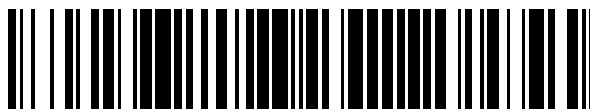


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 457**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2003** **E 03014455 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018** **EP 1380554**

54 Título: **Composición hidráulica y método de mejora de la retención de fluidez de la misma**

30 Prioridad:

11.07.2002 JP 2002202689

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
22.03.2018

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION (100.0%)
14-10, NIHONBASHIKAYABA-CHO 1-CHOME,
CHUO-KU
TOKYO 103-8210, JP**

72 Inventor/es:

**HAMADA, DAISUKE;
EHARA, MASAYOSHI y
YAMATO, FUJIO**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 660 457 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 hidráulica y método de mejora de la retención de fluidez de la misma

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición hidráulica. Más específicamente, la invención se refiere a una composición hidráulica que usa un cemento que contiene una sustancia puzolánica.

10 **Antecedentes de la invención**

Para hormigón premezclado, es preferible retener una fluidez dada del mismo durante de 60 a 90 minutos desde el punto de vista de la trabajabilidad. Para cemento normal, se divulgan diversas técnicas de retención de fluidez y se usan ampliamente en la actualidad.

15 Sin embargo, en cuanto al cemento que contiene una sustancia puzolánica tal como se usa en Europa, todavía no se ha establecido bien una técnica de retención de fluidez, y se produce un problema de pérdida de fluidez del mismo en el sitio, es decir, pérdida de asentamiento. Por tanto, es difícil en las circunstancias actuales obtener un hormigón premezclado de buena calidad que contenga el cemento. Se considera que el cemento que contiene una
20 sustancia puzolánica es más ventajoso en cuanto al uso eficaz de residuos, es económico y es más duradero que el cemento normal. Sin embargo, debido a tales problemas de pérdida de fluidez, el cemento que contiene una sustancia puzolánica no se ha usado ampliamente.

25 El cemento que contiene una sustancia puzolánica es cemento que contiene no solo clínkeres de cemento sino también una sustancia puzolánica en polvo y se clasifica en cemento de alto horno y cemento de cenizas volantes en Japón. El cemento se clasifica en CEM II/B (que contiene del 21 al 35 % de polvo distinto de cemento), CEM III (que contiene el 35 % o más de polvo de escorias de alto horno), CEM IV (que contiene una sustancia puzolánica seleccionada de humo de sílice, puzolana natural, puzolana industrial y cenizas volantes) y CEM V (que contiene una sustancia puzolánica seleccionada de puzolana natural, puzolana industrial y cenizas volantes), que se
30 denominan ENV197, en Europa.

Entre estos cementos, en particular, CEM II/A-P, CEM II/B-P, CEM II/A-Q, CEM II/B-Q, CEM II/A-M, CEM II/BM, CEM III, CEM IV, CEM V, se ponen en tela de juicio. Con respecto a lo anterior, para CEM II/B-P, CEM II/B-M, CEM IV y CEM V, que contienen una gran cantidad de puzolana natural, la retención de fluidez de los mismos es
35 especialmente difícil.

El documento JP-A 9-286645 divulga, como aditivo de cemento que es excelente en retención de asentamiento, un copolímero que usa (met)acrilatos de polietilenglicol que tienen cadenas cortas y largas. Incluso cuando se usa el copolímero, esta manera es insuficiente para obtener la retención de fluidez de una composición hidráulica que
40 contiene un cemento que contiene una sustancia puzolánica debido al motivo mencionado anteriormente.

Por otro lado, en el documento JP-A 10-7445, se usa un ácido oxicarboxílico como retardador para hormigón o similares. Esta es una técnica para mantener el asentamiento inicial durante de 1 a 5 días que, sin embargo, inhibe el fraguado.
45

El documento WO-A 00/76936 describe el uso de un reductor de agua que incluye un polímero de polioxialquileño, un azúcar como ácido glucónico y adicionalmente un cloruro de metal alcalino o alcalinotérreo para mejorar el desarrollo de resistencia temprano de cemento tal como cemento puzolánico.

50 El documento JP 6-092704 divulga una mezcla de hormigón que comprende cemento, escoria de alto horno, cenizas volantes o humo de sílice.

