

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 517**

51 Int. Cl.:

**C04B 22/00** (2006.01)

**C04B 103/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.08.2013 PCT/EP2013/066778**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.02.2014 WO2014026940**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2013 E 13748018 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2882695**

54 Título: **Composición aceleradora de endurecimiento para composiciones de cemento**

30 Prioridad:

**13.08.2012 EP 12180205**

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

**21.06.2017**

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY  
GMBH (100.0%)  
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32  
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**NICOLEAU, LUC y  
LEITNER, HUBERT**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 618 517 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición aceleradora de endurecimiento para composiciones de cemento

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición aceleradora de endurecimiento, la composición aceleradora de endurecimiento se puede obtener mediante el procedimiento, su uso en mezclas de materiales de construcción y mezclas de materiales de construcción que contienen la composición aceleradora de endurecimiento que se puede obtener mediante el procedimiento.

10 Se conoce que las mezclas en forma de dispersantes a menudo se agregan a lechadas acuosas de sustancias orgánicas o inorgánicas pulverulentas, tales como arcillas, polvos de silicato, cretas, negros de carbón, rocas en polvo y aglutinantes hidráulicos, para mejorar su capacidad para ser trabajado, es decir capacidad de amasado, capacidad de esparcimiento, capacidad de pulverización, capacidad de bombeo o fluidez. Dichas mezclas son capaces de romper aglomerados sólidos, dispersar las partículas formadas y de esta manera mejorar la fluidez. Este efecto también se utiliza en una forma dirigida en particular en la preparación de mezclas de material de construcción que contienen aglutinantes hidráulicos, tales como cemento, cal, yeso, hemihidrato de sulfato de calcio (basanita), sulfato de calcio anhidro (anhidrita), o aglutinantes hidráulicos latentes, tales como ceniza volante, escoria de alto horno o puzolanas.

15 Con el fin de convertir estas mezclas de material de construcción a base de dichos aglutinantes en una forma lista para uso, en forma manipulable, sustancialmente se requiere más agua mezclada que sería necesaria para el proceso de endurecimiento e hidratación posterior. La proporción de poros que se forman en el cuerpo del hormigón por el exceso de agua que se evapora posteriormente llevan a durabilidades y resistencias mecánicas significativamente más pobres.

20 Con el fin de reducir esta proporción en exceso de agua a una consistencia de procesamiento predeterminada y/o mejorar la capacidad para ser trabajada en una relación agua/aglutinante predeterminada, se utilizan mezclas que se denominan, en general, plastificante o composiciones reductoras de agua. En particular, los copolímeros que se preparan mediante copolimerización del radical libre de monómeros de ácidos con macromonómeros de poliéter se utilizan en la práctica como dichas composiciones.

25 Adicionalmente, las mezclas para mezclas de material de construcción que comprenden aglutinantes hidráulicos normalmente también contienen aceleradores de endurecimiento que acortan el tiempo de fraguado del aglutinante hidráulico. De acuerdo con el documento WO 02/070425, se pueden utilizar hidrato de silicato de calcio en particular presente en forma dispersa (finamente o particularmente dispersado finamente), tal como un acelerador de endurecimiento.

30 En el documento WO2011/026720 se describe un procedimiento para la preparación de un acelerador de endurecimiento, al hacer reaccionar compuestos de calcio solubles en agua y compuestos de silicato solubles en agua en la presencia de un policondensado que contiene por lo menos una unidad estructural que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva una cadena lateral de poliéter y por lo menos una unidad estructural que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal.

35 En la solicitud WO 2010/026155 A1 se describen suspensiones de hidrato de silicato de calcio, que se producen al hacer reaccionar compuestos de calcio solubles en agua y compuestos de silicato solubles en agua en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero peine soluble en agua adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos. Los aceleradores de dicha solicitud de patente proporcionan un progreso en la técnica de la tecnología del hormigón, ya que la aceleración del endurecimiento de composiciones de cemento se puede mejorar considerablemente en comparación con la técnica previa, especialmente sin una reducción de la resistencia de 28 días en el hormigón.

40 El polímero peine soluble en agua adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos en la solicitud WO 2010/026155 A1 comprende varias químicas con diferentes tipos de monómeros de ácidos y macromonómeros de poliéter. Las suspensiones de hidrato de silicato de calcio divulgadas en la solicitud WO 2010/026155 A1 todavía tienen un potencial mejorado con respecto a su actividad como acelerador de endurecimiento, especialmente con respecto a su eficiencia de dosificación. Esto significa especialmente que debería ser posible reducir la dosificación del acelerador de endurecimiento con el fin de obtener el mismo efecto de aceleración o mejorar el efecto de aceleración en la misma dosificación. La ventaja económica del aumento en la eficiencia de dosificación es obvia ya que se reduce el costo de los productos y se puede mejorar el desempeño de los aceleradores. Más aún se necesitará menos volumen de existencia durante la producción, distribución y almacenamiento de los aceleradores de endurecimiento.

45 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar una composición que actúe como un acelerador de endurecimiento mejorado con aumento de eficiencia de dosificación.

Este objetivo se logra mediante un procedimiento para la preparación de una composición aceleradora de endurecimiento, que contiene preferiblemente hidrato de silicato de calcio, mediante reacción de un compuesto de calcio soluble en agua, preferiblemente sal de calcio, con un compuesto de silicato soluble en agua, la reacción del compuesto de calcio soluble en agua con el compuesto de silicato soluble en agua se lleva a cabo en la presencia de una solución acuosa que contiene un plastificante adecuado para aglutinantes hidráulicos, seleccionado del grupo de (A) polímeros peine, (B) policondensados que contienen (I) por lo menos una unidad estructural que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva una cadena lateral de poliéter y (II) por lo menos una unidad estructural que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico, (C) lignosulfonatos y/o (D) condensados de formaldehído de sulfonato de β-naftaleno (BNS), caracterizado porque la reacción del compuesto de calcio soluble en agua con el compuesto de silicato soluble en agua se lleva a cabo en la presencia de apatita y que la relación molar de calcio a fósforo en el acelerador de endurecimiento es desde 25/1 hasta 400/1, preferiblemente desde 50/1 hasta 400/1, más preferiblemente desde 80/1 hasta 400/1. El fósforo en el acelerador de endurecimiento preferiblemente está contenido en la forma de apatita.

La frase "plastificante adecuado para aglutinantes hidráulicos, seleccionados del grupo de (A) polímeros peine, (B) policondensados que contienen (I) por lo menos una unidad estructural que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva una cadena lateral de poliéter y (II) por lo menos una unidad estructural que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico, (C) lignosulfonatos y/o (D) condensados de formaldehído de sulfonato de β-naftaleno (BNS)" se va a abreviar en esta solicitud de patente como "plastificante (A), (B), (C) y/o (D)".

Preferiblemente la solubilidad del compuesto de calcio y del compuesto de silicato es mayor del 0,1 g/l, más preferiblemente 1 g/l en agua a una temperatura de 20°C y presión normal. En principio, los compuestos ligeramente solubles en agua también son adecuados en cada caso como compuestos de calcio solubles en agua y compuestos de silicato solubles en agua, aunque se prefieren compuestos fácilmente solubles en agua (que se disuelven completamente o prácticamente completamente en agua) en cada caso. Sin embargo, se debe asegurar que exista una reactividad suficiente para la reacción en el entorno acuoso con el reactivo correspondiente (ya sea compuesto de calcio soluble en agua o compuesto de silicato soluble en agua). Se asume que la reacción tiene lugar entre el compuesto de calcio soluble en agua y el compuesto de silicato soluble en agua en la solución acuosa. El producto de reacción del hidrato de silicato de calcio es mucho menos soluble en agua en comparación con los reactivos y se precipita el hidrato de silicato de calcio.

En el contexto de la presente invención, (A) se entienden los polímeros peine como polímeros que tienen cadenas laterales relativamente largas (que tienen un peso molecular en cada caso de por lo menos 200 g/mol, particular y preferiblemente por lo menos 400 g/mol) en una cadena principal lineal en intervalos más o menos regulares. Las longitudes de estas cadenas laterales de manera frecuente son aproximadamente iguales pero también pueden diferir grandemente entre sí (por ejemplo cuando se incorporan macromonómeros de poliéter que tienen cadenas laterales de diferente longitud en la forma de unidades polimerizadas). Dichos polímeros se pueden obtener por ejemplo mediante una polimerización de radical de monómeros de ácidos y macromonómeros de poliéter. La esterificación y/o amidación de ácido poli(met)acrílico y (co)polímeros similares como por ejemplo copolímeros de ácido acrílico/maleico con monohidroxi adecuado funcional, respectivamente polialquilenglicoles funcionales de monoamino, preferiblemente polietilenglicoles de alquilo es una ruta alternativa a dichos polímeros peine. Los polímeros peine que se pueden obtener mediante esterificación y/o amidación de ácido poli(met)acrílico por ejemplo se describen en el documento EP1138697B1, cuya divulgación se incorpora por referencia.

Preferiblemente el peso molecular promedio  $M_w$  que se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) del polímero peine soluble en agua (A) adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos es desde 5.000 hasta 200.000 g/mol, más preferiblemente desde 10.000 hasta 80.000 g/mol, aún más preferiblemente desde 20.000 hasta 70.000 g/mol. Los polímeros se analizaron por medio de cromatografía por exclusión de tamaño con respecto a la conversión y masa molar promedio (combinación de columna: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802,5 HQ de Shodex, Japón; Eluyente: 80% en volumen de solución acuosa de  $\text{HCO}_2\text{NH}_4$  (0,05 mol/l) y 20% en volumen de acetonitrilo; volumen de inyección 100 µl; caudal 0,5 ml/min). La calibración para determinar la masa molar promedio se efectuó utilizando estándares de poli(óxido de etileno) y polietilenglicol. Como una medida de la conversión, el pico del copolímero se estandariza a un peso relativo de 1 y el peso del pico del oligómero que contiene macromonómero/PEG no convertido se utiliza como una medida del contenido de monómero residual.

Preferiblemente el (A) polímero peine soluble en agua adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos cumple los requerimientos del estándar industrial EN 934-2 (Febrero 2002).

El plastificante de acuerdo con esta invención también puede ser (B) policondensados que contienen (I) por lo menos una unidad estructural que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva una cadena lateral de poliéter, preferiblemente una cadena lateral de polialquilenglicol, más preferiblemente una cadena lateral de polietilenglicol y (II) por lo menos una unidad estructural que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal.

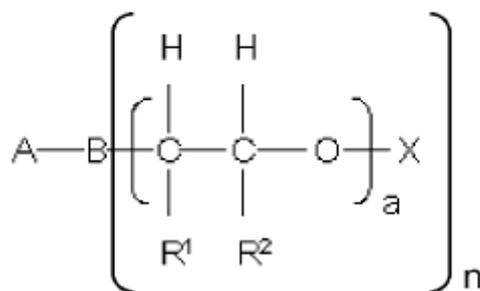
Los policondensados de acuerdo con esta realización son conocidos en la técnica anterior (US 20080108732 A1) por ser efectivos como superplastificante en composiciones de cemento. El documento US 20080108732 A1 describe policondensados a base de un compuesto aromático o heteroaromático (A) que tienen 5 a 10 átomos de C o heteroátomos en el sistema de anillos aromáticos, que tienen por lo menos un radical oxietileno u oxipropileno, y un aldehído (C) seleccionado del grupo que consiste de formaldehído, ácido glioxílico y benzaldehído o mezclas de los mismos, que resultan en un efecto plastificante mejorado de suspensiones aglutinantes inorgánicas en comparación con los policondensados convencionalmente utilizados y que mantienen este efecto durante un periodo más largo ("retención de asentamiento"). En una realización particular, estos también pueden ser policondensados fosfatados.

