 30 minutos y se envejeció durante 1,5 horas adicionales. Durante la serie de operaciones, se mantuvo el sistema de reacción a 80°C. Se enfrió la mezcla envejecida hasta 40°C o menos y se neutralizó con 66 g de disolución de hidróxido de sodio al 30% para dar un copolímero C-1 que tenía un peso molecular de 37000. Se ajustó el producto para que tuviera un contenido en sólidos del 20% con agua sometida a intercambio iónico.

[Ejemplo de preparación C-2] (preparación de copolímero C-2)

En un reactor de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador, se agitaron 355 g de agua. Se reemplazó el interior del reactor con nitrógeno con agitación y se calentó el agua hasta 80°C bajo una atmósfera de nitrógeno. A esto se le añadieron una disolución mixta de 509 g de monometacrilato de ω-metoxipolietilenglicol al 60% en peso (número de moles de adición de óxido de etileno: 120, pureza del éster: 97% en agua), 35,6 g de Phosmer M (mezcla de éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico y éster de fosfato del ácido di(2-hidroxietil)metacrílico, Uni-chemical Co., Ltd.) y 2,0 g de ácido mercaptopropiónico y una disolución de 2,9 g de persulfato de amonio en 45 g de agua cada uno gota a gota durante 1,5 horas. Se envejeció la mezcla durante 1

hora. Entonces, a esto se le añadió adicionalmente una disolución de 0,6 g de persulfato de amonio en 15 g de agua gota a gota durante 30 minutos y se envejeció durante 1,5 horas adicionales. Durante la serie de operaciones, se mantuvo el sistema de reacción a 80°C. Se enfrió la mezcla envejecida hasta 40°C o menos y se neutralizó con 35,0 g de disolución de hidróxido de sodio al 30% para dar un copolímero C-2 que tenía un peso molecular de 48000. Se ajustó el producto para que tuviera un contenido en sólidos del 20% con agua sometida a intercambio iónico.

(3) Componente (D)

- 10 Para el componente (D), se usaron los copolímeros D-1 a D-5 obtenidos en los ejemplos de preparación D-1 a D-5 a continuación.

[Ejemplo de preparación D-1] (preparación de copolímero D-1)

- 15 En un reactor de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador, se agitaron 141 g de agua. Se reemplazó el interior del reactor con nitrógeno con agitación y se calentó el agua hasta 80°C bajo una atmósfera de nitrógeno. A esto se le añadieron una disolución mixta de 300 g de disolución acuosa al 60% en peso de monometacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol) (número de moles de adición promedio de óxido de etileno: 120, pureza del éster: 100%), 25,9 g de ácido metacrílico (reactivo, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 1,96 g de ácido mercaptopropiónico y una disolución de 3,82 g de persulfato de amonio en 45 g de agua cada uno gota a gota durante 1,5 horas. Se envejeció la mezcla durante 1 hora. Entonces, a esto se le añadió adicionalmente una disolución de 1,53 g de persulfato de amonio en 15 g de agua gota a gota durante 30 minutos y se envejeció durante 1,5 horas adicionales. Durante la serie de operaciones, se mantuvo el sistema de reacción a 80°C. Se enfrió la mezcla envejecida hasta 40°C o menos y se neutralizó con 19,4 g de disolución de hidróxido de sodio al 48% para dar un copolímero D-1 que tenía un peso molecular promedio en peso de 70000. Se ajustó el producto para que tuviera un contenido en sólidos del 20% con agua sometida a intercambio iónico.

