

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 507**

51 Int. Cl.:

C04B 24/02 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 103/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2009 PCT/JP2009/056842**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2009 WO09119897**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2009 E 09725697 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 2277840**

54 Título: **Acelerador del endurecimiento para composición hidráulica**

30 Prioridad:

26.03.2008 JP 2008080769

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

10.12.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 734 507 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

Acelerador del endurecimiento para composición hidráulica

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una agente de refuerzo temprano para una composición hidráulica, a una composición aditiva para una composición hidráulica y a una composición hidráulica.

10 Antecedentes de la invención

Un producto de hormigón se produce por medio de un procedimiento que implica amasar materiales tales como cemento, agregado, agua y un dispersante (agente reductor de agua), colar (llenar) la mezcla resultante para dar diversas formas y curarla. El logro de una alta resistencia en un material inicial es importante desde el punto de vista de la productividad (mejora en el recambio de la forma de molde), y para este propósito, se toman medidas en las que se usa por ejemplo, cemento de resistencia temprana, se usan diversos compuestos de poli(ácido carboxílico) como mezcla para reducir la cantidad de agua en composiciones de cemento, y se lleva a cabo curado con vapor como método de curado. Debido al deseo de una mayor productividad, etc. en la actualidad, puede existir la demanda de una reducción adicional en el proceso de curado, y puede requerirse el logro de una alta resistencia (resistencia inicial) en un periodo de curado de 1 día o así. Habitualmente, se incorporan etapas complicadas tales como una etapa de calentamiento con vapor en el proceso de curado, pero las medidas para mejorar la resistencia inicial mediante cambios de diseño en estas etapas apenas sirven como medios prácticos. Desde el punto de vista de los costes de producción, etc., por tanto, existe un interés serio en el mercado de un método de obtención de hormigón de alta resistencia inicial fácilmente sin implicar cambios en el procedimiento.

Si se generan vacíos y huecos que se consideran atribuibles a un llenado insuficiente en la superficie de un producto de hormigón tras la retirada de una forma (desmoldeo) tras la etapa de curado y la textura de la superficie de hormigón se deteriora debido a otros diversos factores, entonces la calidad del producto disminuye. En la actualidad, los productos de hormigón que tienen una textura de superficie deteriorada se reparan manualmente tras el desmoldeo. Sin embargo, esta operación requiere mucha mano de obra y mucho tiempo y por tanto se considera un motivo del aumento de los costes de fabricación. Se conocen una variedad de factores que influyen en la textura de superficie de productos de hormigón, entre los cuales se dice que (1) la cantidad y calidad de los vacíos generados durante el amasado, (2) la resistencia del hormigón en el momento del desmoldeo y (3) la viscosidad del hormigón son factores importantes.

La solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (JP-A) n.º 2004-2175 propone el uso de una mezcla que contiene un polímero de poli(ácido carboxílico) y un aducto de alcohol polihidroxilado/óxido de alquileo para proporcionar una composición de cemento con viscosidad para facilitar la operación. El documento JP-A n.º 2006-282414 divulga un potenciador de la resistencia para cemento, que contiene glicerina o un derivado de glicerina y un copolímero de poli(ácido carboxílico) específico. El documento JP-A n.º 2001-294466 divulga una mezcla para una composición hidráulica, que contiene un agente reductor de la retracción específico y un agente antiespumante específico. El documento JP-A n.º 2006-52381 divulga, como agente reductor de agua de alto rendimiento, un polímero de fosfato capaz de producir hormigón de baja viscosidad. El documento JP-A 2007-77008 divulga un mejorador de la textura de superficie que contiene un compuesto de amida específico y muestra un compuesto de polioxialquileo específico como compuesto usado en combinación.

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

El documento EP 1903014 A1 describe una composición de hormigón que comprende: un componente de aglutinante hidráulico que comprende cemento, materiales particulados que tienen un tamaño de menos de 200 µm, y un agente expansivo; elementos granulares que tienen un tamaño mayor de 500 µm; un agente reductor de la retracción; un superplastificante; y agua, en donde los componentes están en una razón especificada.

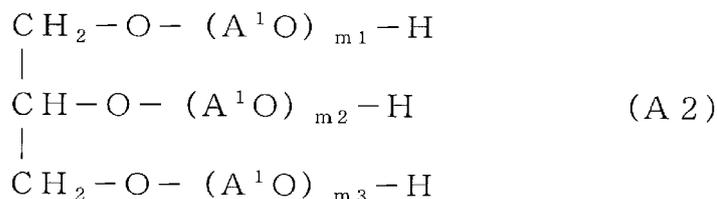
El documento JP2000281403 A describe una mezcla de cemento que comprende ceniza volante y trietanolamina, en la que la cantidad de la trietanolamina es de 0,05 a 0,5 partes en peso por 100 partes en peso de la ceniza volante.

El documento JP 11 180747 A describe un agente reductor de la contracción para cemento que comprende una o más clases de compuestos seleccionados de compuestos de polioxialquileo que se incluyen en una cantidad del 0,1 al 10% en peso del cemento.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un agente de refuerzo temprano para una composición hidráulica, que contiene uno o más compuestos (A) seleccionados de:

un compuesto representado por la siguiente fórmula general (A2):

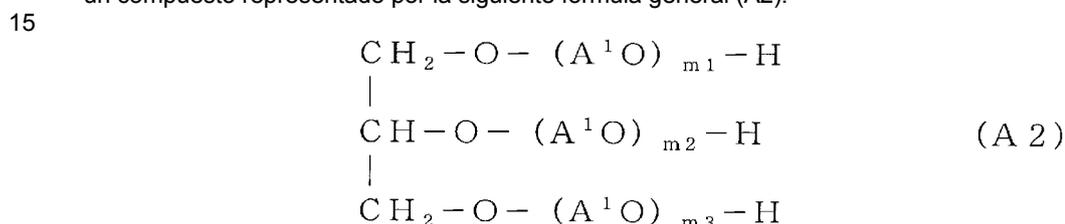


5 en la que A¹ representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, m₁, m₂ y m₃ representan cada uno un número entero que indica el número de moles de A¹O añadidos y el promedio de la suma en total de m₁, m₂ y m₃ en el compuesto representado por la fórmula general (A2) es de 0,5 a 2,5.

La presente invención también se refiere a una composición aditiva para una composición hidráulica, que contiene:

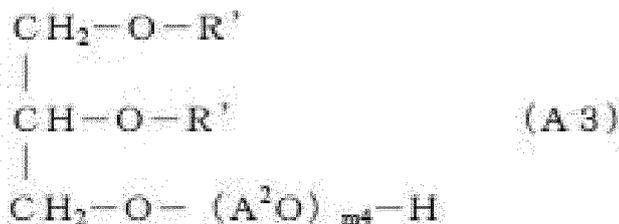
10 un agente de refuerzo temprano que comprende uno o más compuestos (A) seleccionados del grupo que consiste en:

un compuesto representado por la siguiente fórmula general (A2):



20 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 en total de m₁, m₂ y m₃ en el compuesto representado por la fórmula general (A2) es de 0,5 a 3, y

un compuesto representado por la siguiente fórmula general (A3):

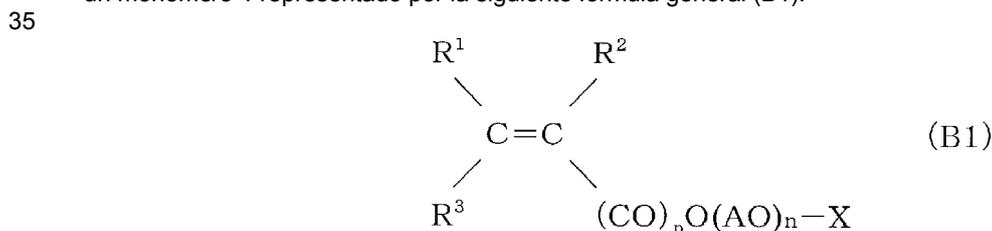


25 en la que los R' pueden ser iguales o diferentes entre sí y representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo y un grupo propilo, al menos uno de los R' es un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo y un grupo propilo; y A² 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 A²O añadidos; y

30

un polímero de fosfato (B), obtenido copolimerizando, a pH 7 o menos,

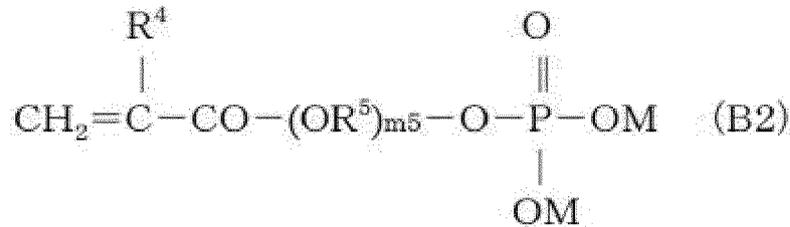
un monómero 1 representado por la siguiente fórmula general (B1):



en la que R¹ y R² representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R³ representa un átomo de hidrógeno o -COO(AO)_nX, AO representa un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 4 átomos

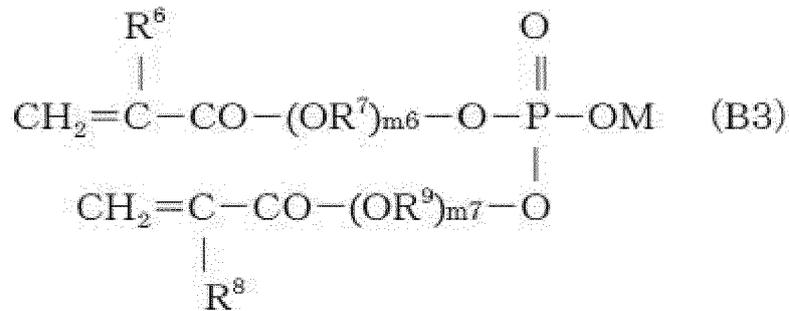
de carbono o un grupo oxiestireno, p es un número de 0 ó 1, n es un número de 3 a 200 que indica el número promedio de moles de AO añadidos y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono,

5 un monómero 2 representado por la siguiente fórmula general (B2):



10 en la que R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R⁵ representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, m5 representa un número de 1 a 30 y M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo (1/2 átomo), y

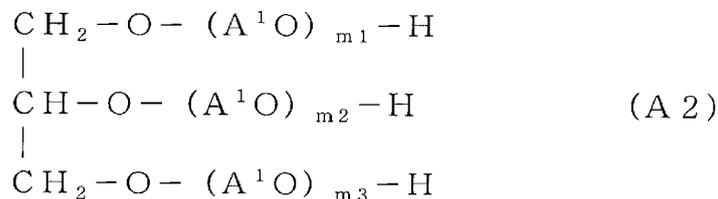
un monómero 3 representado por la siguiente fórmula general (B3):



15 en la que R⁶ y R⁸ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R⁷ y R⁹ representan cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, m6 y m7 representan cada uno independientemente un número de 1 a 30 y M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo (1/2 átomo).

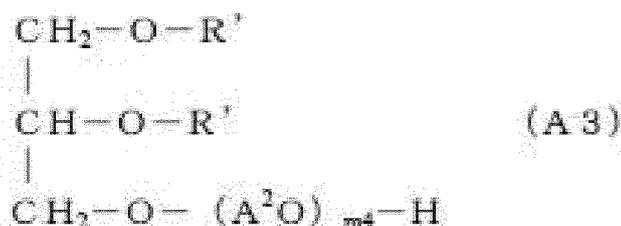
20 Además, la presente invención se refiere a una composición hidráulica que contiene un agente de refuerzo temprano o una composición aditiva para una composición hidráulica, un polvo hidráulico, agregado y agua, en la que el agente de refuerzo temprano o la composición aditiva comprende uno o más compuestos (A) seleccionados del grupo que consiste en:

25 un compuesto representado por la siguiente fórmula general (A2):



30 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 en total de m1, m2 y m3 en el compuesto representado por la fórmula general (A2) es de 0,5 a 3, y

35 un compuesto representado por la siguiente fórmula general (A3):



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 A² 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 A²O añadidos.

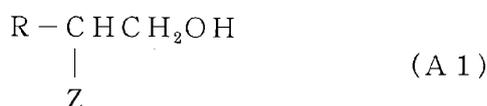
Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un agente de refuerzo temprano o una composición aditiva para una composición hidráulica que mejora la resistencia más rápidamente, es decir, mejora la propiedad de fortalecimiento temprano, así como una composición aditiva para una composición hidráulica capaz de proporcionar un producto curado (por ejemplo, un producto de hormigón) de una composición hidráulica que no sólo logra la mejora de la resistencia en un corto periodo de tiempo sino que también tiene excelente textura de superficie. El documento JPA n.º 2006-282414 anterior describe que un material inicial presenta alta resistencia, pero específicamente un material se cura meramente en aire y se mide para determinar su resistencia el 7º día. A partir de la divulgación del documento JP-A n.º 2006-282414, los expertos en la técnica, en el conocimiento general en la técnica, no pueden percibir conocimiento relacionado con una mejora adicional en la resistencia en un corto periodo de tiempo, por ejemplo la mejora en la resistencia en 1 día o aproximadamente mediante curado con vapor.

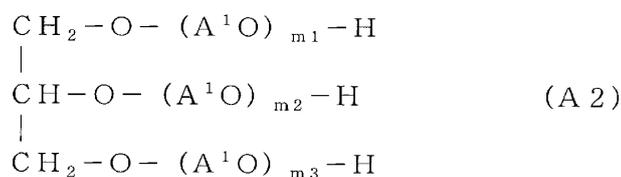
Según la invención, se proporciona un agente de refuerzo temprano para una composición hidráulica que mejora la resistencia en un corto periodo de tiempo, es decir, la propiedad de fortalecimiento temprano, así como una composición aditiva usando la misma. Cuando se usa el agente de refuerzo temprano de la presente invención, puede mejorarse la propiedad de fortalecimiento temprano para reducir el tiempo de curado, reduciendo de ese modo el tiempo de funcionamiento, y cuando el polímero de fosfato (B) se usa en combinación con el agente de refuerzo temprano, la textura de la superficie de productos de hormigón tras el desmoldeo puede mejorarse significativamente para reducir la operación de reparación, lo que conduce por tanto a una reducción en los costes de producción. Es decir, cuando se usa el agente de refuerzo temprano de la presente invención, puede obtenerse un producto curado de una composición hidráulica que tiene alta resistencia temprana, reduciendo por tanto el tiempo de curado y mejorando la productividad. El polímero de fosfato (B) cuando se usa en combinación con el agente de refuerzo temprano de la presente invención proporciona productos curados con excelente textura de superficie, que es ventajosa en calidad y trabajabilidad. Además, tales efectos pueden obtenerse fácilmente sin cambio particular en instalaciones y procesos.

<Componente (A)>

La solicitud tal como se presenta divulga que el componente (A) es al menos un compuesto seleccionado del compuesto representado por la fórmula general (A1), el compuesto representado por la fórmula general (A2) y el compuesto representado por la fórmula general (A3):



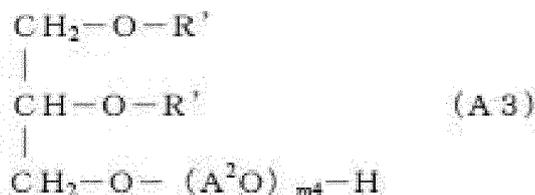
en la que R representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo, y Z representa -OH u -O-CH₂CH₂-OH,



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 en total de m₁, m₂

y m3 en el compuesto representado por la fórmula general (A2) es de 0,5 a 3, y

un compuesto representado por la siguiente fórmula general (A3):



5

en la que los R' pueden ser iguales o diferentes entre sí y representan cada una 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 A² 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 A²O añadidos.

10

Con propósitos de referencia, la divulgación original se mantiene en el presente documento. Sin embargo, debe entenderse que se busca protección para la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas y tal como se señala en el sumario de la invención anterior.

15

El componente (A) es un componente (agente de refuerzo temprano) que contribuye a la mejora en la propiedad de fortalecimiento temprano.

En la fórmula general (A1), cuyos compuestos se describen en el presente documento con propósitos de referencia, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo, y Z es -OH u -O-CH₂CH₂-OH. El compuesto de la fórmula general (A¹) incluye etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, etc., entre los cuales es preferible el dietilenglicol desde el punto de vista de mejorar la propiedad de fortalecimiento temprano.

20

En la fórmula general (A2), 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, tales como un grupo etileno, un grupo propileno o 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.