Sumario de la invención

55 Un objeto de la invención es proporcionar una composición hidráulica, que incluya cemento que contenga una sustancia puzolánica, que sea excelente en cuanto a la retención de fluidez. Además, el retardo del fraguado puede controlarse a un nivel dado. Por ejemplo, el tiempo de fraguado de la composición puede establecerse en un día o menos.

60 La invención se refiere a una composición hidráulica que comprende un agente reductor de agua de intervalo alto (por ejemplo, superplastificante), un ácido oxicarboxílico o una sal del mismo (a continuación en el presente documento, que puede denominarse meramente ácido oxicarboxílico), y a cemento que comprende del 10 al 95 por ciento en peso de una sustancia puzolánica.

65 La invención proporciona un método de mejora de la retención de fluidez de un cemento o composición hidráulica que comprende cemento que incluye del 20 al 80 por ciento en peso de una sustancia puzolánica, que comprende

añadir un agente reductor de agua de intervalo alto y de 0,1 a menos de 0,2 partes en peso, por 100 partes en peso del cemento, de un ácido oxicarboxílico o una sal del mismo a la composición, en el que la sustancia puzolánica es puzolana natural.

- 5 La invención proporciona además el uso de un agente reductor de agua de intervalo alto y un ácido oxicarboxílico o una sal del mismo para mejorar la retención de fluidez de una composición de cemento que comprende cemento que incluye del 20 al 80 por ciento en peso de una sustancia puzolánica.

Descripción detallada de la invención

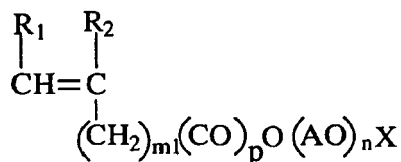
- 10 Parece que la razón por la que se genera el problema de pérdida de asentamiento del cemento que contiene una sustancia puzolánica es tal como sigue: la sustancia puzolánica en polvo tiene generalmente una alta capacidad de adsorción de un agente dispersante de cemento (por ejemplo, plastificante o superplastificante); en el caso en el que se usa cemento que contiene la sustancia puzolánica para producir hormigón o mortero, la sustancia puzolánica adsorbe el agente dispersante que permanece en la fase líquida, de modo que la dispersión de la suspensión de cemento se vuelve inestable, mediante lo cual la velocidad de agregación se vuelve más rápida. Además, en el caso de la puzolana natural, es porosa y tiene un área superficial específica muy grande. Por tanto, la cantidad del agente dispersante adsorbida aumenta haciendo que la estabilización de la dispersión sea difícil.

- 20 Puede considerarse que incluso si se usa el cemento que contiene una sustancia puzolánica, la composición hidráulica de la invención presenta una excelente fluidez por el efecto del ácido oxicarboxílico y del agente reductor de agua de intervalo alto inmediatamente después de la producción de hormigón o mortero, y después de eso la composición hidráulica presenta una excelente retención de fluidez por el efecto del ácido oxicarboxílico. También puede considerarse que tanto el ácido oxicarboxílico como el agente reductor de agua de intervalo alto (por ejemplo, superplastificante) se adsorben sobre la superficie de la sustancia de cemento desde el momento inmediatamente después de la producción del hormigón o mortero, mediante lo cual la cantidad de adsorción del ácido oxicarboxílico se reduce, de modo que se suprime el retardo del fraguado basado en el ácido oxicarboxílico.

- 30 Los ejemplos del agente reductor de agua de intervalo alto (por ejemplo, superplastificante) usado en la composición hidráulica de la invención incluyen agentes a base de ácido naftalenosulfónico, agentes a base de ácido melaminasulfónico y agentes a base de ácido policarboxílico. Se prefiere un agente a base de ácido policarboxílico que tenga cadenas de injerto de óxidos de alquileno o similares. Más preferido es un agente a base de ácido policarboxílico que tenga cadenas de injerto de óxidos de alquileno en el que el número promedio de moles de adición de óxido de etileno (a continuación en el presente documento, denominado EO) sea de 3 a 300 y, desde el punto de vista del fraguado, este número de moles es preferiblemente de 100 a 300. Es preferible usar, en combinación, dos o más agentes a base de ácido policarboxílico que tengan cadenas de injerto de óxidos de alquileno, en los que al menos uno de los cuales sea un agente a base de ácido policarboxílico que tenga cadenas de injerto de óxidos de alquileno en el que el número promedio de moles de adición del óxido de alquileno, preferiblemente EO, sea de 100 a 300.