[Ejemplo de preparación D-2] (preparación de copolímero D-2)

- 30 En un reactor de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador, se agitaron 333 g de agua. Se reemplazó el interior del reactor con nitrógeno con agitación y se calentó el agua hasta 80°C bajo una atmósfera de nitrógeno. A esto se le añadieron una disolución mixta de 300 g de monometacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol) (número de moles de adición promedio de óxido de etileno: 23, NK ester M230G, Shin-Nakamura Chemical Corporation), 69,7 g de ácido metacrílico (reactivo, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 6,3 g de ácido mercaptopropiónico en 200 g de agua y una disolución de 12,3 g de persulfato de amonio en 45 g de agua cada uno gota a gota durante 1,5 horas. Se envejeció la mezcla durante 1 hora. Entonces, a esto se le añadió adicionalmente una disolución de 4,9 g de persulfato de amonio en 15 g de agua gota a gota durante 30 minutos y se envejeció durante 1,5 horas adicionales. Durante la serie de operaciones, se mantuvo el sistema de reacción a 80°C. Se enfrió la mezcla envejecida hasta 40°C o menos y se neutralizó con 50,2 g de disolución de hidróxido de sodio al 48% para dar un copolímero D-2 que tenía un peso molecular promedio en peso de 43000. Se ajustó el producto para que tuviera un contenido en sólidos del 20% con agua sometida a intercambio iónico.

[Ejemplo de preparación D-3] (preparación de copolímero D-3)

- 45 En un reactor de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador, se agitaron 145 g de agua. Se reemplazó el interior del reactor con nitrógeno con agitación y se calentó el agua hasta 80°C bajo una atmósfera de nitrógeno. A esto se le añadieron una disolución mixta de 230 g de disolución al 70% de monoacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol) (número de moles de adición promedio de óxido de etileno: 23, NK ester AM230G, Shin-Nakamura Chemical Corporation) y 32,1 g de ácido metacrílico (reactivo, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., pureza: 99%), una disolución de 1,44 g de ácido mercaptopropiónico en 28,6 g de agua y una disolución de 1,34 g de persulfato de amonio en 13,4 g de agua cada uno gota a gota durante 1,5 horas. A esto se le añadió adicionalmente una disolución de 0,67 g de persulfato de amonio en 6,7 g de agua gota a gota durante 30 minutos y se envejeció durante una hora. Durante la serie de operaciones, se mantuvo el sistema de reacción a 80°C. Se enfrió la mezcla envejecida hasta 40°C o menos y se neutralizó con 53 g de disolución de hidróxido de sodio al 40% para dar un copolímero D-3 que tenía un peso molecular promedio en peso de 43000. Se ajustó el producto para que tuviera un contenido en sólidos del 20% con agua sometida a intercambio iónico.

[Ejemplo de preparación D-4] (preparación de copolímero D-4)

- 60 En un reactor de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador, se agitaron 225 g de agua y 300 g de alil éter de polioxi(etileno) (número de moles de adición promedio de óxido de etileno: 30). Se reemplazó el interior del reactor con nitrógeno con agitación y se calentó la mezcla hasta 80°C bajo una atmósfera de nitrógeno. A esto se le añadieron una disolución mixta de 47,4 g de ácido maleico (reactivo, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., pureza: 99%) y 3,7 g de ácido mercaptopropiónico en 137 g de agua y una disolución de 7,1 g de persulfato de amonio en 90 g de agua cada uno gota a gota durante 2,5 horas. Se envejeció la mezcla durante 2 horas. A esto se le añadió adicionalmente una disolución de 2,8 g de persulfato de amonio en 45 g de agua gota a gota durante 60 minutos y

se envejeció durante 2 horas adicionales. Durante la serie de operaciones, se mantuvo el sistema de reacción a 80°C. Se enfrió la mezcla envejecida hasta 40°C o menos y se neutralizó con 26,6 g de disolución de hidróxido de sodio al 48% para dar un copolímero D-4 que tenía un peso molecular promedio en peso de 31000. Se ajustó el producto para que tuviera un contenido en sólidos del 20% con agua sometida a intercambio iónico.

