

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 536**

51 Int. Cl.:

C04B 22/12 (2006.01)

C04B 24/12 (2006.01)

C04B 24/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2004 E 04773735 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 1693352**

54 Título: **Composición de tensioactivo**

30 Prioridad:

07.10.2003 JP 2003348461

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

29.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOYANAGI, KOJI;
MIYAMOTO, SADAHARU y
YAMAMURO, HOTAKA**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 575 536 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

Composición de tensioactivo

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al uso de composición de tensioactivo como modificador de la reología que controla la viscosidad de suspensión y más particularmente, a un modificador de la reología para una suspensión de agua-polvo que contiene un polvo usado para materiales civiles/de construcción, materiales de producto de hormigón y materiales de reparación y una suspensión que contiene el modificador.

Antecedentes de la invención

15 Generalmente, técnicas en las que la proporción de agua con respecto a un polvo, la condición de dispersión de las partículas se cambia por un regulador del pH o se añade un polímero que absorbe agua para controlar el exceso de agua que se ha usado para controlar las características de reología, tales como la viscosidad, de una suspensión que contiene agua y el polvo.

20 En particular, las técnicas en las que un compuesto polimérico soluble en agua se añade a un sistema de suspensión para hacer uso del efecto espesante producido por el enmarañamiento de los polímeros garantizan un gran efecto espesante a bajos costes y se ponen en uso práctico en una amplia gama de aplicaciones que incluyen campos civiles/de construcción. Por ejemplo, los derivados de celulosa tales como metilcelulosa e hidroxietilcelulosa divulgados en el documento JP-B5-39901 y los compuestos poliméricos soluble en agua tales como un poli(óxido de etileno) divulgados en el documento JP-A11-189452 se usan para pastas, morteros, hormigones acuáticos, hormigones auto-compactantes y similares para mejorar la resistencia a la segregación de materiales.

30 Además, cuando un polímero soluble en agua se usa para una pasta, mortero y hormigón, se usan muchas formulaciones en las que la proporción de un polvo es pequeña (proporción de agua/polvo: 30 % o más). Las formulaciones que tienen una mayor proporción de agua con respecto a polvo son más reducidas en la estabilidad de la viscosidad con el tiempo y tienden a dar lugar a segregación tal como una pérdida de agua de exudación.

35 El procedimiento de hincado de tuberías es uno en el que una máquina de perforación está unida al extremo distal de una tubería de impulsión (por ejemplo, tubería de hormigón reforzado, tubería de cloruro de vinilo duro, tubería de acero y tubería de hierro colado) fabricada en fábricas y la tubería se empuja dentro del suelo por la fuerza de impulsión de un gato para construir un canal de tubería. El procedimiento de hincado de tuberías se clasifica aproximadamente en tres procedimientos de construcción, concretamente, "procedimiento de hincado de tuberías de borde de corte", "procedimiento de hincado de tuberías tipo cerrado" y "procedimiento de hincado de tuberías de diámetro pequeño". Particularmente, el procedimiento de hincado de tuberías tipo cerrado incluye, por ejemplo, un procedimiento de hincado de tuberías tipo presión del barro. En este procedimiento, mientras que un "aditivo de hincado de tuberías" se inyecta para promover las propiedades plásticas y fluidas del sedimento perforado, se mezcla con sedimento perforado por un cabezal de perforación, la presión se aplica al sedimento por la fuerza de impulsión de un gato de empuje principal, la presión del sedimento se aplica eficazmente sobre el borde de corte completo y el sedimento se descarga con un transportador de tornillo, mientras que se mantiene la estabilidad del borde de corte, para así continuar con la perforación.

45 El aditivo de hincado de tuberías del procedimiento de hincado de tuberías se usa en los siguientes casos: (1) en los que la tierra no puede descargarse con fluidez, incluso junto con agua, debido a la ausencia de un contenido de grano fino, en la perforación en suelo que tiene un gran coeficiente de permeabilidad, mucha agua de manantial y un pequeño contenido de arcilla y cieno, también llamado el contenido de grano fino, es decir, tierra que tiene un diámetro de partícula de 0,075 mm o menos; o (2) en los que la tierra que tiene una alta porosidad y un mal equilibrio de grano se convierte en lodo que tiene propiedades plásticas y fluidas y no permeabilidad.

50 En cuanto a, particularmente, las composiciones hidráulicas, mientras tanto, hay una descripción referente a un aditivo de composición hidráulica preparado combinando primer y segundo compuestos especificados como un aditivo de composición hidráulica que aumenta la viscosidad y fluidez de hormigones y similares y puede conferir excelentes características en cuanto a la resistencia a la segregación de conglomerados, cemento y agua en el documento JP-A2003-238222.

60 El aditivo descrito en el documento JP-A2003-238222 se considera un aditivo que puede conferir excelentes características en cuanto a la resistencia a la segregación a una composición hidráulica como una suspensión.

65 El documento JP 2002/060790 describe una composición de detergente que supuestamente presenta un alto efecto de limpieza que es capaz de proporcionar a un producto textil una excelente suavidad. La composición de detergente comprende (a) 5-50 % en peso de un tensioactivo no iónico, (b) 0,1-30 % en peso de un polímero que contiene nitrógeno cuaternario y (c) 0,1-15 % en peso de un compuesto representado por $[N^+R_1R_2R_3R_4]X^-$ en la que uno cualquiera o dos de R_1 a R_4 son cada uno un grupo hidrocarburo C12-C20 y el resto son iguales o diferentes y

cada uno un grupo alquilo C1-C5, un grupo hidroxialquilo o un grupo representado por la fórmula: $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ (m es el número promedio de moles de adición de óxido de etileno y es un número de 2-20); X- es un grupo aniónico

El documento JP 2003/238997 describe un agente de limpieza líquido concentrado para un baño de cadena que se usa adecuadamente para un autolimpiador de descarga. El agente comprende (a) 2-35 % en masa polimérica que tiene una proporción de una unidad de monómero que tiene un grupo amonio cuaternario hasta las unidades de monómero total del 10-100 % en moles y un peso molecular promedio en peso de 1.000-6.000.000, (b) 2-35 % en masa de compuesto que tiene al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo alquilo C8-16 y (c) 0,1-2 % en masa de colorante que tiene al menos un grupo ácido sulfónico en la molécula.

El documento JP 2003/238222 describe un aditivo para una composición hidráulica que confiere fluidez y resistencia a la separación superiores a la composición hidráulica, con desarrollo de resistencia inicial superior. Este aditivo contiene primer y segundo compuestos de bajo peso molecular solubles en agua seleccionados de la combinación de (1) un compuesto seleccionado de tensioactivos anfóteros y un compuesto seleccionado de tensioactivos aniónicos, (2) un compuesto seleccionado de tensioactivos catiónicos y un compuesto seleccionado de compuestos aromáticos aniónicos y (3) un compuesto seleccionado de tensioactivos catiónicos y un compuesto seleccionado de bromuros.

El documento JP 2001/220196 describe una composición de dispersante para sustancias inorgánicas que contiene una macromolécula que contiene: el grupo poli(óxido de alquilo) $-(\text{R}_1\text{-O})_n\text{-R}_2$ en la que R_1 es un grupo etileno o propileno, R_2 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C20 opcionalmente sustituido, n es un número entero de 1-300; un radical aniónico; y un radical catiónico y se usa en presencia de un disolvente soluble en agua.

Resumen de la invención

La presente invención usa una composición de tensioactivo que contiene un tensioactivo catiónico (denominado en lo sucesivo como un compuesto (A)), al menos un compuesto (denominado en lo sucesivo como un compuesto (B)) seleccionado de compuestos aromáticos aniónicos y compuestos de bromuro y un polímero catiónico (C), en la que los compuestos (A) y (B) están seleccionados para la composición de tensioactivo cuando se cumple la condición en la que una combinación de los compuestos (A) y (B) garantiza que la viscosidad (20 °C) de una solución preparada mezclando una solución acuosa S_A (viscosidad a 20 °C: 100 mPa·s o menos) de compuesto (A) con una solución acuosa S_B (viscosidad a 20 °C: 100 mPa·s o menos) de compuesto (B) en una proporción en peso de 50/50 es al menos dos veces la viscosidad de una cualquiera de las soluciones acuosas (20 °C) antes de mezclarse.