- 40 La invención proporciona un método para conferir una fluidez y una retención de fluidez excelentes al cemento o a la composición hidráulica y un método de mejora de la fluidez y/o de la retención de fluidez de una composición hidráulica y/o un método para mantener una excelente fluidez de una composición hidráulica. La invención proporciona inesperadamente una retención de fluidez mejorada de manera que la composición de cemento resultante puede fraguarse en un punto de tiempo dado.

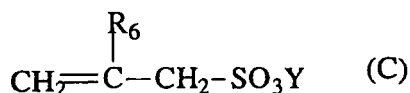
Es preferible en la invención que el agente reductor de agua de intervalo alto sea un copolímero obtenido polimerizando al menos un monómero (a) representado por la fórmula (A):



- 50 (A)

- en la que R_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o $-(CH_2)_mCOOM$, representando M un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, amonio, un alquilamonio o un alquilamonio sustituido, una sal de amina o una sal de amina sustituida, siendo m un número de 0 a 2, R_2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, m1 es un número de 0 a 2, p es 0 o 1, AO es un grupo oxialquileno C_{2-4} , n es un número de 2 a 300 y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-22} ;

con al menos un monómero (b) seleccionado de compuestos representados por las fórmulas (B) a (C):



5 en las que R_3 a R_5 son iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o $-(CH_2)_{m_2}COOM_2$, R_6 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, M_1 , M_2 e Y son iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, amonio, un alquilamonio o un alquilamonio sustituido, una sal de amina o una sal de amina sustituida y m_2 es un número de 0 a 2.

10 Es preferible el copolímero en el que m_1 es 0 y p es 1.

Como el ácido oxicarboxílico usado en la invención, se prefiere un ácido que tenga de 2 a 20 átomos de carbono y se prefiere particularmente un ácido que tenga de 2 a 10 átomos de carbono y se prefiere un ácido que tenga de 1 a 8 grupos carboxílicos y se prefiere particularmente un ácido que tenga de 1 a 3 grupos carboxílicos. Puede usarse la sal de un ácido oxicarboxílico. Los ejemplos de los mismos incluyen ácido glucónico, ácido glucoheptónico, ácido galactónico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido α -oxibutírico, ácido lactobiónico y sales de los mismos. Los ejemplos de las sales incluyen sales inorgánicas, tales como sales de sodio y sales de potasio, y sales orgánicas. Se prefieren particularmente ácido glucónico, ácido glucoheptónico y sales de los mismos (en particular, sales de sodio) desde el punto de vista de la dispersabilidad del cemento.

La cantidad del ácido oxicarboxílico o de la sal en peso de cemento del mismo es de 0,1 partes o más y menos de 0,2 partes en peso o 0,1 partes o más y menos de 0,15 partes en peso por 100 partes en peso del cemento para hacer que tanto la reducción del tiempo de fraguado como la retención de fluidez estén en equilibrio.

25 Respecto a la razón en peso entre el contenido activo del agente reductor de agua de intervalo alto (por ejemplo, superplastificante) y la del ácido oxicarboxílico, la razón del agente reductor de agua de intervalo alto (por ejemplo, superplastificante) con respecto al ácido oxicarboxílico o a una sal del mismo es preferiblemente de 10/90 a 95/5, más preferiblemente de 20/80 a 90/10 e incluso más preferiblemente de 30/70 a 85/15 para hacer que tanto la reducción del tiempo de fraguado como la retención de fluidez estén en equilibrio.

30 La cantidad total del agente reductor de agua de intervalo alto (por ejemplo, superplastificante) y del ácido oxicarboxílico varía según las condiciones de mezcla del hormigón. Considerando el equilibrio de retención de asentamiento, el retardo del fraguado, una mala propiedad de endurecimiento y otros, la cantidad total en cuanto al contenido activo es preferiblemente de 0,05 a 3 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1 parte en peso, por 100 partes del cemento.

El método de añadir el agente reductor de agua de intervalo alto (por ejemplo, superplastificante) y el ácido oxicarboxílico es el mismo que para las composiciones hidráulicas habituales, y pueden añadirse directamente al hormigón cuando se mezcle el hormigón (y se amase), o pueden diluirse de antemano con el agua con la que vayan a mezclarse, y luego añadirse.