Normalmente el policondensado (B) contiene (I) por lo menos una unidad estructural que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva una cadena lateral de poliéter, preferiblemente una cadena lateral de polialquilenglicol, más preferiblemente una cadena lateral de polietilenglicol. La unidad estructural que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva una cadena lateral de poliéter, preferiblemente una cadena lateral de polietilenglicol se selecciona preferiblemente del grupo de aromáticos o heteroaromáticos alcoxilados, preferiblemente etoxilados, hidroxifuncionalizados (por ejemplo los aromáticos se pueden seleccionar de fenoxietanol, fenoxipropanol, 2-alcoxifenoxietanoles, 4-alcoxifenoxietanoles, 2-alquilfenoxietanoles, 4-alquilfenoxietanoles) y/o aromáticos o heteroaromáticos alcoxilados, preferiblemente etoxilados, aminofuncionalizados (por ejemplo los aromáticos se pueden seleccionar de N,N-(Dihidroxiethyl)anilina, N, -(Hidroxiethyl)anilina, N,N-(Dihidroxi-propil)anilina, N, -(Hidroxi-propil)anilina). Son más preferibles los derivados de fenol alcoxilados (por ejemplo fenoxietanol o fenoxipropanol), son aún más preferibles derivados de fenol alcoxilados, especialmente etoxilados que presentan pesos moleculares promedio ponderados entre 300 g/mol y 10.000 g/mol (por ejemplo monofeniléteres de polietilenglicol).

Normalmente el policondensado contiene (II) por lo menos una unidad estructural fosfatada que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico, que se selecciona preferiblemente del grupo de aromáticos o heteroaromáticos alcoxilados hidroxifuncionalizados (por ejemplo fosfato de fenoxietanol, fosfatos de monofeniléter de polietilenglicol) y/o aromáticos o heteroaromáticos alcoxilados aminofuncionalizados (por ejemplo difosfato de N,N-(Dihidroxiethyl)anilina, fosfato de N,N-(Dihidroxiethyl)anilina, fosfato de N, -(Hidroxi-propil)anilina), que llevan por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo mediante esterificación con ácido fosfórico y adición opcional de bases). Son más preferibles fenoles alcoxilados que llevan por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo fosfatos de monofeniléter de polietilenglicol con menos de 25 unidades de etilenglicol) y son aún más preferibles los fenoles alcoxilados que presentan pesos moleculares promedio ponderados entre 200 g/mol y 600 g/mol (por ejemplo fosfato de fenoxietanol, fosfatos de monofeniléter de polietilenglicol con 2 a 10 unidades de etilenglicol), los fenoles alcoxilados que llevan por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo mediante esterificación con ácido fosfórico y adición opcional de bases).

Es preferible un procedimiento caracterizado porque en el policondensado (B) las unidades estructurales (I) y (II) se representan por las siguientes fórmulas generales

(I)



40 en la que

A son idénticos o diferentes y se representan por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos de C, preferiblemente los 5 a 10 átomos de C están contenidos en el anillo aromático o heteroaromático, en la que

B son idénticos o diferentes y se representan por N, NH u O en la que

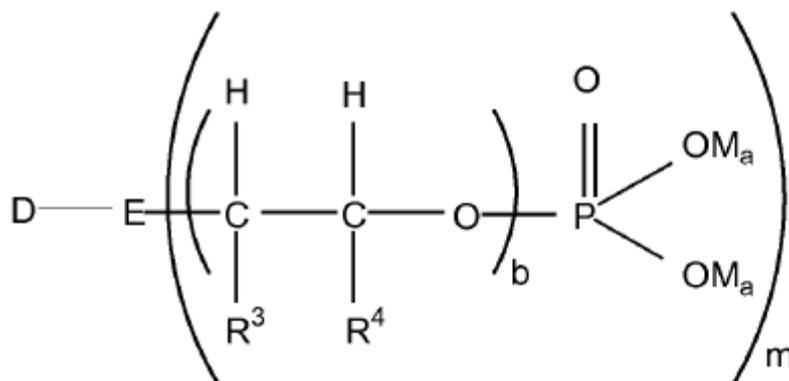
45 n es 2 si B es N y n es 1 si B es NH u O en la que

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, independientemente uno del otro, son idénticos o diferentes y se representan por un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, radical arilo, radical heteroarilo o H en la que

a son idénticos o diferentes y se representan por un entero desde 1 hasta 300 en la que

5 X son idénticos o diferentes y se representan por un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, radical arilo, radical heteroarilo o H, preferiblemente H,

(II)



en la que

10 D son idénticos o diferentes y se representan por un grupo heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos de C, preferiblemente los 5 a 10 átomos de C están contenidos en el anillo aromático o heteroaromático, en el que

E son idénticos o diferentes y se representan por N, NH u O en la que

m es 2 si E es N y m es 1 si E es NH u O en la que

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, independientemente uno del otro, son idénticos o diferentes y se representan por un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, radical arilo, radical heteroarilo o H en la que

15 b son idénticos o diferentes y se representan por un entero desde 1 hasta 300 en la que

M es independientemente uno del otro un ión de metal alcalino, ión de metal alcalinotérreo, ión de amonio, ión de amonio orgánico y/o H, a es 1 o en el caso de iones de metales alcalinotérreos 1/2.

20 Los grupos A y D en las fórmulas generales (I) y (II) del policondensado se representan preferiblemente por fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo, 4-metoxinaftilo, preferiblemente fenilo, es posible que A y D se seleccionen independientemente uno del otro y también en cada caso para consistir de una mezcla de dichos compuestos. Los grupos B y E, independientemente uno del otro, se representan preferiblemente por O. Los radicales R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se pueden seleccionar independientemente uno del otro y se representan preferiblemente por H, metilo, etilo o fenilo, particular y preferiblemente por H o metilo y especialmente preferiblemente por H.

25 En la fórmula general (I) a preferiblemente se representa por un entero desde 1 hasta 300, en particular 3 a 200 y particularmente preferiblemente 5 a 150 y b en la fórmula general (II) por un entero desde 1 hasta 300, preferiblemente 1 a 50 y particularmente preferiblemente 1 a 10. Los respectivos radicales, cuya longitud se define por a y b, respectivamente, pueden consistir aquí de componentes fundamentales uniformes, pero también puede ser conveniente una mezcla de diferentes componentes fundamentales. Adicionalmente, los radicales de las fórmulas generales (I) o (II), independientemente uno del otro, pueden cada uno tener la misma longitud de cadena, a y b cada uno se representan por un número. Como una regla, sin embargo, será conveniente si las mezclas que tienen diferentes longitudes de cadena se presentan en cada caso de tal manera que los radicales de las unidades estructurales en el policondensado tienen diferentes valores numéricos para a e independientemente para b.

35 Con frecuencia, el policondensado fosfatado (B) tiene un peso molecular promedio ponderado de 5.000 g/mol a 200.000 g/mol, preferiblemente 10.000 a 100.000 g/mol y particularmente preferiblemente 15.000 a 55.000 g/mol.

El policondensado fosfatado también puede estar presente en forma de sus sales, como por ejemplo la sal de sodio, potasio, amonio orgánico, amonio y/o sal de calcio, preferiblemente como la sal de sodio y/o calcio.

Normalmente la relación molar de las unidades estructurales (I):(II) es 1:10 a 10:1, preferiblemente 1:8 a 1:1. Es ventajoso tener una proporción relativamente alta de unidades estructurales (II) en el policondensado debido a que una carga negativa relativamente alta de los polímeros tiene una buena influencia en la estabilidad de las suspensiones.

- 5 Preferiblemente el policondensado contiene una unidad estructural (III) adicional que se representa por la siguiente fórmula



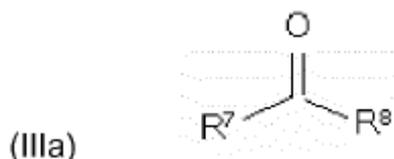
en la que

- 10 Y, independientemente uno del otro, son idénticos o diferentes y se representan por (I), (II), o constituyentes adicionales del policondensado en la que

R<sup>5</sup> son idénticos o diferentes y se representan por H, CH<sub>3</sub>, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos de C, preferiblemente H en la que

R<sup>6</sup> son idénticos o diferentes y se representan por H, CH<sub>3</sub>, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos de C, preferiblemente H.

- 15 Los policondensados normalmente se preparan por un procedimiento en el que (I) por lo menos una unidad estructural que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva una cadena lateral de poliéter (por ejemplo éter de poli(etilenglicol)monofenilo) y (II) por lo menos una unidad estructural que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo éster de ácido fosfórico de fenoxietanol) se hacen reaccionar con (IIIa) un monómero que tiene un grupo ceto. Preferiblemente el monómero que tiene un grupo ceto se representa por la fórmula general (IIIa),
- 20



en la que

- 25 R<sup>7</sup> son idénticos o diferentes y se representan por H, CH<sub>3</sub>, COOH y/o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos de C, preferiblemente H, en la que

- 30 R<sup>8</sup> son idénticos o diferentes y se representan por H, CH<sub>3</sub>, COOH y/o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos de C, preferiblemente H. Preferiblemente el monómero que tiene un grupo ceto se selecciona del grupo de cetonas, preferiblemente es un aldehído, aún más preferiblemente formaldehído. Ejemplos para compuestos químicos de acuerdo con la estructura general (IIIa) son formaldehído, acetaldehído, acetona, ácido glioxílico y/o benzaldehído. Es preferible el formaldehído.

Preferiblemente R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> en la unidad estructural (III), independientemente uno del otro, son idénticos o diferentes y se representan por H, COOH y/o metilo. Aún más preferiblemente H.

Preferiblemente la relación molar de las unidades estructurales [(I) + (II)]: (III) es 1:0,8 a 3 en el policondensado.

- 35 Preferiblemente la policondensación se lleva a cabo en la presencia de un catalizador de ácido, este catalizador preferiblemente es ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido para-toluenosulfónico o mezclas de los mismos. La policondensación y la fosfatación ventajosamente se llevan a cabo a una temperatura entre 20 y 150°C y una presión entre 1 y 10 bar. En particular, un intervalo de temperatura entre 80 y 130°C ha probado ser conveniente. La duración de la reacción puede estar entre 0,1 y 24 horas, dependiendo de la temperatura, la naturaleza química de los monómeros utilizados y el grado deseado de entrecruzamiento.

- 40 El entrecruzamiento puede preferiblemente ocurrir si los monómeros monosustituídos de la unidad estructural I y/o II se utilizan debido a que la reacción de condensación puede ocurrir en las dos posiciones orto y la posición para. Una vez que se ha logrado el grado deseado de policondensación, que también se puede determinar, por ejemplo, mediante medición de la viscosidad de la mezcla de reacción, se enfría la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción se puede someter a un tratamiento térmico después de tratamiento a un pH entre 8 y 13 y una temperatura entre 60 y 130°C después del final de la reacción de fosfatación y condensación. Como resultado del tratamiento térmico después de tratamiento, que ventajosamente dura entre 5 minutos y 5 horas, es posible sustancialmente reducir el contenido del aldehído, en particular el contenido de formaldehído, en la solución de reacción. Alternativamente la mezcla de reacción se puede someter a un tratamiento por vacío u otros métodos conocidos en la técnica anterior para reducir el contenido de (form)aldehído.

Con el fin de obtener una mejor vida útil y mejores propiedades del producto, es ventajoso tratar las soluciones de reacción con compuestos básicos. Por lo tanto se debe considerar que se prefiere hacer reaccionar la mezcla de reacción después del final de la reacción con un compuesto de sodio, potasio, amonio o calcio básico. El hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio o hidróxido de calcio ha probado ser de manera particular conveniente aquí, que se considera preferido para neutralizar la mezcla de reacción. Sin embargo, también otras sales de metal alcalino y metal alcalinotérreo y sales de amina orgánica son adecuadas como sales de los policondensados fosfatados.

Las sales de los policondensados fosfatados mezcladas también se pueden preparar mediante reacción de los policondensados con por lo menos dos compuestos básicos.

El catalizador utilizado también se puede separar completamente. Esto se puede hacer convenientemente a través de la sal formada durante la neutralización. Si se utiliza ácido sulfúrico como un catalizador y la solución de reacción se trata con hidróxido de calcio, el sulfato de calcio formado se puede separar completamente, por ejemplo, en una manera sencilla mediante filtración.

Adicionalmente, al ajustar el pH de la solución de reacción a 1,0 a 4,0, en particular 1,5 a 2,0, el policondensado fosfatado se puede separar de la solución de sal acuosa mediante separación de fase y se puede aislar. El policondensado fosfatado luego se puede tomar en la cantidad deseada de agua. Sin embargo, otros métodos conocidos por el experto en la técnica, tales como diálisis, ultrafiltración o uso de un intercambiador iónico, también son adecuados para separar completamente el catalizador.