25

En la fórmula general (A2), 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 en total (m₁ + m₂ + m₃) de m₁, m₂ y m₃ en el compuesto representado por la fórmula general (A2) [a continuación en el presente documento, también denominado como compuesto (A2)] es de 0,5 a 3,0, más preferiblemente de 0,5 a 2,5, más preferiblemente de 0,5 a 2, incluso más preferiblemente de 0,5 a 1,5, desde el punto de vista de mejorar la propiedad de fortalecimiento temprano. Cuando la invención se refiere al agente de refuerzo temprano *per se*, el promedio de la suma en total de m₁, m₂ y m₃ en el compuesto representado por la fórmula general (A2) es de 0,5 a 2,5. El promedio de la suma en total (m₁ + m₂ + m₃) de m₁, m₂ y m₃ significa el valor de la suma en total de m₁, m₂ y m₃ en los compuestos de la fórmula general (A2) que se promedia con el contenido (peso) de los compuestos como una mezcla de la fórmula general (A2). 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 en total de m₁, m₂ y m₃ en el primer compuesto es 1, y la suma en total de m₁, m₂ y m₃ en el último compuesto es 0, y así el promedio de la suma en total (m₁ + m₂ + m₃) de m₁, m₂ y m₃ es (1x0,6 + 0x0,4) = 0,6. En el cálculo del promedio de la suma en total de m₁, m₂ y m₃ en el compuesto (A2) en la presente invención, sin embargo, todos los compuestos (aductos de glicerina en los que se añadieron 4 moles o más de óxido de alquileo) en los que la suma en total de m₁, m₂ y m₃ es 4 o más, se tratarán como el compuesto en el que la suma en total de m₁, m₂ y m₃ es 4.

30

35

40

45

El compuesto de la fórmula general (A2) puede obtenerse como una mezcla de glicerina y los aductos de glicerina en los que se añadió óxido de alquileo (el aducto de glicerina en el que se añadió 1 mol de óxido de alquileo, el aducto en el que se añadieron 2 moles de óxido de alquileo, y los aductos de glicerina en los que se añadieron 3 moles o más de óxido de alquileo). La mezcla contiene preferiblemente los aductos de glicerina en los que se añadieron de 1 a 3 moles de óxido de alquileo (los compuestos de fórmula general (A2) en los que la suma en total de m₁, m₂ y m₃ es un número entero de 1 a 3). Desde el punto de vista de la propiedad de fortalecimiento temprano y costes de producción, la proporción de los compuestos de fórmula general (A2) en los que la suma en total de m₁, m₂ y m₃ es un número entero de 1 a 3, es preferiblemente del 35% en peso o más en la mezcla de los compuestos de fórmula general (A2), más preferiblemente el 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 propiedad de fortalecimiento temprano, la proporción, en la mezcla, del aducto de glicerina en el que se añadió 1 mol de óxido de alquileo 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

50

55

vista de tanto la propiedad de fortalecimiento temprano como los costes de producción, la proporción del aducto de glicerina en el que se añadió 1 mol de óxido de alquileo 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 añadieron 2 moles de óxido de alquileo 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 añadieron 3 moles de óxido de alquileo es preferiblemente del 0 al 25% en peso, más preferiblemente del 0 al 10% en peso. Desde el punto de vista de la propiedad de fortalecimiento temprano, la proporción de glicerina (aducto en el que se añaden 0 moles de óxido de alquileo) en la mezcla 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 textura de superficie, la proporción de los aductos de glicerina en los que se añadieron 4 moles o más de óxido de alquileo 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 propiedad de fortalecimiento temprano y textura de superficie, la proporción total de glicerina y los aductos de glicerina en los que se 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 los compuestos (A2) puede usarse como componente (A). En este caso, la suma en total de m_1 , m_2 y m_3 es de 0,5 a 3 en promedio, pero con la condición de que cuando la invención se refiere al agente de refuerzo temprano *per se*, el promedio de la suma en total de m_1 , m_2 y m_3 es de 0,5 a 2,5. El promedio de la suma en total de m_1 , m_2 y m_3 de la mezcla puede calcularse según el método mencionado anteriormente para los compuestos (A2). Se aplican intervalos preferidos del promedio de la suma en total de m_1 , m_2 y m_3 de la mezcla según los de los compuestos (A2). Entonces el componente (A) puede incluir compuestos en los que el promedio de m_1 , m_2 y m_3 se encuentra dentro del intervalo mencionado anteriormente y no aparece distribución en el número de moles añadido, una mezcla de compuestos, por ejemplo, que tiene la suma en total de m_1 , m_2 y m_3 de 1 ó 2 ó 3.

En la presente invención, una mezcla de compuestos (A2) incluye un compuesto de la fórmula general (A2) en el que la suma en total de m_1 , m_2 y m_3 es un número entero de 1 a 3. Es decir, la mezcla incluye el compuesto de la fórmula general (A2) en el que la suma en total de m_1 , m_2 y m_3 es 1, 2 ó 3 sola o en una mezcla.

Al cambiar el tipo de un catalizador y regular las condiciones de reacción en la producción del compuesto (A2), puede producirse una mezcla en la que los compuestos (A2) diferentes en el número de moles de óxido de alquileo añadidos se distribuyen en diferentes razones. Por ejemplo, puede obtenerse el aducto de glicerina en el que se añadió 1 mol de óxido de alquileo y luego una mezcla en la que están presentes glicerina y los aductos de glicerina (es decir, los aductos de glicerina en los que se añadieron 1, 2, 3, 4 o más de óxido de alquileo) en diferentes razones, cambiando el tipo de un catalizador y las condiciones de reacción. El número promedio de moles de óxido de alquileo añadidos puede regularse, según la razón molar de glicerina con respecto a óxido de alquileo usada en la reacción. Cuando se aumenta la razón molar de óxido de alquileo con respecto a glicerina, se aumenta el número promedio de moles de óxido de alquileo añadidos, mientras que cuando se disminuye la razón, se disminuye el número promedio de moles de óxido de alquileo añadidos.

El catalizador ácido que puede usarse en la producción de la mezcla de compuestos (A2) incluye ácidos de Lewis y catalizadores de Friedel-Crafts, y los ejemplos típicos incluyen un complejo éter de trifluoruro de boro, tetracloruro de estaño, cloruro de indio y perfluoroalquilsulfonatos de metal 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 de compuesto (A2) incluye catalizadores óxidos de metal complejos tales como hidrotalcita o un óxido de magnesio al que se le añadió un ión de metal tal como ión aluminio. Cuando se usa un ácido de Lewis como catalizador 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 bajo las que se produce una mezcla de los compuestos (A2) son que la cantidad del catalizador es preferiblemente de 0,001 a 0,1 moles (del 0,1 al 10% en moles) por hidrógeno activo en glicerina, la temperatura de reacción es preferiblemente de 50 a 180°C, y cuando se usa el catalizador ácido o 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 se disminuye la temperatura de reacción, tiende a obtenerse una mezcla de los compuestos que tiene una distribución estrecha de los números de moles de óxido de alquileo añadidos, aunque cuando se aumenta la temperatura de reacción, la distribución de los números de moles de óxido de alquileo añadidos tiende a ampliarse.

En la fórmula general (A3), los R' pueden ser iguales o diferentes y representan cada una un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado de un grupo metilo, un grupo etilo y un grupo propilo, y al menos una 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. El compuesto de la fórmula general (A3) tiene preferiblemente un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono. Desde el punto de vista de mejorar la propiedad de fortalecimiento temprano, el grupo alquilo que tiene de 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 se sitúa preferiblemente en la posición 1 ó 3 en glicerina (propano-1,2,3-triol) . En la fórmula general (A3), A^2O es un grupo oxialquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, es decir, A^2 es un grupo alquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo etileno, un grupo propileno y un grupo butileno. A^2 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 (A3), m_4 representa el número promedio de moles de A^2O añadidos y es un número de 0 a 2, preferiblemente de 0 a 1, más preferiblemente de manera sustancial 0, desde el punto de vista de mejorar la propiedad de fortalecimiento temprano.

El compuesto de la fórmula general (A3) incluye un monoéter o diéter entre 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 alquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono a un alcohol en la posición 1. Entre estos, son preferibles los compuestos en los que no se añade un grupo alquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono. El compuesto de la fórmula general (A3) es preferiblemente un monoéter entre glicerina (propano-1,2,3-triol) y un alcohol monohidroxilado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, tales 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, 3-etoxipropano-1,2-diol, etc. 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 (A3) puede producirse mediante un método descrito en, por ejemplo, el documento JP-A n.º 2001-213827. Específicamente, puede someterse una disolución que contiene glicerina obtenida a través de reacción de intercambio de éster de aceites y grasas naturales con alcoholes monohidroxilados tales como metanol a descomposición en ácidos conocida, filtración, adición de agua, separación de aceite, tratamiento con carbón activado y tratamiento de intercambio iónico, luego se destila por ejemplo a 9 kPa y 120°C para retirar agua y luego se destila por ejemplo a 0,1 kPa y 180°C para dar, como destilado, el compuesto de la fórmula general (A3). Puede obtenerse el compuesto de la fórmula general (A3) en el que m_4 no es 0 de la misma manera que para el compuesto de la fórmula general (A2) añadiendo óxido de alquileno. El número promedio, y la distribución de los números de moles del grupo de óxido de alquileno añadidos pueden regularse de la misma manera que para el compuesto de la fórmula general (A2) mediante la cantidad de óxido de alquileno cargada, selección del catalizador y la temperatura de reacción.

El compuesto de la fórmula general (A3) 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: una etapa de hacer reaccionar grasas y aceites con alcoholes monohidroxilados que tienen de 1 a 5 átomos de carbono,

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

etapa 3: una etapa de destilar la fase acuosa obtenida en la etapa 2 para dar el compuesto de la fórmula general (A3) como destilado.

[Etapa 1]

Las grasas y 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 aceites vegetales incluyen aceite de coco, aceite de palma, aceite de palmiste, etc., y las grasas y aceites animales incluyen sebo de ternera, manteca, aceite de pescado, etc.

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

Desde el punto de vista de lograr una buena tasa de reacción, la razón molar de alcoholes monohidroxilados con respecto a grasas y aceites es preferiblemente de 4,5 o más, más preferiblemente de 6 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 o menos, más preferiblemente de 30 o menos, incluso más preferiblemente de 15 o menos. Si es necesario, las grasas y 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 se usa preferiblemente 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 siempre que sea 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 n.º 61-254255 y silicato de titanio cristalino, silicato de aluminio-titanio cristalino, silicato de titanio amorfo y sus correspondientes compuestos de circonio tal como se describe en el documento EP-B 0623581. En un modo preferido, se usa un catalizador ácido débilmente ácido descrito a continuación.

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 suficiente actividad de catalizador para aumentar la tasa de reacción y de mejorar la formación de éteres entre glicerina y alcoholes monohidroxilados.

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

Cuando la reacción se lleva a cabo en el reactor de tipo recipiente, la cantidad del catalizador usada 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 aceites, desde el punto de vista de lograr suficiente actividad para completar la reacción en un corto periodo de tiempo. Desde el punto de vista de mantener un estado lo suficientemente suspendido con agitación, la cantidad del catalizador usada 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 aceites. La reacción se lleva a cabo habitualmente a presiones normales, pero puede llevarse a cabo a presión aumentada o a presión reducida. A una 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 del alcohol usado a la presión atmosférica. A una presión aumentada, por otro lado, puede llevarse a cabo una reacción de líquido/líquido/sólido evitando que el alcohol se evapore a una temperatura no menor que el punto de ebullición del alcohol a las presiones atmosféricas.

Cuando la reacción se lleva a cabo continuamente en un reactor de lecho fijo, la velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) basándose en las grasas y aceites es preferiblemente no menor de 0,02/h, más preferiblemente no menor de 0,1/h, desde el punto de vista de aumentar la productividad por volumen unitario del reactor para efectuar la reacción de manera económica. Desde el punto de vista de lograr una tasa de reacción suficiente, la LHSV es preferiblemente no 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 de 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 usan reactores de lecho fijo, el método de alimentar alcoholes monohidroxilados en la presente invención se realiza preferiblemente un método llevado a cabo mediante operación de pseudocontracorriente que es una operación de corrientes paralelas en cada uno de los reactores de lecho fijo pero se considera que es una operación contracorriente en vista de las instalaciones en conjunto.

[Etapa 2]

La etapa 2 es una etapa de separar el producto obtenido en la etapa 1 en fases oleosas y acuosas. El método de separación no está particularmente limitado y el producto puede separarse mediante métodos conocidos en la técnica, tal como separación dejando el producto (separación estacionaria) o 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 glicéridos como productos de reacción intermedios, así como una cantidad traza de agua, alcoholes monohidroxilados, glicerina, etc. Por otro lado, la fase acuosa contiene el compuesto de la fórmula general (A3), glicerina, agua y alcoholes monohidroxilados.

[Etapa 3]

La etapa 3 es una etapa de destilar la fase acuosa obtenida en la etapa 2 para dar el compuesto de la fórmula general (A3) como 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 retirar componentes (agua, alcoholes inferiores, etc.) no correspondientes al compuesto de la fórmula general (A3) 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 la fórmula general (A3) se retire por destilación y se recupere. Habitualmente, el destilado se obtiene como una mezcla que contiene los compuestos de fórmula general (A3). Siempre que el efecto de la presente invención pueda obtenerse, el destilado puede usarse directamente como una mezcla que contiene uno o más compuestos de fórmula general (A3). El destilado puede contener una pluralidad de diferentes compuestos de fórmula general (A3). El compuesto de la fórmula general (A3) en el que m4 no es 0 puede obtenerse de la misma manera que para el compuesto de la fórmula general (A2) añadiendo óxido de alquileo. El número promedio, y la distribución de los números, de moles del grupo oxialquileo añadidos pueden regularse de la misma manera que para el compuesto de la fórmula general (A2) mediante la

cantidad de óxido de alquileo cargado, selección del catalizador, y la temperatura de reacción.

5 En el agente de refuerzo temprano para una composición hidráulica en la presente invención, el contenido del componente (A), 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 propiedad de fortalecimiento temprano o es preferiblemente del 95% en peso o menos desde el punto de vista de estabilización uniforme de los productos.

10 En el agente de refuerzo temprano para una composición hidráulica en la presente invención, el componente (A) se usa preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 1 partes en peso basándose en 100 partes en peso del polvo hidráulico. Es decir, en el agente de refuerzo temprano para una composición hidráulica en la presente invención, el componente (A) (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.

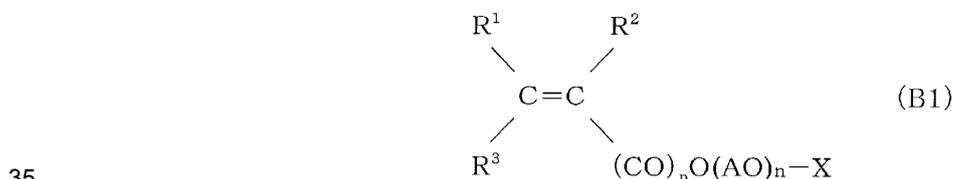
15 El componente (A) en la presente invención se usa habitualmente en combinación con componentes conocidos como mezclas de hormigón tales como polímeros de fosfato, copolímeros de ácido policarboxílico o ácido sulfónico, polímeros a base de naftaleno, polímeros a base de melamina, polímeros a base de fenol y polímeros a base de lignina. Preferiblemente, los componentes que van a usarse en combinación son los componentes (B) y (C) a continuación, más preferiblemente el componente (B) o una combinación de componentes (B) y (C).

20 Por consiguiente, la presente invención puede proporcionar una composición (una composición aditiva para una composición hidráulica) que contiene el agente de refuerzo temprano para una composición hidráulica en la presente invención (componente (A)) y un dispersante para el polvo hidráulico. El dispersante es preferiblemente al menos un copolímero seleccionado de un polímero de fosfato como componente (B) y un copolímero como componente (C).

<Componente (B) >

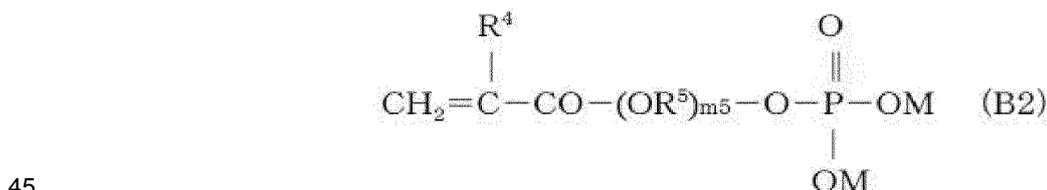
30 La composición aditiva para una composición hidráulica en la presente invención, desde el punto de vista de la textura de superficie de un producto curado de la composición hidráulica, contiene un polímero de fosfato (B) (a continuación en el presente documento, denominado componente (B)) obtenido copolimerizando, a pH 7 o menos,

un monómero 1 representado por la siguiente fórmula general (B1):



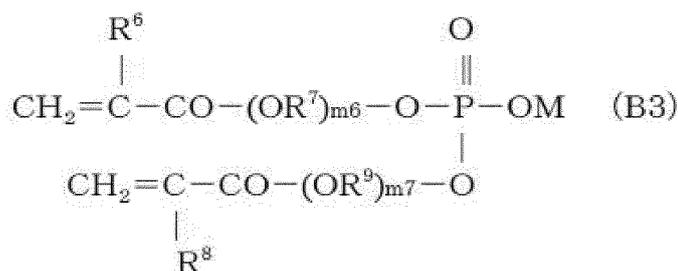
40 en la que R¹ y R² representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R³ representa un átomo de hidrógeno o -COO(AO)_nX, AO representa un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo oxiestireno, p es un número de 0 ó 1, n es el número promedio de moles de AO añadidos y es un número de 3 a 200, y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono,

un monómero 2 representado por la siguiente fórmula general (B2):



50 en la que R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R⁵ representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, m5 representa un número de 1 a 30, y M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo (1/2 átomo), y

un monómero 3 representado por la siguiente fórmula general (B3):



5 en la que R⁶ y R⁸ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R⁷ y R⁹ representan cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, m₆ y m₇ representan cada uno independientemente un número de 1 a 30, y M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo (1/2 átomo).

