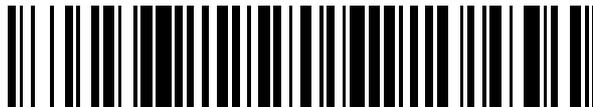


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 258**

51 Int. Cl.:

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2009 PCT/JP2009/056834**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2009 WO09119893**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2009 E 09725380 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 2258668**

54 Título: **Composición de aditivo para composiciones hidráulicas**

30 Prioridad:

26.03.2008 JP 2008080770

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

15.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HAMAI, TOSHIMASA;
TANIGUCHI, TAKAO;
SHIMODA, MASAOKI;
OHKUBO, MAKOTO;
DANJO, HIROSHI y
SUZUKI, NOBUYOSHI**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 727 258 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de aditivo para composiciones hidráulicas

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición de aditivo para una composición hidráulica y a una composición hidráulica.

10 **Antecedentes de la invención**

Un producto de hormigón se produce a través de un procedimiento que implica amasar cemento, árido, agua, un dispersante (agente de reducción de agua) y similares, colar (llenar) la mezcla resultante en diversos moldes y curarla. Si se generan vacíos y huecos considerados atribuibles a un llenado insuficiente, en la superficie del producto de hormigón al retirarlo del molde (desmoldeo) después de la etapa de curado y la textura superficial del hormigón se deteriora debido a otros diversos factores, entonces se reduce la calidad del producto. En la actualidad, los productos de hormigón que tienen una textura superficial deteriorada se reparan manualmente después del desmoldeo. Sin embargo, esta operación requiere mucha mano de obra y mucho tiempo y, por tanto, se considera un motivo para los costes de fabricación crecientes.

Se conocen una variedad de factores que influyen en la textura superficial de los productos de hormigón, entre los cuales se dice que son factores importantes (1) la cantidad y la calidad de vacíos generados durante el amasado, (2) la resistencia mecánica del hormigón en el momento del desmoldeo y (3) la viscosidad del hormigón.

El documento JP-A 2004-2175 propone el uso de un aditivo que contiene un polímero de ácido policarboxílico y un aducto de alcohol polihidroxilado/óxido de alquileo para obtener una composición de cemento que tiene una viscosidad tal que facilita su funcionamiento. El documento JP-A 2006-282414 divulga un mejorador de la resistencia mecánica para cemento, que contiene glicerina o un derivado de glicerina y un copolímero de ácido policarboxílico específico. El documento JP-A 2001-294466 divulga un aditivo para una composición hidráulica, que contiene un agente de reducción de la contracción específico y un agente antiespumante específico. El documento JP-A 2007-77008 describe un mejorador de la textura superficial que contiene un compuesto de amida específico y muestra un compuesto de polioxialquileo específico como componente usado simultáneamente.

El documento JP 2006 027995 A describe que la adición de un agente de mejora de la superficie del hormigón que comprende un diol o triol pueden aumentar la densidad de la superficie del hormigón y mejorar su aspecto.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una composición de aditivo para una composición hidráulica, que contiene (A) uno o más copolímeros seleccionados de los compuestos (1), (2) y (3) mostrados a continuación y (B) uno o más compuestos seleccionados de un compuesto representado por la fórmula general (B2) mostrada a continuación y un compuesto representado por la fórmula general (B3) mostrada a continuación:

<compuesto (1)>

un copolímero, o una sal del mismo, de un derivado de alquenoil éter representado por la fórmula general (A1) y un monómero representado por la fórmula general (A3):



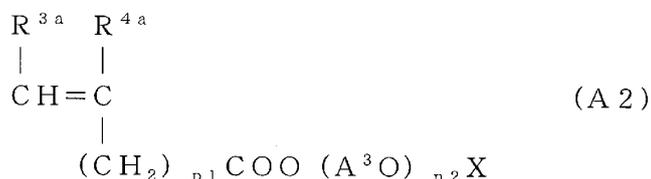
en la que R^{1a} representa un grupo alquenoil que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, A^{2O} representa un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono, $n1$ es un número de 2 a 200 que es el número promedio de moles de A^{2O} añadidos, y R^{2a} representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono;



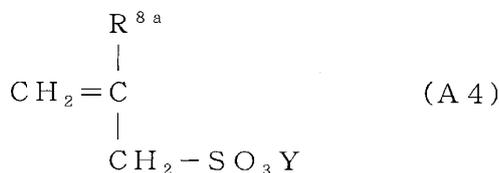
en la que R^{5a} a R^{7a} representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o $(CH_2)_{p2}COOM^2$, M^1 y M^2 representan independientemente un átomo de hidrógeno o un catión, y $p2$ representa un número de 0 a 2;

<compuesto (2)>

- 5 un copolímero que contiene, como unidades constituyentes, un monómero (i) representado por la fórmula general (A2) mostrada a continuación y uno o más monómeros (ii) seleccionados de compuestos representados por las fórmulas generales (A3) mostradas anteriormente y la fórmula general (A4) mostrada a continuación, con una razón molar de (ii)/(i) = de 70/30 a 95/5;



- 10 en la que R^{3a} y R^{4a} representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, p1 representa un número de 0 a 2, A³O representa un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono, n2 es un número de 100 a 300 que es el número promedio de moles de A³O añadidos, y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono;



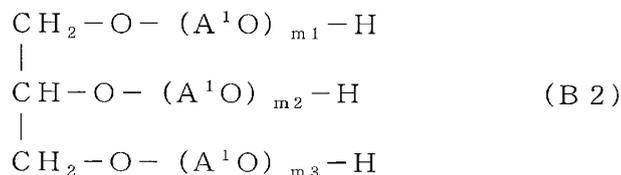
- 15 en la que R^{8a} representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, e Y representa un átomo de hidrógeno o un catión;

20 <compuesto (3)>

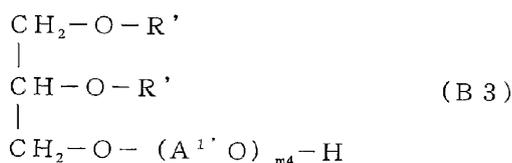
- 25 un copolímero que contiene, como unidades constituyentes, una unidad monomérica (iii) representada por la fórmula general (A5) mostrada a continuación y uno o más monómeros (ii) seleccionados de compuestos representados por las fórmulas generales (A3) y (A4) mostradas anteriormente, que tiene una razón molar de (ii)/(iii) = de 60/40 a 90/10;



- 30 en la que R^{9a} y R^{10a} representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, p3 representa un número de 0 a 2, A⁴O representa un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono, n3 es un número de 2 a 90 que es el número promedio de moles de A⁴O añadidos, y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono;



- 35 en la que A¹ representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, m1, m2 y m3 representan, cada uno, un número entero que indica el número de moles de A¹O añadidos, y el promedio de la suma total de m1, m2 y m3 del compuesto representado por la fórmula general (B2) es de 0,5 a 2,5;



5 en la que los R pueden ser iguales o diferentes entre sí y representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado de un grupo metilo, un grupo etilo y un grupo propilo, al menos uno de los R es un grupo seleccionado de un grupo metilo, un etilo grupo y un grupo propilo; y A^{1'} representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, y m4 es un número de 0 a 2 que es el número promedio de moles de A^{1'}O añadidos.

10 Además, la presente invención se refiere a una composición hidráulica que contiene la composición de aditivo para una composición hidráulica en la presente invención, polvo hidráulico, árido y agua.

10 Descripción detallada de la invención

15 La presente invención proporciona una composición de aditivo para una composición hidráulica, que es capaz de proporcionar un producto curado de una composición hidráulica excelente en cuanto a textura superficial, por ejemplo, un producto de hormigón.

20 Según la presente invención, se proporciona una composición de aditivo para una composición hidráulica, que es capaz de proporcionar un producto curado de una composición hidráulica excelente en cuanto a textura superficial, por ejemplo, un producto de hormigón. Cuando se usa la composición de aditivo de la presente invención, la textura superficial de un producto de hormigón después del desmoldeo se mejora significativamente y puede reducirse la operación de reparación, lo que conduce a una reducción de los costes de producción.

<Componente (A)>

25 El componente (A) es uno o más copolímeros seleccionados de los siguientes compuestos (1), (2) y (3).

<Compuesto (1)>

30 Un copolímero, o una sal del mismo, de:

un derivado de alquencil éter representado por las fórmulas generales (A1):



35 en la que R^{1a} representa un grupo alquencil que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, A^{2O} representa un grupo oxialquencil que tiene de 2 a 3 átomos de carbono, n1 es un número de 2 a 200 que es el número promedio de moles de A^{2O} añadidos, y R^{2a} representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y

40 un monómero representado por la fórmula general (A3):

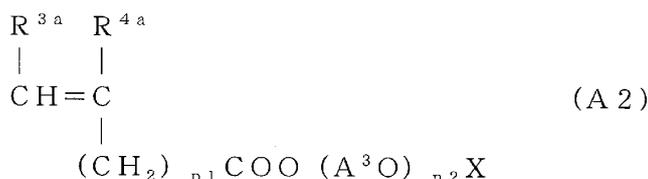


45 en la que R^{5a} a R^{7a} representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o (CH₂)_{p2}COOM², M¹ y M² representan independientemente un átomo de hidrógeno o un catión, y p2 representa un número de 0 a 2.

<Compuesto (2)>

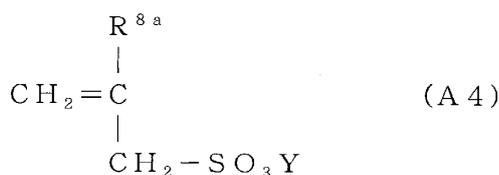
Un copolímero que contiene, como unidades constituyentes,

50 un monómero (i) representado por la fórmula general (A2):



en la que R^{3a} y R^{4a} representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, p1 representa un número de 0 a 2, A³O representa un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono, n2 es un número de 100 a 300 que es el número promedio de moles de A³O añadidos, y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y

uno o más monómeros (ii) seleccionados de compuestos representados por las fórmulas generales (A3) anteriores y la fórmula general (A4):



en la que R^{8a} representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, e Y representa un átomo de hidrógeno o un catión,

en los que su razón molar es (ii)/(i) = de 70/30 a 95/5.

<Compuesto (3)>

Un copolímero que contiene, como unidades constituyentes,

una unidad monomérica (iii) representada por la fórmula general (A5):



en la que R^{9a} y R^{10a} representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, p3 representa un número de 0 a 2, A⁴O representa un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono, n3 es un número de 2 a 90 que es el número promedio de moles de A⁴O añadidos, y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y

uno o más monómeros (ii) seleccionados de compuestos representados por las fórmulas generales (A3) y (A4) anteriores,

en los que su razón molar es (ii)/(iii) = de 60/40 a 90/10.

[Compuesto (1)]

En la fórmula general (A1) del derivado de alquencil éter que constituye el compuesto (1) en la presente invención, el grupo alquencil que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, representado por R^{1a}, es preferiblemente un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo metalilo o similar, entre los cuales es ampliamente utilizable y más preferible el grupo alilo. A²O es un grupo oxietileno y/o un grupo oxipropileno, y (A²O)_{n1} puede formarse añadiendo solo uno de los dos grupos o añadiendo los dos grupos al azar, en bloque o alternativamente. A²O es preferiblemente un grupo oxietileno. R^{2a} es un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, e incluye un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, etc. Se prefiere un grupo metilo.

El número promedio (n1) de moles de óxido de alquencileno añadidos está en el intervalo de 2 a 200 y es preferiblemente de 2 a 90, más preferiblemente de 10 a 70, incluso más preferiblemente de 10 a 50, desde el punto de vista de conferir fluidez y baja viscosidad a hormigón fresco.

Los monómeros representados por la fórmula general (A3) son preferiblemente monómeros de ácido

monocarboxílico insaturado tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotónico, monómeros de ácido dicarboxílico insaturado tales como anhídrido maleico, ácido maleico, anhídrido itacónico, ácido itacónico y ácido fumárico o sus sales de metal alcalino, sales de metal alcalinotérreo o sales de amonio, o sales de mono, di o trialquilamonio cuyo grupo hidroxilo puede estar sustituido, más preferiblemente ácido acrílico, ácidos metacrílicos y sales de metal alcalino de los mismos.