(C) Los lignosulfonatos son un subproducto de la producción de celulosa para la producción de papel. Los lignosulfonatos son bien conocidos como plastificantes (reductores de agua) para productos de cemento tipo hormigón y mortero. Normalmente estos productos son un subproducto de la producción de celulosa y se elaboran de residuos de pulpa de madera. En este procedimiento la lignina se hace soluble en agua mediante un procedimiento de sulfonación y de esta manera se separa de la celulosa soluble en agua mucho menos buena. Los lignosulfonatos normalmente se presentan en su forma de sal como sales de sodio y/o sales de calcio o también como sales de magnesio. Los productos se ofrecen en el mercado especialmente de la compañía Norwegian (Borregaard LignoTech), por ejemplo bajo el nombre de producto Borresperse.

(D) Los condensados de formaldehído de sulfonato de  $\beta$ -naftaleno (BNS), también conocidos como sulfonatos de naftaleno-formaldehído ("NFS") dispersan las partículas de cemento por una repulsión electrostática que resulta de los procedimientos de adsorción. Usualmente, dichos condensados adecuados como plastificantes o dispersantes se preparan mediante la reacción de ácidos sulfónicos aromáticos, preferiblemente ácido naftaleno sulfónico con formaldehído a presión ambiente y a temperaturas hasta 100°C. La relación entre formaldehído y el componente de naftaleno sulfonato es usualmente desde 0,7 hasta 3,5, preferiblemente desde 0,8 hasta 1. La preparación y uso de BNS como un plastificante para composiciones de cemento se conocen en el estado de técnica y se divulga por ejemplo en los documentos US-A-4725665 y US-A-3686133.

Preferiblemente también los plastificantes (B), (C) y (D) cumplen los requerimientos del estándar industrial EN 934-2 (Febrero 2002). Es posible utilizar una mezcla de plastificantes (A), (B), (C) y (D) o cada plastificante solo o cualquier combinación.

En principio, el acelerador contiene un componente orgánico y uno inorgánico. El componente inorgánico se puede considerar como hidrato de silicato de calcio finamente disperso, modificado, que puede contener iones extraños, tales como magnesio y aluminio. El hidrato de silicato de calcio se prepara en presencia del plastificante (A), (B), (C) y/o (D) (componente orgánico). Es preferible el plastificante (A) con una estructura de polímero peine, preferiblemente obtenido mediante un procedimiento de polimerización radical. El procedimiento de acuerdo con esta invención se caracteriza porque la reacción del compuesto de calcio soluble en agua con el compuesto de silicato soluble en agua además de la presencia de plastificante (A), (B), (C) y/o (D) se lleva a cabo en presencia de apatita y que la relación molar de calcio a fósforo en el acelerador de endurecimiento es desde 25/1 hasta 400/1, preferiblemente desde 50/1 hasta 400/1, más preferiblemente desde 80/1 hasta 400/1. Usualmente, se obtiene una suspensión que contienen el hidrato de silicato de calcio en forma finamente dispersa, cuya suspensión efectivamente acelera el procedimiento de endurecimiento de los aglutinantes hidráulicos.

El componente inorgánico se puede describir en la mayoría de los casos con respecto a su composición por la siguiente fórmula empírica:

a CaO, SiO<sub>2</sub>, b Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c H<sub>2</sub>O, d Z<sub>2</sub>O, e WO

Z es un metal alcalino

W es un metal alcalinotérreo, preferiblemente W es un metal alcalinotérreo, que es diferente de calcio,

$0,1 \leq a \leq 2$	preferiblemente	$0,66 \leq a \leq 1,8$
$0 \leq b \leq 1$	preferiblemente	$0 \leq b \leq 0,1$
$1 \leq c \leq 6$	preferiblemente	$1 \leq c \leq 6,0$
$0 \leq d \leq 1$	preferiblemente	$0 \leq d \leq 0,4$
$0 \leq e \leq 2$	preferiblemente	$0 \leq e \leq 0,1$

- 5 En una realización preferida, la solución acuosa también contiene, adicionalmente iones de silicato y calcio, iones disueltos adicionales que se proporcionan preferiblemente en la forma de sales de aluminio disueltas y/o sales de magnesio disueltas. Como sales de aluminio preferiblemente se pueden utilizar halógenos de aluminio, nitrato de aluminio, hidróxido de aluminio y/o sulfato de aluminio. Más preferible dentro del grupo de halógenos de aluminio es cloruro de aluminio. Las sales de magnesio preferiblemente pueden ser nitrato de magnesio, cloruro de magnesio y/o sulfato de magnesio.
- 10 La ventaja de las sales de aluminio y sales de magnesio es que los defectos en el hidrato de silicato de calcio se pueden crear por medio de la introducción de iones diferentes para calcio y silicio. Esto lleva a un efecto de aceleración de endurecimiento mejorado. Preferiblemente la relación molar de aluminio y/o magnesio a calcio y silicio es pequeña. Mas preferiblemente las relaciones molares se seleccionan en tal forma que en la fórmula empírica previa los intervalos preferibles para a, b y e se cumplen ( $0,66 \leq a \leq 1,8$ ;  $0 \leq b \leq 0,1$ ;  $0 \leq e \leq 0,1$ ).
- 15 Normalmente el hidrato de silicato de calcio en la composición, preferiblemente suspensión aceleradora de endurecimiento acuosa, es fosfagita, hillebrandita, xonotlita, nekoita, clinotobermorita, 9Å-tobermorita (riversiderita), 11Å-tobermorita, 14 Å-tobermorita (plombierita), jennita, metajennita, condrodita de calcio, afwillita,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, delaita, jafeita, rosenhahnita, quilalaita y/o suolunita.
- 20 Mas preferiblemente el hidrato de silicato de calcio en la composición, preferiblemente suspensión aceleradora de endurecimiento acuosa, es xonotlita, 9Å-tobermorita (riversiderita), 11Å-tobermorita, 14 Å-tobermorita (plombierita), jennita, metajennita, afwillita y/o jafeita.
- En una realización preferida de la invención la relación molar de calcio a silicio en el hidrato de silicato de calcio en la composición, preferiblemente suspensión aceleradora de endurecimiento acuosa, es desde 0,6 hasta 2, preferiblemente 0,8 a 1,8, aún más preferiblemente 1,0 a 1,5.
- 25 En una realización preferida adicional de la invención la relación molar de calcio a agua en el hidrato de silicato de calcio es desde 0,6 hasta 6, preferiblemente 0,6 a 4.
- Se ha encontrado que la presencia de apatita durante el procedimiento de preparación de la composición aceleradora de endurecimiento es ventajosa con respecto a la actividad como un acelerador de endurecimiento de la suspensión de hidrato de silicato de calcio. La relación de calcio a fósforo (fósforo en la forma de apatita) es preferiblemente desde 25/1 a 400/1. También se ha encontrado que muy pocas cantidades de apatita en una forma eficiente pueden mejorar la eficiencia del acelerador de endurecimiento.
- 30 Preferiblemente la apatita está presente en la forma de acuerdo con la siguiente fórmula general Ca<sub>5</sub>[X(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], en la que X es OH, F, Cl y/o Br, preferiblemente X es OH. Es posible que en la fórmula general mencionada anteriormente los iones de calcio se reemplacen parcialmente por iones de metales alcalinos, especialmente iones de sodio, o iones de estroncio. Los iones de fosfato se pueden reemplazar parcialmente por iones de sulfato. Dicho reemplazo de iones de calcio o fosfato preferiblemente es menor de 10% mol del contenido de ión de calcio total, respectivamente del contenido de iones de fosfato. Los reemplazos de iones siguen la regla general de que la carga resultante de la apatita en la fórmula general es neutra.
- 35 Se supone que la presencia de apatita durante la formación de hidrato de silicato de calcio promueve la producción de partículas particularmente pequeñas de hidrato de silicato de calcio, que son especialmente eficientes como un acelerador de endurecimiento.
- 40 Preferiblemente la composición aceleradora de endurecimiento se puede obtener mediante uno de los procedimientos de esta invención, preferiblemente la suspensión aceleradora de endurecimiento acuosa, tiene un diámetro de partícula más pequeño de 500 nm, preferiblemente más pequeño de 300 nm, más preferiblemente más pequeño de 200 nm, el tamaño de partícula del hidrato de silicato de calcio se mide mediante ultracentrifugación analítica.
- 45

Preferiblemente la medición del diámetro de partícula se hace a una temperatura de 25°C por medio de la ultracentrífuga analítica Beckman Modelo Optima XLI de Beckman Coulter GmbH.

De acuerdo con la descripción en H. Cölfen, 'Analytical Ultracentrifugation of Nanoparticles', in Enciclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, (American Scientific Publishers, 2004), pp. 67-88, la distribución de tamaño de partícula se mide por medio de ultracentrifugación analítica como se describe en el siguiente capítulo. Para la medición se utiliza la ultracentrífuga analítica "Beckman Model Optima XLI," de Beckman Coulter GmbH, 47807 Krefeld comercialmente disponible.

Las muestras se diluyen con agua a una concentración adecuada. Esta concentración está normalmente entre 1 y 40 g/l de contenido sólido de la muestra. Preferiblemente se escoge una dilución relativamente alta. La concentración que se va a escoger preferiblemente se adapta de acuerdo con el contenido de las partículas de hidrato de silicato de calcio de la muestra que se va a analizar. El intervalo adecuado puede ser encontrado fácilmente por el experto en la técnica y se determina particularmente por los factores de transparencia de la muestra y la sensibilidad de medición. Normalmente la velocidad de rotación de la ultracentrífuga se selecciona en el intervalo desde 2.000 hasta 20.000 rotaciones por minuto (en los ejemplos de la figura 2, la velocidad de rotación fue 10.000 rotaciones por minuto). La velocidad de rotación se puede escoger de acuerdo con las necesidades de la muestra específica, preferiblemente se escogerá una velocidad mayor de la ultracentrífuga cuando se involucran las partículas relativamente pequeñas y viceversa. La tasa de sedimentación  $s$  de las partículas de hidrato de silicato de calcio se mide con ópticas de interferencia a 25°C y se extrae de los datos de interferencia por un software de evaluación adecuado, por ejemplo Sedfit (<http://www.analyticalultracentrifugation.com/default.htm>).

De acuerdo con la Ecuación Stokes-Einstein

$$d = \sqrt{\frac{18\eta s}{\Delta\rho}}$$

el diámetro de las partículas  $d$  se puede calcular con la tasa de sedimentación medida  $s$ .

$\eta$  es la viscosidad dinámica del medio y se midió a 25°C con un viscosímetro Brookfield LVDV-I a una velocidad de rotación de 5 revoluciones por minuto con el número de husillo 1.  $s$  es la tasa de sedimentación de las partículas.

$\Delta\rho$  es la diferencia de densidad a 25°C entre las partículas de hidrato de silicato de calcio y el medio. La densidad de las partículas de hidrato de silicato de calcio se estima que es 2,1 g/cm<sup>3</sup> de acuerdo con una comparación con datos de literatura. La densidad del medio se estima es que 1 g/cm<sup>3</sup> (para una solución acuosa diluida). La influencia de  $\Delta\rho$  sobre los valores absolutos del diámetro de partícula  $d$  se supone que son pequeños y por lo tanto también es pequeña la influencia de la estimación de  $\Delta\rho$ .

Preferiblemente el procedimiento se caracteriza porque la solución acuosa que contiene el plastificante o los plastificantes adecuados para aglutinantes hidráulicos contiene la apatita. La formación de silicato de calcio se tiene que hacer en la presencia del plastificante (A), (B), (C) y/o (D). Se ha encontrado que es ventajoso tener la apatita en la solución acuosa que contiene el plastificante (A), (B), (C) y/o (D). Por ejemplo es posible agregar la solución del compuesto de calcio soluble en agua y el compuesto de silicato soluble en agua a la solución acuosa que contiene el plastificante (A), (B), (C) y/o (D) y la apatita. De esta manera se forma el hidrato de silicato de calcio en la presencia de apatita y el plastificante (A), (B), (C) y/o (D).

Es preferible un procedimiento caracterizado porque la apatita es hidroxilapatita o comprende hidroxilapatita. En este caso X es en la fórmula general de apatita OH.

Preferiblemente la apatita es una halogenapatita o comprende una halogenapatita. En este caso X es en la fórmula general de apatita F, Cl y/o Br.