La invención se refiere al uso de la composición de tensioactivo anteriormente descrita como modificador de la reología de la suspensión y una suspensión que contiene la composición de tensioactivo anteriormente descrita, agua, un polvo hidráulico y/o una carga distinta de arcilla y arcilla.

La invención también se refiere a un procedimiento de hincado de tuberías, que incluye usar la suspensión anteriormente mostrada como un aditivo de hincado de tuberías y el uso de la suspensión anteriormente mostrada como un aditivo de hincado de tuberías para el procedimiento de hincado de tuberías.

Descripción detallada de la invención

Sin embargo, es necesario usar un compuesto que tenga un peso molecular superior a un cierto orden con el fin de obtener un efecto espesante eficaz usando un compuesto polimérico soluble en agua. Los compuestos usados en realidad como el anterior compuesto prácticamente tienen un peso molecular de cientos de miles o más.

Estos compuestos poliméricos solubles en agua que tienen un peso molecular tan grande tienen que mezclarse y amasarse mucho con agua y polvo, durante un largo tiempo, para obtener una viscosidad satisfactoria. No puede obtenerse rápidamente un buen resultado espesante. Además una solución acuosa del compuesto polimérico, preparado de antemano para uso, tiene una alta viscosidad y por tanto participa en problemas tales como aptitud para ser trabajado deteriorada en la etapa de, por ejemplo, adición.

Los aditivos de hincado de tuberías generalmente conocidos están constituidos por 5 a 10 tipos de materiales y aditivos tales como varios tipos de arcillas que tienen diferentes diámetros de partícula entre sí, arcillas que se añaden para conferir resistencia a la segregación de materiales y lubricidad, se añaden polímeros solubles en agua como espesantes y se añaden materiales fibrosos para suprimir la permeación de agua y deslizamientos. Sin embargo, estos aditivos son inferiores en resistencia a la segregación en agua y viscoelasticidad y actualmente solo se obtiene rendimiento insuficiente. Además, estos aditivos deben prepararse a partir de 5 a 10 tipos o más de materiales, lo que complica la preparación de aditivos y también dificulta controlar las cualidades de los aditivos finales en vista de la variación de las características de cada material.

Los estudios hechos referentes al documento JP-A 2003-238222 por los autores de la presente invención han aclarado que cuando la arcilla existe en una suspensión, existe el caso en el que se obtiene un efecto modificador no satisfactorio.

La presente invención se refiere al uso de un modificador de la reología de la suspensión que tiene un excelente efecto modificador de la reología incluso sobre una suspensión que contiene arcilla.

5 La composición de tensioactivo que es adecuada como modificador de la reología de la suspensión que tiene tal efecto modificador de la reología excelente puede conferir un buen efecto espesante y una resistencia a la segregación apropiada de materiales, incluso a una suspensión que contiene arcilla, por ejemplo, una composición hidráulica.

10 <Compuesto (A)>

Entre el compuesto (A), los tensioactivos catiónicos tipo sal cuaternaria son preferibles como aquellos seleccionados de tensioactivos catiónicos. Como el tensioactivo catiónico tipo sal cuaternaria, son preferibles aquellos que contienen al menos un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada saturado o insaturado que tienen 10 a 26 átomos de carbono en sus estructuras. Ejemplos del tensioactivo catiónico tipo sal cuaternaria incluyen sales de alquil (10 a 26 átomos de carbono)trimetilamonio, sales de alquil (10 a 26 átomos de carbono)piridinio, sales de alquil (10 a 26 átomos de carbono)imidazolinio y sales de alquil (10 a 26 átomos de carbono)dimetilbencilamonio. Ejemplos específicos del tensioactivo catiónico tipo sal cuaternaria incluyen cloruro de hexadeciltrimetilamonio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio, metosulfato de hexadeciltrimetilamonio, cloruro de octadeciltrimetilamonio, bromuro de octadeciltrimetilamonio, cloruro de trimetilamonio de sebo, bromuro de trimetilamonio de sebo, cloruro de trimetilamonio de sebo hidrogenado, bromuro de trimetilamonio de sebo hidrogenado, cloruro de hexadeciletildimetilamonio, cloruro de octadeciletildimetilamonio, cloruro de hexadecilpropildimetilamonio, cloruro de hexadecilpiridinio, cloruro de 1,1-dimetil-2-hexadecilimidazolinio y cloruro de hexadecildimetilbencilamonio. Estos compuestos pueden usarse en combinaciones de dos o más. Específicamente, se prefieren cloruro de hexadeciltrimetilamonio, cloruro de octadeciltrimetilamonio, cloruro de hexadecilpiridinio y similares desde el punto de vista de la solubilidad en agua y del efecto espesante. Por tanto, desde el punto de vista del efecto espesante, los anteriores tensioactivos catiónicos que tienen diferentes longitudes de cadena de alquilo pueden usarse en combinaciones de dos o más.

30 <Compuesto (B)>

Entre el compuesto (B), ejemplos de aquellos seleccionados de compuestos aromáticos aniónicos incluyen ácidos carboxílicos que tienen un anillo aromático y sus sales, ácidos fosfónicos y sus sales y ácidos sulfónicos y sus sales. Ejemplos específicos de los compuestos aromáticos aniónicos incluyen tales como ácido salicílico, ácido p-toluenosulfónico, ácido sulfosalicílico, ácido benzoico, ácido m-sulfobenzoico, ácido p-sulfobenzoico, ácido 4-sulfoftálico, ácido 5-sulfoisofáltico, ácido p-fenolsulfónico, ácido m-xileno-4-sulfónico, ácido cumenosulfónico, ácido metilsalicílico, ácido estirenosulfónico y ácido clorobenzoico. Estos compuestos pueden formar respectivamente una sal y pueden usarse en combinaciones de dos o más. Sin embargo, en el caso en el que el compuesto sea un polímero, el peso molecular promedio en peso del polímero es preferentemente inferior a 500.

40 Como aquellos seleccionados de compuestos de bromuro entre el compuesto (B), se prefieren sales inorgánicas y ejemplos de estas sales inorgánicas incluyen tales como bromuro de sodio, bromuro de potasio y bromuro de hidrógeno.

45 <Polímero catiónico (C)>

Ejemplos del polímero catiónico (C) incluyen polímeros catiónicos que contienen nitrógeno catiónico y polímeros que tienen una estructura de sal cuaternaria en sus moléculas y particularmente polímeros catiónicos en los que el nitrógeno catiónico es nitrógeno cuaternario.

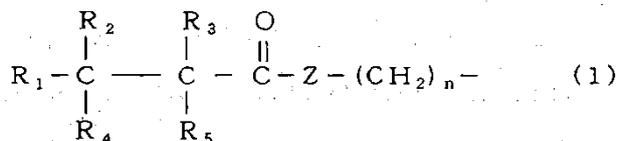
50 Ejemplos del polímero catiónico (C) incluyen homopolímeros de dimetilaminoetil(met)acrilato, dimetilaminopropil(met)acrilato, (met)acrilamidoetildimetilamina, (met)acrilamidopropildimetilamina, alilamina, alilmetilamina, alildimetilamina, dialilamina, dialilmetilamina o similares y copolímeros de estos monómeros y otros monómeros. Puede usarse cualquiera del tipo neutralizado y del tipo no neutralizado de estos polímeros.

55 Otros ejemplos del polímero catiónico (C) incluyen tales como poliaminas de polialquileno tales como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dipropilentriamina y tripropilentetramina y polímeros obtenidos añadiendo un óxido de alquileno que tenga 2 a 4 átomos de carbono a estas poliaminas de polialquileno. Puede usarse cualquiera del tipo neutralizado y tipo no neutralizado de estos polímeros.

60 Además de lo anterior, como el polímero catiónico (C) pueden usarse las polietileniminas o polímeros obtenidos añadiendo un óxido de alquileno que tenga 2 a 4 átomos de carbono a estas polietileniminas.

65 Como el polímero catiónico (C), son preferibles aquellos que contienen nitrógeno catiónico y además, aquellos en los que el nitrógeno catiónico de los polímeros catiónicos está unido con un grupo seleccionado de un grupo alquilo que tiene 1 a 22, un grupo polioxialquileno que contiene un grupo oxialquileno que tiene 2 a 8 átomos de carbono,

un átomo de hidrógeno y un grupo representado por la siguiente fórmula (1):



en la que R₁ a R₅, que pueden ser iguales o diferentes, representan respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alqueno que tiene 1 a 22 átomos de carbono, Z representa -O- o -NY- (Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono), n indica un número de 1 a 10. Aquí, R₁ y R₃ pueden incorporarse en la estructura polimérica y en este caso, R₁ y R₃ no están presentes.