El agente reductor de agua de intervalo alto (por ejemplo, superplastificante) y el ácido oxicarboxílico se usan preferiblemente como una única composición de tipo líquido, en la que los dos se mezclan previamente, desde el punto de vista de la trabajabilidad. En particular, en el caso de que se mezcle un agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico en una realización de este tipo, la concentración del contenido activo (en particular, la concentración total del agente reductor de agua de intervalo alto (por ejemplo, superplastificante) y el ácido oxicarboxílico) en la composición es preferiblemente del 40 % o menos en peso desde el punto de vista de la estabilidad de la composición cuando se combina el ácido oxicarboxílico en una forma de ácido. La concentración del contenido activo (en particular, la concentración total del agente reductor de agua de intervalo alto (por ejemplo, superplastificante) y el ácido oxicarboxílico) en la composición es preferiblemente del 30 % o menos en peso cuando se combina el ácido oxicarboxílico en forma neutralizada, es decir, en forma de una sal del mismo. El resto puede ser preferiblemente agua.

Una sustancia puzolánica es una composición que es rica en SiO_2 o Al_2O_3 y tiene características de reaccionar con $Ca(OH)_2$ o iones de Ca en presencia de agua para generar un nuevo hidrato. La puzolana es puzolana natural que resulta de arcilla blanca (caolín) y ceniza volcánica y de tierra volcánica.

La sustancia puzolánica está contenida en una cantidad del 20 % o más y del 80 % o menos en peso, y preferiblemente en una cantidad del 30 % o más y del 70 % o menos en peso en el cemento.

Otros aditivos (mezcla) para una composición hidráulica, tales como agentes reductores de agua (por ejemplo, plastificante), un agente de arrastre de aire, un agente antiespumante, un agente antiséptico y más, pueden incorporarse en la composición hidráulica de la invención según su uso.

Según la composición hidráulica de la invención, se obtienen una fluidez y una retención de fluidez excelentes. Parece que esto es debido a que el ácido oxicarboxílico se adsorbe sobre la superficie de la sustancia puzolánica, mediante lo cual se controla la adsorción del agente reductor de agua de intervalo alto (por ejemplo, superplastificante), de modo que el efecto del agente reductor de agua de intervalo alto (por ejemplo, superplastificante) puede presentarse suficientemente.

Ejemplos

<Ejemplo de producción 1>

En un recipiente de reacción hecho de vidrio se cargaron 500 partes en peso de agua (a continuación en el presente documento, que se denominan partes), estando dotado el recipiente de un termómetro, un agitador, un embudo de adición, un tubo de introducción de nitrógeno y un condensador de reflujo, y entonces se sustituyó el interior del recipiente de reacción por nitrógeno mientras se agitaba el sistema. Se calentó el sistema hasta 80 °C en la atmósfera de nitrógeno. A continuación, se añadió al mismo, gota a gota, una disolución acuosa de monómeros obtenida mezclando 240 partes de monometacrilato de metoxipoli-etilenglicol (número de adición de moles promedio de EO = 5), 120 partes de ácido metacrílico, 43,2 partes de agua y 3,3 partes de 2-mercaptoetanol como agente de transferencia de cadena y 50 partes de una disolución de persulfato de amonio al 10 % en masa en agua durante 4 horas. Tras el fin de la adición, se añadieron, gota a gota, 15 partes de una disolución de persulfato de amonio al 10 % en peso en agua a la disolución durante 1 hora. Después de eso, se mantuvo la temperatura continuamente a 80 °C durante 1 hora para completar la reacción de polimerización. Entonces se neutralizó la disolución con una disolución de hidróxido de sodio al 48 % en peso en agua. Se produjo un agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico <1> compuesto por una disolución acuosa de un copolímero que tiene un peso molecular promedio en peso (convertido en óxido de polietileno basándose en cromatografía de permeación en gel, y la misma regla se aplica de manera correspondiente a los siguientes ejemplos) de 38000. El pH de este agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico <1> fue de 6,0 (a 20 °C, disolución al 5 %).