Es preferible un procedimiento, caracterizado porque la composición aceleradora de endurecimiento contiene hidrato de silicato de calcio y apatita. Durante el procedimiento de acuerdo con esta invención se forma hidrato de silicato de calcio. La apatita se puede agregar en diferentes puntos del tiempo de la formación del hidrato de silicato de calcio, aún más preferiblemente en la etapa inicial.

El procedimiento preferiblemente se caracteriza porque la relación molar de silicio a fósforo en la composición aceleradora de endurecimiento es mayor de 10/1, preferiblemente desde 50/1 hasta 400/1, más preferiblemente desde 80/1 hasta 300/1. Se puede obtener un buen efecto de aceleración.

Es preferible un procedimiento, caracterizado porque la apatita se produce en una reacción in-situ entre iones de fosfato y la sal de calcio soluble en agua, preferiblemente durante la reacción del compuesto de calcio soluble en agua, preferiblemente sal de calcio, con el compuesto de silicato soluble en agua. Se sabe que las sales de calcio, que se utilizan en esta invención para la formación de hidrato de silicato de calcio, reaccionan fácilmente con iones

de fosfato a apatita. También es posible agregar los iones de fosfato en la forma de por ejemplo ácido fosfórico, dihidrógeno fosfato o hidrógeno fosfato, cuando dichos reactivos bajo las condiciones de reacción preferiblemente alcalinas se establecerán libres de iones de fosfato. De acuerdo con lo anterior es posible producir la apatita al agregar iones de fosfato a la mezcla de reacción, preferiblemente durante la etapa inicial de la formación de hidrato de silicato de calcio. Una adición después de que ha reaccionado todo el hidrato de silicato de calcio no mejora considerablemente el efecto de aceleración de endurecimiento. Se supone que la apatita tiene influencia sobre la formación de hidrato de silicato de calcio, especialmente se reduce el tamaño de partícula de hidrato de silicato de calcio si está presente la apatita. La apatita primero de puede formar como una clase de presemilla para la formación de hidrato de silicato de calcio.

5 Es preferible un procedimiento, caracterizado porque la apatita se produce durante la reacción del compuesto de calcio soluble en agua, preferiblemente sal de calcio, con el compuesto de silicato soluble en agua y caracterizado porque la apatita se produce en la fase de reacción inicial antes que haya reaccionado el 10% en peso del compuesto de calcio soluble en agua, preferiblemente sal de calcio, y el 10% en peso del compuesto de silicato soluble en agua. En este contexto el término fase de reacción inicial significa la reacción entre el compuesto de calcio soluble en agua y el compuesto de silicato soluble en agua. Preferiblemente la apatita se produce en la reacción in-situ antes de que se haya agregado 10% en peso del compuesto de calcio soluble en agua, preferiblemente sal de calcio y 10% en peso del compuesto de silicato soluble en agua a la mezcla de reacción.

Es preferible un procedimiento, caracterizado porque la apatita se agrega a la solución acuosa que contiene un plastificante adecuado para aglutinantes hidráulicos, seleccionado del grupo de (A) polímeros peine, (B) policondensados que contienen (I) por lo menos una unidad estructural que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva una cadena lateral de poliéter y (II) por lo menos una unidad estructural que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico, (C) lignosulfonatos y/o (D) condensados de formaldehído de sulfonato de  $\beta$ -naftaleno (BNS) antes que haya reaccionado el 10% en peso del compuesto de calcio soluble en agua, preferiblemente sal de calcio, y el 10% en peso del compuesto de silicato soluble en agua. Preferiblemente la apatita es apatita fabricada previamente, que significa que en una reacción separada se produce la apatita, si es el caso se aísla y luego se agrega a la solución acuosa que contiene el plastificante (A), (B), (C) y/o (D). Más preferiblemente la apatita fabricada previamente se produce en la presencia de un plastificante (A), (B), (C) y/o (D).

Más preferiblemente la apatita se agrega antes de que haya iniciado la reacción de un compuesto de calcio soluble en agua, preferiblemente sal de calcio, con un compuesto de silicato soluble en agua. De esta manera la apatita está disponible con el fin de promover la formación de hidrato de silicato de calcio especialmente eficiente.

Existen diferentes formas de producir el hidrato de silicato de calcio de esta invención. Es preferible que la apatita esté contenida en la solución acuosa que contiene el plastificante (A), (B), (C) y/o (D). La apatita también puede estar contenida en por ejemplo una solución acuosa del compuesto de calcio o en una solución acuosa del compuesto de silicato. La presencia de apatita en por lo menos una de las soluciones de a) plastificante (A), (B), (C) y/o (D), b) en la solución del compuesto de calcio soluble en agua o c) en la solución del compuesto de silicato soluble en agua asegura que la reacción de compuesto de calcio soluble en agua con el compuesto de silicato soluble en agua (formación del hidrato de silicato de calcio) se lleva a cabo en la presencia de apatita. Es importante que dicha formación del hidrato de silicato de calcio se haga en la presencia de apatita y el plastificante (A), (B), (C) y/o (D).

Con el fin de producir el hidrato de silicato de calcio en la presencia del plastificante (A), (B), (C) y/o (D) son posibles los siguientes métodos.

En una realización preferida de la invención, en una primera etapa, el compuesto de calcio soluble en agua se mezcla con la solución acuosa que contiene el plastificante (A), (B), (C) y/o (D), de tal manera que se obtiene una mezcla preferiblemente presente como una solución, en la que se agrega el compuesto de silicato soluble en agua en una segunda etapa posterior. El compuesto de silicato soluble en agua de la segunda etapa también puede contener el plastificante (A), (B), (C) y/o (D). La apatita preferiblemente puede estar contenida en la solución acuosa que contiene el plastificante (A), (B), (C) y/o (D).

La solución acuosa también puede contener uno o más solventes adicionales (por ejemplo alcoholes como etanol y/o isopropanol) además de agua. Preferiblemente la proporción en peso del solvente diferente de agua a la suma de agua y el solvente adicional (por ejemplo alcohol) es hasta 20% en peso, más preferiblemente menos de 10% en peso y aún más preferiblemente menos de 5% en peso. Sin embargo son aún más preferibles sistemas acuosos sin ningún solvente.

No se limita especialmente el intervalo de temperatura en el que se lleva a cabo el procedimiento. Sin embargo se imponen ciertos límites por el estado físico del sistema. Es preferible trabajar en el intervalo de 0 a 100°C más preferible 5 a 80°C y aún más preferible 15 a 35°C. Se pueden alcanzar temperaturas altas especialmente cuando se aplica un procedimiento de molido. Es preferible no exceder 80°C. También el procedimiento se puede llevar a cabo a diferentes presiones, preferiblemente en un intervalo de 1 hasta 5 bares.

El valor de pH depende de la cantidad de reactivos (compuesto de calcio solubles en agua y silicato soluble en agua) y de la solubilidad del hidrato de silicato de calcio precipitado. Es preferible que el valor de pH sea mayor de 8 al final de la síntesis, preferiblemente en un intervalo entre 8 y 13,5.

5 En una realización preferida adicional, la solución acuosa que contiene el plastificante (A), (B), (C) y/o (D) adicionalmente tiene el compuesto de calcio soluble en agua y el compuesto de silicato soluble en agua como componentes disueltos en el mismo. Esto significa que la reacción del compuesto de calcio soluble en agua y el compuesto de silicato soluble en agua con el fin de precipitar hidrato de silicato de calcio ocurre en la presencia de una solución acuosa que contiene el plastificante (A), (B), (C) y/o (D). La apatita preferiblemente puede estar contenida en la solución acuosa que contiene el plastificante (A), (B), (C) y/o (D).

10 Una realización preferida adicional se caracteriza porque una solución de un compuesto de calcio soluble en agua y una solución de un compuesto de silicato soluble en agua se agregan preferiblemente de forma separada a la solución acuosa que contiene el plastificante (A), (B), (C) y/o (D). La apatita preferiblemente puede estar contenida en la solución acuosa que contiene el plastificante (A), (B), (C) y/o (D). Para ilustrar cómo se puede llevar a cabo este aspecto de la invención, por ejemplo se pueden preparar tres soluciones en forma separada (solución (I) de un compuesto de calcio soluble en agua, solución (II) de un compuesto de silicato soluble en agua y una solución (III) de plastificante (A), (B), (C) y/o (D). Las soluciones (I) y (II) preferiblemente se agregan de forma separada y simultánea a la solución (III). La ventaja de este método de preparación es, además de su buena viabilidad, que se pueden obtener tamaños de partícula relativamente pequeños.

20 En una realización preferida adicional de la invención la realización permanente anterior se puede modificar de tal manera que la solución de un compuesto de calcio soluble en agua y/o la solución de un compuesto de silicato soluble en agua contengan el plastificante (A), (B), (C) y/o (D). En este caso el método se lleva a cabo en principio en la misma forma como se describió en la realización previa, pero la solución (I) y/o solución (II) preferiblemente también contienen el plastificante (A), (B), (C) y/o (D). En este caso el experto en la técnica entenderá que el plastificante (A), (B), (C) y/o (D) se distribuye o distribuyen a por lo menos dos o tres soluciones. Es ventajoso que 1 a 50% a 50%, preferiblemente 10 a 25% del plastificante total (A), (B), (C) y/o (D) estén contenidos en la solución de compuesto de calcio (por ejemplo solución (I)) y/o solución de compuesto de silicato (por ejemplo solución (II)). Este método de preparación tiene la ventaja de que el plastificante (A), (B), (C) y/o (D) también está presente en la solución del compuesto de calcio soluble en agua y/o la solución del compuesto de silicato soluble en agua.

30 En una realización preferida adicional de la invención se puede modificar la realización previa en la que la solución acuosa que contiene el plastificante (A), (B), (C) y/o (D) contiene un compuesto de calcio soluble en agua o un compuesto de silicato soluble en agua.

35 En este caso el método se lleva a cabo en principio en la misma forma como se describió en la realización permanente anterior pero solución (III) contendría un compuesto de calcio soluble en agua o un compuesto de silicato soluble en agua. En este caso el experto en la técnica entenderá que el compuesto de calcio soluble en agua o el compuesto de silicato soluble en agua se distribuye a por lo menos dos soluciones.

Preferiblemente la composición aceleradora de endurecimiento se dosifica a 0,01 a 10% en peso, aún más preferiblemente a 0,1 a 2% en peso del contenido de sólidos con respecto al aglutinante hidráulico, preferiblemente cemento. El contenido de sólidos se determina en un horno a 60°C hasta que se alcanza un peso constante de la muestra.

40 A menudo, el compuesto de calcio soluble en agua está presente como cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, bicarbonato de calcio, bromuro de calcio, carbonato de calcio, citrato de calcio, clorato de calcio, fluoruro de calcio, gluconato de calcio, hidróxido de calcio, hipoclorito de calcio, yodato de calcio, yoduro de calcio, lactato de calcio, nitrato de calcio, oxalato de calcio, propionato de calcio, silicato de calcio, estearato de calcio, sulfato de calcio, hemihidrato de sulfato de calcio, dihidrato de sulfato de calcio, sulfuro de calcio, tartrato de calcio aluminato de calcio, silicato de tricalcio y/o silicato de dicalcio. Preferiblemente el compuesto de calcio soluble en agua no es un silicato de calcio. Los silicatos silicato de calcio, silicato de dicalcio y/o silicato de tricalcio son los menos preferidos debido a la baja solubilidad (especialmente en el caso de silicato de calcio) y por razones económicas (precio) (especialmente en el caso de silicato de dicalcio y silicato de tricalcio).

50 El compuesto de calcio soluble en agua preferiblemente está presente como citrato de calcio, tartrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio y/o sulfato de calcio. La ventaja de estos compuestos de calcio es su no corrosividad. El citrato de calcio y/o tartrato de calcio preferiblemente se utilizan en combinación con otras fuentes de calcio debido al posible efecto retardante de estos aniones cuando se utilizan en altas concentraciones.

Preferiblemente el compuesto de calcio está presente como cloruro de calcio y/o nitrato de calcio. La ventaja de estos compuestos de calcio es su buena solubilidad en agua, bajo precio y buena disponibilidad.