[Ejemplo de preparación D-5] (preparación de copolímero D-5)

En un reactor de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador, se calentaron 406 g de disolución acuosa de alil éter de polioxietileno (número de moles de adición promedio de óxido de etileno: 100) al 65% hasta 65°C. A esto se le añadieron 20,1 g de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 2% gota a gota. Entonces, a esto se le añadieron 38,4 g de ácido acrílico gota a gota durante 3,0 horas y simultáneamente una disolución de monómeros mixta de 1,26 g de ácido 3-mercaptopropiónico (Sigma-Aldrich Japón K. K., reactivo) y 0,52 g de ácido L-ascórbico en 33,8 g de agua sometida a intercambio iónico gota a gota durante 3,5 horas. Entonces, se mantuvo la mezcla a 65°C durante una hora para completar la reacción y se neutralizó con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 20% para dar un copolímero D-5 que tenía un peso molecular promedio en peso de 60000. Se ajustó el producto para que tuviera un contenido en sólidos del 20% con agua sometida a intercambio iónico.

<Preparación y evaluación de mortero>

(1) Preparación de mortero

En un mezclador de mortero (un agitador de mezclado versátil, modelo: SDM-03-γ, Dalton Corporation), se sometieron cemento (C) y áridos finos (S), tal como se muestra en la tabla 1, a mezclado en seco durante 10 segundos. A la mezcla se le añadió agua de mezclado (W) que contenía una composición de aditivo para composiciones hidráulicas (usada como disolución acuosa que contenía el 25% en peso de sólidos) en una cantidad tal que se logra un asentamiento objetivo de 21 ± 1 cm y una cantidad de incorporación de aire objetivo del $2 \pm 1\%$. Se sometió la mezcla a amasado principal durante 60 segundos a rotación a velocidad baja y luego durante 120 segundos a rotación a velocidad alta. En este ejemplo, las dosificaciones (% en peso) del compuesto (a) y un dispersante (contenido efectivo) a un peso de cemento, o partes en peso de los mismos con respecto a 100 partes en peso de cemento fueron tal como se muestra en las tablas 2 y 3. Se añadieron el compuesto (a) y un dispersante al agua de mezclado en cantidades tales que se satisfacen las cantidades mostradas en las tablas 2 y 3. Un contenido efectivo del dispersante se refiere un contenido en sólidos de los copolímeros C-1 a 2 y/o D-1 a 5.

Tabla 1

W/C (% en peso)	Cantidad unitaria (kg/m ³)			Cantidad de aire (%)
	W	C	S	
40,0	160	400	700	2,0

• Cemento (C): cemento Portland común (cemento Portland común de Taiheiyo Cement Corporation / cemento Portland común de Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd = 1/1, razón en peso), densidad: 3,16 g/cm³

• Árido fino (S): área: Joyo, arena de cantera, FM=2,67, densidad: 2,56 g/cm³

• Agua (W): agua corriente

(2) Evaluación de mortero

Se evaluaron los morteros para determinar la resistencia al desmoldeo y el flujo de asentamiento según los siguientes métodos de ensayo. En las tablas 2 y 3 se muestran los resultados de la evaluación.

(2-1) Evaluación para determinar la resistencia al desmoldeo

Según la norma JIS A 1132, se rellenó con muestras de mortero mediante dos capas un molde de plástico cilíndrico (diámetro de la base: 5 cm, altura: 10 cm) y se envejeció al aire (20°C) durante 16 horas en una sala a 20°C para preparar una muestra. Se midió la muestra para determinar la resistencia a la compresión según la norma JIS A 1108. Para cada resistencia a la compresión de los ejemplos, también se muestra en las tablas 2 y 3 conjuntamente un valor relativo con respecto al del ejemplo comparativo 1-1 representado por una razón de resistencia (%).

(2-2) Evaluación para determinar el flujo de asentamiento

Se rellenó con un mortero inmediatamente tras su preparación según el método descrito anteriormente un dispositivo de flujo de grano en un modo de dos capas según la norma JIS R 5201. Se retiró el dispositivo de flujo de grano hacia arriba y se midió el mortero para determinar las longitudes de flujo la dirección de la longitud de flujo máximo y la dirección ortogonal a la dirección. En este ejemplo, no se realizó el movimiento de caída descrito en la norma JIS R 5201.

