

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 688**

51 Int. Cl.:

C04B 24/32	(2006.01)
C04B 24/26	(2006.01)
C04B 28/02	(2006.01)
C08F 16/16	(2006.01)
C08F 20/00	(2006.01)
C08F 28/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2004 PCT/JP2004/000552**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.08.2004 WO04065318**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2004 E 04704360 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 1604961**

54 Título: **Aditivo para composición curable por agua**

30 Prioridad:

23.01.2003 JP 2003014812
13.06.2003 JP 2003169597
30.06.2003 JP 2003189012

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SHIROTA, KYOICHI;
SHIMODA, MASAOKI;
TANISHO, YOSHIKI;
MORII, YOSHIKAZU;
EHARA, MASAYOSHI;
HAMAI, TOSHIMASA y
HAMADA, DAISUKE

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 689 688 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aditivo para composición curable por agua

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un aditivo para composiciones hidráulicas que contienen cemento.

10 Antecedentes de la invención

10 En los últimos años, ha habido una demanda creciente de hormigón muy duradero cuya resistencia está muy aumentada, por ejemplo, reduciendo el contenido en agua usado en el hormigón, y esta tendencia aumentará además en el futuro. Para reducir el contenido en agua, se usa un agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico excelente en propiedades de reducción en agua y retención de flujo. Sin embargo, puesto que se reduce el contenido en agua, se aumenta viscosidad nueva de hormigón (también denominada a continuación en el presente documento como viscosidad de hormigón) que provoca el problema de deterioro en la trabajabilidad y la operatividad en el suministro mediante presurización con una bomba, en la colocación, o en la compactación para dar una forma. Este problema de viscosidad aumentada no puede resolverse lo suficientemente mediante el agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico, y existe la necesidad de aditivos que tienen mayores efectos sobre la reducción de viscosidad de hormigón.

25 Por un lado, se divulgan técnicas en las que se usa un aditivo a base de fosfato como aditivo para composiciones hidráulicas. Por ejemplo, el documento JP-B 2508113 divulga una técnica de uso de una composición de aditivo que contiene un dispersante de cemento a base de ácido policarboxílico específico, un compuesto no iónico específico y un fosfato de alquil éter de polioxialquileno como un compuesto seleccionado de compuestos usados como agentes aireantes. El documento JP-A 1-219050 divulga una composición que contiene un fosfato de estructura específica como dispersante de cemento y un tensioactivo no iónico específico.

30 El documento JP-A 2002-121058 divulga una mezcla que contiene un fosfato de alquil éter de polioxialquileno y un polímero obtenido polimerizando un monómero que tiene un grupo polioxialquileno específico.

Sumario de la invención

35 La presente invención se refiere a un aditivo para composiciones hidráulicas que contiene un monoéster fosfórico que tiene un grupo representado por la fórmula general (1) a continuación o una sal del mismo (denominada a continuación en el presente documento monoéster) y un diéster fosfórico (incluyendo un diéster pirofosfórico) que tiene un grupo representado por la fórmula general (1) a continuación o una sal del mismo (denominada a continuación en el presente documento diéster) [a continuación en el presente documento, el monoéster y diéster se denominan colectivamente componente (A)]:



45 en la que R^1 representa un grupo alquilo o alqueno C8 a C22 o un grupo hidrocarburo que tiene dos o más anillos benceno, AO representa un grupo oxialquileno C2 a C4, y n es un número de 1 a 50 como el número en moles añadido promedio, en el que el contenido en peso de monoéster de (A) en cuanto a monoéster/(monoéster + diéster) oscila entre 0,4 y 0,95, y que contiene además un agente antiespumante.

50 Además, la presente invención también se refiere a una composición hidráulica que contiene el aditivo para composiciones hidráulicas según la presente invención, polvo hidráulico y agua, y a un producto endurecido obtenido a partir de la composición hidráulica.

55 La invención se refiere además al uso del aditivo descrito anteriormente para un aditivo para una composición hidráulica y a un método de dispersar una composición hidráulica añadiendo el aditivo descrito anterior a una composición hidráulica.

Breve descripción de los dibujos

60 La figura 1 es una ilustración de un dispositivo usado en la medición del tiempo de caída en los ejemplos. La figura 2 es un gráfico que muestra la relación entre tiempo de caída y flujo de mortero a partir de los resultados en la tabla 4. La figura 3 es un gráfico que muestra la relación entre tiempo de caída y flujo de mortero a partir de los resultados en la tabla 5. Los números de referencia de los dibujos son:

1: una abertura de carga superior

65 2: una abertura de descarga inferior

Descripción detallada de la invención

El documento JP-B 2508113 no satisface completamente la demanda del efecto de reducción de la viscosidad sobre composiciones hidráulicas. Cuando se prepara una disolución que contiene un fosfato y un tensioactivo a una concentración deseada prácticamente del 20 % en peso o más en total usando la técnica del documento JP-A 1-219050, la disolución resultante tiene mayor viscosidad o no es uniforme, y por tanto, cuando esta disolución se añade a composiciones hidráulicas apenas se maneja. En el documento JP-A 2002-121058 se desea una mejora adicional en la viscosidad disminuida de una composición hidráulica. Cuando el fosfato convencional y tensioactivo se usan como dispersante para una composición hidráulica, la cantidad de aire arrastrado en la composición hidráulica se vuelve inestable y permanece aire en exceso provocando una reducción en la resistencia de la composición hidráulica tras el endurecimiento, y por tanto también se desea conferir estabilidad sobre el aire arrastrado.

La presente invención se refiere a un aditivo para composiciones hidráulicas que es excelente en rendimiento que presenta un excelente efecto de reducción de la viscosidad y flujo también denominado a continuación en el presente documento "estado nuevo") para una composición hidráulica, particularmente una composición hidráulica que contiene una suspensión de agua y polvo hidráulico. El aditivo forma una disolución acuosa que tiene tal viscosidad y uniformidad adecuadas de modo que la disolución puede añadirse bien a una composición hidráulica para lograr un estado nuevo de la composición hidráulica y también es excelente en el efecto de impartir estabilidad al aire arrastrado.

<Realización I>

Ácido fosfórico es habitualmente un nombre genérico de ácidos producidos con hidratación de pentóxido de difósforo, incluyendo ácido metafosfórico, ácido pirofosfórico, ácido ortofosfórico, ácido trifosfórico, ácido tetrafosfórico y similares. Como componente (A) de la invención, se usa preferiblemente una mezcla (A') de (A1) un monoéster ortofosfórico que tiene un grupo representado por la fórmula general (1) anterior o una sal del mismo (monoéster), (A2) un diéster ortofosfórico que tiene un grupo representado por la fórmula general (1) anterior o una sal del mismo, y un diéster pirofosfórico que tiene un grupo representado por la fórmula general (1) anterior o una sal del mismo (diéster). Es decir, es preferible en la invención que el monoéster del componente (A) sea un monoéster ortofosfórico que tiene un grupo representado por la fórmula general (1) anterior o una sal del mismo y el diéster de componente (A) es un diéster ortofosfórico que tiene un grupo representado por la fórmula general (1) anterior o una sal del mismo y un diéster pirofosfórico que tiene un grupo representado por la fórmula general (1) anterior o una sal del mismo. La descripción mostrada a continuación de (A) puede aplicarse también a (A') a menos que se mencione especialmente.

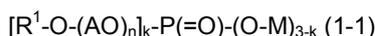
Usando el componente (A) en el aditivo para composiciones hidráulicas según la invención, el aditivo resultante es excelente en el estado nuevo de una composición hidráulica tal como hormigón y superior en estabilidad de producto. A continuación en el presente documento, el aditivo para composiciones hidráulicas según la invención en el que solo se usa el componente (A) (es decir, el componente activo sustancial es solo el componente (A)) se describirá como realización I.

El componente (A) tiene un grupo representado por la fórmula general (1) anterior. En la fórmula general, R¹ representa un grupo alquilo o alqueniilo que contiene de 8 a 22 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 20 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo que tiene dos o más anillos benceno. El componente (A) incluye un monoéster fosfórico de alquil éter que tiene un grupo alquil éter o una sal del mismo, un monoéster fosfórico de alqueniil éter que tiene un grupo alqueniil éter o una sal del mismo, y un monoéster fosfórico de aril éter que tiene un grupo aril éter que tiene dos o más anillos benceno o una sal del mismo. Es preferible desde el punto de vista del estado de una disolución acuosa del presente aditivo (viscosidad y uniformidad de la disolución acuosa) que el número de átomos de carbono en el grupo alquilo es de 12 a 16, el número de átomos de carbono en el grupo alqueniilo es 16 a 20, y el número de total átomos de carbono en el grupo hidrocarburo que tiene dos o más anillos benceno es de 13 a 38. El grupo alquilo o alqueniilo es particularmente de manera preferible un grupo miristilo u oleílo, y el grupo hidrocarburo que tiene dos o más anillos benceno es particularmente de manera preferible el que contiene de 20 a 30 átomos de carbono en total. El grupo hidrocarburo que tiene dos o más anillos benceno es preferiblemente un grupo arilo sustituido con un grupo sustituyente que contiene uno o más anillos benceno, más preferiblemente un grupo arilo sustituido con un grupo sustituyente que contiene dos o tres anillos benceno. Desde el punto de vista de la estabilidad del aire arrastrado en la composición hidráulica, tiene preferiblemente un grupo hidrocarburo que tiene dos o más anillos benceno. Además, AO es un grupo oxialquilenilo C2 a C4 tal como un grupo oxietileno, grupo oxipropileno y grupo oxibutileno, preferiblemente un grupo oxietileno y grupo oxipropileno, en el que la proporción de grupos oxietileno en el grupo polioxialquilenilo es preferiblemente del 50 % en moles o más, más preferiblemente del 70 % en moles o más, todavía más preferiblemente del 100 % en moles, desde el punto de vista de la solubilidad en agua. n es el número de moles añadido promedio, que es un número de 1 a 50, y cuando solo se usa el componente (A), n es preferiblemente un número de 3 a 35, más preferiblemente de 5 a 20, desde el punto de vista de reducción de la viscosidad. Cuando solo se usa el componente (A), n es preferiblemente de 10 a 25, más preferiblemente de 10 a 22, incluso más preferiblemente de 15 a 20, desde el punto de vista del flujo de la composición hidráulica. La estructura de la fórmula general (1) es importante, y cuando el número de átomos de

carbono en R¹ y el tipo de R¹ se describen anteriormente y n está en el intervalo anterior, puede dotarse la composición hidráulica de un excelente efecto de reducción de la viscosidad y un efecto de conferir un flujo adecuado. Por ejemplo, cuando R¹ es un grupo alqueno y n es menos de 5, la cantidad del componente (A) necesaria para lograr el mismo flujo de la composición hidráulica tiende a aumentarse. Desde este punto de vista, n es preferiblemente 5 o más.

La sal del componente (A) es preferiblemente, por ejemplo, una sal de metal alcalino, una sal de metal alcalinotérreo, una sal de amonio o una sal de amina, más preferiblemente una sal de metal alcalino o una sal de alquilamina sustituida con hidroxilo, incluso más preferiblemente una sal de potasio, una sal de sodio o una sal de trietanolamina, incluso más preferiblemente una sal de sodio o una sal de potasio desde el punto de vista del estado de la disolución acuosa, incluso más preferiblemente una sal de potasio.

Puesto que el componente (A), el monoéster y diéster tienen preferiblemente estructuras representadas por la fórmula general (1-1):



en la que R¹ representa un grupo alquilo o alqueno C8 a C22 o un grupo hidrocarburo que tiene dos o más anillos benceno, AO representa un grupo oxialqueno C2 a C4, n es un número de moles añadido promedio de 1 a 50, k es 1 o 2, y M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un grupo amonio, un grupo alquilamonio o un grupo alquil amonio sustituido con hidroxilo.

En la fórmula general (1-1), dos grupos M cuando k es 1 o dos grupos R¹ o n cuando k es 2 pueden ser iguales o diferentes.

El componente (A) es un monoéster o diéster fosfórico que tiene un grupo de unión a átomo de fósforo representado por la fórmula general (1) o una sal del mismo. Desde el punto de vista del estado del presente aditivo en forma de una disolución acuosa, el contenido en peso de monoéster (diéster que incluye un diéster pirofosfórico) es de 0,4 a 0,95 en cuanto a monoéster/(monoéster + diéster), y cuando n es menos de 10, la razón es preferiblemente de 0,4 a 0,85, más preferiblemente de 0,4 a 0,65, desde el punto de vista del flujo de la composición hidráulica. Cuando n es 10 o más, la razón es preferiblemente de 0,5 a 0,95, más preferiblemente de 0,65 a 0,95, incluso más preferiblemente de 0,7 a 0,95, desde el punto de vista del flujo de la composición hidráulica y el estado de la disolución acuosa, incluso además más preferiblemente de 0,7 a 0,85 desde el punto de vista de facilidad de producción industrial.

El contenido en peso de monoéster de monoéster/(monoéster+diéster) de la invención puede determinarse de la siguiente manera.

(Método de cálculo de una razón de monoéster)

Se determinan cantidades de monoéster fosfórico y diéster fosfórico (incluyendo diéster pirofosfórico), contenidas en el componente (A), y se calculan según la determinación ³¹P-RMN (con trimetilfosfato como patrón interno). Se usa UNITY INOVA 300, fabricado por VARIAN Inc., como aparato y las condiciones son una anchura de pulso de pulso de 90° (17,2 μs) y un tiempo de espera de 30 s (no más largo que 5 veces la duración de t1). Con el fin de mejorar la resolución de espectro, se lleva a cabo preferiblemente un pretratamiento añadiendo un metanol pesado en una cantidad de 2 volúmenes por 1 volumen de una muestra de una disolución acuosa del 20 % en peso y luego añadiendo una disolución acuosa del 20 % en peso de hidróxido de potasio que incluye hidróxido de potasio en una cantidad que es equivalente a un grado de neutralización de 1,0 con respecto a un índice de acidez de 3 de la muestra determinada anteriormente. El peso molecular de alquil éter de polioxialqueno se determina a partir de un índice de hidroxilo.

El contenido en peso de monoéster calculado por el método de RMN mostrado anteriormente y el método de cálculo (a) a continuación descrito en el ejemplo son cada uno la razón en peso de monoéster/(monoéster + diéster).

Desde el punto de vista comprensivo del estado de la disolución acuosa del aditivo y el flujo de la composición hidráulica según la invención, el número (x) de átomos de carbono en el grupo alquilo representado por R¹, el número (y) de átomos de carbono en el grupo alqueno representado por R¹, el número (n) de moléculas de AO añadidas, y la razón (z) en peso del monoéster/(monoéster + diéster) en la realización I son preferiblemente tal como sigue:

(I) cuando n es menos de 10,

(I-1) en el caso en el que R¹ es un grupo alquilo, preferiblemente x = de 10 a 22, n = de 3 a 9 y z = de 0,4 a 0,95, más preferiblemente x = de 10 a 22, n = de 3 a 9, y z = de 0,4 a 0,85, incluso más preferiblemente x = de 10 a 22, n = de 3 a 9 y z = de 0,4 a 0,65,

(I-2) en el caso en el que R^1 es un grupo alqueno, preferiblemente $y =$ de 10 a 22, $n =$ de 3 a 9 y $z =$ de 0,4 a 0,95, más preferiblemente $y =$ de 12 a 18, $n =$ de 3 a 9 y $z =$ de 0,4 a 0,95, incluso más preferiblemente $y =$ de 12 a 18, $n =$ de 5 a 9 y $z =$ de 0,4 a 0,85, además incluso más preferiblemente $y =$ de 12 a 18, $n =$ de 5 a 9, y $z =$ de 0,4 a 0,65, además incluso más preferiblemente $y =$ de 16 a 18, $n =$ de 5 a 9 y $z =$ de 0,4 a 0,65, además incluso más preferiblemente $y =$ 18, $n =$ de 5 a 9 y $z =$ de 0,4 a 0,65.