10 El componente (B) es un polímero de fosfato obtenido copolimerizando una mezcla de monómeros que contiene los monómeros 1, 2 y 3 a pH 7 o menos.

(Monómero 1)

15 En el monómero 1, R³ en la fórmula general (B1) es preferiblemente un átomo de hidrógeno, AO es preferiblemente un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y más preferiblemente contiene un grupo etileno (a continuación en el presente documento, denominado grupo EO) en el que la cantidad del grupo EO es preferiblemente del 70% en moles o más, más preferiblemente del 80% en moles o más e incluso más preferiblemente del 90% en moles o más, y es incluso más preferible que cada AO sea un grupo EO. X es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene preferiblemente de 1 a 18 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, incluso más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono e incluso más preferiblemente 1 ó 2 átomos de carbono, y es incluso más preferiblemente un grupo metilo. Los ejemplos específicos incluyen metacrilato de ω-metoxipolioxialquileo y acrilato de ω-metoxipolioxialquileo, entre los cuales es más preferible ω-metoxipolioxialquileo. En la fórmula general (B1), n es de 3 a 200, más preferiblemente de 4 a 120, desde el punto de vista de la capacidad del polímero para conferir dispersibilidad y baja viscosidad en composiciones hidráulicas. En las unidades de repetición cuyo número promedio es n, pueden añadirse diferentes unidades de AO de manera aleatoria y/o forma de bloque. Las unidades de AO pueden contener grupos propileno, etc. además de grupos EO.

(Monómero 2)

30 El monómero 2 incluye éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico, éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)acrílico, y fosfatos del ácido mono(met)acrilato de polialquilenglicol.

Entre estos compuestos, es preferible éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico desde el punto de vista de facilidad de producción y la estabilidad de la calidad del producto.

(Monómero 3)

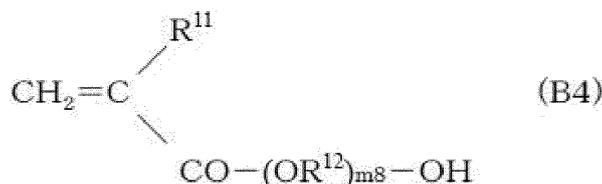
40 El monómero 3 incluye éster de fosfato del ácido di-[(2-hidroxietil)metacrílico] y éster de fosfato del ácido di-[(2-hidroxietil)acrílico]. Entre estos compuestos, es preferible el éster de fosfato del ácido di-[(2-hidroxietil)metacrílico] desde el punto de vista de facilidad de producción y la estabilidad de la calidad del producto.

Cualquiera de los monómeros 2 y 3 pueden ser una sal de metal alcalino, sal de metal alcalinotérreo, sal de amonio o sal de alquilamonio de tal compuesto.

45 m₅ en el monómero 2 y m₆ y m₇ en el monómero 3 representan cada uno preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10, incluso más preferiblemente de 1 a 5, desde el punto de vista de la dispersibilidad.

50 Como monómeros 2 y 3, puede usarse una mezcla de monómeros que los contiene. Es decir, pueden usarse productos comercialmente disponibles que contienen el monoéster y diéster. Estos productos están disponibles bajo el nombre de Phosmer M, Phosmer PE y Phosmer P (Unichemical), JAMP514, JAMP514P y JMP100 (todos estos productos están fabricados por Johoku Chemical Co., Ltd.), Light Ester P-1M, Light Acrylate P-1A (todos estos productos están fabricados por Kyoeisha Chemical Co., Ltd.), MR200 (Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.), Kayamer (Nippon Kayaku Co., Ltd.) y fosfato de metacrilato de etilenglicol (reactivo Aldrich).

55 Puede producirse una mezcla de monómeros que contiene los monómeros 2 y 3 como producto de reacción, por ejemplo haciendo reaccionar un compuesto de hidroxilo orgánico representado por la fórmula general (B4) a continuación, anhídrido fosfórico (P₂O₅), y agua en una razón de carga predeterminada.



5 En la que R¹¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R¹² representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, y m8 representa un número de 1 a 30.

En la fórmula general (B4), m8 es preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10, incluso más preferiblemente de 1 a 5.

10 Cada uno de los monómeros 2 y 3 es un fosfato de un monómero que tiene un enlace insaturado y un grupo hidroxilo y se ha confirmado que los productos comercialmente disponibles y productos de reacción anteriores contienen compuestos distintos de un monoéster (monómero 2) y un diéster (monómero 3). Aunque se considera que los compuestos polimerizables y compuestos no polimerizables están mezclados en estos otros compuestos, puede usarse una mezcla de este tipo (mezcla de monómeros) tal cual en la presente invención.

15 El contenido de los monómeros 2 y 3 en la mezcla de monómeros puede calcularse basándose en los resultados de medición de ³¹P-RMN.

<Condiciones de medición de ³¹P-RMN>

- 20
- Método de desacoplamiento activado inverso
 - Intervalo de medición: 6459,9 Hz
 - 25 • Tiempo de retardo del pulso: 30 s
 - Puntos de datos observados: 10336
 - 30 • Anchura de pulso (5,833 μs): pulso de 35°
 - Disolvente CD₃OH (metanol pesado) (concentración durante la medición: 30% en peso)
 - Número de conteos integrados: 128

35 Las señales del gráfico obtenido se asignan a los siguientes compuestos, y a partir de las razones de área de las señales, pueden determinarse las razones de cantidad relativa.

Por ejemplo, cuando el compuesto de hidroxilo orgánico es un fosfato de "metacrilato de 2-hidroxietilo", puede asignarse a los siguientes elementos.

- 40
- De 1,8 ppm a 2,6 ppm: ácido fosfórico
 - de 0,5 ppm a 1,1 ppm: monómero 2 (monoéster)
 - 45 • de -0,5 ppm a 0,1 ppm: monómero 3 (diéster)
 - de -1,0 ppm a -0,6 ppm: triéster
 - de -11,1 ppm a -10,9 ppm, de -12,4 ppm a -12,1 ppm: monopirofosfato
 - 50 • de -12,0 ppm a -11,8 ppm: dipirofosfato
 - de -11,2 ppm a -11,1 ppm: ácido pirofosfórico
 - 55 • Otros picos: elementos no definidos.

En la presente invención, el contenido de ácido fosfórico en la mezcla de monómeros se mide cuantitativamente para determinar el contenido de los monómeros 2 y 3. Específicamente, se calcula tal como sigue.

60 La cantidad absoluta (% en peso) del contenido de ácido fosfórico en una muestra se determina mediante

cromatografía de gases. A partir de los resultados de P-RMN, se determinan las razones molares relativas de ácido fosfórico, monoéster y diéster en la muestra para calcular la cantidad absoluta del monoéster y diéster basándose en la cantidad absoluta del ácido fosfórico.

5 (Contenido de ácido fosfórico)

Las condiciones para la cromatografía de gases son tal como siguen.

Muestra: metilada con diazometano.

10 Ejemplo) se añade de 1 a 1,5 cc de una disolución de dietil éter de diazometano a 0,1 g de muestra metilando de ese modo la muestra.

15 Columna: Ultra Alloy, 15 m x 0,25 mm (diámetro interno) x 0,15 μ mdf

Gas portador, He; razón de fraccionado, 50:1

20 Temperatura de la columna: 40°C (5 min) (retención) \rightarrow 10°C/min (se eleva la temperatura) \rightarrow después de que la temperatura alcance 300°C, la muestra se mantiene durante 15 minutos.

Temperatura de entrada: 300°C

Temperatura del detector: 300°C

25 El pico derivado del ácido fosfórico se detecta aproximadamente 9 minutos en las condiciones anteriores, mediante lo cual el contenido del ácido fosfórico en una muestra no definida puede calcularse según un método de curva de calibración.

30 Tal como se describió anteriormente, los monómeros de fosfato pueden obtenerse de manera industrial como mezclas que contienen el monoéster (monómero 2) y diéster (monómero 3). Entre estos, el diéster se reticula fácilmente formándose de ese modo para dar un compuesto de alto peso molecular (gelificación), de modo que en los campos que utilizan esta propiedad, por ejemplo en aplicaciones de espesantes, adhesivos, recubrimientos, etc., tales mezclas pueden usarse preferiblemente sin imponer mucha limitación a la producción. Para el uso en mezclas (dispersantes, agentes reductores de agua, etc.) para composiciones hidráulicas, por otro lado, sus polímeros que contienen grupo ácido fosfórico son preferibles debido a su excelente capacidad para adsorber sustancias hidráulicas, pero estos polímeros cuando se forman para dar compuestos de alto peso molecular deterioran su dispersibilidad y efecto de reducción de la viscosidad, haciéndolos por tanto indeseables desde el punto de vista de la manejabilidad. Sin embargo, la separación de tal mezcla de fosfato para dar el monoéster y diéster antes de su uso como material de partida es industrialmente desventajosa desde el punto de vista de aplicación a la composición hidráulica y naturaleza económica.

45 Desde el punto de vista de la fluidez y efecto de reducción de la viscosidad, se usa más preferiblemente una mezcla de fosfato que contiene una cantidad mayor del monoéster, pero una mezcla de fosfato que contiene incluso una gran cantidad del diéster puede regular la fluidez y el efecto de reducción de la viscosidad controlando la razón molar de copolimerización con respecto al monómero 1.

50 Como monómeros 3 y 4, también puede usarse un fosfato (Y) obtenido haciendo reaccionar un compuesto de hidroxilo orgánico representado por la fórmula general (B4) con un agente de fosfatación. Es decir, puede usarse un copolímero de fosfato obtenido copolimerizando (X) a continuación con (Y) a continuación a pH 7 o menos como copolímero que sirve como componente (B) en la presente invención.

(X) Monómero 1 representado por la fórmula general (B1).

55 (Y) Fosfato obtenido haciendo reaccionar un compuesto de hidroxilo orgánico representado por la fórmula general (B4) con un agente de fosfatación.

Se obtiene el fosfato (Y) fosfatando un compuesto de hidroxilo orgánico representado por la fórmula general (B4) con un agente de fosfatación.

60 El agente de fosfatación incluye ácido ortofosfórico, pentóxido de fósforo (anhídrido fosfórico), ácido polifosfórico, oxiclورو de fósforo y similares, entre los cuales son preferibles ácido ortofosfórico y pentóxido de fósforo. Estos pueden usarse solos o en combinación con dos o más de los mismos. También es preferible un agente de fosfatación (Z) descrito más adelante. Cuando el agente de fosfatación se hace reaccionar con el compuesto de hidroxilo orgánico en la presente invención, la cantidad del agente de fosfatación puede determinarse adecuadamente según la composición de fosfato prevista.

65

El fosfato (Y) es preferiblemente uno obtenido haciendo reaccionar el compuesto de hidroxilo orgánico con el agente de fosfatación en una condición tal que la razón definida por la siguiente fórmula (I) es de 2,0 a 4,0, preferiblemente de 2,5 a 3,5 y más preferiblemente de 2,8 a 3,2.

5 [(El número de moles de agua en el agente de fosfatación que incluye $n(\text{H}_2\text{O})$ en el caso de representar el agente de fosfatación como $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$] + [el número de moles de los compuestos de hidroxilo orgánico]]/(el número de moles de los agentes de fosfatación cuando el agente de fosfatación se convierte en P_2O_5) (I)

10 En la presente invención, el agente de fosfatación en la fórmula (I) se tratará como $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ por motivos de conveniencia.

15 Como agente de fosfatación, es preferible un agente de fosfatación (a continuación en el presente documento denominado agente de fosfatación (Z)) que contiene pentóxido de fósforo (Z-1) y al menos uno (z-2) seleccionado de agua, ácido fosfórico y ácido polifosfórico. En este caso, en la fórmula (I), el agente de fosfatación (Z) que contiene pentóxido de fósforo (Z-1) y al menos uno (z-2) seleccionado de agua, ácido fosfórico y ácido polifosfórico se trata como $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ por motivos de conveniencia.

20 El número de moles de los agentes de fosfatación definidos en la fórmula (I) muestra la cantidad (moles) de una unidad de P_2O_5 derivada del agente de fosfatación, especialmente el agente de fosfatación (Z), que va a introducirse como material de partida en el sistema de reacción. Además, el número de moles de agua muestra la cantidad (mol) de agua (H_2O) derivada del agente de fosfatación (Z) que va a introducirse en el sistema de reacción. Específicamente, el agua contiene todas las aguas que existen en el sistema de reacción incluyendo las aguas contenidas cuando el ácido polifosfórico se representa por $(\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ y el ácido ortofosfórico se representa por $(1/2 (\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}))$.

25 La temperatura en el momento de adición del agente de fosfatación al compuesto de hidroxilo orgánico es preferiblemente de 20 a 100°C y más preferiblemente de 40 a 90°C. Además, el tiempo requerido para añadir el agente de fosfatación al sistema de reacción (tiempo desde cuando se inicia la adición del agente de fosfatación hasta cuando se termina la adición) es preferiblemente de 0,1 horas a 20 horas y más preferiblemente de 0,5 horas a 10 horas.

30 La temperatura en el sistema de reacción después de que se añada el agente de fosfatación es preferiblemente de 20 a 100°C y más preferiblemente de 40 a 90°C. Puede llevarse a cabo copolimerización según el método para producir un polímero de fosfato tal como se describe más adelante.

35 Después de que se termine la reacción de fosfatación, los condensados producidos (compuestos orgánicos que tienen un enlace ácido pirofosfórico y ácido fosfórico) de ácido fosfórico pueden reducirse mediante hidrólisis o pueden usarse como monómero para producir el polímero de fosfato de la presente invención incluso si estos condensados no se hidrolizan.

40 El peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero de fosfato como componente (B) en la presente invención es preferiblemente de 10.000 a 150.000. La Mw/Mn es preferiblemente de 1,0 a 2,6. Mn es el peso molecular promedio en número. El componente (B) tiene un Mw de preferiblemente 10.000 o más, más preferiblemente 12.000 o más, incluso más preferiblemente 13.000 o más, incluso más preferiblemente 14.000 o más e incluso aún más preferiblemente 15.000 o más desde el punto de vista de efecto de dispersión y efecto de reducción de la viscosidad, y preferiblemente 150.000 o menos, más preferiblemente 130.000 o menos, incluso más preferiblemente 120.000 o menos, incluso más preferiblemente 110.000 o menos y además incluso más preferiblemente 100.000 o menos desde el punto de vista de suprimir un aumento en el peso molecular debido a reticulación y limitar la gelificación y de mejorar los rendimientos incluyendo un efecto de dispersión y efecto de reducción de la viscosidad. Desde ambos puntos de vista, el Mw del componente (B) es preferiblemente de 12.000 a 130.000, más preferiblemente de 13.000 a 120.000, incluso más preferiblemente de 14.000 a 110.000 e incluso más preferiblemente de 15.000 a 100.000. Con el Mn en este intervalo, la Mw/Mn es preferiblemente de 1,0 a 2,6. Mw/Mn es indicativa de la dispersidad de la distribución del peso molecular, y según Mw/Mn es más próxima a 1, la distribución del peso molecular se acerca a la monodispersidad, y según Mw/Mn se aparta de 1 (aumenta), la distribución del peso molecular se amplía.

55 El polímero de fosfato según la presente invención que tiene el valor de Mw/Mn descrito anteriormente se caracteriza principalmente por ser un polímero, aunque tiene una estructura ramificada basándose en la estructura de diéster, que tiene una distribución muy estrecha del peso molecular. El polímero de fosfato de la presente invención puede producirse preferiblemente mediante un método producción descrito más adelante.

60 La Mw/Mn mencionada anteriormente del polímero de fosfato según la presente invención tal como se mencionó anteriormente es preferiblemente de 1,0 o más desde el punto de vista de garantizar facilidad de producción práctica, dispersibilidad, efecto de reducción de la viscosidad y acomodación al material y temperatura y preferiblemente 2,6 o menos, más preferiblemente 2,4 o menos, incluso más preferiblemente 2,2 o menos, incluso más preferiblemente 2,0 o menos y incluso aún más preferiblemente 1,8 o menos desde el punto de vista de lograr la compatibilidad entre dispersibilidad y efecto de reducción de la viscosidad. La Mw/Mn es preferiblemente de 1,0 a

65

2,4, más preferiblemente de 1,0 a 2,2, incluso más preferiblemente de 1,0 a 2,0 e incluso más preferiblemente de 1,0 a 1,8 considerando las dos condiciones anteriores.

5 Mw y Mn del polímero de fosfato en la presente invención son valores medidos mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en las siguientes condiciones. Debe indicarse que la Mw/Mn del polímero de fosfato en la presente invención se calcula basándose en los picos del polímero.