<Ejemplo de producción 2>

(1) Monómeros

Se usaron los siguientes materiales como monómeros para producir un copolímero mediante el siguiente método de producción:

- A-1: monometacrilato de metoxipoli-etilenglicol (número de adición de moles promedio de EO = 9, número molecular promedio en peso: 496)

- A-2: monometacrilato de metoxipoli-etilenglicol (número de adición de moles promedio de EO = 120, número molecular promedio en peso: 5380)

- B-1: ácido metacrílico

(2) Producción de un copolímero (agente dispersante b-7)

En un recipiente de reacción hecho de vidrio, se cargaron 1107 partes en peso (a continuación en el presente documento, denominadas partes) de agua y se elevó la temperatura del sistema hasta 70 °C en la atmósfera de nitrógeno. A continuación, se añadieron al mismo, gota a gota, tres disoluciones, es decir, una disolución mixta de monómeros (1) obtenida mezclando 179 partes del monómero A-1, 343 partes del monómero A-2, 101 partes del monómero B-1 y 281 partes de agua, 41,0 partes de una disolución de 2-mercaptoetanol al 10 % en peso en agua y 36,5 partes de un persulfato de amonio al 10 % en peso en agua al mismo tiempo durante 55 minutos para llevar a cabo la reacción de copolimerización. A continuación, a este sistema de reacción se le añadieron, gota a gota, tres disoluciones, es decir, una disolución mixta de monómeros (2) obtenida mezclando 76 partes del monómero A-1, 124 partes del monómero A-2, 25,7 partes de B-1 y 103 partes de agua, 12,0 partes de una disolución de 2-mercaptoetanol al 10 % en peso en agua y 10,8 partes de un persulfato de amonio al 10 % en peso en agua al mismo tiempo durante 20 minutos para llevar a cabo la reacción de copolimerización. Además, se añadieron al mismo, gota a gota, tres disoluciones, es decir, una disolución mixta de monómeros (3) obtenida mezclando 62 partes del monómero A-1, 94 partes del monómero A-2, 15 partes del monómero B-1 y 78 partes de agua, 18 partes de una disolución de 2-mercaptoetanol al 10 % en peso en agua y 7,2 partes de un persulfato de amonio al 10 % en peso en agua al mismo tiempo durante 15 minutos para llevar a cabo la reacción de copolimerización. Se llevó a cabo la reacción durante 90 minutos como un todo. Tras el fin de la adición, se maduró el resultante a la misma temperatura durante 1 hora, y se añadieron al mismo, gota a gota, 27,3 partes de una disolución de persulfato de

amonio al 10 % en peso en agua a lo largo de 10 minutos. Después de eso, se maduró el resultante a 70 °C durante 2 horas para completar la reacción de copolimerización. Además, se añadieron al mismo 59 partes de una disolución de hidróxido de sodio al 48 % en peso en agua para realizar la neutralización. De esta manera, se produjo un copolímero. Se denominó éste agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico <6>.

<Ejemplo>

[Componentes de combinación]

A continuación se muestran los agentes reductores de agua de intervalo amplio usados en los ejemplos.

- agente reductor de agua a base de naftaleno: Mighty 150 (Kao Corp.)
- agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico <1>: el copolímero producido en el ejemplo de producción 1
- agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico <2>: un copolímero de metacrilato de metoxipoliéterilenglicol (número de moles de adición promedio de EO: 130)/ácido metacrílico = 15/85 (razón molar) (peso molecular promedio en peso: 55000), que se neutralizó con NaOH
- agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico <3>: un copolímero de metacrilato de metoxipoliéterilenglicol (número de moles de adición promedio de EO: 130)/ácido metacrílico/acrilato de metilo = 5/25/70 (razón molar) (peso molecular promedio en peso: 48000), que se neutralizó con NaOH
- agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico <4>: un copolímero de metacrilato de metoxipoliéterilenglicol (número de moles de adición promedio de EO: 25)/ácido metacrílico = 30/70 (razón molar) (peso molecular promedio en peso: 38000), que se neutralizó con NaOH
- agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico <5>: un copolímero de un aducto de EO de alcohol alílico (número de moles de adición promedio: 35) /anhídrido maleico = 35/65 (razón molar) (peso molecular promedio en peso: 32000), que se neutralizó con NaOH
- agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico <6>: el copolímero producido en el ejemplo de producción 2

Los pH (tras la neutralización) de todos los copolímeros mencionados anteriormente fueron de 6 a 7 (a 20 °C).