Ejemplos de compuestos de los que se deriva el grupo representado por la fórmula (1) incluyen una sal de metacrililoiloxietiltrimetilamonio, sal de metacrililoiloxietildimetiletilamonio, sal de metacrililoiloxipropiltrimetilamonio, sal de metacrililoiloxipropildimetiletilamonio, sal de metacrilamidoetiltrimetilamonio, sal de metacrilamidoetildimetiletilamonio, sal de metacrilamidopropiltrimetilamonio, sal de metacrilamidopropildimetiletilamonio, sal de acrililoiloxietiltrimetilamonio, sal de acrililoiloxietildimetiletilamonio, sal de acrililoiloxipropiltrimetilamonio, sal de acrililoiloxipropildimetiletilamonio, sal de acrilamidoetiltrimetilamonio, sal de acrilamidoetildimetiletilamonio, sal de acrilamidopropiltrimetilamonio y sal de acrilamidopropildimetiletilamonio. Entre estas sales, son preferibles los sulfatos de alquilo y particularmente los sulfatos de etilo y sulfatos de metilo.

También es preferible el polímero catiónico (C) en el que el nitrógeno catiónico se deriva de una sal de dialildialquilamonio y preferentemente una sal de dialildimetilamonio. Ejemplos específicos de un compuesto tal incluyen copolímeros de sales de dialildimetilamonio y monómeros tipo ácido acrílico.

Además, ejemplos del polímero catiónico (C) incluyen aquellos que tienen una estructura derivada de un monómero seleccionado de monómeros tipo ácido (met)acrílico que tienen un grupo catiónico, monómeros tipo estireno que tienen un grupo catiónico, monómeros tipo vinilpiridina, monómeros tipo vinilimidazolina y monómeros tipo dialildialquilamina.

Ejemplos del contraión del polímero catiónico (C) incluyen iones aniónicos tales como un ion halógeno, ion ácido sulfúrico, ion ácido alquilsulfúrico, ion ácido fosfórico e ion ácido orgánico.

Ejemplos específicos del polímero catiónico (C) incluyen a tales como sales de polialiltrialquilamonio tales como una sal de polialiltrimetilamonio, sal de poli(dialildimetilamonio), sal de polimetacrililoiloxietildimetiletilamonio, sal de polimetacrilamidopropiltrimetilamonio, almidón catiónico, celulosa catiónica e hidroxietilcelulosa catiónica. Estos polímeros pueden obtenerse polimerizando monómeros que tienen una estructura cuaternaria o preparando un polímero correspondiente en un compuesto cuaternario. No es necesario que estos polímeros sean homopolímeros y estos monómeros pueden copolimerizarse con monómeros copolimerizables según la necesidad. Ejemplos específicos de estos copolímeros incluyen tales como un copolímero de sal de dialildimetilamonio/SO₂, copolímero de sal de dialildimetilamonio/acrilamida, copolímero de sal de dialildimetilamonio/ácido acrílico/acrilamida, copolímero de sal de metacrililoiloxietildimetiletilamonio/vinilpirrolidona y copolímero de sal de metacrilamidopropiltrimetilamonio/vinilpirrolidona. Estos copolímeros pueden contener monómeros sin reaccionar, subproductos y polímeros que tienen diferente densidad catiónica. Estos copolímeros pueden usarse en combinaciones de dos o más.

Entre los polímeros anteriores, es preferible un polímero catiónico seleccionado de una sal de poli(dialildimetilamonio), sal de polimetacrililoiloxietildimetiletilamonio, sal de polimetacrilamidopropiltrimetilamonio, copolímero de sal de metacrililoiloxietildimetiletilamonio/vinilpirrolidona y copolímero de sal de metacrilamidopropiltrimetilamonio/vinilpirrolidona. Entre estos compuestos son más preferibles aquellos de los que el contraión es un ion ácido alquilsulfúrico y particularmente sulfato de etilo o sulfato de metilo desde el punto de vista de un efecto modificador de la reología.

El peso molecular del polímero catiónico (C) es preferentemente 1000 o más y más preferentemente 1000 a 3.000.000 y por tanto se diferencia del compuesto (A) en este punto. Este peso molecular es un peso molecular promedio en peso medido en la siguiente condición por cromatografía de permeación en gel.

Columna: α-M (fabricada por Tosoh Corporation, dos columnas conectadas entre sí)

Diluyente: 0,15 moles/l de sulfato de Na, solución de ácido acético al 1 % acuosa

Velocidad de flujo: 1,0 ml/min

Temperatura: 40 °C

Detector: R1

Como patrón de peso molecular, se usa pululano.

El polímero catiónico (C) tiene una densidad catiónica de preferentemente 0,5 a 10 meq/g, más preferentemente 1 a 9 meq/g e incluso más preferentemente 3 a 8 meq/g, desde el punto de vista de mantener la viscoelasticidad justo después de una suspensión y a partir de aquí con el tiempo. La densidad catiónica puede medirse por el procedimiento usado en los ejemplos que se explicarán a continuación.

5

<Composición de tensioactivo>

Los compuestos (A) y (B) para uso en la composición de tensioactivo de la presente invención tienen una propiedad tal que, cuando una solución acuosa S_A del compuesto (A), solución que tiene una viscosidad de 100 mPa·s o menos a 20 °C, se mezcla con una solución acuosa S_B del compuesto (B), solución que tiene una viscosidad de 100 mPa·s o menos a 20 °C, la viscosidad de la solución mixta es al menos 2 veces, preferentemente al menos 5 veces, más preferentemente al menos 10 veces, incluso más preferentemente al menos 100 veces e incluso más preferentemente 500 veces la viscosidad de una cualquiera de estas soluciones acuosas (20 °C) antes de mezclarse.

10

15

Aquí, la viscosidad significa un valor medido a 20 °C usando un viscosímetro tipo B (rotor C o rotor N.º 3, 1,5 r.p.m a 12 r.p.m). En este caso, el anterior comportamiento de viscosidad puede desarrollarse a cualquier rotación entre 1,5 r.p.m y 12 r.p.m. Las siguientes viscosidades se miden en esta condición, a menos que se indique lo contrario. Además, en el mezclado, estas soluciones acuosas se mezclan en una proporción en peso de 50/50. La viscosidad de cada solución acuosa de los compuestos (A) y (B) a 20 °C antes de mezclarse es preferentemente 50 mPa·s o menos y más preferentemente 10 mPa·s o menos y cuando ambas soluciones se mezclan, el mismo efecto espesante se desarrolla preferentemente desde el punto de vista de la operabilidad cuando la composición de tensioactivo se añade a un sistema de suspensión. Por tanto, la solución acuosa obtenida mezclando los compuestos (A) y (B) se pone preferentemente en un estado tal que se forma un cuerpo estructural tal como una monomolécula o molécula asociada, micela o cristal líquido, o coexisten estos cuerpos estructurales.

20

25

En la presente invención, una combinación del compuesto (A) seleccionado de tensioactivos catiónicos cuaternarios y el compuesto (B) seleccionado de compuestos aromáticos aniónicos es particularmente preferible desde el punto de vista de que los compuestos (A) y (B) forman fácilmente un cuerpo asociado. En el caso de esta combinación, la viscosidad de la solución mixta es baja incluso si cada una es una solución concentrada acuosa y además, la solución mixta desarrolla excelentes características de viscosidad, incluso si la concentración eficaz de los compuestos (A) y (B) en la composición hidráulica es del 10 % en peso o menos cuando la suspensión es una composición hidráulica. Además, cada una es una solución concentrada acuosa, la viscosidad de la solución mixta es baja, lo que es preferible desde el punto de vista de la procesabilidad cuando la solución se añade. Esta combinación puede obtener resistencia a la segregación de materiales en la composición hidráulica incluso si la cantidad de los compuestos (A) y (B) a añadirse es pequeña.