(Condiciones de GPC)

10 Columnas: G4000PWXL+G2500PWXL (Tosoh Corporation)

Eluyente: CH₃CN/tampón ácido fosfórico 0,2 M = 9/1

15 Velocidad de flujo: 1,0 ml/min

Temperatura de la columna: 40°C

Detección: RI

20 Tamaño de la muestra: 0,2 mg/m

Patrones: polietilenglicoles

25 Se considera que el polímero de fosfato que cumple el requisito anterior de Mw/Mn constituye una estructura ramificada adecuada inhibiendo la reticulación del diéster como monómero 3, formando de ese modo una estructura que tiene grupos de absorción presentes densamente en su molécula. También se considera que, controlando el grado de dispersión Mw/Mn en un intervalo predeterminado, el sistema se acerca a un sistema en el que moléculas que tienen el mismo tamaño se vuelven monodispersas, aumentado por tanto posiblemente una cantidad de una adsorbida sobre un objeto para adsorción, tal como partículas de cemento. Se estima que al satisfacer ambas

30 condiciones, el polímero de fosfato permite el empaquetamiento denso del material previsto tal como partículas de cemento con el mismo, logrando de ese modo de manera eficaz tanto dispersibilidad como efecto de reducción de la viscosidad.

35 Para la dispersibilidad (reducción en la cantidad requerida) y efecto de reducción de la viscosidad, es más preferible que el área de los polímeros de fosfato con pesos moleculares de 100.000 o más en el patrón de un gráfico que muestra la distribución de peso molecular obtenida mediante GPC en las condiciones descritas anteriormente es del 5% o menos del área entera.

40 El polímero de fosfato en la presente invención ha eliminado dobles enlaces derivados de monómeros en ¹H-RMN en las siguientes condiciones y se estima por tanto que tiene unidades estructurales derivadas de los monómeros 1, 2 y 3 respectivamente.

(Condiciones de ¹H-RMN)

45 El polímero disuelto en agua se seca a presión reducida. El producto seco se disuelve entonces en una concentración del 3 al 4% en peso en metanol pesado y se mide mediante ¹H-RMN. La razón residual de dobles enlaces se determina a partir de su valor integrado en el intervalo de 5,5 a 6,2 ppm. La medición de ¹H-RMN se realiza usando "Mercury 400 NMR" fabricado por Varian Company en las siguientes condiciones: el número de puntos de datos: 42052, intervalo de medición: 6410,3 Hz, anchura de pulso: 4,5 μs, tiempo de espera de pulso:

50 10 s, y temperatura de medición: 25,0°C.

Es decir, el polímero de fosfato que tiene el valor de Mw/Mn mencionado anteriormente contiene, como sus unidades constituyentes, una unidad constituyente derivada del monómero 1, una unidad constituyente derivada del monómero 2 y una unidad constituyente derivada del monómero 3, respectivamente. Estas unidades constituyentes

55 son las unidades constituyentes derivadas de monómeros que se incorporaron en el polímero mediante polimerización de adición de los monómeros 1, 2 y 3 después de la escisión de sus enlaces etilénicamente insaturados. La razón de estas unidades constituyentes en el polímero depende de la razón de carga de los monómeros, por lo que se considera que cuando los monómeros usados en la copolimerización son los monómeros 1 a 3 únicamente, la razón molar de las respectivas unidades constituyentes se considera que concuerda

60 prácticamente con la razón molar de carga de los monómeros.

<<Método para producir el polímero de fosfato>>

65 El polímero de fosfato según la presente invención puede producirse mediante un método para producir el polímero de fosfato copolimerizando los monómeros 1, 2 y 3 a pH 7 o menos. Se usa preferiblemente una disolución monomérica que contiene los monómeros 2 y 3.

Tal como se describió anteriormente, los monómeros de fosfato obtenidos industrialmente como una mezcla apenas se han sometido a uso en composición hidráulica, pero la mezcla de monómeros que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 puede usarse en la reacción en un intervalo de pH específico para copolimerizar el monómero 1 con los monómeros 2 y 3 como monómeros de fosfato, evitando de ese modo la reticulación (aumento en peso molecular alto; gelificación) incluso si se usa un material que contiene diéster, y además puede mantenerse el excelente rendimiento del polímero de fosfato como dispersante para una composición hidráulica, de modo que este método de producción de la presente invención sirve como método extremadamente ventajoso en el campo de las composiciones hidráulicas.

El polímero de fosfato según la presente invención es un producto polimerizado obtenido copolimerizando el monómero 1 que tiene un grupo oxialquileo representado por la fórmula general (B1), el monómero 2 que tiene un grupo ácido fosfórico representado por la fórmula general (B2) y el monómero 3 representado por la fórmula general (B3).

Ejemplos preferibles de los monómeros 1 a 3 son tal como se describió anteriormente y también pueden ser los productos comercialmente disponibles y productos de reacción mencionados anteriormente.

En la copolimerización de los monómeros, la razón molar de los monómeros 1 con respecto a los monómeros 2 y 3, es decir, monómero 1/(monómero 2 + monómero 3), es preferiblemente de 5/95 a 95/5, más preferiblemente de 10/90 a 90/10. La razón molar de los monómeros 1, 2 y 3, es decir, monómero 1/monómero 2/monómero 3, es preferiblemente de 5 a 95/3 a de 90/1 a 80, más preferiblemente de 5 a 96/3 a de 80/1 a 60 (siempre que el total del monómero 1, 2 y 3 sea 100). Con respecto a los monómeros 2 y 3, cada razón molar y % en moles se calculará basándose en los compuestos de tipo ácido (esto se aplica a continuación en el presente documento).

En la presente invención, la razón del monómero 3 en todos los monómeros usados en la reacción puede ser del 1 al 60% en moles, particularmente del 1 al 30% en moles.

Además, la razón molar del monómero 2 con respecto al monómero 3, es decir, monómero 2/monómero 3, puede ser de 99/1 a 4/96, particularmente de 99/1 a 5/95.

El material de monómero que contiene el monómero 3 en estos intervalos se prevé que esté generalmente gelificado significativamente y por tanto, no se usa habitualmente como material de partida para producir el polímero como dispersante para composiciones hidráulicas. En la presente invención, sin embargo, la disolución monomérica que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 puede usarse en la reacción a pH 7 o menos, suprimiendo de ese modo la gelificación para producir el polímero de fosfato preferible como dispersante para composiciones hidráulicas a nivel práctico de manera industrial.

Se explicarán condiciones de producción más preferibles desde el punto de vista de suprimir la gelificación y controlar peso molecular preferible y además desde el punto de vista de diseño de rendimiento del dispersante de composición hidráulica. Desde estos puntos de vista, se usa un agente de transferencia de cadena en una cantidad de preferiblemente el 4% en moles o más, más preferiblemente el 6% en moles o más e incluso más preferiblemente el 8% en moles o más basándose en el número de moles total de los monómeros 1 a 3 en la copolimerización. El límite superior de la cantidad del agente de transferencia de cadena usado es preferiblemente del 100% en moles o menos, más preferiblemente del 60% en moles o menos, incluso más preferiblemente del 30% en moles o menos e incluso más preferiblemente del 15% en moles o menos basándose en el número de moles total de los monómeros 1 a 3.

Para indicar con más detalle:

(1) cuando n del monómero 1 es de 3 a 30; y

(1-1) cuando la razón molar de los monómeros 2 y 3 con respecto a la suma de los monómeros 1 a 3 es del 50% en moles o más, el agente de transferencia de cadena se usa en una cantidad de preferiblemente el 6 al 100% en moles, más preferiblemente del 8 al 60% en moles, basándose en la suma de los monómeros 1 a 3; y

(1-2) cuando la razón molar de los monómeros 2 y 3 con respecto a la suma de los monómeros 1 a 3 es de menos del 50% en moles, el agente de transferencia de cadena se usa en una cantidad de preferiblemente el 4 al 60% en moles, más preferiblemente del 5 al 30% en moles, basándose en la suma de los monómeros 1 a 3; y

(2) cuando n del monómero 1 supera 30, el agente de transferencia de cadena se usa en una cantidad de preferiblemente el 6 al 50% en moles, más preferiblemente del 8 al 40% en moles, basándose en la suma de los monómeros 1 a 3.

En el método de producción para obtener el componente (B) en la presente invención, el grado de reacción entre los monómeros 2 y 3 es preferiblemente del 60% o más, más preferiblemente del 70% o más, incluso más

preferiblemente del 80% o más, incluso más preferiblemente del 90% o más y además incluso más preferiblemente del 95% o más, y desde este punto de vista, la cantidad del agente de transferencia de cadena puede seleccionarse. El grado de reacción entre los monómeros 2 y 3 se calcula según la siguiente ecuación:

$$5 \quad \text{Grado de reacción (\%)} = (1 - P/Q) \times 100$$

Q: la razón de los enlaces etilénicamente insaturados de los monómeros 2 y 3 con respecto a X derivada del monómero 1 en el sistema de reacción después de que se termine la reacción.

10 P: la razón de los enlaces etilénicamente insaturados de los monómeros 2 y 3 con respecto a X derivada del monómero 1 en el sistema de reacción cuando se inicia la reacción.

15 La razón (% en moles) de los monómeros 2 y 3 en el compuesto que contiene fósforo en el sistema de reacción cuando se inicia la reacción o se termina puede calcularse basándose en los resultados de medición mediante ¹H-RMN descrito anteriormente.

20 En la producción del polímero de fosfato en la presente invención, puede(n) usarse otro(s) monómero(s) polimerizable(s) además de los monómeros 1 a 3 mencionados anteriormente. Los ejemplos del otro monómero polimerizable pueden incluir ácido alilsulfónico, ácido metililsulfónico o sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio o sales de amina de cualquiera de estos ácidos. Además, los ejemplos del otro monómero polimerizable pueden incluir monómeros de ácido carboxílico tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico. El otro monómero polimerizable puede ser un compuesto de al menos uno de los ácidos, por ejemplo, seleccionado de sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio, sales de amina, ésteres metílicos, éster etílico o anhídridos, tales como anhídrido maleico. Los ejemplos del otro monómero polimerizable también incluyen (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, ácido 2-(met)acrilamida-2-metasulfónico, ácido 2-(met)acrilamida-2-etanosulfónico, ácido 2-(met)acrilamida-2-propanosulfónico, estireno y ácido estirenosulfónico. La proporción total de los monómeros 1 a 3 en todos los monómeros es preferiblemente del 30 al 100% en moles, más preferiblemente del 50 al 100% en moles, incluso más preferiblemente del 75 al 100% en moles, y desde el punto de vista de lograr el rendimiento descrito, como dispersante, del polímero de fosfato según la presente invención, la proporción total de los monómeros 1 a 3 en todos los monómeros es incluso más preferiblemente del 95 al 100% en moles, incluso más preferiblemente del 97 al 100% en moles y además incluso más preferiblemente del 100% en moles.

35 En el método de producción para obtener el componente (B) en la presente invención, la temperatura de reacción de los monómeros 1 a 3 es preferiblemente de 40 a 100°C y más preferiblemente de 60 a 90°C y la presión de reacción en cuanto a presión manométrica es preferiblemente de 101,3 a 111,5 kPa (de 1 a 1,1 atm) y más preferiblemente de 101,3 a 106,4 kPa (de 1 a 1,05 atm).

40 Se copolimeriza una disolución monomérica que contiene el monómero 2 y/o monómero 3 preparado en un disolvente adecuado con otros monómeros, preferiblemente a pH 7 o menos en presencia de una cantidad predeterminada de un agente de transferencia de cadena. Además, pueden usarse otros monómeros copolimerizables, un iniciador de la polimerización y similares.

45 El componente (B) en la presente invención se obtiene haciendo reaccionar los monómeros 1, 2 y 3 a pH 7 o menos. La disolución de reacción recogida durante la reacción (desde el inicio hasta la terminación de la reacción) es suficiente cuando el pH es 7 o menos a 20°C. Habitualmente, la reacción puede iniciarse en condiciones (razón de monómero, disolvente y otros componentes, etc.) en las que pH se vuelve de manera evidente 7 o menos durante la reacción.

50 Cuando el sistema de reacción es un sistema no acuoso, el pH puede medirse tras añadirse agua en una cantidad para permitir la medición de pH del sistema de reacción.

(Agente de transferencia de cadena)

55 El agente de transferencia de cadena es un material que en la polimerización por radicales, tiene una función de iniciar una reacción de transferencia de cadena (una reacción en la que los radicales de polímero que están en crecimiento reaccionan con otras moléculas para provocar la transferencia de puntos activos de radicales) y se añade con la intención de transferir una unidad de cadena.

60 Los ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen agentes de transferencia de cadena a base de tiol y agentes de transferencia de cadena de hidrocarburos halogenados, entre los cuales los agentes de transferencia de cadena a base de tiol son preferibles.

65 Los agentes de transferencia de cadena a base de tiol son preferiblemente aquellos que tienen un grupo -SH, especialmente aquellos representados por la fórmula HS-R-Eg en la que R representa un grupo derivado de un hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, E representa grupo -OH, -COOM, -COOR" o -SO₃M (M

representa un átomo de hidrógeno, un metal monovalente, un metal divalente, un grupo amonio o un grupo amina orgánica y Rⁿ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y g denota un número entero desde 1 hasta 2). Los ejemplos de tales agentes de transferencia de cadena a base de tiol incluyen mercaptoetanol, tioglicerol, ácido tioglicólico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido tiomálico, tioglicolato de octilo y 3-mercaptopropionato de octilo. Son preferibles ácido mercaptopropiónico y mercaptoetanol y es más preferible ácido mercaptopropiónico desde el punto de vista de un efecto de transferencia de cadena en la reacción de copolimerización del sistema que contiene los monómeros 1 a 3. Pueden usarse uno o dos o más de estos compuestos.

Los ejemplos del agente de transferencia de cadena de hidrocarburos halogenados incluyen tetracloruro de carbono y tetrabromuro de carbono.

Los ejemplos de otros agentes de transferencia de cadena pueden incluir dímero de α -metilestireno, terpinoleno, α -terpineno, α -terpineno, dipenteno y 2-aminopropan-1-ol. Estos agentes de transferencia de cadena pueden usarse o bien solos o bien en combinaciones de dos o más de los mismos.

(Iniciador de la polimerización)

En el método de producción para obtener el componente (B) en la presente invención, se usa preferiblemente un iniciador de la polimerización, y particularmente el iniciador de la polimerización se usa preferiblemente en una cantidad del 5% en moles o más, más preferiblemente del 7 al 50% en moles e incluso más preferiblemente del 10 al 30% en moles basándose en el número de moles total de los monómeros 1 a 3.

Como iniciador de la polimerización de tipo acuoso, puede usarse persulfato de amonio, persulfato de metales alcalinos, peróxido de hidrógeno o compuestos azo soluble en agua tales como diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) y 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) dihidratada. Además, puede usarse un promotor tal como hidrogenosulfito de sodio o un compuesto de amina en combinación con el iniciador de la polimerización.

(Disolvente)

El método de producción para obtener el componente (B) en la presente invención puede llevarse a cabo mediante polimerización en disolución. Los ejemplos del disolvente usado en este proceso incluyen agua o disolventes que contienen agua, es decir, aquellos que contienen agua y alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, acetona, metil etil cetona o similares. El agua es preferible considerando la manejabilidad y las instalaciones de reacción. Particularmente, cuando se usa un disolvente acuoso, el pH de la disolución monomérica que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 es preferiblemente 7 o menos, más preferiblemente de 0,1 a 6 e incluso más preferiblemente de 0,2 a 4 durante la reacción de copolimerización, desde el punto de vista de la uniformidad (manejabilidad) de la mezcla de disoluciones monoméricas, la tasa de reacción de los monómeros, y la prevención de reticulación mediante hidrólisis de una forma piro del compuesto a base de fosfato.

Se explicará un ejemplo del método de producción para obtener el componente (B) en la presente invención. Se carga un reactor con una cantidad predeterminada de agua, la atmósfera en el reactor se sustituye con un gas inerte tal como nitrógeno, y se eleva la temperatura del reactor. Se preparan de antemano una mezcla obtenida mezclando y disolviendo los monómeros 1, 2 y 3 y el agente de transferencia de cadena en agua, y una mezcla obtenida disolviendo el iniciador de la polimerización en agua, y luego se añaden gota a gota al reactor a lo largo de 0,5 a 5 horas. En este momento, cada monómero, el agente de transferencia de cadena y el iniciador de la polimerización pueden añadirse gota a gota por separado. Alternativamente, puede cargarse un reactor con una mezcla de disoluciones monoméricas a la que solo el iniciador de la polimerización va a añadirse gota a gota. Es decir, el agente de transferencia de cadena, el iniciador de la polimerización y otros aditivos pueden añadirse o bien como disolución aditiva por separado de la disolución monomérica o bien como una mezcla que los contiene en la disolución monomérica. Sin embargo, se suministran preferiblemente al sistema de reacción como disolución aditiva por separado de la disolución monomérica, desde el punto de vista de estabilidad en polimerización. En cualquier caso, el pH de la disolución que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 es preferiblemente 7 o menos. Aunque el pH se mantiene preferiblemente a 7 o menos con un ácido o similar, la reacción de copolimerización se lleva a cabo seguido de envejecimiento preferiblemente durante un periodo de tiempo predeterminado. En este caso, el iniciador de la polimerización puede añadirse gota a gota o bien en una cantidad entera simultáneamente con los monómeros o bien en lotes. Sin embargo, es preferible añadir el iniciador de la polimerización en lotes con vistas a reducir monómeros sin reaccionar. Por ejemplo, es preferible que se añada el iniciador de la polimerización en una cantidad de 1/2 a 2/3 en relación con la cantidad total del iniciador finalmente añadido simultáneamente con los monómeros, y tras terminarse la adición gota a gota de los monómeros, y posterior envejecimiento durante de 1 a 2 horas, se añade el iniciador restante. Tras terminarse el envejecimiento, la disolución envejecida se neutraliza con un álcali (por ejemplo, hidróxido de sodio) según la necesidad, para dar el polímero de fosfato de la presente invención.