[Prueba de hormigón]

A una combinación de hormigón mostrada en la tabla 1, que se describirá más adelante, se le añadieron un agente reductor de agua de intervalo alto y un ácido oxicarboxílico mostrados en la tabla 2 en cantidades mostradas en la tabla 2 para realizar una prueba de hormigón. El agente reductor de agua de intervalo alto y el ácido oxicarboxílico se usaron en forma de una disolución acuosa que los contenía. Se usó una mezcladora biaxial forzada de 60 litros (IHI Co.) para mezclar y amasar el hormigón. Al mismo se le añadieron un agregado grueso, un agregado fino, un cemento y el agua que contenía la disolución acuosa del agente reductor de agua de intervalo alto y el ácido oxicarboxílico, y luego se mezclaron durante 90 segundos para producir hormigón nuevo.

Se realizó la prueba de asentamiento del hormigón nuevo según la norma japonesa industrial (asentamiento: norma JIS A 1101). Se realizó la prueba en un laboratorio en el que se controló la temperatura a 20 °C. En este momento, se ajustaron las cantidades de adición del agente reductor de agua de intervalo alto y el ácido oxicarboxílico de manera que el asentamiento sería de 21 cm $\pm$ 0,5 cm. En el minuto 0 justo después de la producción (inmediatamente después de la producción), 30 minutos después y 60 minutos después, se midió el asentamiento. Sobre el asentamiento 60 minutos después, un nivel de 10 cm o más es el nivel más bajo y necesario. Puede decirse que un nivel de 15 cm o más es bueno y un nivel de 18 cm o más es muy bueno. Se midió el pico de hidratación exotérmica mediante el siguiente método. Se usó una malla que tenía una abertura de tamiz de 5 mm para recoger el mortero del hormigón nuevo producido y se midió el comportamiento del pico de hidratación exotérmica del mismo (calorímetro: TCC2-6, fabricado por Tokyo KiKou). Se comparó el tiempo de pico de una segunda hidratación exotérmica, que resulta principalmente de la reacción de hidratación de los morteros C3S en los hormigones respectivos. Esto es un índice para el tiempo de fraguado. Un tiempo de 1500 minutos o menos es el nivel más bajo y necesario, y puede decirse que un tiempo de 1200 minutos o menos es bueno y un tiempo de 900 minutos o menos es muy bueno. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 2.

Tabla 1

Combinación de hormigón

	W	C	S	G	Aire	W/C (% en peso)	S/A (% en volumen)
Peso unitario (kg/m ³)	178	371	794	917	-	48,0	47,0
Volumen unitario (l/m ³)	178	117	310	350	45		

Los símbolos en la tabla anterior tienen los siguientes significados.

5 W: agua, C: cemento, S: arena de montaña (arena de colina producida por Kimitsu) y G: rocas agrietadas (rocas agrietadas producidas por Ibaragi).

Como cemento, se usó lo siguiente tal como se muestra en la tabla 2:

- 10 1: CEM IV32, 5R B (que contiene aproximadamente el 40 % en peso de puzolana natural)
- 2: CEM IV32, 5R A (que contiene aproximadamente el 20 % en peso de puzolana natural)
- 3: CEM III42, 5N A (que contiene aproximadamente el 65 % en peso de escoria de alto horno)
- 15 4: CEM I42, 5R (que no contiene ni el cemento Portland ni la sustancia puzolánica habituales)