El compuesto (1) en la presente invención es un copolímero del monómero representado por la fórmula general (A1) y el monómero representado por la fórmula general (A3), preferiblemente un copolímero, o una sal del mismo, en el que la razón molar del monómero de fórmula general (A1)/monómero de fórmula general (A3) es desde 25/75 hasta 50/50. Cuando el monómero de la fórmula general (A3) es ácido maleico, este monómero puede ser anhídrido maleico. El procedimiento para producir el compuesto (1) incluye los métodos descritos en los documentos JP-A 2-163108 y JP-A 5-345647.

El peso molecular promedio en peso del compuesto (1) es preferiblemente de 3000 a 300000, más preferiblemente de 5000 a 100000, desde el punto de vista de conferir una fluidez estable a hormigón fresco.

Los ejemplos del compuesto (1) incluyen Malialim EKM y Malialim AKM (fabricados por Nippon Oil & Fats Co., Ltd.) y Super 200 (fabricado por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha).

[Compuesto (2)]

El compuesto (2) en la presente invención se obtiene mediante la copolimerización de un monómero (i) representado por la fórmula general (A2) y que tiene de 100 a 300 moles de un óxido de alquileo añadido que tiene de 2 a 3 átomos de carbono en promedio por molécula, con un monómero (ii) representado por la fórmula general (A3) y/o (A4), preferiblemente por la fórmula general (A3), en una razón molar de (ii)/(i) de 70/30 a 95/5. Desde el punto de vista de conferir una fluidez inicial estable a hormigón fresco, el número promedio (n_2) de moles de óxido de alquileo añadidos en el monómero (i) está en el intervalo de 100 a 300, preferiblemente de 100 a 250, más preferiblemente de 100 a 200, incluso más preferiblemente de 100 a 150. Cuando se usan una pluralidad de monómeros (i) diferentes en n_2 en los monómeros para producir el compuesto (2), la composición de los monómeros se regula de tal manera que el valor promedio de n_2 en todos los monómeros (i) está en el intervalo de 100 a 300. Por ejemplo, cuando se usan los dos monómeros (i), un monómero tiene $n_2 =$ de 100 a 290, y el otro monómero tiene $n_2' =$ de 100 a 300, en los que preferiblemente $n_2 \neq n_2'$ y $n_2' \geq n_2 + 10$, más preferiblemente $n_2' \geq n_2 + 30$, e incluso más preferiblemente $n_2' \geq n_2 + 50$. Los monómeros en los que n_2 es menor de 100 también pueden usarse simultáneamente en un intervalo tal que no se deteriore el efecto de la presente invención.

Los monómeros (i) representados por la fórmula general (A2) son preferiblemente ésteres, con ácido (met)acrílico, de polialquilenglicol terminado con un grupo alquilo en un extremo terminal, tal como metoxipolietilenglicol, metoxipropilenglicol y etoxipolietilenglicol, o aductos de ácido (met)acrílico/EO u PO. En los monómeros, puede añadirse o bien EO o bien PO o puede añadirse EO y PO al azar, en bloque o alternativamente. El monómero (i) es más preferiblemente un éster de metoxipolietilenglicol con ácido (met)acrílico, aún más preferiblemente un éster con ácido metacrílico, de metoxipolietilenglicol al que se han añadido en promedio de 100 a 200 moles de óxido de etileno por molécula.

Los monómeros representados por la fórmula general (A3) incluyen los mencionados anteriormente para el compuesto (1).

Los monómeros representados por la fórmula general (A4) incluyen ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, sus sales de metal alcalino, sales de metal alcalinotérreo y sales de amonio, y sales de mono, di o trialquilamonio cuyo grupo hidroxilo puede estar sustituido.

Preferiblemente, el compuesto (2) se obtiene polimerizando una mezcla de monómeros que contiene el 50% en peso o más, más preferiblemente del 80 al 100% en peso, aún más preferiblemente el 100% en peso, de una combinación de un monómero (i) representado por la fórmula general (A2) y uno o más monómeros (ii) representados por las fórmulas generales (A3) y (A4).

El monómero (i) de la fórmula general (A2) que constituye el compuesto (2) y el monómero (ii) de la fórmula general (A3) y/o la fórmula general (A4) se copolimerizan en una razón molar (ii)/(i) de 70/30 a 95/5, y desde el punto de vista de conferir una fluidez inicial estable a hormigón fresco, se copolimeriza en una razón (ii)/(i) de preferiblemente 75/25 a 95/5, más preferiblemente de 80/20 a 95/5, aún más preferiblemente de 85/15 a 95/5.

El peso molecular promedio en peso del compuesto (2) está preferiblemente en el intervalo de 5000 a 500000 desde el punto de vista de conferir una fluidez inicial estable a hormigón fresco. El compuesto (2) que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 20000 a 100000, particularmente 30000 a 85000, es más excelente en el efecto de conferir fluidez inicial a hormigón fresco. El peso molecular promedio en peso se determina mediante cromatografía de permeación en gel (peso molecular equivalente (patrón) de poliestireno-sulfonato de sodio).

El compuesto (2) puede producirse mediante un método conocido en la técnica. Los ejemplos del método incluyen los métodos de polimerización en disolución descritos, por ejemplo, en los documentos JP-A 7-223852, JP-A 4-209737y JP-A 58-74552, y dicho método puede llevarse a cabo a una temperatura de 50 a 100°C durante de 0,5 a 10 horas en presencia de un iniciador de polimerización, tal como el persulfato de amonio o el peróxido de hidrógeno en agua o un alcohol inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, al que se añaden, si es necesario, hidrogenosulfito de sodio, mercaptoetanol, etc.

Como material de partida del compuesto (2), también puede usarse simultáneamente otro monómero copolimerizable, y los ejemplos específicos incluyen acrilonitrilo, (met)acrilato de alquilo (que tiene de 1 a 12 átomos de carbono), (met)acrilamida, estireno y ácido estirenosulfónico.

[Compuesto (3)]

El compuesto (3) en la presente invención se obtiene mediante la copolimerización del monómero (iii) representado por la fórmula general (A5) y que tiene de 2 a 90 moles de un óxido de alquileo añadido que tiene de 2 a 3 átomos de carbono en promedio por molécula, con el monómero (ii) representado por la fórmula general (A3) y/o (A4), preferiblemente por la fórmula general (A3), en una razón molar (ii)/(iii) de 60/40 a 90/10. Desde el punto de vista de conferir una fluidez inicial estable y la capacidad de mantener la fluidez a hormigón fresco, el número promedio (n_3) de moles de óxido de alquileo añadidos en el monómero (iii) está en el intervalo de 2 a 90, preferiblemente de 5 a 70, más preferiblemente de 5 a 50, incluso más preferiblemente de 5 a 40. Cuando una pluralidad de monómeros (iii) diferentes en n_3 se usan como una mezcla de monómeros para producir el compuesto (3), la composición de los monómeros se regula de tal manera que el valor promedio de n_3 en todos los monómeros (d) está en el intervalo de 2 a 90. Por ejemplo, cuando se usan dos monómeros (iii), un monómero tiene $n_3 =$ de 2 a 87, y el otro monómero tiene $n_3' =$ de 2 a 90, en la que preferiblemente $n_3 \neq n_3'$ y $n_3' \geq n_3 + 3$, más preferiblemente $n_3' \geq n_3 + 5$, e incluso más preferiblemente $n_3' \geq n_3 + 10$. Los monómeros en los que n_3 es de más de 90 también pueden usarse simultáneamente en tal Intervalo que el efecto de la presente invención no se ve afectado.

Los monómeros (iii) representados por la fórmula general (A5) son preferiblemente ésteres de ácido (met)acrílico y un polialquilenglicol terminado con un grupo alquilo en un extremo terminal, tal como metoxipolietilenglicol, metoxipropilenglicol y etoxipolietilpolipropilenglicol, o aductos de EO o PO a ácido (met)acrílico. En los monómeros, puede añadirse o bien EO o bien PO o puede añadirse EO y PO al azar, en bloque o alternativamente. El monómero (iii) es más preferiblemente un éster de metoxipolietilenglicol con ácido (met)acrílico, aún más preferiblemente un éster, con ácido metacrílico, de metoxipolietilenglicol al que se han añadido de 2 a 90 moles de óxido de etileno en promedio por molécula.

Los monómeros representados por la fórmula general (A3) y los monómeros representados por la fórmula general (A4) incluyen los mencionados anteriormente para los compuestos (1) y (2).

Preferiblemente, el compuesto (3) se obtiene polimerizando una mezcla de monómeros que contiene el 50% en peso o más, más preferiblemente del 80 al 100% en peso o más, incluso más preferiblemente el 100% en peso de una combinación de un monómero (iii) representado por la fórmula general (A5) y uno o más monómeros (ii) representados por las fórmulas generales (A3) y (A4).

El monómero (iii) de la fórmula general (A5) que constituye el compuesto (3) y el monómero (ii) de la fórmula general (A3) y/o la fórmula general (A4), se copolimerizan en una razón molar (ii)/(iii) de 60/40 a 90/10, y desde el punto de vista de conferir la capacidad para mantener la fluidez estable a hormigón fresco, se copolimeriza en una razón (ii)/(iii) de preferiblemente 65/35 a 90/10, más preferiblemente de 65/35 a 85/15, incluso más preferiblemente de 65/35 a 80/20.

El peso molecular promedio en peso del compuesto (3) está preferiblemente en el intervalo de 5000 a 500000 desde el punto de vista de la fluidez del hormigón fresco, y el compuesto tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 20000 a 100000, particularmente de 30000 a 85000, es más excelente en la capacidad de conferir fluidez a hormigón fresco. El peso molecular promedio en peso se determina mediante cromatografía de permeación en gel (peso molecular equivalente (patrón) de poliestireno-sulfonato de sodio).

El compuesto (3) puede producirse mediante un método conocido en la técnica. Los ejemplos del método incluyen los métodos de polimerización en disolución descritos, por ejemplo, en los documentos JP-A 7-223852, JP-A 4-209737y JP-A 58-74552, y tal método puede llevarse a cabo a una temperatura de 50 a 100°C durante de 0,5 a 10 horas en presencia de un iniciador de polimerización, tal como el persulfato de amonio o el peróxido de hidrógeno en agua o un alcohol inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, al que se añaden, si es necesario, hidrogenosulfito de sodio, mercaptoetanol, etc.

Como material de partida del compuesto (3), también puede usarse simultáneamente otro monómero copolimerizable, y los ejemplos específicos incluyen acrilonitrilo, (met)acrilato de alquilo (que tiene de 1 a 12 átomos de carbono), (met)acrilamida, estireno y ácido estirenosulfónico.

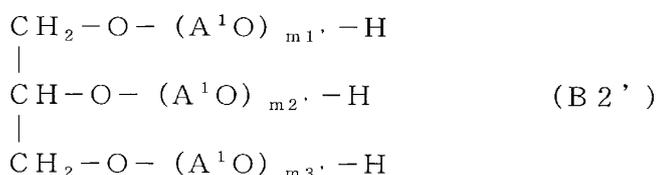
<Compuesto (B)>

El componente (B) es al menos un compuesto seleccionado de un compuesto representado por la fórmula general (B2), y un compuesto representado por la fórmula general (B3).

En la fórmula general (B2), A¹O es un grupo oxialquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; es decir, A¹ es un grupo alquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo etileno, un grupo propileno o un grupo butileno. A¹ es preferiblemente un grupo alquileno que tiene de 2 a 3 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alquileno que tiene 2 átomos de carbono.

En la fórmula general (B2), m1, m2 y m3 representan, cada uno, un número entero indicativo del número de moles de A¹O añadidos. El número entero es 0 ó 1 o más. El promedio de la suma total de m1, m2 y m3 en el compuesto representado por la fórmula general (B2) [también denominado más adelante en el presente documento compuesto (B2)] es de 0,5 a 2,5, preferiblemente de 0,5 a 2,0, más preferiblemente de 0,5 a 1,5, desde el punto de vista de mejorar la textura superficial. El promedio de la suma total (m1 + m2 + m3) de m1, m2 y m3 significa el valor de la suma total de m1, m2 y m3 en los compuestos de la fórmula general (B2) que se promedia con el contenido (peso) de una mezcla de los compuestos de fórmula general (B2). Por ejemplo, en el caso de una mezcla del 60% en peso del compuesto en el que m1 = 1 y m2 = m3 = 0 y el 40% en peso del compuesto en el que m1 = m2 = m3 = 0, la suma total de m1, m2 y m3 en el primer compuesto es 1, y la suma total de m1, m2 y m3 en el último compuesto es 0, por lo que el promedio de la suma total (m1 + m2 + m3) de m1, m2 y m3 es (1 × 0,6 + 0 × 0,4) = 0,6. En la presente invención, sin embargo, todos los compuestos (aductos de glicerina a los que se les añadieron 4 moles o más de óxido de alquileno) en los que la suma total de m1, m2 y m3 es 4 o más se tratarán como el compuesto en el que la suma total de m1, m2 y m3 es 4.