La cantidad total de los monómeros 1, 2 y 3 y otros monómeros copolimerizables es preferiblemente del 5 al 80% en peso, más preferiblemente del 10 al 65% en peso e incluso más preferiblemente del 20 al 50% en peso.

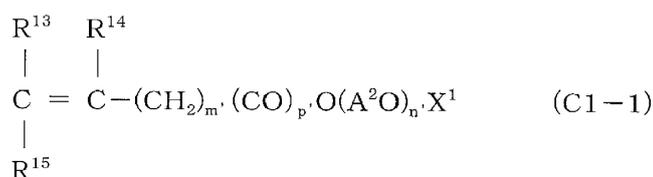
En la presente invención, pueden usarse dos o más clases (o tres o más clases) de los componentes (B). Puede seleccionarse una pluralidad de los componentes (B) según criterios tales como formulación de la composición hidráulica prevista, materiales constituyentes, rendimiento, etc. Es preferible, por ejemplo, una combinación de un copolímero (B1a) en el que las proporciones del monómero 1 representado por la fórmula general (B1) en la cantidad de todos los monómeros son del 1 al 55% en moles con (B1b) donde es más del 55% en moles. Si un tercer copolímero se selecciona adicionalmente y usa además de (B1a) y (B1b), es decir, se usan en total 3 clases de copolímeros, entonces las 2 clases de copolímeros (B1b) se usan preferiblemente en lo que una clase de (B1b) (segundo copolímero) es preferiblemente un copolímero en el que la proporción del monómero 1 es del 55 al 65% en moles basándose en la cantidad de todos los monómeros y la otra clase de (B1b) (tercer copolímero) es preferiblemente un copolímero en el que la proporción del monómero 1 es más del 65% en moles basándose en la cantidad de todos los monómeros.

<Componente (C)>

La composición aditiva para una composición hidráulica en la presente invención contiene los componentes (A) y (B) descritos anteriormente y puede contener además un copolímero específico como copolímero (C). Como componente (C), puede usarse una mezcla que contiene el componente (C), por ejemplo, una mezcla disponible como dispersante para una composición hidráulica.

El componente (C) es un copolímero que contiene, como unidades constituyentes,

un monómero (a) representado por la siguiente fórmula general (C1-1):



en la que:

R^{13} , R^{14} : un átomo de hidrógeno o $-CH_3$,

R^{15} : un átomo de hidrógeno o $-COO(AO)_nX$,

A^2 : un grupo alquileo que tiene de 2 a 4,

X^1 : un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono,

m : un número de 0 a 2,

n : un número de 2 a 300, y

p : un número de 0 ó 1; y

un monómero (b) seleccionado de:

un monómero representado por la siguiente fórmula general (C1-2):



en la que:

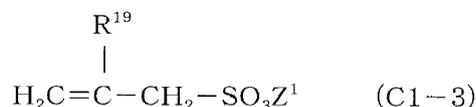
R^{16} , R^{17} , R^{18} pueden ser iguales o diferentes y representan cada uno un átomo de hidrógeno, $-CH_3$ o $(CH_2)_rCOOM^2$, y $(CH_2)_rCOOM^2$ puede, junto con $COOM^1$ u otro $(CH_2)_rCOOM^2$, formar un anhídrido en el que M^1 y M^2 en los grupos anteriores no existen,

M^1 , M^2 : un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo (1/2 átomo), un grupo amonio, un grupo

alquilamonio o un grupo alquilamonio sustituido, y

r: un número de 0 a 2; y

5 un monómero representado por la siguiente fórmula general (C1-3):



en la que:

10 R¹⁹: un átomo de hidrógeno o -CH₃, y

Z¹: un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo (1/2 átomo), un grupo amonio, un grupo alquilamonio o un grupo alquilamonio sustituido.

15 En la fórmula (C1-1), los alquilenglicoles (A²O), cuyo número es n', pueden ser iguales o diferentes, y cuando los alquilenglicoles son diferentes, pueden añadirse en forma aleatoria y/o forma de bloque.

20 Considerando la eficacia de polimerización de polialquilenglicol, el número (n') de moles de A²O añadidos debe ser de 300 o menos y es preferiblemente de 150 o menos, más preferiblemente de 130 o menos. Desde el punto de vista de la dispersibilidad de cemento, el número de moles (n') es de 2 a 300.

25 Los ejemplos preferibles del monómero (a) incluyen (semi)ésteres de ácido (met)acrílico o ácido maleico, o éteres de alcohol (met)alílico, con polialquilenglicol terminado con un grupo alquilo inferior en un extremo terminal, tal como metoxi-polietilenglicol, metoxi-polipropilenglicol o etoxi-polietilen-polipropilenglicol y ácido (met)acrílico, ácido maleico o aductos de alcohol (met)alílico/EO o PO. En la fórmula general (C1-1), R¹⁵ es preferiblemente un átomo de hidrógeno, p' es preferiblemente 1 y m' es preferiblemente 0. Óxido de alquileo (grupo A²O en la fórmula (C1-1)) es preferiblemente un grupo oxietileno. El monómero (a) es preferiblemente un éster de alcoxilo, particularmente metoxi-polietilenglicol, con ácido (met)acrílico.

30 El monómero representado por la fórmula (C1-2) incluye monómeros insaturados de ácido monocarboxílico tales como ácido (met)acrílico y ácido crotonico, monómeros insaturados de ácido dicarboxílico tales como ácido maleico, ácido itacónico y ácido fumárico, o sus sales, por ejemplo sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio y sales de amina, preferiblemente ácido (met)acrílico y sus sales de metales alcalinos.

35 El monómero representado por la fórmula (C1-3) incluye ácido (met)alilsulfónico o sus sales, por ejemplo sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio y sales de amina.

40 Desde el punto de vista de control del peso molecular del copolímero, es más preferible usar, como monómero (b), únicamente el monómero representado por la fórmula (C1-2).

45 La cantidad total de los monómeros (a) y (b) en la mezcla de monómeros que constituye el componente (C) es del 50% en peso o más, más preferiblemente del 80% en peso o más, incluso más preferiblemente del 100% en peso. Monómeros copolimerizables distintos de los monómeros (a) y (b) incluyen acrilonitrilo, (met)acrilato de alquilo, (met)acrilamida, ácido estirenosulfónico, etc.

50 El componente (C) puede producirse mediante métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, puede mencionarse un método de polimerización en disolución en el documento JP-A n.º 11-157897; en resumen, el método implica una reacción a de 50 a 100°C durante de 0,5 a 10 horas con sulfito de sodio y mercaptoetanol añadidos en presencia de un iniciador de la polimerización tal como persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno o similares en agua o un alcohol inferior C1 a C4.

55 El peso molecular promedio en peso del componente (C) (cromatografía de permeación en gel/patrones de polisulfonato de sodio en un sistema acuoso) está preferiblemente en el intervalo de 10.000 a 100.000, particularmente preferiblemente de 10.000 a 80.000.

60 Cuando se usa el dispersante para una composición hidráulica que contiene el componente (C), el dispersante contiene el componente (C) preferiblemente en una cantidad del 1 al 50% en peso, más preferiblemente del 10 al 40% en peso, incluso más preferiblemente del 20 al 30% en peso. Alternativamente, el componente (C) se usa en el dispersante de modo que el contenido del componente (C) en la composición aditiva para una composición hidráulica en la presente invención alcanza preferiblemente del 10 al 45% en peso, más preferiblemente del 10 al 40% en peso, incluso más preferiblemente del 20 al 30% en peso. Generalmente, el resto del dispersante es agua,

un agente antiincrustación biológica y otros componentes.

<Composición aditiva para una composición hidráulica>

5 El agente de refuerzo temprano para una composición hidráulica en la presente invención contiene el componente (A) y se forma más preferiblemente para dar una composición aditiva para una composición hidráulica que contiene además el componente (B). En la composición aditiva para una composición hidráulica en la presente invención, el contenido del componente (A) en cuanto al 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 mejora de la resistencia de desmoldeo, es decir, mejora de la propiedad de fortalecimiento temprano y es preferiblemente del 95% en peso o menos desde el punto de vista de la estabilización uniforme de los productos.

15 En la composición aditiva para una composición hidráulica en la presente invención, la cantidad del componente (A) añadida es preferiblemente de 0,01 a 1 partes en peso basándose en 100 partes en peso del polvo hidráulico. Es decir, en la composición aditiva para una composición hidráulica en la presente invención, el componente (A) (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.

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

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

30 En la composición aditiva para una composición hidráulica en la presente invención, la razón en peso de la cantidad total de los componentes (B) con respecto a la cantidad total de los componentes (A) en cuanto a los componentes eficaces, es decir, la razón en peso de la cantidad total de los componentes (B)/la cantidad total de los componentes (A) [(B)/(A)] es 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 y además incluso más preferiblemente de 50/50 a 70/30. Desde el punto de vista de equilibrio entre la cantidad del componente (A) añadida y el efecto de mejorar la propiedad de fortalecimiento temprano y textura de superficie, (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 sólido del componente eficaz.

40 El componente eficaz se determina introduciendo aproximadamente 3 g de una muestra de medición en una copa de lámina de aluminio, midiendo su peso, secándolo a 105°C durante 2 horas, midiendo su peso de nuevo, y calculando el contenido sólido del componente eficaz, basándose en el cambio de peso antes y después del secado.

45 En la composición aditiva 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 20 al 40% en peso, desde el punto de vista de manejabilidad de los productos.

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

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

60 Cuando la composición aditiva para una composición hidráulica en la presente invención contiene además el componente (C), el contenido total de los componentes (B) y (C) en la composición es preferiblemente del 5 al 50% en peso, más preferiblemente del 10 al 40% en peso, desde el punto de vista de mejorar la fluidez del hormigón. En este caso, la razón en peso de componente (B)/componente (C) ((B)/(C)), en cuanto a los componentes eficaces, es preferiblemente de 100/1 a 100/80. El contenido superior del componente (C) se establece dentro de esta razón en peso de modo que (B)/(C) es preferiblemente 100/65, más preferiblemente 100/40, incluso más preferiblemente 100/25. Por otro lado, el contenido inferior del componente (C) se establece de modo que (B)/(C) es preferiblemente 100/3, más preferiblemente 100/10.

65

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

El cemento incluye cemento Portland normal, cemento Portland de endurecimiento rápido, cemento Portland de endurecimiento ultrarrápido y ecocemento (por ejemplo norma JIS R5214, etc.). La composición aditiva de la presente invención puede contener escoria de alto horno, ceniza volante, humo de sílice, etc. como polvo hidráulico distinto de cemento, o puede contener polvo de caliza fino no hidráulico, etc. También puede usarse cemento de humo de sílice o cemento de alto horno, que se mezcla con cemento.

La composición aditiva para una composición hidráulica en la presente invención puede contener otros aditivos (materiales). Los ejemplos de tales aditivos incluyen agentes AE tales como un jabón de resina, ácido graso saturado o insaturado, hidroxiestearato de sodio, sulfato de laurilo, ácido alquilbencenosulfónico (sal), sulfonato de alcano, polioxialquilenalquil (fenil) éter, sulfato de polioxialquilenalquil(fenil) éter (sal), fosfato de polioxialquilenalquil (fenil) éter (sal), material de proteína, ácido alquenilsuccínico y sulfonato de α -olefina; retardantes tales como un tipo de ácido oxicarboxílico, por ejemplo, ácido glucónico, ácido glucoheptónico, ácido arabónico, ácido málico y ácido cítrico, tipo de sacárido tal como dextrina, monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos y tipo de alcohol de azúcar; agentes de atrapamiento de aire; espesantes; arena de sílice; agentes AE reductores de agua; agentes de refuerzo temprano o promotores tales como sales de calcio solubles, por ejemplo, cloruro de calcio, nitrito 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 resistentes al agua tales como ácido resinoso (sal), ésteres de ácidos grasos, grasas y aceites, silicona, parafina, asfalto y cera; escoria de alto horno; agentes fluidizantes; agentes antiespumantes tales como un tipo de dimetilpolisiloxano, éster de ácido graso de tipo de polialquilenglicol, tipo de aceite mineral, tipo de grasa y aceite, tipo de oxialquileno, tipo de alcohol y tipo de amida; agentes preventivos de la espumación; ceniza volante; agentes reductores de agua de alto rendimiento tales como un tipo de condensado de formalina y ácido melaminasulfónico y tipo de aminoácido sulfónico; humo de sílice; agentes de prevención de la oxidación tales como nitritos, fosfatos y óxido de zinc; polímeros solubles en agua tales como un tipo de celulosa, por ejemplo, metilcelulosa e hidroxietilcelulosa, tipo de producto natural, por ejemplo, β -1,3-glucano y goma xantana y un tipo sintético, por ejemplo, poli(ácido acrílico)-amida, polietilenglicol y aductos de EO de alcohol oleílico o productos de reacción de estos aductos de EO y vinilciclohexenodiepóxido; y emulsiones de polímeros tales como (met)acrilatos de alquilo. Estos componentes pueden combinarse en un dispersante para una composición hidráulica.

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

La composición aditiva para una composición hidráulica en la presente invención es útil en los campos de hormigón premezclado y productos de vibración de hormigón y también en todos los demás diversos campos de hormigón tales como hormigón autonivelante, productos de hormigón retardantes de la llama, hormigón de yeso, hormigón de suspensión de yeso, hormigón ligero u hormigón pesado, hormigón AE, hormigón de reparación, hormigón preempacado, hormigón sumergido, hormigón de mejora de bases, hormigón de lechada, y hormigones usados en clima helado.

<Composición hidráulica>

La presente invención proporciona una composición hidráulica que contiene el agente de refuerzo temprano para una composición hidráulica o la composición aditiva para una composición hidráulica en la presente invención, polvo hidráulico, y agua.

La composición hidráulica de la presente invención es una pasta, mortero, hormigón o similar que contiene agua y polvo hidráulico (cemento) y puede contener agregado. El agregado incluye agregado fino y agregado grueso, y el agregado fino es preferiblemente arena de montaña, arena de tierra, arena de río o arena machacada, y el agregado grueso es preferiblemente grava de montaña, grava de tierra, grava de río o roca machacada. Según el uso, también puede usarse agregado ligero. Estos términos de agregado son según la Comprehensive Bibliography of Concrete (en japonés) (publicada el 10 de junio de 1998 por Gijyutsu Shoin). La composición hidráulica puede dar suficiente resistencia al hormigón tras desmoldeo, por ejemplo, incluso después de curado en aire incluso en un corto periodo de tiempo de aproximadamente 1 día en un molde y el producto tiene excelente textura de superficie, y por tanto la composición hidráulica es preferible 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, zanjales laterales y segmentos y productos moldeados centrifugados tales como postes, pilotes y tumos de humos. En los productos moldeados vibrados, la superficie de los mismos cargados en

una forma de hormigón se termina suavemente para lograr un aspecto externo atractivo usando la composición hidráulica. Para los productos moldeados centrifugados, pueden obtenerse aquellos con excelente capacidad de carga.

5 En la composición hidráulica, la razón de agua/polvo hidráulico (razón en peso (% en peso) de agua con respecto a polvo hidráulico en suspensión, abreviada como W/P en general y como W/C cuando el polvo es cemento) es preferiblemente del 65% en peso o menos, más preferiblemente del 60% en peso o menos, incluso más preferiblemente del 55% en peso o menos e incluso más preferiblemente del 50% en peso o menos. El límite inferior de la razón W/P es preferiblemente del 20% en peso o más, más preferiblemente del 30% en peso o más. Por
10 consiguiente, la razón W/P está preferiblemente en el intervalo del 20 al 65% en peso, más preferiblemente del 20 al 60% en peso, incluso más preferiblemente del 30 al 55% en peso e incluso más preferiblemente del 30 al 50% en peso.

15 Cuando la composición hidráulica de la presente invención contiene agregado fino y agregado grueso, el porcentaje de agregado fino (s/a) es preferiblemente del 35 al 55% en volumen, más preferiblemente del 40 al 50% en volumen. Basándose en los volúmenes de agregado fino (S) y agregado 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, particularmente de 650 a 750 kg, de agregado fino por m^3 de la composición hidráulica no curada (la composición hidráulica en un estado nuevo) y de 800 a 1200 kg, particularmente de 900 a 1100 kg, de agregado grueso por m^3
20 de la composición hidráulica no curada (la composición hidráulica en un estado nuevo).