(II) Cuando es 10 o más, preferiblemente $x =$ de 10 a 22 o $y =$ de 10 a 22, $n =$ de 10 a 35 y $z =$ de 0,5 a 0,95, más preferiblemente $x =$ de 10 a 20 o $y =$ de 12 a 20, $n =$ de 10 a 30 y $z =$ de 0,65 a 0,95, incluso más preferiblemente $x =$ de 12 a 18 o $y =$ de 14 a 18, $n =$ de 10 a 20 y $z =$ de 0,7 a 0,95, además incluso más preferiblemente $x =$ de 14 a 18 o $y =$ de 16 a 18, $n =$ de 10 a 20 y $z =$ de 0,7 a 0,95, además incluso más preferiblemente $x =$ 14 o $y =$ 18, $n =$ de 15 a 20 y $z =$ de 0,70 a 0,85.

Desde el punto de vista del flujo de la composición hidráulica, n es preferiblemente 10 o más.

El aditivo para composiciones hidráulicas según la presente invención puede contener un triéster fosfórico que tiene un grupo representado por la fórmula general (1) (denominado a continuación en el presente documento triéster) además del componente (A) (monoéster y diéster). Hasta ahora el componente (A) satisface la razón de monoéster/diéster definida anteriormente y el contenido de la misma en el aditivo para composiciones hidráulicas según la invención, la razón y la cantidad del triéster no están particularmente limitadas, pero la razón (monoéster + diéster)/(monoéster + diéster + triéster) en peso es preferiblemente de 0,7 o más, más preferiblemente de 0,8 o más.

Es importante que el componente (A) satisfaga el contenido en peso definido anteriormente, y R^1 , AO o n en el monoéster, diéster y triéster adicional pueden ser iguales o diferentes.

El componente (A) puede obtenerse, por ejemplo, añadiendo un óxido de alqueno a un alcohol y fosforilando después el producto. Cuando se añade un óxido de alqueno a un alcohol de bajo punto de ebullición, se desea seleccionar un catalizador capaz de reducir el agua generada. Usando un aducto de alcohol/óxido de alqueno comercial como material de partida, el componente (A) también puede obtenerse mediante reacción de fosforilación. El alcohol puede ser un alcohol que se produce de manera natural o un alcohol sintético. El óxido de alqueno incluye óxidos de alqueno C2 a C4 tales como óxido de etileno (denominado a continuación en el presente documento EO), óxido de propileno (denominado a continuación en el presente documento PO) y óxido de butileno (denominado a continuación en el presente documento BO). Es preferible usar EO o una combinación de EO y PO, más preferiblemente EO.

La reacción de fosforilación puede llevarse a cabo mediante un método general. El componente (A) puede producirse, por ejemplo, no solo mediante un método de uso de ácido fosfórico anhidro sino también mediante un método de uso de ácido fosfórico anhidro y una disolución acuosa de ácido fosfórico, ácido fosfórico anhidro y agua, oxiclورو de fósforo o ácido polifosfórico. En la presente invención, la proporción del monoéster en el componente (A) puede regularse regulando la razón de alquil éter de polioxialqueno con respecto a un agente de fosforilación y el tiempo de reacción, mediante reacción de hidrólisis, mediante técnicas de purificación tales como cristalización, destilación, etc., o mediante adición separada.

Cuando (A) es (A'), en particular, la reacción de hidrólisis es particularmente eficaz para aumentar la proporción del monoéster en el componente (A') porque se forma 1 mol del monoéster como componente (A') a partir de 1 mol de monoéster pirofosfórico, y se forman 2 moles del monoéster como componente (A') a partir de 1 mol de diéster pirofosfórico.

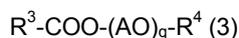
Pueden usarse alquil éter de polioxialqueno que tiene un intervalo limitado de distribución de peso molecular (etoxilato limitado) producido usando un catalizador de hidróxido de metal alcalinotérreo, un catalizador de ácido tal como trifluoruro de boro, y también puede usarse un catalizador que contiene hidrotalcitas o un óxido compuesto de Zn, Al o Mg, y es preferible desde el punto de vista del flujo de la composición hidráulica.

<Realización II>

Para mejorar el flujo, el aditivo para composiciones hidráulicas según la invención contiene más preferiblemente no solo el componente (A) sino también al menos un compuesto (B) seleccionado de (B1) un compuesto no iónico que tiene un grupo alquilo o alqueno C8 a C26 o un grupo hidrocarburo C6 a C35 que tiene uno o más anillos benceno y un grupo polioxialqueno que contiene un grupo oxialqueno C2 a C4 en el que el número de moles añadido promedio de oxialqueno es de 3 a 400 [denominado a continuación en el presente documento componente (B1)] y (B2) un compuesto iónico compuesto por un grupo alquilo o alqueno C8 a C26 o un grupo hidrocarburo C6 a C35 que tiene uno o más anillos benceno y un grupo polioxialqueno que contiene un grupo oxialqueno C2 a C4 en el que el número de moles añadido promedio de grupos de oxialqueno [denominado a continuación en el presente documento componente (B2)], el componente (B2) que excluye un fosfato que tiene un grupo representado por la fórmula general (1) o una sal del mismo. El componente (B) tiene preferiblemente uno o dos grupos polioxialqueno. A continuación en el presente documento, el aditivo para composiciones hidráulicas según la invención en el que los componentes (A) y (B) se usan simultáneamente (es decir, el componente activo sustancial es los componentes (A)

y (B)) se describirá como realización II.

En el componente (B), el componente (B1) incluye al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto representado por la fórmula general (2) a continuación, un compuesto representado por la fórmula general (3) a continuación y un compuesto representado por la fórmula general (4) a continuación, éster alquílico de polioxialquileno de sorbitano, éster alquílico de polioxialquileno de glicerina, aceite de ricino endurecido de polioxialquileno, etc., y desde el punto de vista de la viscosidad de la disolución acuosa en la realización II, el componente (B1) es preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto representado por la fórmula general (2), un compuesto representado por la fórmula general (3) y un compuesto representado por la fórmula general (4). En el caso en el que los componentes (A) y (B) se usan simultáneamente, es preferible desde el punto de vista de la estabilidad del aire arrastrado que el componente (B) que tiene un grupo hidrocarburo C6 a C35 que tiene uno o más anillos benceno se use cuando se usa el componente (A) de la fórmula general (1) en el que R¹ es un grupo hidrocarburo que tiene dos o más anillos benceno.



en las que R², R³ y R⁵ representan cada uno un grupo alquilo o alquenilo C8 a C26 o un grupo hidrocarburo C6 a C35 que tiene uno o más anillos benceno, R y R⁴ representan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C1 a C26 o un grupo hidrocarburo C6 a C35 que tiene uno o más anillos benceno, preferiblemente un átomo de hidrógeno, AO representa un grupo oxialquileno C2 a C4, p, q y s representan cada uno un número de moles añadido promedio de 3 a 400, preferiblemente de 5 a 200, incluso más preferiblemente de 8 a 150, t es 1 o 2, y cuando t es 2, dos (AO) pueden ser diferentes.

El compuesto no iónico de la fórmula general (2) se obtiene añadiendo, a un alcohol que tiene el grupo R², un óxido de alquileno seleccionado de EO, PO y BO, preferiblemente EO o EO y PO combinados, más preferiblemente EO. De manera similar, el compuesto no iónico de la fórmula general (3) o (4) se obtiene añadiendo un óxido de alquileno seleccionado de EO, PO y BO, preferiblemente EO o EO y PO, al compuesto que tiene el grupo R³ o R⁵. Desde el punto de vista del estado de la disolución acuosa, EO se usa en una cantidad del 50 % en moles o más, más preferiblemente del 70 % en moles o más, incluso más preferiblemente del 100 % en moles, en el óxido de alquileno que va a añadirse. El componente (B1) es particularmente de manera preferible el compuesto no iónico de la fórmula general (2). Es preferible que desde el punto de vista de la estabilidad del aire arrastrado que el grupo polioxialquileno contenga además un grupo oxipropileno, y la razón de un grupo oxietileno en el grupo polioxialquileno es preferiblemente del 10 % en moles o más, más preferiblemente del 25 % en moles o más. Desde el punto de vista global de la solubilidad en agua y la estabilidad del aire arrastrado, la razón molar de grupo oxietileno/grupo oxipropileno es preferiblemente de 90/10 a 30/70, más preferiblemente de 80/20 a 40/60. La forma de adición de dos o más tipos de óxidos de alquileno puede estar en una forma de bloque, una forma aleatoria o una mezcla de las mismas.

En las fórmulas generales (2) a (4), cada uno de R², R³ y R⁵ es preferiblemente un grupo alquilo o alquenilo lineal C10 a C22, más preferiblemente C14 a C20, incluso más preferiblemente C14 a C18, incluso más preferiblemente un grupo oleilo. Cuando cada uno de R², R³ y R⁵ es un grupo hidrocarburo C6 a C35 que tiene uno o más anillos benceno, el grupo hidrocarburo es preferiblemente un grupo que tiene dos o más anillos benceno (particularmente un grupo arilo sustituido con un grupo sustituyente que tiene uno o más anillos benceno), más preferiblemente un grupo hidrocarburo que tiene 3 o 4 anillos benceno (particularmente un grupo arilo sustituido con un grupo sustituyente que contiene 2 o 3 anillos benceno), y el número de total átomos de carbono en el mismo es preferiblemente de 20 a 30. Cada uno de R y R⁴ es preferiblemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C1 a C26 o un grupo hidrocarburo C6 a C35 que tiene uno o más anillos benceno, preferiblemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C1 a C8 o un grupo alquenilo C2 a C8, incluso más preferiblemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C1 a C4 o un grupo alquenilo C2 a C4, incluso más preferiblemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C1 a C2 o un grupo alquenilo C2.

En el componente (B1), el compuesto no iónico de la fórmula general (2) es preferiblemente alquil éter de polioxialquileno, alquil fenil éter de polioxialquileno, fenil éter poliestirenado de polioxialquileno o fenil éter polibencilado de polioxialquileno, más preferiblemente fenil éter (di o tri)estirenado de polioxialquileno o fenil éter (di o tri)bencilado de polioxialquileno, el compuesto no iónico de la fórmula general (3) incluye éster alquílico de polioxialquileno y éster alcoialquílico de polioxialquileno, y el compuesto no iónico de la fórmula general (4) incluye alquilamina de polioxialquileno etc. También puede usarse un compuesto que tiene un grupo hidrófobo tal como organosiloxano, por ejemplo un tensioactivo a base de silicona, en lugar del grupo alquilo, grupo alquenilo y grupo hidrocarburo C6 a C35 específico que tienen uno o más anillos benceno en el componente (B1). Es más preferible desde el punto de vista del estado de la disolución acuosa que como componente (B1), el compuesto no iónico de la fórmula general (2) sea alquil éter de polioxialquileno, el compuesto no iónico de la fórmula general (3) sea éster alquílico de polioxialquileno, y el compuesto no iónico de la fórmula general (4) sea alquilamina de polioxialquileno.

El componente (B2) es preferiblemente sulfato de alquil éter de polioxialquileo o carboxilato de alquil éter de polioxialquileo. La estructura del resto polioxialquileo del mismo (número de átomos de carbono, número promedio de unidades añadidas, etc.), el número de átomos de carbono en el grupo alquilo, etc. son idénticos a los descritos en el componente (B1).

Desde el punto de vista del estado de la disolución acuosa, (B1) es más preferible que (B2).

Para permitir adicionalmente que el componente (A) presente mejoras en el flujo de una composición hidráulica en la realización II en la que los componentes (A) y (B) se usan simultáneamente, la razón en peso de monoéster/(monoéster + diéster) es preferiblemente de 0,5 a 0,95, más preferiblemente de 0,7 a 0,95 desde el punto de vista de tanto el estado de la disolución acuosa como el flujo de la composición hidráulica, además incluso más preferiblemente de 0,7 a 0,85 desde el punto de vista de facilidad de producción industrial. Cuando la razón en peso de monoéster/(monoéster + diéster) es de menos de 0,4, el aditivo resultante no es preferible con respecto al efecto de reducción de la viscosidad y el estado de la disolución acuosa (viscosidad y uniformidad de una disolución acuosa del aditivo).

En la realización II en la que los componentes (A) y (B) se usan simultáneamente, n es preferiblemente de 5 a 25, más preferiblemente de 8 a 20, incluso más preferiblemente de 8 a 15, de modo que el componente (A) presenta mejoras adicionales en el flujo de la composición hidráulica.

Desde el punto de vista global del estado de una disolución acuosa del aditivo de la invención, el flujo de la composición hidráulica y la facilidad de producción industrial, el número (x1) de átomos de carbono en el grupo alquilo representado por R¹, el número (y1) de átomos de carbono en el grupo alqueno representado por R¹, el número (n1) de moléculas de AO añadidas, y la razón (z1) en peso del monoéster/(monoéster + diéster) en el componente (A) en la realización II son tal como sigue:

(1-1) preferiblemente x1 = de 10 a 22 o y1 = de 10 a 22, n1 = de 3 a 35 y z1 = de 0,50 a 0,95,

(1-2) más preferiblemente x1 = de 10 a 20 o y1 = de 12 a 20, n1 = de 5 a 25 y z1 = de 0,70 a 0,95,

(1-3) incluso más preferiblemente x1 = de 12 a 18 o y1 = de 14 a 18, n1 = de 5 a 25 y z1 = de 0,70 a 0,95,

(1-4) además incluso más preferiblemente x1 = de 14 a 18 o y1 = de 16 a 18, n1 = de 8 a 20 y z1 = de 0,70 a 0,85,

(1-5) además incluso más preferiblemente x1 = 14 o y1 = 18, n1 = de 10 a 15 y z1 = de 0,70 a 0,85.

Desde el punto de vista del flujo de la composición hidráulica, el número (x2) de átomos de carbono en el grupo alquilo representado o grupo hidrocarburo C6 a C35 que tiene uno o más anillos benceno, representado por R², R³ y R⁵, el número (y2) de átomos de carbono en el grupo alqueno representado por R², R³ y R⁵, y el número (n2) de moléculas de AO añadidas en el componente (B), particularmente el compuesto no iónico de fórmula general (2) a (4) como componente (B1) en la realización II son tal como sigue: preferiblemente x2 = de 12 a 22, y2 = 16 o 18, o n2 = de 8 a 370, más preferiblemente x2 = de 14 a 22, y2 = 18, o n2 = de 8 a 200.

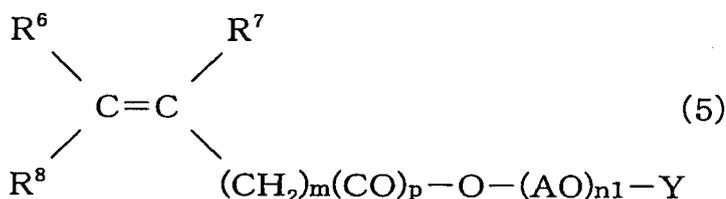
Desde el punto de vista de reducción de la viscosidad de la composición hidráulica, la razón en peso de (A)/(B) es preferiblemente de 99/1 a 10/90, más preferiblemente de 90/10 a 30/70, incluso más preferiblemente de 80/20 a 45/55.

<Realización III>

Desde el punto de vista de mejoras en la retención de flujo de la composición hidráulica, el aditivo para composiciones hidráulicas según la invención contiene preferiblemente un copolímero (C) [denominado a continuación en el presente documento componente (C)] que tiene al menos un tipo de unidad estructural seleccionado de una unidad estructural derivada de un monómero representado por la fórmula general (5), una unidad estructural derivada de un monómero representado por la fórmula general (6) y una unidad estructural derivada de un monómero representado por la fórmula general (7), además de los componentes (A) y (B). A continuación en el presente documento, el aditivo para composiciones hidráulicas según la invención en el que los componentes (A), (B) y (C) se usan simultáneamente (el componente activo sustancial es los componentes (A), (B) y (C)) se describirá como realización III.

