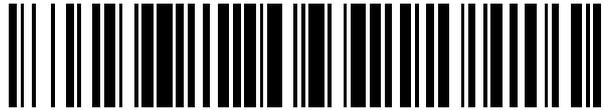


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 956**

51 Int. Cl.:

C04B 28/02 (2006.01)

C08F 283/06 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

C08F 290/14 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2004 E 04716350 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2012 EP 1601627**

54 Título: **Aditivo para cemento , composición de cemento y procedimiento para esparcir la misma, y método para producir un producto endurecido de cemento**

30 Prioridad:

05.03.2003 JP 2003058191

05.03.2003 JP 2003058369

27.03.2003 JP 2003087753

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2013

73 Titular/es:

NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. (100.0%)

1-1, KORAIBASHI 4-CHOME CHUO-KU

OSAKA-SHI, OSAKA 541-0043, JP

72 Inventor/es:

YAMASHITA, AKIHIKO;

TANAKA, HIROMICHI;

UNO, TORU y

ONDA, YOSHIYUKI

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 396 956 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 cemento, composición de cemento y procedimiento para esparcir la misma, y método para producir un producto endurecido de cemento.

CAMPO TÉCNICO

- 5 La presente invención se refiere a un aditivo para cemento (aditivo para cemento), una composición de cemento y un método para la aplicación (esparcimiento) de la misma, y un método para producir un producto endurecido de cemento.

TÉCNICA ANTECEDENTE

- 10 Una composición de cemento se ha usado ampliamente para materiales murales externos de edificios y cuerpos estructurales de construcción, dado que puede proporcionar un producto endurecido de cemento de excelente resistencia y durabilidad. Los ejemplos de dicha composición de cemento incluyen una pasta de cemento preparada añadiendo agua al cemento, un mortero preparado incorporándole arena, que es un agregado fino, y un hormigón preparado incorporándole adicionalmente grava, que es un agregado grueso. En general, para mejorar la incorporación de aire y la fluidez, se añaden aditivos para cemento. Recientemente, su importancia tiende a estar
15 muy considerada y se han desarrollado innovaciones técnicas para ellos.

- Las funciones de los aditivos para cemento son garantizar la suficiente capacidad de dispersión para la composición de cemento, incluso aunque el contenido de agua disminuya, retener la fluidez y docilidad de la composición de cemento y mejorar la durabilidad y la resistencia junto con la disminución de agua, así como proporcionar una excelente composición de cemento con capacidad de dispersión estable con el paso del tiempo. En campos
20 industriales del hormigón hoy en día, se ha deseado un hormigón provisto de dichas funciones. Para cumplir dichos requisitos, se vuelve muy importante reducir la cantidad de humedad unitaria y, también, prevenir la disminución de la fluidez.

- Entre los diversos aditivos para cemento, especialmente dispersantes de cemento de tipo ácido policarboxílico son ventajosos en comparación con otros dispersantes de cemento tales como los de naftaleno en términos de excelente propiedad de dispersión. Con respecto a dichos dispersantes de cemento, las publicaciones Kokai de solicitud de patente japonesa Sho-57-118058 y Hei-09-142905 describen dispersantes de cemento que comprenden copolímeros preparados usando monómeros insaturados de éter de polialquilenglicol y monómeros de ácido maleico predeterminados en relaciones predeterminadas, y la publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Sho-63-285140 describe dispersantes de cemento que comprenden principalmente copolímeros de éteres monoalquenilalquílicos de polioxialquilenos y anhídrido maleico.
30

- Con respecto a aditivos para cemento que comprenden esencialmente copolímeros de ácido policarboxílico y otros componentes, la publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Hei-05-213651 describe aditivos de cemento que comprenden copolímeros de éter alílico de metoxipoliéterenglicol y anhídrido maleico y sales de ácido nitroso, y las publicaciones Kokai de solicitud de patente japonesa Hei-09-241055 y Hei-09-286651 describen el uso de dispersantes de cemento de tipo ácido policarboxílico con acelerantes del fraguado y retardantes del fraguado en combinación. Además, las publicaciones Kokai de solicitud de patente japonesa Hei-05-43288 y 2002-187756 describen el uso de dispersantes de cemento de tipo ácido policarboxílico con dispersantes de tipo ácido sulfónico en combinación.
35

- Sin embargo, estas técnicas no resuelven completamente la disminución de la fluidez con el paso del tiempo, concretamente la "pérdida de asentamiento", y hay un margen de innovación para mejorar la docilidad de una composición de cemento al comenzar la construcción proporcionando la suficiente fluidez a la composición de cemento. Además, en un intervalo de alta relación de reducción de agua requerido para hormigón de alta resistencia, la fluidez del hormigón se deteriora y, especialmente, la viscosidad aumenta en estado de alta cizalladura, de modo que la carga de la bomba se vuelve extremadamente alta en el momento del transporte por bombeo y se vuelve difícil llevar a cabo el transporte mediante la bomba. Por lo tanto, había un margen de innovación para reducir la viscosidad de la composición de hormigón, y mejorar la docilidad.
40
45

- En particular, en el caso de aplicar una composición de cemento en entornos de alta temperatura en verano o similares, se desea mejorar la docilidad y ejecutar de forma eficiente la composición de cemento impidiendo la disminución de la fluidez de la composición de cemento y, simultáneamente, mostrar suficientemente las funciones del producto endurecido de cemento. En el caso de ejecución y endurecimiento de la composición de cemento en un entorno a baja temperatura, había margen de innovación para llevar a cabo la aplicación y el trabajo de endurecimiento de la composición de cemento de forma eficiente y obtener suficientes funciones del producto endurecido de cemento proporcionando una alta capacidad de dispersión y capacidad de prevención de la pérdida de asentamiento incluso en un intervalo de alta relación de reducción de agua y, además, proporcionando la capacidad de disminución de la viscosidad y acortando el tiempo de endurecimiento y mejorando posteriormente la docilidad.
50
55

Por otro lado, con respecto a dispersantes de cemento de tipo ácido policarboxílico, que tienen una excelente capacidad de dispersión, dado que la cantidad de adición necesaria para obtener una suficiente fluidez es baja en un intervalo de baja relación de reducción de agua, en el caso en que la mezcla o el N° de lote (plantas de fabricación y fecha de fabricación) de cemento cambia, la fluidez del hormigón obtenido cambia incluso si la relación de adición del dispersante a cemento es la misma; por lo tanto, había margen de innovación para obtener una capacidad de dispersión estable en términos de control de calidad. Además, con respecto a hormigón en masa tal como hormigón para diques, desde un punto de vista de la prevención del agrietamiento atribuido al calor de hidratación y presupuesto de la construcción, la cantidad de cemento unitaria debe suprimirse a 300 kg/m³ o menos en algunos casos. En dicho hormigón malo, incluso si se usa un dispersante de cemento de tipo ácido policarboxílico con excelente capacidad de dispersión, la exudación de agua y la separación de grava tienden a tener lugar fácilmente; por lo tanto, había margen de innovación para mejorar la docilidad de la composición de hormigón.

Además, la publicación de patente europea N° 1179517 describe dispersantes de cemento que comprenden un copolímero, como componente esencial, incluyendo una unidad constitutiva derivada de monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado y una unidad constitutiva derivada de (sal del) ácido (met)acrílico, y el documento WO 02/096823 describe aditivos para cemento que comprenden dos polímeros como constituyentes esenciales, concretamente un polímero (A1) que comprende una unidad constituyente derivada de un monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado y una unidad constituyente derivada de un monómero de ácido monocarboxílico insaturado, y un polímero (B1) que contiene un grupo oxialquileo o grupo polioxialquileo y un grupo carboxilo. Estos dispersantes de cemento son capaces de mostrar alta capacidad de dispersión incluso en una pequeña cantidad de adición. Sin embargo, junto con la excelente capacidad de dispersión y capacidad de prevención de la pérdida de asentamiento incluso en un intervalo de alta relación de reducción de agua, había margen de innovación para mostrar una suficiente capacidad de disminución de la viscosidad, y de mejorar la docilidad en la ejecución de la composición de cemento.

El documento JP-2003-012358 describe un monómero de éter de polialquilenglicol, en particular un alcohol insaturado producido añadiendo óxido de etileno a 3-metil-3-buten-1-ol. El documento JP-2002-348160 describe una mezcla de un copolímero de un monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado y un monómero de ácido carboxílico insaturado con un agente dispersante de ácido sulfónico, siendo el número de átomos de carbono en el grupo alqueno contenido en el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado de 5 a 8. El documento JP-07-215746 describe un aditivo de cemento que contiene un copolímero de un derivado de polioxialquileo y anhídrido maleico, y un derivado de polioxialquileo con un grupo terminal que tiene de 8 a 20 átomos de carbono.

BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

Es un objeto de la presente invención, que se ha realizado en vista del estado de la técnica mencionado anteriormente, proporcionar un aditivo para cemento que proporciona capacidad de disminución de la viscosidad, así como una elevada capacidad de dispersión y capacidad de prevención de la pérdida de asentamiento incluso en un intervalo de alta relación de reducción de agua, y una composición de cemento en la que se usa el aditivo para cemento.

En el curso de las investigaciones realizadas por ellos en busca de aditivos para cemento, los inventores de la presente invención descubrieron que una mezcla que comprende tres componentes de un copolímero particular (A) que contiene un grupo (poli)oxialquileo y un grupo carboxílico, que se obtiene mediante polimerización de un monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado particular (a) y un monómero de ácido maleico (b), el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado particular (a), y un (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno está disponible como un aditivo para cemento que muestra capacidad de disminución de la viscosidad, así como elevada capacidad de dispersión y capacidad de prevención de la pérdida de asentamiento particularmente en el intervalo de alta relación de reducción de agua, y descubrieron que los problemas anteriores podían resolverse con éxito.

Y, al llevar a cabo la ejecución y el trabajo de endurecimiento de la composición de cemento en un estado de temperatura específico, la adición del acelerante del fraguado (C1) en una cantidad predeterminada al copolímero (A) en el aditivo para cemento da un aditivo para cemento que acorta el tiempo de endurecimiento mediante el acelerante del fraguado (C1), mientras se proporciona capacidad de dispersión de cemento o similar y mantiene la fluidez de la composición de cemento estable, en base a los efectos sinérgicos de tres componentes; el copolímero (A), el monómero (a), el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno. Por lo tanto, los inventores descubrieron que la combinación del acelerante del fraguado (C1) con los tres componentes; el copolímero (A), el monómero (a), el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno puede hacer posible mostrar suficientemente los efectos funcionales de estos cuatro componentes, en el endurecimiento de la composición de cemento en unas condiciones de temperatura específicas, mientras que el no mantenimiento de la fluidez de la composición de cemento debido a la disminución de la capacidad de dispersión de cemento mediante el efecto del acelerante del fraguado (C1) tiende a no tener lugar.

Además, al llevar a cabo la ejecución de una composición de cemento con el aditivo para cemento que comprende los tres componentes mencionados anteriormente, los inventores descubrieron que el uso de al menos un compuesto (C2) seleccionado entre ácido oxicarboxílico, su sal, un sacárido y un alcohol de azúcar a una cantidad

predeterminada en el copolímero (A) puede hacer posible prevenir la disminución de la fluidez a alta temperatura, así como mantener una alta capacidad de dispersión de cemento.

5 Además, los inventores descubrieron que mezclar el aditivo para cemento que comprende los tres componentes mencionados anteriormente con un dispersante de tipo ácido sulfónico (C3) que contiene un grupo ácido sulfónico en la molécula proporciona un aditivo para cemento que proporciona alta capacidad de retención de la dispersión incluso en entornos de alta temperatura y capacidad de dispersión estable independientemente del Número de lote del cemento, y suprimir además la separación de materiales tales como agua y grava incluso en el caso de hormigón mal mezclado, y de este modo mejorar la docilidad.

Por lo tanto, la presente invención es un aditivo para cemento que comprende los siguientes tres componentes:

- 10 - un copolímero (A),
- un monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a), y
- 15 - un (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno, a relaciones del monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) con respecto al copolímero (A) en un intervalo del 1 al 100% en masa y el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno con respecto al copolímero (A) en un intervalo del 1 al 50% en masa,

en el que el copolímero (A) contiene una unidad constituyente (I) derivada del monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) y una unidad constituyente (II) derivada de un monómero de ácido maleico (b) a relaciones de la unidad constituyente (I) y la unidad constituyente (II) en un intervalo del 1% en masa o más, respectivamente, en todas las unidades constituyentes del copolímero (A),

20 el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) se representa mediante la fórmula general (1):



25 en la que Y representa un grupo alqueno que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, R¹O representa una o más especies de grupos oxialqueno que contienen de 2 a 18 átomos de carbono, y n representa el número de adición molar promedio de los grupos oxialqueno y es un número de 1 a 500,

30 el grupo oxialqueno que compone el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno es una o más especies de grupos oxialqueno que contienen de 2 a 18 átomos de carbono, el grupo oxietileno que supone al menos el 50 por ciento en moles del grupo oxialqueno, y el grupo terminal del (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y

el aditivo para cemento comprende, además, al menos un aditivo seleccionado entre el grupo constituido por (C1) un acelerante del fraguado, (C2) al menos un compuesto seleccionado entre ácido oxicarboxílico, su sal, un sacárido y un alcohol de azúcar, y (C3) un dispersante de tipo ácido sulfónico que contiene un grupo ácido sulfónico en la molécula.

35 La presente invención es, también, una composición de cemento que comprende dicho aditivo para cemento, cemento y agua.

La presente invención es, también, un método para producir un producto endurecido de cemento, que comprende:

aplicar una composición de cemento que comprende dicho aditivo para cemento que contiene el acelerante del fraguado (C1), cemento y agua; y

40 endurecer la composición de cemento en unas condiciones de temperatura de 30°C o menos.

La presente invención es, también, un método para aplicar una composición de cemento, que comprende:

aplicar la composición de cemento que comprende dicho aditivo para cemento que contiene al menos un compuesto (C2) seleccionado entre ácido oxicarboxílico, su sal, un sacárido y un alcohol de azúcar, cemento y agua en unas condiciones de temperatura de 20°C o más.

45 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A continuación, la presente invención se describe en detalle.

50 El aditivo para cemento de la presente invención comprende tres componentes en forma de un copolímero (A), un monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) y un (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno, y estos constituyentes pueden comprender, cada uno, una única especie o dos o más especies.

El copolímero (A) mencionado anteriormente es el copolímero para el aditivo para cemento, y puede mostrar alta capacidad de dispersión de cemento en la composición de cemento, y proporcionar un producto endurecido de cemento de excelente resistencia y durabilidad. Dicho copolímero (A) contiene una unidad constituyente (I) derivada del monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) representada mediante la fórmula general (1):



(en la que Y representa un grupo alqueno que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, R^1O representa una o más especies de grupos oxialqueno que contienen de 2 a 18 átomos de carbono, y n representa el número de adición molar promedio del grupo oxialqueno y es un número de 1 a 500), y una unidad constituyente (II) derivada de un monómero de ácido maleico (b). Estas unidades constituyentes (I) y (II) pueden comprender, cada una, una o dos o más especies. El copolímero anterior (A) puede contener, además, una o dos o más especies después de otra o una distinta unidad constituyente (III) derivada del monómero copolimerizable (c). Además, la unidad constituyente (I) es equivalente a la estructura en la que un doble enlace polimerizable del monómero (a) representado mediante la fórmula general (1) se abre mediante reacción de polimerización (concretamente, la estructura en la que el doble enlace (C=C) se ha convertido en un enlace sencillo (-C-C)). La unidad constituyente (II) es equivalente a la estructura en la que un doble enlace polimerizable del monómero de ácido maleico (b) se abre mediante reacción de polimerización. La unidad constituyente (III) es equivalente a la estructura en la que un doble enlace polimerizable del otro monómero copolimerizable anterior (c) se abre mediante reacción de polimerización.

En el copolímero (A) mencionado anteriormente, la unidad constituyente (I) y (II), respectivamente, suponen el 1% en masa o más con respecto a todas las unidades constituyentes. Cuando la proporción de la unidad constituyente (I) es inferior al 1% en masa, el contenido del grupo oxialqueno derivado del monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) en el copolímero (A) es demasiado bajo y, cuando la proporción de la unidad constituyente (II) es inferior al 1% en masa, el contenido del grupo carboxilo derivado del monómero de ácido maleico (b) en el copolímero (A) es demasiado bajo, de modo que, en cualquier caso, no puede mostrarse la suficiente capacidad de dispersión. La proporción de la unidad constituyente (I) es, preferentemente, no inferior al 5% en masa, más preferentemente no inferior al 10% en masa, aún más preferentemente no inferior al 20% en masa, de la forma más preferente no inferior al 40% en masa. Además, la proporción de la unidad constituyente (I) es, preferentemente, no superior al 50% en moles en todas las unidades constituyentes, dado que la capacidad de polimerización del monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) es baja, por lo tanto el copolímero (A) con elevada capacidad de dispersión puede obtenerse con alto rendimiento. Por otro lado, la proporción de la unidad constituyente (II) es, preferentemente, no inferior al 2% en masa, más preferentemente no inferior al 3% en masa. El límite superior para el contenido de la unidad constituyente (II) puede seleccionarse de modo que el número de miliequivalentes de grupos carboxilo contenidos en el copolímero (A) según lo determinado en base a no neutralizados puede estar dentro del siguiente intervalo preferible. Además, el contenido total (% en masa) de las unidades constituyentes (I) y (II) en el copolímero (A) es, preferentemente, del 50 al 100% en masa, más preferentemente del 70 al 100% en masa, con respecto al copolímero completo (A).

En el copolímero anterior (A), se prefiere que el número de miliequivalentes de grupos carboxilo contenidos en cada gramo de copolímero (A) (meq/g) según lo determinado en base a no neutralizados sea de 0,2 a 5,0. Se prefiere, por lo tanto, que la proporción de cada unidad constituyente que constituye el copolímero (A) se seleccione de modo que el número de miliequivalentes de grupos carboxilo en el copolímero (A) suponga un valor en el intervalo anterior. Cuando el número de miliequivalentes de grupos carboxilo (meq/g) es superior a 5,0, la capacidad de retención del asentamiento puede tender a disminuir, y cuando éste es inferior a 0,2, la capacidad de dispersión inicial puede tender a disminuir. Éste es más preferentemente no inferior a 0,3, aún más preferentemente no inferior a 0,4. Por otro lado, éste es más preferentemente no superior a 4,5, aún más preferentemente no superior a 4,0, de forma especialmente preferentemente no superior a 3,5, de la forma más preferente no superior a 3,0. El intervalo del número de miliequivalentes anterior (meq/g) es más preferentemente de 0,3 a 4,5, aún más preferentemente de 0,3 a 4,0, de forma especialmente preferentemente de 0,4 a 3,5, de la forma más preferente de 0,4 a 3,0.

Dado que el copolímero (A) puede contener otra o una distinta unidad constituyente que contiene un grupo carboxilo además de la unidad constituyente (II) que contiene un grupo carboxilo derivada del monómero de ácido maleico (b), el número de miliequivalentes de grupos carboxilo mencionado anteriormente no está limitado al caso solamente donde se deriva de la unidad constituyente (II). Además, en el copolímero (A), se prefiere que el número de miliequivalentes de grupos carboxilo originados en la unidad constituyente (II) sea superior al originado en la otra o una distinta unidad constituyente que contiene carboxilo anterior.

La expresión anterior "número de miliequivalentes de grupos carboxilo contenidos en cada gramo del copolímero (A) (meq/g) según lo determinado en base a no neutralizados" se usa en este documento para incluir el caso en el que el copolímero (A) está en una forma de sal. Los métodos de cálculo se muestran a continuación para el caso en el que se produce como un ácido y para el caso en el que se produce como una sal. Mientras que, en los siguientes cálculos, los grupos carboxilo derivados de la unidad constituyente (II) se ejemplifican en solitario, si otra unidad constituyente que contiene un grupo carboxilo está contenida en el copolímero, ésta debe tenerse en cuenta para calcular el número de miliequivalentes de grupos carboxilo.

(Ejemplo de cálculo 1): Cuando se obtiene un copolímero con una relación de contenido de monómero (a)/monómero (b) de 90/10 (% en masa) usando ácido maleico como monómero (b), el número de miliequivalentes de grupos carboxilo derivados del monómero (b) por gramo del copolímero anterior (meq/g) según lo determinado en base a no neutralizados es de $0,1/(0,9+0,1)/(116/2) \times 1000 = 1,72$, dado que el peso molecular del ácido maleico es 116, el ácido maleico es un ácido divalente que contiene dos grupos carboxilo en una molécula.

(Ejemplo de cálculo 2): Cuando se obtiene un copolímero con una relación de contenido de monómero (a)/monómero (b) de 90/10 (% en masa) usando maleato disódico como monómero (b), el número de miliequivalentes de grupos carboxilo derivados del monómero (b) por gramo del copolímero anterior (meq/g) según lo determinado en base a no neutralizados es de $(0,1 \times 116/160) / (0,9+0,1 \times 116/160) / (116/2) \times 1000 = 1,29$, dado que el peso molecular del maleato disódico es 160 y el del ácido maleico es 116, el ácido maleico es un ácido divalente que contiene dos grupos carboxilo en una molécula. Cuando se usa ácido maleico para llevar a cabo la polimerización y, después de la polimerización, los grupos carboxílicos derivados de ácido maleico se neutralizan completamente con hidróxido sódico, se obtiene el mismo resultado que en este ejemplo de cálculo.

Además del método basado en el monómero de calcular el número de miliequivalentes de grupos carboxilo (meq/g), tal como se ha mencionado anteriormente, el número también puede calcularse midiendo el valor ácido del copolímero anterior (A) mientras se tiene en cuenta las especies contraiónicas de los grupos carboxilo en el copolímero (A).

En el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) mencionado anteriormente, el grupo o grupos oxialquileno representados mediante R^1O en la fórmula general (1), tal como se ha mencionado anteriormente, puede estar constituido por una o dos o más especies de grupo oxialquileno. El número de átomos de carbono en el grupo oxialquileno R^1O es, adecuadamente, de 2 a 18 pero preferentemente de 2 a 8, más preferentemente de 2 a 4. En el caso de aductos de óxido de alquileno derivados de dos o más especies seleccionadas opcionalmente entre óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno y similares, el modo de adición puede ser de tipo aleatorio, en bloques y/o alterno, por ejemplo. Para asegurar un equilibrio entre la hidrofilia y la hidrofobia, se prefiere que el grupo oxialquileno comprenda el grupo oxietileno, con el grupo oxietileno suponiendo preferentemente al menos el 50 por ciento en moles (% en moles), más preferentemente al menos el 80% en moles, de la forma más preferente al menos el 90% en moles.

El número n de adición molar promedio del grupo oxialquileno representado mediante el R^1O anterior es adecuadamente un número de 1 a 500. Cuando el número n molar promedio supera 500, no puede obtenerse capacidad de polimerización suficiente. Cuando éste disminuye, la hidrofobia del copolímero obtenido tiende a disminuir, por lo tanto no puede obtenerse la suficiente capacidad de dispersión. Preferentemente, éste es no inferior a 2, más preferentemente no inferior a 5, aún más preferentemente no inferior a 10, en particular no inferior a 15, de la forma más preferente no inferior a 20. Preferentemente, éste es no superior a 300. El intervalo preferido del número n de adición molar promedio es de 2 a 500, más preferentemente de 5 a 500, todavía más preferentemente de 10 a 500, aún más preferentemente de 15 a 500, en particular de 20 a 500, de la forma más preferente de 20 a 300. El número de adición molar promedio significa el valor promedio para el número molar del grupo o grupos orgánicos en cuestión que forman cada mol de monómero mediante adición.

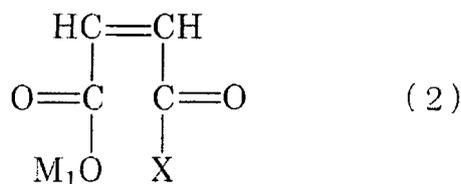
En la fórmula general (1) anterior, R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono. El grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono es, preferentemente, un grupo hidrocarburo que no tiene ningún doble enlace polimerizable, por ejemplo, un grupo alquilo (grupo alquilo alifático o grupo alquilo alicíclico) que contiene de 1 a 30 átomos de carbono; un grupo aromático que contiene un anillo de benceno que contiene de 6 a 30 átomos de carbono tal como un grupo fenilo, un grupo alquilfenilo, un grupo fenilalquilo, un grupo fenilo sustituido con (alquil)fenilo o un grupo naftilo. En el R^2 anterior, con el aumento del número de átomos de carbono en el grupo hidrocarburo, la hidrofobia aumenta y la capacidad de dispersión puede disminuir. Por lo tanto, el número de átomos de carbono en R^2 cuando éste es un grupo hidrocarburo es preferentemente de 1 a 22, más preferentemente de 1 a 18, aún más preferentemente de 1 a 12, en particular de 1 a 4. El caso en el que R^2 es un átomo de hidrógeno es el más preferido.