Tabla 2

	Agente reductor de agua de intervalo alto		Acido oxicarboxílico		Asentamiento (cm)			Tiempo de pico de hidratación exotérmica (minutos)	Tipo de cemento
	Tipo	Cantidad de adición (partes en peso*)	Tipo	Cantidad de adición (partes en peso*)	0 minutos	30 minutos	60 minutos		
Ejemplo	1	agente a base de ácido policarboxílico 1	0,1	Ácido glucónico	0,15	21,0	20,0	18,5	1
	2	agente a base de ácido policarboxílico 2	0,12	Ácido glucónico	0,12	21,5	20,0	18,0	1
	3	agente a base de ácido policarboxílico 2	0,14	Ácido glucónico	0,12	20,5	19,5	18,5	1
	agente a base de ácido policarboxílico 3								
	4	agente a base de ácido policarboxílico 4	0,135	Ácido glucónico	0,135	21,0	19,0	17,0	1
	5	agente a base de ácido policarboxílico 5	0,155	Ácido glucónico	0,155	21,0	19,0	17,0	1
	6	agente a base de ácido policarboxílico 6	0,125	Ácido glucónico	0,125	21,5	19,5	18,0	1
	7	agente a base de naftaleno	0,35	Ácido glucónico	0,15	21,0	19,5	18,0	1
	8	agente a base de ácido policarboxílico 2	0,12	Ácido glucoheptónico	0,15	21,5	20,0	19,0	1
	9	agente a base de ácido policarboxílico 2	0,16	Ácido glucónico	0,06	21,0	15,5	12,0	1
	10	agente a base de ácido policarboxílico 2	0,1	Ácido glucónico	0,25	21,0	20,5	20,0	1
	11	agente a base de ácido policarboxílico 2	0,18	Ácido glucónico	0,03	21,5	15,0	10,0	1
	12	agente a base de ácido policarboxílico 2	0,06	Ácido glucónico	0,35	21,0	20,5	20,0	1
	13	agente a base de ácido policarboxílico 2	0,15	Ácido glucónico	0,03	21,5	15,0	10,0	2
14	agente a base de ácido policarboxílico 3	0,12	Ácido glucónico	0,11	21,0	18,0	13,5	2	
Ejemplo comparativo	15	agente a base de ácido policarboxílico 2	0,1	Ácido glucónico	0,12	21,5	17,5	12,5	2
	16	agente a base de ácido policarboxílico 2	0,06	Ácido glucónico	0,12	21,0	18,0	16,5	3
	17	agente a base de ácido policarboxílico 2	0,06	Ácido glucónico	0,06	21,5	17,0	13,5	3
	1	agente a base de ácido policarboxílico 2	0,18	-	-	21,0	9,5	4,0	1
	2	-	-	Ácido glucónico	0,45	21,0	21,0	21,0	1
	3	agente a base de ácido policarboxílico 2	0,15	Ácido glucónico	0,2	21,0	9,0	8,5	4
	4	agente a base de ácido policarboxílico 3	0,2	-	-	21,5	20,5	19,5	4
		agente a base de ácido policarboxílico 3							

Los ejemplos 9 a 13, 16 y 17 representan ejemplos de referencia

* Cada una de las cantidades de adición en la tabla 2 es una cantidad del contenido activo por 100 partes en peso del cemento.

Las cantidades de adición del ácido oxicarboxílico se comparan en la condición de que los cementos fueran iguales. En los ejemplos 1 a 8, la pérdida de asentamiento tras 60 minutos fue menor que en comparación con el ejemplo de referencia 9 u 11 en el que la cantidad de adición del ácido oxicarboxílico fue menor. Por tanto, la retención de fluidez mejoró. Por otro lado, en comparación con los ejemplos de referencia 10 o 12 en los que la cantidad de adición del ácido oxicarboxílico fue mayor, la retención del asentamiento fue sustancialmente igual en los dos, pero los ejemplos 1 a 8 eran excelentes en cuanto al retardo del fraguado, representado por un tiempo de pico de la hidratación exotérmica.

En particular, en los ejemplos 2, 3 y 6, desde el punto de vista de la compatibilidad de la retención de fluidez con el retardo del fraguado, parece que la cantidad del ácido oxicarboxílico se encontraba dentro del intervalo más preferido entre los ejemplos.

Se usó el ácido oxicarboxílico o el agente reductor de agua de intervalo alto solo en los ejemplos comparativos 1 y 2, y se observa que o bien la retención de fluidez o bien el retardo del fraguado eran malos. Es difícil que ambos sean buenos en equilibrio.

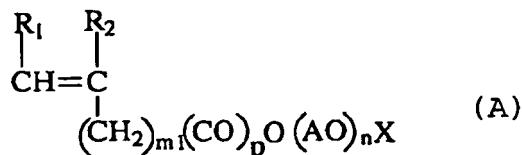
Por otro lado, se comparan el ejemplo 1 y el ejemplo 7, en los que las cantidades de adición del ácido oxicarboxílico fueron las mismas pero los tipos del agente reductor de agua de intervalo alto fueron diferentes. En el ejemplo 1 que usa el agente a base de ácido policarboxílico como agente reductor de agua de intervalo alto, la cantidad requerida del mismo fue de aproximadamente 1/3 de la cantidad de uso en el ejemplo 7 que usa el agente a base de naftaleno, pero la retención de fluidez y el retardo del fraguado del ejemplo 1 fueron sustancialmente iguales o mayores que los del ejemplo 7. Por consiguiente, puede decirse que el uso del agente reductor de agua de intervalo alto a base de ácido policarboxílico se prefiere más.