El componente (C) incluye un copolímero obtenido polimerizando un monómero representado por la fórmula general (5) con uno o más monómeros seleccionados de monómeros representados por las fórmulas generales (6) y (7). El monómero representado por la fórmula general (5) es preferiblemente un carboxilato etilénicamente insaturado que contiene un grupo oxialquileo o un grupo polioxialquileo que tiene el número de moles añadido promedio de 1 a 300. El grupo oxialquileo puede ser un grupo oxiestireno, y el grupo polioxialquileo puede contener un grupo oxiestireno o puede ser un grupo polioxiestireno. El monómero representado por la fórmula general (5), el monómero

representado por la fórmula general (6) o el monómero representado por la fórmula general (7) puede ser dos o más tipos de monómeros.



5

en la que:

R⁶, R⁷: un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

10 m: un número de 0 a 2,

R⁸: un átomo de hidrógeno o -COO(AO)_{n1}Y,

p: un número de 0 o 1.

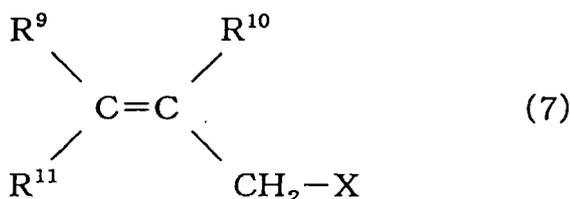
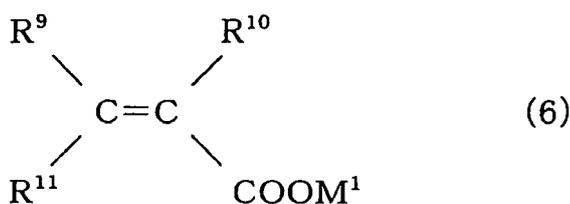
15

AO: un grupo oxialquileo C2 a C4 o un grupo oxiestireno,

n1: un número de 1 a 300 que es el número en moles añadido promedio,

20

Y: un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alqueno C1 a C18.

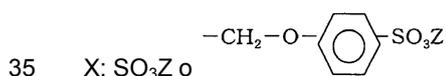


25 en la que:

R⁹ a R¹¹: un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o -(CH₂)_{m1}COOM², que pueden formar un anhídrido junto con -COOM¹ u otro -(CH₂)_{m1}COOM², en donde M¹ y M² no están presentes,

30 M¹, M²: un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un grupo amonio, un grupo alquilamonio o un grupo alquilamonio sustituido con hidroxilo,

m1: un número de 0 a 2.



Z: un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un grupo amonio, un grupo alquilamonio o un grupo alquilamonio sustituido con hidroxilo.

40 El monómero representado por la fórmula general (5) es preferiblemente un (medio) éster de ácido metacrílico o ácido maleico o un éter de (met)alcohol alílico, con polialquilenglicol terminado con un grupo alquilo en un extremo terminal, tal como metoxi-polietilenglicol, metoxi-polipropilenglicol, metoxi-polibutilenglicol, metoxi-poliestirenglicol o etoxi-polietilen-polipropilenglicol, y un (met)ácido acrílico, ácido maleico o aducto de (met)alcohol alílico/EO o PO, R⁸ es preferiblemente un átomo de hidrógeno, m es preferiblemente 0 y p es preferiblemente 1. El monómero de la

- 5 fórmula general (5) es más preferiblemente un éster de alcoxilo, particularmente metoxi-polietilenglicol con (met)ácido acrílico, incluso más preferiblemente un éster de metoxi-polietilenglicol con ácido metacrílico. El monómero puede esterificarse directamente o tras la copolimerización del monómero de la fórmula general (6) y/o el monómero de la fórmula general (7). El número promedio de moles (n_1) de óxidos de alquileo añadido está en el intervalo de 1 a 300 para un flujo y retención de flujo excelentes, más preferiblemente en el intervalo de 8 a 200, particularmente de 20 a 150. Y es preferiblemente un grupo alquilo o alquenido C1 a C4, más preferiblemente un grupo metilo. El óxido de alquileo es preferiblemente EO o EO y PO, más preferiblemente EO.
- 10 El monómero representado por la fórmula general (6) es preferiblemente un monómero de ácido monocarboxílico insaturado tal como (met)ácido acrílico, ácido crotónico etc., un monómero de ácido dicarboxílico insaturado tal como ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, etc., o sales de los mismos, por ejemplo una sal de metal alcalino, una sal de metal alcalinotérreo, una sal de amonio y una sal de amina, preferiblemente (met) ácido acrílico o una sal de metal alcalino del mismo, más preferiblemente ácido metacrílico o una sal de metal alcalino del mismo,
- 15 incluso más preferiblemente ácido metacrílico o una sal de sodio del mismo. El monómero representado por la fórmula general (7) incluye ácido (met)alilsulfónico o sales del mismo, por ejemplo, una sal de metal alcalino, una sal de metal alcalinotérreo, una sal de amonio y una sal de amina, más preferiblemente ácido metarilsulfónico o una sal de sodio del mismo.
- 20 El peso molecular promedio en peso del copolímero como componente (C) [determinado usando patrones de polietilenglicol en cromatografía de permeación en gel con columnas G4000 PWXL + G2500 PWXL (Tosoh) y eluyente tampón fosfato 0,2 M/acetronitrilo = 7/3 (razón en volumen)] está preferiblemente en el intervalo de 1000 a 200 000, más preferiblemente de 15 000 a 100 000 desde el punto de vista de suficiente flujo y retención de flujo de polvo hidráulico.
- 25 El componente (C) se produce preferiblemente usando un monómero (5) representado por la fórmula general (5), un monómero (6) representado por la fórmula general (6) y un monómero (7) representado por la fórmula general (7) en una razón molar de $(5)/[(6) + (7)]$ en el intervalo de 99/1 a 1/99, preferiblemente de 60/40 a 1/99, más preferiblemente de 40/60 a 5/95. La razón molar $[(6)/(7)]$ del monómero representado por la fórmula general (6) con respecto al monómero representado por la fórmula general (7) es preferiblemente de 100/0 a 80/20, más
- 30 preferiblemente de 100/0 a 90/10.
- El componente (C) puede usarse en combinación con monómeros copolimerizables tales como acrilonitrilo, (met)acrilamida, estireno, (met)acrilato de alquilo (que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, que puede tener un grupo hidroxilo) y ácido estirenosulfónico. Estos monómeros pueden usarse en una cantidad de no más del 50 % en peso, particularmente no más del 30 % en peso, basándose en los monómeros totales, pero el 0 % en peso es preferible.
- 35 El copolímero como componente (C) puede producirse en un método conocido. Por ejemplo, puede mencionarse un método de polimerización de disolución en el documento JP-A 11-157897, y los monómeros pueden hacerse reaccionar a de 50 °C a 100 °C durante de 0,5 a 10 horas en presencia de un iniciador de polimerización tal como persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, etc. en agua o un alcohol inferior C1 a C4, si es necesario tras la adición de sulfito de sodio, mercaptoetanol etc.
- 40 En consideración del tipo del polvo hidráulico y el uso de la composición hidráulica, dos o más copolímeros pueden usarse como componente (C).
- 45 Puede seleccionarse adecuadamente ejemplos concretos de los componentes (A) y (B), el intervalo de la razón en peso de monoéster/(monoéster + diéster) y el intervalo de la razón en peso de (A)/(B) en la realización III a partir de los de realización I o II.
- 50 Con respecto a la retención de flujo, la razón del componente (A)/componente (C) es preferiblemente de 99/1 a 10/90, más preferiblemente de 90/10 a 30/70, incluso más preferiblemente de 80/20 a 45/55.
- 55 <Aditivo para composiciones hidráulicas>
- El presente aditivo para composiciones hidráulicas en las realizaciones I a III puede usarse como dispersante o promotor de flujo para reducir el peso de agua, o como agente reductor de la viscosidad para presentar un efecto de reducción de la viscosidad.
- 60 Es preferible para el efecto de reducción de la viscosidad que el presente aditivo para composiciones hidráulicas en las realizaciones I a III se use de modo que la cantidad del componente (A) es de 0,01 a 7,5 partes en peso, preferiblemente de 0,05 a 5 partes en peso, más preferiblemente de 0,08 a 2 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de polvo hidráulico.
- 65 Además, para el efecto de reducción de la viscosidad, es preferible que el componente (B) se use en una cantidad de 0,01 a 7,5 partes en peso, más preferiblemente de 0,05 a 5 partes en peso, incluso más preferiblemente de 0,05

a 2 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de polvo hidráulico.

5 Para el efecto de mantenimiento de flujo, es preferible que el componente (C) se use en una cantidad de 0,01 a 5 partes en peso, más preferiblemente de 0,05 a 2 partes en peso, incluso más preferiblemente de 0,05 a 1 parte en peso, basándose en 100 partes en peso de polvo hidráulico.

Para el efecto de reducción de la viscosidad, es preferible que la razón en peso de componente (A)/componente (B) sea de 99/1 a 10/90, más preferiblemente de 90/10 a 30/70, incluso más preferiblemente de 80/20 a 45/55.

10 Desde el punto de vista del estado de la disolución acuosa, es preferible que la razón de los componentes (A) y (B) con respecto a los componentes (A), (B) y (C), es decir $\frac{[(A) + (B)]}{[(A) + (B) + (C)]} \times 100$, sea del 20 al 90 % en peso, más preferiblemente del 30 al 80 % en peso, incluso más preferiblemente del 40 al 70 % en peso.

15 La cantidad total de los componentes (A), (B) y (C) [componentes (B) y (C) pueden ser cada uno del 0 % en peso] en el aditivo para composiciones hidráulicas según la invención es preferiblemente del 5 al 100 % en peso, más preferiblemente del 10 al 100 % en peso, incluso más preferiblemente del 20 al 100 % en peso.

20 Para la operatividad, el aditivo para composiciones hidráulicas según la invención se usa preferiblemente como disolución. Como disolvente, puede usarse agua o un disolvente orgánico, y con respecto a la seguridad, el aditivo se usa preferiblemente como una disolución acuosa usando agua como disolvente. Se usa preferiblemente una disolución acuosa que contiene los componentes (A), (B) y (C) (también denominados a continuación en el presente documento componente activo) a una concentración total del 20 % en peso o más para presentar un aspecto uniforme a 20 °C. Para la operatividad, la viscosidad de la disolución acuosa a 20 °C es preferiblemente de 500 mPa·s o menos, más preferiblemente de 400 mPa·s o menos, incluso más preferiblemente de 1 a 400 mPa·s, además incluso más preferiblemente de 200 mPa·s o menos, además incluso más preferiblemente de 1 a 200 mPa·s.

30 En el aditivo para composiciones hidráulicas según la invención, pueden usarse simultáneamente otros componentes tales como un dispersante que tiene una estructura distinta de la de los componentes (A), (B) y (C). El dispersante puede ser cualquier dispersante usado generalmente como mezclas de hormigón, y agentes reductores en agua convencionales incluyendo ácidos oxicarboxílicos o sales de los mismos tales como gluconato de sodio, condensados de naftalensulfonato-formaldehído, condensados de sulfonato de melamina-formaldehído, ácidos policarboxílicos o ésteres de los mismos o sales de los mismos, ácido ligninsulfónico purificado o sales del mismo, sulfonatos de poliestireno, se usan preferiblemente dispersantes de cemento que tienen un esqueleto de fenol (por ejemplo, un cocondensado de formaldehído de ácido fenolsulfónico con otros monómeros copolimerizables), dispersantes de cemento basados en ácido anilinsulfónico (por ejemplo, un cocondensado de formaldehído de ácido anilinsulfónico con otros monómeros copolimerizables), entre los cuales se usan más preferiblemente los condensados de naftalensulfonato-formaldehído y condensados de sulfonato de melamina-formaldehído desde el punto de vista de la estabilidad de aire en la composición hidráulica.

40 En vez del copolímero como componente (C), también puede usarse un polímero preparado mediante polimerización de injerto de un monómero etilénicamente insaturado con un compuesto de poliéter, tal como se describe en las reivindicaciones en el documento JP-A 11-139855.

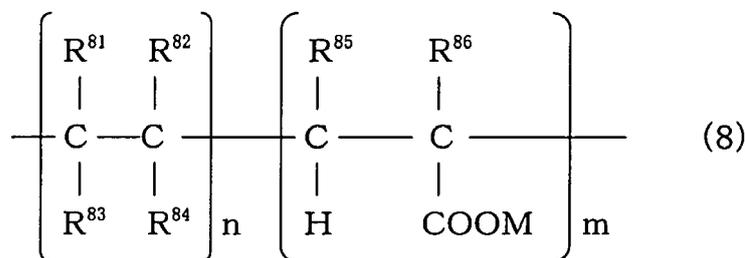
45 Además, el aditivo de la invención según las realizaciones descrito anteriormente es excelente en el estado de una disolución acuosa, y puede usarse en una composición hidráulica tal como hormigón etc. para conferir un flujo excelente a la composición hidráulica, para reducir la viscosidad y para presentar de manera estable el estado nuevo de la composición hidráulica de modo que la trabajabilidad y la operatividad para el uso de la composición hidráulica en el suministro mediante presurización con una bomba, en la colocación, o en la compactación para dar una forma pueden mejorarse significativamente.

50 El aditivo para composiciones hidráulicas según la invención puede combinarse con cualquier otro aditivo conocido. El otro aditivo incluye, por ejemplo, agentes aireantes (AE), promotores del flujo, retardantes del endurecimiento, agentes de refuerzo, promotores del endurecimiento, agentes espumantes, agentes de retención de agua, agentes de aumento de la viscosidad, agentes de resistencia al agua, agentes antiespumantes, agentes de disminución de la contracción, otros polímeros (tales como polímeros solubles en agua o un polímero de ácido carboxílico), así como arena de sílice, escoria de alto horno, cenizas volátiles, sílice pirógena, etc.

60 Entre estos materiales, está contenido el agente antiespumante. El agente antiespumante [excluyendo el componente (B)] incluye agentes antiespumantes basados en (1) un alcohol inferior tal como metanol, etanol, etc., (2) silicona tal como aceite de dimetilsilicona, aceite de fluorosilicona etc., (3) aceites minerales tales como combinaciones de aceites minerales y tensioactivos, etc., (4) fosfatos de trialquilo tales como tributilfosfato etc., (5) ácidos grasos o ésteres grasos, tales como ácido oleico, monoéster oleico de sorbitano, éster graso de polietilenglicol, éster graso de polietilenglicol/polipropilenglicol, etc., y (6) polioxialquileno tal como polipropilenglicol, alquil éter de polietilenglicol/polipropilenglicol, etc. El agente antiespumante es preferiblemente al menos un agente antiespumante seleccionado de un agente antiespumante a base de ácido graso o éster graso, un agente

antiespumante a base de silicona, un agente antiespumante a base de polioxialquileo y un agente antiespumante a base de trialquilfosfato, más preferiblemente al menos un agente antiespumante seleccionado de un agente antiespumante a base de ácido graso o éster graso, un agente antiespumante a base de silicona y un agente antiespumante a base de polioxialquileo, incluso más preferiblemente al menos un agente antiespumante seleccionado de un agente antiespumante a base de ácido graso o éster graso y un agente antiespumante a base de silicona, incluso más preferiblemente un agente antiespumante a base de silicona, desde el punto de vista de la estabilidad de una mezcla con el aditivo para composiciones hidráulicas según la invención. La cantidad del aire requerido se varía según el uso de la composición hidráulica, pero desde el punto de vista de la resistencia y resistencia a la congelación-descongelación de la composición hidráulica, la cantidad del agente antiespumante añadido es preferiblemente de 0,01 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 0,05 a 5 partes en peso, incluso más preferiblemente de 0,1 a 3 partes en peso, basándose en 100 partes en peso en total de los componentes (A), (B) y (C) en el aditivo de la presente invención.

Cuando se usa el agente antiespumante, es preferible usar un polímero de ácido carboxílico o una sal del mismo representado por la fórmula (8) desde el punto de vista de mejora en la eficacia del agente antiespumante y estabilidad de espumas en una fase inicial de mezclado de una composición hidráulica. Pueden usarse dos o más del polímero de ácido carboxílico o una sal del mismo en combinación.