En la fórmula general (1) anterior, el grupo alquenilo representado mediante Y es un grupo alquenilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono. Son adecuados como el Y anterior un grupo vinilo, grupo alilo, grupo metalilo y grupo 3-butenilo. Entre estos, se prefiere un grupo alquenilo que contiene de 3 a 4 átomos de carbono, y más preferentemente es un grupo alilo o un grupo metalilo.

El monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) representado mediante la fórmula general (1) anterior puede producirse, por ejemplo, haciendo que de 1 a 500 moles de un óxido de alquileno se añadan a un alcohol insaturado tal como alcohol alílico o alcohol metalílico. Son adecuados para su uso como el monómero (a) anterior éter alílico de (poli)etilenglicol, éter metalílico de (poli)etilenglicol, éter alílico de (poli)etilen(poli)propilenglicol, éter metalílico de (poli)etilen(poli)propilenglicol, éter alílico de (poli)etilen(poli)butilenglicol y éter metalílico de (poli)etilen(poli)butilenglicol. En la puesta en práctica de la presente invención, uno o más de estos pueden usarse como monómero o monómeros (a) para proporcionar la unidad constituyente (I).

En la presente invención, dos o más monómeros que difieren en el número n de adición molar promedio del grupo oxalquileno pueden usarse en combinación como monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a). Son adecuados la combinación de dos monómeros (a) que difieren en n en no menos de 5 (que difieren preferentemente en n en no menos de 10, más preferentemente en no menos de 20) y combinaciones de tres o más monómeros (a) que difieren en n en no menos de 5 (que difieren preferentemente en n en no menos de 10, más preferentemente en no menos de 20) entre sí. En cuanto a los intervalos de n a combinar, la combinación de un monómero (a) cuyo número n de adición molar promedio es de 1 a 10 y un monómero (a) cuyo n es de 6 a 500 (con la diferencia en n siendo preferentemente no inferior a 5, más preferentemente no inferior a 10, aún más preferentemente 20) y la combinación de un monómero (a) cuyo número n de adición molar promedio es de 1 a 40 y un monómero (a) cuyo n es de 40 a 500 (con la diferencia en n siendo preferentemente no inferior a 10, más preferentemente no inferior a 20) son apropiadas. Además, en el caso en el que dos o más especies de monómeros con diferente número n de adición molar promedio se usan en combinación, es preferible usar el monómero (a) con un mayor número n de adición molar promedio a una relación mayor (una relación en masa) que el monómero (a) con un número n de adición molar promedio más pequeño. Además, en el caso en el que dos especies de monómeros con diferente número n de adición molar promedio se usan en combinación, la relación de composición del monómero (a) se ajusta preferentemente de modo que el valor promedio del número n de adición molar promedio del monómero (a) completo es un intervalo de 10 a 150. Se prefiere más un intervalo de 15 a 120, aún más preferentemente un intervalo de 20 a 100.

El monómero de ácido maleico (b) en la presente invención es preferentemente el monómero, que se representa mediante la fórmula general (2):



(en la que X representa $-\text{OM}_2$ o $-\text{Z}-(\text{R}^3\text{O})_q\text{R}^4$, M_1 y M_2 pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un metal monovalente, un metal divalente, un grupo amonio o un grupo amonio orgánico, -Z- representa -O- o -NH-, R^3O representa una o más especies de grupos oxalquileno que contienen de 2 a 18 átomos de carbono, R^4 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo aminoalquilo, un grupo alquilfenilo o un grupo hidroxialquilo (el número de átomos de carbono de los grupos alquilo en el grupo aminoalquilo, el grupo alquilfenilo y el grupo hidroxialquilo es de 1 a 30), q representa el número de adición molar promedio de los grupos oxalquileno y es un número de 0 a 500, o anhídrido maleico. Además, el grupo oxalquileno mencionado anteriormente representado mediante R^3O puede estar constituido por una o dos o más especies de grupo oxalquileno.

El monómero de ácido maleico (b) mencionado anteriormente no está particularmente limitado, por ejemplo, ácido maleico o derivado del mismo, y el monómero (b) puede usarse individualmente o pueden usarse dos o más en combinación. Son adecuados, como dicho derivado de ácido maleico, anhídrido maleico; semiéster derivado de ácido maleico y alcohol que contiene de 1 a 30 átomos de carbono; semiamida derivada de ácido maleico y amina que contiene de 1 a 30 átomos de carbono; semiamida o semiéster derivado de ácido maleico y aminoalcohol que contiene de 1 a 30 átomos de carbono; semiéster derivado de ácido maleico y el compuesto (J) que es un aducto de 1 a 500 moles de un óxido u óxidos de alquileno que contienen de 2 a 18 átomos de carbono con alcohol que contiene de 1 a 30 átomos de carbono; semiamida derivada de ácido maleico y un compuesto obtenido mediante aminación del grupo hidroxilo en un extremo en el compuesto (J) anterior; semiéster derivado de ácido maleico y glicol que contiene de 2 a 18 átomos de carbono o polialquilenglicol, que es un aducto de 2 a 500 moles de un óxido u óxidos de alquileno con dicho glicol; semiamida derivada de ácido maleamínico y glicol que contiene de 2 a 18 átomos de carbono o polialquilenglicol, que es un aducto de 2 a 500 moles de un óxido u óxidos de alquileno con dicho glicol, y sal de metal monovalente, sal de metal divalente, sal de amonio y sal de amonio orgánico de los mismos. Entre ellos, el monómero de ácido maleico (b) mencionado anteriormente comprende preferentemente al menos un monómero seleccionado entre el grupo constituido por ácido maleico, sal de ácido maleico, anhídrido maleico y maleato. Más preferentemente, éste comprende esencialmente ácido maleico o sal de ácido maleico. Además, el amonio orgánico es amina orgánica protonada, y son adecuados alcanolamonio tal como etanolamonio, dietanolamonio y trietanolamonio; alquilamonio tal como trietilamonio.

En el copolímero (A), puede usarse otro monómero copolimerizable (c) además del monómero constituyente que proporciona dichas unidades constituyentes esenciales, y dicho monómero (c) proporciona la unidad constituyente (III). La proporción de la unidad constituyente (III) derivada del monómero (c) anterior puede estar dentro del intervalo que no arruine el efecto de la presente invención, pero preferentemente del 0 al 50% en masa con respecto a todas las unidades constituyentes en el copolímero (A), aún más preferentemente del 0 al 30% en masa. El monómero (c) mencionado anteriormente proporciona la unidad constituyente (III) es el monómero, que es

copolimerizable con el monómero (a) y/o el monómero (b). Son adecuados como monómero (c) los siguientes, pueden usarse una única especie o dos o más especies entre las siguientes.

5 Ácido monocarboxílico insaturado tal como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotónico, y sal de metal monovalente, sal de metal divalente, sal de amonio y sal de amonio orgánico de estos; ácido dicarboxílico insaturado tal como ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico, y sal de metal monovalente, sal de amonio y sal de amonio orgánico de estos; semiéster y diéster derivado de ácido dicarboxílico insaturado tal como ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico, y alcohol que contiene de 1 a 30 átomos de carbono; semiamida y diamida derivada del ácido dicarboxílico insaturado mencionado anteriormente y amina que contiene de 1 a 30 átomos de carbono; semiéster y diéster derivado del ácido dicarboxílico insaturado mencionado anteriormente y alquil(amino)(poli)alquilenglicol, que es un aducto de 1 a 500 moles de un óxido u óxidos de alquileo que contienen de 2 a 18 átomos de carbono con el alcohol o amina mencionada anteriormente; semiéster y diéster derivado del ácido dicarboxílico insaturado mencionado anteriormente y glicol que contiene de 2 a 18 átomos de carbono o polialquilenglicol, que es un aducto de 2 a 500 moles de un óxido u óxidos de alquileo con dicho glicol; éster derivado de ácido monocarboxílico insaturado tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de glicidilo, crotonato de metilo, crotonato de etilo y crotonato de propilo, y alcohol que contiene de 1 a 30 átomos de carbono; éster derivado de ácido monocarboxílico insaturado tal como ácido (met)acrílico y alcoxi(poli)alquilenglicol, que es un aducto de 1 a 500 moles de un óxido u óxidos de alquileo que contienen de 2 a 18 átomos de carbono con alcohol que contiene de 1 a 30 átomos de carbono; aducto de 1 a 500 moles de un óxido u óxidos de alquileo que contienen de 2 a 18 átomos de carbono con ácido monocarboxílico insaturado tal como ácido (met)acrílico, tal como mono(met)acrilato de (poli)etilenglicol, mono(met)acrilato de (poli)propilenglicol y mono(met)acrilato de (poli)butilenglicol.

Di(met)acrilato de (poli)alquilenglicol tal como di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de (poli)etilenglicol, di(met)acrilato de polipropilenglicol y di(met)acrilato de (poli)etilenglicol-(poli)propilenglicol; (met)acrilato multifuncional tal como di(met)acrilato de hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano y di(met)acrilato de trimetilolpropano; dimaleato de (poli)alquilenglicol tal como dimaleato de trietilenglicol y dimaleato de polietilenglicol; ácidos sulfónicos insaturados y sal de metal monovalente, sal de metal divalente, sal de amonio y sal de amonio orgánico de los mismos por ejemplo vinilsulfonato, (met)alilsulfonato, 2-(met)acriloxietilsulfonato, 3-(met)acriloxipropilsulfonato, 3-(met)acriloxi-2-hidroxiropilsulfonato, éter sulfofenílico de 3-(met)acriloxi-2-hidroxiropilo, 3-(met)acriloxi-2-hidroxiropiloxisulfobenzoato, 4-(met)acriloxibutilsulfonato, (met)acrilamidometilsulfonato, (met)acrilamidoetilsulfonato, (met)acrilamida del ácido 2-metilpropanosulfónico, y ácido estirenosulfónico; amida derivada de ácido monocarboxílico insaturado y amina que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, por ejemplo metil(met)acrilamida; vinilo aromático tal como estireno, α -metilestireno, viniltolueno y p-metilestireno; mono(met)acrilato de alcanodiol tal como mono(met)acrilato de 1,4-butanodiol, mono(met)acrilato de 1,5-pentanodiol y mono(met)acrilato de 1,6-hexanodiol; dieno tal como butadieno, isopreno, 2-metil-1,3-butadieno y 2-cloro-1,3-butadieno.

Amida insaturada tal como (met)acrilamida, (met)acrilalquilamida, N-metilol(met)acrilamida y N,N-dimetil(met)acrilamida; compuesto ciano insaturado tal como (met)acrilonitrilo y α -cloroacrilonitrilo; éster insaturado tal como acetato de vinilo y propionato de vinilo; amina insaturada tal como (met)acrilato de aminoetilo, (met)acrilato de metilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de dibutilaminoetilo y vinilpiridina; divinilo aromático tal como divinilbenceno; cianurato tal como cianurato de trialilo; compuestos de alilo tales como alcohol (met)alílico y éter glicidil(met)alílico; y derivado de siloxano tal como ácido polidimetilsiloxanopropilaminomaleamídico, ácido polidimetilsiloxanoaminopropilaminomaleamídico, ácido (polidimetilsiloxano-bis)propilaminomaleamídico, ácido (polidimetilsiloxano-bis)dipropilaminomaleamídico, polidimetilsiloxano-(1-propil-3-acrilato), polidimetilsiloxano-(1-propil-3-metacrilato), polidimetilsiloxano-bis(1-propil-3-acrilato) y polidimetilsiloxano-bis(1-propil-3-metacrilato).

Entre estos, en cuanto al otro monómero copolimerizable (c) que proporciona la unidad constituyente (III), se usa de forma especialmente preferente el aducto de 1 a 500 moles de un óxido u óxidos de alquileo que contienen de 2 a 18 átomos de carbono a un ácido monocarboxílico insaturado tal como (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilato de 2-hidroxiropilo, éster derivado de ácido monocarboxílico insaturado y alcohol que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, o ácido monocarboxílico insaturado.

En la presente invención, un método para producir el copolímero (A) no está particularmente limitado y, por ejemplo, el copolímero puede producirse copolimerizando componentes monoméricos que comprenden esencialmente el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) que proporciona la unidad constituyente (I) y el monómero de ácido maleico (b) que proporciona la unidad constituyente (II). Además, por ejemplo, en lugar del monómero (a), puede usarse el monómero antes de la adición de óxido de alquileo, es decir, alcohol insaturado tal como alcohol (met)alílico. En ese caso, el copolímero (A) también puede producirse haciendo que de 1 a 500 moles, de promedio, de un óxido de alquileo se añadan a un copolímero obtenido mediante copolimerización, el monómero (b) y el alcohol insaturado anterior en presencia de un iniciador de la polimerización. En el momento de la copolimerización de los componentes monoméricos, si fuera necesario, puede copolimerizarse además el otro monómero copolimerizable (c) mencionado anteriormente.

En el método de producción mencionado anteriormente, los componentes monoméricos pueden copolimerizarse usando un iniciador de la polimerización. En la presente invención, las especies y las cantidades usadas de los monómeros que estarán contenidos en los componentes monoméricos se establecen apropiadamente para dar las unidades constituyentes que componen el copolímero (A) tal como se ha descrito anteriormente.

5 La copolimerización mencionada anteriormente puede llevarse a cabo a la manera de la polimerización convencional tal como polimerización en solución o polimerización en masa. La polimerización en solución puede llevarse a cabo por lotes o de forma continua. Los disolventes adecuados para su uso en esta ocasión no están particularmente limitados, por ejemplo, agua; alcohol tal como alcohol metílico, alcohol etílico y alcohol isopropílico; hidrocarburo aromático o alifático tal como benceno, tolueno, xileno, ciclohexano y n-hexano; compuesto de éster tal como acetato de etilo; compuesto cetónico tal como acetona y metiletilcetona; compuesto de éter cíclico tal como tetrahidrofurano y dioxano. En vista de las solubilidades de los monómeros de partida y el polímero obtenido, al menos se usa preferentemente un disolvente seleccionado entre el grupo constituido por agua y alcohol inferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono. Entre estos, el agua se usa más preferentemente como disolvente, dado que el proceso de retirar el disolvente puede omitirse.

15 Al llevar a cabo una polimerización acuosa, se usa, como un iniciador de la polimerización radical, un iniciador de la polimerización soluble en agua, por ejemplo, una sal de persulfato tal como persulfato de amonio, persulfato sódico o persulfato potásico; peróxido de hidrógeno; o un iniciador azo soluble en agua, por ejemplo un compuesto de azoamidina tal como clorhidrato de 2,2'-azobis-2-metilpropionamidina, un compuesto de azoamidina cíclica tal como clorhidrato de 2,2'-azobis-2-(2-imidazolin-2-il)propano, o un compuesto de azonitrilo tal como 2-carbamoi-lazoisobutironitrilo. En ese caso, puede usarse un acelerante (agente reductor) de forma combinada, por ejemplo un sulfito de metal alcalino tal como hidrogenosulfito sódico, un metabisulfito, hipofosfato sódico, una sal de Fe(II) tal como sal de Mohr, hidroximetanosulfonato sódico dihidrato, clorhidrato de hidroxilamina, tiourea, (sal del) ácido L-ascórbico, (sal del) ácido eritórbito. Entre estos, se prefiere la combinación de peróxido de hidrógeno y un agente reductor orgánico. Son adecuados para su uso como agente reductor orgánico (sal del) ácido L-ascórbico, L-ascorbato, (sal del) ácido eritórbito y eritorbato. El iniciador de la polimerización radical o acelerante (agente reductor) anterior puede usarse individualmente o dos o más de ellos pueden usarse en combinación, respectivamente.

30 Al realizar la polimerización en solución usando un alcohol inferior, hidrocarburo aromático, hidrocarburo alifático, compuesto de éster o compuesto cetónico como disolvente, o la polimerización en masa, un peróxido tal como peróxido de benzoilo o peróxido de lauroilo; un hidroperóxido tal como hidroperóxido de t-butilo o hidroperóxido de cumeno; o un compuesto azo tal como azobisisobutironitrilo, por ejemplo, se usa como iniciador de la polimerización. En ese caso, un acelerante tal como un compuesto de amina puede usarse en combinación. Además, cuando se usa un disolvente mixto compuesto por agua y un alcohol inferior, una combinación apropiada de iniciadores de la polimerización o iniciador de la polimerización-acelerante puede seleccionarse entre los diversos iniciadores de la polimerización radicales o combinaciones de iniciador de la polimerización radical-acelerante mencionadas anteriormente. La temperatura de polimerización puede seleccionarse apropiadamente dependiendo del disolvente y el iniciador de la polimerización empleado. Generalmente, la polimerización se lleva a cabo a de 0 a 150°C.

40 Con respecto a la copolimerización mencionada anteriormente, la cantidad de todos los componentes monoméricos a usar es preferentemente del 30% en masa o más en todas las materias primas incluyendo otras materias primas. Cuando ésta es tan baja que la cantidad, la relación de polimerización y la productividad posiblemente se vuelven insuficientes. Ésta es más preferentemente del 40 al 99% en masa, todavía más preferentemente del 50 al 99% en masa, de forma particularmente preferente del 55 al 95% en masa, y de la forma más preferente del 60 al 90% en masa.

45 En la copolimerización mencionada anteriormente, un método de inyección de cada monómero en un recipiente de reacción no está particularmente restringido sino que incluye, por ejemplo, un método que comprende inyectar todos los monómeros en un recipiente de reacción colectivamente en la fase inicial; un método que comprende inyectar todos los monómeros en un recipiente de reacción por partes o de forma continua; y un método que comprende inyectar parte de los monómeros en un recipiente de reacción en la fase inicial y a continuación inyectar el resto en un recipiente de reacción por partes o de forma continua. Específicamente, como método de inyección preferido, pueden mencionarse los siguientes métodos (1) a (3).

(1) Un método que comprende inyectar todo el monómero (a) y el monómero (b) en un recipiente de reacción de forma continua.

55 (2) Un método que comprende inyectar parte del monómero (a) en un recipiente de reacción en la fase inicial y a continuación inyectar el resto del monómero (a) y todo el monómero (b) en un recipiente de reacción de forma continua.

(3) Un método que comprende inyectar parte del monómero (a) y parte del monómero (b) en un recipiente de reacción en la fase inicial, y a continuación inyectar el resto del monómero (a) y el resto del monómero (b) en un recipiente de reacción en varias partes, respectivamente por turnos.

Además, modificando la velocidad de inyección de cada monómero en un recipiente de reacción de forma continua o gradualmente y cambiando la relación de masa de cada monómero inyectado por tiempo de forma continua o gradualmente, una mezcla copolimérica que contiene la unidad constituyente (I) y (II) que difiere en el contenido en el copolímero (A) puede sintetizarse en el sistema de reacción de polimerización. Además, un iniciador de la polimerización radical puede colocarse en un recipiente de reacción en la fase inicial, o puede añadirse gota a gota a un recipiente de reacción, y estos métodos pueden usarse de forma combinada según sea necesario.

En la copolimerización mencionada anteriormente, para controlar el peso molecular del producto de copolímero (A) puede usarse un agente de transferencia de cadena. Son adecuados como agente de transferencia de cadena un agente de transferencia de cadena hidrófilo convencional, por ejemplo, agente de transferencia de cadena de tiol tal como mercaptoetanol, tioglicerol, ácido tioglicólico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido tiomálico y ácido 2-mercaptoetanosulfónico; alcohol secundario tal como alcohol isopropílico; óxido inferior tal como ácido fosforoso, ácido hipofosforoso y una sal de los mismos (por ejemplo, hipofosforato sódico e hipofosforato potásico), ácido sulfuroso, hidrogenosulfito, ácido (met)bisulfuroso y una sal de los mismos (por ejemplo, sulfito sódico, hidrogenosulfito sódico, ditionito sódico y (met)bisulfito sódico), y una sal de los mismos. Además, el uso de un agente de transferencia de cadena hidrófobo es efectivo para mejorar la viscosidad de la composición de cemento. Son adecuados como el agente de transferencia de cadena hidrófobo un agente de transferencia de cadena de tiol que tiene un grupo hidrocarburo que contiene 3 o más átomos de carbono tal como butanotiol, octanotiol, decanotiol, dodecanotiol, hexadecanotiol, octadecanotiol, ciclohexilmercaptano, tiofenol, octilo tioglicólico, y octilo 3-mercaptopropiónico. También es posible usar dos o más agentes de transferencia de cadena de forma combinada y usar un agente de transferencia de cadena hidrófilo y un agente de transferencia de cadena hidrófobo de forma combinada. Además, el peso molecular del copolímero (A) también puede controlarse de forma efectiva usando, como monómero (d) descrito a continuación, un monómero altamente activo en transferencia de cadena, por ejemplo ácido (met)alilsulfónico (o una sal del mismo).

Para obtener el copolímero (A) con un peso molecular determinado con buena reproducibilidad en la polimerización anterior, es necesario que la reacción de polimerización continúe de manera estable. Por lo tanto, en el caso de polimerización en solución, la concentración de oxígeno disuelto en el disolvente empleado a 25°C es preferentemente no superior a 5 ppm, más preferentemente de 0,01 a 4 ppm, aún más preferentemente de 0,01 a 2 ppm, de la forma más preferente de 0,01 a 1 ppm. Cuando la adición de los monómeros al disolvente viene seguida por una purga con nitrógeno o similar, es preferible que la concentración de oxígeno disuelto en el sistema, incluyendo los monómeros, esté en el intervalo anterior.

El ajuste de la concentración de oxígeno disuelto en el disolvente anterior puede llevarse a cabo en el recipiente de polimerización o usando el disolvente ajustado de antemano con respecto al contenido de oxígeno disuelto. Son adecuados como el método de eliminación de oxígeno en los disolventes los siguientes métodos (1) a (5):

(1) Un recipiente cerrado que contiene el disolvente se carga con un gas inerte tal como nitrógeno, a presión, y la presión dentro del recipiente cerrado se reduce a continuación para reducir de este modo la presión parcial de oxígeno en el disolvente. La presión dentro del recipiente cerrado puede reducirse en una corriente de nitrógeno.

(2) La fase gaseosa en un recipiente que contiene el disolvente se sustituye por un gas inerte tal como nitrógeno, y la fase líquida se agita vigorosamente durante un periodo de tiempo suficientemente largo.

(3) El disolvente colocado en un recipiente se burbujea con un gas inerte tal como nitrógeno, durante un periodo de tiempo suficientemente largo.

(4) El disolvente se lleva a ebullición una vez y a continuación se enfría en una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno).

(5) A la tubería relevante se le proporciona un mezclador estático, y el disolvente se mezcla con un gas inerte tal como nitrógeno, en el curso de la transferencia al recipiente de polimerización a través de la tubería.

El copolímero (A) preparado mediante la copolimerización mencionada anteriormente puede usarse tal como está como un componente esencial del aditivo para cemento de la presente invención. Sin embargo, es preferible ajustar su pH en un intervalo de un intervalo débilmente ácido en el estado de una solución acuosa en términos de conveniencia de manipulación. El intervalo de pH es más preferentemente de 4 o más, todavía más preferentemente 5 o más, de forma particularmente preferente 6 o más. Por otro lado, la reacción de copolimerización puede llevarse a cabo a pH 7 o más. En tal caso, la relación de polimerización disminuye y, también, la capacidad de dispersión se deteriora debido a la insuficiente copolimerización; por lo tanto, la reacción de copolimerización se lleva a cabo preferentemente a un pH en un intervalo de estado ácido a neutro. El pH está más preferentemente en un intervalo de menos de 6, todavía más preferentemente menos de 5,5, y de forma particularmente preferente menos de 5. Por consiguiente, es preferible ajustar el pH para que sea superior añadiendo una sustancia alcalina después de que la reacción de copolimerización se ha llevado a cabo a un pH bajo. Como una realización preferible, en la práctica, pueden ejemplificarse los siguientes métodos: después de que la reacción de copolimerización se lleve a cabo a un pH menor que 6, el pH se ajusta para que sea 6 o más añadiendo una sustancia alcalina; después de que la reacción de copolimerización se lleve a cabo a un pH menor que 5, el pH se ajusta para que sea 5 o más añadiendo

una sustancia alcalina; y después de que la reacción de copolimerización se lleve a cabo a un pH menor de 5, el pH se ajusta para que sea de 6 o más añadiendo una sustancia alcalina. El ajuste del pH puede llevarse a cabo usando, por ejemplo, una sal inorgánica tal como hidróxido y carbonato de metal monovalente o metal divalente; amoniaco; sustancia alcalina tal como amina orgánica y similares. Además, en el caso en el que el pH tiene que reducirse, particularmente en el caso en el que el ajuste del pH se requiere en el momento de la polimerización, por ejemplo, el pH puede ajustarse usando una sustancia ácida tal como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, fosfato de alquilo, sulfato de alquilo, ácido alquilsulfónico, ácido (alquil)bencenosulfónico y similares. Entre estas sustancias ácidas, el ácido fosfórico es preferible, dado que tiene una función amortiguadora del pH. Además, una vez completada la reacción, puede llevarse a cabo el ajuste de la concentración si fuera necesario. Además, el copolímero (A) mencionado anteriormente puede usarse como componente esencial del aditivo para cemento de la presente invención, dado que está en forma de una solución acuosa y, también, el copolímero (A) puede usarse en forma de una preparación en polvo convirtiéndolo en una sal de metal polivalente mediante neutralización con un hidróxido de un metal divalente tal como calcio o magnesio y a continuación secando la sal metálica; secándola mediante deposición sobre un polvo inorgánico tal como un polvo fino de sílice; o secándola y fijándola en un estado similar a una película fina sobre un soporte, usando un aparato de secado de tipo tambor, un aparato de secado de tipo disco o un aparato de secado de tipo cinta y a continuación machacando el producto seco resultante.