30

35

Además, una combinación de una sal de alquil (10 a 26 átomos de carbono)trimetilamonio como compuesto (A) y un sulfonato que tiene un anillo aromático como compuesto (B) es particularmente preferible para usar como modificador de la reología de la suspensión. Cuando la suspensión es una composición hidráulica, se produce el efecto de los compuestos (A) y (B) incluso si la concentración eficaz de la composición hidráulica en una fase acuosa es del 5 % en peso o menos. Entre estos compuestos, son preferibles ácido toluenosulfónico, ácido xilenosulfónico, ácido cumenosulfónico y ácido estirenosulfónico y ácido estirenosulfónico o sales de estos compuestos como compuesto (B) y particularmente son preferibles ácido p-toluenosulfónico o su sal desde el punto de vista de evitar el retraso del endurecimiento.

40

45

Cuando la composición de tensioactivo de la presente invención se usa para un modificador de la reología de la suspensión, una combinación de los compuestos (A) y (B) y el polímero catiónico (C) produce un excelente efecto modificador de la reología tal sobre incluso una suspensión que contiene arcilla. Aunque no se desea limitarse a la teoría, el motivo es el siguiente: específicamente, en la suspensión en la que existe arcilla, el compuesto (A) se adsorbe a la arcilla y existe, por tanto, el caso en el que se inhibe la formación de micelas similares a hebra que sirven para modificar la reología. Sin embargo, si el polímero catiónico (C) existe como el caso de la presente invención, la adsorción del polímero catiónico (C) a la arcilla puede evitarse debido a que el polímero catiónico (C) se adsorbe a la arcilla más fácilmente que el compuesto (A). Además, la adsorción del polímero catiónico (C) a la arcilla produce la coagulación de partículas de arcilla y por tanto, se reduce el área superficial de la arcilla, asegurándose que pueda reducirse la cantidad de compuesto (A) que va a adsorberse a la arcilla. Como resultado, se forman suficientemente micelas similares a hebra (enorme cuerpo asociado de micelas) producidas por los compuestos (A) y (B) y por tanto, se mantienen los efectos originales de los compuestos (A) y (B).

50

55

Se considera que la presente invención puede evitar que el compuesto (A) se adsorba a la arcilla por la ayuda del polímero catiónico (C) en el caso en el que no se obtenga suficiente efecto modificador de la reología debido a la adsorción del compuesto (A) a la arcilla y por tanto, la modificación de la reología puede llevarse a cabo incluso en el caso en el que estén presentes las sustancias que tienen la capacidad de adsorber el compuesto (A) además de la arcilla. En cuanto al índice de la capacidad para absorber el compuesto (A), es preferible aplicar la presente invención a materiales que tienen un equivalente químico de 0,1 meq o más (0,1 meq/100 g o más) con respecto al compuesto (A) por 100 g. Los materiales que tienen un equivalente químico de 1 a 10 meq/100 g en particular tienen

60

65

una dificultad en obtener un efecto modificador de la reología deseado incluso si la cantidad de compuesto (A) a añadirse es significativamente elevada. Por tanto, la presente invención es preferible en un caso tal. El equivalente químico de un material con respecto al compuesto (A) puede medirse por el procedimiento descrito en los ejemplos que se explicarán después.

5 La composición de tensioactivo usada en la presente invención puede usarse preparando formulaciones que contienen, por ejemplo, compuesto (A), compuesto (B) o el polímero catiónico (C) en una cantidad del 0,1 al 100 % en peso, más preferentemente 1 al 100 % en peso e incluso más preferentemente 5 al 100 % en peso, respectivamente y añadiendo cada formulación a una suspensión de forma que cada compuesto tenga la proporción
10 que se describirá después. Debido a que la viscosidad del polímero catiónico (C) no es elevada aunque se mezcle con el compuesto (A) o el compuesto (B), puede mezclarse con el compuesto (A) o el compuesto (B) de antemano y se mezcla preferentemente con el compuesto (A) en el momento en el que ambos tienen los mismos tipos de carga.

15 Los compuestos (A) y (B), respectivamente, tienen una baja viscosidad, incluso en el estado de una solución concentrada acuosa que contiene cada compuesto individualmente y por tanto se preparan preferentemente en forma de una solución acuosa. Si la concentración eficaz de cada solución antes de que cada solución se añada al sistema de suspensión se diseña para ser preferentemente del 10 % en peso o más, más preferentemente del 20 % en peso o más, incluso más preferentemente del 30 % en peso o más e incluso más preferentemente del 40 % en peso o más, por ejemplo, puede reducirse el tamaño de un depósito de almacenamiento y por tanto puede
20 mejorarse la productividad.

La composición de tensioactivo usada en la presente invención puede combinarse con otro tensioactivo. Como el tensioactivo adicional se prefiere un tensioactivo anfótero y un tensioactivo no iónico. Particularmente, se prefieren compuestos tipo betaína y compuestos obtenidos añadiendo un óxido de alquileo a alcoholes.

25 La composición de tensioactivo usada en la presente invención puede combinarse con un disolvente con la intención de, por ejemplo, ajustar la viscosidad. Como el disolvente, son preferibles alcoholes y disolventes tipo Cellosolve y el propilenglicol es preferible desde el punto de vista del efecto modificador de la reología y el punto de inflamación.

30 La composición de tensioactivo usada en la presente invención puede incluir, según se necesite, otros componentes tales como un dispersante, un agente AE, un retardante, un agente de endurecimiento temprano, un promotor, un agente de espumación, un agente de burbujeo, un agente antiespumante, un inhibidor de corrosión, colorantes, un agente resistente al moho, un agente reductor de grietas, un expansor, tintes, pigmentos, un compuesto para prevenir la formación de escamas, un producto químico que trata limo, un antiséptico y una emulsión. El modificador de la reología de la suspensión divulgado en el presente documento que contiene la composición de tensioactivo
35 puede contener al menos uno de estos componentes.

40 Cuando los compuestos (A) y (B) y el polímero catiónico (C) se añaden a una suspensión se obtiene la suspensión de reología mejorada. Por tanto, no se impone limitación particular al estilo de adición de la composición de tensioactivo para modificar la reología de la suspensión.

45 La composición de tensioactivo preferida usada en la presente invención tiene las características de que incluso si los compuestos (A) y (B) se ponen respectivamente en el estado de una solución acuosa de baja viscosidad, una solución mixta obtenida mezclando ambas soluciones presenta una alta viscosidad. Es por tanto preferible para la modificación de la reología de la suspensión usar los compuestos (A) y (B) en una solución acuosa y añadir el polímero catiónico (C) en una posición apropiada. En este momento, cuando los compuestos (A) y (B) se añaden a un sistema de suspensión, ambos se añaden respectivamente en el estado de una solución acuosa que tiene una viscosidad de 100 mPa·s o menos, preferentemente 50 mPa·s o menos y más preferentemente 10 mPa·s o menos, a la temperatura de trabajo desde el punto de vista de la operabilidad.

50 La proporción (proporción molar de componentes eficaces) del compuesto (A) con respecto al compuesto (B) en la composición de tensioactivo usada en la presente invención para el modificador de la reología de la suspensión puede determinarse apropiadamente según el grado de espesante pretendido. Sin embargo, la proporción, compuesto A/compuesto B = 1/20 a 4/1, preferentemente 1/3 a 2/1 y más preferentemente 1/1 a 2/3 desde el punto
55 de vista de la viscosidad que va a obtenerse y la forma del cuerpo asociado. La proporción molar se calcula aquí a partir de la siguiente ecuación: [Número de moles total de todos los compuestos que pertenecen al compuesto (A)]/[Número de moles total de todos los compuestos que pertenecen al compuesto (B)].

60 Por tanto, el polímero catiónico (C) se usa en una proporción de preferentemente 1 a 500 partes en peso, más preferentemente 5 a 400 partes en peso e incluso más preferentemente 8 a 300 partes en peso en base a 100 partes en peso del compuesto (A).

65 Los compuestos (A) y (B) y el polímero catiónico (C) pueden usarse respectivamente en cualquiera de un estado de solución acuosa y un estado de polvo. Particularmente, en cualquier estado, la composición de tensioactivo usada en la presente invención puede proporcionar buenas características de reología de la suspensión. Cuando los compuestos (A) y (B) y el polímero catiónico (C) se preparan en un estado de polvo de antemano y se usan, mejora

la capacidad de procesabilidad en, por ejemplo, el uso de la premezcla. Sin embargo, teniéndolo en cuenta para pretender ajustar la viscosidad de una suspensión a un valor deseado, es preferible un procedimiento de uso de los compuestos (A) y (B) y el polímero catiónico (C) en el que una carga y similares que son los polvos estructurales de la suspensión no se procesen por tratamiento superficial usando estos compuestos.