55 A menudo, el compuesto de silicato soluble en agua está presente como silicato de sodio, silicato de potasio, silicato de sodio, silicato de aluminio, silicato de tricalcio, silicato de dicalcio, silicato de calcio, ácido silícico, metasilicato de sodio y/o metasilicato de potasio.

El compuesto de silicato soluble en agua preferiblemente está presente como metasilicato de sodio, metasilicato de potasio y/o silicato de sodio. La ventaja de estos compuestos de silicato es su extremadamente buena solubilidad en agua.

5 Preferiblemente se utilizan especies de diferentes tipos como el compuesto de silicato soluble en agua y como el compuesto de calcio soluble en agua.

Es preferible un procedimiento caracterizado porque el plastificante adecuado para aglutinantes hidráulicos se selecciona del grupo de (A) polímeros peine y está presente como un copolímero que contiene, sobre la cadena principal, cadenas laterales que tienen funciones de éter y funciones de ácido.

10 Es preferible un procedimiento, caracterizado porque el plastificante adecuado para aglutinantes hidráulicos se selecciona del grupo de (A) polímeros peine y se produce mediante polimerización de radical libre en la presencia de monómero de ácido, preferiblemente monómero de ácido carboxílico y macromonómero de poliéter, de tal manera que en conjunto por lo menos 45% mol, preferiblemente por lo menos 80% mol, de todas las unidades estructurales del copolímero se producen mediante incorporación del monómero de ácido, preferiblemente monómero de ácido carboxílico y macromonómero de poliéter en la forma de unidades polimerizadas.

15 Se debe entender que monómero de ácido significa monómeros que son capaces de copolimerización de radical libre, que tienen por lo menos un enlace doble de carbono, contienen por lo menos una función de ácido, preferiblemente una función de ácido carboxílico y/o una de éster de ácido fosfórico, y reacciona como un ácido en un medio acuoso. Adicionalmente, también se entiende que el monómero de ácido significa que los monómeros que son capaces de copolimerización de radical libre, que tienen por lo menos un enlace doble de carbono, forman por lo menos una función de ácido, preferiblemente una función de ácido carboxílico, en un medio acuoso como resultado de una reacción de hidrólisis y reacciona como un ácido en un medio acuoso (ejemplo: esteres hidrolizables o anhídrido maleico de ácido (met)acrílico). El monómero de ácido también se puede utilizar en su forma como sal neutralizada parcialmente o completamente (por ejemplo en la forma de una sal de metal alcalino(térreo), una sal de amonio (orgánica) o sal de alcanolamonio).

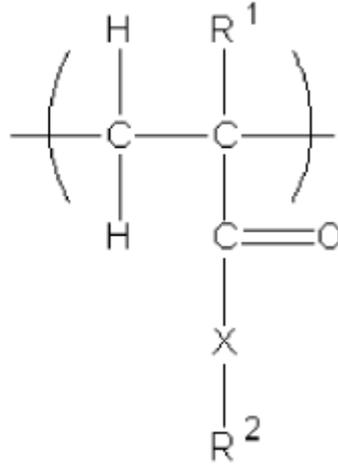
25 En el contexto de la presente invención, los macromonómeros de poliéter son compuestos que son capaces de copolimerización de radical libre, tienen por lo menos un enlace de carbono doble, y tienen por lo menos dos átomos de oxígeno en el éter, con la condición de que las unidades estructurales de macromonómero de poliéter presentes en el copolímero tengan cadenas laterales que contengan por lo menos dos átomos de oxígeno en el éter, preferiblemente por lo menos 4 átomos de oxígeno en el éter, más preferiblemente por lo menos 8 átomos de oxígeno en el éter, aún más preferiblemente por lo menos 15 átomos de oxígeno en el éter.

30 Las unidades estructurales, que no constituyen un monómero de ácido o un macromonómero de poliéter pueden ser por ejemplo estireno y derivados de estireno (por ejemplo derivados sustituidos con metilo), acetato de vinilo, vinil pirrolidona, butadieno, propionato de vinilo, hidrocarburos insaturados como por ejemplo etileno, propileno y/o (iso)butileno. Este listado es una enumeración no exhaustiva. Son preferibles los monómeros con no más de un enlace de carbono doble

35 En una realización preferida de la invención el plastificante adecuado para aglutinantes hidráulicos se selecciona del grupo de (A) polímeros peine y es un copolímero de estireno y un semiéster de ácido maleico con un polialquilenglicol monofuncional. Preferiblemente se puede producir dicho copolímero mediante polimerización de radical libre de los monómeros de estireno y anhídrido maleico (o ácido maleico) en una primera etapa. En la segunda etapa los polialquilenglicoles, preferiblemente polialquilenglicoles de alquilo (preferiblemente polietilenglicoles de alquilo, aún más preferiblemente polietilenglicol de metilo) se hacen reaccionar con el copolímero de estireno y anhídrido maleico con el fin de alcanzar una esterificación de los grupos de ácido. El estireno se puede reemplazar completa o parcialmente por derivados de estireno, por ejemplo derivados sustituidos con metilo. Los copolímeros de esta realización preferida se describen en el documento US 5,158,996, cuya divulgación se incorpora en la presente solicitud de patente.

40 Con frecuencia, una unidad estructural se produce en el copolímero mediante incorporación del monómero de ácido en la forma unidades polimerizadas, cuya unidad estructural está de acuerdo con las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id)

(Ia)



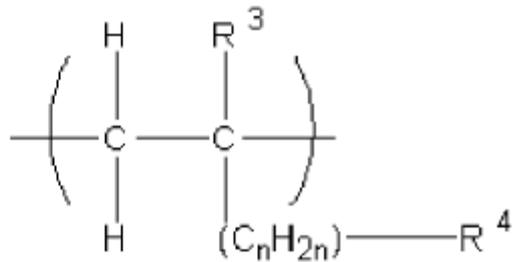
en la que

5 R<sup>1</sup> es H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado, CH<sub>2</sub>COOH o CH<sub>2</sub>CO-X-R<sup>3</sup>, X es NH-(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) o O-(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) n es 1, 2, 3 o 4 o es un enlace químico, en el que el átomo de nitrógeno, respectivamente el átomo de oxígeno se une al grupo CO;

R<sup>2</sup> es OM, PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> u O-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>; con la condición de que X sea un enlace químico si R<sup>2</sup> es OM;

R<sup>3</sup> es PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> u O-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>;

(Ib)



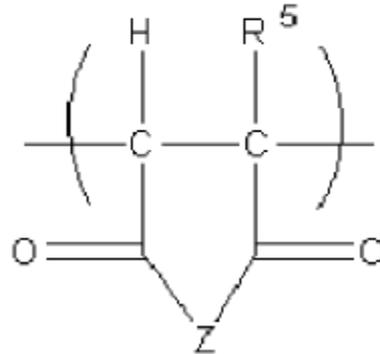
en la que

10 R<sup>3</sup> es H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado;

n es 0, 1, 2, 3 o 4;

R<sup>4</sup> es PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> o O-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>;

(Ic)



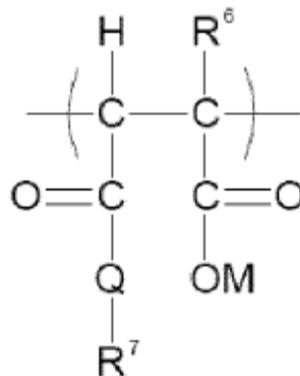
en la que

R<sup>5</sup> es H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado;

Z es O o NR<sup>7</sup>;

- 5 R<sup>7</sup> es H, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-OH, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> o (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-O PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, y n es 1,2,3 o 4;

(Id)



en la que

R<sup>6</sup> es H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado;

- 10 Q es NR<sup>7</sup> u O;

R<sup>7</sup> es H, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-OH, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> o (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>,

n es 1,2,3 o 4; y

en la que cada M es independientemente uno de otro H o un equivalente de catión.

- 15 El equivalente de catión del parámetro M no se limita especialmente. El término equivalente de catión significa que el catión respectivo en la fórmula se divide por el número de la carga del catión. Por ejemplo en el caso de cationes de metal alcalinos, cationes de (alquil)amonio y cationes de alcanolamonio se divide por uno, en el caso de cationes con dos cargas (por ejemplo cationes alcalinotérreos) se divide por 2 lo que resulta en b ½ de alcalinación térrica, en el caso de cationes cargados triples (por ejemplo Al<sup>3+</sup>) resultará en 1/3 de Al<sup>3+</sup>.

- 20 M es preferiblemente el mismo o diferente y es independientemente uno de otro cationes de metal alcalino, cationes de (alquil)amonio, cationes de alcanolamonio y/o cationes de metales alcalinotérreos de ½.



A es  $C_xH_{2x}$  con x siendo 2, 3, 4 o 5 o  $CH_2CH(C_6H_5)$ ;

n es 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

L es  $C_xH_{2x}$  con x siendo 2, 3, 4 o 5 o  $CH_2CH(C_6H_5)$ ;

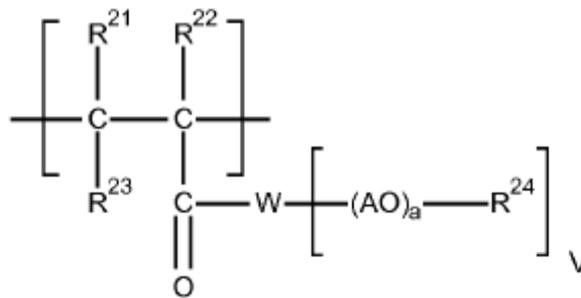
a es un entero desde 2 hasta 350;

5 d es un entero desde 1 hasta 350;

$R^{19}$  es H o un grupo alquilo  $C_1-C_4$  ramificado o no ramificado;

$R^{20}$  es H o un grupo alquilo  $C_1-C_4$  no ramificado;

(IIc)



en la que

10  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  y  $R^{23}$  son en cada caso idénticos o diferentes e, independientemente uno del otro, se representan por H o un grupo alquilo  $C_1-C_4$  ramificado o no ramificado;

W es O,  $NR^{25}$ , N,

V es 1 si W es O o  $NR^{25}$ ; V es 2 si W es N;

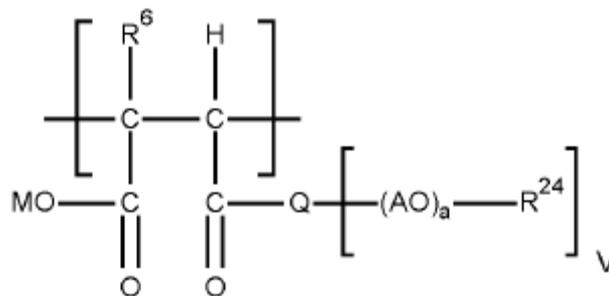
A es  $C_xH_{2x}$  en la que x = 2, 3, 4 o 5 o  $CH_2CH(C_6H_5)$ ;

15 a es un entero desde 2 hasta 350;

$R^{24}$  es H o un grupo alquilo  $C_1-C_4$  ramificado o no ramificado, preferiblemente un grupo alquilo  $C_1-C_4$ ;

y  $R^{25}$  es H o un grupo alquilo  $C_1-C_4$  ramificado o no ramificado, preferiblemente un grupo alquilo  $C_1-C_4$ ;

(IIId)



en la que

20  $R^6$  es H o un grupo alquilo  $C_1-C_4$  ramificado o no ramificado;

Q es  $NR^{10}$ , N u O;

V es 1 si Q es O o NR<sup>10</sup>; V es 2 si Q es N;

R<sup>10</sup> es H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado;

A es C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub> en la que x = 2, 3, 4 o 5 o CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); y

a es un entero desde 2 hasta 350;

5 R<sup>24</sup> es H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

M es independientemente uno de otro H o un equivalente de catión. El término equivalente de catión tiene el mismo significado como en el texto permanente anterior.

10 El isoprenol alcoxilado y/o éter de hidroxibutil vinilo alcoxilado y/o (met)alil alcohol alcoxilado y/o metilpolialquilenglicol vinilado que tiene preferiblemente en cada caso un número promedio aritmético de 4 a 340 grupos oxialquileno preferiblemente se utiliza como el macromonómero de poliéter. Se utiliza ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, un monoéster de ácido maleico o preferiblemente se utiliza una mezcla de una pluralidad de estos componentes preferiblemente se utiliza como el monómero de ácido.