En la fórmula, R^{81} a R^{86} son cada uno átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, COOM, OH, SO_3M , NHOSOM (sulfonato de amida), o anillo de benceno, y pueden ser iguales o diferentes entre sí. M puede ser un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, una alquilamina que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o una alcanolamina que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. n y m representan cada uno un número de moles añadido promedio del monómero mostrado en paréntesis y n puede ser 0. Cuando n es 0, es un homopolímero de un monómero que tiene el número de moles de m. La razón molar de copolimerización de n y m, n/m, es preferiblemente de 0/10 a 10/1. Es más preferiblemente de 0/10 a 8/2, incluso más preferiblemente de 0/10 a 7/3, incluso más preferiblemente de 0/10 a 5/5 desde el punto de vista de mejora en la eficacia del agente antiespumante, estabilidad de aire y prevención de separación de una disolución de aditivo acuosa. El peso molecular promedio en peso del mismo (PM) es preferiblemente de 1000 a 200 000, más preferiblemente de 3000 a 100 000, incluso más preferiblemente de 5000 a 50 000. Además, ambos extremos no se especifican.

La razón en peso del polímero de ácido carboxílico o una sal del mismo representado por la fórmula (8) el agente antiespumante es preferiblemente de 99,5/0,5 a 50/50, más preferiblemente de 99/1 a 70/30, incluso más preferiblemente de 99/1 a 90/10, desde el punto de vista de mejora en la eficacia del agente antiespumante y prevención de separación de una disolución de aditivo acuosa.

Los ejemplos de polímero de ácido carboxílico o una sal del mismo representado por la fórmula (8) incluyen homopolímero acrílico, copolímero de ácido acrílico y ácido maleico, homopolímero metacrílico, copolímero de ácido metacrílico y ácido acrílico, copolímero de ácido acrílico-sulfónico y ácido acrílico, copolímero de ácido acrílico-sulfónico y ácido maleico, homopolímero de ácido α -hidroxiacrílico, copolímero de olefina (5 átomos de carbono) y ácido maleico, copolímero de isobutileno y ácido maleico, copolímero de acetato de vinilo y ácido maleico, copolímero de estireno y ácido maleico o similares, y luego una sal de metal alcalino de los mismos o una sal de amina de los mismos. El monómero de ácido acrílico-sulfónico incluye ácido sulfónico de 2-acrilamida-2-metilpropano o similares. Se prefiere homopolímero de ácido acrílico, copolímero de ácido acrílico y ácido maleico, homopolímero de ácido metacrílico, copolímero de ácido acrílico-sulfónico y ácido maleico, copolímero de olefina (5 átomos de carbono) y ácido maleico o copolímero de isobutileno y ácido maleico y una sal del mismo. Desde el punto de vista de estabilidad de la disolución acuosa, es más preferible un copolímero o una sal del mismo de un monómero que tiene un grupo ácido sulfónico y un monómero que tiene un grupo ácido carboxílico. Entre ellos, es preferible el copolímero o una sal del mismo de ácido acrílico-sulfónico y ácido maleico. Usando el polímero de ácido carboxílico o una sal del mismo en combinación, el efecto antiespumante puede mejorarse adicionalmente sin ningún daño a la estabilidad de producto durante la fabricación.

El polímero mencionado anteriormente de ácido carboxílico o una sal del mismo puede usarse en una cantidad del 0,001 al 1,0 % en peso, más preferiblemente del 0,005 al 0,1 % en peso, incluso más preferiblemente del 0,01 al 0,05 % en peso. Además, el polímero mencionado anteriormente de ácido carboxílico o una sal del mismo está

disponible comercialmente como Poize 540, Poize 530, Poize 521 o Poize 520 de Kao Corporation, Paleblack 1200 o Paleblack 5000 de Nihon Peroxide Co., Ltd., Quinflow 540, Quinflow 542, Quinflow 543, Quinflow 560, Quinflow 640 o Quinflow 750 de Zeon Corporation, Ltd. o Aron T40, Aron A-6012 y AronA-12SL de Toagosei Co., Ltd. o similares.

5 <Composición hidráulica>

La presente invención se refiere a una composición hidráulica que contiene el aditivo para composiciones hidráulicas según la invención, polvo hidráulico y agua.

10 En la composición hidráulica de la presente invención, el componente (A) está contenido preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 7,5 partes en peso, más preferiblemente de 0,05 a 5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del polvo hidráulico. Además, en la composición hidráulica de la presente invención, la cantidad total de los componentes (A), (B) y (C) es preferiblemente de 0,01 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 0,01 a 7,5 partes en peso, incluso más preferiblemente de 0,05 a 3 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del polvo hidráulico.

20 El aditivo para composiciones hidráulicas en la presente invención se usa en composiciones hidráulicas tales como cemento en ingeniería civil, edificios y productos secundarios, y su uso no está particularmente limitado. La composición hidráulica en la que el aditivo de la invención puede funcionar bien es preferiblemente pasta, mortero u hormigón que contiene agua, cemento y agregado.

25 El cemento incluye cemento Portland común, cemento Portland de endurecimiento rápido, cemento Portland de endurecimiento ultrarrápido y ecocemento (por ejemplo, la norma JIS R5214 (Japan Industrial Standard R5214) etc.). La composición hidráulica de la presente invención puede contener escoria de alto horno, cenizas volátiles, sílice pirógena etc. como polvo hidráulico distinto de cemento, o puede contener polvo de piedra caliza fino no hidráulico etc. Puede usarse cemento de sílice pirógena o cemento de alto horno, que se mezcla con cemento.

30 Además, la composición hidráulica de la presente invención puede contener un agregado. El agregado incluye agregado fino y agregado grueso, y el agregado fino es preferiblemente arena de montaña, arena de tierra, arena de río o arena triturada, y el agregado grueso es grava de montaña, grava de arena, grava de río o roca triturada. Según el uso, también puede usarse agregado ligero. Estos términos de agregado son según la Comprehensive Bibliography of Concrete (en japonés) (publicada el 10 de junio de 1998 por Gijyutsu Shoin).

35 La razón agua/polvo hidráulico en la composición hidráulica [porcentaje en peso (% en peso) de agua/polvo hidráulico en la composición, denominada a continuación en el presente documento W/P] puede ser del 60 % o menos, preferiblemente del 5 al 55 %, más preferiblemente del 5 al 50 %, incluso más preferiblemente del 5 al 40 %, incluso más preferiblemente del 5 al 35 %. Según disminuye el valor de W/P, la baja viscosidad de la composición hidráulica de la presente invención se vuelve significativa.

40 A continuación, se describirán ejemplos preferibles adicionales de la composición hidráulica de la presente invención.

45 <(1) Composiciones hidráulicas para productos vibrados>

Los productos de hormigón (también denominados productos vibrados) tales como zanjas laterales, canalillos, segmentos etc. se moldean principalmente compactando hormigón nuevo con flujo extremadamente malo y que contiene una cantidad relativamente baja de cemento y agregado fino y una gran cantidad de agregado grueso para dar una forma y vibrar fuertemente el hormigón.

50 Es preferible que tales productos vibrados incluyan poco aire residual, provocado por compactación insuficiente, sobre la superficie de productos endurecidos y tengan una superficie lisa. Puesto que un hormigón nuevo preparado con un agente reductor de agua convencional para hormigón tiene una alta viscosidad del mortero, no puede eliminarse aire lo suficientemente mediante vibración y permanece mucho aire residual, no proporcionando, por tanto productos endurecidos con una buena superficie.

60 Cuando el aditivo de la invención se usa como agente reductor de agua para productos vibrados, el mortero resultante tiene baja viscosidad de modo que apenas permanece aire, proporcionando por tanto un producto con una excelente superficie tras el endurecimiento. Además, cuando la superficie del producto tras el endurecimiento puede estar en el mismo nivel que en productos convencionales, la resistencia de vibración puede reducirse para resolver ruidos provocados por la vibración. En la composición hidráulica para productos vibrados, el componente (A) en el aditivo de la presente invención se usa en una cantidad de preferiblemente 0,01 a 7,5 partes en peso, más preferiblemente de 0,05 a 5 partes en peso, incluso más preferiblemente de 0,08 a 2 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del polvo hidráulico.

65 <(2) Composición hidráulica de alta resistencia>

5 En el caso de una composición hidráulica de alta resistencia o ultra alta resistencia preferiblemente una razón de W/P del 40 % o menos, más preferiblemente del 5 al 40 %, incluso más preferiblemente del 5 al 30 %, además incluso más preferiblemente del 5 al 20 %, una gran cantidad de polvo hidráulico debe dispersarse con un pequeño contenido en agua. Un dispersante convencional para composiciones hidráulicas puede conferir aptitud a la fluencia al polvo hidráulico, pero a medida que se reduce la razón de W/P, la viscosidad del polvo hidráulico se aumenta rápidamente, provocando por tanto el problema de deterioro en la propiedad de compactación para dar una forma.

10 El aditivo de la invención puede usarse para reducir la viscosidad de la composición hidráulica que tiene una razón de W/P baja, contribuyendo por tanto significativamente a resolver el problema.

15 Cuando el agregado fino usado para constituir la composición hidráulica tiene una distribución de tamaño de partícula específico, la viscosidad de la composición hidráulica de alta resistencia que tienen una razón de W/P baja puede reducirse adicionalmente para resolver el problema a un nivel mayor.

20 Es decir, el agregado fino usado en la composición hidráulica es preferiblemente agregado fino que tiene tal distribución de tamaño de partícula que el porcentaje de partículas que pasan a través de un tamiz que tiene una dimensión nominal de 0,3 mm usando en la norma JIS A 1102 (Japan Industrial Standard A 1102) (denominado a continuación en el presente documento grado de paso de 0,3 mm) es del 1 a menos del 10 % en peso, y el grado de partículas gruesas es de 2,5 a 3,5 (este agregado fino se denomina a continuación en el presente documento agregado fino A).

25 El agregado fino A es más preferiblemente un agregado en el que el grado de paso a través de un tamiz que tiene una dimensión nominal de más de 0,3 mm está dentro del intervalo de distribución de tamaño de partícula convencional.

30 En la presente invención, el grado de paso de 0,3 mm del agregado fino A es preferiblemente menos del 10 %, más preferiblemente del 9 % o menos, incluso más preferiblemente del 7 % o menos, desde el punto de vista del flujo de la composición hidráulica. Con respecto a la resistencia de separación del material en la composición hidráulica, el grado de paso de 0,3 mm es preferiblemente del 1 % o más, más preferiblemente del 3 % o más, incluso más preferiblemente más del 5 %.

35 Por consiguiente, el grado de paso de 0,3 mm es preferiblemente del 1 % o más a menos del 10 %, más preferiblemente del 3 % o más al 9 % o menos, todavía más preferiblemente más del 5 % al 7 % o menos, desde el punto de vista de retención de flujo y resistencia de separación de materiales.

40 Además de los requisitos descritos anteriormente, el grado de partículas gruesas (norma JIS A0203-3019 -Japan Industrial Standard A0203-3019) en el agregado fino A es preferiblemente de 2,5 a 3,5, más preferiblemente de 2,6 a 3,3, incluso más preferiblemente de 2,7 a 3,1. Cuando el grado de partículas gruesas es de 2,5 o más, la viscosidad del hormigón se reduce, mientras que cuando el grado de partículas gruesas es de 3,5 o menos, la resistencia de separación del material se mejora.

45 El grado de paso del agregado fino A a través de un tamiz que tiene una dimensión nominal de más de 0,3 mm usando en la norma JIS A 1102 está preferiblemente dentro del intervalo de tamaños de partícula convencionales en la tabla 1 en el documento 1 unido a la norma JIS A 5308. El grado de paso a través de un tamiz que tiene una dimensión nominal de 0,15 mm es más preferiblemente de menos del 2 % en peso, incluso más preferiblemente menos del 1,5 % en peso. Sin embargo, el grado de paso es preferiblemente del 0,5 % en peso o más desde el punto de vista de la resistencia de separación del material. Un tamiz que tiene una dimensión nominal de más de 0,3 mm debe ser el que tenga grados de paso dentro del intervalo de tamaños de partícula convencionales en una o más dimensiones nominales, preferiblemente en todas las dimensiones nominales.

55 El agregado fino A puede usarse mediante una combinación adecuada de materiales conocidos tales como arena, grava etc. siempre y cuando satisfaga la distribución de tamaño de partícula y el grado de partículas gruesas. El agregado fino que puede usarse en la presente invención incluye arena de río de una región específica tal como el río Min en la provincia de Fujian en China. Dado que la arena de río, arena de montaña y arena triturada tienen menos poros para adsorber menos agua y pueden dotarse de fluidez con un pequeño contenido en agua, estas arenas son más preferibles que la arena de mar. La gravedad específica de agregado fino A en base a peso seco de horno (norma JIS A 0203: número 3015) es preferiblemente de 2,56 o más.

60 El agregado fino A también puede usarse en composiciones hidráulicas distintas de la composición hidráulica de alta resistencia.

65 En la composición hidráulica de alta resistencia, el componente (A) como aditivo de la invención se usa en una cantidad de preferiblemente de 0,05 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 0,08 a 7,5 partes en peso, incluso más preferiblemente de 0,1 a 4 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del polvo hidráulico.

<(3) Composición hidráulica elaborada con ecocemento>

Desde el punto de vista de ahorrar recursos, existe un intento en los últimos años de mezclar subproductos tales como materiales reciclados y diversos materiales inorgánicos con cemento como material principal de la composición hidráulica (documentos JP-A 11-228197, JP-A 2003-146726). El aditivo para composiciones hidráulicas según la invención también puede usarse para impartir estados nuevos tales como baja viscosidad, excelente flujo y retención de flujo a una composición hidráulica (ecocemento) que tiene una razón de W/P baja que contiene tal material, es decir, uno o más materiales tales como cenizas incineradas de desperdicios de la ciudad y cenizas incineradas de fangos de depuración como material de partida, del 10 al 40 % en peso de al menos uno de $C_{11}A_7CaCl_2$, $C_{11}A_7CaF_2$ y C_3A y un material quemado que contiene al menos uno de C_2S y C_3S , y yeso.

<Producto endurecido>

Los productos endurecidos obtenidos a partir de la composición hidráulica de la presente invención incluyen estructuras y productos de hormigón, y las estructuras incluyen, por ejemplo, hormigón armado, partes esenciales tales como postes, barras, tarimas y muros de carga en edificios de hormigón armado, calles, puentes, pilares de puente, viga, túneles, canal de aducción, presas, alcantarillado, rompeolas, muro de contención y estructuras de ingeniería civil. Los productos de hormigón incluyen, por ejemplo, artículos moldeados vibrados tales como acueductos, zanjas laterales y segmentos y productos moldeados centrifugados tales como postes, pilotes y tubos de gases.

(Mecanismo)

El mecanismo de adsorción, dispersión y fluidización del aditivo de la invención sobre polvo hidráulico etc. no está demostrado en el presente pero se estima tal como sigue: como componente (A), el monoéster que muestra fuerte adhesividad a polvo hidráulico se adsorbe por medio de su grupo ácido fosfórico sobre la superficie de polvo hidráulico etc. tal como cemento formando así una capa interior que tiene grupos alquilo, grupos alqueno, etc., dirigidos al exterior, mediante lo cual la superficie del polvo hidráulico se vuelve hidrófoba. La región hidrófoba sobre la superficie está dotada de una capa exterior en donde el diéster que muestra baja adhesividad al polvo hidráulico etc. está dispuesta (insertada), y mediante una región hidrófila dirigida externamente sobre la capa exterior, el polvo hidráulico se dispersa y se fluidiza, mediante lo cual la viscosidad de la suspensión del polvo hidráulico etc. se reduce. Es decir, las dos capas adsorbidas así formadas se considera que provocan dispersión, fluidización y reducción en la viscosidad.

Cuando el componente (B) se usa simultáneamente, el componente (B) que apenas muestra adhesividad forma una capa exterior en donde grupos hidrófobos (grupos alquilo, grupos alqueno, etc.) del componente (B) están dispuestos (insertados) en la región hidrófoba formada a partir del monoéster, y mediante regiones hidrófilas dirigidas al exterior, el polvo hidráulico se dispersa. En el componente (B) que tiene grupos hidrófobos en ambos extremos terminales, las regiones hidrófobas se considera que están dirigidas al exterior. Se estima que las dos capas, es decir, las capas interior y exterior, se forman simultáneamente en vez de posteriormente.