El compuesto de la fórmula general (B2) puede obtenerse como una mezcla de glicerina y los aductos de glicerina a los que se les añadió óxido de alquileno (el aducto de glicerina en el que se añadió 1 mol de óxido de alquileno, el aducto de glicerina en el que se añadieron 2 moles de alquileno y los aductos de glicerina a los que se les añadieron 3 moles o más de óxido de alquileno). Es decir, es posible emplear una mezcla de los compuestos representados por la fórmula general (B2') (denominada más adelante en el presente documento mezcla (B2')):



en la que A¹ es un grupo alquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, m1', m2' y m3' representan, cada uno, un número entero de 0 ó 1 o más, indicativo del número de moles de A¹ O añadidos, siempre que m1', m2' y m3' sean números enteros de tal manera que el promedio de la suma total de m1', m2' y m3' en la mezcla sea de 0,5 a 2,5.

En este caso, los aductos de glicerina a los que se les añadieron de 1 a 3 moles de óxido de alquileno (los compuestos de la fórmula general (B2) en los que la suma total de m1, m2 y m3 es un número entero de 1 a 3) están contenidos preferiblemente en la mezcla. Desde el punto de vista de la mejora en la textura superficial y los costos de producción, la proporción del total de aductos de glicerina a los que se les añadieron de 1 a 3 moles de óxido de alquileno (es decir, los compuestos de la fórmula general (B2) en los que la suma total de m1, m2 y m3 es un número entero de 1 a 3 o los compuestos de la fórmula general (B2') en los que la suma total de m1', m2' y m3' es un número entero de 1 a 3) en la mezcla es preferiblemente del 35% en peso o más, más preferiblemente del 40% en peso o más, incluso más preferiblemente del 50 al 100% en peso, e incluso más preferiblemente del 60 al 100% en peso. Desde el punto de vista de la mejora de la textura superficial, la proporción del aducto de glicerina en el que se añadió 1 mol de óxido de alquileno en la mezcla (B2) y también en la mezcla (B2') es preferiblemente del 20 al 100% en peso, más preferiblemente del 30 al 100% en peso, incluso más preferiblemente del 40 al 100% en peso, e incluso más preferiblemente del 50 al 100% en peso. Desde el punto de vista de la mejora tanto de la textura superficial como de los costes de producción, la proporción del aducto de glicerina en el que se añadió 1 mol de óxido de alquileno es preferiblemente del 10% en peso o más, más preferiblemente del 20 al 100% en peso, incluso más preferiblemente del 20 al 60% en peso, e incluso más preferiblemente del 20 al 40% en peso. La proporción del aducto de glicerina en el que se añaden 2 moles de óxidos de alquileno es preferiblemente del 5% en peso o más, más preferiblemente del 10 al 30% en peso. La proporción del aducto de glicerina en el que se añaden 3 moles de óxidos de alquileno es preferiblemente del 0 al 25% en peso, más preferiblemente del 0 al 10% en peso. Desde el punto de vista de la mejora de la textura superficial, la proporción de glicerina (aducto en el que se añaden 0 moles de óxido de alquileno) en la mezcla del compuesto (B2) y también en la mezcla (B2') es preferiblemente del 0 al 60% en peso, más preferiblemente del 0 al 40% en peso e incluso más preferiblemente del 0 al 20% en peso, y desde el punto de vista de la mejora de la textura superficial, la proporción de aductos de glicerina a los que se les añadieron 4 moles o más de óxido de alquileno es preferiblemente del 0 al 30% en peso, más preferiblemente del 0 al 15% en peso e incluso más preferiblemente del 0 al 5% en peso. Desde el punto de vista de la textura superficial, la proporción total de glicerina y los aductos de glicerina a los que se les añadieron 4 moles o más de óxido de

alquileo es del 60% en peso o menos, más preferiblemente del 50% en peso o menos, incluso más preferiblemente del 40% en peso o menos

La mezcla de compuestos (B2) puede usarse como componente (B). En este caso, la suma total de m1, m2 y m3 es de 0,5 a 2,5 en promedio. El promedio de la suma total de m1, m2 y m3 de la mezcla puede calcularse según el método mencionado anteriormente para los compuestos (B2). Los intervalos preferibles del promedio de la suma total de m1, m2 y m3 de la mezcla se aplican según los de los compuestos (B2). Entonces, el componente (B) puede incluir compuestos en los que el promedio de m1, m2 y m3 se encuentra dentro del intervalo mencionado anteriormente y no aparece ninguna distribución en el número de moles añadido, una mezcla de compuestos, por ejemplo, que tiene la suma total de m1, m2 y m3 de 1 ó 2.

En la presente invención, la mezcla de compuestos (B2) incluirá uno de los compuestos de fórmula general (B2) en los que la suma total de m1, m2 y m3 es un número entero de 1 a 3. Es decir, el uso de la mezcla incluye el uso de un solo compuesto de la fórmula general (B2) en el que la suma total de m1, m2 y m3 es 1, 2 ó 3.

Al cambiar la clase de catalizador y regular las condiciones de reacción en la producción del compuesto (B2), puede producirse una mezcla en la que los compuestos (B2) diferentes en el número de moles de óxido de alquileo añadidos se distribuyen en diferentes razones. Por ejemplo, no solo la glicerina y el óxido de alquileo a los que se les añadió 1 mol de óxido de alquileo, sino también una mezcla en la que están presentes la glicerina y los óxidos de glicerina (a los que se les añadieron 1, 2, 3, 4 o más de óxido de alquileo) en diferentes razones, puede obtenerse cambiando la clase de catalizador y las condiciones de reacción. El número promedio de moles de óxido de alquileo añadidos puede regularse dependiendo de la razón molar de glicerina con respecto a óxido de alquileo usada en la reacción. Cuando aumenta la razón molar de óxido de alquileo con respecto a glicerina, aumenta el número promedio de moles de óxido de alquileo añadidos, mientras que cuando disminuye la razón molar, disminuye el número promedio de moles de óxido de alquileo añadidos.

El catalizador de ácido que puede usarse en la producción de la mezcla de compuestos (B2) incluye ácidos de Lewis y catalizadores de Friedel-Crafts, y los ejemplos típicos incluyen un complejo de trifluoruro de boro/éter, tetracloruro de estaño, cloruro de indio y perfluoroalquilsulfonatos de metales tales como trifluorometanosulfonato de lantano, pentafluorometanosulfonato de lantano, trifluorometanosulfonato de itrio, pentafluorometanosulfonato de itrio, trifluorometanosulfonato de zinc, pentafluorometanosulfonato de zinc, trifluorometanosulfonato de cobre (II) y pentafluorometanosulfonato de cobre (II). El catalizador sólido que puede usarse en la producción de la mezcla del compuesto (B2) incluye catalizadores complejos de óxidos metálicos, tales como hidrotalcita o un óxido de magnesio, al que se le añadió un ion metálico tal como ion de aluminio. Cuando se usa el ácido de Lewis como catalizador de ácido, tiende a obtenerse una mezcla de los compuestos que tiene una distribución estrecha de los números de moles de óxido de alquileo añadidos.

Las condiciones de reacción en las que se produce una mezcla de los compuestos (B2) son que la cantidad de catalizador es preferiblemente de 0,001 a 0,1 moles (del 0,1 al 10% en moles) por hidrógeno activo en la glicerina, la temperatura de reacción es preferiblemente de 50 a 180°C, y cuando se usa el catalizador de ácido o el catalizador sólido, la temperatura de reacción es preferiblemente de 50 a 100°C y la presión de reacción es preferiblemente de 0,1 a 0,5 MPa. Cuando la temperatura de reacción disminuye, se obtiene una mezcla de los compuestos que tienen una distribución estrecha de los moles de óxido de alquileo añadidos, mientras que cuando la temperatura de reacción aumenta, la distribución de los moles de óxido de alquileo añadidos tiende a ensancharse.

En la fórmula general (B3), los R pueden ser iguales o diferentes y representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado de un grupo metilo, un grupo etilo y un grupo propilo, y al menos uno de los R es un grupo seleccionado de un grupo metilo, un grupo etilo y un grupo propilo, cada uno de los cuales es un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono. Los compuestos de la fórmula general (B3) tienen preferiblemente, cada uno, un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene 1 a 3 átomos de carbono. Desde el punto de vista de mejorar la propiedad de endurecimiento inicial, el grupo alquilo que tiene 1 a 3 átomos de carbono es preferiblemente un grupo metilo o un grupo etilo, más preferiblemente un grupo metilo. El grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono está ubicado preferiblemente en la posición 1 ó 3 en la glicerina (propano-1,2,3-triol). En la fórmula general (B3), A¹O es un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, es decir, A¹ es un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo etileno, un grupo propileno y un grupo butileno. A¹ es preferiblemente un grupo alquileo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alquileo que tiene 2 átomos de carbono.

En la fórmula general (B3), m4 representa el número promedio de moles de A¹O añadidos y es un número de 0 a 2, preferiblemente de 0 a 1, más preferiblemente es sustancialmente 0, desde el punto de vista de mejorar la propiedad de endurecimiento temprano.

El compuesto de la fórmula general (B3) incluye un monoéter o dietér entre la glicerina (propano-1,2,3-triol) y un alcohol monohidroxilado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y los ejemplos incluyen 2-alcoxipropano-1,3-diol, 3-alcoxipropano-1,2-diol, 2,3-dialcoxipropano-1-ol, y compuestos derivados de los mismos añadiendo un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono a un alcohol en la posición 1. Entre ellos, se prefieren los

compuestos en los que no se añade un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono. El compuesto de la fórmula general (B3) es preferiblemente un monoéter entre glicerina (propano-1,2,3-triol) y un alcohol monohidroxilado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, tal como 2-alcoxipropano-1,3-diol y 3-alcoxipropano-1,2-diol. Los ejemplos específicos incluyen 2-metoxipropano-1,3-diol, 2-etoxipropano-1,3-diol, 3-metoxipropano-1,2-diol y 3-etoxipropano-1,2-diol. En el caso de propano-1,2,3-triol, el grado de eterificación es preferiblemente de 0,2 a 0,8, más preferiblemente de 0,3 a 0,7, por mol de grupo hidroxilo antes de la eterificación, es decir, por mol de grupo hidroxilo de glicerina.

El compuesto de la fórmula general (B3) puede producirse mediante un método descrito, por ejemplo, en el documento JP-A 2001-213827. Específicamente, una disolución que contiene glicerina obtenida a través de una reacción de intercambio de éster entre grasas y aceites naturales y alcoholes monohidroxilados, tales como el metanol, puede someterse a una descomposición ácida conocida, filtración, adición de agua, separación de aceite, tratamiento con carbón activado y tratamiento de intercambio iónico, y luego destilarse por ejemplo a 9 kPa y 120°C para destilar el agua y luego destilar, por ejemplo, a 0,1 kPa y 180°C para obtener, como destilado, el compuesto de la fórmula general (B3). El compuesto de la fórmula general (B3) en el que m_4 no es 0 puede obtenerse de la misma manera que para el compuesto de la fórmula general (B2) añadiendo óxido de alquileo. El número promedio, y la distribución de números, de moles del grupo oxialquileo añadido pueden regularse de la misma manera que para el compuesto de fórmula general (B2) mediante la cantidad de óxido de alquileo cargado, la selección del catalizador y la temperatura de reacción.

El compuesto de la fórmula general (B3) en el que m_4 es 0 puede producirse fácilmente a nivel industrial mediante un método que incluye las siguientes etapas 1 a 3:

Etapa 1: etapa de hacer reaccionar grasas y aceites con alcoholes monohidroxilados que tienen de 1 a 5 átomos de carbono,

Etapa 2: etapa de separar el producto obtenido en la etapa 1 en aceite y agua, y

Etapa 3: etapa de destilar la fase acuosa obtenida en la etapa 2 para dar el compuesto de fórmula general (B3) como un destilado.