15 Ejemplos de monómeros que forman las estructuras generales de acuerdo con la fórmula (IIa) que se pueden derivar son viniloxi- alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-polietilenglicol, viniloxi-alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-polietilenglicol-alquiléter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, aliloxi-polietilenglicol, aliloxi-polietilenglicol-alquiléter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, metaliloxi-polietilenglicol, metaliloxi-polietilenglicol-alquiléter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, isopreniloxi-polietilenglicol y/o isopreniloxi-polietilenglicol-alquiléter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

20 Ejemplos de monómeros que forman las estructuras generales de acuerdo con la fórmula (IIc) que se pueden derivar son éster de ácido acrílico de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-polietilenglicol, polietilenglicol éster de ácido acrílico, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-éster de ácido polietilenglicol metacrílico, éster de ácido polietilenglicol metacrílico, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-éster de ácido polietilenglicol acrílico, y/o éster de ácido polietilenglicol acrílico.

25 En una realización de la invención adicional la reacción se lleva a cabo completa o parcialmente en la presencia de una solución acuosa que contiene un polímero potenciador de viscosidad, seleccionado del grupo de derivados de polisacárido y/o (co)polímeros con un peso molecular promedio M<sub>w</sub> mayor de 500.000 g/mol, más preferiblemente mayor de 1.000.000 g/mol, los (co)polímeros que contienen unidades estructurales derivadas (preferiblemente mediante polimerización de radical libre) de derivados de monómero de (met)acrilamida no iónico y/o derivados de monómero de ácido sulfónico. Es posible que el polímero potenciador de viscosidad se agregue al inicio, durante el procedimiento o al final del procedimiento. Por ejemplo se puede agregar a la solución acuosa del polímero peine, al compuesto de calcio y/o al compuesto de silicato. El polímero potenciador de viscosidad también se puede utilizar durante el procedimiento para preparar una composición aceleradora de endurecimiento mediante reacción de un compuesto de calcio, preferiblemente una sal de calcio, aún más preferiblemente una sal de calcio soluble en agua con un componente que contiene dióxido de silicio. Preferiblemente se agrega el polímero potenciador de viscosidad al final de la reacción (al final de la adición de reactivos) para evitar que se desestabilicen cualesquier partículas y mantener la mejor estabilidad. El potenciador de viscosidad tiene una función estabilizadora en la que se puede evitar la segregación (agregación y sedimentación) de por ejemplo hidrato de silicato de calcio). Preferiblemente se utilizan potenciadores de viscosidad en una dosificación desde 0,001 hasta 10% en peso, más preferiblemente 0,001 a 1% en peso con respecto al peso de la suspensión aceleradores de endurecimiento.

40 Como derivado de polisacárido se da preferencia a éteres de celulosa, por ejemplo alquilcelulosas tales como metilcelulosa, etilcelulosa, propilcelulosa y metilcelulosa, hidroxialquilcelulosas tales como hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC) y hidroxietilhidroxipropilcelulosa, alquilhidroxialquilcelulosas tales como metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) y propilhidroxipropilcelulosa. Se da preferencia a los derivados de éter de celulosa metilcelulosa (MC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilcelulosa (HEC) y etilhidroxietilcelulosa (EHEC), y se da particular preferencia a metilhidroxietilcelulosa (MHEC) y metilhidroxipropilcelulosa (MHPC). Los derivados de éter de celulosa mencionados anteriormente, que se pueden obtener en cada caso mediante alquilación o alcoxilación apropiada de celulosa, preferiblemente están presentes como estructuras no iónicas, sin embargo también sería posible utilizar por ejemplo carboximetilcelulosa (CMC). Adicionalmente, también se da preferencia a utilizar derivados de éter de almidón no iónico tales como hidroxipropilalmidón, hidroxietilalmidón y metilhidroxipropilalmidón. Se da preferencia a hidroxipropilalmidón. También son preferibles los polisacáridos producidos microbially tales como goma welan y/o xantanos y polisacáridos de origen natural tales como alginatos, carrageninas y galactomananos. Estos se pueden obtener de productos naturales apropiados mediante procedimientos de extracción, por ejemplo en el caso de alginatos y carrageninas de algas.

50 Se pueden producir (co)polímeros potenciadores de viscosidad con un peso molecular promedio ponderado M<sub>w</sub> mayor de 500.000 g/mol, más preferiblemente mayor de 1.000.000 g/mol (preferiblemente mediante polimerización de radical libre) de derivados de monómero de (met)acrilamida no iónico y/o derivados de monómero de ácido sulfónico. Se pueden seleccionar los respectivos monómeros por ejemplo del grupo de acrilamida, preferiblemente acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N,N-dimetilaminopropilacrilamida, N,N-

5 dimetilaminoetilacrilamida y/o N-tert-butilacrilamida y/o derivados de monómero de ácido sulfónico selecciona del grupo de ácido estireno sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, y/o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico o las sales de los ácidos mencionados. Es preferible que el potenciador de viscosidad contenga más de 50% mol, más preferiblemente más de 70% mol de unidades estructurales derivadas de derivados de monómero de (met)acrilamida no iónico y/o derivados de monómero de ácido sulfónico. Otras unidades estructurales preferiblemente que están contenidas en los copolímeros se pueden derivar de por ejemplo los monómeros ácido (met)acrílico, ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> ramificados o no ramificados, acetato de vinilo y/o propionato de vinilo.

10 En una realización de la invención adicional el polímero potenciador de viscosidad es derivado de polisacárido seleccionado del grupo de metilcelulosa, hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC), metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) y/o (co)polímeros con un peso molecular promedio M<sub>w</sub> mayor de 500.000 g/mol, más preferiblemente mayor de 1.000.000 g/mol, los (co)polímeros que contienen unidades estructurales derivadas (preferiblemente mediante polimerización de radical libre) de derivados de monómero de (met)acrilamida no iónico seleccionados el grupo de acrilamida, preferiblemente acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N,N-dimetilaminopropilacrilamida, N,N-dimetilaminoetilacrilamida y/o N-tert-butilacrilamida y/o derivados de monómero de ácido sulfónico seleccionados del grupo de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, y/o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico o las sales de los ácidos mencionados.

Dentro el grupo de derivados de monómero de (met)acrilamida no iónico se da preferencia a metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y/o metacrilamida, y se da particular preferencia a acrilamida. Dentro del grupo de monómeros de ácido sulfónico ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y son preferibles sus sales. Los polímeros potenciadores de viscosidad se puede agregar al inicio del procedimiento o en cualquier otro tiempo.

25 En una realización de la invención adicional la reacción se lleva a cabo completa o parcialmente en la presencia de una solución acuosa que contiene aceleradores de endurecimiento seleccionados del grupo de alcanolaminas, preferiblemente triisopropanolamina y/o tetrahidroxietil etileno diamina (THEED). Preferiblemente las alcanolaminas se utilizan en una dosificación desde 0,01 hasta 2,5% en peso con respecto al peso de aglutinante hidráulico, preferiblemente cemento. Se pueden encontrar efectos sinérgicos al utilizar aminas, especialmente triisopropanolamina y tetrahidroxietil etileno diamina, con respecto al desarrollo de resistencia inicial de los sistemas de aglutinantes hidráulicos, especialmente sistemas de cementos. Preferiblemente se agrega la amina al final de la reacción.

35 En otra realización la reacción se lleva a cabo completa o parcialmente en la presencia de una solución acuosa que contiene retardantes de fraguado seleccionados del grupo de ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido fosfónico, ácido aminotrimetilenfosfónico, ácido etilendiaminotetra (metilfosfónico), ácido dietilentriaminopenta (metilfosfónico), que incluyen en cada caso las respectivas sales de los ácidos, pirofosfatos, pentaboratos, metaboratos y/o azúcares (por ejemplo glucosa, melazas). La ventaja de la adición de retardantes de fraguado es que se puede controlar el tiempo abierto y en particular si es necesario prolongar. El término "tiempo abierto" se entiende por el experto en la técnica como el intervalo de tiempo después de preparar la mezcla de aglutinante hidráulico hasta el punto de tiempo en el cual la fluidez se considera que ya no es suficiente para permitir una aptitud para ser trabajada apropiada y la colocación de la mezcla de aglutinante hidráulico. El tiempo abierto depende de los requerimientos específicos en el sitio de trabajo y en el tipo de aplicación. Como regla la industria de prefabricados requiere entre 30 y 45 minutos y la industria de hormigón ya mezclado requiere aproximadamente 90 minutos de tiempo abierto. Preferiblemente los retardantes de fraguado se utilizan en una dosificación desde 0,01 hasta 0,5% en peso con respecto al peso del aglutinante hidráulico, preferiblemente cemento. Los retardantes se pueden agregar al inicio del procedimiento o en cualquier otro tiempo.

Preferiblemente un procedimiento, se caracteriza porque la composición aceleradora de endurecimiento contiene

- i) 0,01 a 75, preferiblemente 0,01 a 51, aún más preferiblemente 0,01 a 15% en peso de calcio,
- ii) 0,01 a 75, preferiblemente 0,01 a 55, aún más preferiblemente 0,01 a 10% en peso de silicato calculado como SiO<sub>4</sub>,
- iii) 0,001 a 60, preferiblemente 0,1 a 30, aún más preferiblemente 0,1 a 10% en peso de plastificante adecuado para aglutinantes hidráulicos seleccionados de (A), (B), (C) y/o (D),
- iv) 24 a 99, preferiblemente 50 a 99, aún más preferiblemente 70 a 99% en peso de agua y
- v) 10<sup>-5</sup> a 2,5%, preferiblemente 10<sup>-5</sup> a 1,63%, más preferiblemente 10<sup>-5</sup> a 0,5% en peso de fósforo, preferiblemente en la forma de apatita.

Es preferible un procedimiento caracterizado porque la composición aceleradora de endurecimiento no contiene cemento (Portland) o menos del 20% en peso, más preferiblemente menos de 10% en peso, de cemento (Portland)

con respecto al peso total de la composición aceleradora de endurecimiento contenida. Preferiblemente el procedimiento se lleva a cabo en la ausencia de cemento (Portland) y el acelerador de endurecimiento obtenido no contiene cemento (Portland). Preferiblemente la relación de agua/cemento (W/C) de la composición aceleradora de endurecimiento es mayor de 1, más preferiblemente mayor de 2, aún más preferiblemente mayor de 10.

- 5 Se prefiere un procedimiento para la preparación de la composición aceleradora de endurecimiento, seguido por una etapa de procedimiento en la que se seca la composición aceleradora de endurecimiento, preferiblemente mediante un proceso de secado por pulverización.

10 El método de secado no se limita especialmente, otro método posible de secado es por ejemplo el uso de un secador de lecho de fluido. En general se sabe que el agua, también si solo en bajas cantidades, es perjudicial para muchos aglutinantes, especialmente cemento, debido a procedimientos de hidratación prematuros indeseados. Los productos en polvo con su contenido normalmente muy bajo de agua son ventajosos en comparación con sistemas acuosos debido a que es posible mezclarlos en cemento (Portland) y/u otros aglutinantes como hemihidrato de sulfato de calcio (basanita), sulfato de calcio anhidro, escorias, preferiblemente escoria de alto horno granulada molida, ceniza volante, polvo de sílice, metacaolín, puzolana natural, esquisto bituminoso calcinado, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio.

15 La invención adicionalmente se refiere a una composición aceleradora de endurecimiento, preferiblemente una apatita e hidrato de silicato de calcio que contiene la composición aceleradora de endurecimiento, que se puede obtener mediante cualquiera de los procedimientos descritos en el texto anterior.

20 Las composiciones, preferiblemente suspensiones aceleradoras de endurecimiento acuosa también pueden contener cualquier componente de formulación normalmente utilizado en el campo de químicos de construcción, preferiblemente antiespumantes, agentes de arrastre de aire, retardantes, reductores de reducción, polvos redispersables, otros aceleradores de endurecimiento, agentes anticongelantes y/o agentes de antiflorescencia.