Cuando el componente (C) se usa simultáneamente, la tasa de adsorción del componente (A) o los componentes (A) y (B) sobre polvo hidráulico etc. es mayor que la del componente (C), y el componente (C) se adsorbe posteriormente. En primer lugar, el componente (A) o los componentes (A) y (B) dispersan el polvo hidráulico etc. finamente justo después de mezclar la composición hidráulica, para impartir baja viscosidad a la composición. Entonces, el área de superficie específica del polvo hidráulico etc. se aumenta con el tiempo mediante hidratación, provocando, por tanto, una reducción en la aptitud a la fluencia, pero el componente (C) puede adsorberse gradualmente sobre el polvo hidráulico etc., para presentar retención de flujo.

Según la presente invención, puede obtenerse un aditivo para composiciones hidráulicas que dotan una composición hidráulica, particularmente una composición hidráulica que contiene suspensión de polvo hidráulico en agua, con un efecto de reducción de la viscosidad, aptitud a la fluencia y un efecto de impartir estabilidad a aire arrastrado extremadamente excelentes. Incluso si el aditivo de la presente invención se forma para dar una disolución acuosa del componente activo a una concentración eficaz del 20 % en peso o más en el aditivo, la disolución es una disolución uniforme de baja viscosidad, mejorando por tanto significativamente la operatividad. Además, el componente (B) puede usarse simultáneamente para mejorar el flujo que imparte un efecto sobre la composición hidráulica, y el componente (C) puede usarse simultáneamente para mejorar la retención de flujo.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos describen y demuestran adicionalmente realizaciones de la presente invención. Los ejemplos se proporcionan solamente con el propósito de ilustración y no deben interpretarse como limitaciones de la presente invención. A continuación en el presente documento, el término simplemente descrito como “%” en el ejemplo de producción de cada componente significa el % en peso.

<Componente (A)>

Los componentes (A), que incluyen de manera práctica en este caso otros componentes que (A), usados en los ejemplos y ejemplos comparativos se muestran en la tabla 1, y estos se producen según los ejemplos de producción A-1 a A-3 a continuación. El grado de neutralización de (A) y el contenido en peso de monoéster/(monoéster + diéster) de (A) se muestran en la tabla 1. Se muestran a continuación nombres comerciales de los alcoholes de partida en la tabla 1.

• Softanol 70: aducto de EO (número promedio de moléculas de EO añadidas, 7) de alcohol secundario (C12 a C14) fabricado por Nippon Shokubai Co., Ltd.

• Fine Oxocol 180N: alcohol sintético polirramificado (C18) fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd.

Se calculó la razón de monoéster (a) en la tabla 1 mediante el siguiente método (a). El contenido en peso de monoéster se calcula a partir del monoéster y el diéster como compuesto de ácido del mismo según el método (a). Los resultados no dependen del grado de neutralización, pero son casi equivalentes a la razón en peso de monoéster/(monoéster + diéster) del monoéster y el diéster usado realmente.

(Método (a) de cálculo de la razón del monoéster)

Se midieron el índice de acidez 1, índice de acidez 2 e índice de acidez 3 de un producto de reacción antes y después de la reacción de hidrólisis (para calcular la razón del monoéster en un procedimiento de producción en el que la reacción de hidrólisis no se llevó a cabo, hidrolizando agua en una cantidad del 5 % en peso basándose en la cantidad total de los materiales cargados que se añadió y se hidrolizó la muestra a 80 °C durante 6 horas para proporcionar el producto de reacción después de la reacción de hidrólisis), y a partir de estos valores, se determinó la razón del monoéster. Se disolvió el producto de reacción en etanol/agua (el 70 % en volumen/el 30 % en volumen), y se midió su índice de acidez mediante valoración multietapa con una unidad de valoración potenciométrica automática AT-500 (Kyoto Denshi Kogyo) con hidróxido de potasio acuoso 0,5 mol/l (reactivo) como disolución patrón de valoración. Se midieron sucesivamente el índice de acidez 1 y el índice de acidez 2 del producto de reacción. Se midió el índice de acidez 3 usando una muestra distinta de la de los índices de acidez 1 y 2. Se midió el índice de acidez 3 de la misma manera que para el índice de acidez 1, y justo después de que terminara la valoración del índice de acidez 1, se añadieron aproximadamente 20 ml de cloruro de calcio acuoso 1 M a la disolución de medición. Debido a que podían aparecer algunos puntos terminales de valoración, el punto terminal final se consideró como el punto terminal de valoración del índice de acidez 3.

El monoéster fosfórico tiene el índice de acidez 1 y el índice de acidez 2, el diéster fosfórico tiene el índice de acidez 1 solamente, el diéster pirofosfórico tiene el índice de acidez 1 solamente, el ácido pirofosfórico tiene el índice de acidez 1 y el índice de acidez 2, y el ácido fosfórico tiene el índice de acidez 1, el índice de acidez 2 y el índice de acidez 3. Mediante la hidrólisis, el diéster pirofosfórico se descompone en dos monoésteres fosfóricos, y el ácido pirofosfórico se descompone en dos ácidos fosfóricos.

El índice de acidez 1 no cambió antes y después de la reacción de hidrólisis, y por tanto el índice de acidez 2 y el índice de acidez 3 después de la reacción de hidrólisis se corrigieron mediante cálculo proporcional de modo que el índice de acidez 1 después de la reacción de hidrólisis se volvió igual al índice de acidez 1 antes de la reacción de hidrólisis. El índice de acidez 1, el índice de acidez 2 y el índice de acidez 3 antes de la reacción de hidrólisis se expresan como k, m y n, respectivamente, y el índice de acidez 2 y el índice de acidez 3 después de la reacción de hidrólisis se expresan como p y q, respectivamente. La cantidad molar del monoéster fosfórico, la cantidad molar del diéster fosfórico (no incluyendo diéster pirofosfórico; esto se aplica a continuación en el presente documento en este cálculo) y la cantidad molar de diéster pirofosfórico se obtienen en las siguientes ecuaciones:

Cantidad molar (mol) de monoéster fosfórico = $(-k + m + p - q)/56108$

Cantidad molar (mol) de diéster fosfórico = $(2k - p)/56108$

Cantidad molar (mol) de diéster pirofosfórico = $(-0,5m + 0,5p)/56108$

Por otro lado, se determina el peso molecular (56108/índice de hidroxilo) del alquil (o alquenil o aril, etc.) éter de polioxialquileo a partir del índice de hidroxilo del material de partida de alquil (o alquenil o aril, etc.) éter de polioxialquileo, tomando el peso molecular obtenido como M, se determinan los pesos moleculares del monoéster fosfórico, diéster fosfórico y diéster pirofosfórico (Mw_1 , Mw_2 y Mw_3 , respectivamente) según las siguientes ecuaciones:

Peso molecular de monoéster fosfórico; $Mw_1 = M + 80,0$

Peso molecular de diéster fosfórico; $Mw_2 = 2M + 62,0$

Peso molecular de diéster pirofosfórico; $Mw_3 = 2M + 141,9$

La razón del monoéster se determinó según la siguiente ecuación:

$$\text{Razón de monoéster} = \frac{\text{(cantidad molar de monoéster fosfórico)} \times \text{Mw1}}{\text{(cantidad molar de monoéster fosfórico)} \times \text{Mw1} + \text{(cantidad molar de diéster fosfórico)} \times \text{Mw2} + \text{(cantidad molar de diéster pirofosfórico)} \times \text{Mw3}}$$

El índice de acidez y el índice de hidroxilo se expresan en mg de KOH/g.

(1) Ejemplo de producción A-1

Se introdujeron 380 g (0,81 mol) de aducto de EO de alcohol oleílico (número promedio de moléculas de EO añadidas, 4; índice de hidroxilo, 119,1) en un reactor equipado con un agitador, y luego se purgaron con nitrógeno con agitación para sustituir la atmósfera con nitrógeno. Se calentó la muestra hasta 80 °C y se retiró el agua en la muestra a presión reducida. Después de que la muestra volviera a presiones normales a 40 °C, se añadieron 40,5 g (0,28 mol) de ácido fosfórico anhidro comercial (pureza del 98 %) a la misma. Se añadió el ácido fosfórico anhidro en 3 porciones divididas. Después de eso, se envejeció la muestra durante 6 horas mientras que la temperatura de la disolución se reguló en el intervalo de 65 °C a 75 °C.

Se midió el índice de acidez 1 del producto de reacción, y se reguló la disolución de la reacción con agua del grifo e hidróxido de potasio acuoso al 48 % de modo que el grado de neutralización era de 0,5 a 1,0 en relación con el índice de acidez 1 y la concentración fue del 20 % en peso, para proporcionar a-12 como componente (A) en la tabla 1. También se obtuvo a-19 según este método. Se produjo a-14 según este método excepto porque se llevó a cabo envejecimiento antes de la neutralización durante 24 horas.

Se produjeron a-1, a-5, a-15, a-20 y a-22 según este método excepto porque el envejecimiento se llevó a cabo después de que se añadió ácido fosfórico anhidro, entonces se añadieron 16,2 g de agua del grifo a la misma, se controló la temperatura de la disolución a 80 °C, y se hidrolizó la muestra durante 2 horas adicionales.

(2) Ejemplo de producción A-2

Se introdujeron 300 g (0,45 mol) de aducto de EO de alcohol miristílico (número promedio de moléculas de EO añadidas, 10; índice de hidroxilo, 85,0) en un reactor equipado con un agitador, y luego se purgaron con nitrógeno con agitación para sustituir la atmósfera con nitrógeno. Se calentó la muestra hasta 80 °C y se retiró el agua en la muestra a presión reducida. Después de que la muestra volviera a presiones normales a 60 °C, se añadieron 9,61 g (0,08 mol) de ácido fosfórico (pureza del 85 %) gota a gota a la misma. Cuando la muestra se volvió sustancialmente uniforme, se añadieron 26,8 g (0,18 mol) de ácido fosfórico anhidro comercial (pureza del 98 %) a la misma. Se añadió el ácido fosfórico anhidro en 3 porciones divididas. Después de eso, se envejeció la muestra durante 6 horas mientras que la temperatura de la disolución se reguló en el intervalo de 65 °C a 75 °C. 16,8 g de agua del grifo se añadieron a la misma, y se hizo reaccionar la muestra durante 2 horas adicionales mientras que se controló la temperatura de la disolución a 80 °C.

Se midió el índice de acidez 1 del producto de reacción, y se reguló la disolución de la reacción con agua del grifo e hidróxido de potasio acuoso al 48 % de modo que el grado de neutralización era de 0,5 a 1,0 en relación con el índice de acidez 1 y la concentración fue del 20 % en peso, para proporcionar a-3 como componente (A) en la tabla 1. Por separado, también se obtuvieron a-2, a-4, a-6, a-8, a-9, a-10, a-13, a-16, a-17, a-18, a-21, a-23, a-24 y a-25 según este método. Cuando la disolución se hizo apenas uniforme tras la adición gota a gota de ácido fosfórico (pureza del 85 %), se agitó la disolución a una temperatura de 80 °C.

(3) Ejemplo de producción A-3

Se introdujeron 38,7 g (0,25 mol) de oxocloruro de fósforo y 500 g de tetrahidrofurano (THF) en un reactor equipado con un agitador, y luego se agitó suficientemente. Se agitó la disolución a una temperatura de -30 °C o menos en un baño de alcohol isopropílico de hielo seco. Se añadió una disolución de 150 g (0,23 mol) de aducto de EO de alcohol oleílico (número promedio de moléculas de EO añadidas, 9; índice de hidroxilo, 85,8) y 23,2 g (0,23 mol) de trietilamina en 400 g de THF gota a gota a la disolución anterior, durante lo cual se controló la cantidad de la disolución añadida de modo que la temperatura de la disolución de reacción fue de -30 °C o menos. Dado que la reacción avanzó haciendo la viscosidad de la disolución demasiado alta, se añadieron 500 g de THF adicionales. Una hora después de que se añadiera la disolución, se colocó la mezcla de reacción en un baño helado y se envejeció a 0 °C durante 0,5 horas.

Se retiraron los productos insolubles en la disolución de reacción mediante filtración bajo succión. Se transfirió el filtrado a un reactor equipado con un agitador, y se añadieron 35 g de agua destilada a lo mismo, y se hidrolizó la muestra a 40 °C durante 1 hora. Se atrapó el producto de reacción en un evaporador para retirar THF.

Se midió el índice de acidez 1 del producto de reacción, y se reguló la disolución de la reacción con agua del grifo e hidróxido de sodio acuoso al 48 % o hidróxido de potasio acuoso al 48 % de modo que el grado de neutralización

era de 1,0 en relación con el índice de acidez 1 y la concentración fue del 20 % en peso, para proporcionar a-7 como componente (A) en la tabla 1.

Se produjo a-11 según este método en el que se agitó una mezcla de 16,8 g (0,11 mol) de oxocloruro de fósforo y 500 g de tetrahidrofurano (THF) a una temperatura de -10 °C, y se añadió una disolución de producto de adición de EO de alcohol oleílico y trietilamina en THF gota a gota a la disolución descrita anteriormente, durante lo cual la cantidad de la disolución añadida se controló de modo que la temperatura de la disolución de reacción se volvió de -10 °C a 0 °C, y 4 horas después de que se añadiera la disolución, se colocó la mezcla de reacción en un baño helado y se envejeció a 0 °C durante 12 horas.

<Componente (B)>

Los componentes (B) usados en los ejemplos y ejemplos comparativos se muestran en la tabla 2, y pueden obtenerse mediante un procedimiento general para producir compuestos no iónicos tales como tensioactivos no iónicos. Se muestra un procedimiento para producir alquil éter de polioxialqueno [EO de alcohol mirístico (número promedio de moléculas de EO añadidas: 16)] en el ejemplo de producción B-1.

(1) Ejemplo de producción B-1

Se introdujeron 214 g de alcohol mirístico y 0,84 g de hidróxido de potasio en un recipiente a presión (3 l) y luego se agitaron, y se eliminó el aire en el recipiente y se sustituyó con nitrógeno. Después se calentó la mezcla hasta 110 °C, se deshidrató la mezcla a 0,00267 MPa durante 30 minutos. Se calentó la mezcla hasta 155 °C y se hizo reaccionar con 709,8 g de EO a la presión inicial a 0,02 MPa. Se envejeció la mezcla de reacción durante 30 minutos. Se enfrió la mezcla hasta 80 °C y se desgasificó a 0,00133 MPa durante 15 minutos. Se neutralizó la mezcla de reacción con 0,90 g de ácido acético a la misma temperatura (80 °C), para proporcionar b-2.

<Componente (C) >

Los componentes (C) usados en los ejemplos y ejemplos comparativos se muestran en la tabla 3, y estos se produjeron según los ejemplos de producción C-1 a C-3 a continuación.

(1) Ejemplo de producción C-1

Se cargó un recipiente de reacción de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de goteo, un tubo de entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo con 366 partes en peso de agua y luego se purgó con nitrógeno. Entonces, se calentó el recipiente hasta 80 °C en una atmósfera de nitrógeno, y 3 disoluciones, es decir, una mezcla de 898 partes en peso de disolución acuosa al 60 % de un aducto de EO de metanol (número promedio de moléculas de EO añadidas, 120)/monoéster metacrílico y 34,4 partes en peso de ácido metacrílico, 62,3 partes en peso de 2-mercaptoetanol acuoso al 5 %, y 68,4 partes en peso de persulfato de amonio acuoso al 5 %, se añadieron simultáneamente gota a gota al mismo durante 90 minutos. Entonces, se envejeció la muestra a la misma temperatura durante 1 hora, y entonces se añadieron 22,8 partes en peso de persulfato de amonio acuoso al 5 % a la misma durante 30 minutos y después de eso se envejeció a la misma temperatura durante 2 horas. Se neutralizó la mezcla de reacción añadiendo 23,3 partes en peso de hidróxido de sodio al 48 %, entonces 8,0 partes en peso de peróxido de hidrógeno acuoso al 35 %, y se calentó la mezcla a 90 °C durante 1 hora y luego se enfrió para dar un copolímero c-1 que tenía un peso molecular promedio en peso de 53.000 (sal de sodio, grado de neutralización de 70 %). También se produjo c-4 de la misma manera que para c-1 excepto porque se usó el aducto de EO de metanol (número promedio de moléculas de EO añadidas, 18)/monoéster metacrílico en la razón molar mostrada en la tabla 3.