El peso molecular promedio en peso del copolímero anterior (A) es, preferentemente, no inferior a 1000 según lo determinado mediante cromatografía de permeación en gel (en lo sucesivo en este documento denominada como "GPC") en base a los equivalentes de polietilenglicol. Más preferentemente, el peso molecular es no inferior a 5000, aún más preferentemente no inferior a 10000. Por otro lado, el peso molecular es preferentemente no superior a 500000. Más preferentemente, el peso molecular es no superior a 300000, aún más preferentemente no superior a 150000. El intervalo del peso molecular es preferentemente de 1000 a 500000, más preferentemente de 5000 a 300000, aún más preferentemente de 10000 a 150000. Usando el copolímero (A) que tiene dicho intervalo de peso molecular promedio en peso, se vuelve posible obtener un aditivo para cemento capaz de manifestar un mayor nivel de capacidad de dispersión.

En el aditivo para cemento de la presente invención, dos o más especies de los copolímeros (A) pueden usarse en combinación y tres o más especies y cuatro o más especies de los copolímeros (A) también pueden usarse preferentemente en combinación. Como las combinaciones de dos o más especies de copolímeros (A), por ejemplo, las siguientes combinaciones son posibles: combinaciones de dos o más especies de copolímeros (A) con diferentes relaciones (relaciones en masa o relaciones en moles) de la unidad constituyente (I) derivada de un monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) y la unidad constituyente (II) derivada de un monómero de ácido maleico (b); y combinaciones de dos o más especies de copolímeros (A) con diferente número n de adición molar promedio de grupo oxialquileo del monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) representado mediante la fórmula general (1) mencionada anteriormente en los copolímeros respectivos.

En el aditivo para cemento de la presente invención, el contenido del monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) representado mediante la fórmula general (1) mencionada anteriormente es apropiadamente del 1 al 100% en masa en el 100% en masa del copolímero (A). Cuando éste es menor del 1% en masa, la capacidad de prevención de la pérdida de asentamiento y la capacidad de disminución de la viscosidad no pueden ser suficientes. Cuando éste supera el 100% en masa, la capacidad de dispersión para cemento puede deteriorarse. Éste es preferentemente del 2 al 100% en masa, más preferentemente del 3 al 90% en masa, y todavía más preferentemente del 5 al 80% en masa. Como monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a), pueden usarse aquellos iguales que o diferentes del monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) usado para la polimerización del copolímero (A), es decir, el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) a partir del cual se deriva la unidad constituyente (I) del copolímero (A). Además, pueden usarse dos o más especies de monómeros de (poli)alquilenglicol insaturados (a).

En la presente invención, el contenido de un (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno es adecuadamente del 1 al 50% en masa con respecto al 100% en masa del copolímero (A). Cuando éste es menor del 1% en masa, no puede obtenerse una suficiente capacidad de disminución de la viscosidad. Cuando éste supera el 50% en masa, la capacidad de dispersión para cemento puede deteriorarse. El contenido es preferentemente del 2 al 50% en masa, más preferentemente del 2 al 40% en masa, aún más preferentemente del 3 al 30% en masa.

El grupo oxialquileo que compone el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno es una o más especies de grupos oxialquileo que contienen de 2 a 18 átomos de carbono, y el grupo terminal del (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono. Además, el grupo oxialquileo puede estar constituido por una o dos o más especies del grupo oxialquileo.

El número de átomos de carbono en el grupo oxialquileo anterior es más preferentemente de 2 a 8, aún más preferentemente de 2 a 4. Además, el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno es preferentemente soluble en agua, y se prefiere que el grupo oxialquileo comprenda el grupo oxialquileo que contiene 2 átomos de carbono, que es más hidrófilo, concretamente el grupo oxietileno. En la invención, el grupo oxietileno supone al menos el 50 por ciento en moles, aún más preferentemente al menos el 90 por ciento en moles.

La unidad que se repite del grupo oxialquileo mencionado anteriormente puede ser igual o diferente. Cuando el grupo oxialquileo está constituido por dos o más especies de grupo oxialquileo, las dos o más especies de grupo oxialquileo pueden estar en cualquiera de los modos de adición que incluyen el aleatorio, en bloques, alterno y otros modos de adición.

5 Además, el número de átomos de carbono en el grupo terminal cuando éste es un grupo hidrocarburo es de 1 a 4. El caso en el que el grupo terminal es un átomo de hidrógeno es el más preferido. El (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno, que contiene átomos de hidrógeno en ambos extremos es, por ejemplo, (poli)etilenglicol, (poli)propilenglicol, (poli)etilen(poli)propilenglicol y (poli)etilen(poli)butilenglicol. Preferentemente, dicho (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno es
10 (poli)alquilenglicol que comprende un grupo oxietileno, que es más hidrófilo, dado que el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno es preferentemente soluble en agua. Más preferentemente, con el grupo oxietileno suponiendo al menos el 50 por ciento en moles, aún más preferentemente al menos el 90 por ciento en moles. Entre estos, se prefiere (poli)etilenglicol o (poli)etilen(poli)propilenglicol, en particular (poli)etilenglicol. Además, el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno puede
15 usarse individualmente o dos o más de ellos pueden usarse en combinación.

El peso molecular promedio en peso del (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno anterior es preferentemente no inferior a 100 según lo determinado mediante GPC sobre la base de equivalentes de polietilenglicol. Más preferentemente, el peso molecular es no inferior a 500, aún más preferentemente no inferior a 1000. Por otro lado, el peso molecular es preferentemente no superior a 200000. Más preferentemente, el peso
20 molecular es no superior a 100000, aún más preferentemente no superior a 50000. El intervalo del peso molecular es preferentemente de 100 a 200000, más preferentemente de 500 a 100000, aún más preferentemente de 1000 a 50000.

En el método para producir el aditivo para cemento de la presente invención, el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) mencionado anteriormente que no tiene ningún grupo alqueno puede añadirse después de la producción del copolímero (A) mencionado anteriormente, sin embargo, en el momento de producir el copolímero (A), puede
25 llevarse a cabo la copolimerización de una composición, como materia prima, que contiene el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno además de los constituyentes monoméricos que contienen el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) mencionado anteriormente y el monómero de ácido maleico (b) mencionado anteriormente como constituyentes esenciales. Por consiguiente, puede prepararse el aditivo para cemento que comprende el copolímero (A) y el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno. Por lo tanto, el método de producción para el aditivo para cemento mediante copolimerización de una
30 composición, como materia prima, que contiene un (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno además de los constituyentes monoméricos que contienen un monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) y un monómero de ácido maleico (b) también es un modo preferido en la puesta en práctica de la presente invención.
35

El monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) usado en la presente invención puede producirse, por ejemplo, haciendo que de 1 a 500 moles de al menos un óxido de alqueno se añadan a un alcohol insaturado tal como alcohol alílico o alcohol metálico. En la reacción de adición, cuando un compuesto que contiene un hidrógeno activo tal como un alcohol saturado diferente del alcohol insaturado mencionado anteriormente (por ejemplo, metanol o etanol) o agua existe en el sistema de reacción, una composición que contiene un (poli)alquilenglicol como subproducto, puede obtenerse usando el hidrógeno activo anterior como material de partida, además del monómero producto principal (a). En la presente invención, sin requerir la retirada de un (poli)alquilenglicol producido como subproducto en el momento de la producción del monómero (a) mencionado anteriormente, la reacción de copolimerización de una composición que contiene el (poli)alquilenglicol como subproducto además del monómero (a), un producto principal, puede llevarse a cabo para producir el copolímero (A). Por consiguiente, el aditivo para cemento que comprende el copolímero (A) mencionado anteriormente y el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno puede obtenerse fácilmente. Por lo tanto, la composición mencionada anteriormente que contiene un (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno además de los constituyentes monoméricos que contienen un monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) y un monómero de ácido maleico (b) es preferentemente una composición que contiene un (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno producido como subproducto en el momento de la producción del monómero (a).
40
45
50

Cuando el (poli)alquilenglicol mencionado anteriormente como subproducto en el proceso de producción del monómero (a) es un (poli)alquilenglicol que contiene átomos de hidrógeno en ambos extremos, por ejemplo, (poli)etilenglicol o (poli)etilen(poli)propilenglicol, el peso molecular del (poli)alquilenglicol obtenido usando agua que contiene dos hidrógenos activos como material de partida es mayor que el del monómero (a) obtenido usando un alcohol insaturado que contiene un hidrógeno activo como material de partida. En este caso, el peso molecular del (poli)alquilenglicol está al mismo nivel o al doble que el del monómero (a). Además, después de la producción del copolímero (A), además, el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno puede añadirse y un (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno a añadir puede ser igual o diferente del (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno contenido como subproducto.
55
60

En el momento de producir el copolímero (A), como materia prima, una composición que contiene un agente antiespumante (desespumante) de oxialquileno además del monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) mencionado anteriormente, el monómero de ácido maleico (b) mencionado anteriormente, y el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno puede someterse a la reacción de copolimerización para preparar un aditivo para cemento que comprende el copolímero (A), el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno, y el agente desespumante de oxialquileno. Si se mezcla con el copolímero (A), un agente desespumante de oxialquileno con una elevada hidrofobia es fácil de aislar y de este modo hace a la propiedad de almacenamiento inestable. Sin embargo, tal como se ha descrito anteriormente, un aditivo para cemento con excelente estabilidad en almacenamiento puede obtenerse copolimerizando una composición, como materia prima, mezclada previamente con el agente desespumante de oxialquileno.

Son adecuados como el agente antiespumante de oxialquileno (agente antiespumante de tipo oxialquileno) polioxialquileno tal como aducto de (poli)oxietileno(poli)oxipropileno; éter alquílico de polioxialquileno tal como éter heptílico de dietilenglicol, éter oleílico de polioxietileno, éter butílico de polioxipropileno, éter 2-etilhexílico de polioxietileno, y aducto de alcohol superior (C₁₂-C₁₄)-oxietileno, y aducto de alcohol superior (C₁₂-C₁₄)-oxietileno; éter (aril)alquílico de polioxialquileno tal como éter fenílico de polioxipropileno y éter nonilfenílico de polioxietileno; éter acetilénico producido mediante polimerización de adición de un óxido de alqueno sobre un alcohol acetilénico tal como 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol, 2,5-dimetil-3-hexino-2,5-diol o 3-metil-1-butin-3-ol; éster de ácido graso de (poli)oxialquileno tal como oleato de dietilenglicol, laurato de dietilenglicol y diestearato de etilenglicol; éster de ácido graso de (poli)oxialquilenosorbítan tal como monolaurato de polioxietilensorbítan y trioleato de polioxietilensorbítan; sal de éster sulfato de éter alquil(arílico) de (poli)oxialquileno tal como sal sódica de sulfato de éter metílico de polioxipropileno y sal sódica de sulfato de éter dodecilfenílico de polioxietileno; éster de alquilfosfato de (poli)oxialquileno tal como estearilfosfato de polioxietileno; (poli)oxialquilenalquilamina tal como polioxipropileno, polioxietileno, laurilamina (que es un aducto de 1 a 20 moles de un óxido u óxidos de propileno y de 1 a 20 moles de un óxido u óxidos de etileno, etc.) y amina derivada de ácido graso de sebo de buey endurecido, que es un aducto de un óxido u óxidos de alqueno (que es un aducto de 1 a 20 moles de un óxido u óxidos de propileno y de 1 a 20 moles de un óxido u óxidos de etileno, etc.); polioxialquilenamida, etc. El agente antiespumante de oxialquileno anterior puede usarse individualmente o dos o más de ellos pueden usarse en combinación.

En la composición mencionada anteriormente mezclada con el agente antiespumante de oxialquileno, la relación de mezclado del agente antiespumante de oxialquileno es preferentemente del 0,01 al 10% en masa con respecto a la masa total de monómeros completos usados para la reacción de copolimerización. Más preferentemente es del 0,05 al 5% en masa.

En la composición mencionada anteriormente que comprende el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) y el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno usada para la reacción de copolimerización, la proporción del (poli)alquilenglicol (B) es preferentemente no superior al 50% en masa con respecto al 100% en masa del monómero (a). Cuando la proporción supera el 50% en masa, la concentración del monómero puede disminuir durante la reacción de polimerización, por lo tanto el peso molecular del copolímero (A) puede disminuir de forma desfavorable. Más preferentemente, es no superior al 40% en masa, aún más preferentemente no superior al 30% en masa, de forma particularmente preferente no superior al 20% en masa. Por otro lado, la proporción es preferentemente no inferior al 0,5% en masa. Para ser inferior al 0,5% en masa, la proporción del (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno obtenido como subproducto en el proceso de producción del monómero (a) debe disminuir, para reducirla, es necesario un largo periodo para realizar el proceso de deshidratación para retirar una impureza que comprende un hidrógeno activo tal como agua existente en diversos materiales usados para la reacción de adición de un óxido de alqueno tal como un alcohol insaturado, en la cara de la pared del aparato de reacción o en la fase gaseosa, desde el sistema de reacción y además, o se requiere el proceso de purificación para retirar (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno una vez completada la reacción de adición de un óxido de alqueno, por lo tanto la productividad del monómero (a) puede disminuir. Por lo tanto, la proporción es más preferentemente no inferior al 1% en masa, aún más preferentemente no inferior al 2% en masa, de forma particularmente preferente no inferior al 2,5% en masa. Los intervalos preferibles de la proporción es del 0,5 al 50% en masa, más preferentemente del 1 al 40% en masa, aún más preferentemente del 2 al 30% en masa, de forma particularmente preferente del 2,5 al 20% en masa.

En el método para producir el aditivo para cemento de la presente invención, como el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) mencionado anteriormente, éste puede añadirse después de la producción del copolímero (A). Sin embargo, es preferible emplear un método en el que la reacción de polimerización se detiene en el momento en el que el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) aún queda en una cantidad del 1 al 100% en masa con respecto al 100% en masa del copolímero (A) en el momento de la producción del copolímero (A). Por consiguiente, puede prepararse una composición de aditivo para cemento que contiene, además del copolímero (A), el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) a del 1 al 100% en masa con respecto al copolímero (A). Cuando la relación del monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) restante es inferior al 1% en masa, la docilidad de una composición de hormigón probablemente se vuelva insuficiente. Cuando ésta supera el 100% en masa, la capacidad de dispersión para cemento probablemente se deteriore. Es más preferible que la reacción de polimerización se detenga en el momento en el que el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) aún queda en una cantidad del 2% o más en masa con respecto al copolímero (A), aún más

preferentemente queda el 3% o más en masa, de forma particularmente preferente queda el 4% o más en masa, de la forma más preferente queda el 5% o más en masa. Por otro lado, más preferentemente queda el 90% o menos en masa, aún más preferentemente queda el 80% o menos en masa, de forma particularmente preferente queda el 70% o menos en masa, de la forma más preferente queda el 50% o menos en masa. Además, en cuanto al intervalo de cantidad restante del monómero, es preferible parar en el momento en el que el monómero (a) aún queda en una cantidad del 2 al 100% en masa, más preferentemente queda del 3 al 90% en masa, aún más preferentemente queda del 4 al 80% en masa, de forma particularmente preferente queda del 5 al 70% en masa, de la forma más preferente queda del 5 al 50% en masa.

Además, después de la producción del copolímero (A), el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) puede añadirse adicionalmente. El monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) añadido y el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) usado como constituyente monomérico para la reacción de copolimerización pueden ser iguales o diferentes.

El método preferido para producir la mezcla de cemento de la presente invención comprende llevar a cabo la reacción de copolimerización usando una composición que comprende un (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno como material de partida, además de la composición monomérica que comprende un monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) y un monómero de ácido maleico (b), y detener la reacción de polimerización en el momento en el que el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) aún queda en una cantidad del 1 al 100% en masa con respecto al 100% en masa del copolímero (A). De esta manera, puede obtenerse la composición que comprende tres componentes que son el copolímero (A), el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a), y el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno, y se acepta la necesidad, añadiendo adicionalmente el aditivo, que se mencionará más adelante en este documento, el aditivo para cemento de la presente invención puede obtenerse fácilmente.

El aditivo para cemento de la presente invención comprende además al menos un aditivo seleccionado entre el grupo constituido por (C1) un acelerante del fraguado, (C2) al menos un compuesto seleccionado entre ácido oxicarboxílico, su sal, un sacárido y un alcohol de azúcar, y (C3) un dispersante de tipo ácido sulfónico que contiene un grupo ácido sulfónico en la molécula.

Con respecto a los aditivos mencionados anteriormente, el acelerante del fraguado (C1) tiene funciones de fomentar suficientemente la función del copolímero (A) para mejorar la capacidad de dispersión de una composición de cemento y, también, acelerar el endurecimiento de la composición de cemento a una baja temperatura cuando la composición de cemento está aplicada y endurecida. En la presente invención, en base a los efectos sinérgicos de cuatro componentes; el copolímero (A), el monómero (a), el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno, y el acelerante del fraguado (C1), la adición del acelerante del fraguado (C1) da un aditivo para cemento que muestra elevada capacidad de dispersión y capacidad de prevención de la pérdida de asentamiento incluso en un intervalo de alta relación de reducción de agua y, también, muestra capacidad de disminución de la viscosidad, acortando adicionalmente el tiempo de endurecimiento a una baja temperatura.

Son adecuados como el acelerante del fraguado (C1), como compuesto inorgánico, cloruro tal como cloruro cálcico, cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro de magnesio y cloruro de hierro; nitrito tal como nitrito cálcico, nitrito sódico y nitrito potásico; nitrato tal como nitrato cálcico, nitrato sódico y nitrato potásico; sulfato tal como sulfato cálcico, sulfato sódico y sulfato potásico; sal de tiosulfato tal como tiosulfato cálcico, tiosulfato sódico y tiosulfato potásico; isotiocianato tal como isotiocianato sódico; álcali tal como hidróxido sódico e hidróxido potásico; carbonato tal como carbonato cálcico, carbonato sódico y carbonato potásico; haluro cálcico tal como bromuro cálcico y yoduro cálcico, etc. Por otro lado, son adecuados, como compuesto orgánico, amina tal como dietanolamina y trietanolamina; sal de calcio de ácido orgánico tal como formiato cálcico y acetato cálcico, etc. Entre estos, se usa preferentemente una sal de calcio, que puede disolverse fácilmente en agua, tal como cloruro cálcico, nitrito cálcico, nitrato cálcico, tiosulfato cálcico, bromuro cálcico, yoduro cálcico, formiato cálcico y acetato cálcico. Más preferentemente, es cloruro cálcico o nitrito cálcico como compuesto inorgánico, y formiato cálcico como compuesto orgánico.

Respecto a cloruro tal como cloruro cálcico o similares, dado que el ión cloruro produce la corrosión de las barras de refuerzo del hormigón, es preferible usarlos para el caso en el que se usa una composición de cemento para hormigón sin barras de refuerzo u hormigón armado con fibras de carbono y fibras de vidrio excepto el hormigón armado con barras. Mientras tanto, la sal de calcio fácilmente soluble en agua mencionada anteriormente tal como nitrito cálcico, nitrato cálcico, formiato cálcico y similares además de cloruro cálcico no están particularmente limitadas y son utilizables ampliamente para aplicaciones opcionales. En particular, el nitrato cálcico se usa preferentemente para hormigón con barras de refuerzo dado que tiene un efecto de prevención de la corrosión, y son posibles combinaciones de dos o más especies de acelerantes del fraguado que contienen nitrato cálcico como constituyente esencial, por ejemplo, combinación de nitrito cálcico y cloruro cálcico, combinación de nitrato cálcico y tiocianato sódico y similares.

La relación del copolímero (A) mencionado anteriormente y el acelerante del fraguado (C1), es decir, la relación en masa (% en masa) del acelerante del fraguado (C1) con respecto al copolímero (A) en base a la materia sólida (componentes no volátiles) está apropiadamente en un intervalo del 1 al 10000% en masa. Cuando ésta es inferior al 1% en masa, puede volverse imposible llevar a cabo de forma eficiente el endurecimiento de la composición de

cemento a una baja temperatura. Cuando ésta supera el 10000% en masa, durante el esparcimiento de la composición de cemento, la capacidad de dispersión probablemente no se mantiene suficiente. Ésta es preferentemente del 30 al 5000% en masa y más preferentemente del 100 al 1000% en masa.

5 En la presente invención, la composición de cemento que comprende el aditivo para cemento que contiene el acelerante del fraguado (C1) mencionado anteriormente, cemento, y agua se realiza preferentemente al comenzar la construcción y se endurece en unas condiciones de temperatura de 30°C o menos. Es decir, la temperatura de endurecimiento de la composición de cemento es preferentemente de 30°C o menos. Por consiguiente, en el caso de usar el aditivo para cemento que comprende tres componentes que son el copolímero (A), el monómero (a), y el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueniilo, el aditivo para cemento puede mostrar
10 suficientemente las funciones de acortar el tiempo de endurecimiento y, de este modo, aplicar de forma eficiente y fácil y el trabajo de endurecimiento de la composición de cemento mientras se mantiene estable la fluidez de la composición de cemento. Por lo tanto, el método para producir un producto endurecido de cemento, que comprende: la ejecución de una composición de cemento que comprende el aditivo para cemento que contiene el acelerante del fraguado (C1), cemento y agua; y el endurecimiento de la composición de cemento en unas condiciones de
15 temperatura de 30°C o menos es también uno de la presente invención.

En el método para producir el producto endurecido de cemento, en el caso en el que la fluidez de la composición de cemento se mejora usando el aditivo para cemento, si un acelerante o similar se usa en combinación dado que requiere un largo periodo para endurecer la composición de cemento a una temperatura de endurecimiento de 30°C o menos, la reacción de hidratación del cemento y el agua se acelera en la ejecución de la composición de cemento y, junto con la formación parcial del producto endurecido de cemento, el aditivo para cemento o similar se toma en el
20 producto endurecido de cemento y, por consiguiente, el aditivo para cemento no puede fomentar suficientemente la función de éste para dar como resultado una fluidez insuficiente de la composición de cemento. En la presente invención, incluso si la temperatura de endurecimiento es de 30°C o menos, tres componentes que son el copolímero (A), el monómero (a), y el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueniilo se usan para mejorar la fluidez de la composición de cemento y, además, se usa el acelerante del fraguado (C1) capaz de acelerar el curado de la composición de cemento, de modo que se hace posible mostrar suficientemente la función del acelerante del fraguado (C1) en el trabajo de endurecimiento de la composición de cemento así como fomentar los efectos de estos tres componentes en la ejecución de la composición de cemento.

Es decir, en la presente invención, los tres componentes que son el copolímero (A), el monómero (a), y el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueniilo se usan en combinación con el agente acelerante del fraguado (C1), de modo que se hace posible llevar a cabo de forma eficiente y fácil el trabajo de producir el producto endurecido de cemento en un tiempo de endurecimiento acortado mientras los efectos de estos tres componentes se mantienen altos y para fomentar más suficientemente las propiedades del producto endurecido de cemento. Cuando la temperatura de endurecimiento supera los 30°C, el endurecimiento de la composición de
35 cemento puede promoverse suficientemente sin usar el acelerante del fraguado (C1); por lo tanto, el acelerante del fraguado (C1) muestra suficientemente la función cuando la temperatura de endurecimiento es de 30°C o menos. En el método mencionado anteriormente para producir el producto endurecido de cemento, para fomentar suficientemente la función, el estado de temperatura puede ser de 30°C o menos durante parte o todo el periodo del endurecimiento de la composición de cemento.

40 Una realización preferible del método mencionado anteriormente para producir el producto endurecido de cemento es la aplicación del método para realizar la ejecución y el trabajo de endurecimiento en invierno y, por ejemplo, el método se aplica en el caso en el que la temperatura de endurecimiento es de 25°C o menos. La temperatura de endurecimiento es todavía más preferentemente de 20°C o menos, y de forma particularmente preferente de 15°C o menos. Por el contrario, es necesario establecer el intervalo de temperatura en el que la composición de cemento no se congela, en el momento de endurecer la composición de cemento. Por lo tanto, la temperatura de endurecimiento es preferentemente de 0°C o más.