25 La invención comprende el uso de una composición aceleradora de endurecimiento que se puede obtener de acuerdo con cualquiera de los procedimientos de esta invención en mezclas de materiales de construcción que contienen cemento (Portland), clinker (Portland), escoria, preferiblemente escoria de alto horno granulada molida, ceniza volante, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso calcinado, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, preferiblemente en mezclas de materiales de construcción que contienen sustancialmente cemento (Portland) como un aglutinante hidráulico. Preferiblemente el uso de la composición aceleradora de endurecimientos es para acelerar el endurecimiento de mezclas de materiales de construcción que contienen cemento (Portland), clinker (Portland), escoria, preferiblemente escoria de alto horno granulada molida, ceniza volante, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso calcinado, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, preferiblemente en mezclas de materiales de construcción que contienen sustancialmente cemento (Portland) como un aglutinante hidráulico.

35 Son preferibles mezclas aglutinantes, que contienen los aglutinantes mencionados anteriormente y aglutinantes a base de  $\text{CaSO}_4$  como anhidrita o hemihidrato, preferiblemente cemento (Portland) y aglutinantes a base de  $\text{CaSO}_4$  como anhidrita o hemihidrato. El contenido en aglutinantes a base de  $\text{CaSO}_4$  puede ser hasta 95% de la composición de aglutinante.

40 La invención comprende mezclas de materiales de construcción que contienen una composición aceleradora de endurecimiento se puede obtener de acuerdo con cualquiera de los procedimientos de esta invención y cemento (Portland), clinker (Portland), escoria, preferiblemente escoria de alto horno granulada molida, ceniza volante, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso calcinado, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio. La composición aceleradora de endurecimiento está contenida en la mezcla de material de construcción preferiblemente en una dosificación de 0,05% en peso a 5% en peso con respecto al peso de clinker.

45 Para ilustración el término mezclas de materiales de construcción puede significar mezclas en forma seca o acuosa y en el estado endurecido o plástico. Las mezclas secas de materiales de construcción pueden ser por ejemplo mezclas de dichos aglutinantes, preferiblemente cemento y la composición aceleradora de endurecimientos (preferiblemente en forma de polvo) de acuerdo con esta invención. Las mezclas en forma acuosa, usualmente en la forma de lechadas, pastas, mortero fresco u hormigón fresco se producen por la adición de agua a los componentes de aglutinante y la composición aceleradora de endurecimiento, transformándola desde el estado plástico hasta el estado endurecido.

### Ejemplos

#### 1. Plastificantes de acuerdo con la presente invención

55 En los ejemplos se utiliza un polímero peine (A), el cual se abrevia usualmente como G.ACE 30. Esta abreviatura se refiere al polímero tipo comb Glenium® ACE30, un éter de policarboxilato comercializado (que se puede obtener de BASF Italia S.p.A.) con base en el ácido maleico de monómeros, ácido acrílico, viniloxibutil-polietilenglicol - 5800 ( $M_w=40.000$  g/mol (medido por G.P.C); el contenido sólido de la muestra es 44% en peso).

Preparación de policondensados fosfatados (procedimiento general)

También se utilizaron policondensados (B). Los policondensados (B) se produjeron de acuerdo con el siguiente procedimiento general:

5 Un reactor, equipado con calefacción y agitador se carga con un compuesto de acuerdo con la unidad estructural (I), por ejemplo monofeniletér de polietilenglicol (en lo sucesivo denominado PhPEG), un compuesto de acuerdo con la  
 10 unidad estructural (II), por ejemplo fosfato monofeniléter de polietilenglicol o fosfato de fenoxietanol (en lo sucesivo denominado "fosfato") y un compuesto cetona (IIIa), por ejemplo formaldehído (paraformaldehído se puede utilizar así como también formaldehído acuoso o trioxano). La mezcla de reacción se calienta a temperaturas normalmente  
 15 entre 90°C y 120°C y se inicia la policondensación mediante adición del catalizador ácido (normalmente ácido sulfúrico o ácido metanosulfónico). Normalmente la mezcla de reacción se agita durante 1 a 6 horas hasta que se haya alcanzado el intervalo de peso molecular deseado. El policondensado luego se diluye con agua y se neutraliza para obtener una solución con 25-80% en peso de contenido sólido. Los detalles del procedimiento y los monómeros respectivos de acuerdo con el procedimiento general se resumen en la tabla 1. En la tabla "Fosfato" tipo A significa fosfato de fenoxietanol, B es fosfato de monofeniléter de polietilenglicol con 4 a 5 unidades de etilenglicol en promedio y C significa fosfato de monofeniléter polietilenglicol con 3 a 4 unidades de etilenglicol en promedio. La fuente de formaldehído F es una solución acuosa de formaldehído al 30,5%, P es paraformaldehído. El ácido tipo S es ácido sulfúrico.

**Tabla 1: Composición de polímero de policondensado fosfatado**

Ejemplo	PhPEG Mn [g/mol] [g]	"Tipo Fosfato [g]	Fuente de CH <sub>2</sub> O [g]	Tipo ácido [g]	Temp. de reacción [°C]	Tiempo de reacción [min]	Contenido de sólidos [%]	Peso Mol M <sub>w</sub> [g/mol]
B1	5000 800	B 140	PF 58	S 32	110	300	47,2	34200

## 20 2. Preparación de Composiciones aceleradoras

La tabla 2 muestra los detalles para la síntesis de suspensiones de C-S-H de acuerdo con esta invención. Esta tabla se tiene que leer de acuerdo con las siguientes reglas. Los compuestos químicos etiquetados P1, P2, P3 y P4 (columna B, C, D, E) se agregan en el reactor siempre en el punto de tiempo t = 0 (al inicio de la reacción) o cuando se especifique en el tiempo específico. Los compuestos químicos etiquetados S1, S2, S3 y S4 (columna F, G, H, I) se cargan durante el curso de la síntesis con una tasa de carga constante. En las columnas J, K, L, M se da inicio a las cargas de los productos S1, S2, S3, S4 respectivamente, así como las duraciones de las cargas de S1, S2, S3, S4. Todas las cantidades se dan con el fin de obtener 1000 g de acelerador de endurecimiento al final de la síntesis. En la columna N se dan las temperaturas en las cuales se mantienen S1 (T1) y S2 (T2), en la columna O se dan las temperaturas en las cuales se mantienen S3 (T3) y S4 (T4), y en la columna P la temperatura del reactor durante la síntesis. Todas las síntesis se agitan adicionalmente 30 minutos después de la adición de los reactivos.

En los ejemplos Acc. 23 a Acc. 27 se agregaron cloruro de calcio, respectivamente bromuro de calcio, al punto de tiempo t = 0 a la mezcla de reacción. Se supone que debido a la presencia de iones de halogenuro por lo menos se produzca parcialmente halogenapatita.

35 Las muestras Acc.1 (C), Acc.13 (C) y Acc.15 (C) son ejemplos de comparación, ya que las muestras Acc. 1 (C) y Acc.13 (C) se producen sin apatita, mientras que para la Acc.15 (C) la adición de la apatita es al final del procedimiento de producción.

40 El fosfato de calcio también se probó como una fuente de iones de calcio. Debido a su muy baja solubilidad en agua las suspensiones aceleradoras de endurecimiento solo se pueden obtener en una forma bastante diluida. Debido a la alta cantidad de fosfato (relación molar de calcio a fosfato es 3/2) el efecto acelerador de endurecimiento fue inferior a los aceleradores de endurecimiento de acuerdo con esta invención con contenidos de fosfato mucho menores.

Tabla 2: Detalles de preparación de aceleradores y aceleración de endurecimiento A

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
Muestra	P1 G, ACE30	P2	P3	P4	S1	S2	S3 G, ACE30	S4	S1	S2 *)	S3 *)	S4 *)	T <sup>1</sup> /T <sup>2</sup>	T <sup>3</sup> /T <sup>4</sup>	T	Conteni do sólido	A
Acc. 1 (C)	105,5 g			259,1 g de (H <sub>2</sub> O)	214,3 g de CN51	110,6 g de Metso + 310,8 g de agua			0 100	0 100			20°C 20°C		20°C	23,18%	1, 29
Acc. 2	105,5 g	0,47 g de Na <sub>2</sub> HP O <sub>4</sub>		259 g de (H <sub>2</sub> O)	214,2 g de CN51	110,3 g de Metso + 310,7 g de agua			0 100	0 100			20°C 20°C		20°C	22,65%	2, 38
Acc. 3	105,5 g	0,236 g de Na <sub>2</sub> HP O <sub>4</sub>	0,236 g de Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> a t=10+30 min	259 g de (H <sub>2</sub> O)	214,2 g de CN51	110,3 g de Metso + 310,7 g de agua			0 100	0 100			20°C 20°C		20°C	22,38%	2, 09
Acc. 4	105,5 g		0,47 g de Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> a t=10+30 min	259 g de (H <sub>2</sub> O)	214,3 g de CN51	110,6 g de Metso + 310,8 g de agua			0 100	0 100			20°C 20°C		20°C	22,63%	1, 44
Acc. 5	103,6 g	29,2 g HAP1		236,2 g de (H <sub>2</sub> O)	209,9 g de CN51	110,3 g de Metso + 310,7 g de agua			0 100	0 100			20°C 20°C		20°C	22,77%	2, 11
Acc. 6	103,5 g	58,4 g HAP1		207,3 g de (H <sub>2</sub> O)	209,9 g de CN51	110,3 g de Metso + 310,7 g de agua			0 100	0 100			20°C 20°C		20°C	22,77%	2, 27
Acc. 7	103,6 g	29,2 g HAP2		236,2 g de (H <sub>2</sub> O)	209,9 g de CN51	110,3 g de Metso + 310,7 g de agua			0 100	0 100			20°C 20°C		20°C	22,89%	2, 11

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
Acc. 8	103,5 g	58,4 g HAP2		207,3 g de (H <sub>2</sub> O)	209,9 g de CN51	110,3 g de Metso + 310,7 g de agua			0 100 0	0 10 0			20°C 20°C		20°C	22,83 %	2,27
Acc. 9	103,6 g	29,2 g HAP3		236,2 g de (H <sub>2</sub> O)	209,9 g de CN51	110,3 g de Metso + 310,7 g de agua			0 100 0	0 10 0			20°C 20°C		20°C	22,84 %	2,08
Acc. 10	103,5 g	58,4 g HAP3		207,3 g de (H <sub>2</sub> O)	209,9 g de CN51	110,3 g de Metso + 310,7 g de agua			0 100 0	0 10 0			20°C 20°C		20°C	22,80 %	2,28
Acc. 11	103,5 g	42,86 g HAP1b		222,9 g de (H <sub>2</sub> O)	209,8 g de CN51	110,3 g de Metso + 310,7 g de agua			0 100 0	0 10 0			20°C 20°C		20°C	22,78 %	1,63
Acc. 12	103,5 g	58,4 g HAP3b		207,3 g de (H <sub>2</sub> O)	209,9 g de CN51	110,3 g de Metso + 310,7 g de agua			0 100 0	0 10 0			20°C 20°C		20°C	22,72 %	1,53
Acc. 13 (C)	40,7 g			464 g de (H <sub>2</sub> O)	215,5 g de CN51	111 g de Metso + 115,8 g de agua	53 g		0 50 0	0 50 0	0		20°C 20	20°C	20°C		1,32
Acc. 14	40,5 g	102,4 g HAP1c		363,2 g de (H <sub>2</sub> O)	214,8 g de CN51	110,6 g de Metso + 115,5 g de agua	52,9 g		0 50 0	0 50 0	0		20°C 50	20°C	20°C	22,68 %	1,84
Acc. 15 (C)	40,5 g		102,4 g HAP1c a t=t <sub>0</sub> +50 min	363,2 g de (H <sub>2</sub> O)	214,8 g de CN51	110,6 g de Metso + 115,5 g de agua	52,9 g		0 50 0	0 50 0	0		20°C 50	20°C	20°C	22,70 %	1,31