Tabla 2

Compuesto (a)				Dispersante		Composición de aditivo para composiciones hidráulicas				Evaluación de mortero			
Tipo	Dosifi- cación (partes en peso)	Razón de sulfata- ción	Número de moles del agente de sulfata- ción por mol de dispersante de grupo hidroxilo usado	Tipo	Copoly- mero (D)/ copoli- mero (C) (razón en peso)	Dosifi- cación (partes en peso)	Cantidad de composición (% en peso)		[(C)+(D)]/ Compuesto (a) (razón en peso)	Dosifi- cación (partes en peso)	Resis- tencia al des- moldeo (N/mm ²)	Razón de resis- tencia (%)	Valor de flujo de asenta- miento (mm)
							Compuesto (a)	Componente (C) + componente (D)					
Ejemplo comparativo	1-1	-	-	-	-	0,18	-	25,0	-	0,18	11,7	Patrón	171X167
	1-2	glicerol	0,10	-	-	0,18	-	16,0	-	0,28	11,9	101,7	168X167
	1-3	glicerol	0,20	-	-	0,18	-	11,8	-	0,38	10,5	89,7	158X154
	1-4	glicerol	0,50	-	-	0,18	-	6,5	-	0,68	8,3	70,9	168X167
	1-5	glicerol	1,00	-	-	0,18	-	3,8	-	1,18	4,8	41,0	158X154
	1-6	sulfato de sodio	0,2	-	-	0,18	-	11,8	-	0,38	11,8	100,9	146X145
Ejemplo	1-1	a-01	0,10	0,9	0,3	0,18	8,9	16,1	64/36	0,28	12,8	109,4	171X168
	1-2	a-01	0,20	0,9	0,3	0,18	13,2	11,8	47/53	0,38	13,1	112,0	173X170
	1-3	a-01	0,27	0,9	0,3	0,18	15,0	10,0	40/60	0,45	13,2	112,8	170X169
	1-4	a-01	0,50	0,9	0,3	0,18	18,4	6,4	26/74	0,68	14,1	120,5	171X168
	1-5	a-01	0,68	0,9	0,3	0,18	19,8	5,2	21/79	0,86	14,7	125,6	167X165
	1-6	a-01	1,00	0,9	0,3	0,18	21,2	3,8	15/85	1,18	15,3	130,8	160X157
	1-7	a-01	1,37	0,9	0,3	0,18	22,1	2,9	12/88	1,55	17,1	146,2	158X155
	1-8	a-02	0,20	1,2	0,4	0,18	13,2	11,8	47/53	0,38	13,0	111,1	165X163
	1-9	a-03	0,20	1,0	0,3	0,18	13,2	11,8	47/53	0,38	12,5	106,8	170X168
	1-10	a-04	0,20	2,0	0,7	0,18	13,2	11,8	47/53	0,38	12,4	106,0	166X165
	1-11	a-05	0,20	1,0	0,3	0,18	13,2	11,8	47/53	0,38	12,7	108,5	174X172
	1-12	a-06	0,20	0,9	0,3	0,18	13,2	11,8	47/53	0,38	13,0	111,0	172X171