(2) Ejemplo de producción C-2

Se cargó un recipiente de reacción de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de goteo, un tubo de entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo con 70 moles de agua, entonces se purgó con nitrógeno con agitación y se calentó hasta 75 °C en una atmósfera de nitrógeno. Entonces, 3 disoluciones, es decir, una mezcla de 0,1 mol de aducto de EO de metanol (número promedio de moléculas de EO añadidas, 120)/monoéster metacrílico, 0,7 mol de acrilato de metilo y 0,2 mol de ácido metacrílico, 0,05 mol (concentración eficaz) de persulfato de amonio acuoso al 20 %, y 0,1 mol de 2-mercaptoetanol acuoso al 20 %, se añadieron simultáneamente gota a gota al mismo durante 2 horas. Entonces, se añadieron 0,02 mol de persulfato de amonio acuoso al 20 % al mismo durante 30 minutos y después de eso se envejeció durante 1 hora a la misma temperatura (75 °C). Después del envejecimiento, se calentó la mezcla a 95 °C, y se añadieron 0,2 mol de peróxido de hidrógeno acuoso al 35 % gota a gota durante 30 minutos, luego se envejeció la muestra durante 2 horas a la misma temperatura (95 °C), y se añadieron 0,07 mol de hidróxido de sodio acuoso al 48 % a la mezcla de reacción, mediante lo cual se obtuvo un copolímero c-2 que tenía un peso molecular promedio en peso de 40 000.

(3) Ejemplo de producción C-3

Se obtuvo el copolímero c-3 según el ejemplo 8 en el documento JP-A 2001-180998. Sin embargo, se usó aducto de EO de metanol (número promedio de moléculas de EO añadidas, 120)/monoéster metacrílico en lugar de monómero (A-IV) en la publicación anterior.

5 Ejemplo 1

Se prepararon los aditivos mostrados en la tabla 4 a partir del componente (A) en la tabla 1, y se evaluaron las propiedades físicas de las disoluciones acuosas de los aditivos y el rendimiento de los mismos en la siguiente proporción de mezcla de mortero en los siguientes métodos de prueba. Se añadió el componente (A) para lograr un flujo de mortero de 180±30 mm. Los resultados se muestran en la tabla 4.

(1) Proporción de mezcla de mortero

15 Cemento: 1100 g de (mezcla de cemento Portland común (Taiheiyo Cement Corporation) y cemento Portland común (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.) en una razón de 1/1, una gravedad específica de 3,16)

Agua del grifo: 440 g (que contienen el aditivo y un agente antiespumante)

20 Arena: 1925 g de (arena de tierra de Kimitsu en la pref. de Chiba, una gravedad específica de agregado seco de superficie saturada de 2,63)

W/P: 40,0 %

(2) Puntos de evaluación

25

(2-1) Flujo de mortero

30 Se mezclaron los componentes anteriores (63 rpm, 90 segundos) en una mezcladora de mortero descrito en la norma JIS R 5201 para preparar el mortero, y se midió su flujo de mortero como indicador. Se midió el flujo de mortero usando un cono de flujo (diámetro superior 70 mm × diámetro inferior 100 mm 158 altura 60 mm) descrito en la norma JIS R 5201.

(2-2) Viscosidad del mortero

35 Se usó el mortero obtenido en (2-1) anterior, y se usó el tiempo de caída (segundos) del mortero a través de un dispositivo en forma de embudo (diámetro interior superior 100 mm × diámetro interior inferior 14 mm × longitud 328 mm) como indicador de la viscosidad del mortero. Es decir, se introdujo el mortero tras mezclar en las condiciones descritas anteriormente en un dispositivo de acero inoxidable (SUS 304) con una abertura de descarga inferior 2 cerrada, tal como se muestra en la figura 1, se cortó el mortero a lo largo de la cara de una abertura 1 de carga superior, luego se abrió la abertura de descarga inferior 2 para el goteo por gravedad del mortero, y se determinó el tiempo (tiempo de caída: segundos) transcurrido hasta que se reconoció un agujero al menos parcialmente en el mortero observando la abertura de carga superior 1 y se usó como medida de la viscosidad. Cuanto menor es el tiempo de caída, menor viscosidad tiene el mortero.

45 (2-3) Estado de una disolución acuosa

50 Se dejó una disolución acuosa del aditivo [disolución acuosa de los componentes (A), (B) y (C) como aditivo a una concentración total del 20 % en peso] a 20 °C durante 24 horas tras la preparación, y entonces se observó visualmente el estado de la disolución acuosa. Cuando la disolución acuosa fue uniforme, se midió la viscosidad a 20 °C con un viscosímetro programable DVII+ (Brookfield) y se evaluó según los siguientes criterios. Cuando esta evaluación es Δ, O o ⊙, puede decirse que la disolución acuosa está en un estado sin ningún problema en la transferibilidad de bomba etc.

⊙: La viscosidad fue de menos de 150 mPa·s.

55

O: La viscosidad fue de desde 150 mPa·s hasta menos de 300 mPa·s.

Δ: La viscosidad fue de desde 300 mPa·s hasta menos de 500 mPa·s.

60 x: La viscosidad fue de 500 mPa·s o más, o la disolución acuosa no fue uniforme.

(2-4) Facilidad de producción

65 El procedimiento de producción del componente (A) en el que la temperatura de reacción debe ser de menos de 0 °C tal como se muestra en el ejemplo de producción A-3 requiere costes de producción extremadamente altos, y

es por tanto desventajoso desde el punto de vista industrial. Por consiguiente, cuando la temperatura de reacción fue de menos de 0 °C, a la facilidad de producción se le asignó X, mientras que cuando la temperatura de reacción fue de 0 °C o más, a la facilidad de producción se le asignó O.

5 Ejemplo 2

Se prepararon los aditivos mostrados en la tabla 5 a partir del componente (A) en la tabla 1 y el componente (B) en la tabla 2, y se evaluaron el rendimiento del mismo para el mortero y las propiedades físicas de disoluciones acuosas de los aditivos en el mismo ejemplo que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 5.

10

Ejemplo 3

Se prepararon los aditivos mostrados en la tabla 6 a partir del componente (A) en la tabla 1, el componente (B) en la tabla 2 y el componente (C) en la tabla 3, y se evaluaron el rendimiento del mismo para el mortero y las propiedades físicas de disoluciones acuosas de los aditivos de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 6. Se midió el mortero para determinar el flujo de mortero inicial [aproximadamente 3,5 minutos después de que se añadiera agua] en las condiciones de mezclado de 63 rpm durante 3 minutos, y se mezcló de nuevo el mortero (63 rpm, 10 segundos) y se midió para determinar el flujo de mortero 30 minutos, 60 minutos y 90 minutos, respectivamente después de que se añadiera agua, y se usó este flujo de mortero como indicador de retención de flujo. También se usó el mortero obtenido mezclando (63 rpm, 3 minutos) para medir el flujo de mortero inicial para la medición de la viscosidad del mortero.

15

20

Ejemplo 4

Se prepararon los aditivos mostrados en la tabla 7 a partir del componente (A) en la tabla 1, el componente (B) en la tabla 2 y el componente (C) en la tabla 3, y se evaluó el rendimiento del mismo para el mortero de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 7. Se midió la proporción de mezcla de mortero mostrada a continuación para el flujo de mortero inicial [aproximadamente 2,5 minutos después de que se añadiera agua] tras mezclar a 63 rpm durante 1 minuto y después a 126 rpm durante 1 minuto, y se mezcló el mortero de nuevo (63 rpm, 10 segundos) y se midió para determinar el flujo de mortero 30 minutos, 60 minutos y 90 minutos respectivamente después de que se añadiera agua, y se usó este flujo de mortero como indicador de retención de flujo. Se añadió el aditivo de modo que el flujo de mortero inicial se hizo de 250±30 mm. Además, se usó el mortero obtenido mezclando por separado (63 rpm durante 1 minuto y después 126 rpm durante 1 minuto) de modo que el flujo de mortero inicial se hizo de 240±5 mm para la medición de la viscosidad del mortero (tiempo de caída). Los resultados se muestran en la tabla 7.

25

30

35

(1) Proporción de mezcla de mortero

Cemento: 1250 g de (cemento de sílice pirógena con una gravedad específica 3,08, fabricado por Ube Mitsubishi Cement Corporation)

40

Agua del grifo: 312,5 g (que contienen el aditivo y un agente antiespumante)

Arena: 1500 g de (arena de tierra de Kimitsu en la pref. de Chiba, una gravedad específica de agregado seco de superficie saturada de 2,63)

45

W/P: 25,0 %

Ejemplo 5

Se prepararon los aditivos mostrados en la tabla 8 a partir del componente (A) en la tabla 1, el componente (B) en la tabla 2 y el componente (C) en la tabla 3, y se evaluaron de la siguiente manera. Los resultados se muestran en la tabla 8.

50

55

(1) Flujo de hormigón

(1-1) Proporción de mezcla de hormigón

Cemento: 12,39 kg de (mezcla de cemento Portland común (Taiheiyo Cement Corporation) y cemento Portland común (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.) en una razón de 1/1, una gravedad específica de 3,16)

60

Agua del grifo: 4,95 kg (que contienen el aditivo, un agente antiespumante y un agente aireante)

Arena: 23,79 kg de (arena de tierra de Kimitsu en la pref. de Chiba, una gravedad específica de agregado seco de superficie saturada de 2,63)

65

Grava: 28,8 kg de (caliza triturada de Chokeisan, una gravedad específica de agregado seco de superficie saturada de 2,72)

W/P: 40,0 %

5

(1-2) Preparación de agua de mezclado

10 En la proporción de mezcla de hormigón, se añadieron una disolución acuosa del aditivo [disolución acuosa de los componentes (A), (B) y (C) y otros componentes a una concentración total del 20 % en peso], un agente antiespumante a base de silicona Antifoam 013B (agente a base de poliorganosiloxano fabricado por Dow Corning Asia Ltd.) y si es necesario un agente aireante Mighty AE-03 (Kao Corporation) a agua del grifo y se agitaron para dar una mezcla uniforme.

15 (1-3) Preparación de hormigón

20 Se introdujeron en este orden grava, la mitad de arena, cemento y arena como resto en una mezcladora de cilindro inclinado (Tombo Kogyo Co., Ltd.). Se llevó a cabo mezclado en seco (25 rpm) durante 10 segundos. Entonces, se añadió rápidamente a lo mismo el agua de mezclado, y se mezcló la mezcla durante 180 segundos (25 rpm). Se midió el hormigón resultante para determinar el flujo de descenso según la norma JIS A 1101. En esta preparación, se reguló la cantidad del aditivo añadido de modo que el flujo de descenso se hizo de 350 ± 20 mm. La cantidad de contenido en aire en el hormigón resultante se midió según la norma JIS-A1118. En esta preparación, la cantidad del agente aireante añadido se reguló de modo que la cantidad de contenido en aire estaba en el intervalo del $4,5 \pm 1,5$ % en volumen.

25 (1-4) Métodos de evaluación

(1) Flujo de hormigón y contenido en aire en hormigón

30 Se midió el flujo de descenso del hormigón resultante según la norma JIS A 1101 y se usó como indicador de la aptitud a la fluencia del hormigón. Se midió el contenido en aire en el hormigón según la norma JIS-A1118. Tras evaluación, se devolvió el hormigón a la mezcladora y se almacenó con agitación a 2 rpm. Se midió el flujo de descenso del hormigón cada 30 minutos y 60 minutos tras el mezclado. También se midió el contenido en aire. Sin embargo, antes de la medición, se mezcló el hormigón con una pala.

35 (2) Viscosidad del hormigón

40 Dado que una medición directa de la viscosidad del hormigón era difícil, se evaluó la viscosidad del mortero recogido haciendo pasar el hormigón preparado en (1-3) anterior a través de un tamiz (abertura 4,75 mm) como viscosidad del hormigón. Se colocaron 2000 g del mortero recogido en un vaso de precipitados de acero inoxidable de 1000 ml, y se agitó el mortero durante 1 minuto a 50 rpm con un agitador (Mazera Z-2310, Tokyo Rika Kikai Co., Ltd.) equipado con una cuchilla de agitación de 10 cm de longitud (longitud de la cuchilla en la dirección del diámetro del vaso de precipitados) y 5 cm de altura (longitud de la cuchilla en la dirección de la altura del vaso de precipitados), y se determinó la energía eléctrica cargada (W) del agitador como una medida de la viscosidad del mortero. Cuando menor es la energía eléctrica cargada, menor viscosidad tiene el mortero.

45

Ejemplo 6

50 Se prepararon los aditivos mostrados en la tabla 1 a partir de (A) de la tabla 1, (B) de la tabla 2 y (C) de la tabla 3 y se evaluaron de la misma manera que en el ejemplo 5. Los resultados se muestran en la tabla 9. En el ejemplo 6-2 a 6-5, se usaron sales de polímero de ácido carboxílico (f-1 a f-5) mostradas en la tabla 10 en una cantidad mostrada en la tabla 9.

Tabla 1

N.º	Grado de neutralización ^{.1}	razón en peso de monoéster/(monoéster + diéster)	Razón de monoéster (a) ^{.2}	Compuesto de partida ³	Ejemplo de producción	Facilidad de producción
a-1	0,5	0,43	0,42	Aducto de EO(3) de alcohol decílico	A-1	O
a-2	1,0	0,80	0,80	Softanol 70	A-2	O
a-3	0,5	0,78	0,78	Aducto de EO(10) de alcohol miristílico	A-2	O
a-4	1,0	0,83	0,83	Aducto de EO(20) de alcohol miristílico	A-2	O
a-5	0,5	0,51	0,51	Aducto de EO(9) de alcohol oleílico	A-1	O
a-6	0,5	0,72	0,72	Aducto de EO(9) de alcohol oleílico	A-2	O
a-7	1,0	1,00	1,0	Aducto de EO(9) de alcohol oleílico	A-3	x
a-8	0,5	0,80	0,80	Aducto de EO(15) de alcohol oleílico	A-2	O
a-9	0,5	0,83	0,83	Aducto de EO(20) de alcohol oleílico	A-2	O
a-10	0,5	0,75	0,75	Aducto de EO(10) de Fine Oxocol 180N	A-2	O
a-11	1,0	0,10	0,10	Aducto de EO(9) de alcohol oleílico	A-3	x
a-12	0,5	0,29	0,29	Aducto de EO(4) de alcohol oleílico	A-1	O
a-13	0,5	0,78	0,78	Aducto de EO (16) de alcohol oleílico	A-2	O
a-14	0,5	0,42	0,42	Aducto de EO(9) de metanol	A-1	O
a-15	0,5	0,53	0,53	Aducto de EO(20) de alcohol oleílico	A-1	O
a-16	0,5	0,79	0,79	Aducto de EO(10) de hexanol	A-2	O
a-17	0,5	0,84	0,84	Aducto de EO(12) de alcohol miristílico	A-2	O
a-18	0,5	0,81	0,81	Aducto de EO(14) de alcohol miristílico	A-2	O
a-19	1,0	0,33	0,33	Aducto de EO(20) de alcohol oleílico	A-1	O
a-20	0,5	0,54	0,54	Aducto de EO(4) de alcohol miristílico	A-1	O
a-21	0,5	0,76	0,76	Aducto de EO(8) de alcohol miristílico	A-2	O
a-22	0,5	0,51	0,51	Aducto de EO(10) de alcohol miristílico	A-1	O
a-23	0,5	0,83	0,83	Aducto de EO(25) de alcohol miristílico	A-2	O
a-24	0,5	0,82	0,82	Aducto de EO(13) de fenol diestrenado	A-2	O
a-25	0,5	0,81	0,81	Aducto de EO(16) de fenol triestrenado	A-2	O