Según la presente invención, se proporciona una suspensión que contiene la composición de tensioactivo de la presente invención, agua, un polvo hidráulico y/o una carga, salvo para arcilla y arcilla. La suspensión puede contener un modificador de la reología de la suspensión que contiene la composición de tensioactivo útil para la presente invención.

El polvo hidráulico significa un polvo que tiene propiedades tales que se endurece por una reacción hidráulica. Ejemplos de polvo hidráulico incluyen cementos y yeso. Ejemplos específicos de polvo hidráulico incluyen cementos de polvo hidráulico tales como cemento Pórtland común, cemento térmico moderado, cemento de alta resistencia inicial, supercemento de alta resistencia inicial, cemento que contiene alto contenido de belita, cemento de alto horno, cemento con cenizas volantes, cemento con alúmina y cemento con humo de sílice y yeso.

Además, ejemplos de la carga incluyen carbonato cálcico, ceniza volante, escoria de alto horno y humo de sílice. Estos polvos pueden usarse individualmente o en combinación. También, pueden añadirse arena y balasto como conglomerados o mezclas de estos conglomerados a estos polvos según la necesidad. Además, la presente invención puede aplicarse a polvos de tipo óxido inorgánico, tales como óxido de titanio, distintos de los anteriores o a tierras.

Por tanto, la arcilla es preferentemente aquella que contiene principalmente un mineral de silicato hidratado (denominado en lo sucesivo un mineral de arcilla) que tiene una estructura en capas. Ejemplos del mineral de arcilla contenido como mineral de grano fino en la arcilla incluyen minerales de caolín (caolinita, dickita y nacrita), serpentinita (liserdita, antigorita y crisolita), minerales de arcilla de mica (illita, sericita, glauconita y celadonita), clorita, vermiculita y esmectitas (montmorillonita, bidelita, nontronita, saponita y hectorita). Ejemplos de la arcilla preparada a partir de estos minerales de arcilla incluyen tierra esméctica, arcilla de bola, arcilla refractaria, piedra del ceramista, talco y pirofilita. Además, ejemplos de la arcilla incluyen arcilla ácida que ha sido sometida a tratamiento químico, por ejemplo, tratamiento de calor y tratamiento alcalino y bentonita de Na y bentonita de Ca. Se ejemplifica la bentonita refinada usada en aplicaciones cosméticas en un distrito productor. Ejemplos de arcilla fabricada artificialmente incluyen mica sintética, caolinita sintética y esmectitas sintéticas. Además de lo anterior, también se ejemplifica arcilla de Kasaka (nombre comercial, Kanesan Kogyo (K.K.)) usada para materiales civiles. Estas arcillas pueden usarse tanto individualmente como en combinación. La arcilla así llamada en la presente invención incluye, además de los compuestos anteriores que contienen minerales de arcilla como principales componentes, aquellos que coexisten con cargas, salvo arcilla y aquellos presentes en conglomerados tales como arena.

Las tierras se clasifican aproximadamente en tierras arenosas reducidas en contenido de arcilla y tierras de arcilla que tienen un gran contenido de arcilla y son materiales que son una mezcla de materiales inorgánicos tales como la arcilla anterior y materiales orgánicos tales como verduras podridas y organismos podridos. Aunque la tierra se diversifica y su definición se diferencia dependiendo del tipo de campo científico, la tierra así llamada en la solicitud de patente de este caso es tierra residual o tierra transportada geológicamente y tierra zonal, tierra azonal y tierra intrazonal pedológicamente. Ejemplos de tierras conocidas incluyen "Fujizuna", "kanuma tsuti" y "akadama" para jardinería.

La suspensión de la presente invención puede contener un agente reductor de agua. Como agente reductor de agua son preferibles un agente reductor de agua de alto rendimiento y agente reductor de agua AE de alto rendimiento, además de agentes reductores de agua generales. Ejemplos de estos agente reductor de agua de alto rendimiento y agente reductor de agua AE de alto rendimiento (denominados en lo sucesivo un agente reductor de agua AE de alto rendimiento y similares) incluyen un tipo naftaleno (Mighty 150, fabricado por Kao Corporation), tipo melamina (Mighty 150V-2, fabricado por Kao Corporation) y tipo ácido policarboxílico (Mighty 3000, fabricado por Kao Corporation, Reobuild SP, fabricado por NMB y Aqualock FC600 y Aqualock FC900, fabricados por Nippon Shokubai Co., Ltd.). Como agentes reductores de agua de alto rendimiento, es deseable un tipo ácido policarboxílico desde el punto de vista de una pequeña influencia sobre la viscosidad y dispersibilidad del hormigón cuando coexiste con los compuestos (A) y (B). La cantidad del agente reductor de agua de alto rendimiento y similares es un total de preferentemente el 0,1 al 5 % en peso y más preferentemente del 1 al 3 % en peso basado en el polvo hidráulico.

Además, la suspensión de la invención puede contener conglomerados. Los conglomerados incluyen conglomerados gruesos y conglomerados finos. Los conglomerados que normalmente se usan en el campo de las composiciones hidráulicas pueden usarse como estos conglomerados gruesos y conglomerados finos. Aunque no se impone limitación particular a la cantidad de estos conglomerados que van a combinarse, es deseable que estén contenidos 250 a 400 l de conglomerados gruesos y 250 a 400 l de conglomerados finos en 1000 l de la suspensión. Además, incluso en el caso de usar, como conglomerados, sedimento, grava, grava de arena, arena o cieno, estos conglomerados pueden usarse sin conferir la viscoelasticidad de ellos por la ayuda de la composición de tensioactivo de la presente invención.

La suspensión tiene preferentemente una proporción de agua-polvo (porcentajes en peso (% en peso) de agua y un polvo en la suspensión) de preferentemente el 30 al 300 %. En el caso de, especialmente, una composición hidráulica, la proporción de agua-polvo es preferentemente del 35 al 250 % y más preferentemente del 40 al 200 % en peso. Además, los polvos usados en la suspensión pueden usarse bien independientemente o bien en combinación.

Además, una composición de polvo hidráulico que contiene la composición de tensioactivo o el modificador de la reología usado en la presente invención puede prepararse premezclando uno o más compuestos seleccionados de compuesto (A), compuesto (B) y el polímero catiónico (C) con un polvo hidráulico.

Cuando la composición de tensioactivo se añade a la suspensión, el compuesto (A), compuesto (B) y el polímero catiónico (C) pueden añadirse en un orden opcional. Alternativamente es posible que uno cualquiera de los compuestos (A) y (B) se añada a la suspensión, el otro compuesto se añada a la suspensión y el polímero catiónico (C) pueda añadirse en cualquier momento. El siguiente proceso de adición es deseable desde el punto de vista de la procesabilidad: por ejemplo, uno de los compuestos (A) y (B) se añade a la suspensión en una etapa deseada y el otro compuesto se añade a la suspensión cuando sea necesario para aumentar viscosidad en la que el polímero catiónico (C) se añade junto con el compuesto (A) o (B). Además, el polímero catiónico (C) puede usarse después de mezclarse con uno o ambos de los compuestos (A) y (B) de antemano. Los compuestos (A) y (B) y el polímero catiónico (C) pueden tener una forma líquida o una forma de polvo cuando se añaden a la suspensión. Un kit que incluye una combinación de una composición (α) que contiene el compuesto (A), una composición (β) que contiene el compuesto (B) y una composición (γ) que contiene el polímero catiónico (C) o un kit que incluye una combinación de una composición (I) que contiene cualesquiera dos del compuesto (A), el compuesto (B) y el polímero catiónico (C), pero no contiene el que queda y una composición (II) que contiene lo que queda que la composición (I) no contiene, puede usarse eficazmente para modificar la reología de la suspensión. El kit puede incluir otra composición según se necesite.

Además, la composición de tensioactivo puede añadirse cuando se fabrica una suspensión. Por ejemplo, se ejemplifica un procedimiento en el que primero, se prepara una suspensión que contiene uno de los compuestos (A) o (B), el polímero catiónico (C), un polvo, por ejemplo, un polvo hidráulico tal como cemento y agua y a continuación el otro de los compuestos (A) o (B) se añade a la suspensión.