La composición hidráulica de la presente invención puede cargarse en una forma o similar aplicando aceleración de vibración. El método de vibración usado en el cargado puede ser cualquier método de hacer vibrar la composición sobre una mesa, de forma interna o superficial. Si el hormigón es muy fluido puede cargarse sin vibración. La
25 aplicación de aceleración de vibración a la composición hidráulica de la presente invención es preferible cuando el hormigón se carga en una forma para producir un producto moldeado, etc. La composición hidráulica de la presente invención también puede compactarse mediante moldeo centrífugo.

30 Por ejemplo, la composición hidráulica de la presente invención se amasa, luego se carga en una forma con o sin vibración, después de eso se cura en condiciones de curado específicas y se retira de la forma, sirviendo de ese modo como producto de hormigón. La resistencia necesaria para la retirada del producto de hormigón de la forma, aunque varía según el tipo del producto, es preferiblemente de 5 a 20 N/mm^2 . Para lograr tal resistencia, el proceso tiene preferiblemente una etapa de curado después de la carga en una forma. En la etapa de curado, se lleva a cabo preferiblemente curado con vapor (promoción de resistencia mediante calentamiento). El tiempo de curado es
35 preferiblemente de 8 a 20 horas. Se lleva a cabo curado, por ejemplo, mediante un método en las siguientes condiciones: el tiempo en que se deja previamente la composición hidráulica hasta que el curado con vapor se realiza es de 0 a 4 horas; la tasa de elevación de la temperatura después de la introducción en el vapor es de 5 a 30°C/h; la temperatura superior es de 40 a 70°C; el tiempo de retención a la temperatura superior es de 0,5 a 6 horas, seguido por enfriamiento natural mediante terminación de introducción de vapor.

40 La composición hidráulica de la presente invención puede lograr rápidamente suficiente resistencia para desmoldeo y tiene excelente textura de superficie, permitiendo por tanto una disminución en la temperatura superior y reducción en el tiempo de retención a la temperatura superior, dando como resultado una reducción en la cantidad de vapor usado (coste de energía). Se estima que según la mezcla de hormigón y condiciones de curado, pueden producirse
45 productos de hormigón, por ejemplo, mediante curado en 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 para desmoldeo y excelente textura de superficie en las condiciones de curado en las que el tiempo en que la composición se deja previamente hasta que se realiza curado con vapor es de 2 a 4 horas; la tasa de elevación de la temperatura es de 10 a 20°C/h; la temperatura superior es de 40 a 60°C, seguido por
50 enfriamiento natural, y se espera que el tiempo de retención pueda reducirse en aproximadamente del 25 al 100%.

Breve descripción de la figura

La figura 1 es una vista esquemática que muestra una forma de cilindro hexagonal usada en la evaluación de la
55 textura de superficie en los ejemplos y ejemplos comparativos.

Ejemplos

60 La presente invención se describe en detalle con referencia a los ejemplos. Los ejemplos son meramente ilustrativos de la presente invención y no se pretende que limiten la presente invención. En los siguientes ejemplos, el agente de refuerzo temprano A-23 (tabla 2) tiene un número promedio de moles de EO añadidos de 3 y, por tanto, no se encuentra dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas 1 y 2. Sin embargo, sujeto a las reivindicaciones adjuntas, las composiciones aditivas para una composición hidráulica que contiene el agente de refuerzo temprano A-23 son parte de la invención reivindicada. Los ejemplos 1-6 a 1-8 no son según la invención.

65 <Composición aditiva para composición hidráulica>

(1) Aducto de óxido de alquileo a glicerina

Las tablas 1 y 2 muestran una distribución de compuestos de aductos de glicerina/EO (mezcla) usados como parte del componente (A) en los ejemplos y ejemplos comparativos a continuación. Entre las mezclas en las tablas 1 y 2, se obtiene A-7 (EOp = 1,0) en el ejemplo de producción 1 a continuación, y se obtuvieron de manera similar A-4 (EOp = 0,5), A-13 (EOp = 1,5), A-21 (EOp = 2,1) y A-23 (EOp = 3,0). Tal como se usa en el presente documento, "EOp" es el número promedio de moles de óxido de etileno añadido y significa el promedio de la suma en total de m1, m2 y m3. Se prepararon otras mezclas mezclando glicerina con los aductos de glicerina/ óxido de etileno de EOp conocido obtenido en los ejemplos de producción de modo que las mezclas tenían EOp predeterminado.

Ejemplo de producción 1 (producción de aducto de glicerina/óxido de etileno A-7)

Se introdujeron 230,3 g de glicerina y 1,4 g de KOH en un autoclave de 2 l y luego se calentaron hasta 130°C a una velocidad de agitación de aproximadamente 600 rpm. Entonces, se deshidrató la mezcla en las 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 (a continuación en el presente documento, denominado EO) en una cantidad de 110,1 g (es decir, EO en una cantidad de 1 mol por mol de glicerina). Se llevó a cabo esta reacción 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 ninguna caída en la presión (después de que se terminara la reacción), y luego se enfrió la mezcla de reacción hasta una temperatura de 80°C para dar los aductos de glicerina en los que se había añadido 1 mol de EO en promedio (A-7 en la tabla). Se distribuyó EO en estos aductos tal como sigue: glicerina sin reaccionar (EO = 0 moles), 36% (el % es en una base de 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 o más moles de EO, 2%.

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

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

Gas portador: helio

Temperatura de la columna: condiciones de elevación de la temperatura; temperatura de inicio 60°C, temperatura de fin 350°C, tasa de elevación de la temperatura 10°C/m

Detector: FID

Temperatura de detección: 350°C

Ejemplo de producción 2 (producción de aductos de glicerina en los que se añadió 1 mol de óxido de propileno en promedio)

Se introdujeron 230,3 g de glicerina y 4,2 g de KOH en un autoclave de 2 l y luego se calentaron hasta 130°C a una velocidad de agitación de aproximadamente 600 rpm. Entonces, se deshidrató la mezcla en las condiciones de 130°C y 1,3 kPa durante 30 minutos. Se hizo reaccionar la mezcla de reacción con óxido de propileno (a continuación en el presente documento, denominado PO) en una cantidad de 145,2 g (es decir, PO en una cantidad de 1 mol por mol de glicerina). Se llevó a cabo esta reacción en las condiciones en las que la temperatura era de 130°C y la presión era de 0,1 a 0,3 MPa (presión manométrica). Después de que se terminara la reacción, se enfrió la mezcla de reacción hasta una temperatura de 80°C para dar los aductos de glicerina en los que se añadió 1 mol de óxido de propileno en promedio (glicerina PO1 en la tabla). Se distribuyó PO en estos aductos tal como sigue: glicerina sin reaccionar (PO = 0 moles), 26,3% (el % es en una base de peso); la glicerina a la que se había añadido 1 mol de PO, 44,0%; la glicerina a la que se habían añadido 2 moles de PO, 23,9%; la glicerina a la que se habían añadido 3 moles de PO, 4,6%; y la glicerina a la que se habían añadido 4 moles de PO, 0,2%.

Tabla 1

		Aduetos de EO a glicerina											
		Comparativo A-1	Comparativo A-2	Comparativo A-3	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
Número promedio del total de m1, m2 y m3	0 moles	0	0,4	3,2	2,3	2,1	2,4	0,5	0,7	0,9	1,0	1,2	1,5
	1 mol	100	63	2	22	29	20	57	49	41	36	31	23
	2 moles	0	28	7	9	16	11	32	31	36	37	34	31
	3 moles	0	8	15	21	4	12	9	15	17	19	21	24
	4 moles o más	0	1	17	19	15	19	2	4	5	6	9	14
Distribución de aduetos de EO (% en peso)		0	0	59	29	36	38	0	1	1	2	5	8
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
Total de 1 a 3 moles de aduetos* (% en peso)		0	37	39	49	35	42	43	50	58	62	64	69

*El contenido total (% en peso) de la glicerina/de 1 a 3 moles de aduetos de EO en todos los aduetos de glicerina/EO (esto se aplica a continuación en el presente documento)

Tabla 2

		Aduetos de EO a glicerina													
		A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	A-22	A-23
Número promedio del total de m ¹ , m ² y m ³	0 moles	10	18	19	20	24	20	19	15	35	27	18	11	7	3
	1 mol	24	15	24	35	25	24	24	29	37	32	32	24	18	11
	2 moles	29	19	21	27	7	13	21	28	20	24	28	29	25	22
	3 moles	21	19	16	13	18	16	16	18	5	10	15	21	23	26
	4 moles o más	16	29	20	5	26	28	20	10	3	7	7	15	27	38
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	100,0
Distribución de aductos de EO (% en peso)		74	53	61	75	50	53	61	75	62	66	75	74	66	59
Total de 1 a 3 moles de aductos (% en peso)															

(3) Mezcla (A3-1)

Se produjo una mezcla (A3-1) que contenía los compuestos representados por la fórmula general (A3) mediante el siguiente método.

5

(2-1) 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 una disolución de amoníaco acuoso gota a gota a la disolución mezclada 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 machacaron dando tamaños de 60 de malla o menos. Al catalizador machacado se le añadió el 10% de sol de alúmina. Entonces el catalizador machacado se moldeó por extrusión dando un tamaño de 1,5 mmφ. Se calcinó el producto a 250°C durante 3 horas para dar un catalizador ácido sólido moldeado (a continuación en el presente documento, denominado catalizador 1). El punto de ácido débil del catalizador resultante era 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 la desorción de NH₃ se produce en el intervalo de 100 a 250°C en un proceso de adsorción-desorción de amoníaco, y el punto de ácido fuerte es un punto en el que la desorción de NH₃ se produce en el intervalo de más de 250°C en el proceso de adsorción-desorción de amoníaco.

10

15

20

(2-2) Producción de mezcla (A3-1)

Etapa 1: esterificación

25

30

Se conectaron en serie dos reactores de tubo teniendo cada uno un diámetro interno de 35,5 mmφ y una longitud de 800 mmH, teniendo un tubo de 6 mm de diámetro interno para medición de la temperatura en la dirección axial, y se empaquetó cada tubo con 500 cm³ de catalizador 1. Se usó aceite de coco que tenía un valor de ácido 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.) a 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 a una presión de reacción de 3,0 MPa. La cantidad molar de metanol alimentado era 10 veces la cantidad molar de las grasas y aceites, mediante lo cual se obtuvo una mezcla de reacción.

35

Etapa 2: separación de 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 separación de 1000 ml, luego se agitó y se dejó a 25°C durante 30 minutos, separándose de ese modo en una fase de glicerina (fase acuosa) y una fase oleosa.

40

Etapa 3: recuperación de la mezcla (A3-1) que contiene los compuestos representados por la fórmula general (A3)

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, retirando de ese modo metanol y agua. Después de eso, se destiló la muestra adicionalmente a 0,1 kPa y 180°C para producir una mezcla (A3-1) que tiene un valor de ácido de 0,76 mg de KOH/g como destilado.

45

Se cuantificó la mezcla resultante (A3-1) para los compuestos de fórmula general (A3), etc. mediante cromatografía de gases (columna OVI-G43 fabricada por Supelco).

50

La composición de la mezcla (A3-1) fue tal como sigue:

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

55

60

(3) Ejemplo de producción comparativo

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

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 con 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 96%) a la mezcla a lo largo de 4 horas. Después de eso, se

65

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 la mezcla de reacción adicionalmente para dar hexil gliceril éter (expresado en la tabla como gliceril éter C6) (pureza: 95%).

5 (4) Componente (B)

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

10 Ejemplo de producción B-1 (producción de copolímero B-1)

Se cargó un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 355 g de agua, se sustituyó la atmósfera en el reactor con nitrógeno con agitación, y se elevó la temperatura del agua hasta 80°C. Se añadieron respectivamente gota a gota al recipiente de reacción anterior a lo largo de 1,5 horas una disolución en la que se habían mezclado y disuelto 509 g de monometacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol) acuoso al 60% en peso (número de moles de óxido de etileno añadidos en promedio: 120; pureza de éster: 97%), 35,6 g de Phosmer M (una mezcla de éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico y éster de fosfato del ácido di(2-hidroxietil)metacrílico, fabricada por Unichemical) y 2,0 g de ácido mercaptopropiónico, y una disolución preparada disolviendo 2,9 g de persulfato de amonio en 45 g de agua. Después de eso, se envejeció la mezcla durante 1 hora, y luego se añadió gota a gota una disolución preparada disolviendo 0,6 g de persulfato de amonio en 15 g de agua a lo largo de 30 minutos a la mezcla que luego se envejeció durante 1,5 horas. Durante una serie de estas reacciones, se mantuvo la temperatura del sistema de reacción a 80°C. Después de que se terminara el envejecimiento, se enfrió la mezcla de reacción hasta 40°C o menos y luego se neutralizó con 35,0 g de disolución de hidróxido de sodio al 30% para dar un copolímero que tiene un peso molecular de 48000. Después de eso, se ajustó el contenido sólido del producto al 20% con agua desionizada.

Ejemplo de producción B-2 (producción de copolímero B-2)

Un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador se cargó con 395 g de agua, se sustituyó la atmósfera en el reactor con nitrógeno con agitación, y se elevó la temperatura del agua hasta 80°C. Una disolución preparada mezclando y disolviendo 261 g de monometacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol) (número de moles de óxido de etileno añadidos en promedio: 23; NK Ester M230G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 67,3 g de Phosmer M (una mezcla de éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico y éster de fosfato del ácido di(2-hidroxietil)metacrílico, fabricada por Unichemical) y 4,3 g de ácido mercaptopropiónico en 141 g de agua, y una disolución preparada disolviendo 8,0 g de persulfato de amonio en 45 g de agua, se añadieron respectivamente gota a gota al recipiente de reacción a lo largo de 1,5 horas. Después de eso, se envejeció la mezcla durante 1 hora, y luego una disolución preparada disolviendo 1,8 g de persulfato de amonio en 10 g de agua se añadió gota a gota a lo largo de 30 minutos a la mezcla que luego se envejeció durante 1,5 horas. Durante una serie de estas reacciones, se mantuvo la temperatura del sistema de reacción a 80°C. Después de que se terminara el envejecimiento, se enfrió la mezcla de reacción hasta 40°C o menos y luego se neutralizó con 66 g de disolución de hidróxido de sodio al 30% para dar un copolímero que tiene un peso molecular de 37000. Después de eso, se ajustó el contenido sólido del producto al 20% con agua desionizada.

45 Ejemplo de producción B-3 (producción de copolímero B-3)

Se cargó un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 415 g de agua, se sustituyó la atmósfera en el reactor con nitrógeno con agitación, y se elevó la temperatura del agua hasta 80°C. Se añadieron respectivamente gota a gota al recipiente de reacción a lo largo de 1,5 horas una disolución preparada mezclando y disolviendo 230 g de monometacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol) (número de moles de óxido de etileno añadidos en promedio: 9; NK Ester M90G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 88 g de Phosmer M (una mezcla de éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico y éster de fosfato de ácido di(2-hidroxietil)metacrílico, fabricado por Unichemical) y 10,6 g de ácido mercaptopropiónico en 93 g de agua, y una disolución preparada disolviendo 7,7 g de persulfato de amonio en 45 g de agua. Después de eso, se envejeció la mezcla durante 1 hora, y luego se añadió gota a gota una disolución preparada disolviendo 3,1 g de persulfato de amonio en 15 g de agua a lo largo de 30 minutos a la mezcla que luego se envejeció durante 1,5 horas. Durante una serie de estas reacciones, se mantuvo la temperatura del sistema de reacción a 80°C. Después de que se terminara el envejecimiento, se enfrió la mezcla de reacción hasta 40°C o menos y luego se neutralizó con 88 g de disolución de hidróxido de sodio al 30% para dar un copolímero que tiene un peso molecular de 25000. Después de eso, se ajustó el contenido sólido del producto al 20% con agua desionizada.

60 Ejemplo de producción B-4 (Producción de copolímero B-4)

Se cargó un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 395 g de agua, se sustituyó la atmósfera en el reactor con nitrógeno con agitación, y se elevó la temperatura del agua hasta 80°C. Se añadieron respectivamente gota a gota al recipiente de reacción a lo largo de 1,5 horas una disolución en la que se habían mezclado y disuelto 57,5 g de monometacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol) (número de moles de óxido de

etileno añadidos en promedio: 9; NK Ester M90G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 431 g de monometacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol) acuoso al 60% en peso (número de moles de óxido de etileno añadidos en promedio: 120; pureza de éster: 97%), 24,3 g de Phosmer M (una mezcla de éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxi)etil)metacrílico y éster de fosfato del ácido di(2-hidroxi)etil)metacrílico, fabricada por Unichemical) y 2,95 g de ácido mercaptopropiónico, y una disolución preparada disolviendo 2,64 g de persulfato de amonio en 45 g de agua. Después de eso, se envejeció la mezcla durante 1 hora, y luego se añadió gota a gota una disolución preparada disolviendo 1,06 g de persulfato de amonio en 15 g de agua a lo largo de 30 minutos a la mezcla que luego se envejeció durante 1,5 horas. Durante una serie de estas reacciones, se mantuvo la temperatura del sistema de reacción a 80°C. Después de que se terminara el envejecimiento, se enfrió la mezcla de reacción hasta 40°C o menos y luego se neutralizó con 25 g de disolución de hidróxido de sodio al 30% para dar un copolímero que tiene un peso molecular de 48000. Después de eso, se ajustó el contenido sólido del producto al 20% con agua desionizada.