[Etapa 1]

Las grasas y los aceites usados en la etapa 1 incluyen grasas y aceites vegetales y grasas y aceites animales que se producen de manera natural. Las grasas y los aceites vegetales incluyen aceite de coco, aceite de palma y aceite de palmiste, y las grasas y los aceites animales incluyen sebo, manteca de cerdo y aceite de pescado.

Los ejemplos específicos de los alcoholes monohidroxilados que tienen 1 a 3 átomos de carbono usados en la etapa 1 incluyen alcoholes monohidroxilados que tienen 1 a 3 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, n-propanol y 2-metiletanol.

Desde el punto de vista de lograr una buena velocidad de reacción, la razón molar de alcoholes monohidroxilados con respecto a grasas y aceites es preferiblemente de 4,5 veces o más, más preferiblemente de 6 veces o más. Desde el punto de vista de efectuar la reacción de manera económica reduciendo la cantidad de alcoholes recuperados, la razón molar de alcoholes con respecto a grasas y aceites es preferiblemente de 50 veces o menos, más preferiblemente de 30 veces o menos, incluso más preferiblemente de 15 veces o menos. Si es necesario, las grasas y los aceites pueden diluirse con un diluyente. El diluyente incluye, pero no se limita a, xileno, tolueno, hexano, tetrahidrofurano, acetona, éter y ésteres alquílicos de ácidos grasos.

La reacción en la etapa 1 puede llevarse a cabo en ausencia de un catalizador, pero preferiblemente se usa un catalizador homogéneo o heterogéneo conocido en la técnica. Como catalizador homogéneo, puede usarse preferiblemente un catalizador alcalino tal como hidróxido de sodio. El catalizador heterogéneo no está particularmente limitado en la medida en que es un catalizador que tiene actividad de reacción de alcoholisis, y los ejemplos del mismo incluyen carbonato de sodio y bicarbonato de sodio tal como se describe en el documento JP-A 61-254255 y silicato de titanio cristalino, silicato de aluminio y titanio cristalino, silicato de titanio amorfo y sus compuestos de zirconio correspondientes tal como se describe en el documento EP0623581B1. En un modo preferible, se usa un catalizador de ácido, débilmente ácido, descrito más adelante.

La temperatura de reacción en la etapa 1 es preferiblemente de 100 a 250°C, más preferiblemente de 150 a 240°C, desde el punto de vista de lograr una actividad catalítica suficiente para aumentar la velocidad de reacción y de mejorar la formación de éteres entre glicerina y alcoholes monohidroxilados.

El sistema de reacción en la etapa 1 puede ser un sistema o bien discontinuo o bien continuo y puede ser un reactor de tipo recipiente que tiene un agitador o un reactor de lecho fijo relleno con un catalizador.

Cuando la reacción se lleva a cabo en el reactor de tipo recipiente, la cantidad de catalizador usado es

preferiblemente del 1% en peso o más, más preferiblemente del 3% en peso o más, incluso más preferiblemente del 5% en peso o más, basándose en las grasas y los aceites. Desde el punto de vista de lograr suficiente actividad para completar la reacción en poco tiempo. Desde el punto de vista de mantener un estado en suspensión suficientemente con agitación, la cantidad de catalizador usado es preferiblemente del 20% en peso o menos, más preferiblemente del 17% en peso o menos, incluso más preferiblemente del 15% en peso o menos, basándose en las grasas y los aceites. La reacción se lleva a cabo generalmente a presiones normales, pero puede llevarse a cabo a presión aumentada o a presión reducida. A presión reducida, puede llevarse a cabo una reacción de gas/líquido/sólido gasificando un alcohol a una temperatura no mayor que el punto de ebullición a la presión atmosférica del alcohol usado. Por otro lado, a presión aumentada, puede llevarse a cabo una reacción de líquido/líquido/sólido al evitar que el alcohol se evapore a una temperatura no inferior al punto de ebullición a las presiones atmosféricas del alcohol.

Cuando la reacción se lleva a cabo de manera continua en un reactor de lecho fijo, la velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) basándose en las grasas y los aceites es preferiblemente no inferior a 0,02/h, más preferiblemente no inferior a 0,1/h, desde el punto de vista del aumento de la productividad por unidad de volumen del reactor para efectuar la reacción de manera económica. Desde el punto de vista de lograr una velocidad de reacción suficiente, la LHSV preferiblemente no es mayor de 2,0/h, más preferiblemente no mayor de 1,0/h. La presión de reacción es preferiblemente de 0,1 a 10 MPa, más preferiblemente de 0,5 a 8 MPa. Cuando la reacción se lleva a cabo en un sistema líquido/líquido/sólido, la presión de reacción se establece según la presión de vapor y la temperatura de reacción de los alcoholes monohidroxilados.

Cuando se usa un reactor de lecho fijo, la alimentación de un alcohol monohidroxilado de la presente invención se realiza preferiblemente mediante un funcionamiento a pseudocontracorriente (o similar) que es un funcionamiento de de corrientes paralelas en cada reactor de lecho fijo, pero se considera que es un funcionamiento a contracorriente en vista de todo la instalación.

[Etapa 2]

La etapa 2 es una etapa de separación del producto obtenido en la etapa 1 en fases oleosa y acuosa. El método de separación no está particularmente limitado y el producto puede separarse mediante métodos conocidos en la técnica, tales como la separación dejando el producto (separación estacionaria) o la separación por condensación. La temperatura de separación es preferiblemente de 80°C o menos, más preferiblemente de 70°C o menos, incluso más preferiblemente de 60°C o menos. La fase oleosa separada contiene ésteres alquílicos de ácidos grasos, los materiales de partida y los glicéridos intermedios de reacción, así como una cantidad muy pequeña de agua, alcoholes monohidroxilados, glicerina, etc. Por otra parte, la fase acuosa contiene el compuesto de la fórmula general (B3), glicerina, agua y alcoholes monohidroxilados.

[Etapa 3]

La etapa 3 es una etapa de destilación de la fase acuosa obtenida en la etapa 2 para dar el compuesto de fórmula general (B3) como un destilado. La fase acuosa se destila inicialmente en las condiciones de una temperatura de 70 a 140°C y una presión de 6,5 a 27 kPa para destilar componentes (agua, alcoholes inferiores, etc.) que no corresponden al compuesto de fórmula general (B3) y luego en las condiciones de una temperatura de 130 a 180°C y una presión de 0,1 a 0,8 kPa, permitiendo de ese modo que el compuesto de fórmula general (B3) se destile y se recupere. Normalmente, el destilado se obtiene como una mezcla que contiene los compuestos de la fórmula general (B3). Siempre que pueda obtenerse el efecto de la presente invención, el destilado puede usarse directamente como una mezcla que contiene uno o más compuestos de la fórmula general (B3). El destilado puede contener una pluralidad de diferentes compuestos de la fórmula general (B3). El compuesto de la fórmula general (B3) en el que m_4 no es 0 puede obtenerse de la misma manera que para el compuesto de la fórmula general (B2) añadiendo óxido de alquileno. El número promedio, y la distribución de números, de moles del grupo oxialquileno añadido pueden regularse de la misma manera que para el compuesto de fórmula general (B2) mediante la cantidad de óxido de alquileno cargado, la selección del catalizador y la temperatura de reacción.

<Composición de aditivo para una composición hidráulica>

En la composición de aditivo para una composición hidráulica en la presente invención, el contenido total del componente (A), en cuanto a la concentración del componente eficaz, es preferiblemente del 5 al 50% en peso, más preferiblemente del 10 al 40% en peso, incluso más preferiblemente del 20 al 35% en peso. El contenido es preferiblemente del 5% en peso o más desde el punto de vista de la reducción de la viscosidad del mortero o preferiblemente del 50% en peso o menos desde el punto de vista de la estabilización uniforme de los productos.

En la composición de aditivo para una composición hidráulica en la presente invención, el contenido del componente (B), en cuanto a la concentración del componente eficaz, es preferiblemente del 5 al 95% en peso, más preferiblemente del 10 al 50% en peso, incluso más preferiblemente del 20 al 30% en peso. El contenido es preferiblemente del 5% en peso o más desde el punto de vista de mejorar la resistencia al desmoldeo o preferiblemente del 95% en peso o menos desde el punto de vista de la estabilización uniforme de los productos.

En la composición de aditivo para una composición hidráulica en la presente invención, la razón en peso de la cantidad total de los componentes (A)/la cantidad total de los componentes (B) en cuanto a los componentes eficaces, es decir, la razón en peso de la cantidad total de los componentes (B) con respecto a la cantidad total de los componentes (A) se establece de modo que (A)/(B) sea preferiblemente de 15/85 a 96/4, más preferiblemente de 25/75 a 80/20, incluso más preferiblemente de 40/60 a 80/20, incluso más preferiblemente de 50/50 a 80/20, incluso más preferiblemente de 50/50 a 70/30 desde el punto de vista de la textura superficial. Desde el punto de vista del equilibrio entre la cantidad del componente (A) añadido y el efecto de mejorar la propiedad de endurecimiento temprano y la textura superficial, (B)/(A) es preferiblemente de 90/10 a 60/40, más preferiblemente de 85/15 a 50/50, incluso más preferiblemente de 80/20 a 60/40. Tal como se usa en el presente documento, el componente eficaz se usa de manera intercambiable con el contenido en sólidos. El componente eficaz se determina introduciendo aproximadamente 3 g de una muestra de medición en una copa de papel de aluminio, midiendo su peso, secándola a 105°C durante 2 horas, midiendo su peso de nuevo y calculando la cantidad del componente eficaz a partir del cambio en el peso antes y después del secado.

En la composición de aditivo para una composición hidráulica en la presente invención, el contenido total de los componentes (A) y (B), en cuanto a los componentes eficaces, es preferiblemente del 10 al 100% en peso, más preferiblemente del 10 al 60% en peso, incluso más preferiblemente del 15 al 40% en peso e incluso más preferiblemente del 20 al 40% en peso, desde el punto de vista de la capacidad de manipulación del producto.

En la composición de aditivo para una composición hidráulica en la presente invención, el componente (A) (componente eficaz) y el componente (B) (componente eficaz) se usan preferiblemente en una cantidad total del 0,1 al 10% en peso, más preferiblemente del 0,2 al 5% en peso, incluso más preferiblemente del 0,2 al 1% en peso basándose en el polvo hidráulico, desde el punto de vista de la textura superficial.

En la composición de aditivo para una composición hidráulica en la presente invención, el componente (A) (componente eficaz) se usa preferiblemente en una cantidad del 0,01 al 10% en peso, más preferiblemente del 0,1 al 5% en peso, incluso más preferiblemente del 0,1 al 2% en peso, basándose en el polvo hidráulico, desde el punto de vista de mejorar la fluidez del hormigón.

En la composición de aditivo para una composición hidráulica en la presente invención, el componente (B) (componente eficaz) se usa preferiblemente en una cantidad del 0,01 al 1% en peso, más preferiblemente del 0,05 al 0,5% en peso, incluso más preferiblemente del 0,1 al 0,2% en peso, basándose en el polvo hidráulico, desde el punto de vista de mejorar la fluidez del hormigón.

La composición de aditivo para una composición hidráulica en la presente invención se usa en cada polvo hidráulico inorgánico que muestra capacidad de curado mediante una reacción de hidratación, incluida cualquier clase de cemento. La composición de aditivo para una composición hidráulica en la presente invención puede estar en forma líquida o pulverulenta. En el caso de una forma líquida, la composición de aditivo es preferiblemente una que usa agua como disolvente o medio de dispersión (una disolución acuosa, etc.), desde el punto de vista de la trabajabilidad y la reducción de las cargas ambientales.

El cemento incluye cemento Portland normal, cemento Portland de endurecimiento rápido, cemento Portland de endurecimiento ultra rápido y ecocemento (por ejemplo, norma JIS R5214, etc.). La composición de aditivo de la presente invención puede contener escoria de alto horno, cenizas volantes, humo de sílice, etc. como polvo hidráulico distinto del cemento, o puede contener polvo de piedra caliza fina no hidráulica, etc. Puede usarse cemento de humo de sílice o cemento de alto horno, que se mezcla con cemento.