*1 grado de neutralización por índice de acidez 1

*2 el contenido en peso de monoéster/(monoéster + diéster) calculado según el método de cálculo (a)

*3 los valores entre paréntesis del compuesto de partida son un número de moles añadido promedio (aplicados a continuación en el presente documento)

Tabla 2

N.º	Compuesto
b-1	Aducto de EO(8) de alcohol miristílico
b-2	Aducto de EO(16) de alcohol miristílico
b-3	Aducto de EO(40) de alcohol miristílico
b-4	Aducto de EO(60) de alcohol miristílico
b-5	Aducto de EO(80) de alcohol miristílico
b-6	Aducto de EO(100) de alcohol miristílico
b-7	Aducto de EO(9) de alcohol oleílico
b-8	Aducto de EO(20) de alcohol oleílico
b-9	Aducto de EO(60) de alcohol oleílico
b-10	Éster de EO(45) de ácido monoesteárico
b-11	Aducto de EO(45) de estearilamina
b-12	Aducto de EO(100) de alquilamina de sebo
b-13	Aducto de EO(400) de alquilamina de sebo
b-14	Aducto de EO(80) de aceite de ricino endurecido
b-15	Aducto de EO(60) de tetraoleato de sorbitol
b-16	Aducto de EO(64) de fenol diestirenado
b-17	Aducto de EO(20) de monooleato de sorbitol
b-18	Aducto de EO(5) PO(4,5) EO(5) de alcohol laurílico (bloque, EO 69 % en moles)
b-19	Aducto de EO(50) de alcohol behenílico
b-20	Aducto de EO(300) de alcohol mixto (estearílico/palmitílico = 88/12, razón en peso)
b-21	Aducto de PO(70) EO(300) de alcohol mixto (estearílico/palmitílico = 88/12, razón en peso) (bloque, EO 85 % en moles)
b-22	Aducto de EO(40) de alcohol oleílico
b-23	Sulfato de Na de oleíl éter de POE(23)
b-24	Carboxilato de Na de lauril éter de POE(40)
b-25	Aducto de PO(20) EO(100) de alcohol estearílico (aleatorio, EO 83 % en moles)
b-26	Aducto de PO(30) EO(90) de alcohol estearílico (aleatorio, EO 75 % en moles)
b-27	Aducto de PO(60) EO(60) de alcohol estearílico (aleatorio, EO 50 % en moles)
b-28	Aducto de PO(60) EO(60) de fenol diestirenado (aleatorio, EO 50 % en moles)

Tabla 3

N.º	Copolímero	Mw	Ejemplo de producción
c-1	EO(120) de metanol-copolímero de monoéster metacrílico/ácido metacrílico (20/80), sodio	53000	C-1
c-2	EO(120) de metanol-copolímero de monoéster metacrílico/acrilato de metilo/ácido metacrílico (10/70/20), sodio	40000	C-2
c-3	EO(120) de metanol-copolímero de monoéster metacrílico/EO(9) de metanol-monoéster metacrílico/ácido metacrílico (6/49/45), sodio	67000	C-3
c-4	EO(18) de metanol-copolímero de monoéster metacrílico/ácido metacrílico (37/63), sodio	25000	C-1
c-5	Mariarim AKM-60F [copolímero de monoalil-monometil éter de polioxietileno/anhídrido maleico/estireno fabricado por NOF Corporation.]	24000	- (producto comercial)

15 * La razón del monómero se expresa en razón molar

Tabla 4

	Componente (A)		Flujo de mortero (mm)	Tiempo de caída (s)	Estado de la disol. acuosa	
	Tipo	Dosificación (% en peso)				
Ejemplo	1-1	a-1	0.90	184	10.2	△
	1-2	a-4	0.45	172	14.8	⊙
	1-3	a-5	0.85	194	13.9	○
	1-4	a-5/a-6=1/1 (razón en peso)	1.00	185	16.7	⊙
	1-5	a-8	0.50	179	15.5	⊙
	1-6	a-9	0.35	175	14.7	⊙
	1-7	a-10	0.67	176	16.0	○
	1-8	a-15	0.33	188	16.4	○
	1-9	a-25	0.90	172	15.5	⊙
Ejemplo comparativo	1-1	c-4	0.12	164	23.2	⊙
	1-2	c-4	0.13	185	18.8	⊙
	1-3	c-4	0.14	204	17.2	⊙
	1-4	a-7	2.00	103	No medible	⊙
	1-5	a-11	1.00	110	No medible	×
	1-6	a-12	0.80	190	14.2	×
	1-7	a-14	2.10	164	22.2	⊙
	1-8	a-16	2.00	105	No medible	⊙

La figura 2 muestra un gráfico que muestra la relación entre tiempo de caída y flujo de mortero a partir de los resultados en la tabla 4.

Tabla 5

		Componente (A)	Componente (B)	Razón en peso de (A)(B)	Dosificación de (A)+(B) (% en peso)	Flujo de mortero (mm)	Tiempo de caída (s)	Estado de la disol. acuosa
Ejemplo	2-1	a-2	b-7	1/1	1.00	192	15.1	⊙
	2-2	a-3	b-3	1/1	0.37	203	12.7	⊙
	2-3	a-3	b-7	1/1	0.44	180	14.2	⊙
	2-4	a-3	b-10	1/1	0.37	211	13.3	⊙
	2-5	a-3	b-11	1/1	0.44	170	14.2	⊙
	2-6	a-3	b-11	1/1.6	0.485	156	18.5	⊙
	2-7	a-3	b-13	1/1	0.54	168	15.5	⊙
	2-8	a-3	b-14	1/1	0.37	201	13.4	⊙
	2-9	a-3	b-15	1/1.6	0.485	167	17.8	⊙
	2-10	a-3	b-16	1/1	0.44	206	12.5	⊙
	2-11	a-3	b-17	1/1	0.48	182	15.0	⊙
	2-12	a-4	b-3	1/1	0.59	170	16.6	⊙
	2-13	a-6	b-1	1/1	0.54	189	12.5	⊙
	2-14	a-6	b-2	1/1	0.46	181	13.6	⊙
	2-15	a-6	b-3	1/1	0.70	193	13.8	⊙
	2-16	a-6	b-3	1/1	0.42	186	14.2	⊙
	2-17	a-6	b-3	1/1	0.40	199	13.6	⊙
	2-18	a-6	b-3	1/1	0.64	177	16.9	⊙
	2-19	a-6	b-4	1/1	0.37	193	13.7	⊙
	2-20	a-6	b-5	1/1	0.36	195	13.5	⊙
	2-21	a-6	b-6	1/1	0.50	185	13.4	⊙
	2-22	a-6	b-7	1/1	0.40	191	11.7	⊙
	2-23	a-6	b-18	1/1	0.64	163	14.6	⊙
	2-24	a-9	b-3	1/1	0.44	186	13.6	⊙
	2-25	a-5	b-4	1/1	0.44	189	16.2	⊙
	2-26	a-6	b-4	1/1	0.36	201	13.4	⊙
	2-27	a-6	b-19	1/1	0.28	212	13.3	⊙
	2-28	a-6	b-20	1/1	0.32	174	18.2	⊙
	2-29	a-6	b-21	1/1	0.40	174	15.8	⊙
	2-30	a-20	b-3	1/1	0.90	185	15.8	○
	2-31	a-21	b-3	1/1	0.70	192	14.5	⊙
2-32	a-3/a-22=1/1 (razón en peso)	b-3	1/1	0.35	198	13.0	⊙	
2-33	a-22	b-3	1/1	0.31	195	13.3	○	
2-34	a-23	b-3	1/1	0.65	193	13.2	⊙	
2-35	a-23	b-23	1/1	0.48	185	14.2	⊙	
2-36	a-23	b-24	1/1	0.65	190	13.7	⊙	
2-37	a-3	b-12	1/1	0.54	178	15.4	⊙	
2-38	a-24	b-16	1/1	0.50	184	14.0	⊙	
Ejemplo comparativo	2-1	(c-4)	—	—	0.12	164	23.2	⊙
	2-2	(c-4)	—	—	0.13	185	18.8	⊙
	2-3	(c-4)	—	—	0.14	204	17.2	⊙
	2-4	a-11	b-1	1/1	1.00	114	No medible	×
	2-5	a-16	b-3	1/1	1.00	105	No medible	⊙

La figura 3 muestra un gráfico que muestra la relación entre tiempo de caída y flujo de mortero a partir de los resultados en la tabla 5.

Tabla 6

	Aditivo										Tiempo de caída (segundos)	Flujo de mortero (mm)				Estado de la disol. acuosa		
	Composición (superior, tipo; inferior, partes en peso)											Inicial	Tras 30 minutos	Tras 60 minutos	Tras 90 minutos			
	Dosificación (% en peso)																	
Ejemplo	3-1	a-3 45	b-8 10	c-1 35	c-2 10	-	-	0.22	13.0	183	182	197	174	⊙				
	3-2	a-3 45	b-8 10	c-1 20	c-5 15	c-2 10	-	0.24	13.4	178	185	221	208	⊙				
	3-3	a-9 45	b-8 10	c-1 35	c-2 10	-	-	0.22	14.8	183	189	190	171	⊙				
	3-4	a-3 30	b-9 7	c-1 30	c-3 13	c-2 10	d-1* 10	0.20	17.5	173	183	194	174	⊙				
	3-5	a-9 45	b-8 10	c-5 35	c-2 10	-	-	0.25	14.9	164	163	184	188	⊙				
	3-6	a-13 58	c-1 35	c-3 6	c-2 1	-	-	0.44	13.4	176	167	163	173	⊙				
	3-7	a-3 50	b-8 12	c-1 38	-	-	-	0.19	13.5	180	197	173	131	⊙				
Ejemplo comparativo	3-1	Mighty 3000S (Kao corporation)										0.18	21.2	174	177	176	167	⊙
	3-2	Mighty 3000S (Kao corporation)										0.19	19.6	181	187	203	195	⊙
	3-3	a-14 54	c-1 10	c-3 10	c-2 8	c-4 18	-	0.30	19.4	181	198	201	194	⊙				
	3-4	a-19 45	b-8 10	c-1 35	c-2 10	-	-	0.20	18.5	181	195	180	175	×				

* d-1: disolución de sacarosa acuosa al 20% en peso

Tabla 7

		Aditivo					Tiempo de caída (segundos)	Flujo de mortero (mm)			
		Composición*				Dosificación (% en peso)		Inicial	Tras 30 minutos	Tras 60 minutos	Tras 90 minutos
Ejemplo	4-1	a-17 70	b-8 30	—	—	1.00	29.4	231	202	181	151
	4-2	a-18 70	b-7 30	—	—	1.10	28.9	236	207	182	160
	4-3	a-18 70	b-8 30	—	—	1.00	24.9	274	244	221	196
	4-4	a-18 70	b-22 30	—	—	0.70	25.0	243	214	189	158
	4-5	a-18 70	b-9 30	—	—	0.60	26.2	239	215	198	155
	4-6	a-18 35	b-8 15	c-1 20	c-4 30	0.70	25.5	258	260	255	252
Ejemplo comparativo	4-1	c-4 100	—	—	—	0.31	34.7	230	198	182	150

* En la composición, el tipo se muestra en una sección superior y la parte en peso se muestra en una sección inferior.

La dosificación en las tablas 4, 5, 6 y 7 indica la cantidad total (% en peso), basándose en cemento, de los componentes (A), (B) y (C) y otros componentes. La dosificación en la tabla 7 es la cantidad de la misma añadida al mortero usado en la medición de flujo de mortero. Para estabilizar el contenido en aire en la composición hidráulica usando el aditivo de la invención, se añade un agente antiespumante adecuado. En las tablas 4, 5, 6 y 7, por tanto, se añadió un agente antiespumante tal como sigue de modo que la cantidad de aire se redujo hasta el 10 % en volumen o menos.

10 <Tabla 4>

(1) Ejemplos 1-1 a 1-8, ejemplos comparativos 1-4 a 1-8

15 Agente antiespumante a base de silicona Antifoam 013B (poliorganosiloxano fabricado por Dow Corning Asia Ltd.), 1,0 % en peso (% en peso se basa en cemento; esto se aplica a continuación en el presente documento)

(2) Ejemplos comparativos 1-1 a 1-3

20 Agente antiespumante a base de éster graso Foamlex 797 (Nicca Chemical Co., Ltd.), 0,5 % en peso

<Tabla 5>

(1) Ejemplos 2-1 a 2-37, ejemplos comparativos 2-4 a 2-5

25 Agente antiespumante a base de silicona Antifoam 013B (agente a base de poliorganosiloxano fabricado por Dow Corning Asia Ltd.), 1,0 % en peso

(2) Ejemplos comparativos 2-1 a 2-3

ES 2 689 688 T3

Agente antiespumante a base de éster graso Foamlex 797 (Nicca Chemical Co., Ltd.), 0,5 % en peso

<Tabla 6>

5 (1) Ejemplos 3-1 a 3-7, ejemplos comparativos 3-3 a 3-4

Agente antiespumante a base de silicona Antifoam 013B (agente a base de poliorganosiloxano fabricado por Dow Corning Asia Ltd.), 0,5 % en peso

10 (2) Ejemplos 3-1 a 3-2

Agente antiespumante a base de éster graso Foamlex 797 (Nicca Chemical Co., Ltd.), 0,5 % en peso

<Tabla 7>

15 (1) Ejemplos 4-1 a 4-5

Agente antiespumante a base de silicona antifoam 013B (agente a base de poliorganosiloxano fabricado por Dow Corning Asia Ltd.), 1,0 % en peso

20 (2) Ejemplo 4-6

Agente antiespumante a base de silicona antifoam 013B (agente a base de poliorganosiloxano fabricado por Dow Corning Asia Ltd.), 0,5 % en peso

25 (3) Ejemplo comparativo 4-1

Agente antiespumante a base de éster graso Foamlex 797 (Nicca Chemical Co., Ltd.), 0,5 % en peso

Tabla 8

Ejemplo	Aditivo										Agente anti-espumante	Viscosidad del hormigón (W)	Flujo del hormigón (mm)			Contenido en aire (%)			Diferencia en el contenido en aire (%)	Estado de la disolución acuosa		
	Composición (superior, tipo; inferior, partes en peso)												Dosificación (% en peso) ...	Tras 30 minutos	Tras 60 minutos	Inicial	Tras 30 minutos	Tras 60 minutos				
	a-17 30	b-9 7	c-1 30	c-2 13	c-3 10	d-1* 10	a-17 30	b-25 7	c-1 30	c-2 13											c-3 10	d-1* 10
5-1												0.23	0.004	2.3	330	290	275	4.7	5.6	6.0	1.3	⊙
5-2												0.23	0.004	2.5	340	310	285	5.0	5.5	5.8	0.8	⊙
5-3												0.23	0.004	2.6	340	310	285	5.1	5.0	5.3	0.2	⊙
5-4												0.26	0.004	2.5	340	310	290	4.0	3.9	3.9	0.1	⊙
5-5												0.29	0.002	2.5	340	320	295	3.7	3.3	3.5	0.2	⊙
5-6												0.28	0.004	2.2	355	320	280	5.8	6.0	6.5	0.7	⊙
5-7												0.31	0.004	2.2	350	310	280	5.8	5.6	5.6	0.2	⊙
5-8												0.28	0.004	2.3	350	290	240	6.0	6.5	6.7	0.7	⊙
5-9												0.31	0.002	2.2	345	295	250	4.9	5.4	5.5	0.6	⊙
5-10												0.31	0.004	2.2	350	285	255	5.5	5.3	5.4	0.1	⊙
5-11												0.32	0.002	2.2	340	280	245	4.5	4.3	4.3	0.2	⊙
5-1	Mighty 3000S (Kao corporation)										0.90	0.004	4.3	350	390	365	4.5	3.2	4.9	0.4	⊙	