En la presente invención, la ejecución significa el proceso después de la producción de la composición de cemento y antes del endurecimiento de la composición de cemento en trabajo sobre el terreno. Por ejemplo, el proceso incluye etapas de transporte de la composición de cemento mediante un vehículo agitador (un vehículo mezclador de hormigón premezclado), transferir la composición mediante un bomba o similar, y verter la composición en un marco conformador o similar. La temperatura de endurecimiento significa la temperatura ambiente en el momento de endurecer la composición de cemento; la temperatura de ejecución significa la temperatura en el momento de ejecutar la composición de cemento.

55 Con respecto a los aditivos mencionados anteriormente, al menos un compuesto (C2) seleccionado entre ácido oxicarboxílico, su sal, un sacárido y un alcohol de azúcar tiene una función de retardar el endurecimiento de la composición de cemento en el momento de la ejecución de la composición de cemento para prevenir suficientemente la disminución de la fluidez de la composición de cemento que es causada debido a la incorporación del copolímero (A), que se usa para mejorar la fluidez de la composición de cemento, en el producto endurecido de cemento y la consecuente inhibición de la función del copolímero (A) junto con la promoción de la reacción de hidratación del cemento y agua y la formación parcial del producto endurecido de cemento. En la presente invención, la adición de dicho compuesto (C2) hace posible proporcionar la elevada capacidad de dispersión y la capacidad de
60

disminución de la viscosidad incluso en una región de alta relación de reducción de agua, para obtener el producto endurecido de cemento con alta resistencia y excelente durabilidad, y prevenir la disminución de la fluidez en el momento de una alta temperatura sobre la base de los efectos sinérgicos de cuatro componentes que son el copolímero (A), el monómero (a), el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno, y el compuesto (C2).

En el aditivo mencionado anteriormente, el compuesto (C2) es al menos un compuesto seleccionado entre ácido oxicarboxílico, su sal, un sacárido y un alcohol de azúcar. Son adecuados como el ácido oxicarboxílico y su sal, por ejemplo, ácido glucónico, ácido glucoheptónico, ácido arabónico, ácido málico, ácido cítrico, y una sal inorgánica u orgánica de los mismos tal como una sal de sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio y trietanolamónio, etc. Son adecuados como el sacárido, por ejemplo, monosacárido tal como glucosa, fructosa, galactosa, sacarosa, xilosa, apiosa, ribosa y azúcar invertida, oligosacárido tal como disacárido y trisacárido, oligosacárido tal como dextrina, polisacárido tal como dextrano, y otros sacáridos tales como melazas que los contienen. Son adecuados como el alcohol de azúcar, por ejemplo, sorbitol, etc. Entre estos, el ácido oxicarboxílico o su sal se usa preferentemente como el compuesto (C2) anterior, más preferentemente ácido glucónico o su sal. El compuesto (C2) puede usarse individualmente o dos o más de ellos pueden usarse en combinación.

La relación del copolímero (A) mencionado anteriormente y al menos un compuesto (C2) seleccionado entre ácido oxicarboxílico, su sal, un sacárido y un alcohol de azúcar, es decir, la relación en masa (% en masa) del compuesto (C2) con respecto al copolímero (A) en base a la materia sólida (componentes no volátiles) está apropiadamente en un intervalo del 0,1 al 1000% en masa. Cuando ésta es inferior al 0,1% en masa, durante la ejecución de la composición de cemento, la capacidad de dispersión probablemente no se mantenga a un nivel suficiente. Cuando ésta supera el 1000% en masa, probablemente se vuelva imposible llevar a cabo de forma eficiente el endurecimiento de la composición de cemento. Ésta es preferentemente del 1 al 400% en masa y más preferentemente del 3 al 400% en masa.

En la presente invención, la composición de cemento que comprende el aditivo para cemento que contiene el compuesto (C2) mencionado anteriormente, cemento, y agua se somete preferentemente a la ejecución a una temperatura de 20°C o más. Por consiguiente, la disminución de la fluidez de la composición de cemento puede impedirse y la ejecución de la composición de cemento puede llevarse a cabo de forma eficiente y fácil en el caso en el que se usa el aditivo para cemento que comprende tres componentes que son el copolímero (A), el monómero (a), y el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno. Por lo tanto, el método para ejecutar una composición de cemento que comprende: ejecutar la composición de cemento que comprende el aditivo para cemento que contiene al menos un compuesto (C2) seleccionado entre ácido oxicarboxílico, su sal, un sacárido y un alcohol de azúcar, cemento y agua en unas condiciones de temperatura de 20°C o más también es uno de la presente invención.

En la ejecución de la composición de cemento mencionada anteriormente, en el caso de uso del aditivo para cemento que comprende tres componentes que son el copolímero (A), el monómero (a), y el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno, dado que la fluidez de la composición de cemento es excelente, el trabajo usando la composición de cemento puede llevarse a cabo de forma eficiente y fácil. Cuando la temperatura de ejecución se vuelve alta, las funciones de estos tres componentes pueden deteriorarse. En la presente invención, se usan estos tres componentes del copolímero (A), el monómero (a), y el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno y, además, se usa al menos un compuesto (C2) seleccionado entre ácido oxicarboxílico, su sal, un sacárido y un alcohol de azúcar, de modo que incluso si la temperatura de ejecución es de 20°C o más, se impide que las funciones de los tres componentes se deterioren y, por consiguiente, la ejecución de la composición de cemento puede llevarse a cabo de forma eficiente y fácil.

Una realización preferible del método mencionado anteriormente para la ejecución de la composición de cemento mencionada anteriormente es la aplicación del método para realizar la ejecución en verano y, por ejemplo, el método se aplica en el caso en el que la temperatura de ejecución es de 25°C o más. La temperatura de ejecución es todavía más preferentemente de 30°C o más. Por el contrario, es necesario establecer el intervalo de temperatura en el que el agua en la composición de cemento no llega a ebullición, en el momento de ejecutar la composición de cemento. Por lo tanto, la temperatura de ejecución es preferentemente de 100°C o menos, más preferentemente de 80°C o menos.

En el aditivo, el dispersante de tipo ácido sulfónico (C3) que contiene un grupo ácido sulfónico en la molécula es el dispersante que muestra capacidad de dispersión para cemento debido a la repulsión electrostática inducida principalmente por el grupo ácido sulfónico. En la presente invención, la adición de dicho dispersante de tipo ácido sulfónico (C3) hace posible retener la elevada capacidad de dispersión incluso en entornos de alta temperatura, para proporcionar capacidad de dispersión estable independientemente del Número de lote del cemento, y además suprimir la segregación de los materiales tales como agua, grava o similares incluso en hormigón mal mezclado y por consiguiente mejorar la docilidad en base a los efectos sinérgicos de cuatro componentes que son el copolímero (A), el monómero (a), el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno, y el dispersante de tipo ácido sulfónico (C3) que tiene un grupo ácido sulfónico en la molécula.

5 Pueden usarse diversos dispersantes de tipo ácido sulfónico convencionales como dispersante de tipo ácido sulfónico (C3), pero se prefiere un compuesto que contiene un grupo aromático en la molécula. Son adecuados, por ejemplo, pueden mencionarse sal del ácido (poli)alquilarilsulfónico tal como condensado de ácido naftalenosulfónico-formaldehído, condensado de ácido metilnaftalenosulfónico-formaldehído, y condensado de ácido antracenosulfónico-formaldehído; sal de ácido sulfónico de resina de melamina-formalina tal como condensado de ácido melaminosulfónico-formaldehído; sal de ácido aminosulfónico aromático tal como condensado de ácido aminoarilsulfónico-fenol-formaldehído; sales de ácido ligninsulfónico tales como sal de ácido ligninsulfónico y sal de ácido ligninsulfónico modificado; sal de ácido poliestirenosulfónico, y un dispersante de tipo ácido sulfónico similar. Son adecuados como sulfonatos de los mismos sulfonato de metal alcalino, sulfonato de metal alcalinotérreo, sal de amonio, y sal de amonio orgánico, etc. En el caso del uso de un hormigón cuya relación de agua/cemento en el hormigón es de nivel medio a alto (la relación de agua/cemento es del 0,4 al 0,7% en masa), o un hormigón malo con la cantidad unitaria de cemento de 300 kg/m³ o menos (preferentemente de 200 a 300 kg/m³, más preferentemente de 250 a 300 kg/m³), se usa preferentemente dispersante de sal de ácido ligninsulfónico. Por otro lado, en el caso del uso de un hormigón cuya relación de agua/cemento en el hormigón está en un nivel de medio a bajo (la relación de agua/cemento es del 0,15 al 0,6% en masa), requerido para tener una mayor capacidad de dispersión, se usan preferentemente el dispersante tal como dispersante de sal del ácido (poli)alquilarilsulfónico, dispersante de sal de ácido sulfónico de resina de melamina-formalina, sal de ácido aminosulfónico aromático o dispersante de sal de ácido poliestirenosulfónico.

20 La relación del copolímero (A) y el dispersante de tipo ácido sulfónico (C3) que contiene un grupo ácido sulfónico en la molécula, concretamente la proporción en masa (% en masa) del dispersante de tipo ácido sulfónico (C3) que contiene un grupo ácido sulfónico en la molécula con respecto al copolímero (A) calculada en base al contenido sólido (componente no volátil), es adecuadamente del 1 al 10000% en masa. Cuando ésta es inferior al 1% en masa, no se puede mostrar una capacidad de dispersión estabilizada, por el contrario, cuando ésta es superior al 10000% en masa, la capacidad de retención de la dispersión puede ser insuficiente. La proporción en masa varía dependiendo del equilibrio de rendimiento entre el copolímero (A) y el dispersante de tipo ácido sulfónico (C3) que contiene un grupo ácido sulfónico en la molécula usado en combinación, sin embargo, preferentemente del 5 al 2000% en masa, más preferentemente del 10 al 1000% en masa, aún más preferentemente del 25 al 400% en masa.

30 En cuanto al aditivo para cemento que contiene el dispersante de tipo ácido sulfónico (C3) anterior, es preferible que un compuesto de ácido oxicarboxílico (D) esté contenido también. Por lo tanto, el aditivo para cemento puede demostrar una capacidad de retención de la dispersión más excelente incluso si está sometido a alta temperatura.

35 Son adecuados como el compuesto de ácido oxicarboxílico preferentemente ácido oxicarboxílico o su sal que contiene de 4 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, ácido oxicarboxílico o su sal en el compuesto (C2) anterior tal como se ha mencionado anteriormente. Entre estos, se usan preferentemente ácido glucónico o su sal. En particular, cuando se usa el hormigón con mezcla mala, se usan preferentemente dispersante de sal de ácido ligninsulfónico como dispersante de tipo ácido sulfónico (C3), y ácido glucónico o su sal como compuesto de ácido oxicarboxílico (D).

40 La relación del copolímero (A) y el compuesto de ácido oxicarboxílico (D), concretamente (el copolímero (A)/el compuesto de ácido oxicarboxílico (D)) (% en masa) en base al contenido sólido, es preferentemente 1 a 99/99 a 1, más preferentemente 5 a 95/95 a 5, aún más preferentemente 10 a 90/90 a 10, de forma particularmente preferente 20 a 80/80 a 20. Además, la relación del copolímero (A), el dispersante de tipo ácido sulfónico (C3), y el compuesto de ácido oxicarboxílico (D), concretamente (el copolímero (A)/el dispersante de tipo ácido sulfónico (C3)/el compuesto de ácido oxicarboxílico (D)) (% en masa) en base al contenido sólido, es preferentemente 1 a 98/1 a 98/1 a 98, más preferentemente 5 a 90/5 a 90/5 a 90, aún más preferentemente 10 a 90/5 a 85/5 a 85, de forma particularmente preferente 20 a 80/10 a 70/10 a 70.

50 El aditivo para cemento de la presente invención comprende, como constituyentes esenciales, tres componentes que son el copolímero (A), el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) y el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alquenoilo, si fuera necesario comprende además al menos un aditivo seleccionado entre el grupo constituido por (C1), (C2) y (C3). El aditivo para cemento puede usarse, en forma de una solución acuosa, o en forma de un polvo preparado neutralizando con el hidróxido de un metal divalente tal como calcio o magnesio para dar una sal de metal polivalente, seguido por secado, o siendo transportado en un polvo inorgánico tal como un polvo silíceo fino, seguido por secado, o secando y solidificándolo en un estado similar a una película fina sobre un soporte usando un aparato de secado de tipo tambor, un aparato de secado de tipo disco o un aparato de secado de tipo cinta y a continuación machacando el producto seco resultante. Además, cuando el aditivo mencionado anteriormente está en forma de un polvo, el aditivo para cemento puede usarse mezclando los aditivos, después la composición que comprende los tres constituyentes del copolímero (A), el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) y el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alquenoilo se pulveriza mediante el método mencionado anteriormente.

60 En el caso de añadir el aditivo para cemento de la presente invención a la composición de cemento, puede añadirse el aditivo para cemento preparado mezclando previamente los tres componentes que son el copolímero (A), el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a), y el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene

- ningún grupo alquénico, así como los aditivos mencionados anteriormente si fuera necesario, o los componentes respectivos pueden añadirse por separado. Por ejemplo, en el caso en el que la distancia de transporte desde un sitio en el que la composición de cemento se mezcla hasta un campo de ejecución es larga y el transporte requiere un largo periodo, si los tres componentes mencionados anteriormente se mezclan previamente con la composición de cemento y el acelerante del fraguado (C1) se añade inmediatamente antes de la ejecución, el tiempo desde la ejecución hasta el endurecimiento puede ajustarse para ser constante incluso si el tiempo de transporte es prolongado debido a un atasco de tráfico o similar. Además, desde un punto de vista de la estabilidad del aditivo para cemento con el paso del tiempo, en el momento de producir la composición de cemento, es preferible añadir los tres componentes mencionados anteriormente o cuatro componentes incluyendo además el compuesto de ácido oxicarboxílico (D) por separado del dispersante de tipo ácido sulfónico (C3) que contiene un grupo ácido sulfónico en la molécula. También es posible mezclar previamente los tres componentes mencionados anteriormente o al menos cuatro componentes que incluyen además los aditivos mencionados anteriormente con una composición de cemento que contiene, tal como mortero seco que no contiene agua y usar la composición como producto premezclado para enyesado, acabado de suelos, lechada y similares.
- El aditivo para cemento de la presente invención puede usarse en diversos materiales hidráulicos, concretamente en una composición de cemento tal como cemento y yeso, etc., o el otro material hidráulico. Los ejemplos preferidos de la composición hidráulica que comprende un material hidráulico, agua y el aditivo para cemento de la presente invención, si fuera necesario junto con un agregado fino (por ejemplo arena) o un agregado grueso (por ejemplo piedra machacada), son pasta de cemento, mortero, hormigón y yeso y similares
- Entre las composiciones hidráulicas mencionadas anteriormente, la composición de cemento en la que se usa cemento como el material hidráulico está en su uso más común, y la composición de cemento comprende el aditivo para cemento de la presente invención, cemento y agua. Dicha composición de cemento es también una de la presente invención.
- En la composición de cemento anterior, el cemento no está particularmente limitado. Son adecuados para su uso especies de cemento Portland (ordinario, alta resistencia a corto plazo, ultra-alta resistencia a corto plazo, calor moderado, resistente a sulfatos, y bajo grado alcalino de los mismos), diversas especies de cemento mezcladas (cemento de escoria de alto horno, cemento de sílice, cemento de cenizas volantes), cemento Portland blanco, cemento de alúmina, cemento de endurecimiento ultra rápido (un cemento clinker de endurecimiento ultra rápido, dos cementos clinker de endurecimiento ultra rápido, cemento de fosfato de magnesio), cemento de enlechado, cemento petrolero, cemento de valor calorífico bajo (cemento de escoria de alto horno de poder calorífico bajo, cemento de escoria de alto horno de poder calorífico bajo mezclada con cenizas volantes, cemento rico en belita), cemento de resistencia ultra-alta, material de endurecimiento a base de cemento, y cemento económico (cemento producido usando al menos uno de ceniza de incineración de desechos municipales y ceniza de incineración de lodos de alcantarillado como material). Polvos finos tales como escoria de alto horno, ceniza volante, ceniza de brasas, ceniza de clinker, ceniza de la cáscara, humo de sílice, polvo de sílice y polvo de piedra caliza, y yeso pueden añadirse adicionalmente. Son utilizables como agregado grava, piedra machacada, escoria de alto horno granulada con agua, agregado de hormigón reciclado y, además, agregados resistentes al fuego tales como a base de piedra de sílice, a base de arcilla, a base de circón, ricos en alúmina, a base de carburo de silicio, a base de grafito, a base de cromo, cromo-magnesita, y a base de magnesita.
- En cuanto a la cantidad unitaria de humedad, la cantidad de cemento y la relación de agua/cemento en cada metro cúbico de la composición de cemento anterior, se prefieren la cantidad unitaria de humedad de 100 a 185 kg/m³, la cantidad de cemento tal como se usa de 200 a 800 kg/m³, y la relación de agua/cemento (relación en masa) de 0,1 a 0,7. Más preferentemente, la cantidad unitaria de humedad de 120 a 175 kg/m³, la cantidad de cemento tal como se usa de 250 a 800 kg/m³, y la relación de agua/cemento (relación en masa) de 0,2 a 0,65 se recomiendan para uso amplio en mezclas de malas a ricas. El aditivo para cemento de la presente invención puede usarse en un intervalo de alta relación de reducción de agua, concretamente un intervalo en el que una relación de agua/cemento (en masa) es baja, tal como del 0,15 al 0,5% en masa (preferentemente del 0,15 al 0,4% en masa). Además, éste puede usarse de forma efectiva para un hormigón de alta resistencia con una alta cantidad unitaria de cemento y una baja relación de agua/cemento, y hormigón de resistencia ultra-alta en un intervalo de baja relación de agua/cemento (relación en masa) de 0,3 o inferior, y un hormigón malo con la cantidad unitaria de cemento de 300 kg/m³ o inferior.
- La cantidad de adición del aditivo para cemento de la presente invención en la composición de cemento anterior, cuando se usa en mortero u hormigón, por ejemplo, en el que se usa cemento hidráulico, es preferentemente del 0,01 al 10,0% en masa en base a la masa de cemento calculada en base al contenido sólido. Por consiguiente, se perciben diversos efectos favorables, tales como reducción de la cantidad unitaria de humedad, aumento de la resistencia y mejora de la durabilidad. Cuando la cantidad de adición anterior es inferior al 0,01%, las características de rendimiento pueden no volverse suficientes. A la inversa, cuando ésta supera el 10,0%, los efectos alcanzarán sustancialmente el máximo y esto puede ser desfavorable desde el punto de vista económico. El intervalo del nivel de adición es más preferentemente del 0,02 al 5,0% en masa, aún más preferentemente del 0,05 al 3,0% en masa, de forma particularmente preferente del 0,1 al 2,0% en masa.
- Dado que la composición de cemento mencionada anteriormente es excelente en el transporte mediante una bomba y está provista de una docilidad marcadamente mejorada para su ejecución, y tiene alta fluidez, es efectiva en

- hormigón premezclado, hormigón para productos de hormigón secundarios (hormigón prefabricado), hormigón moldeado por centrifugado, hormigón compactado por vibrado, hormigón curado por vapor, hormigón para pulverizar y similares y, además, es efectivo también en especies de mortero y hormigón requeridas para tener alta fluidez, tal como hormigón de fluidez media (hormigón que muestra un valor de asentamiento de 22 a 25 cm), hormigón de alta fluidez (hormigón que muestra un valor de asentamiento no inferior a 25 cm y un valor de flujo de asentamiento de 50 a 70 cm), hormigón de auto-llenado y materiales auto-nivelantes. En particular, el aditivo para cemento que comprende el acelerante del fraguado (C1) es efectivo para acortar el tiempo de endurecimiento, para acelerar la consolidación, y para mejorar la productividad debido al tiempo acortado para retirar el marco conformador, de modo que se usa preferentemente para hormigón para productos de hormigón secundario (hormigón prefabricado).
- La composición de cemento mencionada anteriormente puede contener un dispersante de cemento conocido convencionalmente diferente del dispersante de tipo ácido sulfónico (C3) que contiene un grupo ácido sulfónico en la molécula, y pueden usarse dos o más dispersantes de cemento conocidos convencionalmente en combinación. En el caso del uso de dichos dispersantes de cemento conocidos convencionalmente, las relaciones de mezclado en masa del aditivo para cemento de la presente invención y los dispersantes de cemento conocidos pueden establecerse apropiadamente dependiendo de las especies, el mezclado de los dispersantes y las condiciones de ejecución. Por ejemplo, ésta es preferentemente 1 a 99/99 a 1 en masa (% en masa) en base a la materia sólida. Más preferida es de 5 a 95/95 a 5, aún más preferida es 10 a 90/90 a 10. En cuanto a los dispersantes de cemento conocidos convencionalmente mencionados anteriormente usados en combinaciones, los siguientes son adecuados.
- Diversos dispersantes de tipo ácido policarboxílico que contienen un grupo (poli)oxialquileno y un grupo carboxilo tal como copolímero de un monómero de mono(met)acrilato de polialquilenglicol, un monómero de ácido (met)acrílico y un monómero copolimerizable con estos monómeros, tal como se describe en la publicación Kokoku de solicitud de patente japonesa Sho-59-18338 y la publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Hei-07-223852; copolímero de un monómero de éter de polialquilenglicol insaturado que contiene un grupo alqueno que contiene 5 átomos de carbono, un monómero de ácido maleico o un monómero de ácido (met)acrílico, y un monómero copolimerizable con estos monómeros, tal como se describe en la publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Hei-10-236858 y la publicación Kokai de solicitud de patente japonesa 2001-220417; polímero de injerto hidrófilo obtenido mediante polimerización de injerto de un monómero carboxílico insaturado a compuesto de poliéter, tal como se describe en la publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Hei-07-53645, la publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Hei-08-208769, y la publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Hei-08-208770.
- En la presente invención, en el caso del uso de un dispersante de tipo ácido policarboxílico que contiene un grupo (poli)oxialquileno y un grupo carboxilo en la molécula, el polímero diferente del copolímero (A) del aditivo para cemento de la presente invención se usa en combinación para obtener un aditivo para cemento que tiene excelente equilibrio entre la capacidad de dispersión inicial y la capacidad de retención de la dispersión particularmente en un intervalo de alta relación de reducción de agua.
- La composición de cemento puede comprender, además, uno o más de otros aditivos (ingredientes) de cemento tal como se enumeran a continuación de (1) a (20):
- (1) Sustancia polimérica soluble en agua: polímero de ácido carboxílico insaturado tal como ácido poliacrílico (sal de sodio), ácido polimetacrílico (sal de sodio), ácido polimaleico (sal de sodio), y sal de sodio del copolímero de ácido acrílico-ácido maleico; éter de celulosa no iónico tal como metilcelulosa, etilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa e hidroxipropilcelulosa; derivado de polisacárido derivado de un derivado alquilado o hidroxialquilado de polisacárido, tal como metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa e hidroxipropilcelulosa, mediante sustitución de una parte o todos los átomos de hidrógeno de hidroxilo con un sustituyente hidrófobo que comprende una cadena de hidrocarburo que contiene de 8 a 40 átomos de carbono como estructura parcial y un sustituyente hidrófilo iónico que contiene un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo como estructura parcial; glucano de levadura, goma xantana, β -1,3-glucano (lineal o ramificado, por ejemplo curdlano, paramilo, paquimano, escleroglucano, ramnalano) y polisacáridos similares producidos mediante fermentación microbiana; poliácridamida; alcohol polivinílico; almidón; éster de ácido fosfórico de almidón; alginato sódico; gelatina; copolímero de ácido acrílico que contiene amino y producto de cuaternización derivados de estos.
 - (2) Emulsión polimérica: copolímero de diversos monómeros de vinilo tales como (met)acrilato de alquilo.
 - (3) Retardante del fraguado diferente de al menos un compuesto (C2) seleccionado entre ácido oxicarboxílico, su sal, un sacárido y un alcohol de azúcar: silicofluoruro de magnesio; ácido fosfórico y una sal del mismo, o éster de borato; ácido aminocarboxílico y una sal del mismo; proteína soluble en álcali; ácido húmico; ácido tánico; fenol; alcohol polihídrico tal como glicerol; ácido fosfónico y un derivado del mismo, tal como ácido (aminotri)metilfosfónico, 1-ácido hidroxietiliden-1,1-difosfónico, ácido (etilendiaminotetra)metilfosfónico, ácido (dietilentriaminopenta) metilfosfónico, y sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo de los mismos, etc.
 - (4) Agente de alta resistencia a corto plazo: cemento de alúmina, aluminosilicato cálcico, etc.
 - (5) Agente antiespumante a base de aceite mineral: queroseno, parafina líquida, etc.