La composición de aditivo para una composición hidráulica en la presente invención puede contener otros aditivos (materiales). Los ejemplos de estos aditivos incluyen agentes AE tales como un jabón de resina, ácido graso saturado o insaturado, hidroxistearato de sodio, laurilsulfato, ácido alquilbencenosulfónico (sal), alcanosulfonato alcano, alquil (fenil) éter de polioxialquileno, alquil (fenil) éter-sulfato de polioxialquileno (sal), alquil (fenil) éter-fosfato de polioxialquileno (sal), material proteico, ácido alquenilsuccínico y α -olefinasulfonato; retardantes tales como un tipo de ácido oxicarboxílico, por ejemplo, ácido glucónico, ácido glucoheptónico, ácido arabónico, ácido málico y ácido cítrico, un tipo de sacárido tal como dextrina, monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos y un tipo de alcohol de azúcar; agentes de incorporación de aire; espesantes; arena de sílice; agentes de reducción de agua AE; agentes de endurecimiento temprano o promotores tales como sales de calcio solubles, por ejemplo, cloruro de calcio, nitrato de calcio, bromuro de calcio y yoduro de calcio, cloruros, por ejemplo, cloruro de hierro y cloruro de magnesio, sulfatos, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, carbonatos, tiosulfatos, ácido fórmico (sal) y alcanolamina; agentes espumantes; agentes impermeables tales como ácido resinoso (sal), ésteres de ácidos grasos, grasas y aceites, silicona, parafina, asfalto y cera; escoria de alto horno; agentes fluidificantes; agentes antiespumantes tales como un tipo de dimetilpolisiloxano, un tipo de éster de ácido graso de polialquilenglicol, un tipo de aceite mineral, un tipo de grasa y aceite, un tipo de oxialquileno, un tipo de alcohol y un tipo de amida; antiespumantes; cenizas volantes; agentes de reducción de agua de alto rendimiento, tales como un tipo de condensado de formalina-ácido melaminasulfónico y un tipo de ácido aminosulfónico; humo de sílice; antioxidantes tales como nitritos, fosfatos y óxido de zinc; polímeros solubles en agua tales como un tipo de celulosa, por ejemplo,

metilcelulosa e hidroxietilcelulosa, un tipo de producto natural, por ejemplo, β -1,3-glucano y goma xantana y un tipo sintético, por ejemplo, amida de poli(ácido acrílico), polietilenglicol y aductos de EO de alcohol oleílico o productos de reacción de estos aductos de EO y diepóxido de vinilciclohexeno; y emulsiones de polímeros tales como (met)acrilatos de alquilo.

5 La composición de aditivo para una composición hidráulica en la presente invención contiene preferiblemente, entre los materiales descritos anteriormente, el agente antiespumante, más preferiblemente éster de ácido graso de polialquilenglicol o dimetilpolisiloxano.

10 La composición de aditivo para una composición hidráulica en la presente invención es útil en los campos del hormigón premezclado y productos de vibración de hormigón y también en todos los demás campos diversos del hormigón tales como hormigón autonivelante, productos de hormigón retardantes de la llama, hormigón enlucido, hormigón de lechada de yeso, hormigón ligero u hormigón pesado, hormigón AE, hormigón de reparación, hormigón preenvasado, hormigón sumergido, hormigón para mejora de cimientos, hormigón de mortero y hormigones usados en climas helados.

<Composición hidráulica>

20 La presente invención proporciona una composición hidráulica que contiene la composición de aditivo para una composición hidráulica en la presente invención, polvo hidráulico y agua. En la composición de aditivo para una composición hidráulica, los componentes (A) y (B) se usan preferiblemente en la razón mencionada anteriormente con respecto al polvo hidráulico.

25 La composición hidráulica de la presente invención es una pasta, un mortero, hormigón o similar que contiene agua y polvo hidráulico (cemento) y puede contener áridos. El árido incluye árido fino y árido grueso, y el árido fino es preferiblemente arena de montaña, arena de tierra, arena de río o arena triturada, y el árido grueso es preferiblemente grava de montaña, grava de tierra, grava de río o piedra triturada. Dependiendo del uso, también puede usarse un árido ligero. Estos términos de árido son según "Concrete So-ran (Comprehensive Bibliography of Concrete)" (publicado el 10 de junio de 1998 por Gijutsu Shoin). La composición hidráulica puede proporcionar suficiente resistencia mecánica al hormigón tras el desmoldeo, por ejemplo, incluso después del curado al aire incluso en un corto periodo de aproximadamente 1 día en un molde y el producto es excelente en cuanto a textura superficial y, por tanto, la composición hidráulica se prefiere para la producción de productos curados (productos moldeados) de la composición hidráulica, tales como productos de hormigón. Los productos moldeados incluyen productos moldeados vibrados, tales como alcantarillas, zanjas laterales y segmentos, y productos moldeados centrifugados, tales como postes, pilotes y tubos para humos. En los productos moldeados vibrados, la superficie de los mismos cargada en un molde de hormigón se acaba suavemente para lograr un aspecto exterior hermoso usando la composición hidráulica. Para los productos moldeados centrifugados, pueden obtenerse aquellos de excelente capacidad de carga.

40 En la composición hidráulica, la razón agua/polvo hidráulico (razón en peso (% en peso) de agua con respecto a polvo hidráulico en la lechada, abreviada como W/P en general y como W/C cuando el polvo es cemento) puede ser del 65% en peso o menos, particularmente del 20 al 60% en peso, especialmente del 30 al 55% en peso, de manera particularmente especial del 30 al 50% en peso.

45 Cuando la composición hidráulica de la presente invención contiene árido fino y árido grueso, el porcentaje de árido fino (s/a) es preferiblemente del 35 al 55% en volumen, más preferiblemente del 40 al 50% en volumen. Basándose en los volúmenes de árido fino (S) y árido grueso (G), s/a se calcula según $s/a = [S/(S + g)] \times 100$ (% en volumen). La composición hidráulica contiene preferiblemente de 600 a 800 kg preferiblemente, más preferiblemente de 650 a 750 kg, de árido fino por m^3 de la composición hidráulica no curada (la composición hidráulica en estado fresco) y preferiblemente de 800 a 1200 kg, más preferiblemente de 900 a 1100 kg, de árido grueso por m^3 de la composición hidráulica no curada (la composición hidráulica en estado fresco).

55 La composición hidráulica de la presente invención puede cargarse en un molde o similar aplicando aceleración de vibración. El método de vibración usado en la carga puede ser cualquier método de vibración de la composición sobre una mesa, de manera interna o superficial. El hormigón si es altamente fluido puede cargarse sin vibración. La aplicación de la aceleración de vibración a la composición hidráulica de la presente invención se prefiere cuando el hormigón se carga en un molde para producir un producto moldeado, etc. La composición hidráulica de la presente invención también puede compactarse mediante moldeo centrifugo.

60 Por ejemplo, la composición hidráulica de la presente invención se amasa, luego se carga en un molde con o sin vibración, después de eso se cura en condiciones de curado específicas y se retira del molde, formándose así un producto de hormigón. La resistencia mecánica necesaria para retirar el producto de hormigón del molde, aunque varía dependiendo del tipo de producto, es preferiblemente de 5 a 20 N/mm^2 . Para obtener tal resistencia mecánica, el procedimiento tiene preferiblemente una etapa de curado después de la carga en un molde. En la etapa de curado, se lleva a cabo preferiblemente curado con vapor (fomento de la resistencia mecánica mediante calentamiento). El tiempo de curado es preferiblemente de 8 a 20 horas. El curado se lleva a cabo, por ejemplo,

mediante un método en las siguientes condiciones: el tiempo en que se deja previamente la composición hidráulica hasta que se lleva a cabo el curado con vapor es de 0 a 4 horas; la velocidad de elevación de la temperatura después de la introducción en el vapor es de 5 a 30°C/h; la temperatura máxima es de 40 a 70°C; el tiempo de retención a la temperatura máxima es de 0,5 a 6 horas, seguido de un enfriamiento natural al terminarse la introducción de vapor.

La composición hidráulica de la presente invención puede alcanzar rápidamente una resistencia mecánica suficiente para el desmoldeo y es excelente en cuanto a la textura superficial, lo que permite disminuir la temperatura máxima y reducir el tiempo de retención a la temperatura máxima, lo que da como resultado una reducción de la cantidad de vapor usada (coste energético). Se estima que dependiendo de la mezcla de hormigón y las condiciones de curado, los productos de hormigón pueden producirse, por ejemplo, mediante curado al aire sin necesidad de curado con vapor. También se estima que al usar la composición hidráulica de la presente invención, pueden obtenerse productos de hormigón que tienen suficiente resistencia mecánica para el desmoldeo y que son excelentes en cuanto a la textura superficial, en condiciones de curado en las que el tiempo en que se deja previamente la composición hasta que se lleva a cabo el curado con vapor es de 2 a 4 horas; la velocidad de elevación de la temperatura es de 10 a 20°C/h; la temperatura máxima es de 40 a 60°C, seguida de un enfriamiento natural, y se estima que el tiempo de retención puede reducirse entre un 25 y un 100%.

Breve descripción del dibujo

La figura 1 es una vista esquemática de un molde de cilindro hexagonal usada en la evaluación de la textura superficial en los ejemplos y en los ejemplos comparativos.

Ejemplos

La presente invención se describe en detalle con referencia a los ejemplos. Los ejemplos son meramente ilustrativos de la presente invención y no pretenden limitar la presente invención.

<Composición de aditivo para composición hidráulica>

(1) Componente (A)

Como componente (A), se usaron los copolímeros A-1 a A-6 obtenidos mediante los ejemplos de producción A-1 a A-6 a continuación.

Ejemplo de producción A-1 (producción del copolímero A-1)

Se cargó un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 114 g de agua, se sustituyó la atmósfera en el reactor por nitrógeno con agitación y se elevó la temperatura del agua hasta 80°C. Se añadieron gota a gota una disolución en la que se habían mezclado y disuelto 300 g de ω -monometacrilato de metoxipoliétilenglicol acuoso al 60% en peso (número de moles de óxido de etileno añadidos en promedio: 120; pureza del éster: 100%), 11,5 g de ácido metacrílico (reactivo: Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 0,98 g de ácido mercaptopropiónico, y una disolución en la que se habían disuelto 1,9 g de persulfato de amonio en 45 g de agua, respectivamente, al recipiente de reacción a lo largo de 1,5 horas. Después de eso, se envejeció la mezcla durante 1 hora, y luego se añadió gota a gota a lo largo de 30 min una disolución preparada disolviendo 0,8 g de persulfato de amonio en 15 g de agua a la mezcla que luego se envejeció a lo largo de 1,5 horas. Durante una serie de estas reacciones, la temperatura del sistema de reacción se mantuvo a 80°C. Una vez terminado el envejecimiento, se enfrió la mezcla de reacción hasta 40°C o menos, luego se neutralizó con 9,6 g de una disolución de hidróxido de sodio al 48% para dar un copolímero que tenía un peso molecular promedio en peso de 54000. Después de eso, se ajustó el contenido en sólidos del producto al 20% con agua desionizada.

Ejemplo de producción A-2 (producción del copolímero A-2)

Se cargó un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 333 g de agua, se sustituyó la atmósfera en el reactor por nitrógeno con agitación y se elevó la temperatura del agua hasta 80°C. Se añadieron gota a gota una disolución preparada mezclando y disolviendo 300 g de ω -monometacrilato de metoxipoliétilenglicol (número de moles de óxido de etileno añadidos en promedio: 23; NK Ester M230G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 69,7 g de ácido metacrílico (reactivo: Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 6,3 g de ácido mercaptopropiónico en 200 g de agua, y una disolución preparada mediante la disolución de 12,3 g de persulfato de amonio en 45 g de agua, respectivamente, al recipiente de reacción a lo largo de 1,5 horas. Después de eso, se envejeció la mezcla durante 1 hora y luego se añadió gota a gota a lo largo de 30 minutos una disolución preparada disolviendo 4,9 g de persulfato de amonio en 15 g de agua a la mezcla, que luego se envejeció durante 1,5 horas. Durante una serie de estas reacciones, la temperatura del sistema de reacción se mantuvo a 80°C. Una vez terminado el envejecimiento, se enfrió la mezcla de reacción hasta 40°C o menos, luego se neutralizó con 50,2 g de una disolución de hidróxido de sodio al 48% para dar un copolímero que tenía un peso molecular promedio en peso de 43000. Después de eso, se ajustó el contenido en sólidos del producto al 20% con agua

desionizada.