Cuando, en particular, la composición de tensioactivo se usa en un sistema de suspensión usando un polvo hidráulico tal como cemento, es preferible que el compuesto (A) o el compuesto (B) y el polímero catiónico (C) se añada primero a la suspensión y luego, el compuesto (B) o (A) que queda se añada a la suspensión desde el punto de vista de suprimir las células de aire que van a producirse durante la agitación de la suspensión.

En cualquier caso, los compuestos (A) y (B) se usan de forma que el contenido eficaz total de los compuestos (A) y (B) sea preferentemente del 0,01 al 20 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 15 % en peso e incluso más preferentemente del 0,1 al 10 % en peso, en términos de concentración eficaz en la fase acuosa de la suspensión. El polímero catiónico (C) se usa en una cantidad de preferentemente 1 a 500 partes en peso, más preferentemente 5 a 400 partes en peso e incluso más preferentemente 8 a 300 partes en peso en base a 100 partes en peso del compuesto (A) en la fase acuosa de la suspensión.

Aunque la suspensión de la presente invención puede usarse en diversas aplicaciones según el tipo de polvo, se usa preferentemente como aditivos de hincado de tuberías para el procedimiento de hincado de tuberías. Como composición del aditivo (suspensión), es preferible una carga distinta de arcilla y particularmente, ceniza volante y en este caso, la densidad del aditivo (suspensión) es preferentemente 1,055 a 1,385 g/cm³ (proporción de agua-polvo: 970 a 100) y más preferentemente 1,161 a 1,318 g/cm³ (proporción de agua-polvo: 300 a 130) (la densidad de la ceniza volante se considera 2,25 g/cm³ para calcular).

La suspensión de la presente invención puede aplicarse como el aditivo como se ha mencionado anteriormente. La alta viscoelasticidad obtenida por la presente invención permite mejoras en el efecto de evitar la rotura del suelo perforado, efecto preventivo de fuga de agua y resistencia a la segregación en agua y además se mejora el efecto de descarga de lodo debido a que se evita la obstrucción producida por la grava. Además, la suspensión de la presente invención mantiene su efecto durante la construcción debido al efecto del polímero catiónico (C) cuando la arcilla a la que el compuesto (A) se adsorbe está contenida en una gran cantidad. Además, cuando la suspensión de la presente invención se usa como un aditivo, el número de los tipos de materiales se reduce debido a que este aditivo posee él mismo una alta resistencia a la segregación de materiales, características espesantes, lubricidad y efecto preventivo de la permeación de agua. En un ejemplo de la formulación, una formulación que contiene agua, una carga distinta de arcilla que es un polvo seleccionado de ceniza volante, carbonato cálcico, escoria de alto horno y humo de sílice y la composición de tensioactivo de la presente invención presenta un rendimiento suficiente como un aditivo de hincado de tuberías.

A continuación, se explicarán ejemplos según la presente invención. Estos ejemplos se desean para describir realizaciones preferidas de la presente invención pero no pretenden ser limitantes de la invención.

Ejemplos

<Ejemplo 1>

5 (1) Materiales de partida de la suspensión

Como material de partida de la suspensión se usaron los siguientes materiales.

- 10 • Polvo hidráulico: cemento Pórtland común, densidad: 3,16 g/cm³, Taiheiyo Cement (K.K.)
- Compuesto (A): cloruro de hexadeciltrimetilamonio/cloruro de octadeciltrimetilamonio = 50/50 (proporción de peso) (usada como una solución al 29 % en peso (en lo sucesivo expresado como % en peso) acuosa (viscosidad a 20 °C: 18 mPa·s))
- Compuesto (B): p-toluenosulfonato de sodio (usado como una solución al 20 % en peso acuosa (viscosidad a 20 °C: 2,5 mPa·s))
- 15 • Arcilla: arcilla Kasaoka (Kanesan Kogyo (K.K.))
- Aditivo: aquellos descritos en la Tabla 1

La viscosidad de una solución acuosa obtenida mezclando una solución al 29 % en peso acuosa de compuesto (A) con una solución al 20 % en peso acuosa del compuesto (B) en una proporción de 50/50 fue 200.000 mPa·s a 20 °C.

20 (2) Preparación de una suspensión

Se mezclaron 400 g de cemento, 20 g de arcilla y 400 g de agua que contenían el compuesto (B) y los aditivos mostrados en la Tabla 1 (que contienen 8 g (al 2 % en peso en base al peso total de agua) de una solución acuosa de compuesto (B) por una mezcladora manual durante 30 segundos. Entonces se mezclaron 8 g (al 2 % en peso en base al peso total de agua) de una solución acuosa del compuesto (A) en esta mezcla, seguido de mezcla por una mezcladora manual durante 60 segundos.

30 (3) Evaluación

Con respecto a la suspensión obtenida, su viscosidad se midió justo, 60 minutos y 120 minutos después de que se preparó la suspensión. La viscosidad se midió a 20 °C usando Viscotester (usando rotor N.º 1) fabricado por Ryon. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Como se muestra en la Tabla 1, el Producto comparativo 1 se reduce en gran medida en la viscosidad de la suspensión con el tiempo y los Productos comparativos 2 a 6 dan como resultado segregación de la suspensión. En el caso de los productos de la presente invención, por otra parte, las viscosidades de todas las suspensiones son estables con el tiempo y no se produce segregación. Aquí, el término “la segregación de la suspensión” significa que una parte de agua en la suspensión se separa del polvo y conglomerado y flota sobre la capa superior de la suspensión.

40 Tabla 1

	Aditivo		Viscosidad (mPa·s / 20 °C)			
	Tipo	% en peso	Después de 0 minutos	Después de 60 minutos	Después de 120 minutos	
Producto de la invención	1	Polímero catiónico (1)	34,5	6100	7000	7500
	2	Polímero catiónico (2)	34,5	7000	7800	6900
	3	Polímero catiónico (3)	34,5	7400	7400	7400
	4	Polímero catiónico (4)	34,5	7400	6800	6100
	5	Polímero catiónico (5)	34,5	6500	6800	5500
	6	Polímero catiónico (6)	34,5	6000	6500	6000
	7	Polímero catiónico (7)	34,5	6000	6000	6000
	8	Polímero catiónico (8)	34,5	6000	6000	6000
	9	Polímero catiónico (1)	13,8	6000	6500	7100
Producto comparativo	1	Compuesto catiónico	34,5	6000	4500	3000
	2	CaCl ₂ · 2H ₂ O	172,5	6000	1500	segregación
	3	CaCl ₂ · 2H ₂ O	69	4900	1500	segregación
	4	Polímero (1)	34,5	2000	segregación	segregación
	5	Polímero (2)	34,5	4000	9000	segregación
	6	Ninguno	-	2400	700	segregación

(Nota) “% en peso” de los aditivos en las tablas es el % en peso del contenido eficaz del aditivo en base al contenido eficaz del compuesto (A). Además, cada polímero se selecciona de los siguientes.

- 45 • Polímero catiónico (1): poli(cloruro de dialildimetilamonio), fabricado por Aldrich, producto de bajo peso

molecular (peso molecular promedio en peso 5000 a 20000 (indicado en un enmarañamiento), densidad catiónica: 6,13 meq/g (usado en el estado de una solución al 40 % en peso acuosa)

- Polímero catiónico (2): poli(cloruro de dialildimetilamonio), fabricado por Aldrich, peso molecular promedio en peso 100.000 a 200.000 (indicado en un enmarañamiento), densidad catiónica: 6,19 meq/g (usado en el estado de una solución al 20 % en peso acuosa)
- Polímero catiónico (3): poli(cloruro de dialildimetilamonio), fabricado por Aldrich, peso molecular promedio en peso 400.000 a 500.000 (indicado en un enmarañamiento), densidad catiónica: 6,15 meq/g (usado en el estado de una solución al 20 % en peso acuosa)
- Polímero catiónico (4): poli(etilsulfato de metacrilolioxietildimetiletilamonio), peso molecular promedio en peso 120.000, densidad catiónica: 3,63 meq/g (usado en el estado de una solución al 36,5 % en peso acuosa)
- Polímero catiónico (5): copolímero de cloruro de dialildimetilamonio-SO₂, peso molecular promedio en peso 4.000, nombre comercial: PAS-A-5 (Nittobo (K.K.)), densidad catiónica: 4,33 meq/g
- Polímero catiónico (6): nombre comercial: Accurac 41 (Mitsui Saitech (K.K.)), peso molecular promedio en peso 40.000, densidad catiónica: 7,10 meq/g (usado en el estado de una solución al 50 % en peso acuosa)
- Polímero catiónico (7): nombre comercial: Accurac 35 (Mitsui Saitech (K.K.)), peso molecular promedio en peso 70.000, densidad catiónica: 7,11 meq/g (usado en el estado de una solución al 50 % en peso acuosa)
- Polímero catiónico (8): nombre comercial: Accurac 57 (Mitsui Saitech (K.K.)), peso molecular promedio en peso 250.000, densidad catiónica: 7,27 meq/g (usado en el estado de una solución al 50 % en peso acuosa)
- Compuesto catiónico: cloruro de tetrametilamonio (reactivo), peso molecular 109,6, densidad catiónica: 9,12 meq/g (contenido eficaz: 100 %)
- Polímero (1): carboximetilcelulosa, nombre comercial: CMC1190 (Daicel Chemical Industries, Ltd.)
- Polímero (2): polivinilpirrolidona, nombre comercial: K-60 (ISP TECHNOLOGIES INC.)