- (6) Agente antiespumante a base de grasa o aceite: aceite animal o vegetal, aceite de sésamo, aceite de ricino, aducto de óxido de alquileno derivado de estos, etc.
- (7) Agente antiespumante a base de ácido graso: ácido oleico, ácido esteárico, y aducto de óxido de alquileno derivado de estos, etc.
- 5 (8) Agente antiespumante a base de éster de ácido graso: monorrucinolato de glicerol, derivado de ácido alquenilsuccínico, monolaurato de sorbitol, trioleato de sorbitol, cera natural, etc.
- (9) Agente antiespumante de oxialquileno
- (10) Agente antiespumante de alcohol: alcohol octílico, alcohol hexadecílico, alcohol acetilénico, glicol, etc.
- (11) Agente antiespumante de amida: poliaminas de acrilato, etc.
- 10 (12) Agente antiespumante de éster de fosfato: fosfato de tributilo, octilfosfato sódico, etc.
- (13) Agente antiespumante de sal metálica: estearato de aluminio, oleato cálcico, etc.
- (14) Agente antiespumante de silicona: aceite de dimetilsilicona, pasta de silicona, emulsión de silicona, polisiloxano modificado con un grupo orgánico (organosiloxano tal como dimetilpolisiloxano), aceite de fluorosilicona, etc.
- 15 (15) Agente de incorporación de aire (AE): jabón de resina, ácido graso saturado o insaturado, hidroxistearato sódico, sulfato de laurilo, ABS (alquilbencenosulfonato), LAS (alquilbencenosulfonato lineal), alcanosulfonato, éter (alqui)fenílico de polioxietileno, sulfato de éter alqui(fenílico) de polioxietileno o sal del mismo, fosfato de éter alqui(fenílico) de polioxietileno o sal del mismo, material proteináceo, alquenilsulfosuccinato, α -olefinsulfonato, etc.
- 20 (16) Otro tensioactivo: derivado de óxido de polialquileno derivado de alcohol alifático monohídrico que contiene de 6 a 30 átomos de carbono dentro de la molécula, tal como alcohol octadecílico y alcohol estearílico, alcohol alicíclico monohídrico que contiene de 6 a 30 átomos de carbono dentro de la molécula, tal como alcohol abietílico, mercaptano monofuncional que contiene de 6 a 30 átomos de carbono dentro de la molécula, tal como dodecil mercaptano, alquilfenoles que contienen de 6 a 30 átomos de carbono dentro de la molécula, tal como nonilfenol, amina que contiene de 6 a 30 átomos de carbono dentro de la molécula, tal como dodecilamina, o ácido carboxílico que contiene de 6 a 30 átomos de carbono dentro de la molécula, tal como ácido láurico y ácido esteárico, mediante la adición de no menos de 10 moles de un óxido de alquileno tal como óxido de etileno y/o óxido de propileno; sal de ácido sulfónico de éter alquildifenílico en la que hay dos grupos fenilo que contienen sulfo, que pueden tener opcionalmente un grupo alquilo o alcoxi como sustituyente, enlazados juntos mediante un enlace éter; diversos tensioactivos aniónicos, diversos tensioactivos catiónicos tales como acetato de alquilamina y cloruro de alquiltrimetilamonio; diversos tensioactivos no iónicos; diversas sustancias anfóteras, etc.
- 25 (17) Agente impermeable: (sal de) ácido graso, éster de ácido graso, grasa y aceite, silicona, parafina, asfalto, cera, etc.
- 30 (18) Inhibidor de la corrosión: sal de nitrito, sal de fosfato, óxido de zinc, etc.
- (19) Agente de reducción del agrietamiento: éter de polioxialquilo etc.
- (20) Aditivo expansivo: etringita, derivada de carbón, etc.

40 Como otro aditivo (ingrediente) de cemento convencional, puede mencionarse agente humectante de cemento, agente espesante, agente reductor de la segregación, floculante, agente reductor de la retracción por secado, agente de aumento de la resistencia, agente auto-nivelante, colorante, agente antifúngico y demás. También es posible usar de forma combinada una pluralidad de los aditivos (constituyentes) de cemento mencionados anteriormente.

Las siguientes combinaciones (1) a (4) de constituyentes diferentes de cemento y agua en la composición de cemento mencionada anteriormente pueden mencionarse como realizaciones particularmente preferidas:

- 45 (1) Combinación de <1> un aditivo para cemento de la presente invención y <2> un agente antiespumante de oxialquileno como dos constituyentes esenciales. Son utilizables como el agente antiespumante de oxialquileno polioxialquileno, éter alquílico de polioxialquileno, éter acetilénico de polioxialquileno y alquilamina de polioxialquileno. Entre estos, se prefiere particularmente alquilamina de polioxialquileno. La proporción del agente antiespumante de oxialquileno <2> es preferentemente del 0,01 al 20% en masa con respecto al aditivo para cemento <1>.
- 50 (2) Combinación de <1> un aditivo para cemento de la presente invención y <2> un agente reductor de la

5 segregación del material como dos constituyentes esenciales. Son utilizables como el agente reductor de la segregación del material diversos agentes espesantes tales como éter de celulosa no iónico, y un compuesto que contiene, como estructura parcial, un sustituyente hidrófobo que comprende una cadena de hidrocarburo que contiene de 4 a 30 átomos de carbono y una cadena de polioxialquileno resultante de la adición de 2 a 300 moles, de promedio, de un óxido u óxidos de alquileno que contienen de 2 a 18 átomos de carbono, entre otros. La relación de mezclado, en masa, entre el aditivo para cemento <1> y el agente reductor de la segregación del material <2> es preferentemente de 10/90 a 99,99/0,01, más preferentemente de 50/50 a 99,9/0,1. Una composición de cemento que contiene esta combinación es adecuada para su uso como hormigón de alta fluidez, hormigón de auto-llenado y composición auto-nivelante.

10 (3) Combinación de <1> un aditivo para cemento de la presente invención, <2> un dispersante de tipo ácido policarboxílico que contiene un grupo (poli)oxialquileno y un grupo carboxílico en una molécula (éste es un polímero diferente del copolímero (A) en el aditivo para cemento de la presente invención), y <3> un agente antiespumante de oxialquileno como tres constituyentes esenciales. La relación de mezclado, en masa, entre el aditivo para cemento <1> y el dispersante de tipo ácido policarboxílico <2> es preferentemente de 5/95 a 95/5, más preferentemente de 10/90 a 90/10. La proporción del agente antiespumante de oxialquileno <3> es preferentemente del 0,01 al 20% en masa con respecto a la masa total del aditivo para cemento <1> y el dispersante de tipo ácido policarboxílico <2>.

15 (4) Combinación de <1> un aditivo para cemento de la presente invención, <2> un agente antiespumante de oxialquileno, y <3> un agente de incorporación de aire como tres constituyentes esenciales. Son utilizables como el agente antiespumante de oxialquileno polioxialquileno, éter alquílico de polioxialquileno, éter acetilénico de polioxialquileno y alquilamina de polioxialquileno. Entre estos, se prefiere particularmente alquilamina de polioxialquileno. La proporción del agente antiespumante de oxialquileno <2> es preferentemente del 0,01 al 20% en masa con respecto al aditivo para cemento <1>. La proporción del agente de introducción de aire <3> es preferentemente del 0,001 al 2% en masa con respecto a cemento.

20 Teniendo las constituciones mencionadas anteriormente, el aditivo para cemento de la presente invención muestra elevada capacidad de dispersión y capacidad de prevención de la pérdida de asentamiento particularmente en el intervalo de alta relación de reducción de agua y, también, está provisto de la capacidad de reducir la viscosidad. Además, la composición de cemento que contiene el aditivo para cemento de la presente invención da un hormigón fácil de transportar mediante una bomba y de excelente docilidad, de modo que la docilidad puede mejorarse y los problemas en la ejecución pueden resolverse.

25 Cuando el acelerante del fraguado (C1) se añade adicionalmente a dicho aditivo para cemento de la presente invención, el aditivo para cemento obtenido muestra la elevada capacidad de dispersión y la capacidad de prevención de la pérdida de asentamiento y, también, la capacidad de reducir la viscosidad, y mantiene suficientemente estas propiedades incluso en el intervalo de alta relación de reducción de agua y, además, acorta el tiempo de endurecimiento. Además, de acuerdo con el método para producir un producto endurecido de cemento de la presente invención, la docilidad mejora y los problemas de la aplicación se resuelven y, también, puede obtenerse el producto endurecido de cemento de excelente resistencia y durabilidad. Además, dado que el tiempo de endurecimiento puede acortarse en el momento de baja temperatura mientras que se mantiene la fluidez de la composición de cemento, la composición de cemento tal como una pasta de cemento, un mortero u hormigón puede someterse a la ejecución y endurecerse en unas condiciones de temperatura de 30°C o menos para producir de forma eficiente y fácil el producto endurecido de cemento.

30 Si se añade un retardante del fraguado predeterminado (C2), la elevada capacidad de dispersión y la capacidad de disminución de la viscosidad pueden obtenerse incluso en el intervalo de alta relación de reducción de agua y la disminución de la fluidez puede prevenirse durante un largo periodo incluso a alta temperatura en verano. Si dicho aditivo para cemento se añade para la composición de cemento, la disminución de la fluidez puede prevenirse durante un largo periodo a una alta temperatura en verano y la viscosidad de la composición de cemento puede reducirse. Por consiguiente, la docilidad mejora y los problemas pueden resolverse en las etapas de transporte de la composición de cemento mediante una bomba o similar y llenado de un marco conformador con la composición de cemento y, también, puede obtenerse el producto endurecido de cemento de excelente resistencia y durabilidad.

35 Además, si se añade el dispersante de tipo ácido sulfónico (C3), la elevada capacidad de dispersión se proporciona incluso en entornos de alta temperatura y la capacidad de dispersión estable se muestra independientemente del Número de lote del cemento. Además, incluso en el caso de hormigón de mezcla mala, la segregación de materiales tales como agua y grava puede suprimirse y, por lo tanto, la docilidad puede mejorar. Además, la composición de cemento que contiene dicho aditivo para cemento muestra excelente fluidez y los problemas sobre el control de calidad pueden resolverse.

MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

La presente invención se describe más específicamente a continuación a modo de Ejemplos. Debe observarse, sin embargo, que la invención no está limitada a estos Ejemplos solamente. En los Ejemplos, "parte o partes" significa "parte o partes en masa" y "%" indica el "% en masa", a no ser que se especifique otra cosa.

ES 2 396 956 T3

En los Ejemplos de producción, la cantidad de producción del (poli)alquilenglicol obtenido como subproducto en el momento de producir el monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) se determinaron mediante las siguientes condiciones.

<Condiciones de determinación de la cantidad de producción de polialquilenglicol>

- 5 Aparato: producto de Shimadzu Corp., LC-10
Detector: detector refractómetro diferencial (RI) (HITACHI 3350 RI MONITOR) (producto de Hitachi Corp.)
Eluyente: especie: agua desionizada
Caudal: 1,5 ml/min
Columna: especie: producto de Showa Denko Corp., Shodex GF-310 (4,6 x 300 mm)
10 temperatura: 40°C.

En los Ejemplos de producción, la conversión de cada monómero de partida y el peso molecular promedio en peso del copolímero obtenido se determinaron mediante las siguientes condiciones.

<Condiciones de determinación del monómero de partida>

- Aparato: producto de JASCO Corp., Borwin
15 Detector: detector refractómetro diferencial (RI) (HITACHI 3350 RI MONITOR) (producto de Hitachi Corp.)
Eluyente: especie: acetonitrilo/ solución de ácido fosfórico en agua desionizada al 0,1% (50/50% en volumen)
caudal: 1,0 ml/min
Columna: especie: producto de Tosoh Corp., ODS-120T + ODS-80Ts (cada una 4,6 x 250 mm)
temperatura: 40°C.

- 20 <Condiciones de determinación del peso molecular promedio en peso del copolímero>

- Aparato: Waters LCM1 (producto de Waters Corp.)
Detector: detector refractómetro diferencial (RI) (Waters 410) (producto de Waters Corp.)
Eluyente: especie: acetonitrilo/solución de acetato sódico en agua desionizada 0,05 M (40/60% en volumen), ajustada a pH 6,0 con ácido acético
25 caudal: 0,6 ml/min
Columna: especie: producto de Tosoh Corp., TSK-GEL G4000SWXL + G3000SWXL + G2000SWXL + PRECOLUMNA (cada una 7,8 x 300 mm, 6,0 x 40 mm)
temperatura: 40°C.
Curva de calibración: patrones de polietilenglicol

- 30 <Ejemplo de producción 1>

- Un recipiente de reacción a alta presión hecho de acero inoxidable equipado con un termómetro, un agitador, y un tubo de entrada de nitrógeno y óxido de alquileo se cargó con 196 partes de alcohol metálico (2-metil-2-propen-1-ol) como un alcohol insaturado y 3,1 partes de hidróxido sódico como catalizador para la reacción de adición. El interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno con agitación y a continuación se calentó a 150°C en una atmósfera de nitrógeno. A continuación, a presión segura, manteniendo la temperatura a 150°C., 6310 partes de óxido de etileno se introdujeron en el recipiente de reacción. La temperatura se mantuvo a 150°C hasta que la reacción de adición de óxido de alquileo se completó para llevar la reacción a su completitud. El producto de reacción obtenido (en lo sucesivo en este documento denominado como "M-1") incluye polialquilenglicol (polietilenglicol) como subproducto, y un monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (en lo sucesivo en este documento denominado como "MAL-50") derivado de alcohol metálico mediante adición de 50 moles, de promedio, de óxido de etileno. La cantidad de producción de polietilenglicol era del 5,0% en masa con respecto al monómero de éter de polialquilenglicol insaturado.
35
40

<Ejemplos de producción 2 a 7>

Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo de producción 1, excepto que las especies y la cantidad usada

5 de alcohol insaturado, hidróxido sódico como catalizador para la reacción de adición y óxido de alquileo se cambiaron tal como se muestra en la Tabla 1, para realizar la reacción de adición de óxido de alquileo al alcohol insaturado, para dar los productos de reacción (M-2) a (M-7) que incluían un monómero de éter de polialquilenglicol insaturado y un polialquilenglicol. Además, todas las reacciones de adición de óxido de alquileo se realizaron a 150°C y, cuando se usaron dos especies de óxido de alquileo, óxido de etileno y óxido de propileno, se realizó la adición de todo el óxido de etileno al alcohol insaturado, y a continuación se realizó la adición de óxido de propileno para obtener un aducto de tipo de bloque. La cantidad de producción del polialquilenglicol como subproducto con respecto al monómero de éter de polialquilenglicol insaturado en el producto de reacción obtenido se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

Ej. de producción	Producto de reacción N°	Abreviatura de monómero de éter de polialquilenglicol insaturado	Alcohol insaturado		Óxido de etileno		Óxido de propileno		Hidróxido sódico	Subproducto polialquilenglicol (polialquilenglicol no polimerizable que no tiene ningún grupo alquénico)	
			Especie	Cantidad usada (partes)	Cantidad usada (partes)	Número de adición molar promedio	Cantidad usada (partes)	Número de adición molar promedio		Especie	Cantidad de producción (%)
Ej. de producción 1	M-1	MAL-50	Alcohol metálico	196	6310	50	--	--	3,1	Polietilenglicol	5,0
Ej. de producción 2	M-2	MAL-75	Alcohol metálico	131	6325	75	--	--	3,1	Polietilenglicol	5,3
Ej. de producción 3	M-3	MAL-100	Alcohol metálico	98	6390	100	--	--	3,1	Polietilenglicol	6,4
Ej. de producción 4	M-4	MAL-200	Alcohol metálico	49	6726	200	--	--	3,1	Polietilenglicol	12,0
Ej. de producción 5	M-5	MAL-70E05PO	Alcohol metálico	70	3184	70	294	5	1,7	Poli(etileno)propilenglicol	5,5
Ej. de producción 6	M-6	AL-50	Alcohol alílico	158	6154	50	--	--	3,1	Polietilenglicol	2,5
Ej. de producción 7	M-7	AL-75	Alcohol alílico	105	6195	75	--	--	3,1	Polietilenglicol	3,2

<Ejemplo de producción 8 - producción del aditivo para cemento (A-1)>

Un recipiente de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de decantación, un tubo de entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo se cargó con 279 partes de agua desionizada, 420,0 partes del producto de reacción (M-1) obtenido en el Ejemplo de producción 1 (que contenía 400 partes de MAL-50 y 20,0 partes de polietilenglicol), y 41,4 partes de ácido maleico, el interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno con agitación, y a continuación se calentó a 65°C en una atmósfera de nitrógeno. Manteniendo la temperatura en el recipiente a 65°C, se le añadió una solución acuosa de peróxido de hidrógeno compuesta por 0,363 partes de peróxido de hidrógeno y 6,89 partes de agua desionizada. A continuación, una solución acuosa preparada disolviendo 0,470 partes de ácido L-ascórbico en 8,92 partes de agua desionizada se añadió gota a gota durante 1 hora. Seguidamente, la temperatura se mantuvo adicionalmente a 65°C durante 1 hora, y seguidamente finalizó la reacción de polimerización. La concentración del componente polimerizable (concentración en % en masa de todos los componentes monoméricos con respecto a todas las materias primas) era del 60%. La mezcla de reacción se neutralizó a continuación a pH 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura no superior a la temperatura de la reacción de polimerización para dar un aditivo para cemento (A-1) de acuerdo con la presente invención.

<Ejemplo de producción 9 - producción del aditivo para cemento (A-2)>

Un recipiente de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de decantación, un tubo de entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo se cargó con 275 partes de agua desionizada, 421,2 partes del producto de reacción (M-2) obtenido en el Ejemplo de producción 2 (que contenía 400 partes de MAL-75 y 21,2 partes de polietilenglicol) y 28,7 partes de ácido maleico, el interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno con agitación, y a continuación se calentó a 65°C en una atmósfera de nitrógeno. Manteniendo la temperatura en el recipiente a 65°C, se le añadió una solución acuosa de peróxido de hidrógeno compuesta por 0,249 partes de peróxido de hidrógeno y 4,73 partes de agua desionizada. A continuación, una solución acuosa preparada disolviendo 0,322 partes de ácido L-ascórbico en 6,12 partes de agua desionizada se añadió gota a gota durante 1 hora. Seguidamente, la temperatura se mantuvo adicionalmente a 65°C durante 1 hora, y seguidamente finalizó la reacción de polimerización. La concentración del componente polimerizable (concentración en % en masa de todos los componentes monoméricos con respecto a todas las materias primas) era del 60%. La mezcla de reacción se neutralizó a continuación a pH 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura no superior a la temperatura de la reacción de polimerización para dar un aditivo para cemento (A-2) de acuerdo con la presente invención.

<Ejemplo de producción 10 - producción del aditivo para cemento (A-3)>

Un recipiente de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de decantación, un tubo de entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo se cargó con 273 partes de agua desionizada, 425,6 partes del producto de reacción (M-3) obtenido en el Ejemplo de producción 3 (que contenía 400 partes de MAL-100 y 25,6 partes de polietilenglicol), y 21,8 partes de ácido maleico, el interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno con agitación, y a continuación el contenido se calentó a 65°C en una atmósfera de nitrógeno. Manteniendo la temperatura en el recipiente a 65°C, se le añadió una solución acuosa de peróxido de hidrógeno compuesta por 0,189 partes de peróxido de hidrógeno y 3,59 partes de agua desionizada. A continuación, una solución acuosa preparada disolviendo 0,245 partes de ácido L-ascórbico en 4,65 partes de agua desionizada se añadió gota a gota durante 1 hora. Seguidamente, la temperatura se mantuvo adicionalmente a 65°C durante 1 hora, y seguidamente finalizó la reacción de polimerización. La concentración del componente polimerizable (concentración en % en masa de todos los componentes monoméricos con respecto a todas las materias primas) era del 60%. La mezcla de reacción se neutralizó a continuación a pH 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura no superior a la temperatura de la reacción de polimerización para dar un aditivo para cemento (A-3) de acuerdo con la presente invención.

<Ejemplo de producción 11 - producción del aditivo para cemento (A-4)>

Un recipiente de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de decantación, un tubo de entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo se cargó con 270 partes de agua desionizada, 448,0 partes del producto de reacción (M-4) obtenido en el Ejemplo de producción 4 (que contenía 400 partes de MAL-200 y 48,0 partes de polietilenglicol), y 12,1 partes de ácido maleico, el interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno con agitación, y a continuación el contenido se calentó a 65°C en una atmósfera de nitrógeno. Manteniendo la temperatura en el recipiente a 65°C, se le añadió una solución acuosa de peróxido de hidrógeno compuesta por 0,102 partes de peróxido de hidrógeno y 1,93 partes de agua desionizada. A continuación, una solución acuosa preparada disolviendo 0,131 partes de ácido L-ascórbico en 2,50 partes de agua desionizada se añadió gota a gota durante 1 hora. Seguidamente, la temperatura se mantuvo adicionalmente a 65°C durante 1 hora, y seguidamente finalizó la reacción de polimerización. La concentración del componente polimerizable (concentración en % en masa de todos los componentes monoméricos con respecto a todas las materias primas) era del 60%. La mezcla de reacción se neutralizó a continuación a pH 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura no superior a la temperatura de la reacción de polimerización para dar un aditivo para cemento (A-4) de acuerdo con la presente invención.

<Ejemplo de producción 12 - producción del aditivo para cemento (A-5)>

Un recipiente de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de decantación, un tubo de entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo se cargó con 275 partes de agua desionizada, 422,0 partes del producto de reacción (M-5) obtenido en el Ejemplo de producción 5 (que contenía 400 partes de MAL-70E05PO y 22,0 partes de polietileno-propilenglicol), y 28,7 partes de ácido maleico, el interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno con agitación, y a continuación se calentó a 65°C en una atmósfera de nitrógeno. Manteniendo la temperatura en el recipiente a 65°C, se le añadió una solución acuosa de peróxido de hidrógeno compuesta por 0,247 partes de peróxido de hidrógeno y 4,70 partes de agua desionizada. A continuación, una solución acuosa preparada disolviendo 0,320 partes de ácido L-ascórbico en 6,08 partes de agua desionizada se añadió gota a gota durante 1 hora. Seguidamente, la temperatura se mantuvo adicionalmente a 65°C durante 1 hora, y seguidamente finalizó la reacción de polimerización. La concentración del componente polimerizable (concentración en % en masa de todos los componentes monoméricos con respecto a todas las materias primas) era del 60%. La mezcla de reacción se neutralizó a continuación a pH 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura no superior a la temperatura de la reacción de polimerización para dar un aditivo para cemento (A-5) de acuerdo con la presente invención.

<Ejemplo de producción 13 - producción del aditivo para cemento (A-6)>

Un recipiente de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de decantación, un tubo de entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo se cargó con 280 partes de agua desionizada, 420,0 partes del producto de reacción (M-1) obtenido en el Ejemplo de producción 1 (que contenía 400 partes de MAL-50 y 20,0 partes de polietilenglicol), y 34,1 partes de ácido maleico, el interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno con agitación, y a continuación se calentó a 65°C en una atmósfera de nitrógeno. Manteniendo la temperatura en el recipiente a 65°C, se le añadió una solución acuosa de peróxido de hidrógeno compuesta por 0,490 partes de peróxido de hidrógeno y 9,31 partes de agua desionizada. A continuación, 18,0 de ácido acrílico se añadieron gota a gota al recipiente de reacción durante 3 horas, y al mismo tiempo, una solución acuosa preparada disolviendo 0,635 partes de ácido L-ascórbico en 12,06 partes de agua desionizada se añadió gota a gota durante 3,5 horas. Seguidamente, la temperatura se mantuvo adicionalmente a 65°C durante 1 hora, y seguidamente finalizó la reacción de polimerización. La concentración del componente polimerizable (concentración en % en masa de todos los componentes monoméricos con respecto a todas las materias primas) era del 60%. La mezcla de reacción se neutralizó a continuación a pH 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura no superior a la temperatura de la reacción de polimerización para dar un aditivo para cemento (A-6) de acuerdo con la presente invención.

<Ejemplo de producción 14 - producción del aditivo para cemento (A-7)>

Un recipiente de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de decantación, un tubo de entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo se cargó con 284 partes de agua desionizada, 420,0 partes del producto de reacción (M-1) obtenido en el Ejemplo de producción 1 (que contenía 400 partes de MAL-50 y 20,0 partes de polietilenglicol), y 42,7 partes de ácido maleico, el interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno con agitación, y a continuación se calentó a 65°C en una atmósfera de nitrógeno. Manteniendo la temperatura en el recipiente a 65°C, se le añadió una solución acuosa de peróxido de hidrógeno compuesta por 0,439 partes de peróxido de hidrógeno y 8,34 partes de agua desionizada. A continuación, 11,8 partes de acrilato de 2-hidroxietilo se añadieron gota a gota al recipiente de reacción durante 3 horas, y al mismo tiempo, una solución acuosa preparada disolviendo 0,568 partes de ácido L-ascórbico en 10,79 partes de agua desionizada se añadió gota a gota durante 3,5 horas. Seguidamente, la temperatura se mantuvo adicionalmente a 65°C durante 1 hora, y seguidamente finalizó la reacción de polimerización. La concentración del componente polimerizable (concentración en % en masa de todos los componentes monoméricos con respecto a todas las materias primas) era del 60%. La mezcla de reacción se neutralizó a continuación a pH 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura no superior a la temperatura de la reacción de polimerización para dar un aditivo para cemento (A-7) de acuerdo con la presente invención.