Ejemplo de producción A-3 (producción del copolímero A-3)

5 Se cargó un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 359 g de agua, se sustituyó la atmósfera en el reactor por nitrógeno con agitación y se elevó la temperatura del agua hasta 80°C. Se añadieron gota a gota una disolución preparada mezclando y disolviendo 300 g de ω -monometacrilato de metoxipolietilenglicol (número de moles de óxido de etileno añadidos en promedio: 9; NK Ester M90G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 78,1 g de ácido metacrílico (reactivo: Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 8,9 g de ácido mercaptopropiónico en 200 g de agua, y una disolución preparada mediante la disolución de 17,3 g de persulfato de amonio en 45 g de agua, respectivamente, al recipiente de reacción a lo largo de 1,5 horas. Después de eso, se envejeció la mezcla durante 1 hora, y luego se añadió gota a gota a lo largo de 30 minutos una disolución preparada disolviendo 6,9 g de persulfato de amonio en 15 g de agua a la mezcla que luego se envejeció durante 1,5 horas. Durante una serie de estas reacciones, la temperatura del sistema de reacción se mantuvo a 80°C. Una vez terminado el envejecimiento, se enfrió la mezcla de reacción hasta 40°C o menos, luego se neutralizó con 56,0 g de una disolución de hidróxido de sodio al 48% para dar un copolímero que tenía un peso molecular promedio en peso de 41000. Después de eso, se ajustó el contenido en sólidos del producto al 20% con agua desionizada.

20 Ejemplo de producción A-4 (producción del copolímero A-4)

Se cargó un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 687 g de agua, se sustituyó la atmósfera en el reactor por nitrógeno con agitación y se elevó la temperatura del agua hasta 80°C. Se añadieron gota a gota una disolución en la que se habían mezclado y disuelto 87,4 g de ω -monometacrilato de metoxipolietilenglicol (número de moles de óxido de etileno añadidos en promedio: 9; NK Ester M90G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 1052 g de ω -monometacrilato de metoxipolietilenglicol acuoso al 60% en peso (número de moles de óxido de etileno añadidos en promedio: 120; pureza del éster: 97%), 25,3 g de ácido metacrílico (reactivo: Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 1,5 g de ácido mercaptopropiónico, y una disolución preparada disolviendo 1,34 g de persulfato de amonio en 12 g de agua, respectivamente, al recipiente de reacción a lo largo de 1,5 horas. Después de eso, se envejeció la mezcla durante 1 hora, y luego se añadió gota a gota a lo largo de 30 minutos una disolución preparada disolviendo 0,7 g de persulfato de amonio en 6 g de agua a la mezcla que luego se envejeció durante 1,5 horas. Durante una serie de estas reacciones, la temperatura del sistema de reacción se mantuvo a 80°C. Una vez terminado el envejecimiento, se enfrió la mezcla de reacción hasta 40°C o menos, luego se neutralizó con 14,4 g de una disolución de hidróxido de sodio al 48% para dar un copolímero que tenía un peso molecular promedio en peso de 53000. Después de eso, se ajustó el contenido en sólidos del producto al 20% con agua desionizada.

Ejemplo de producción A-5 (producción del copolímero A-5)

40 Se cargó un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 198 g de agua, se sustituyó la atmósfera en el reactor por nitrógeno con agitación y se elevó la temperatura del agua hasta 80°C. Se añadieron gota a gota una disolución preparada mezclando y disolviendo 300 g de ω -monometacrilato de metoxipolietilenglicol (número de moles de óxido de etileno añadidos en promedio: 23; NK Ester M230G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 59,5 g de ácido acrílico (reactivo: Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; pureza: 98%) y 6,3 g de ácido mercaptopropiónico en 200 g de agua, y una disolución preparada disolviendo 12,3 g de persulfato de amonio en 45 g de agua, respectivamente, al recipiente de reacción a lo largo de 1,5 horas. Después de eso, se envejeció la mezcla durante 1 hora y luego se añadió gota a gota a lo largo de 30 minutos una disolución preparada disolviendo 4,9 g de persulfato de amonio en 15 g de agua a la mezcla, que luego se envejeció durante 1,5 horas. Durante una serie de estas reacciones, la temperatura del sistema de reacción se mantuvo a 80°C. Una vez terminado el envejecimiento, se enfrió la mezcla de reacción hasta 40°C o menos, luego se neutralizó con 50,2 g de una disolución de hidróxido de sodio al 48% para dar un copolímero que tenía un peso molecular promedio en peso de 46000. Después de eso, se ajustó el contenido en sólidos del producto al 20% con agua desionizada.

55 Ejemplo de producción A-6 (producción del copolímero A-6)

Se cargó un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 225 g de agua y 300 g de alil éter de polioxietileno (número promedio de moles de óxido de etileno añadidos en promedio: 30), se sustituyó la atmósfera en el reactor por nitrógeno con agitación, y se elevó la temperatura del agua hasta 80°C. Se añadieron gota a gota una disolución preparada mezclando y disolviendo 47,4 g de ácido maleico (reactivo: Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; pureza: 99%) y 3,7 g de ácido mercaptopropiónico en 137 g de agua, y una disolución preparada disolviendo 7,1 g de persulfato de amonio en 90 g de agua, respectivamente, al recipiente de reacción durante 2,5 horas. Después de eso, se envejeció la mezcla durante 2 horas y luego se añadió gota a gota a lo largo de 60 minutos una disolución preparada disolviendo 2,8 g de persulfato de amonio en 45 g de agua a la mezcla, que luego se envejeció durante 2 horas. Durante una serie de estas reacciones, la temperatura del sistema de reacción se mantuvo a 80°C. Una vez terminado el envejecimiento, se enfrió la mezcla de reacción hasta 40°C o

menos, luego se neutralizó con 26,6 g de una disolución de hidróxido de sodio al 48% para dar un copolímero que tenía un peso molecular promedio en peso de 31000. Después de eso, se ajustó el contenido en sólidos del producto al 20% con agua desionizada.

- 5 Los copolímeros A-1 a A-6 obtenidos anteriormente se resumen en la tabla 1.

Tabla 1

N.º	Copolimero									
	Materia prima como monómero 1		Materia prima como monómero 2		Materia prima como monómero 3		Materia prima como monómero 3		Materia prima como monómero 2/materia prima como monómero 3 (razón molar)	Clase
	Clase	Fórmula general	Clase	Fórmula general	Clase	Fórmula general	Clase	Fórmula general		
A-1	Acido metacrílico	(A3)	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (120)	(A2)	-	-	-	80/20/0	Compuesto (2)	
A-2	Acido metacrílico	(A3)	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (23)	(A5)	-	-	-	75/25/0	Compuesto (3)	
A-3	Acido metacrílico	(A3)	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (9)	(A5)	-	-	-	60/40/0	Compuesto (3)	
A-4	Acido metacrílico	(A3)	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (120)	(A2)	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (9)	(A5)	(A5)	50/20/30	Otros	
A-5	Acido acrílico	(A3)	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (23)	(A5)	-	-	-	75/25/0	Compuesto (3)	
A-6	Acido maleico	(A3)	Alil éter de polioxi(etileno) (30)	(A1)	-	-	-	65/35/0	Compuesto (1)	

En la tabla 1, el número que se muestra entre paréntesis para el monómero 1 es el número promedio de moles de óxido de etileno añadidos en promedio.

(2) Aductos de glicerina/óxido de etileno

5 Las tablas 2 y 3 muestran una distribución de compuestos de aductos de glicerina/EO (mezcla) usados como parte del componente (B) en los ejemplos y ejemplos comparativos a continuación. En las mezclas de las tablas 2 y 3, se obtiene B-4 (EOp = 1,0) en el ejemplo de producción 1 a continuación, y de manera similar se obtuvieron B-1 (EOp = 0,5), B-10 (EOp = 1,5) y B-18 (EOp = 2,1). Tal como se usa en este documento, "EOp" es el número promedio de moles de óxido de etileno añadidos y significa el promedio de la suma total de m1, m2 y m3. Se prepararon otras mezclas mezclando glicerina con los aductos de glicerina/óxido de etileno de EOp conocidos obtenidos en los ejemplos de producción de modo que las mezclas tuvieran un EOp predeterminado.

15 Ejemplo de producción 1 (producción de aductos de glicerina/óxido de etileno)

Se introdujeron 230,3 g de glicerina y 1,4 g de KOH en un autoclave de 2 l y luego se calentaron a 130°C a una velocidad de agitación de aproximadamente 600 rpm. Luego, se deshidrató la mezcla en condiciones de 130°C y 1,3 kPa durante 30 minutos. Después de eso, se calentó la mezcla de reacción hasta 155°C. Se hizo reaccionar la mezcla de reacción con óxido de etileno (denominado más adelante en el presente documento EO) en una cantidad de 110,1 g (es decir, EO en una cantidad de 1 mol por mol de glicerina). Esta reacción se llevó a cabo en las condiciones en las que la temperatura era de 155°C y la presión era de 0,1 a 0,3 MPa (presión manométrica). Después de que se introdujera una cantidad predeterminada de EO, no se observó una caída de presión (después de que la reacción hubiera terminado), y luego se enfrió la mezcla de reacción hasta 80°C para producir aductos de glicerina en los que se había añadido 1 mol de EO en promedio (B-4 en la tabla). EO en estos aductos se distribuyó de la siguiente manera: glicerina sin reaccionar (EO = 0 moles), 36% (% en una base en peso); la glicerina a la que se había añadido 1 mol de EO, 37%; la glicerina a la que se habían añadido 2 moles de EO, 19%; la glicerina a la que se habían añadido 3 moles de EO, 6%; y la glicerina a la que se habían añadido 4 moles o más de EO, 2%.

30 La distribución de compuestos de los aductos de glicerina/EO se analizó mediante cromatografía de gases en las siguientes condiciones:

Columna: Frontier UA-1, longitud de 15 m, diámetro interior de 250 µm, grosor de película de columna 0,15 µm

35 Gas portador: helio

Temperatura de la columna: condiciones de elevación de temperatura; temperatura de inicio de 60°C, temperatura final de 350°C, velocidad de elevación de temperatura de 10°C/min.

Detector: FID

40 Temperatura de detección: 350°C

Tabla 2

Número promedio del total de m ¹ , m ² y m ³	Aductos de EO a glicerina									
	B-1 comparativo	B-2 comparativo	B-3 comparativo	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	
0 moles	0	0,4	3,0	0,5	0,7	0,9	1,0	1,2	1,5	
1 mol	100	63	3	57	49	41	36	31	23	
2 moles	0	28	11	32	31	36	37	34	31	
3 moles	0	8	22	9	15	17	19	21	24	
4 moles o más	0	1	26	2	4	5	6	9	14	
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
De 1 a 3 moles en total* (% en peso)	0	37	59	43	50	58	62	64	69	

* La cantidad total en la suma del aducto de glicerina que tiene de 1 a 3 moles de EO en los aductos de glicerina-EO (% en peso) (se aplica lo mismo más adelante en el presente documento)

Tabla 3

		Aductos de EO a glicerina												
		B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17	B-18	B-19
Número promedio del total de m1, m2 y m3	0 moles	2,0	2,2	1,9	1,5	2,0	2,1	1,9	1,8	1,0	1,4	1,6	2,1	2,5
	1 mol	10	18	19	20	24	19	19	15	35	27	18	11	7
	2 moles	24	15	24	35	25	24	24	29	37	32	32	24	18
	3 moles	29	19	21	27	7	13	21	28	20	24	28	29	25
	4 moles o más	21	19	16	13	18	16	16	18	5	10	15	21	23
Total		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
De 1 a 3 moles en total (% en peso)		74	53	61	75	50	53	61	75	62	66	75	74	66

Distribución de aductos de EO

(3) Mezcla (B3-1)

Se produjo una mezcla (B3-1) que contenía los compuestos representados por la fórmula general (B3) mediante el siguiente método.

(3-1) Producción de un catalizador.

Se disolvieron 9,9 g de ácido etilfosfónico, 27,7 g de ácido ortofosfórico al 85% y 112,5 g de nitrato de aluminio (nonahidratado) en 1000 g de agua. Se añadió gota a gota una disolución acuosa de amoníaco a la disolución mixta a temperatura ambiente (25°C) para elevar el pH de la disolución a 5. Durante esta reacción, se generaron precipitados blancos de tipo gel. Se filtraron los precipitados, se lavaron con agua, se secaron a 110°C durante 15 horas y se trituraron hasta un tamaño de 60 de malla o menos. Al catalizador triturado se le añadió un 10% en peso de sol de alúmina. Se moldeó por extrusión el catalizador triturado hasta un tamaño de 1,5 mm de ϕ . Se calcinó el producto a 250°C durante 3 horas para dar un catalizador de ácido sólido moldeado (denominado más adelante en el presente documento catalizador 1). El punto de ácido débil del catalizador resultante fue de 1 mmol/g y el punto de ácido fuerte del mismo estaba por debajo de los límites de detección. Tal como se usa en el presente documento, el punto de ácido débil es un punto en el que se produce desorción de NH_3 en el intervalo de 100 a 250°C en un procedimiento de adsorción-desorción de amoníaco, y el punto de ácido fuerte es un punto en el que se produce desorción de NH_3 en el intervalo mayor de 250°C en el procedimiento de adsorción-desorción de amoníaco.