La densidad catiónica del polímero catiónico se midió (valoración de coloide) del siguiente modo.

Primero, se disolvió el polímero catiónico (puede ser un polímero catiónico puro o puede ponerse en un estado de solución) en agua ajustada a pH 3,0 por ácido fosfórico. Se añadió un indicador de azul de toluidina a la solución, que se sometió después a valoración usando una solución 1/400 N de polivinilsulfato de potasio, a condición de que el punto al que el color de la solución se cambió se considerara el punto final. La densidad catiónica se encontró según la siguiente ecuación.

$$\text{Densidad catiónica (meq/g)} = (1 / 400) \times f \times [(ml) / 1000] \times 1000 \times 1/[(g) \times (\%) / 100]$$

donde:

f: factor de solución 1/400 N de polivinilsulfato de potasio;
 (ml) : cantidad de la solución de polivinilsulfato de potasio que va a añadirse;
 (g): cantidad de la muestra; y
 (%): concentración de la muestra.

<Ejemplo 2>

Se usaron el compuesto (A), compuesto (B) y los aditivos que se usaron en el Ejemplo 1 para preparar un aditivo de hincado de tuberías adecuado para un procedimiento de construcción de impulsión. Específicamente, se mezclaron 100 g de ceniza volante (producto comercialmente disponible (fabricado por The Kansai Electric Power Co., Ltd.), densidad: 2,25 g/cm³) con 155 g de agua (incluyendo 2,33 g (1,5 % en peso basado en la cantidad total de agua) de una solución acuosa del compuesto (B) y aditivos en las cantidades mostradas en la Tabla 2) por una mezcladora manual durante 30 segundos. A continuación se mezclaron 2,33 g (1,5 % en peso basado en la cantidad total anterior de agua) de una solución acuosa del compuesto (A) con la mezcla, que luego se mezcló por una mezcladora manual durante 60 segundos para obtener una suspensión. La suspensión tuvo una proporción de agua-polvo del 150 % y una densidad de 1,286 g/cm³.

Se preparó una tierra modelo (densidad aparente: 1,087 g/cm³) estimada como una tierra arenosa preparada mezclando arcilla Kasaoka y arena de montaña de Kimitsu en la prefectura de Chiba en una proporción de 1 : 3. La suspensión obtenida se combinó con la tierra modelo de forma que la proporción en peso de la suspensión/tierra modelo fuera 1,0 o 2,0 y la mezcla se agitó durante 60 segundos por una mezcladora manual. La viscosidad de la mezcla se midió a 20 °C justo inmediatamente (0 minutos después) y 60 minutos después de la preparación de la mezcla por un viscosímetro tipo B (rotación: 6 rpm). Los resultados se muestran en la Tabla 2. Como se muestra en la Tabla 2, la viscosidad no aumenta con el tiempo en el sistema de mezcla de suspensión/tierra modelo de los productos comparativos 2-1 y 2-2, mientras que la viscosidad aumenta significativamente con el tiempo en todos los productos de ejemplo de la presente invención.

Tabla 2

	Aditivo		Proporción de peso de suspensión/tierra modelo	Viscosidad (mPa·s / 20 °C)		
	Tipo	% en peso		Después de 0 minutos	Después de 60 minutos	
Producto de la invención	2-1	Polímero catiónico (6)	85,3	1,0	7400	10300
	2-2	Polímero catiónico (6)	170,6	1,0	8600	12500
	2-3	Polímero catiónico (1)	170,6	1,0	9000	13000
	2-4	Polímero catiónico (6)	85,3	2,0	9600	5000
	2-5	Polímero catiónico (6)	170,6	2,0	11500	15000
	2-6	Polímero catiónico (1)	170,6	2,0	13000	15000
	2-7	Polímero catiónico (6)	341,2	2,0	19200	32400
Producto comparativo	2-1	Ninguno	-	1,0	1300	1100
	2-2	Ninguno	-	2,0	2000	1400

<Ejemplo 3>

5

(1) Formulación de hormigón

Tabla 3

W/C (%)	W/P (%)	W (g)	C (g)	Polvo de piedra (g)	S		Agente reductor de agua de alto rendimiento (% en peso con respecto a P)
					Arena 1 (g)	Arena 2 (g)	
479	39	206	43	491	210	489	3,25

10 Nota) P: cantidad total en peso del cemento (C) y el polvo de piedra

Cemento (C): cemento Portland común (producto comercialmente disponible, densidad: 3,16, g/cm³)Polvo de piedra: polvo de carbonato cálcico (fabricado por Shimizu Kogyo, densidad: 2,72 g/cm³)Arena 1: arena triturada de la prefectura de Hyogo (densidad: 2,57 g/cm³)15 Arena 2: arena de mar de la prefectura de Saga (densidad: 2,57 g/cm³)

Agente reductor de agua de alto rendimiento: agente reductor de agua de alto rendimiento tipo ácido policarboxílico "Mighty 3000" (fabricado por Kao Corporation)

(2) Preparación de mortero

20

Se vertieron un cemento (C) y un conglomerado fino (S) en una mezcladora de mortero en la condición de formulación mostrada en la Tabla 3, seguido por mezcla en seco durante 10 segundos y el compuesto (B) y un agente reductor de agua de alto rendimiento que se usó en el Ejemplo 1 y agua de amasado (W) que contiene el aditivo usado en el Ejemplo 1 se añadieron a la mezcla, seguido por amasado durante 30 segundos. Se añadió el compuesto (A) usado en el Ejemplo 1 y la mezcla se amasó durante 90 segundos adicionales. La fluidez y la viscosidad del mortero resultante se midieron justo inmediatamente (0 minutos después), 20 minutos, 40 minutos y 60 minutos después de la preparación del mortero. La fluidez se midió del siguiente modo: el mortero preparado se cargó en un cono de mortero, que después se detuvo verticalmente para medir el diámetro del mortero que llegó a quedarse quieto. La viscosidad se midió a 20 °C usando un Viscotester fabricado por Ryon (usando rotor N.º 1). La cantidad de los compuestos (A) y (B) usados fue 4,0 % en peso en base a la cantidad total del agua de amasado y las cantidades de los aditivos fueron tales como aquellas mostradas en la Tabla 4. Las arenas 1 y 2 usadas en este ejemplo son respectivamente conglomerados finos que incluyen muchas partículas finas tales como arcilla y tienen la capacidad de adsorber el compuesto (A) (denominada en lo sucesivo capacidad adsorbente del compuesto (A)) tanto como 1,3 meq/100 g y 1,2 meq/100 g respectivamente. Aquí, la capacidad adsorbente del compuesto (A) se encontró del siguiente modo.

35

Se usó una solución al 29 % en peso acuosa de una mezcla (proporción en peso: 50:50, peso molecular: 330,71) de cloruro de hexadeciltrimetilamonio y cloruro de octadeciltrimetilamonio como compuesto (A). Se diluyeron 8,2 g de esta solución de compuesto (A) acuosa con agua a un volumen total de 200 ml, que se puso en una botella de vidrio con tapa de 800 ml (fabricada por Seisho (K.K.)) junto con 400 g de una sustancia de prueba (arena), seguida de agitación de la botella a mano durante 10 segundos para mezclar estos componentes. A continuación, la mezcla se dejó reposar durante 50 segundos para tomar el sobrenadante. La concentración residual del compuesto (A) en el sobrenadante se encontró por un procedimiento de curva de calibración usando un COT (análizador de carbono orgánico total). A partir de la concentración residual α (mg/l) se encontró la capacidad adsorbente del compuesto (A) según la siguiente ecuación.