<Ejemplo de producción 15 - producción del aditivo para cemento (A-8)>

Un recipiente de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de decantación, un tubo de entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo se cargó con 126 partes de agua desionizada, 410,0 partes del producto de reacción (M-6) obtenido en el Ejemplo de producción 6 (que contenía 400 partes de AL-50 y 10,0 partes de polietilenglicol), y 41,4 partes de ácido maleico, el interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno con agitación, y a continuación se calentó a 65°C en una atmósfera de nitrógeno. Manteniendo la temperatura en el recipiente a 65°C, se le añadió una solución acuosa de peróxido de hidrógeno compuesta por 1,453 partes de peróxido de hidrógeno y 27,61 partes de agua desionizada. A continuación, una solución acuosa preparada disolviendo 1,882 partes de ácido L-ascórbico en 35,76 partes de agua desionizada se añadió gota a gota durante 1 hora. Seguidamente, la temperatura se mantuvo adicionalmente a 65°C durante 1 hora, y seguidamente finalizó la reacción de polimerización. La concentración del componente polimerizable (concentración en % en masa de todos los componentes monoméricos con respecto a todas las materias primas) era del 70%. La mezcla de reacción se neutralizó a continuación a pH 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura no

superior a la temperatura de la reacción de polimerización para dar un aditivo para cemento (A-8) de acuerdo con la presente invención.

<Ejemplo de producción 16 - producción del aditivo para cemento (A-9)>

5 Un recipiente de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de decantación, un tubo de entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo se cargó con 140 partes de agua desionizada, 412,8 partes del producto de reacción (M-7) obtenido en el Ejemplo de producción 7 (que contenía 400 partes de AL-75 y 12,8 partes de polietilenglicol), y 28,7 partes de ácido maleico, el interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno con agitación, y a continuación se calentó a 65°C en una atmósfera de nitrógeno. Manteniendo la temperatura en el recipiente a 65°C, se le añadió una solución acuosa de peróxido de hidrógeno compuesta por 10 0,997 partes de peróxido de hidrógeno y 18,93 partes de agua desionizada. A continuación, una solución acuosa preparada disolviendo 1,291 partes de ácido L-ascórbico en 24,52 partes de agua desionizada se añadió gota a gota durante 1 hora. Seguidamente, la temperatura se mantuvo adicionalmente a 65°C durante 1 hora, y seguidamente finalizó la reacción de polimerización. La concentración del componente polimerizable (concentración en % en masa de todos los componentes monoméricos con respecto a todas las materias primas) era del 70%. La mezcla de reacción se neutralizó a continuación a pH 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura no superior a la temperatura de la reacción de polimerización para dar un aditivo para cemento (A-9) de acuerdo con la presente invención.

<Ejemplo de producción 17 - producción del aditivo para cemento (A-10)>

20 Un recipiente de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de decantación, un tubo de entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo se cargó con 108 partes de agua desionizada, 410,0 partes del producto de reacción (M-6) obtenido en el Ejemplo de producción 6 (que contenía 400 partes de AL-50 y 10,0 partes de polietilenglicol), y 34,1 partes de ácido maleico, el interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno con agitación, y a continuación se calentó a 65°C en una atmósfera de nitrógeno. Manteniendo la temperatura en el recipiente a 65°C, se le añadió una solución acuosa de peróxido de hidrógeno compuesta por 25 1,963 partes de peróxido de hidrógeno y 37,29 partes de agua desionizada. A continuación, 18,0 de ácido acrílico se añadió gota a gota al recipiente de reacción durante 3 horas, y al mismo tiempo, una solución acuosa preparada disolviendo 2,542 partes de ácido L-ascórbico en 48,29 partes de agua desionizada se añadió gota a gota durante 3,5 horas. Seguidamente, la temperatura se mantuvo adicionalmente a 65°C durante 1 hora, y seguidamente finalizó la reacción de polimerización. La concentración del componente polimerizable (concentración en % en masa de todos los componentes monoméricos con respecto a todas las materias primas) era del 70%. La mezcla de reacción se neutralizó a continuación a pH 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura no superior a la temperatura de la reacción de polimerización para dar un aditivo para cemento (A-10) de acuerdo con la presente invención.

<Ejemplo de producción 18 - producción del aditivo para cemento (A-11)>

35 Un recipiente de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de decantación, un tubo de entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo se cargó con 118 partes de agua desionizada, 410,0 partes del producto de reacción (M-6) obtenido en el Ejemplo de producción 6 (que contenía 400 partes de AL-50 y 10,0 partes de polietilenglicol), y 42,7 partes de ácido maleico, el interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno con agitación, y a continuación se calentó a 65°C en una atmósfera de nitrógeno. Manteniendo la temperatura en el recipiente a 65°C, se le añadió una solución acuosa de peróxido de hidrógeno compuesta por 40 1,758 partes de peróxido de hidrógeno y 33,40 partes de agua desionizada. A continuación, 11,8 partes de acrilato de 2-hidroxietilo se añadieron gota a gota al recipiente de reacción durante 3 horas, y al mismo tiempo, una solución acuosa preparada disolviendo 2,276 partes de ácido L-ascórbico en 43,25 partes de agua desionizada se añadió gota a gota durante 3,5 horas. Seguidamente, la temperatura se mantuvo adicionalmente a 65°C durante 1 hora, y seguidamente finalizó la reacción de polimerización. La concentración del componente polimerizable (concentración en % en masa de todos los componentes monoméricos con respecto a todas las materias primas) era del 70%. La mezcla de reacción se neutralizó a continuación a pH 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura no superior a la temperatura de la reacción de polimerización para dar un aditivo para cemento (A-11) de acuerdo con la presente invención.

50 <Ejemplo de producción comparativo 1 - producción del aditivo para cemento comparativo (A'-1)>

Un recipiente de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de decantación, un tubo de entrada de nitrógeno, y un condensador de reflujo se cargó con 117 partes de agua desionizada, 400 partes de monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (que no contenía polialquilenglicol) derivado de alcohol metálico mediante adición de 10 moles, de promedio, de óxido de etileno, y 193,3 partes de ácido maleico, el interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno con agitación, y a continuación se calentó a 65°C en una atmósfera de nitrógeno. Manteniendo la temperatura en el recipiente a 65°C, se le añadió una solución acuosa de peróxido de hidrógeno compuesta por 6,658 partes de peróxido de hidrógeno y 59,93 partes de agua desionizada. A continuación, una solución acuosa preparada disolviendo 8,623 partes de ácido L-ascórbico en 77,61 partes de agua desionizada se añadió gota a gota durante 1 hora. Seguidamente, la temperatura se mantuvo adicionalmente a 65°C

durante 1 hora, y seguidamente finalizó la reacción de polimerización. La concentración del componente polimerizable (concentración en % en masa de todos los componentes monoméricos con respecto a todas las materias primas) era del 70%. La mezcla de reacción se neutralizó a continuación a pH 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura no superior a la temperatura de la reacción de polimerización para dar un aditivo de cemento comparativo (A'-1).

<Ejemplo de producción comparativo 2 - producción del aditivo para cemento comparativo (A'-2)>

Un recipiente de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de decantación, un tubo de entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo se cargó con 1.575 partes de agua desionizada, el interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno con agitación, y a continuación se calentó a 65°C en una atmósfera de nitrógeno. Manteniendo la temperatura en el recipiente a 65°C, se le añadió una solución acuosa de peróxido de hidrógeno compuesta por 1,237 partes de peróxido de hidrógeno y 23,51 partes de agua desionizada. A continuación, 32,2 partes de ácido maleico y una mezcla preparada mezclando 100 partes de agua desionizada y 400 partes de monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (que no contenía polialquilenglicol) derivado de alcohol alílico mediante adición de 50 moles, de promedio, de óxido de etileno se añadieron respectivamente gota a gota al recipiente de reacción durante 3 horas, y al mismo tiempo, una solución acuosa preparada disolviendo 1,603 partes de ácido L-ascórbico en 30,45 partes de agua desionizada se añadió gota a gota durante 3,5 horas. Seguidamente, la temperatura se mantuvo adicionalmente a 65°C durante 1 hora, y seguidamente finalizó la reacción de polimerización. La concentración del componente polimerizable (concentración en % en masa de todos los componentes monoméricos con respecto a todas las materias primas) era del 20%. La mezcla de reacción se neutralizó a continuación a pH 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura no superior a la temperatura de la reacción de polimerización para dar un aditivo de cemento comparativo (A'-2).

<Ejemplo de producción comparativo 3 - preparación del producto modificado del aditivo para cemento comparativo (A'-2)>

Polietilenglicol (el peso molecular promedio en peso es 20000) se mezcló con la solución de reacción antes de la neutralización obtenida en el Ejemplo de producción comparativo 2 anterior, y la relación de mezclado (polietilenglicol/solución de reacción) era de 6,19 partes/100 partes. A continuación, la mezcla de reacción se neutralizó a continuación a pH 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico para dar un aditivo de cemento comparativo (A'-2) con adición de polietilenglicol (por motivos de conveniencia, en lo sucesivo en este documento denominado como Producto modificado del aditivo de cemento comparativo (A'-2))

<Ejemplo de producción comparativo 4 - producción del aditivo para cemento comparativo (A'-3)>

Un recipiente de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de decantación, un tubo de entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo se cargó con 40,1 partes de agua desionizada, 159,1 partes de monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (que no contenía polialquilenglicol) derivado de alcohol metálico mediante adición de 50 moles, de promedio, de óxido de etileno, y 10,2 partes de ácido maleico, el interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno con agitación, y a continuación se calentó a 65°C en una atmósfera de nitrógeno. Manteniendo la temperatura en el recipiente a 65°C, se le añadieron 0,7 partes de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30%. A continuación, una mezcla compuesta por 10,8 partes de ácido acrílico y 19,2 partes de agua desionizada, y una mezcla compuesta por 0,33 partes de ácido 3-mercaptopropiónico y 29,7 partes de agua desionizada se añadieron gota a gota al recipiente de reacción durante 3 horas respectivamente y, al mismo tiempo, una solución acuosa preparada disolviendo 0,3 partes de ácido L-ascórbico en 29,7 partes de agua desionizada se añadió gota a gota durante 3,5 horas. Seguidamente, la temperatura se mantuvo adicionalmente a 65°C durante 1 hora, y seguidamente finalizó la reacción de polimerización. La mezcla de reacción se neutralizó a continuación a pH 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura no superior a la temperatura de la reacción de polimerización para dar un aditivo de cemento comparativo (A'-3), que es equivalente al dispersante de cemento (1-2) de acuerdo con el Ejemplo 1-2 de la publicación de patente europea N° 1179517.

<Ejemplo de producción comparativo 5 - producción del aditivo para cemento comparativo (A'-4)>

Un recipiente de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de decantación, un tubo de entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo se cargó con 35,2 partes de agua desionizada, 166,2 partes de monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (que no contenía polialquilenglicol) derivado de alcohol metálico mediante adición de 75 moles, de promedio, de óxido de etileno, y 6,7 partes de ácido maleico, el interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno con agitación, y a continuación se calentó a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. Manteniendo la temperatura en el recipiente a 80°C, se le añadieron 1,9 partes de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30%. A continuación, una mezcla compuesta por 7,1 partes de ácido acrílico y 22,9 partes de agua desionizada, y una mezcla compuesta por 0,11 partes de ácido 3-mercaptopropiónico y 29,9 partes de agua desionizada se añadieron gota a gota al recipiente de reacción durante 3 horas respectivamente y, al mismo tiempo, una solución acuosa preparada disolviendo 0,7 partes de ácido L-ascórbico en 29,3 partes de agua desionizada se añadió gota a gota durante 3,5 horas. Seguidamente, la temperatura se mantuvo adicionalmente a 80°C durante 1 hora, y seguidamente finalizó la reacción de polimerización. La mezcla de

reacción se neutralizó a continuación a pH 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura no superior a la temperatura de la reacción de polimerización para dar un aditivo de cemento comparativo (A'-4), que es equivalente al dispersante de cemento (3-3) de acuerdo con el Ejemplo 3-3 de la publicación de patente europea N° 1179517.

5 <Ejemplo de producción comparativo 6 - producción del aditivo para cemento comparativo (A'-5)>

10 Un recipiente de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de decantación, un tubo de entrada de nitrógeno y un condensador de reflujo se cargó con 168 partes de agua desionizada, 412,8 partes del producto de reacción (M-7) obtenido en el Ejemplo de producción 7 (que contenía 400 partes de AL-75 y 12,8 partes de polietilenglicol), el interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno con agitación, y a continuación se calentó a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. Manteniendo la temperatura en el recipiente a 80°C, se le añadió una solución acuosa de peróxido de hidrógeno compuesta por 1,977 partes de peróxido de hidrógeno y 7,91 partes de agua desionizada. A continuación, una mezcla compuesta por 43,8 partes de ácido acrílico se añadió gota a gota al recipiente de reacción durante 3 horas, y al mismo tiempo, una solución acuosa preparada disolviendo 2,561 partes de ácido L-ascórbico y 0,772 partes de ácido 3-mercaptopropiónico en 14,51 partes de agua desionizada se añadió gota a gota durante 3,5 horas. Seguidamente, la temperatura se mantuvo adicionalmente a 15 80°C durante 1 hora, y seguidamente finalizó la reacción de polimerización. La mezcla de reacción se neutralizó a continuación a pH 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico a una temperatura no superior a la temperatura de la reacción de polimerización para dar un aditivo de cemento comparativo (A'-5), que es equivalente al polímero (A-11) de acuerdo con el Ejemplo de producción 29 del documento WO02/096823.

20 En cada Ejemplo de producción, la conversión (%) de cada monómero de partida, y el resultado del análisis del copolímero contenido en el aditivo para cemento obtenido, concretamente la relación de composición del copolímero (% en masa), la cantidad de la unidad constituyente derivada del monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (monómero (a)) (% en moles), el contenido de ácido carboxílico (meq/g) en base al copolímero no neutralizado, el peso molecular promedio en peso, el contenido de monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (monómero (a)) con respecto al copolímero neutralizado (% en masa), y el contenido de polialquilenglicol no polimerizable (B) 25 que no tiene ningún grupo alqueno con respecto al copolímero neutralizado (% en masa) se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Aditivo para cemento	Conversión (%) de cada monómero de partida		Relación de composición del copolímero (% en masa)		Cantidad de la unidad constituyente derivada del monómero AO (% en moles)	Contenido de ácido carboxílico (meq/g) en base al copolímero no neutralizado	Peso molecular promedio en peso	Contenido de monómero AO (%) ^{*1}	Contenido de poliacrililglicol (%) ^{*2}
		Monómero AO/MA/otro	Monómero AO/MA/otro	Monómero AO/MA/otro	Monómero AO/MA/otro					
Ej. de producción 8	Aditivo para cemento (A-1)	89,2/87,2/0,0		90,8/9,2/0,0		33,5	1,59	30500	10,6	4,9
Ej. de producción 9	Aditivo para cemento (A-2)	86,5/83,3/0,0		93,5/6,5/0,0		33,3	1,11	31000	14,3	5,6
Ej. de producción 10	Aditivo para cemento (A-3)	80,7/77,0/0,0		95,1/4,9/0,0		33,3	0,85	34800	22,3	7,4
Ej. de producción 11	Aditivo para cemento (A-4)	71,5/61,2/0,0		97,5/2,5/0,0		33,6	0,44	58500	38,5	16,2
Ej. de producción 12	Aditivo para cemento (A-5)	74,6/71,0/0,0		93,6/6,4/0,0		33,1	1,10	29500	31,1	6,7
Ej. de producción 13	Aditivo para cemento (A-6)	95,1/92,5/AA 99,0		88,1/7,6/AA 4,3		23,7	1,91	32000	7,9	4,6
Ej. de producción 14	Aditivo para cemento (A-7)	90,2/90,5/HEA 98,0		87,8/9,4/HEA 2,8		26,9	1,62	31500	9,2	4,7
Ej. de producción 15	Aditivo para cemento (A-8)	65,0/64,5/0,0		90,7/9,3/0,0		33,3	1,61	22000	47,2	3,4
Ej. de producción 16	Aditivo para cemento (A-9)	61,0/59,0/0,0		93,5/6,5/0,0		33,3	1,12	23500	58,4	4,8
Ej. de producción 17	Aditivo para cemento (A-10)	68,5/67,7/AA 98,5		87,0/7,3/AA 5,7		21,4	2,05	25300	38,3	3,0
Ej. de producción 18	Aditivo para cemento (A-11)	67,0/66,0/HEA 97,5		87,1/9,2/HEA 3,7		25,8	1,58	24000	41,5	3,1
Ej. de producción comparativo 1	Aditivo para cemento comparativo (A-1)	99,0/96,0/0,0		60,7/99,3/0,0		32,6	5,50	21000	0,6	0,0
Ej. de producción comparativo 2	Aditivo para cemento comparativo (A-2)	43,0/55,0/0,0		87,6/12,4/0,0		33,3	1,61	9700	116,1	0,0
Ej. de producción comparativo 3	Producto modificado del aditivo para cemento comparativo (A-2)	43,0/55,0/0,0		87,6/12,4/0,0		33,3	1,61	9700	116,1	70,0

	Aditivo para cemento	Conversión (%) de cada monómero de partida		Relación de composición del copolímero (% en masa)		Cantidad de la unidad constituyente derivada del monómero AO (% en moles)	Contenido de ácido carboxílico (meq/g) en base al copolímero no neutralizado	Peso molecular promedio en peso	Contenido de monómero AO (%) ^{*1}	Contenido de polialquilenol (%) ^{*2}
		Monómero AO/MA/otro	Monómero AO/MA/otro	Monómero AO/MA/otro	Monómero AO/MA/otro					
Ej. de producción comparativo 4	Aditivo para cemento comparativo (A'-3)	90,0/83,0/AA 99,0	88,2/5,2/AA 6,6	22,2	1,81	28000	9,4	0,0		
Ej. de producción comparativo 5	Aditivo para cemento comparativo (A'-4)	55,0/68,0/AA 97,0	88,9/4,4/AA 6,7	16,8	1,69	25500	70,1	0,0		
Ej. de producción comparativo 6	Aditivo para cemento comparativo (A'-5)	63,3/0,0/AA 97,0	85,6/0,0/AA 14,4	11,3	1,99	36500	47,6	4,2		

nota: Cada uno de ^{*1} y ^{*2} significa el contenido (% en masa) de cada compuesto con respecto al copolímero neutralizado

Las descripciones en la Tabla 2 son las siguientes. Monómero AO: el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a)

MA: ácido maleico

AA: ácido acrílico

5 HEA: acrilato de 2-hidroxietilo

Los siguientes Ejemplos 1 a 11 no muestran (C) componentes de acuerdo con la reivindicación adjunta 1 y deben considerarse, por lo tanto, Ejemplos de referencia no de acuerdo con la invención

<Ejemplos de referencia 1 a 11 y Ejemplos comparativos 1 a 6>

10 Se prepararon composiciones de hormigón usando el aditivo para cemento (A-1) a (A-11) de acuerdo con la presente invención, el aditivo para cemento comparativo (A'-1), (A'-2), el producto modificado del aditivo de cemento comparativo (A'-2), y (A'-3) a (A'-5), se obtuvieron tal como se ha mencionado anteriormente, y a continuación el cambio del valor de flujo de asentamiento con el tiempo, la velocidad de extendido, y el contenido de aire se midieron mediante los siguientes métodos. Además, para hacer la temperatura de la composición de hormigón la temperatura de prueba, 20°C, la temperatura de las materias primas, el mezclador con paleta giratoria y los equipos de medición usados para la prueba estaban controladas en la atmósfera de la temperatura de prueba, y el mezclado y cada medición se realizaron en la atmósfera de la temperatura de prueba. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

20 Cada composición de hormigón se preparó de la siguiente manera. En primer lugar, 658 kg/m³ de un agregado fino (arena terrestre originada en la arena del río Ohigawa) se mezcló durante 10 segundos mediante un mezclador de tipo de recipiente forzado de 50 l de capacidad y, a continuación, 580 kg/m³ de cemento (producido por Taiheiyo Cement, cemento Portland ordinario) se añadieron y se mezclaron de nuevo durante 10 segundos. Después de esto, 174 kg/m³ de agua corriente que contenía un aditivo para cemento en una cantidad apropiada para ajustar el valor de flujo de asentamiento inicial para que sea de 600 ± 50 mm se añadieron y se mezclaron durante 150 segundos. A continuación, se añadieron 895 kg/m³ de un agregado grueso (piedra machacada originaria de Oume), y el mezclado se realizó adicionalmente durante 90 segundos para producir cada composición de hormigón. Para evitar la posible influencia de burbujas en la composición de hormigón sobre la fluidez de la composición de hormigón, el contenido de aire se ajustó al 2,0 ± 0,5% en volumen usando un agente antiespumante de oxialquileo comercial. Además, la relación de agua/cemento (en masa) era de 0,30, la proporción del agregado fino (el agregado fino/(el agregado fino + el agregado grueso)) (en volumen) era de 0,424.

30 La cantidad usada de cada aditivo para cemento (% en masa) con respecto al cemento (la cantidad de contenido sólido [componente no volátil] en el aditivo para cemento con respecto al cemento), la cantidad de cada copolímero (A) (o copolímero comparativo (A')) (% en masa) en el aditivo para cemento con respecto al cemento, la cantidad de cada monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) (% en masa) con respecto al cemento, y la cantidad de cada polialquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno (% en masa) con respecto al cemento se muestran en la Tabla 3. Además, el contenido sólido [componente no volátil] en cada aditivo para cemento se midió secando una cantidad apropiada del aditivo para cemento calentando a 130°C para retirar la materia volátil, y una cantidad del aditivo se pesó y se incorporó en el cemento de modo que una cantidad predeterminada del componente de materia sólida [componente no volátil] podría estar contenida en la formulación.

40 Los elementos de la prueba de evaluación y método de medición del mismo son los siguientes. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

1) Cambio del valor de flujo de asentamiento con el paso del tiempo: Medido de acuerdo con JIS (Estándares Industriales Japoneses)-A-1101

45 2) Velocidad de extendido (Prueba para evaluar el efecto sobre la disminución de la viscosidad de la composición de hormigón): En el momento de medir el valor de flujo de asentamiento inicial, el tiempo transcurrido hasta que el valor de flujo alcanzaba 500 mm desde el momento en el que el cono de asentamiento fue arrastrado, y el tiempo se definió como la velocidad de extendido (segundos). Cuando más corto era el tiempo, más excelente era el efecto de disminución de la viscosidad en estado de alta cizalladura.