(3-2) Producción de la mezcla (B3-1)

Etapa 1: esterificación

Se conectaron en serie dos reactores tubulares, cada uno con un diámetro interno de 35,5 mm de ϕ y una longitud de 800 mmH, con un tubo de 6 mm de diámetro interno para medir la temperatura en la dirección axial, y se rellenó cada tubo con 500 cm³ de catalizador 1. Se usó aceite de coco con un índice de acidez de 0,3 mg de KOH/g como grasas y aceites y se alimentó junto con metanol (reactivo de primera calidad fabricado por Kanto Chemical Co., Ltd.) en la parte superior del reactor y se hizo reaccionar a una temperatura de reacción de 170°C a una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) de 0,2/h y una presión de reacción de 3,0 MPa. La cantidad molar de metanol alimentado fue 10 veces más que la cantidad molar de las grasas y los aceites, mediante lo cual se obtuvo una mezcla de reacción.

Etapa 2: separación aceite-agua.

Se añadieron 500 g de la mezcla de reacción obtenida en la etapa 1 y 50 g de agua a un embudo de decantación de 1000 ml, luego se agitaron y se dejaron a 25°C durante 30 minutos, quedando así en una fase de glicerina (fase acuosa) y una fase oleosa.

Etapa 3: recuperación de la mezcla (B3-1) que contiene los compuestos representados por la fórmula general (B3)

Se introdujo la fase de glicerina obtenida en la etapa 2 en un matraz de 200 ml y se destiló a 9 kPa y 120°C, destilándose así metanol y agua. Después de eso, se destiló la muestra adicionalmente a 0,1 kPa y 180°C para dar una mezcla (B-1) con un índice de acidez de 0,76 mg de KOH/g como un destilado.

Se cuantificó la mezcla resultante (B3-1) para los compuestos de fórmula general (B3), etc. mediante cromatografía de gases (columna OVI-G43 fabricada por Supelco). La composición de la mezcla (B3-1) fue la siguiente:

- 3-Metoxipropano-1,2-diol: el 67,9% en peso
- 2-Metoxipropano-1,3-diol: el 21,9% en peso
- 1,2,3-Propanotriol: el 2,1% en peso.
- Otros: el 8,1% en peso.

(4) Ejemplo de producción comparativo

Ejemplo de producción comparativo 1 (producción de gliceril C6 éter)

Se cargó un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 162 g (9 moles) de agua, 52 g (0,25 moles) de ácido láurico y 6,7 g (0,12 moles) de hidróxido de potasio, se sustituyó la atmósfera en el reactor por nitrógeno con agitación y se elevó la temperatura de la mezcla hasta 90°C. Se añadieron gota a gota 494 g (3 moles) de hexil glicidil éter (pureza del 96%) a la mezcla a lo largo de 4 horas. Después de eso, se envejeció la mezcla a 90°C durante 20 horas y luego se introdujeron 6,7 g (0,12 moles) de hidróxido de potasio en el recipiente de reacción. Después de eso, se eliminó el agua por destilación a 90°C y 10 kPa, y se destiló adicionalmente la mezcla de reacción para dar hexil gliceril éter (expresado en la tabla 8 como gliceril C6 éter) (pureza: 95 %).

<Preparación y evaluación de hormigón>

(1) Preparación de hormigón

5 En las condiciones de composición que se muestran en la tabla 4, se introdujeron el cemento (C), el árido fino (S) y el árido grueso (G1, G2) en una mezcladora forzada de doble eje de 30 l (fabricada por IHI) y luego se mezclaron en seco durante 10 segundos. Luego, se añadieron el agua de amasadora (W) que contenía la composición de aditivo para una composición hidráulica (usada como disolución acuosa con un contenido en sólidos del 20% en peso), un agente de incorporación de aire (nombre comercial: AE03, fabricado por Kao Corporation; el componente principal, lauril éter-sulfato de polioxietileno) y un agente antiespumante (nombre comercial: Antifoaming Agent No. 21, fabricado por Kao Corporation; el componente principal, los ésteres de ácidos grasos) a la mezcla amasada en seco, de manera que se alcanzase el asentamiento objetivo de 21 ± 1 cm y se alcanzó la cantidad de aire incorporado de $3 \pm 1\%$. Después de verter el agua de amasado, se amasó la mezcla durante 90 segundos. La cantidad de la composición de aditivo para una composición hidráulica se reguló de tal manera que se alcanzó el valor de asentamiento. Además, las cantidades del agente de incorporación de aire y el agente antiespumante se regularon de manera que se alcanzó la cantidad de aire incorporado. Las formulaciones (concentraciones de los componentes eficaces) de las composiciones de aditivos para una composición hidráulica son las que se muestran en las tablas 5 a 9 (el resto: agua) y se añadieron en las cantidades que se muestran en las tablas 5 a 9 al agua de amasado.

20 Tabla 4

W/C (% en peso)	s/a (% en volumen)	Cantidad unitaria (kg/m ³)					Cantidad fijada de aire (% en volumen)
		W	C	S	G1	G2	
40,0	42,0	165	413	735	413	619	2,0

- Cemento (C): cemento Portland normal (mezcla de cemento Portland normal fabricado por Taiheiyo Cement Corporation y cemento Portland normal fabricado por Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd. (1:1 en peso), densidad de 3,16)
- Árido fino (S): arena de tierra de Joyo, FM = 2,67, densidad de 2,56
- Árido grueso (G1): piedra triturada 2010 de la pref. de Ibaraki, densidad de 2,60
- Árido grueso (G2): piedra triturada 1005 de la pref. de Ibaraki, densidad de 2,60
- Agua (W): agua del grifo

(2) Evaluación del hormigón

El hormigón (hormigón fresco) se evaluó para determinar su textura superficial, propiedad de baja espumación, resistencia al desmoldeo y viscosidad del mortero, respectivamente. Se muestran los resultados de la evaluación en las tablas 5 a 9.

(2-1) Evaluación de la textura superficial

Un molde de cilindro hexagonal que se dispuso tumbado y pudo dividirse en dos en una dirección más larga (véase la figura 1), que se recubrió previamente con un agente de liberación (Liner Seven 90F, Kao Corporation), se cargó con el hormigón fresco en un sistema de envasado de 2 capas mediante una barra de perforación (cada capa: se perfora 10 veces) y luego se hizo vibrar durante 30 segundos con un vibrador de tipo mesa (C-271a, frecuencia (vpm) 50 Hz: 2850/60 Hz: 3450, fabricado por Shinnihon Shikenki Co., Ltd.) y se curó al aire durante 24 horas en una sala (20°C), y luego se retiró la pieza moldeada de hormigón resultante del molde. Entre los lados de la pieza moldeada de hormigón, se observaron visualmente 7 lados excluyendo el lado de colada (es decir, el lado (1) de carga en la figura 1) para contar los vacíos con un diámetro de aproximadamente 2 mm o más. Se determinó el número total de vacíos en los 7 lados por pieza moldeada y se determinó el número promedio de vacíos en 3 piezas moldeadas. Según este número promedio, la textura superficial del hormigón se clasificó en orden de deterioro de la textura superficial con la más hermosa primero, de la siguiente manera: A, menos de 20 vacíos; B, 20 vacíos o más y menos de 30 vacíos; C, 30 vacíos o más y menos de 50 vacíos; y D, 50 vacíos o más.

(2-2) Evaluación de la propiedad de baja espumación

Se introducen 50 ml de una disolución acuosa de composición de aditivo al 0,5% en peso (disolución acuosa que contiene los componentes (A) y (B) a una concentración total del 0,5% en peso en cuanto a los componentes eficaces de la tabla) en una probeta graduada (200 ml) equipada con un tapón y luego se agita en vertical 20 veces de manera enérgica con la mano, e inmediatamente después de eso, se mide la cantidad de espuma en la misma. A se da cuando la cantidad de espuma es de 50 ml o menos; B, cuando la cantidad es más de 50 ml y de 100 ml o menos; y C, cuando la cantidad es mayor de 100 ml. Una menor cantidad de espuma es indicativa de una mejor

propiedad de baja espumación. Cuando la cantidad de espuma es grande, el número de salientes y depresiones en la superficie del hormigón curado tiende a aumentar incluso aunque la cantidad de espuma en el hormigón se regule en un intervalo estipulado por un agente antiespumante en el momento de preparar el hormigón.

5 (2-3) Evaluación de la resistencia al desmoldeo

10 Según la norma JIS A 1132, se cargó el hormigón en un molde de plástico cilíndrico (diámetro del fondo de 10 cm; altura de 20 cm) en un sistema de envasado en dos capas y se curó al aire durante 20 horas en una sala a 20°C para preparar una muestra de prueba, y se midió la resistencia a la compresión de la muestra de prueba según la norma JIS A 1108.

(2-4) Medición de la viscosidad del mortero

15 Se tamizó el hormigón fresco a través de un tamiz con aberturas de 5 mm para obtener una muestra de mortero de la que se había retirado el árido grueso (G). Usando un aparato de medición del tiempo de caída del mortero de un cilindro cónico invertido de 300 mm de longitud con una abertura de entrada superior de 100 mm de diámetro y una
 20 abertura de descarga inferior de 20 mm de diámetro, se cargó el mortero resultante (en una cantidad predeterminada) en el aparato con la abertura de descarga cerrada con un tapón de goma hasta que el mortero alcanzó el nivel de la abertura de entrada. Luego, se retiró el tapón de goma de la abertura de descarga, y se determinó el tiempo transcurrido hasta que se descargó la totalidad del mortero (véanse los ejemplos 1 a 6, etc. en el documento JP-A 2001-215185).

Tabla 5

		Componente (A)		Componente (B)		Textura superficial	Propiedad de baja formación de espuma	Resistencia al desmoldeo (N/mm ²)	Viscosidad del mortero (segundos)
		Clase	Dosificación (% en peso)	Clase	Dosificación (% en peso)				
Ejemplo comparativo	1-1	Copolímero A-1	0,2	-	-	D	A	12,6	7,8
	1-2	Copolímero A-1	0,2	B-1 comparativo	0,2	D	A	12,3	8,1
	1-3	Copolímero A-1	0,2	B-2 comparativo	0,2	D	A	12,6	7,6
	1-4	Copolímero A-1	0,2	B-3 comparativo	0,2	D	C	12,8	6,8
Ejemplo	1-1	Copolímero A-1	0,2	B-1	0,2	B	A	13,9	7,2
	1-2	Copolímero A-1	0,2	B-2	0,2	B	A	14,0	7,1
	1-3	Copolímero A-1	0,2	B-3	0,2	A	A	14,3	7,1
	1-4	Copolímero A-1	0,2	B-4	0,2	A	A	14,6	7,1
	1-5	Copolímero A-1	0,2	B-5	0,2	A	A	14,8	7,0
	1-6	Copolímero A-1	0,2	B-6	0,2	A	A	14,7	6,9
	1-7	Copolímero A-1	0,2	B-7	0,2	A	A	14,6	6,8
	1-8	Copolímero A-1	0,2	B-8	0,2	B	A	14,0	6,8
	1-9	Copolímero A-1	0,2	B-9	0,2	A	A	14,4	6,8
	1-10	Copolímero A-1	0,2	B-10	0,2	A	A	14,8	7,0
	1-11	Copolímero A-1	0,2	B-11	0,2	A	A	14,2	6,9
	1-12	Copolímero A-1	0,2	B-12	0,2	A	A	14,3	6,9
	1-13	Copolímero A-1	0,2	B-13	0,2	A	A	14,4	6,9
	1-14	Copolímero A-1	0,2	B-14	0,2	A	A	14,7	6,8
	1-15	Copolímero A-1	0,2	B-15	0,2	A	A	14,5	7,1
	1-16	Copolímero A-1	0,2	B-16	0,2	A	A	14,5	7,0
	1-17	Copolímero A-1	0,2	B-17	0,2	A	A	14,6	6,9
	1-18	Copolímero A-1	0,2	B-18	0,2	A	A	14,5	6,9
	1-19	Copolímero A-1	0,2	B-19	0,2	B	A	14,2	6,9