Ejemplo de producción B-5 (producción de copolímero B-5)

Se cargó un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 387 g de agua, se sustituyó la atmósfera en el reactor con nitrógeno con agitación, y se elevó la temperatura del agua hasta 80°C. Se añadieron respectivamente gota a gota al recipiente de reacción a lo largo de 1,5 horas una disolución preparada mezclando y disolviendo 234 g de monometacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol) (número de moles de óxido de etileno añadidos en promedio: 23; NK Ester M230G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 90,0 g de Phosmer M (una mezcla de éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxi)etil)metacrílico y éster de fosfato del ácido di(2-hidroxi)etil)metacrílico, fabricada por Unichemical) y 5,0 g de ácido mercaptopropiónico en 126 g de agua, y una disolución preparada disolviendo 8,7 g de persulfato de amonio en 50 g de agua. Después de eso, se envejeció la mezcla durante 1 hora, y luego se añadió gota a gota una disolución preparada disolviendo 1,9 g de persulfato de amonio en 11 g de agua a lo largo de 30 minutos a la mezcla que luego se envejeció durante 1,5 horas. Durante una serie de estas reacciones, se mantuvo la temperatura del sistema de reacción a 80°C. Después de que se terminara el envejecimiento, se enfrió la mezcla de reacción hasta 40°C o menos y luego se neutralizó con 88 g de disolución de hidróxido de sodio al 30% para dar un copolímero que tiene un peso molecular de 37000. Después de eso, se ajustó el contenido sólido del producto al 20% con agua desionizada.

Ejemplo de producción B-6 (producción de copolímero B-6)

Se cargó un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 314 g de agua y 109 g de alil éter de polioxi(etileno) (30 moles), se sustituyó la atmósfera en el reactor con nitrógeno con agitación, y se elevó la temperatura del agua hasta 80°C. Se añadieron respectivamente gota a gota al recipiente de reacción a lo largo de 2,5 horas una disolución preparada mezclando y disolviendo 102,5 g de Phosmer M (una mezcla de éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxi)etil)metacrílico y éster de fosfato del ácido di(2-hidroxi)etil)metacrílico, fabricada por Unichemical) y 4,78 g de ácido mercaptopropiónico en 114 g de agua, y una disolución preparada disolviendo 10,3 g de persulfato de amonio en 90 g de agua. Después de eso, se envejeció la mezcla durante 2 horas, y luego se añadió gota a gota una disolución preparada disolviendo 3,1 g de persulfato de amonio en 45 g de agua a lo largo de 60 minutos a la mezcla que luego se envejeció durante 2 horas. Durante una serie de estas reacciones, se mantuvo la temperatura del sistema de reacción a 80°C. Después de que se terminara el envejecimiento, se enfrió la mezcla de reacción hasta 40°C o menos y luego se neutralizó con 99 g de disolución de hidróxido de sodio al 30% para dar un copolímero que tiene un peso molecular de 32000. Después de eso, se ajustó el contenido sólido del producto al 20% con agua desionizada.

(5) Componente (C)

Se usaron los copolímeros C-1 a C-2 obtenidos en los ejemplos de producción C-1 a C-2 a continuación como componente (C).

Ejemplo de producción C-1 (producción de copolímero C-1)

Se cargó un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador con 223 g de agua, se sustituyó la atmósfera en el reactor con nitrógeno con agitación, y se elevó la temperatura del agua hasta 80°C. Se añadieron respectivamente gota a gota al recipiente de reacción a lo largo de 1,5 horas una disolución en la que se habían mezclado y disuelto 630 g de monometacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol) acuoso al 60% en peso (número de moles de óxido de etileno añadidos en promedio: 120; pureza de éster: 97%), 13,6 g de ácido metacrílico y 1,3 g de mercaptoetanol, y una disolución preparada disolviendo 2,6 g de persulfato de amonio en 90 g de agua. Después de eso, se envejeció la mezcla durante 1 hora, y luego se añadió gota a gota una disolución preparada disolviendo 1,0 g de persulfato de amonio en 30 g de agua a lo largo de 30 minutos a la mezcla que luego se envejeció durante 1,5 horas. Durante una serie de estas reacciones, se mantuvo la temperatura del sistema de reacción a 80°C. Después de que se terminara el envejecimiento, se enfrió la mezcla de reacción hasta 40°C o menos y luego se neutralizó con 9,2 g de disolución de hidróxido de sodio al 48% para dar un copolímero que tiene un peso molecular de 68000. Después de eso, se ajustó el contenido sólido del producto al 20% con agua desionizada.

Ejemplo de producción C-2 (producción de copolímero C-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 con nitrógeno con agitación, y se elevó la temperatura del agua hasta 80°C. Se añadieron respectivamente gota a gota al recipiente de reacción a lo largo de 1,5 horas una disolución preparada mezclando y disolviendo 300 g de monometacrilato de ω -metoxipoli-etilenglicol (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 disolviendo 12,3 g de persulfato de amonio en 45 g de agua. Después de eso, se envejeció la mezcla durante 1 hora, y luego se añadió gota a gota una disolución preparada disolviendo 4,9 g de persulfato de amonio en 15 g de agua a lo largo de 30 minutos a la mezcla que luego se envejeció durante 1,5 horas. Durante una serie de estas reacciones, se mantuvo la temperatura del sistema de reacción a 80 °C. Después de que se terminara el envejecimiento, se enfrió la mezcla de reacción hasta 40°C o menos y luego se neutralizó con 50,2 g de disolución de hidróxido de sodio al 48% para dar un copolímero que tiene un peso molecular de 43000. Después de eso, se ajustó el contenido sólido del producto al 20% con agua desionizada.

Los copolímeros B-1 a B-6 y C-1 y C-2 obtenidos anteriormente se resumen en la tabla 3.

Tabla 3

N.º	monómero 1 o monómero (a)					Copolímero			monómero 2 y monómero 3		monómero (b)	
	Clase	% en moles	Clase	% en moles	Tipo	% en moles	Clase	% en moles	Clase	% en moles		
B-1	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (120)	35	-	-	Mezcla de éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico y éster de fosfato del ácido di(2-hidroxietil)metacrílico (Phosmer M)	65	-	-	-	-		
B-2	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (23)	55	-	-	Mezcla de éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico y éster de fosfato del ácido di(2-hidroxietil)metacrílico (Phosmer M)	45	-	-	-	-		
B-3	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (9)	65	-	-	Mezcla de éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico y éster de fosfato del ácido di(2-hidroxietil)metacrílico (Phosmer M)	35	-	-	-	-		
B-4	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (120)	20	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (9)	50	Mezcla de éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico y éster de fosfato del ácido di(2-hidroxietil)metacrílico (Phosmer M)	30	-	-	-	-		
B-5	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (23)	45	-	-	Mezcla de éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico y éster de fosfato del ácido di(2-hidroxietil)metacrílico (Phosmer M)	55	-	-	-	-		
B-6	Alil éter de polioxietileno (30)	35	-	-	Mezcla de éster de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico y éster de fosfato del ácido di(2-hidroxietil)metacrílico (Phosmer M)	65	-	-	-	-		
C-1	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (120)	30	-	-	-	-	-	-	Ácido metacrílico	70		
C-2	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (23)	25	-	-	-	-	-	-	Ácido metacrílico	75		

En la tabla 3, el número mostrado entre paréntesis para el monómero 1 es el número promedio de moles de óxido de etileno añadidos en promedio. “% en moles” es el % en moles de un componente constituyente (monómero) en un copolímero.

5 <Preparación y evaluación del hormigón >

(1) Preparación de hormigón

10 En las condiciones de elaboración mostradas en la tabla 4, se introdujeron cemento (C), agregado fino (S), y agregado grueso (G1, G2) en una mezcladora biaxial forzada de 30 l (fabricada por IHI) y luego se mezclaron en seco durante 10 segundos. Entonces, se añadió agua de amasado (W) que contenía la composición aditiva para una composición hidráulica (usada como disolución acuosa con un contenido sólido del 20% en peso), un agente de atrapamiento de aire (nombre comercial: AE03, fabricado por Kao Corporation; el componente principal, lauril éter sulfato de polioxietileno) y un agente antiespumante (nombre comercial: agente antiespumante n.º 21, fabricado por Kao Corporation; el componente principal, ésteres de ácidos grasos) a la mezcla amasada en seco de modo que se alcanzó el asentamiento objetivo de 21 ± 1 cm y se alcanzó la cantidad de aire atrapado objetivo del $3 \pm 1\%$. Tras verter el agua de amasado, se amasó la mezcla durante 90 segundos. Se reguló la cantidad de la composición aditiva para una composición hidráulica de modo que se alcanzó el valor de asentamiento anterior. Además, se regularon las cantidades del agente de atrapamiento de aire y el agente antiespumante de modo que se alcanzó la cantidad anterior de aire atrapado. Las formulaciones (concentraciones del componente eficaces) de las composiciones aditivas para composiciones hidráulicas son tal como se muestran en las tablas 5 a 9 (el resto: agua) y se añadieron en las cantidades mostradas en las tablas 5 a 9 al agua de amasado.

25 Tabla 4

W/C (% en peso)	s/a (% en volumen)	Cantidad unitaria (kg/m ³)					Cantidad establecida 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 Taiheiyō Cement Corporation y cemento Portland normal fabricado por Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd. (1:1 en peso), densidad 3,16)
- Agregado fino (S) : arena de tierra de Joyo, FM = 2,67, densidad 2,56
- Agregado grueso (G1): roca machacada 2010 de la pref. de Ibaraki, densidad 2,60
- Agregado grueso (G2): roca machacada 1005 de la pref. de Ibaraki, densidad 2,60
- Agua (W): agua del grifo

40 (2) Evaluación del hormigón

Se evaluó el hormigón (hormigón nuevo) para determinar su resistencia al desmoldeo, textura de superficie, propiedad de baja espumación y viscosidad de mortero, respectivamente. Los resultados de la evaluación se muestran en las tablas 5 a 9.

45 (2-1) Evaluación de la resistencia al desmoldeo

De acuerdo con la norma JIS A 1132, se cargó el hormigón en un molde de plástico cilíndrico (diámetro inferior 10 cm; altura 20 cm) en un sistema de empaquetamiento de dos capas y se curó en 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 de acuerdo con la norma JIS A 1108.

(2-2) Evaluación de la textura de superficie

55 Se cargó una forma de cilindro hexagonal que se colocó 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), con el hormigón nuevo en un sistema de empaquetamiento de 2 capas mediante una barra de punzamiento (cada capa: se punzó 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 Nishinohon Shikenki Co., Ltd.) y se curó en aire durante 24 horas en una sala (20°C), y luego se retiró el molde de hormigón resultante de la forma. Entre los lados del molde de hormigón, se observaron visualmente 7 lados salvo el lado de colada (es decir, el lado de carga (1) en la figura 1) para contar huecos con un diámetro de aproximadamente 2 mm o más a partir de ahí. Se determinó el número total de huecos

en los 7 lados por moldeo, y se determinó el número promedio de huecos en 3 moldeos. Según este número promedio, se clasificó la textura de superficie del hormigón en orden de una buena textura de superficie tal como sigue: A, menos de 20 huecos; B, 20 o más y menos de 30 huecos; C, 30 o más y menos de 50 huecos; y D, 50 o más huecos.

5 (2-3) Evaluación de la propiedad de baja espumación

10 Se introducen 50 ml de disolución de composición aditiva acuosa 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 en la tabla) en un cilindro medidor (200 ml) equipado con un tapón y luego se agita en vertical 20 veces fuertemente con la mano, e inmediatamente después de eso, se mide la cantidad de espuma en el mismo. A se da cuando la cantidad de espuma es de 50 ml o menos; B, cuando la cantidad es de más de 50 ml y 100 ml o menos; y C, cuando la cantidad es de más de 100 ml. Una cantidad más pequeña de espuma es indicadora de una mayor propiedad de baja espumación. Cuando la cantidad de espuma es grande, el número de proyecciones y depresiones sobre la superficie del hormigón curado tiende a aumentar incluso si la cantidad de espuma en hormigón está regulada en un intervalo estipulado por un agente antiespumante en el momento de preparación del hormigón.

(2-4) Medición de la viscosidad de mortero

20 Se tamizó el hormigón nuevo a través de un matiz que tiene aberturas de 5 mm para dar una muestra de mortero de la que se ha retirado el agregado grueso (G). Usando un aparato de medición del tiempo de caída del mortero que contiene un cilindro cónico invertido de 300 mm de longitud con una abertura de entrada superior de 100 mm de diámetro y una 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 n.º 2001-215185).

Tabla 5

	Componente (A)		Copolímero Clase	Dosisificación (% en peso)	Resistencia al desmoldeo (N/mm ²)	Textura de superficie	Propiedad de baja espumación	Viscosidad de mortero (segundo)
	Clase	Dosisificación (% en peso)						
Ejemplo comparativo	1-1	-	-	-	12,7	D	A	6,2
	1-2	Comparativo A-1	Copolímero B-1	0,2	12,3	D	A	6,2
	1-3	Comparativo A-3	Copolímero B-1	0,2	12,6	D	C	6,2
	1-4	Butanol	Copolímero B-1	0,2	12,8	D	A	6,0
	1-5	1,3-Butanodiol	Copolímero B-1	0,2	12,7	D	A	6,1
	1-6	Butildiglicol	Copolímero B-1	0,2	12,6	D	C	6,0
	1-7	Gliceril éter O6	Copolímero B-1	0,2	12,7	D	C	6,0
	1-8	Comparativo A-3	Copolímero C-2	0,2	12,3	D	C	6,2
	1-9	-	Condensado de naftaleno/ácido sulfónico/formalina (Mw: 15000)	0,3	12,5	D	C	5,8
	1-10	-	Condensado de melanina/ácido sulfónico/formalina (Mw: 20000)	0,3	12,8	C	C	5,9
Ejemplo	1-1	A-7	Copolímero B-1	0,2	14,2	A	A	6,2
	1-2	A-10	Copolímero B-1	0,2	13,9	A	A	6,1
	1-3	A-23	Copolímero B-1	0,2	13,7	A	A	6,1
	1-4	A-23	Copolímero B-2	0,2	13,5	A	A	5,9
	1-5	Glicerina PO1	Copolímero B-1	0,2	13,9	A	A	6,2
	1-6	DEG	Copolímero B-1	0,2	13,9	A	A	6,2
	1-7	EG	Copolímero B-1	0,2	13,5	A	A	6,2
	1-8	1,2-butanodiol	Copolímero B-1	0,2	13,7	B	A	6,1
	1-9	A-10	Copolímero B-2	0,2	13,9	A	A	6,2
	1-10	A-10	Copolímero B-3	0,2	13,6	A	A	6,1
	1-11	A-10	Copolímero B-4	0,2	13,9	A	A	6,2
	1-12	A-10	Copolímero B-5	0,2	13,8	A	A	6,3
	1-13	A-10	Copolímero B-6	0,2	13,8	A	A	6,3
	1-14	A-10	Copolímero B-1/copolímero B-2 = 3/7 (razón en peso)	0,2	13,9	A	A	6,0
	1-15	A-10	Copolímero B-1/copolímero B-3 = 3/7 (razón en peso)	0,2	13,8	A	A	6,0
	1-16	A-10	Copolímero B-3/copolímero B-4 = 7/3 (razón en peso)	0,2	13,9	A	A	6,0
	1-17	A-10	Copolímero B-1/copolímero B-5 = 3/7 (razón en peso)	0,2	13,9	A	A	6,0
	1-18	A-10	Copolímero B-1/copolímero B-6 = 3/7 (razón en peso)	0,2	13,9	A	A	6,0
	1-19	A-23	Copolímero C-2	0,2	13,5	B	A	6,4
	1-20	A-7	Condensado de naftaleno/ácido sulfónico/formalina (Mw: 15000)	0,2	13,7	A	A	5,9
1-21	A-7	Condensado de melanina/ácido sulfónico/formalina (Mw: 20000)	0,2	14,0	A	A	6,4	