40

45

ES 2 575 536 T3

Capacidad adsorbente del compuesto (A) [meq/100 g] = $[(8,2 \times 0,29 \times 1000) - \alpha \times 0,2] \div 400 \div 330,71 \times 100$

Tabla 4

	Aditivo		Fluidez (mm)				Viscosidad (mPa s / 20 °C)			
	Tipo	% en peso	Después de 0 minutos	Después de 20 minutos	Después de 40 minutos	Después de 60 minutos	Después de 0 minutos	Después de 20 minutos	Después de 40 minutos	Después de 60 minutos
Producto de la invención	3-1	Polímero catiónico (1)	235	238	229	221	15000	17000	17000	17000
	3-2	Polímero catiónico (1)	230	235	225	218	15500	18000	18000	17000
	3-3	Polímero catiónico (6)	230	233	225	215	15000	18500	18000	17000
Producto comparativo	3-1	Ninguno	242	261	285	324	8000	3900 Segregación	3500 Segregación	3400 Segregación
	3-2	Polímero (1)	245	270	295	340	8000	3500 Segregación	3000 Segregación	2500 Segregación

En todos los Productos comparativos 3-1 y 3-2 se observó segregación de material después de 20 minutos. En los productos de ejemplo 3-1 a 3-3 de la presente invención, por otra parte, no surgió segregación de material con el tiempo y se redujeron las variaciones en la fluidez y la viscosidad. Los productos de la presente invención son por tanto útiles como aditivos de hincado de tuberías para procedimientos de construcción de impulsión.

5

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición de tensioactivo como modificador de la reología en una suspensión que contiene arcilla, en la que la composición de tensioactivo comprende:

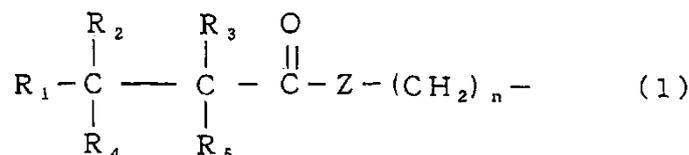
un tensioactivo catiónico como compuesto (A);
al menos un compuesto como compuesto (B) seleccionado del grupo que consiste en compuestos aromáticos aniónicos y compuestos de bromuro; y
un polímero catiónico (C);

en la que los compuestos (A) y (B) se seleccionan para la composición de tensioactivo cuando cumplen la condición en la que una combinación de los compuestos (A) y (B) garantiza que la viscosidad a 20 °C de una solución preparada mezclando una solución acuosa S_A, solución que tiene una viscosidad de 100 mPa·s o menos a 20 °C, de compuesto (A) con una solución acuosa S_B, solución que tiene una viscosidad de 100 mPa·s o menos a 20 °C, de compuesto (B) en una proporción en peso de 50/50 es al menos dos veces la viscosidad de una cualquiera de las soluciones acuosas a 20 °C antes de mezclarse.

2. El uso según la reivindicación 1, en el que el polímero catiónico (C) en la composición de tensioactivo comprende un nitrógeno catiónico.

3. El uso según la reivindicación 2, en el que el nitrógeno catiónico del polímero catiónico (C) es un nitrógeno cuaternario.

4. El uso según la reivindicación 2 o 3, en el que el nitrógeno catiónico del polímero catiónico (C) está unido con al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene 1 a 22 átomos de carbono, un grupo polioxilalquilenos que contiene un grupo oxialquilenos que tiene 2 a 8 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno y un grupo representado por la siguiente fórmula (1):



en la que R₁ a R₅, que pueden ser iguales o diferentes, representan respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alqueniilo que tiene 1 a 22 átomos de carbono, Z representa -O- o -NY-, en la que Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono y n indica un número de 1 a 10, a condición de que R₁ y R₃ puedan incorporarse en la estructura polimérica y en este caso, R₁ y R₃ no están presentes.

5. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el nitrógeno catiónico del polímero catiónico (C) se deriva de una sal de dialildimetilamonio.

6. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que el polímero catiónico (C) tiene una estructura derivada de un monómero seleccionado de al menos uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en un monómero de ácido (met)acrílico que tiene un grupo catiónico, un monómero tipo estireno que tiene un grupo catiónico, un monómero tipo vinilpiridina, un monómero tipo vinilimidazolina y un monómero tipo dialildialquilamina.

7. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero catiónico (C) en la composición de tensioactivo tiene una densidad catiónica de 0,5 a 10 meq/g.

8. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición de tensioactivo contiene 1 a 500 partes en peso del polímero catiónico (C) por 100 partes en peso del compuesto (A).

9. Una suspensión que comprende una composición de tensioactivo, agua, un polvo hidráulico y/o una carga distinta de arcilla y arcilla, en la que la composición de tensioactivo comprende:

un tensioactivo catiónico como compuesto (A);
al menos un compuesto como compuesto (B) seleccionado del grupo que consiste en compuestos aromáticos aniónicos y compuestos de bromuro; y
un polímero catiónico (C);

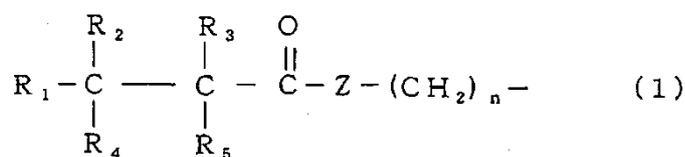
en la que los compuestos (A) y (B) se seleccionan para la composición de tensioactivo cuando cumplen la

condición en la que una combinación de los compuestos (A) y (B) garantiza que la viscosidad a 20 °C de una solución preparada mezclando una solución acuosa S_A, solución que tiene una viscosidad de 100 mPa·s o menos a 20 °C, de compuesto (A) con una solución acuosa S_B, solución que tiene una viscosidad de 100 mPa·s o menos a 20 °C, de compuesto (B) en una proporción en peso de 50/50 es al menos dos veces la viscosidad de una cualquiera de las soluciones acuosas a 20 °C antes de mezclarse.

5 10. La suspensión según la reivindicación 9, en la que el polímero catiónico (C) en la composición detensioactivo comprende un nitrógeno catiónico.

10 11. La suspensión según la reivindicación 10, en la que el nitrógeno catiónico del polímero catiónico (C) es un nitrógeno cuaternario.

15 12. La suspensión según la reivindicación 10 u 11, en la que el nitrógeno catiónico del polímero catiónico (C) está unido con al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene 1 a 22 átomos de carbono, un grupo polioxialquileo que contiene un grupo oxialquileo que tiene 2 a 8 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno y un grupo representado por la siguiente fórmula (1):



20 en la que R₁ a R₅, que pueden ser iguales o diferentes, representan respectivamente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo que tiene 1 a 22 átomos de carbono, Z representa -O- o -NY-, en la que Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono y n indica un número de 1 a 10, a condición de que R₁ y R₃ puedan incorporarse en la estructura polimérica y en este caso, R₁ y R₃ no están presentes.

25 13. La suspensión según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en la que el nitrógeno catiónico del polímero catiónico (C) se deriva de una sal de dialildimetilamonio.

30 14. La suspensión según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en la que el polímero catiónico (C) tiene una estructura derivada de un monómero seleccionado de al menos uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en un monómero de ácido (met)acrílico que tiene un grupo catiónico, un monómero tipo estireno que tiene un grupo catiónico, un monómero tipo vinilpiridina, un monómero tipo vinilimidazolina y un monómero tipo dialildialquilamina.

35 15. La suspensión según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en la que el polímero catiónico (C) en la composición de tensioactivo tiene una densidad catiónica de 0,5 a 10 meq/g.

40 16. La suspensión según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, en la que la composición de tensioactivo contiene 1 a 500 partes en peso del polímero catiónico (C) por 100 partes en peso del compuesto (A).

17. La suspensión según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, que comprende además un agente reductor de agua de alto rendimiento o un agente reductor de agua AE de alto rendimiento.

45 18. Un procedimiento de hincado de tuberías, que comprende usar la suspensión según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17 como aditivo de hincado de tuberías.

19. Uso de la suspensión según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17 como un aditivo de hincado de tuberías para un procedimiento de hincado de tuberías.