3) Contenido de aire: Medido de acuerdo con JIS-A-1128

Tabla 3

Ejemplo	Abreviatura	Cantidad usada de aditivo de cemento (% en masa)/cemento	Cantidad de copolímero (A) o monómero (a) (% en masa)/cemento	Cantidad de polietilenglicol (B) (% en masa)/cemento	Valor del flujo de asentamiento (mm)			Velocidad de extendido (segundos)	Contenido de aire (% en volumen)	
					Después de 5 min	Después de 60 min	Después de 90 min			
Ejemplo 1 *	Aditivo para cemento (A-1)	0,210	0,1818	0,0193	0,0089	645	530	400	11,4	1,9
Ejemplo 2 *	Aditivo para cemento (A-2)	0,200	0,1669	0,0238	0,0093	630	522	405	10,3	1,7
Ejemplo 3 *	Aditivo para cemento (A-3)	0,220	0,1696	0,0378	0,0125	610	525	433	9,8	2,0
Ejemplo 4 *	Aditivo para cemento (A-4)	0,280	0,1810	0,0697	0,0293	580	527	470	9,0	2,2
Ejemplo 5 *	Aditivo para cemento (A-5)	0,230	0,1668	0,0519	0,0112	620	535	438	9,2	1,8
Ejemplo 6 *	Aditivo para cemento (A-6)	0,200	0,1778	0,0140	0,0082	635	525	410	10,8	2,3
Ejemplo 7 *	Aditivo para cemento (A-7)	0,210	0,1844	0,0170	0,0087	605	515	400	11,1	2,2
Ejemplo 8 *	Aditivo para cemento (A-8)	0,280	0,1860	0,0877	0,0063	625	510	390	8,5	1,8
Ejemplo 9 *	Aditivo para cemento (A-9)	0,270	0,1655	0,0966	0,0079	630	527	420	8,2	2,3
Ejemplo 10 *	Aditivo para cemento (A-10)	0,260	0,1840	0,0704	0,0056	635	530	405	9,8	2,1
Ejemplo 11 *	Aditivo para cemento (A-11)	0,270	0,1867	0,0774	0,0059	610	505	395	9,4	1,9
Ej. comparativo 1	Aditivo para cemento comparativo (A'-1)	0,220	0,2187	0,0013	0,0000	615	210	200	20,5	2,3
Ej. comparativo 2	Aditivo para cemento comparativo (A'-2)	0,530	0,2453	0,2847	0,0000	630	470	295	15,3	1,9
Ej. comparativo 3	Producto modificado del aditivo para	0,700	0,2447	0,2840	0,1713	625	480	315	14,2	2,1

	Abreviatura	Cantidad usada de aditivo de cemento (% en masa)/cemento	Cantidad de copolímero (A) o monómero (a) (% en masa)/cemento	Cantidad de monómero (a) (% en masa)/cemento	Cantidad de polialquilienglicol (B) (% en masa)/cemento	Valor del flujo de asentamiento (mm)			Velocidad de extendido (segundos)	Contenido de aire (% en volumen)
						Después de 5 min	Después de 60 min	Después de 90 min		
	cemento comparativo (A'-2)									
Ej. comparativo 4	Aditivo para cemento comparativo (A'-3)	0,200	0,1828	0,0172	0,0000	620	500	370	14,8	2,0
Ej. comparativo 5	Aditivo para cemento comparativo (A'-4)	0,300	0,1763	0,1237	0,0000	615	490	355	14,1	2,1
Ej. comparativo 6	Aditivo para cemento comparativo (A'-5)	0,280	0,1846	0,0878	0,0077	605	470	340	15,2	1,8

* Los ejemplos 1 a 11 en la Tabla anterior son Ejemplos de referencia, no Ejemplos de acuerdo con la invención

5 A partir de los resultados de la Tabla 3, en el caso del Ejemplo comparativo 1 que usa el aditivo para cemento comparativo (A'-1) (el contenido del monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) era demasiado pequeño y no se añadió polialquilenglicol (B)), se descubrió que el cambio del valor de flujo de asentamiento en el tiempo era considerablemente grande y la velocidad de extendido era significativamente lenta. Mientras tanto, en el caso del
 10 Ejemplo comparativo 2 que usa el aditivo para cemento comparativo (A'-2) (el contenido del monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) era demasiado alto y no se añadió polialquilenglicol (B)), y el Ejemplo comparativo 3 que usa el producto modificado de (A'-2) (el contenido de tanto el monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) como el polialquilenglicol (B) eran demasiado altos), se descubrió que la cantidad de adición era demasiado alta para obtener un valor de flujo de asentamiento prescrito y el valor de flujo de asentamiento cambiaba notablemente con el paso del tiempo y la velocidad de extendido era lenta. Además, en cualquier caso del Ejemplo comparativo 4 que usa el aditivo para cemento comparativo (A'-3), que es equivalente al dispersante de cemento (1-2) de acuerdo con el Ejemplo 1-2 de la publicación de patente europea N° 1179517, el Ejemplo comparativo 5 que usa el aditivo para cemento comparativo (A'-4), que es equivalente al dispersante de cemento (3-3) de acuerdo con el Ejemplo 3-3 de la publicación de patente europea N° 1179517, y el Ejemplo comparativo 6 que usa el aditivo para cemento comparativo (A'-5), que es equivalente al polímero (A-11) de acuerdo con el Ejemplo de producción 29 del documento WO02/096823, se descubrió que el valor de flujo de asentamiento cambiaba notablemente con el paso del tiempo y la velocidad de extendido era lenta.

20 Por otro lado, en el caso del Ejemplo de referencia 1 a 11 que usan los aditivos para cemento (A-1) a (A-11) de la presente invención, se descubrió que todos los aditivos para cemento mostraban elevada capacidad de dispersión con la adición de una pequeña cantidad y el cambio del valor de flujo de asentamiento con el paso del tiempo era ligero y la velocidad de extendido era alta; por lo tanto, la disminución de la fluidez de composiciones de hormigón era ligera y el efecto de reducción de la viscosidad en condiciones de alta cizalladura era excelente.

<Ejemplos 12 a 23 y Ejemplos comparativos 7 a 11>

Los siguientes compuestos se usaron como el acelerante del fraguado (C1).

- 25 (C1-1) nitrito cálcico
 (C1-2) cloruro cálcico

30 Se prepararon composiciones de hormigón de la misma manera que en el Ejemplo 1, usando cemento Portland Ordinario (producto de Taiheiyo Cement) como cemento, arena del río Ohigawa como agregado fino, Piedra machacada de Oume como agregado grueso, y agua corriente como agua de mezclado. Además, para hacer la temperatura de la composición de hormigón la temperatura de prueba, 15°C., la temperatura de las materias primas, el mezclador con paleta giratoria y los equipos de medición usados para la prueba estaban controladas en la atmósfera de la temperatura de prueba, y el mezclado y cada medición se realizaron en la atmósfera de la temperatura de prueba.

35 La cantidad de cada copolímero (A) (o copolímero comparativo (A')) (% en masa) en el aditivo para cemento con respecto al cemento, la cantidad de cada monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) (% en masa) con respecto al cemento, polialquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno (% en masa) con respecto al cemento, la cantidad del acelerante del fraguado (C1) (% en masa) con respecto al cemento, la cantidad total (% en masa) como aditivo para cemento con respecto al cemento, y la cantidad del acelerante del fraguado (C1) (% en masa) con respecto al copolímero (A) (o copolímero comparativo (A')) se muestran en la Tabla 4.

40 Los elementos de la prueba de evaluación y los métodos de medición de los mismos son los siguientes. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

- 1) Cambio del valor de flujo de asentamiento con el paso del tiempo: Medido de la misma manera que en el Ejemplo 1
 45 2) Velocidad de extendido (Prueba para evaluar el efecto sobre la disminución de la viscosidad de la composición de hormigón): Medida de la misma manera que en el Ejemplo 1
 3) Contenido de aire: Medido de la misma manera que en el Ejemplo 1
 4) Tiempo de fraguado (tiempo de fraguado final): Medido de acuerdo con el documento adjunto I de JIS-A-6204

Tabla 4

Ejemplo	Aditivo para cemento		Cantidad de copolímero (A) o (A') (% en masa)/cemento	Cantidad de monómero (a) (% en masa)/cemento	Cantidad de poliaquileglicol (B) (% en masa)/cemento	Cantidad de acelerante del fraguado (C1) (% en masa)/cemento	Cantidad total (% en masa) como aditivo para cemento/cemento	Cantidad de acelerante del fraguado (C1) (% en masa)/copolímero (A) o (A')	Valor del flujo de asentamiento (mm)			Velocidad de extendido (segundos)	Tiempo de fraguado (tiempo de fraguado final) (min)
	Abreviatura	Acelerante del fraguado (C1)							Después de 5 min	Después de 60 min	Después de 90 min		
Ejemplo 12	Aditivo para cemento (A-1)	C1-1	0,1818	0,0193	0,0089	0,500	0,710	275	640	520	390	11,5	390
Ejemplo 13	Aditivo para cemento (A-1)	C1-1	0,1818	0,0193	0,0089	1,000	1,210	550	630	510	380	11,7	330
Ejemplo 14	Aditivo para cemento (A-2)	C1-1	0,1669	0,0238	0,0093	0,500	0,700	300	620	515	395	10,5	360
Ejemplo 15	Aditivo para cemento (A-3)	C1-1	0,1696	0,0378	0,0125	0,500	0,720	295	605	520	425	10,0	320
Ejemplo 16	Aditivo para cemento (A-4)	C1-2	0,1810	0,0697	0,0293	0,700	0,980	387	575	525	465	9,3	300
Ejemplo 17	Aditivo para cemento (A-5)	C1-1	0,1668	0,0519	0,0112	0,500	0,730	300	610	525	425	9,4	370
Ejemplo 18	Aditivo para cemento (A-6)	C1-1	0,778	0,0140	0,0082	1,000	1,200	562	630	520	395	11,0	350
Ejemplo 19	Aditivo para cemento (A-7)	C1-1	0,1844	0,0170	0,0087	0,500	0,710	271	600	510	390	11,3	380
Ejemplo 20	Aditivo para cemento (A-8)	C1-1	0,1860	0,0877	0,0063	0,500	0,780	269	615	505	380	8,7	380
Ejemplo 21	Aditivo para cemento (A-9)	C1-2	0,1655	0,0966	0,0079	0,700	0,970	423	620	515	400	8,4	370

ES 2 396 956 T3

	Aditivo para cemento		Cantidad de copolímero (A) o (A') (% en masa)/cemento	Cantidad de monómero (a) (% en masa)/cemento	Cantidad de polialquilenficol (B) (% en masa)/cemento	Cantidad de acelerante del fraguado (C-1) (% en masa)/cemento	Cantidad total (% en masa) como aditivo para cemento/cemento	Cantidad de acelerante del fraguado (C1) (% en masa)/copolímero (A) o (A')	Valor del flujo de asentamiento (mm)			Velocidad de extendido (segundos)	Tiempo de fraguado (tiempo de fraguado final) (min)
	Abreviatura	Acelerante del fraguado (C1)							Después de 5 min	Después de 60 min	Después de 90 min		
Ejemplo 22	Aditivo para cemento (A-10)	C1-2	0,1840	0,0704	0,0056	1,000	1,260	544	625	520	395	10,0	360
Ejemplo 23	Aditivo para cemento (A-11)	C1-1	0,1867	0,0774	0,0059	0,500	0,770	268	600	500	385	9,7	350
Ej. comparativo 7	Aditivo para cemento comparativo (A'-1)	C1-2	0,2187	0,0013	0,0000	0,700	0,920	320	610	230	205	20,7	530
Ej. comparativo 8	Aditivo para cemento comparativo (A'-2)	C1-2	0,2453	0,2847	0,0000	0,700	1,230	285	620	460	285	15,5	460
Ej. comparativo 9	Producto modificado del aditivo para cemento comparativo (A'-2)	C1-2	0,2447	0,2840	0,1713	0,700	1,400	286	615	470	300	14,5	480
Ej. comparativo 10	Aditivo para cemento (A-6)	--	0,1778	0,0140	0,0082	0,000	0,200	0	625	520	410	11,1	750
Ej. comparativo 11	Aditivo para cemento (A-10)	--	0,1840	0,0704	0,0056	0,00	0,260	0	625	520	405	10,2	770

5 A partir de los resultados de la Tabla 4, en el caso del Ejemplo comparativo 7 que usa el aditivo para cemento comparativo (A'-1) (el contenido del monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) era demasiado pequeño y no se añadió polialquilenglicol (B)), se descubrió que el cambio del valor de flujo de asentamiento con el paso del tiempo era considerablemente grande y la velocidad de extendido era significativamente lenta. Mientras tanto, en el caso del Ejemplo comparativo 8 que usa el aditivo para cemento comparativo (A'-2) (el contenido del monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) era demasiado alto y no se añadió polialquilenglicol (B)), y el Ejemplo comparativo 9 que usa el producto modificado de (A'-2) (el contenido de tanto el monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) como el polialquilenglicol (B) era demasiado alto), se descubrió que la cantidad de adición era demasiado alta para obtener un valor de flujo de asentamiento prescrito y el valor de flujo de asentamiento cambiaba notablemente con el paso del tiempo y la velocidad de extendido era lenta. Además, en el caso del Ejemplo comparativo 10 que usa el aditivo para cemento (A-6) sin usar el acelerante del fraguado (C1) en combinación, y el Ejemplo comparativo 11 que usa el aditivo para cemento (A-10) sin usar el acelerante del fraguado (C1) en combinación, se descubrió que aunque el cambio del valor de flujo de asentamiento con el tiempo era ligero y la velocidad de extendido era alta, el fraguado era significativamente lento.

15 Por otro lado, en el caso del Ejemplo 12 a 23 que usa los aditivos para cemento de la presente invención que contienen el acelerante del fraguado (C1), se descubrió que el cambio del valor de flujo de asentamiento con el tiempo era ligero y la velocidad de extendido era alta, y además el fraguado era rápido.

<Ejemplos 24 a 47 y Ejemplos comparativos 12 a 20>

20 Los siguientes compuestos se usaron como al menos un compuesto (C2) seleccionado entre ácido oxicarboxílico, su sal, un sacárido y un alcohol de azúcar o un retardante del fraguado inorgánico (K).

(C2-1) gluconato sódico

(C2-2) ácido málico

(C2-3) glucosa

(C2-4) sorbitol

25 (K-1) hidrogenofosfato dipotásico

30 Se prepararon composiciones de hormigón de la misma manera que en el Ejemplo 1, usando cemento Portland Ordinario (producto de Taiheiyo Cement) como cemento, Arena del río Ohigawa como agregado fino, piedra machacada de Oume como agregado grueso, y agua corriente como agua de mezclado. Además, para hacer la temperatura de la composición de hormigón la temperatura de prueba, 15°C o 30°C, la temperatura de las materias primas, el mezclador con paleta giratoria y los equipos de medición usados para la prueba estaban controladas en la atmósfera de la temperatura de prueba, y el mezclado y cada medición se realizaron en la atmósfera de la temperatura de prueba.

35 La cantidad de cada copolímero (A) (o copolímero comparativo (A')) en el aditivo para cemento con respecto al cemento (% en masa), la cantidad de cada monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) con respecto al cemento (% en masa), polialquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno con respecto al cemento (% en masa), la cantidad de cada uno de al menos un compuesto (C2) seleccionado entre ácido oxicarboxílico, su sal, un sacárido y un alcohol de azúcar o retardante del fraguado inorgánico (K) con respecto al cemento (% en masa), la cantidad total como aditivo para cemento con respecto al cemento (% en masa), y la cantidad de cada uno de al menos un compuesto (C2) seleccionado entre ácido oxicarboxílico, su sal, un sacárido y un alcohol de azúcar o retardante del fraguado inorgánico (K) con respecto al copolímero (A) (o copolímero comparativo (A')) (% en masa) se muestran en la Tabla 5.

Los elementos de la prueba de evaluación y métodos de medición de los mismos son los siguientes. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

- 45 1) Cambio del valor de flujo de asentamiento con el tiempo: Medido de la misma manera que en el Ejemplo 1
- 2) Velocidad de extendido (Prueba para evaluar el efecto sobre la disminución de la viscosidad de la composición de hormigón): Medida de la misma manera que en el Ejemplo 1
- 3) Contenido de aire: Medido de la misma manera que en el Ejemplo 1
- 4) Tiempo de fraguado (tiempo de fraguado final): Medido de acuerdo con el documento adjunto I de JIS-A-6204.

Tabla 5

Ejemplo	Temperatura de la prueba (°C)	Aditivo para cemento		Cantidad de copolímero (A) o (A') (% en masa)/cemento	Cantidad de monómero (a) (% en masa)/cemento	Cantidad de poliatilenglicol (B) (% en masa)/cemento	Cantidad de compuesto (C2) o (K) (% en masa)/cemento	Cantidad total (% en masa) como aditivo para cemento/cemento	Cantidad de compuesto (C2) o (K) (% en masa)/copolímero (A) o (A')	Valor del flujo de asentamiento (mm)			Velocidad de extendido (segundos)	Tiempo de fraguado (tiempo de fraguado final) (min)
		Abreviatura	Acelerante del fraguado (C1)							Después de 5 min	Después de 60 min	Después de 90 min		
Ejemplo 24	30	Aditivo para cemento (A-1)	C2-1	0,1558	0,0166	0,0077	0,020	0,200	13	630	540	440	11,6	370
Ejemplo 25	30	Aditivo para cemento (A-1)	C2-1	0,1558	0,0166	0,0077	0,050	0,230	32	645	580	510	11,3	430
Ejemplo 26	30	Aditivo para cemento (A-2)	C2-2	0,1419	0,0202	0,0079	0,050	0,220	35	630	565	500	10,5	400
Ejemplo 27	30	Aditivo para cemento (A-3)	C2-3	0,1465	0,0327	0,0108	0,070	0,260	48	615	560	500	10,0	390
Ejemplo 28	30	Aditivo para cemento (A-4)	C2-4	0,1551	0,0597	0,0251	0,100	0,340	64	580	535	490	9,2	380
Ejemplo 29	30	Aditivo para cemento (A-5)	C2-1	0,1451	0,451	0,0098	0,050	0,250	34	620	560	495	9,5	395
Ejemplo 30	30	Aditivo para cemento (A-6)	C2-1	0,1511	0,0119	0,0070	0,050	0,220	33	630	560	480	11,0	420
Ejemplo 31	30	Aditivo para cemento (A-7)	C2-1	0,1580	0,0146	0,0074	0,050	0,230	32	610	560	490	11,2	410
Ejemplo 32	30	Aditivo para cemento (A-8)	C2-1	0,1594	0,0752	0,0054	0,050	0,290	31	630	560	480	8,8	400

ES 2 396 956 T3

	Temperatura de la prueba (°C)	Aditivo para cemento		Cantidad de copolímero (A) o (A') (% en masa)/cemento	Cantidad de monómero (a) (% en masa)/cemento	Cantidad de polialquilenol (B) (% en masa)/cemento	Cantidad de compuesto (C2) o (K) (% en masa)/cemento	Cantidad total (% en masa) como aditivo para cemento/cemento	Cantidad de compuesto (C2) o (K) (% en masa)/cemento	Cantidad de compuesto (C2) o (K) (% en masa)/copolímero (A) o (A')	Valor del flujo de asentamiento (mm)			Velocidad de extendido (segundos)	Tiempo de fraguado (tiempo de fraguado final) (min)
		Abreviatura	Accelerante del fraguado (C1)								Después de 5 min	Después de 60 min	Después de 90 min		
Ejemplo 33	30	Aditivo para cemento (A-9)	C2-2	0,1410	0,0823	0,0068	0,050	0,280	0,050	35	635	570	495	8,5	390
Ejemplo 34	30	Aditivo para cemento (A-10)	C2-2	0,1557	0,0596	0,0047	0,040	0,260	0,040	26	640	565	480	10,1	430
Ejemplo 35	30	Aditivo para cemento (A-11)	C2-1	0,1590	0,0660	0,0050	0,050	0,280	0,050	31	620	560	480	9,8	410
Ejemplo 36	15	Aditivo para cemento (A-1)	C2-1	0,1558	0,0166	0,0077	0,020	0,200	0,020	13	620	595	570	12,0	725
Ejemplo 37	15	Aditivo para cemento (A-1)	C2-1	0,1558	0,0166	0,0077	0,040	0,220	0,040	26	635	620	605	11,7	805
Ejemplo 38	15	Aditivo para cemento (A-2)	C2-2	0,149	0,0202	0,0079	0,040	0,210	0,040	28	640	630	615	11,0	790
Ejemplo 39	15	Aditivo para cemento (A-3)	C2-3	0,1465	0,0327	0,0108	0,060	0,250	0,060	41	625	615	605	10,5	780
Ejemplo 40	15	Aditivo para cemento (A-4)	C2-4	0,1551	0,0597	0,0251	0,080	0,320	0,080	52	595	585	575	9,6	765
Ejemplo 41	15	Aditivo para cemento (A-5)	C2-1	0,1451	0,0451	0,0098	0,040	0,240	0,040	28	630	615	595	9,8	785
Ejemplo 42	15	Aditivo para cemento (A-6)	C2-1	0,1511	0,0119	0,0070	0,040	0,210	0,040	26	640	620	590	11,3	815

ES 2 396 956 T3

	Temperatura de la prueba (°C)	Aditivo para cemento		Cantidad de copolímero (A) o (A') (% en masa)/cemento	Cantidad de monómero (a) (% en masa)/cemento	Cantidad de polialquilenol (B) (% en masa)/cemento	Cantidad de compuesto o (K) (% en masa)/cemento	Cantidad total (% en masa) como aditivo para cemento/cemento	Cantidad de compuesto (C2) o (K) (% en masa)/copolímero (A) o (A')	Valor del flujo de asentamiento (mm)			Velocidad de extendido (segundos)	Tiempo de fraguado (tiempo de fraguado final) (min)
		Abreviatura	Accelerante del fraguado (C1)							Después de 5 min	Después de 60 min	Después de 90 min		
Ejemplo 43	15	Aditivo para cemento (A-7)	C2-1	0,1560	0,0146	0,0074	0,040	0,220	25	620	615	595	11,5	800
Ejemplo 44	15	Aditivo para cemento (A-8)	C2-1	0,1594	0,0752	0,0054	0,040	0,280	25	625	605	580	9,2	800
Ejemplo 45	15	Aditivo para cemento (A-9)	C2-2	0,1410	0,0823	0,0068	0,040	0,270	28	620	605	585	9,0	790
Ejemplo 46	15	Aditivo para cemento (A-10)	C2-2	0,1557	0,0596	0,0047	0,030	0,250	19	630	610	580	10,5	825
Ejemplo 47	15	Aditivo para cemento (A-11)	C2-1	0,1590	0,0660	0,0050	0,040	0,270	25	610	600	575	10,3	805
Ej. comparativo 12	30	Aditivo para cemento comparativo (A'-1)	C2-2	0,2087	0,0013	0,0000	0,050	0,260	24	610	280	250	20,0	520
Ej. comparativo 13	30	Aditivo para cemento comparativo (A'-2)	C2-2	0,2360	0,2740	0,0000	0,050	0,560	21	620	480	310	15,8	430
Ej. comparativo 14	30	Producto modificado del aditivo para cemento comparativo (A'-2)	C2-2	0,2377	0,2759	0,1664	0,050	0,730	21	615	500	350	14,7	470

ES 2 396 956 T3

	Temperatura de la prueba (°C)	Aditivo para cemento		Cantidad de copolímero (A) o (A') (% en masa)/cemento	Cantidad de monómero (a) (% en masa)/cemento	Cantidad de poliaquileglicol (B) (% en masa)/cemento	Cantidad de compuesto (C2) o (K) (% en masa)/cemento	Cantidad total (% en masa) como aditivo para cemento/cemento	Cantidad de compuesto (C2) o (K) (% en masa)/copolímero (A) o (A')	Valor del flujo de asentamiento (mm)			Velocidad de extendido (segundos)	Tiempo de fraguado (tiempo de fraguado final) (min)
		Abreviatura	Accelerante del fraguado (C1)							Después de 5 min	Después de 60 min	Después de 90 min		
Ej. comparativo 15	30		-	0,1840	0,0704	0,0056	0,000	0,260	0	620	460	270	10,3	330
Ej. comparativo 16	30		-	0,0000	0,0000	0,0000	1,000	1,000	-	250	-	-	-	Después de 24 horas no hay curado
Ej. comparativo 17	30		-	0,0000	0,0000	0,0000	1,000	1,000	-	220	-	-	-	Después de 24 horas no hay curado
Ej. comparativo 18	30		-	0,0000	0,0000	0,0000	1,000	1,000	-	220	-	-	-	Después de 24 horas no hay curado
Ej. comparativo 19	30		-	0,0000	0,0000	0,0000	1,000	1,000	-	210	-	-	-	Después de 24 horas no hay curado
Ej. comparativo 20	30		Aditivo para cemento (A-10)	0,2312	0,0182	0,0107	0,080	0,340	35	615	495	320	10,5	400

En la Tabla 5, con la columna de valor de flujo de asentamiento, “-” significa que el cambio del valor de flujo de asentamiento con el tiempo no se midió debido a que no se obtuvieron suficientes valores de flujo, dado que la fluidez del hormigón de 5 minutos después era demasiado baja. Por otro lado, con la columna de la velocidad de extendido, “-” significa que la velocidad de extendido no se midió porque no se obtuvieron suficientes valores de flujo.

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 5, en la atmósfera de la temperatura de prueba de 30°C., en el caso del Ejemplo comparativo 12 que usa el aditivo para cemento comparativo (A'-1) (el contenido del monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) era demasiado pequeño y no se añadió polialquilenglicol (B)), se descubrió que el cambio del valor de flujo de asentamiento con el tiempo era considerablemente grande y la velocidad de extendido era significativamente lenta. Análogamente, en el caso del Ejemplo comparativo 13 que usa el Aditivo para cemento comparativo (A'-2) (el contenido del monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) era demasiado alto y no se añadió polialquilenglicol (B)), y el Ejemplo comparativo 14 que usa el producto modificado de (A'-2) (el contenido de tanto el monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) como el polialquilenglicol (B) eran demasiado alto), se descubrió que el valor de flujo de asentamiento cambiaba notablemente con el paso del tiempo y la velocidad de extendido era lenta. Además, en el caso del Ejemplo comparativo 15 que usa el aditivo para cemento (A-10) sin usar el compuesto anterior (C2-2) en combinación, y el Ejemplo comparativo 20 que usa el aditivo para cemento (A-10) y el retardante del fraguado inorgánico (K-1), se descubrió que aunque la velocidad de extendido era alta y el fraguado era rápido, el cambio del valor de flujo de asentamiento con el tiempo era grande. Mientras tanto, en el caso de los Ejemplos comparativos 16 a 19 que usan respectivamente al menos un compuesto (C2-1), (C2-2), (C2-3) o (C2-4) seleccionado entre ácido oxicarboxílico, su sal, un sacárido y un alcohol de azúcar, en solitario, no se obtuvo fluidez suficiente y la composición de hormigón aún no se había endurecido después de 24 horas.