Tabla 6

	Componente (A)		Componente (B)		Resistencia al desmoldeo (N/mm ²)	Textura de superficie	Propiedad de baja espumación	Viscosidad de montero (segundo)
	Clase	Dosificación (% en peso)	Clase	Dosificación (% en peso)				
Ejemplo comparativo	1-11	1,3-propanodiol	0,2	Copolimero B-1	0,2	D	A	6,2
	1-12	3-butoxi-1,2-propanodiol	0,2	Copolimero B-1	0,3	C	C	6,1
Ejemplo	1-23	3-metoxi-1,2-propanodiol	0,2	Copolimero B-1	0,2	A	A	6,0
	1-24	3-etoxi-1,2-propanodiol	0,2	Copolimero B-1	0,2	A	A	6,0
	1-25	3-propoxi-1,2-propanodiol	0,2	Copolimero B-1	0,2	A	A	6,0
	1-26	Mezcla (A3-1)	0,2	Copolimero B-1	0,2	A	A	6,0

Tabla 7

	Componente (A)		Componente (B)		Resistencia al desmoldeo (N/mm ²)	Textura de superficie	Propiedad de baja espumación	Viscosidad de mortero (segundo)	
	Clase	Dosificación (% en peso)	Clase	Dosificación (% en peso)					
Ejemplo comparativo	2-1	-	Copolímero B-1	0,2	12,7	D	A	6,2	
	2-1	A-10	Copolímero B-1	0,2	13,5	A	A	6,2	
Ejemplo	2-2	A-10	Copolímero B-1	0,2	13,8	A	A	6,2	
	2-3	A-10	Copolímero B-1	0,2	13,9	A	A	6,1	
	2-4	A-10	Copolímero B-1	0,2	14,0	A	A	6,1	
	2-5	A-10	Copolímero B-1	0,500	13,9	A	A	6,1	
	2-6	A-10	1,000	Copolímero B-1	0,2	13,6	B	B	5,9

Tabla 8

	Componente (A)		Componente (B)		Componente (C)		Resistencia al desmoldeo (N/mm ²)	Textura de superficie	Propiedad de baja espumación	Viscosidad de mortero (segundo)
	Clase	Dosificación (% en peso)	Clase	Dosificación (% en peso)	Clase	Dosificación (% en peso)				
Ejemplo	3-1	A-7	0,02	Copolímero B-2	0,12	Copolímero C-1	0,06	B	A	6,4
	3-2	A-7	0,40	Copolímero B-2	0,1	Copolímero C-1	0,06	A	A	6,4
	3-3	A-7	0,30	Copolímero B-2	0,18	Copolímero C-1	0,06	A	A	6,2
	3-4	A-7	0,20	Copolímero B-2	0,24	Copolímero C-1	0,02	A	A	5,9
	3-5	A-7	0,01	Copolímero B-2	0,14	Copolímero C-2	0,1	B	A	6,2
	3-6	A-7	0,10	Copolímero B-2	0,1	Copolímero C-2	0,06	A	A	6,3

Tabla 9

		Componente (A)		Componente (B)		Resistencia al desmoldeo (N/mm ²)	Textura de superficie	Propiedad de baja espumación	Viscosidad de mortero (segundo)
		Clase	Dosificación (% en peso)	Clase	Dosificación (% en peso)				
Ejemplo comparativo	4-1	-	-	Copolímero B-2	0,2	12,0	D	A	7,2
	4-2	Comparativo A-1	0,2	Copolímero B-2	0,2	11,6	D	A	7,5
	4-3	Comparativo A-2	0,2	Copolímero B-2	0,2	11,9	D	A	7,0
	4-4	Comparativo A-3	0,2	Copolímero B-2	0,2	12,1	D	C	6,2
Ejemplo	4-1	A-1	0,2	Copolímero B-2	0,2	12,6	B	A	6,4
	4-2	A-2	0,2	Copolímero B-2	0,2	12,9	B	B	6,6
	4-3	A-3	0,2	Copolímero B-2	0,2	12,8	B	B	6,3
	4-4	A-4	0,2	Copolímero B-2	0,2	13,3	B	A	6,5
	4-5	A-5	0,2	Copolímero B-2	0,2	13,4	B	A	6,6
	4-6	A-6	0,2	Copolímero B-2	0,2	13,7	A	A	6,5
	4-7	A-7	0,2	Copolímero B-2	0,2	13,9	A	A	6,5
	4-8	A-8	0,2	Copolímero B-2	0,2	14,2	A	A	6,4
	4-9	A-9	0,2	Copolímero B-2	0,2	14,1	A	A	6,3
	4-10	A-10	0,2	Copolímero B-2	0,2	13,9	A	A	6,2
	4-11	A-11	0,2	Copolímero B-2	0,2	13,4	B	A	6,2
	4-12	A-12	0,2	Copolímero B-2	0,2	13,8	A	A	6,3
	4-13	A-13	0,2	Copolímero B-2	0,2	14,2	A	A	6,4
	4-14	A-14	0,2	Copolímero B-2	0,2	13,6	A	A	6,3
	4-15	A-15	0,2	Copolímero B-2	0,2	13,6	A	A	6,3
	4-16	A-16	0,2	Copolímero B-2	0,2	13,8	A	A	6,3
	4-17	A-17	0,2	Copolímero B-2	0,2	14,1	A	A	6,2
	4-18	A-18	0,2	Copolímero B-2	0,2	13,9	A	A	6,5
	4-19	A-19	0,2	Copolímero B-2	0,2	13,8	A	A	6,4
	4-20	A-20	0,2	Copolímero B-2	0,2	14,0	A	A	6,3
	4-21	A-21	0,2	Copolímero B-2	0,2	13,9	A	A	6,3
	4-22	A-22	0,2	Copolímero B-2	0,2	13,5	B	A	6,3

En las tablas, la cantidad de cada componente añadido es la cantidad (% en peso) del componente eficaz en relación con el peso de cemento. Con propósitos de descripción, los compuestos no correspondientes con el componente (B) también se indican en la columna. En el componente (A), otros compuestos son tal como sigue:

• Glicerina PO1: aducto de glicerina/óxido de propileno que tiene 1 mol en promedio de glicerina añadido a glicerina, obtenido en el ejemplo de producción 2

• DEG: dietilenglicol (reactivo (pureza 99%) fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

• EG: etilenglicol (reactivo (pureza 99%) fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

• 1,2-Butanodiol (reactivo de primera calidad fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

ES 2 734 507 T3

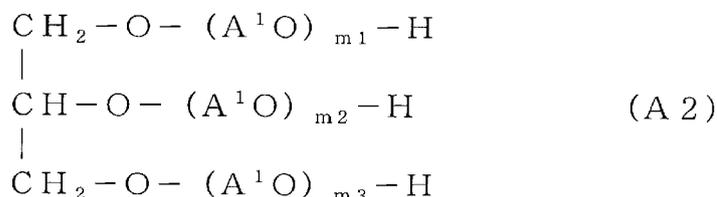
- Butanol (reactivo de primera calidad fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- 5 • 1,3-Butanodiol (reactivo de primera calidad fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- Butildiglicol (fabricado por Nippon Nyukazai Co., Ltd.)
- Gliceril éter C6: hexil gliceril éter obtenido en el ejemplo de producción comparativo 1
- 10 • 3-Metoxi-1,2-propanodiol (pureza: 97%, fabricado por Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.)
- 3-Etoxi-1,2-propanodiol (pureza: 97%, fabricado por Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.)
- 15 • 1,3-Propanodiol (reactivo de primera calidad fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- Glicerina (fabricada por Kao Corporation)

REIVINDICACIONES

1. Agente de refuerzo temprano para una composición hidráulica, que comprende uno o más compuestos (A) seleccionados del grupo que consiste en:

5

un compuesto representado por la siguiente fórmula general (A2):



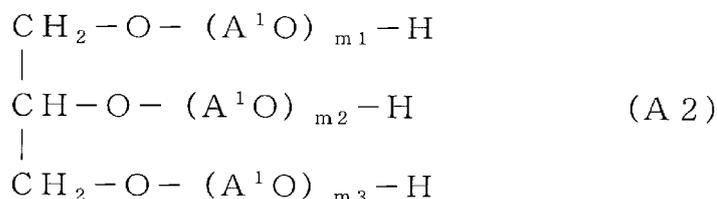
10 en la que A^1 representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, m_1 , m_2 y m_3 representan cada uno un número entero que indica el número de moles de A^1O añadidos y el promedio de la suma en total de m_1 , m_2 y m_3 en el compuesto representado por la fórmula general (A2) es de 0,5 a 2,5.

- 15 2. Agente de refuerzo temprano para una composición hidráulica según la reivindicación 1, en la que la proporción, en los compuestos de fórmula general (A2), de los compuestos de fórmula general (A2) en la que la suma en total de m_1 , m_2 y m_3 es un número entero de 1 a 2,5 es del 35% en peso o más.

3. Composición aditiva para una composición hidráulica, que comprende:

20 un agente de refuerzo temprano que comprende uno o más compuestos (A) seleccionados del grupo que consiste en:

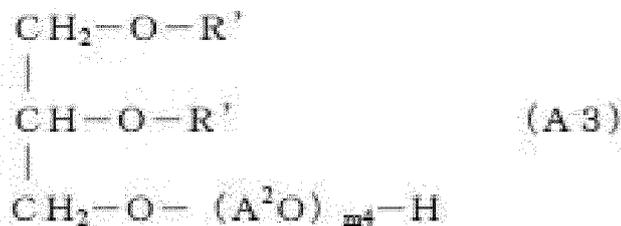
un compuesto representado por la siguiente fórmula general



25 en la que A^1 representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, m_1 , m_2 y m_3 representan cada uno un número entero que indica el número de moles de A^1O añadidos y el promedio de la suma en total de m_1 , m_2 y m_3 en el compuesto representado por la fórmula general (A2) es de 0,5 a 3, y

30

un compuesto representado por la siguiente fórmula general (A3):

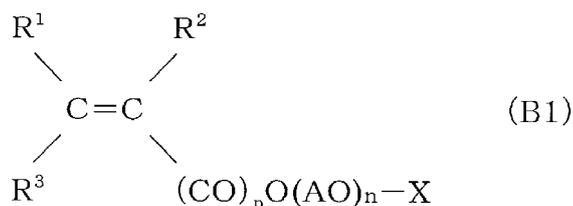


35 en la que los R' pueden ser iguales o diferentes entre sí y representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo y un grupo propilo, al menos uno de los R' es un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo y un grupo propilo; y A^2 representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y m_4 es un número de 0 a 2 que es el número promedio de moles de A^2O añadidos; y

40

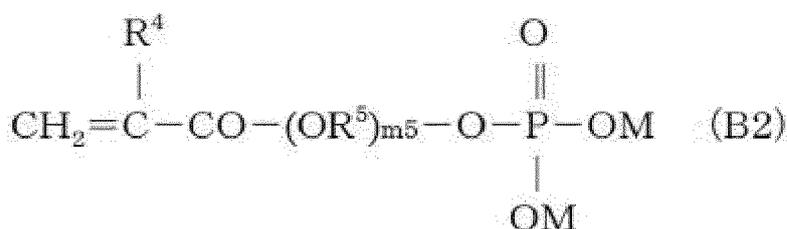
un polímero de fosfato (B), obtenido copolimerizando, a pH 7 o menos,

un monómero 1 representado por la siguiente fórmula general (B1):



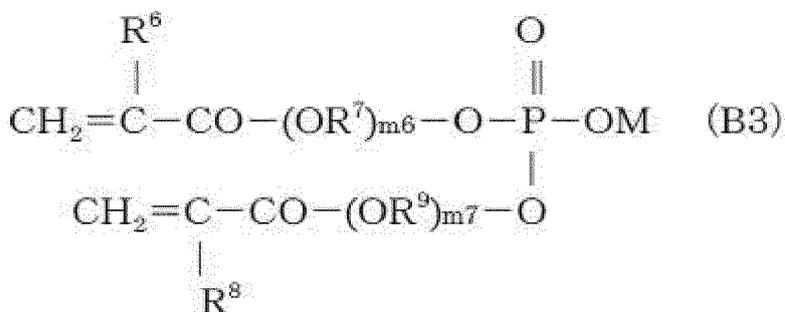
en la que R¹ y R² representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R³ representa un átomo de hidrógeno o -COO(AO)_nX, AO representa un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo oxiestireno, p es un número de 0 ó 1, n es un número de 3 a 200 que indica el número promedio de moles de AO añadidos y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono,

un monómero 2 representado por la siguiente fórmula general (B2):



en la que R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R⁵ representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, m₅ representa un número de 1 a 30 y M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo (1/2 átomo), y

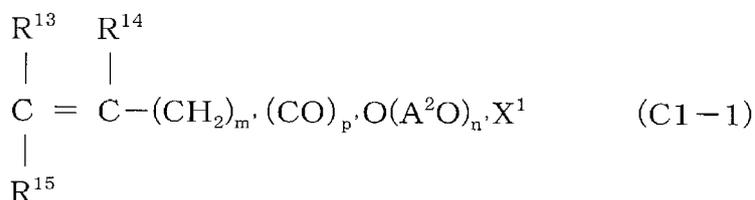
un monómero 3 representado por la siguiente fórmula general (B3):



en la que R⁶ y R⁸ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R⁷ y R⁹ representan cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, m₆ y m₇ representan cada uno independientemente un número de 1 a 30 y M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo (1/2 átomo).

4. Composición aditiva para una composición hidráulica según la reivindicación 3, en la que la razón en peso de la cantidad total del componente (B) con respecto a la cantidad total del componente (A), es decir, (B)/(A) es de 15/85 a 96/4.

5. Composición aditiva para una composición hidráulica según la reivindicación 3 ó 4, que comprende además un copolímero (C) que comprende, como unidades constituyentes, un monómero (a) representado por la siguiente fórmula general (C1-1) y un monómero (b) seleccionado del grupo que consiste en un monómero representado por la siguiente fórmula general (C1-2) y un monómero representado por la siguiente fórmula general (C1-3):



en la que:

R¹³, R¹⁴: un átomo de hidrógeno o -CH₃,

R¹⁵: un átomo de hidrógeno o -COO(AO)_nX,

A²: un grupo alquileo que tiene de 2 a 4,

X¹: un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono,

m': un número de 0 a 2,

n': un número de 2 a 300, y

p': un número de 0 ó 1; y

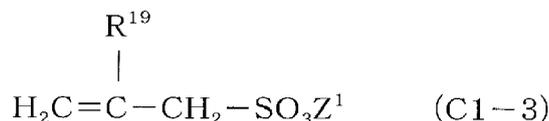


en la que:

R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ pueden ser iguales o diferentes entre sí y representan cada uno un átomo de hidrógeno, -CH₃ o (CH₂)_rCOOM², y (CH₂)_rCOOM² puede formar, junto con COOM¹ u otro (CH₂)_rCOOM², un anhídrido en el que M¹ y M² en los grupos anteriores no existen,

M¹, M²: un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo (1/2 átomo), un grupo amonio, un grupo alquilamonio o un grupo alquilamonio sustituido, y

r: un número de 0 a 2;



en la que:

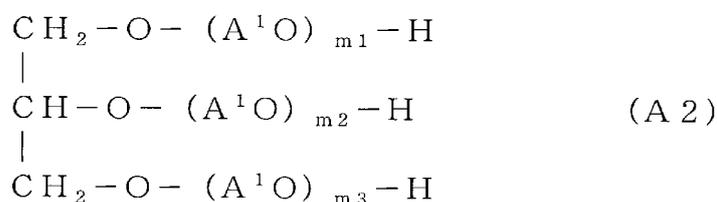
R¹⁹: un átomo de hidrógeno o -CH₃, y

Z¹: un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo (1/2 átomo), un grupo amonio, un grupo alquilamonio o un grupo alquilamonio sustituido.

6. Composición aditiva para una composición hidráulica según la reivindicación 5, en la que la razón en peso del polímero de fosfato (B) con respecto al copolímero (C), (B)/(C), es de 100/1 a 100/80.

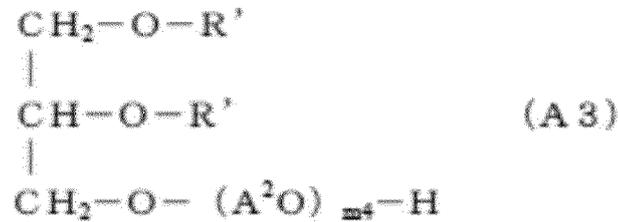
7. Composición hidráulica, que comprende un agente de refuerzo temprano para una composición hidráulica, un polvo hidráulico, agregados y agua, en la que el agente de refuerzo temprano comprende uno o más compuestos (A) seleccionados el grupo que consiste en:

un compuesto representado por la siguiente fórmula general (A2):



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 en total de m1, m2 y m3 en el compuesto representado por la fórmula general (A2) es de 0,5 a 3, y

5 un compuesto representado por la siguiente fórmula general (A3):



10 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 A² 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 A²O añadidos.

15 8. Composición hidráulica, que comprende la composición aditiva para una composición hidráulica según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, un polvo hidráulico, agregados y agua.

9. Composición hidráulica según la reivindicación 8, que comprende el compuesto (A) y el polímero de fosfato (B) en la cantidad total del 0,1 al 10% en peso basándose en el polvo hidráulico.

20 10. Composición aditiva para una composición hidráulica según la reivindicación 3, que comprende además un agente antiespumante de dimetilpolisiloxano o éster de ácido graso de polialquilenglicol.

Fig.1

Superficie de colada (superficie de carga)