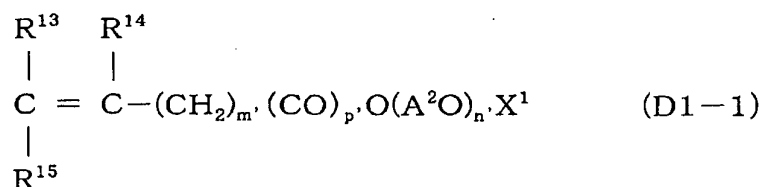
Tabla 3

	Compuesto (a)				Dispersante		Composición de aditivo para composiciones hidráulicas				Evaluación de mortero				
	Tipo	Dosificación (partes en peso)	Razón de sulfatación	Número de moles del agente de sulfatación por mol de dispersante de grupo hidroxilo usado	Tipo	Componente (D)/comp. componente (C) (razón en peso)	Dosificación (partes en peso)	Cantidad de composición (% en peso)		[(C)+(D)]/Compuesto (a) (razón en peso)	Dosificación (partes en peso)	Resistencia al desmoldo (N/mm ²)	Razón de resistencia (%)	Valor de flujo de asentamiento (mm)	
								Compuesto (a)	Componente (C) + componente (D)						
Ejemplo comparativo	2-1	-	-	-	Copolímero C-1/copolímero D-1 = 8/2 (razón en peso)	25/100	0,18	-	25,0	-	0,18	11,7	Patrón	171X167	
	2-1	a-01	0,20	0,9	0,3	Copolímero C-1	0/100	0,2	12,5	12,5	50/50	0,4	12,8	109,4	160X158
	2-2	a-01	0,20	0,9	0,3	Copolímero C-2	0/100	0,16	13,9	11,0	44/56	0,36	13,7	117,1	174X173
	2-3	a-01	0,20	0,9	0,3	Copolímero D-1	100/0	0,12	15,6	9,5	38/62	0,32	14,2	121,4	177X175
	2-4	a-01	0,20	0,9	0,3	Copolímero D2	100/0	0,18	13,2	11,8	47/53	0,38	13,0	111,1	171X170
	2-5	a-01	0,20	0,9	0,3	Copolímero D3	100/0	0,17	13,5	11,5	46/54	0,37	14,0	119,7	168X167
	2-6	a-01	0,20	0,9	0,3	Copolímero D4	100/0	0,24	11,4	13,8	55/45	0,44	12,5	106,8	166X163
	2-7	a-01	0,20	0,9	0,3	Copolímero D5	100/0	0,16	13,9	11,0	44/56	0,36	13,0	111,1	174X174
	2-8	a-01	0,20	0,9	0,3	Copolímero C-1/copolímero D-1 = 8/2 (razón en peso)	25/100	0,18	13,2	11,8	47/53	0,38	13,1	112,0	173X170
	2-9	a-01	0,20	0,9	0,3	Copolímero C-1/copolímero D-1 = 7/3 (razón en peso)	43/100	0,17	13,5	11,5	46/54	0,37	13,4	114,5	175X174
	2-10	a-01	0,20	0,9	0,3	Copolímero C-1/copolímero D-1 = 6/4 (razón en peso)	67/100	0,15	14,3	10,8	43/57	0,35	13,7	117,1	173X173
	2-11	a-01	0,20	0,9	0,3	Copolímero C-1/copolímero D-1 = 5/5 (razón en peso)	100/100	0,14	14,7	10,3	41/59	0,34	13,8	117,9	177X176
	2-12	a-01	0,20	0,9	0,3	Copolímero C-2/copolímero D-1 = 8/2 (razón en peso)	25/100	0,15	14,3	10,8	43/57	0,35	14,0	119,7	178X178
	2-13	a-01	0,20	0,9	0,3	Copolímero C-2/copolímero D-2 = 8/2 (razón en peso)	25/100	0,16	13,9	11,0	44/56	0,36	13,5	115,4	172X171
	2-14	a-01	0,27	0,9	0,3	Copolímero C-2/copolímero D-3 = 8/2 (razón en peso)	25/100	0,16	15,7	9,3	37/53	0,43	13,9	118,8	170X169
	2-15	a-01	0,27	0,9	0,3	Copolímero C-1/copolímero D-4 = 8/2 (razón en peso)	25/100	0,22	13,8	11,3	45/55	0,49	12,6	107,7	170X168
	2-16	a-01	0,50	0,9	0,3	Copolímero C-1/copolímero D-5 = 8/2 (razón en peso)	25/100	0,18	18,40	6,5	26/74	0,68	12,8	109,4	172X172
	2-17	a-01	0,20	0,9	0,3	Copolímero D-3/copolímero D-5 = 5/5 (razón en peso)	100/0	0,16	13,9	11,0	44/56	0,36	13,7	117,1	166X165