Por otro lado, en el caso de los Ejemplos 24 a 47 que usan los aditivos para cemento de la presente invención que contienen al menos un compuesto (C2) seleccionado entre ácido oxicarboxílico, su sal, un sacárido y un alcohol de azúcar, se descubrió que, en la atmósfera de la temperatura de prueba de 15°C., aunque el fraguado era lento, la velocidad de extendido era alta y la disminución de la fluidez de las composiciones de hormigón era notablemente ligera. En la atmósfera de la temperatura de prueba de 30°C, la velocidad de extendido era alta y la disminución de la fluidez de composiciones de hormigón con el paso del tiempo era notablemente ligera, y además el fraguado era rápido.

<Ejemplos 48 a 71 y Ejemplos comparativos 21 a 33>

Los siguientes compuestos se usaron como dispersante de tipo ácido sulfónico (C3) que contenía un grupo ácido sulfónico en la molécula o un compuesto de ácido oxicarboxílico (D).

(C3-1) Condensados de ácido naftalenosulfónico-formaldehído: Mighty 150 (producto de Kao Corp.)

(C3-2) Sal del ácido ligninsulfónico: Pozzolith N° 8 (producto de Pozzolith Bussan Corp.)

(D-1) gluconato sódico

Se prepararon composiciones de hormigón (Formulación A y B) de la siguiente manera, usando tres tipos (X, Y, Z) que diferían en el Número de lote de cemento Portland Ordinario (producto de Taiheiyo Cement) como cemento, arena del río Ohigawa como agregado fino, piedra machacada de Oume como agregado grueso y agua corriente como agua de mezclado. Además, para hacer la temperatura de la composición de hormigón la temperatura de prueba, 30°C., la temperatura de las materias primas, el mezclador con paleta giratoria y los equipos de medición usados para la prueba estaban controladas en la atmósfera de la temperatura de prueba, y el mezclado y cada medición se realizaron en la atmósfera de la temperatura de prueba. Para evitar la posible influencia de burbujas en la composición de hormigón sobre la fluidez de la composición de hormigón, el contenido de aire se ajustó al $5,5 \pm 0,5$ % en volumen usando el agente AE (“Binsol W” (marca registrada, tipo de jabón de resina, producto de Yamaso Chemical Co., Ltd)) y el agente antiespumante de oxialquileo (“Surfynol 440” (marca registrada, éter acetilénico derivado de alcohol acetilénico mediante polimerización de adición de óxido de alquileo, producto de Nissin Chemical Kogyo Co., Ltd.).

(Formulación A) El cemento: 320 kg/m^3 , agua: 176 kg/m^3 ,

el agregado fino: 822 kg/m^3 ,

el agregado grueso: 892 kg/m^3 ,

la proporción del agregado fino (el agregado fino/(el agregado fino + el agregado grueso)) (en volumen): 48%, la relación de agua/cemento (en masa) = 0,55.

(Formulación B) [mezclas malas] El cemento: 270 kg/m^3 , agua: 165 kg/m^3 ,

el agregado fino: 823 kg/m^3 ,

el agregado grueso: 1011 kg/m^3 ,

la proporción del agregado fino (el agregado fino/(el agregado fino + el agregado grueso)) (en volumen): 45%,
la relación de agua/cemento (en masa) = 0,611.

5 El hormigón se produjo mezclando 3 minutos usando el mezclador con paleta giratoria en las condiciones mencionadas anteriormente y se midieron el cambio del valor de asentamiento con el tiempo, la relación de exudación y el contenido de aire del hormigón.

10 El contenido sólido [componente no volátil] en cada aditivo para cemento obtenido mediante los Ejemplos de producción mencionados anteriormente y el dispersante de tipo ácido sulfónico (C3) y los compuestos de ácido oxicarboxílico (D) se midió pesando una cantidad apropiada de cada solución acuosa, y secando calentando a 130°C para retirar la materia volátil, y una cantidad de la solución acuosa del aditivo para cemento se pesó y se incorporó en el cemento de modo que una cantidad predeterminada del contenido sólido [componente no volátil] podría estar contenida en la formulación.

15 La cantidad de cada copolímero (A) (o copolímero comparativo (A')) en el aditivo para cemento con respecto al cemento (% en masa), la cantidad de cada monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) con respecto al cemento (% en masa), polialquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueno con respecto al cemento (% en masa), la cantidad de cada dispersante de tipo ácido sulfónico (C3) que contiene un grupo ácido sulfónico en la molécula con respecto al cemento (% en masa), la cantidad de cada compuesto de ácido oxicarboxílico (D) con respecto al cemento (% en masa), la cantidad total como aditivo para cemento con respecto al cemento (% en masa), y la cantidad de cada dispersante de tipo ácido sulfónico (C3) que contiene un grupo ácido sulfónico en la molécula o compuesto de ácido oxicarboxílico (D) con respecto al copolímero (A) (o copolímero comparativo (A')) (% en masa) se muestran en las Tablas 6 y 7.

20 Los elementos de la prueba de evaluación y métodos de medición de los mismos son los siguientes. Los resultados usando la Formulación A se muestran en la Tabla 6, los resultados usando la Formulación B se muestran en la Tabla 7, respectivamente.

1) Valor de asentamiento: Medido de acuerdo con JIS-A-1101

25 Con respecto a la fluctuación de la capacidad de dispersión que depende del Número de lote del cemento, la cantidad de adición de la materia sólida de un aditivo para cemento necesaria para obtener un valor de asentamiento en un intervalo de 18,0 a 19,0 cm después de 5 minutos desde el comienzo del mezclado en el caso del uso del cemento X se empleó también para el cemento Y y el cemento Z para comparar los valores de asentamiento respectivos. Cuanto más pequeña era la diferencia (la fluctuación) del valor de asentamiento de cada cemento, mejor era la capacidad de dispersión provista independientemente del Número de lote del cemento.

30 2) Relación de retención de la dispersión: de acuerdo con JIS-A-1101, se midió midiendo el cambio del valor de asentamiento con el paso del tiempo en el caso del uso del cemento X y comparando la relación (%) del valor de asentamiento después de 60 minutos desde el inicio del mezclado con el de después de 5 minutos desde el comienzo del mezclado. Cuanto más alto era el valor numérico de la relación de retención de la capacidad de dispersión (%), más excelente era la capacidad de retención de la dispersión.

35 3) Relación de exudación: de acuerdo con JIS-A-1123, la relación de exudación se midió en el caso del uso del cemento X. Cuanto más pequeño era el valor numérico de la relación de exudación (%), más escasamente tenía lugar la exudación y más excelente era la docilidad.

Tabla 6

Ejemplo	Aditivo para cemento			Cantidad de copolímero (A) o (A') (% masa)/cemento	Cantidad de monómero (a) (% en masa)/cemento	Cantidad de poliatilquenglicol (B) (% en masa)/cemento	Cantidad de dispersante de ácido sulfónico (C3) (% en masa)/cemento	Cantidad de dispersante de ácido sulfónico (C3) (% en masa)/copolímero (A) o (A')	Cantidad de compuesto de ácido oxicarboxílico (D) (% en masa)/cemento	Cantidad de compuesto de ácido oxicarboxílico (D) (% en masa)/copolímero (A) o (A')	Cantidad total (% en masa) como aditivo para cemento	Valor de asentamiento (cm)			Cemento X	
	Abreviatura	Dispersante de ácido sulfónico (C3)	Compuesto de ácido oxicarboxílico (D)									Cemento X	Cemento Y	Cemento Z	Relación de retención de la dispersión (%)	Relación de exudación (%)
Ejemplo 48	Aditivo para cemento (A-1)	C3-1	-	0,1039	0,110	0,0051	0,080	77,0	0,000	0,0	0,200	18,3	17,8	19,2	78	3,7
Ejemplo 49	Aditivo para cemento (A-1)	C3-1	D-1	0,1039	0,0110	0,0051	0,080	77,0	0,030	28,9	0,230	18,8	18,0	19,6	90	3,9
Ejemplo 50	Aditivo para cemento (A-2)	C3-1	-	0,1001	0,0143	0,0056	0,080	79,9	0,000	0,0	0,200	18,4	17,6	19,3	80	3,5
Ejemplo 51	Aditivo para cemento (A-3)	C3-1	-	0,1002	0,0224	0,0074	0,080	79,8	0,000	0,0	0,210	18,6	17,7	19,4	82	3,0
Ejemplo 52	Aditivo para cemento (A-4)	C3-1	-	0,1099	0,0423	0,0178	0,080	72,8	0,000	0,0	0,250	18,5	17,6	19,2	87	3,3
Ejemplo 53	Aditivo para cemento (A-5)	C3-1	-	0,1016	0,0316	0,0068	0,080	78,8	0,000	0,0	0,220	18,1	17,7	18,7	85	3,4
Ejemplo 54	Aditivo para cemento (A-6)	C3-1	D-1	0,1067	0,0084	0,0049	0,080	75,0	0,030	28,1	0,230	18,9	18,0	19,7	88	3,8

ES 2 396 956 T3

Ejemplo 55	Aditivo para cemento (A-7)	C3-1	-	0,1053	0,0097	0,0050	0,080	75,9	0,000	0,0	0,200	18,2	17,5	19,0	82	3,6
Ejemplo 56	Aditivo para cemento (A-8)	C3-1	-	0,1129	0,0533	0,0038	0,080	70,8	0,000	0,0	0,250	18,3	17,4	19,2	75	3,8
Ejemplo 57	Aditivo para cemento (A-9)	C3-1	-	0,1042	0,0608	0,0050	0,080	76,8	0,000	0,0	0,250	18,2	17,5	19,0	78	3,6
Ejemplo 58	Aditivo para cemento (A-10)	C3-1	D-1	0,1132	0,0434	0,0034	0,080	70,7	0,030	26,5	0,270	18,7	18,0	19,5	86	4,0
Ejemplo 59	Aditivo para cemento (A-11)	C3-1	-	0,1106	0,0459	0,0035	0,080	72,3	0,000	0,0	0,240	18,1	17,5	18,9	81	3,7
Ej. comparativo 21	Aditivo para cemento comparativo (A-1)	C3-1	-	0,1391	0,0009	0,0000	0,080	57,5	0,000	0,0	0,220	18,8	17,9	19,8	42	5,2
Ej. comparativo 22	Aditivo para cemento comparativo (A-2)	C3-1	-	0,1481	0,1719	0,0000	0,080	54,0	0,000	0,0	0,400	18,6	17,7	19,5	48	5,7
Ej. comparativo 23	Producto modificado o del aditivo para cemento comparativo (A-2)	C3-1	-	0,1468	0,1704	0,1028	0,080	54,5	0,000	0,0	0,500	18,0	17,2	18,9	63	6,0

Ej. comparati vo 24	Aditivo para cemento comparati vo (A-5)	C3-1	-	0,1055	0,0502	0,0044	0,080	43,1	0,000	0,0	0,240	18,6	17,8	19,2	53	5,6
Ej. comparati vo 25	Aditivo para cemento (A-1)	-	-	0,1486	0,0560	0,0045	0,000	0,0	0,000	0,0	0,210	18,8	17,1	20,7	71	6,7
Ej. comparati vo 26	-	C3-1	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,400	-	0,000	-	0,400	18,8	18,5	19,0	30	60
Ej. comparati vo 27	-	C3-2	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,550	-	0,000	-	0,550	18,7	18,5	18,9	23	5,8

Tabla 7

Ejemplo	Aditivo para cemento			Cantidad de monómero (a) (% en masa)/cemento	Cantidad de polialquilenglicol (B) (% en masa)/cemento	Cantidad de dispersante de ácido sulfónico (C3) (% en masa)/cemento	Cantidad de dispersante de ácido sulfónico (C3) (% en masa)/copolímero (A) o (A')	Cantidad de compuesto de ácido oxicarboxílico o (D) (% en masa)/cemento	Cantidad de compuesto de ácido oxicarboxílico (D) (% en masa)/copolímero (A) o (A')	Cantidad total (% en masa) como aditivo para cemento/cemento	Valor de asentamiento (cm)			Cemento X	
	Abreviatura	Dispersante de ácido sulfónico (C3)	Compuesto de ácido oxicarboxílico (D)								Cemento X	Cemento Y	Cemento Z	Relación de retención de la dispersión (%)	Relación de exudación (%)
Ejemplo 60	Aditivo para cemento (A-1)	C3-2	-	0,0110	0,0051	0,110	105,9	0,000	0,0	0,230	18,5	17,8	19,3	75	4,2
Ejemplo 61	Aditivo para cemento (A-1)	C3-2	D-1	0,0110	0,0051	0,110	105,9	0,030	28,9	0,260	18,6	17,9	19,4	86	4,4
Ejemplo 62	Aditivo para cemento (A-2)	C3-2	-	0,0143	0,0056	0,110	109,9	0,000	0,0	0,230	18,2	17,5	19,0	72	3,9
Ejemplo 63	Aditivo para cemento (A-3)	C3-2	-	0,0224	0,0074	0,110	109,8	0,000	0,0	0,240	18,7	18,0	19,3	74	3,5
Ejemplo 64	Aditivo para cemento (A-4)	C3-2	-	0,0423	0,0178	0,110	100,1	0,000	0,0	0,280	18,4	17,6	19,1	80	3,8
Ejemplo 65	Aditivo para cemento (A-5)	C3-2	-	0,0316	0,0068	0,110	108,3	0,000	0,0	0,250	18,0	17,6	18,7	77	3,7
Ejemplo 66	Aditivo para cemento (A-6)	C3-2	D-1	0,0084	0,0049	0,110	103,1	0,030	28,1	0,260	18,8	18,0	19,5	82	5,3

ES 2 396 956 T3

Ejemplo 67	Aditivo para cemento (A-7)	C3-2	-	0,1053	0,0097	0,0050	0,110	104,4	0,000	0,0	0,230	18,3	17,6	19,1	73	4,2
Ejemplo 68	Aditivo para cemento (A-8)	C3-2	-	0,1129	0,0533	0,0038	0,110	97,4	0,000	0,0	0,280	18,4	17,7	19,0	70	4,2
Ejemplo 69	Aditivo para cemento (A-9)	C3-2	-	0,1042	0,0608	0,0050	0,110	105,8	0,000	0,0	0,280	18,4	17,8	19,1	72	3,8
Ejemplo 70	Aditivo para cemento (A-10)	C3-2	D-1	0,1132	0,0434	0,0034	0,110	97,2	0,030	26,5	0,300	18,8	18,2	19,3	78	4,3
Ejemplo 71	Aditivo para cemento (A-11)	C3-2	-	0,1106	0,0459	0,0035	0,110	99,4	0,000	0,0	0,270	18,2	17,7	18,7	71	4,0
Ej. comparativo 28	Aditivo para cemento comparativo (A'-1)	C3-2	-	0,1391	0,009	0,0000	0,110	79,1	0,000	0,0	0,250	18,8	17,9	19,8	38	5,5
Ej. comparativo 29	Aditivo para cemento comparativo (A'-2)	C3-2	-	0,1481	0,1719	0,000	0,110	74,3	0,000	0,0	0,430	18,6	17,7	19,5	42	6,0
Ej. comparativo 30	Producto modificado o del aditivo para cemento comparativo (A'-2)	C3-2	-	0,1468	0,1704	0,1028	0,110	74,9	0,000	0,0	0,530	18,0	17,2	18,9	56	6,2
Ej. comparativo 31	Aditivo para cemento (A-1)	-	-	0,1557	0,0598	0,0047	0,000	0,0	0,000	0,0	0,220	18,6	17,0	20,3	68	7,2

Ej. comparati vo 32	-	C3-1	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,440	-	0,000	-	0,440	18,5	18,2	18,8	27	6,6
Ej. comparati vo 33	-	C3-2	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,600	-	0,000	-	0,600	18,4	18,1	18,6	18	6,3

5 A partir de los resultados mostrados en la Tabla 6, con respecto a la formulación A, en cualquier caso de uso del Ejemplo comparativo 21 que usa el aditivo para cemento comparativo (A'-1) (el contenido del monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) era demasiado pequeño y no se añadió polialquilenglicol (B)), el Ejemplo comparativo 22 que usa el aditivo para cemento comparativo (A'-2) (el contenido del monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) era demasiado alto y no se añadió polialquilenglicol (B)), el Ejemplo comparativo 23 que usa el producto modificado del aditivo para cemento comparativo (A'-2) (el contenido de tanto el monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) como el polialquilenglicol (B) eran demasiado altos), y el Ejemplo comparativo 24 que usa el aditivo para cemento comparativo (A'-5), que es equivalente al polímero (A-11) de acuerdo con el Ejemplo de producción 29 del documento WO02/096823, se descubrió que la relación de retención de la dispersión era baja y la relación de exudación era alta. Además, en el caso del Ejemplo comparativo 25 que usa el aditivo para cemento (A-10) sin usar el dispersante de tipo ácido sulfónico (C3-1) en combinación, se descubrió que, aunque la relación de retención de la dispersión era alta, tanto la fluctuación del valor de asentamiento que depende del Número de lote del cemento como la relación de exudación eran altas. Mientras tanto, en el caso de los Ejemplos comparativos 26 y 27 que usan respectivamente los dispersantes de tipo ácido sulfónico (C3-1) y (C3-2) en solitario, se descubrió que, aunque la fluctuación del valor de asentamiento que depende del Número de lote del cemento era ligera, la relación de retención de la dispersión era considerablemente baja y la relación de exudación era alta.

20 Por otro lado, en el caso de los Ejemplos 48 a 59 que usan los aditivos para cemento de la presente invención que contienen el dispersante de tipo ácido sulfónico (C3-1), se descubrió que la fluctuación del valor de asentamiento que depende del Número de lote del cemento era ligera, la relación de retención de la dispersión era alta, y la relación de exudación era baja.

25 A partir de los resultados mostrados en la Tabla 7, con respecto a la formulación B (mezclas malas), en cualquier caso de uso del Ejemplo comparativo 28 que usa el aditivo para cemento comparativo (A'-1) (el contenido del monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) era demasiado pequeño y no se añadió polialquilenglicol (B)), el Ejemplo comparativo 29 que usa el aditivo para cemento comparativo (A'-2) (el contenido del monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) era demasiado alto y no se añadió polialquilenglicol (B)), y el Ejemplo comparativo 30 que usa el producto modificado del aditivo para cemento comparativo (A'-2) (el contenido de tanto el monómero de éter de polialquilenglicol insaturado (a) como el polialquilenglicol (B) eran demasiado altos), se descubrió que la relación de retención de la dispersión era baja y la relación de exudación era alta. Además, en el caso del Ejemplo comparativo 31 que usa el aditivo para cemento (A-10) sin usar el dispersante de tipo ácido sulfónico (C3-2) en combinación, se descubrió que, aunque la relación de retención de la dispersión era alta, tanto la fluctuación del valor de asentamiento que depende del Número de lote del cemento como la relación de exudación eran altas. Mientras tanto, en el caso de los Ejemplos comparativos 32 y 33 que usan respectivamente los dispersantes de tipo ácido sulfónico (C3-1) y (C3-2) en solitario, se descubrió que, aunque la fluctuación del valor de asentamiento que depende del Número de lote del cemento era ligera, la relación de retención de la dispersión era considerablemente baja y la relación de exudación era alta.

40 Por otro lado, en el caso de los Ejemplos 60 a 71 que usan los aditivos para cemento de la presente invención que contienen el dispersante de tipo ácido sulfónico (C3-2), se descubrió que la fluctuación del valor de asentamiento que depende del Número de lote del cemento era ligera, la relación de retención de la dispersión era alta, y la relación de exudación era baja.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

45 El aditivo para cemento de la presente invención, que está constituido como anteriormente, muestra alta capacidad de dispersión y capacidad de prevención de la pérdida de asentamiento en el intervalo de alta relación de reducción de agua y, también, está provisto de capacidad para reducir la viscosidad. Además, la composición de cemento que contiene el aditivo para cemento de la presente invención da un hormigón fácil de transportar mediante una bomba y de excelente docilidad, de modo que la docilidad puede mejorarse y los problemas de ejecución pueden resolverse.

REIVINDICACIONES

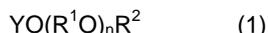
1. Un aditivo para cemento que comprende los siguientes tres componentes:

- un copolímero (A),
- un monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a), y

5 - un (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueniilo, a relaciones del monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) con respecto al copolímero (A) en un intervalo del 1 al 100% en masa y el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueniilo con respecto al copolímero (A) en un intervalo del 1 al 50% en masa,

10 en el que el copolímero (A) contiene una unidad constituyente (I) derivada del monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) y una unidad constituyente (II) derivada de un monómero de ácido maleico (b) a relaciones de la unidad constituyente (I) y la unidad constituyente (II) en un intervalo del 1% en masa o más, respectivamente, en todas las unidades constituyentes del copolímero (A),

el monómero de éter de (poli)alquilenglicol insaturado (a) se representa mediante la fórmula general (1):

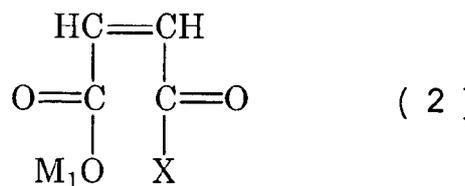


15 en la que Y representa un grupo alqueniilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, R¹O representa una o más especies de grupos oxialquileo que contienen de 2 a 18 átomos de carbono, y n representa el número de adición molar promedio de los grupos oxialquileo y es un número de 1 a 500,

20 el grupo oxialquileo que compone el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueniilo es una o más especies de grupos oxialquileo que contienen de 2 a 18 átomos de carbono, el grupo oxietileno que supone al menos el 50 por ciento en moles del grupo oxialquileo, y el grupo terminal del (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueniilo es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y el aditivo para cemento comprende, además, al menos un aditivo seleccionado entre el grupo constituido por (C1) un acelerante del fraguado, (C2) al menos un compuesto seleccionado entre ácido oxicarboxílico, su sal, un sacárido y un alcohol de azúcar, y (C3) un dispersante de tipo ácido sulfónico que contiene un grupo ácido sulfónico en la molécula.

2. El aditivo para cemento de acuerdo con la reivindicación 1,

en el que el monómero de ácido maleico (b) se representa mediante la fórmula general (2):



30 en la que X representa -OM₂ o -Z-(R³O)_qR⁴, M₁ y M₂ pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un metal monovalente, un metal divalente, un grupo amonio o un grupo amonio orgánico, -Z- representa -O- o -NH-, R³O representa una o más especies de grupos oxialquileo que contienen de 2 a 18 átomos de carbono, R⁴ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo aminoalquilo, un grupo alquilfenilo o un grupo hidroxialquilo (el número de átomos de carbono de los grupos alquilo en el grupo aminoalquilo, el grupo alquilfenilo y el grupo hidroxialquilo es de 1 a 30), q representa el número de adición molar promedio de los grupos oxialquileo y es un número de 0 a 500, o anhídrido maleico.

3. El aditivo para cemento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2,

40 en el que el grupo terminal del (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueniilo es un átomo de hidrógeno.

4. El aditivo para cemento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2,

en el que el (poli)alquilenglicol no polimerizable (B) que no tiene ningún grupo alqueniilo es una o más especies de grupos oxialquileo que contienen de 2 a 18 átomos de carbono, y el grupo oxietileno que supone al menos el 90 por ciento en moles del grupo oxialquileo,

la relación en masa (% en masa) del acelerante del fraguado (C1) con respecto al copolímero (A) en base a la materia sólida (componentes no volátiles) está en un intervalo del 1 al 10000% en masa,

la relación en masa (% en masa) del compuesto (C2) con respecto al copolímero (A) en base a la materia sólida (componentes no volátiles) está apropiadamente en un intervalo del 0,1 al 1000% en masa, y

- 5 la proporción en masa (% en masa) del dispersante de tipo ácido sulfónico (C3) que contiene un grupo ácido sulfónico en la molécula con respecto al copolímero (A) calculada en base al contenido sólido (componente no volátil), es adecuadamente del 1 al 10000% en masa.
5. El aditivo para cemento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
- 10 en el que el dispersante de tipo ácido sulfónico (C3) que contiene un grupo ácido sulfónico en la molécula es un compuesto que tiene un grupo aromático.
6. Una composición de cemento que comprende el aditivo para cemento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, cemento y agua.
7. Un método para producir un producto endurecido de cemento, que comprende:
- 15 aplicar una composición de cemento que comprende el aditivo para cemento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que contiene el acelerante del fraguado (C1), cemento y agua; y
- endurecer la composición de cemento en unas condiciones de temperatura de 30°C o menos.
8. Un método para aplicar una composición de cemento que comprende:
- 20 aplicar la composición de cemento que comprende el aditivo para cemento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que contiene al menos un compuesto (C2) seleccionado entre ácido oxicarboxílico, su sal, un sacárido y un alcohol de azúcar; cemento; y agua en unas condiciones de temperatura de 20°C o más.