Tabla 6

	Componente (A)		Componente (B)		Textura superficial	Propiedad de baja formación de espuma	Resistencia al desmoldeo (N/mm ²)	Viscosidad del mortero (segundos)
	Clase	Dosificación (% en peso)	Clase	Dosificación (% en peso)				
Ejemplo	2-1	Copolímero A-1	B-10	0,2	A	A	14,6	6,8
	2-2	Copolímero A-2	B-10	0,2	A	A	14,2	6,5
	2-3	Copolímero A-3	B-10	0,2	A	A	14,0	6,3
	2-4	Copolímero A-4	B-10	0,2	A	A	14,2	6,5
	2-5	Copolímero A-5	B-10	0,2	A	A	14,4	6,3
	2-6	Copolímero A-6	B-10	0,2	A	A	14,1	6,4
	2-7	Copolímero A-1/copolímero A-2 = 3/7 (razón en peso)	B-10	0,2	A	A	14,3	6,6
	2-8	Copolímero A-1/copolímero A-3 = 3/7 (razón en peso)	B-10	0,2	A	A	14,2	6,5
	2-9	Copolímero A-3/copolímero A-4 = 7/3 (razón en peso)	B-10	0,2	A	A	14,0	6,3
	2-10	Copolímero A-1/copolímero A-5 = 3/7 (razón en peso)	B-10	0,2	A	A	14,6	6,5
	2-11	Copolímero A-1/copolímero A-6 = 3/7 (razón en peso)	B-10	0,2	A	A	14,2	6,6

Tabla 7

	Ejemplo comparativo	Componente (A)		Componente (B)		Textura superficial	Propiedad de baja formación de espuma	Resistencia al desmoldado (N/mm ²)	Viscosidad del mortero (segundos)
		Clase	Dosificación (% en peso)	Clase	Dosificación (% en peso)				
	3-1	Copolímero A-1	0,2	B-10	0,000	D	A	12,6	7,2
	3-1	Copolímero A-1	0,2	B-10	0,010	A	A	13,9	7,2
	3-2	Copolímero A-1	0,2	B-10	0,050	A	A	14,2	7,2
	3-3	Copolímero A-1	0,2	B-10	0,200	A	A	14,6	7,1
	3-4	Copolímero A-1	0,2	B-10	0,300	A	A	14,7	7,1
	3-5	Copolímero A-1	0,2	B-10	0,500	A	A	14,4	7,0
	3-6	Copolímero A-1	0,2	B-10	1,000	B	B	13,9	6,9

Tabla 8

	Componente (A)		Componente (B)		Textura superficial	Propiedad de baja formación de espuma	Resistencia al desmoldado (N/mm ²)	Viscosidad del mortero (segundos)
	Clase	Dosificación (% en peso)	Clase	Dosificación (% en peso)				
Ejemplo comparativo	4-1	Copolímero A-1	0,2	-	D	A	12,6	7,8
	4-2	Copolímero A-1	0,2	Glicerina	D	A	12,3	8,1
	4-3	Copolímero A-1	0,2	Butanol	D	A	12,8	7,6
	4-4	Copolímero A-1	0,2	1,3-butanodiol	D	A	13,2	7,6
	4-5	Copolímero A-1	0,2	Butil-diglicol	D	C	13,1	7,2
	4-6	Copolímero A-1	0,2	Gliceril C6 éter	D	C	12,8	7,0
	4-7	Copolímero A-1	0,2	1,3-propanodiol	D	A	12,6	7,4
	4-8	Copolímero A-1	0,2	3-butoxi-1,2-propanodiol	D	A	12,8	7,3
	4-1	Copolímero A-1	0,2	DEG	A	A	14,4	7,2
	4-2	Copolímero A-1	0,2	EG	A	A	14,1	7,3
	4-3	Copolímero A-1	0,2	1,2-butanodiol	A	A	14,5	7,2
	4-4	Copolímero A-2	0,2	1,2-butanodiol	A	A	14,2	7,0
	4-5	Copolímero A-3	0,2	1,2-butanodiol	A	A	14,0	6,9
	4-6	Copolímero A-4	0,2	1,2-butanodiol	A	A	14,2	7,1
	4-7	Copolímero A-5	0,2	1,2-butanodiol	A	A	14,4	7,0
	4-8	Copolímero A-6	0,2	1,2-butanodiol	A	A	14,0	7,1
	Ejemplo	4-9	Copolímero A-1/copolímero A-2 = 3/7 (razón en peso)	0,2	1,2-butanodiol	A	A	14,3
4-10		Copolímero A-1/copolímero A-3 = 3/7 (razón en peso)	0,2	1,2-butanodiol	A	A	14,2	7,0
4-11		Copolímero A-3/copolímero A-4 = 7/3 (razón en peso)	0,2	1,2-butanodiol	A	A	14,1	7,1
4-12		Copolímero A-1/copolímero A-5 = 3/7 (razón en peso)	0,2	1,2-butanodiol	A	A	14,4	7,1
4-13		Copolímero A-1/copolímero A-6 = 3/7 (razón en peso)	0,2	1,2-butanodiol	A	A	14,2	7,1
4-14		Copolímero A-1	0,2	3-metoxi-1,2-butanodiol	A	A	14,3	7,2
4-15		Copolímero A-1	0,2	3-etoxi-1,2-butanodiol	A	A	14,1	7,2
4-16		Copolímero A-1	0,2	3-propoxi-1,2-butanodiol	A	A	13,9	7,2
4-17		Copolímero A-1	0,2	Mezcla (B3-1)	A	A	14,0	7,2

Tabla 9

	Componente (A)		Componente (B)		Textura superficial	Propiedad de baja formación de espuma	Resistencia al desmoldo (N/mm ²)	Viscosidad del mortero (segundos)
	Clase	Dosificación (% en peso)	Clase	Dosificación (% en peso)				
Ejemplo comparativo	5-1	Copolimero A-1	0,2	1,2-butanodiol	0,000	A	12,6	7,8
	5-1	Copolimero A-1	0,2	1,2-butanodiol	0,010	A	14,0	7,3
Ejemplo	5-2	Copolimero A-1	0,2	1,2-butanodiol	0,050	A	14,2	7,2
	5-3	Copolimero A-1	0,2	1,2-butanodiol	0,200	A	14,5	7,2
	5-4	Copolimero A-1	0,2	1,2-butanodiol	0,500	A	14,9	7,0
	5-5	Copolimero A-1	0,2	1,2-butanodiol	1,000	B	14,3	6,9

En las tablas, la cantidad de cada componente es la cantidad (% en peso) del componente eficaz en relación con el peso de cemento. Los compuestos en las tablas son los siguientes:

- gliceril C6 éter: hexil gliceril éter obtenido en el ejemplo de producción comparativo 1
- 5 • DEG: dietilenglicol (reactivo (pureza del 99%) fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- EG: etilenglicol (reactivo (pureza del 99%) fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

Los ejemplos 4-1 a 4-13 en la tabla 8 y 5-1 a 5-5 en la tabla 9 no son según la invención.

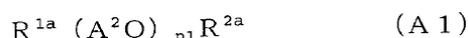
10

REIVINDICACIONES

1. Composición de aditivo para una composición hidráulica, que comprende (A) uno o más copolímeros seleccionados del grupo que consiste en los compuestos (1), (2) y (3) mostrados a continuación y (B) uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en un compuesto representado por la fórmula general (B2) mostrada a continuación y un compuesto representado por la fórmula general (B3) mostrada a continuación:

<compuesto (1)>

un copolímero, o una sal del mismo, de un derivado de alqueniil éter representado por la fórmula general (A1) y un monómero representado por la fórmula general (A3):



en la que R^{1a} representa un grupo alquenilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, A²O representa un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono, n1 es un número de 2 a 200 que es el número promedio de moles de A²O añadidos, y R^{2a} representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono;



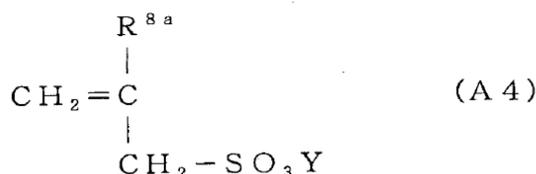
en la que R^{5a} a R^{7a} representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o (CH₂)_{p2}COOM², M¹ y M² representan independientemente un átomo de hidrógeno o un catión, y p2 representa un número de 0 a 2;

<compuesto (2)>

un copolímero que comprende, como unidades constituyentes, un monómero (i) representado por la fórmula general (A2) mostrada a continuación y uno o más monómeros (ii) seleccionados del grupo que consiste en compuestos representados por las fórmulas generales (A3) mostradas anteriormente y la fórmula general (A4) mostrada a continuación, con una razón molar de (ii)/(i) = de 70/30 a 95/5;



en la que R^{3a} y R^{4a} representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, p1 representa un número de 0 a 2, A³O representa un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono, n2 es un número de 100 a 300 que es el número promedio de moles de A³O añadidos, y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono;



en la que R^{8a} representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, e Y representa un átomo de hidrógeno o un catión;

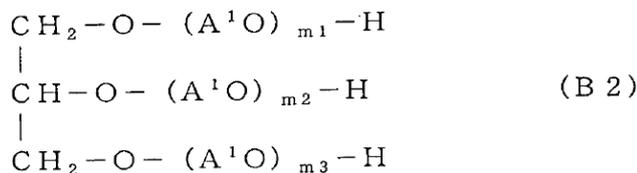
<compuesto (3)>

- 5 un copolímero que comprende, como unidades constituyentes, una unidad monomérica (iii) representada por la fórmula general (A5) mostrada a continuación y uno o más monómeros (ii) seleccionados del grupo que consiste en compuestos representados por las fórmulas generales (A3) y (A4) mostradas anteriormente, con una razón molar de (ii)/(iii) = de 60/40 a 90/10;



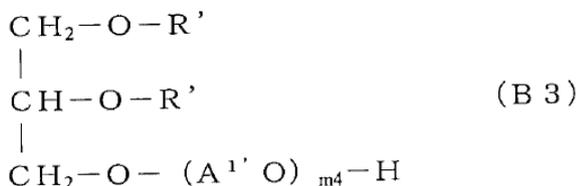
- 10 en la que R^{9a} y R^{10a} representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, $p3$ representa un número de 0 a 2, A^4O representa un grupo oxialquileno que tiene de 2 a 3 átomos de carbono, $n3$ es un número de 2 a 90 que es el número promedio de moles de A^4O añadidos, y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono;

15



- 20 en la que A^1 representa un grupo alquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, $m1$, $m2$ y $m3$ representan, cada uno, un número entero que indica el número de moles de A^1O añadidos, y el promedio de la suma total de $m1$, $m2$ y $m3$ del compuesto representado por la fórmula general (B2) es de 0,5 a 2,5;

20



- 25 en la que los R pueden ser iguales o diferentes entre sí y representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo y un grupo propilo, al menos uno de los R es un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo y un grupo propilo; y $A^{1'}$ representa un grupo alquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, y $m4$ es un número de 0 a 2 que es el número promedio de moles de $A^{1'}O$ añadidos.

25

- 30 2. Composición de aditivo para una composición hidráulica según la reivindicación 1, en la que la proporción de los compuestos de fórmula general (B2) en los que la suma total de $m1$, $m2$ y $m3$ es un número entero de 1 a 3 en los compuestos de fórmula general (B2) es del 35% en peso o más.

30

- 35 3. Composición de aditivo para una composición hidráulica según la reivindicación 1 ó 2, en la que la razón en peso de la cantidad total del componente (B) con respecto a la cantidad total del componente (A), $(A)/(B)$, es desde 15/85 hasta 96/4.

35

- 40 4. Composición de aditivo para composición hidráulica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además un agente antiespumante de éster de ácido graso de polialquilenglicol o dimetilpolisiloxano.

40

5. Composición hidráulica, que comprende la composición de aditivo para una composición hidráulica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, un polvo hidráulico, áridos y agua.

40

6. Composición hidráulica según la reivindicación 5, en la que la cantidad de componente (A) es del 0,01 al 10% en peso, y la cantidad de componente (B) es del 0,01 al 1% en peso, basado en el polvo hidráulico.
7. Producto de hormigón, obtenido mediante la carga de la composición hidráulica según la reivindicación 5 ó 6 en un molde, su curado y la liberación del producto del molde.

5

FIG. 1