En las tablas 2 y 3, para los componentes respectivos, una dosificación es una dosificación a mortero (partes en peso) basándose en la cantidad efectiva (contenido en sólidos) de un componente con respecto a 100 partes en peso de cemento.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición de aditivo que comprende un éster de sulfato (a) seleccionado de triésteres de ácido sulfúrico de glicerol, aductos de glicerol-OE o aductos de glicerol-OP; diésteres de ácido sulfúrico de glicerol, aductos de glicerol-OE o aductos de glicerol-OP; y monoéster de ácido sulfúrico de glicerol, aductos de glicerol-OE o aductos de glicerol-OP; y un dispersante, para añadir la misma a una composición hidráulica.
2. Uso según la reivindicación 1, en el que el contenido de éster de sulfato es del 5 al 95% en peso.
3. Uso según la reivindicación 1 ó 2, en el que el dispersante comprende (C) un polímero de éster de fosfato en una razón en peso de la cantidad total del éster de sulfato con respecto a la cantidad total del componente (C), representada por (C)/(a), de 5/95 a 65/35.
4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el dispersante comprende (D) un copolímero que contiene unidades estructurales derivadas de un monómero (i) representado por la siguiente fórmula (D1-1) y unidades estructurales derivadas de un monómero (ii) seleccionado del grupo que consiste en un monómero representado por la siguiente fórmula (D1-2) y un monómero representado por la siguiente fórmula (D1-3):



en la que

R^{13} y R^{14} representan cada uno un átomo de hidrógeno o $-\text{CH}_3$;

R^{15} representa un átomo de hidrógeno o $-\text{COO}(\text{OA})_n\text{X}$;

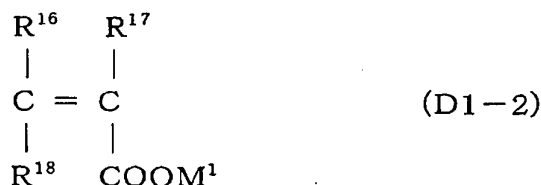
A^2 representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono;

X^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono;

m' representa el número de 0 a 2;

n' representa el número de 2 a 300; y

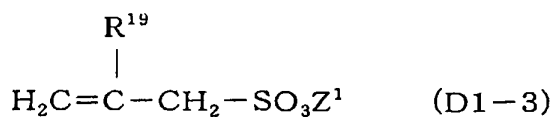
p' representa el número de 0 ó 1;



en la que

R^{16} , R^{17} y R^{18} , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, $-\text{CH}_3$ o $(\text{CH}_2)_r\text{COOM}^2$, donde $(\text{CH}_2)_r\text{COOM}^2$ puede formar un anhídrido con COOM^1 u otro $(\text{CH}_2)_r\text{COOM}^2$, y en este caso, M^1 y M^2 de los mismos no están presentes;

M^1 y M^2 representan cada uno un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo (1/2 átomos), un grupo amonio, un grupo alquilamonio o un grupo alquilamonio sustituido; y r representa el número de 0 a 2;



en la que

- 5 R^{19} representa un átomo de hidrógeno o $-\text{CH}_3$; y
- 10 Z^1 representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo (1/2 átomos), un grupo amonio, un grupo alquilamonio o un grupo alquilamonio sustituido;
- 10 en una razón en peso de la cantidad total del éster de sulfato con respecto a la cantidad total del componente (D), representada por (D)/(a), de 5/95 a 65/35.
5. Uso según la reivindicación 4, en el que la razón en peso de (D)/(C) es de 3/100 a 65/100.
- 15 6. Uso según la reivindicación 1, en el que la composición de aditivo se usa como agente de refuerzo a corto plazo para la composición hidráulica.
7. Composición hidráulica, que comprende la composición de aditivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, un polvo hidráulico, áridos y agua.
- 20 8. Composición hidráulica según la reivindicación 7, en la que la cantidad de éster de sulfato es de 0,01 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polvo hidráulico.
- 25 9. Uso de una composición hidráulica según la reivindicación 7 u 8, para la preparación de un producto de hormigón.
10. Producto de hormigón, preparado a partir de la composición hidráulica según la reivindicación 7 u 8.