La dosificación en la tabla 8 indica la cantidad total (% en peso), basándose en cemento, de los componentes (A), (B) y (C) y otros componentes. La dosificación del agente antiespumante es el % en peso basándose en cemento. La diferencia en el contenido en aire es (contenido en aire inicial (%)) - (el contenido en aire tras 60 minutos). Los otros componentes son tal como sigue:

*d-1: disolución de sacarosa al 20 % en peso

**e-1: disolución de ácido naftalenosulfónico al 20 % en peso/condensado de formol, sodio (Kao Corporation)

Tabla 9

Ejemplo	Aditivo						Viscosidad del hormigón (W)	Flujo del hormigón (mm)			Contenido en aire (%)			Diferencia en el contenido en aire (%)	Concentración de sólidos máxima (% en peso)	Estado de la disol. acuosa		
	Composición (superior; tipo; inferior, partes en peso)							Dosisación (% en peso)	Tras 30 minutos	Tras 60 minutos	Tras 30 minutos	Tras 60 minutos	Inicial					
	a-2	b-9	c-1	c-3	c-2	d-1*												
6-1	30	7	30	13	10	10	0.28	0.004	2.3	335	295	280	5.3	5.5	5.6	0.3	23	⊙
6-2	27	6	27	12	9	10	0.31	0.001	2.1	340	300	280	5.1	5.2	5.3	0.2	22	⊙
6-3	27	6	27	12	9	10	0.31	0.001	2.3	340	305	280	5.5	5.6	5.8	0.3	22	⊙
6-4	28	7	28	12	10	5	0.29	0.001	2.0	350	310	290	5.0	5.2	5.2	0.2	20	⊙
6-5	24	6	24	10	8	20	0.34	0.0005	2.3	340	305	285	4.8	5.0	5.2	0.4	20	⊙
6-6	28	7	28	12	10	5	0.29	0.001	2.1	345	310	295	4.6	4.7	4.7	0.1	23	⊙

5 Las dosificaciones de los aditivos, mostrados en la tabla 9, indican la cantidad total (% en peso), basándose en cemento, de los componentes (A), (B) y (C) y otros componentes. La dosificación del agente antiespumante es el % en peso basándose en cemento. La concentración de sólidos máxima es una concentración máxima tal que no se produce sustancialmente separación con cada componente de aditivo, que se prefiere que no sea menor del 10 % en peso. Los otros componentes son:

**d-1 : disolución de sacarosa al 20 % en peso

**f-1 a f-4 : mostrados en la tabla 10.

5

Tabla 10

N.º	Sal de polímero de ácido carboxílico**	Mw
f-1	Poliacrilato de sodio	5000
f-2	Copolímero de acrilato de potasio/maleato de potasio (9/1)	25 000
f-3	Copolímero de olefina (átomos de carbono 5)/maleato de sodio (5/5)	20 000
f-4	Copolímero de isobutileno/maleato de sodio (5/5)	60 000
f-5	Copolímero de ATBS*/maleato de sodio (7/3)	10 000

*ATSB : 2-metilpropanosulfonato de 2-acrilamida, sodio

10

**La razón de monómero ratio es la razón molar

REIVINDICACIONES

1. Aditivo para composiciones hidráulicas que comprende un monoéster fosfórico que tiene un grupo representado por la fórmula general (1) a continuación o una sal del mismo (denominada a continuación en el presente documento monoéster) y un diéster fosfórico (incluyendo un diéster pirofosfórico) que tiene un grupo representado por la fórmula general (1) a continuación o una sal del mismo (denominada a continuación en el presente documento diéster):

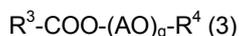


en la que R^1 representa un grupo alquilo o alqueniilo C8 a C22 o un grupo hidrocarburo que tiene dos o más anillos benceno, AO representa un grupo oxialquilenilo C2 a C4, y n es un número de 1 a 50 como el número en moles añadido promedio,

en el que el contenido en peso de monoéster oscila entre 0,4 y 0,95 en cuanto a monoéster/(monoéster + diéster) y un agente antiespumante.

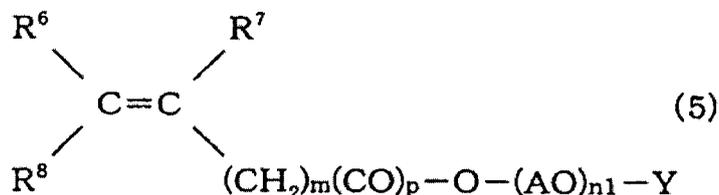
2. Aditivo para composiciones hidráulicas según la reivindicación 1, que comprende además al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en (B1) un compuesto no iónico que tiene un grupo alquilo o alqueniilo C8 a C26 o un grupo hidrocarburo C6 a C35 que tiene uno o más anillos benceno y un grupo polioxialquilenilo que comprende un grupo oxialquilenilo C2 a C4 en el que el número en moles añadido promedio es de 3 a 400 y (B2) un compuesto iónico que tiene un grupo alquilo o alqueniilo C8 a C26 o un grupo hidrocarburo C6 a C35 que tiene uno o más anillos benceno y un grupo polioxialquilenilo que comprende un grupo oxialquilenilo C2 a C4 en el que el número en moles añadido promedio es de 5 a 400, excluyendo el compuesto iónico (B2) el fosfato que tiene el grupo representado por la fórmula general (1) en la reivindicación 1 o una sal del mismo.

3. Aditivo para composiciones hidráulicas según la reivindicación 2, en el que el compuesto no iónico es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto representado por la fórmula general (2), un compuesto representado por la fórmula general (3) y un compuesto representado por la fórmula general (4):



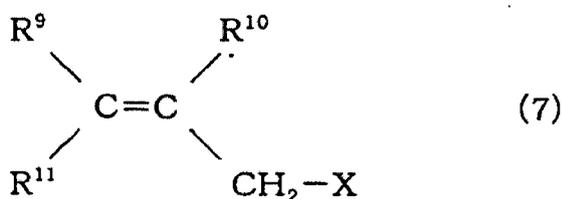
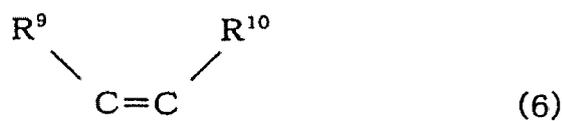
en las que R^2 , R^3 y R^5 representan cada uno un grupo alquilo o alqueniilo C8 a C26 o un grupo hidrocarburo C6 a C35 que tiene uno o más anillos benceno, R y R^4 representan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alqueniilo C1 a C26 o un grupo hidrocarburo C6 a C35 que tiene uno o más anillos benceno, AO representa un grupo oxialquilenilo C2 a C4, p, q y s representan cada uno un número promedio de moléculas añadidas, que es un número de 3 a 400, y t es 1 o 2.

4. Aditivo para composiciones hidráulicas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además un copolímero que tiene al menos una unidad estructural seleccionada de una unidad estructural derivada de un monómero representado por la fórmula general (5):



en la que R^6 y R^7 representan cada uno un átomo de hidrógeno o grupo metilo, m es un número de 0 a 2, R^8 representa un átomo de hidrógeno o $-COO(AO)_{n1}Y$, p es un número de 0 o 1, AO representa un grupo oxialquilenilo C2 a C4 o un grupo oxiestireno, $n1$ es un número de 1 a 300 que es el número en moles añadido promedio, e Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alqueniilo C1 a C18,

una unidad estructural derivada de un monómero representado por la fórmula general (6) y una unidad estructural derivada de un monómero representado por la fórmula general (7):

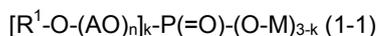


5 en la que R⁹ a R¹¹ representan cada uno un átomo de hidrógeno, grupo metilo o -(CH₂)_{m1}COOM², que pueden formar un anhídrido junto con -COOM¹ u otro -(CH₂)_{m1}COOM², donde M¹ y M² no están presentes, M¹ y M² representan cada uno un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un grupo amonio, un grupo alquilamonio o un grupo alquilamonio sustituido con hidroxilo, y m1 es un número de 0 a 2,



en la que Z representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un grupo amonio, un grupo alquilamonio o un grupo alquilamonio sustituido con hidroxilo.

15 5. Aditivo para composiciones hidráulicas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que cada uno del monoéster y el diéster comprende un compuesto representado por la fórmula (1-1):



20 en la que R¹ representa un grupo alquilo o alqueniilo C8 a C22 o un grupo hidrocarburo que tiene dos o más anillos benceno, AO representa un grupo oxialquileo C2 a C4, n es un número de moles añadido promedio de 1 a 50, k es 1 o 2, y M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un grupo amonio, un grupo alquilamonio o un grupo alquilamonio sustituido con hidroxilo.

25 6. Composición hidráulica que comprende el aditivo para composiciones hidráulicas descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, polvo hidráulico y agua.

7. Composición hidráulica según la reivindicación 6, que comprende el monoéster y el diéster en la cantidad total de 0,01 a 7,5 partes en peso basándose en 100 partes en peso del polvo hidráulico.

30 8. Producto endurecido obtenido a partir de la composición hidráulica descrita en la reivindicación 6 o 7.

9. Uso del aditivo descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, como un aditivo de una composición hidráulica.

35 10. Método de dispersar una composición hidráulica añadiendo el aditivo descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 a una composición hidráulica.

Fig. 1

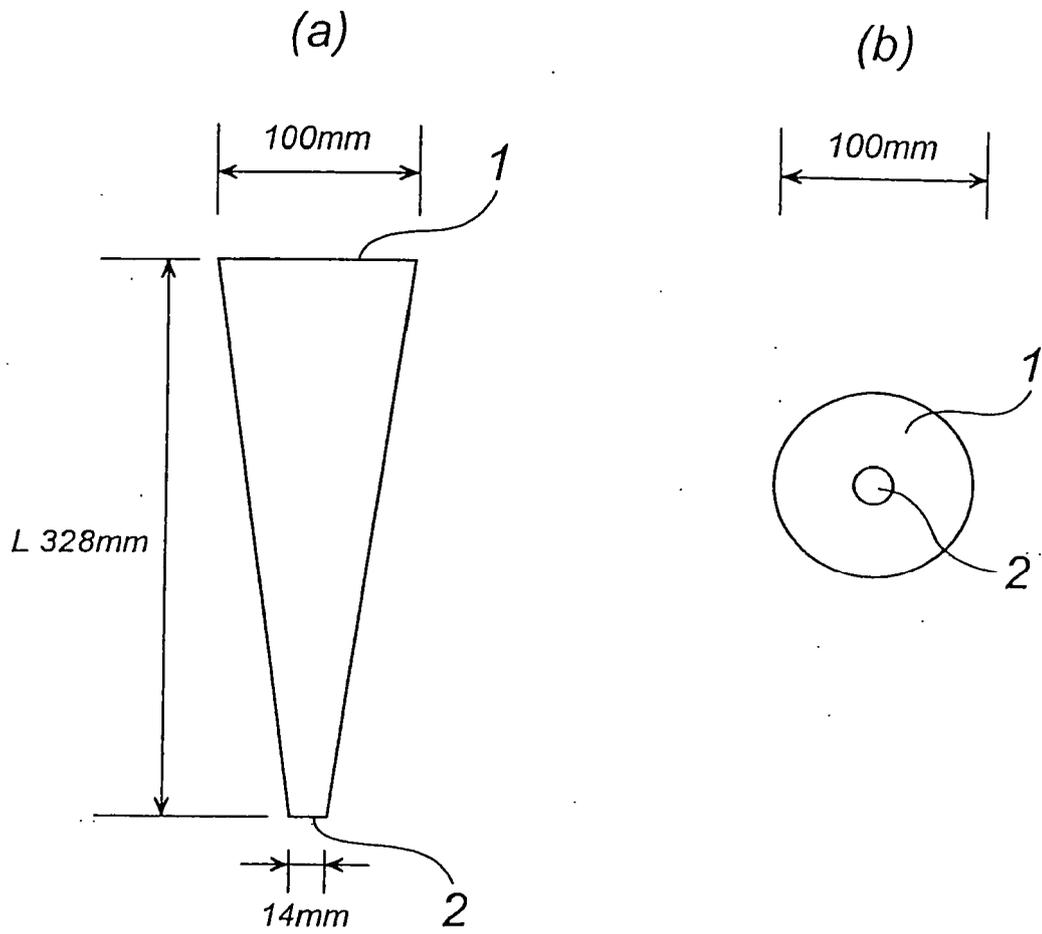


Fig. 2

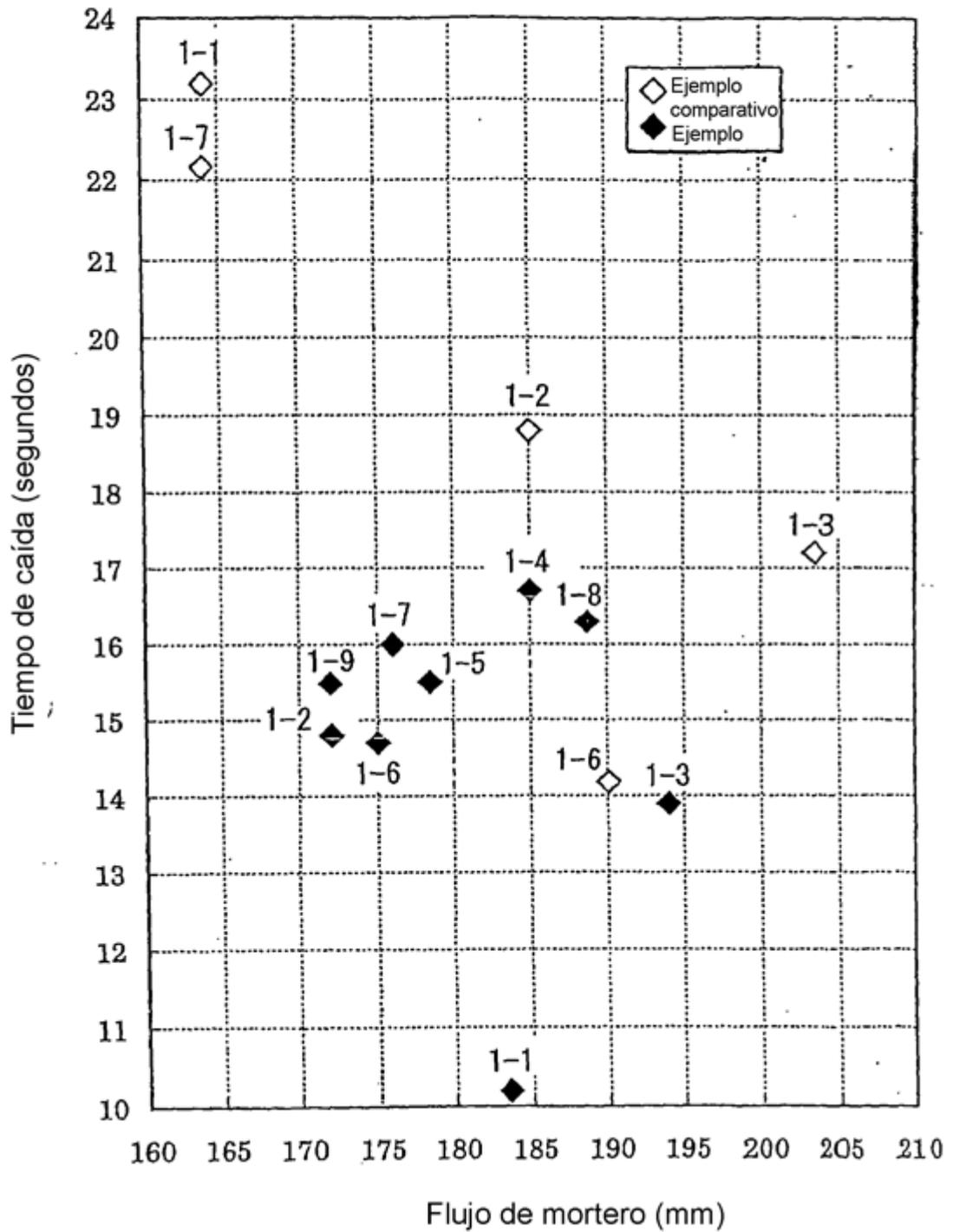


Fig. 3