Se comparan los ejemplos 3, 14 y 16 y el ejemplo comparativo 3, que usaban el mismo agente reductor de agua de intervalo alto y el ácido oxicarboxílico pero usaban diferentes tipos de cemento. El caso del cemento 1 que contenía aproximadamente el 40 % de puzolana natural en el ejemplo 1 fue el mejor tanto en la retención de fluidez como en el retardo del fraguado. El cemento 2 que contenía aproximadamente el 20 % de puzolana natural en el ejemplo 14 y el cemento 3 que contenía escoria de alto horno (artificial puzolana) en el ejemplo de referencia 16 fueron los segundos mejores. El cemento 4 que no contenía sustancia puzolánica en el ejemplo comparativo 3 era malo en cuanto a retención de fluidez y retardo del fraguado.

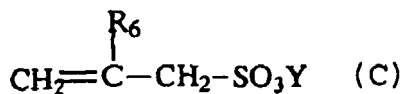
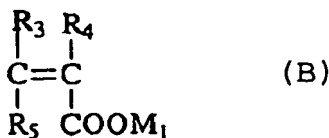
REIVINDICACIONES

1. Método de mejora de la retención de fluidez de una composición hidráulica que comprende cemento que incluye del 20 al 80 por ciento en peso de una sustancia puzolánica, que comprende añadir un agente reductor de agua de intervalo alto y de 0,1 a menos de 0,2 partes en peso, por 100 partes en peso del cemento, de un ácido oxicarboxílico o de una sal del mismo a la composición, en el que la sustancia puzolánica es puzolana natural.

2. Método según la reivindicación 1, en el que el agente reductor de agua de intervalo alto es un copolímero obtenido polimerizando al menos un monómero (a) representado por la fórmula (A):



en la que R₁ representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o -(CH₂)_mCOOM, M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, amonio, un alquilamonio o un alquilamonio sustituido, una sal de amina o una sal de amina sustituida, siendo m un número de 0 a 2, R₂ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, m1 es un número de 0 a 2, p es 0 o 1, AO es un grupo oxialquileo C₂₋₄, n es un número de 2 a 300 y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₂₂; con al menos un monómero (b) seleccionado de compuestos representados por las fórmulas (B) a (C):



en las que R₃ a R₅ son iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o -(CH₂)_{m2}COOM₂, R₆ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, M₁, M₂ e Y son iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, amonio, un alquilamonio o un alquilamonio sustituido, una sal de amina o una sal de amina sustituida y m2 es un número de 0 a 2.

3. Método según la reivindicación 2, en el que el copolímero es un copolímero en el que m1 es 0 y p es 1.
4. Método según la reivindicación 1, en el que la cantidad de la sustancia puzolánica es del 30 al 70 % en peso en el cemento.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el ácido oxicarboxílico o la sal del mismo tiene de 2 a 20 átomos de carbono y tiene de 1 a 8 grupos carboxílicos.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la cantidad del ácido oxicarboxílico o la sal del mismo es de 0,1 a menos de 0,15 partes en peso por 100 partes en peso del cemento.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 6, en el que el agente reductor de agua de intervalo alto se selecciona de agentes a base de ácido naftalenosulfónico, melamina, agentes a base de ácido sulfónico y agentes a base de ácido policarboxílico.
8. Uso de un agente reductor de agua de intervalo alto y de un ácido oxicarboxílico o de una sal del mismo para mejorar la retención de fluidez de una composición de cemento que comprenda cemento que incluya del 20 al 80 por ciento en peso de una sustancia puzolánica y de 0,1 a menos de 0,2 partes en peso, por 100 partes en peso del cemento, de dicho ácido oxicarboxílico, en el que la sustancia puzolánica sea puzolana natural.
9. Composición hidráulica que comprende un agente reductor de agua de intervalo alto y cemento, que incluye además de 0,1 a menos de 0,2 partes en peso por 100 partes en peso del cemento, de un ácido oxicarboxílico o de una sal del mismo y del 20 al 80 por ciento en peso de una sustancia puzolánica, en la que la sustancia puzolánica es puzolana natural.

10. Composición hidráulica según la reivindicación 9, en la que el ácido oxicarboxílico o una sal del mismo tiene de 2 a 20 átomos de carbono y de 1 a 8 grupos carboxílicos.