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
Acc. 16	39,9 g	0,61 g Ca(OH) 2		461 g de (H <sub>2</sub> O)	215,1 g de CN51	110,8 g de Metso + 115,7 g de agua	52 g	0,54 g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%) + 4,38 g de agua	5 50	5 50	5 50	0 5	20°C 50	20°C	20°C	22,74%	2,14
Acc. 17	40,6 g		0,54 g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%)	463,8 g de (H <sub>2</sub> O)	215,4 g de CN51	110,9 g de Metso + 115,8 g de agua	53 g		0 50	0 50	0 50		20°C 50	20°C	20°C	22,81%	1,98
Acc. 18	40,6 g		0,81 g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%)	463,6 g de (H <sub>2</sub> O)	215,3 g de CN51	110,9 g de Metso + 115,8 g de agua	53 g		0 50	0 50	0 50		20°C 50	20°C	20°C	22,67%	2,05
Acc. 19	40,6 g		0,34 g de Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	463,9 g de (H <sub>2</sub> O)	215,4 g de CN51	110,9 g de Metso + 115,8 g de agua	53 g		0 50	0 50	0 50		20°C 50	20°C	20°C	22,74%	1,91
Acc. 20	40,6 g		0,67 g de Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	463,8 g de (H <sub>2</sub> O)	215,3 g de CN51	110,9 g de Metso + 115,8 g de agua	53 g		0 50	0 50	0 50		20°C 50	20°C	20°C	22,62%	1,9
Acc. 21	40,6 g		1,01 g de Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	463,6 g de (H <sub>2</sub> O)	215,2 g de CN51	110,8 g de Metso + 115,7 g de agua	53 g		0 50	0 50	0 50		20°C 50	20°C	20°C	22,66%	1,9
Acc. 22	40,6 g	1,16 g CaCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O		458,6 g de (H <sub>2</sub> O)	215,1 g de CN51	110,8 g de Metso + 115,7 g de agua	53 g	0,54 g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%) + 4,38 g de agua	5 50	5 50	5 50	0 5	20°C 50	20°C	20°C	22,73%	2,3

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
Acc. 23	40,6 g	2,31 g de CaCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	0,374 g de NaOH 1M	453,2 g de (H <sub>2</sub> O)	214,8 g de CN51	110,6 g de Metso + 115,5 g de agua	53 g	1,08 g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%) + 8,74 g de agua	10	10	10	0	20°C	20°C	20°C	22,68%	2,08
									50	50	50	10	50				
Acc. 24	40,6 g	0,94 g CaBr <sub>2</sub>	0,187 g de NaOH 1M	458,9 g de (H <sub>2</sub> O)	215,1 g de CN51	110,8 g de Metso + 115,7 g de agua	53 g	0,54 g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%) + 4,38 g de agua	5	5	5	0	20°C	20°C	20°C	22,56%	1,92
									50	50	50	5	50				
Acc. 25	40,6 g	1,88 g CaBr <sub>2</sub>	0,374 g de NaOH 1M	453,7 g de (H <sub>2</sub> O)	214,8 g de CN51	110,6 g de Metso + 115,5 g de agua	53 g	1,08 g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%) + 8,74 g de agua	10	10	10	0	20°C	20°C	20°C	22,56%	1,85
									50	50	50	10	50				
Acc. 26	40,6 g	0,471 g CaBr <sub>2</sub>	0,094 g de NaOH 1M	461,5 g de (H <sub>2</sub> O)	215,3 g de CN51	110,9 g de Metso + 115,7 g de agua	53 g	0,27 g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%) + 2,19 g de agua	5	5	5	0	20°C	20°C	20°C	22,52%	2,05
									50	50	50	5	50				
*) Duración de tiempo inicial [min]																	

El CN51 es una suspensión acuosa de nitrato de calcio (51% en peso de contenido sólido) comercializada por Euroliquids. Metso es un polvo de metasilicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3, 5 \text{H}_2\text{O}$ ) comercializado por PQ corporation.

5 En las muestras Acc. 5 a Acc. 12 y Acc. 14 diferentes suspensiones de hidroxilapatita (marcada HAP-Nr., columna C (P2)) se prefabricaron y luego se utilizaron en la síntesis de los aceleradores. La hidroxilapatita prefabricada luego se agregó a la mezcla de reacción en el tiempo  $t = 0$  (favor de comparar con la tabla 2). La aceleración de endurecimiento A en la tabla 2 es el resultado de experimentos calorimétricos y se explicará en el texto más adelante.

10 Los detalles de las síntesis de hidroxilapatita prefabricados se pueden encontrar en la tabla 3. Todas las cantidades se dan con el fin de obtener 1000 g de acelerador al final (tabla 3). La temperatura de todos los reactivos y del reactor por si mismo se controla a 20°C. P1, P2 y P3 se agregan por adelantado en el reactor. El tiempo de agitación después de la adición de ácido fosfórico (S1) es 30 min. En la columna S de la tabla 3 se especifica el tiempo transcurrido entre el final de la síntesis de la hidroxilapatita prefabricada y el uso en la síntesis de C-S-H. Es preferible que las hidroxilapatitas se sinteticen frescamente como se puede concluir con la comparación de las muestras Acc. 6 y Acc. 11 así como muestras Acc. 9 y Acc. 12. Este efecto se atribuye a la maduración Ostwald de los cristales de hidroxilapatita con el tiempo.

**Tabla 3: Detalles de preparación de apatitas prefabricadas**

A	B	C	D	F	J	S	Q
Muestra	P1	P2	P3	S1	S1 Duración tiempo inicial [min]	Retardo entre síntesis y uso en la síntesis del acelerador	Contenido de sólido [%]
HAP1	21,7 g de G. ACE 30	905,1 g de agua	7,3 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	65,9 g de 1 M $\text{H}_3\text{PO}_4$	0/10 min	0	2,85%
HAP2	22,4 g de B1	904,4 g de agua	7,2 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	65,9 g de 1 M $\text{H}_3\text{PO}_4$	0/10 min	0	2,82%
HAP3		926 g de agua	7,4 g de agua	66,6 g de 1 M $\text{H}_3\text{PO}_4$	0/10 min	0	1,49%
HAP1b	21,7 g de G. ACE 30	905,1 g de agua	7,3 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	65,9 g de 1 M $\text{H}_3\text{PO}_4$	0/10 min	24 horas	2,84%
HAP3b		926 g de agua	7,4 g de agua	66,6 g de 1M $\text{H}_3\text{PO}_4$	0/10 min	24 horas	1,50%
HAP1c	21,7 g de G. ACE 30	905,1 g de agua	7,3 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	65,9 g de 1 M $\text{H}_3\text{PO}_4$	0/10 min	0	2,83%

Pruebas de calorimetría

20 Con el fin de probar la eficiencia de las suspensiones del hidrato de silicato de calcio como acelerador, se realizaron pruebas de calorimetría. Se sabe que el calor de hidratación liberado durante la hidratación de cemento se relaciona directamente con las propiedades mecánicas de la pasta de cemento (H.F: W. Taylor, The cement chemistry, 2nd Edition, 1997. Las propiedades mecánicas de los morteros o hormigones vienen de la matriz de cemento (H.F: W. Taylor, The cement chemistry, 2nd Edition, 1997). Al monitorizar el calor liberado durante la hidratación de cemento, se puede obtener información directa sobre el desarrollo de resistencia mecánica en morteros o en hormigones

25

5 elaborados con este cemento. Todas las pruebas se llevaron a cabo en la relación constante W/C de 0,5. De acuerdo con lo anterior 50 g de cemento y 25 g de agua destilada (que contiene si es el caso el acelerador en forma dispersa (agua por tandas)) se mezclaron con un agitador durante dos minutos. Luego 3 g de la pasta de cemento se agregaron y sellaron en una ampolleta plástica e insertaron en el calorímetro (TAM-AIR, TA Instruments). La temperatura se controla a 20°C. Las suspensiones aceleradoras primero se dispersaron en el agua procesada en tandas, en el caso de la comparación en blanco (sin acelerador), solo se utilizó agua destilada y cemento. En este estudio, la dosificación de los aceleradores, expresada con respecto al contenido activo, es constante e igual a 0,35% en peso de peso activo por peso de cemento. El contenido activo es la cantidad de hidrato de silicato de calcio en las composiciones aceleradoras y se calcula con el siguiente método. Se considera que el contenido activo es el peso sólido total (dado por el contenido sólido medido) menos la parte orgánica, menos los iones de sodio, menos los iones de nitrato y menos los iones de fosfato. La parte orgánica, iones de sodio, de fosfato y nitrato se deducen simplemente de las síntesis. En lo siguiente se da un ejemplo para la explicación del método calorimétrico.

Figura 1; Evolución de flujo de calor de una pasta de cemento

15 El flujo de calor liberado durante la hidratación se mide mediante calorimetría y es proporcional a la tasa de hidratación de cemento. Por lo tanto la aceleración de hidratación se puede describir por el primer derivado del flujo de calor con el tiempo. Los rendimientos de las suspensiones aceleradoras de endurecimiento se estiman con la relación:

$$A = \frac{ACC_{conCSH}}{ACC_{ref}}$$

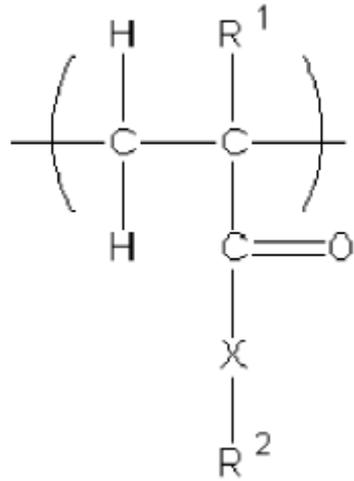
20 Los valores de aceleración A, que son característicos para el efecto de aceleración proporcionados por las composiciones aceleradoras de endurecimiento se enumeran en la tabla 2 (ultima columna). Una aceleración de 1 no da ninguna mejora comparada con la referencia (blanco sin aditivo acelerador), una aceleración de 2 dobla la tasa de hidratación en las primeras horas en comparación con la referencia. Para todas las curvas calorimétricas aceleradas con los aceleradores a base de hidrato de silicato de calcio se observó un cambio en la escala de tiempo a la izquierda. Esto significa que la hidratación inicia antes para la referencia. También significa que el valor A (aceleración de hidratación) se puede considerar como el parámetro de aceleración relevante.

25 A partir de los valores de A se vuelve claro que en comparación con las referencias los valores de aceleración son considerablemente más altos, lo que significa también una mejor eficiencia de dosificación. Los valores corresponden en general con los experimentos en hormigones.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una composición aceleradora de endurecimiento, que contiene preferiblemente hidrato de silicato de calcio, mediante reacción de un compuesto de calcio soluble en agua, preferiblemente sal de calcio, con un compuesto de silicato soluble en agua, la reacción del compuesto de calcio soluble en agua con el compuesto de silicato soluble en agua se lleva a cabo en la presencia de una solución acuosa que contiene un plastificante adecuado para aglutinantes hidráulicos, seleccionado del grupo de (A) polímeros peine, (B) policondensados que contienen (I) por lo menos una unidad estructural que consiste en un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva una cadena lateral de poliéter y (II) por lo menos una unidad estructural que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico, (C) lignosulfonatos y/o (D) condensados de formaldehído de sulfonato de  $\beta$ -naftaleno (BNS), **caracterizado porque** la reacción del compuesto de calcio soluble en agua con el compuesto de silicato soluble en agua se lleva a cabo en la presencia de apatita y porque la relación molar de calcio a fósforo en el acelerador de endurecimiento es desde 25/1 hasta 400/1,
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la solución acuosa que contiene el plastificante o los plastificantes adecuados para aglutinantes hidráulicos contiene la apatita.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la apatita es hidroxilapatita o comprende hidroxilapatita.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la apatita es una halogenapatita o comprende una halogenapatita.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la composición aceleradora de endurecimiento contiene hidrato de calcio silicato y apatita.
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la relación molar de silicio a fósforo en la composición aceleradora de endurecimiento es mayor de 10/1, preferiblemente desde 50/1 hasta 400/1, más preferiblemente desde 80/1 hasta 300/1,
7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la apatita se produce en una reacción in-situ entre iones de fosfato y la sal de calcio soluble en agua, preferiblemente durante la reacción del compuesto de calcio soluble en agua, preferiblemente sal de calcio, con el compuesto de silicato soluble en agua.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** la apatita se produce durante la reacción del compuesto de calcio soluble en agua, preferiblemente sal de calcio, con el compuesto de silicato soluble en agua y **caracterizado porque** la apatita se produce en la fase de reacción inicial antes que haya reaccionado el 10% en peso del compuesto de calcio soluble en agua, preferiblemente sal de calcio, y el 10% en peso del compuesto de silicato soluble en agua.
9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la apatita se agrega a la solución acuosa que contiene un plastificante adecuado para aglutinantes hidráulicos, seleccionado del grupo de (A) polímeros peine, (B) policondensados que contienen (I) por lo menos una unidad estructural que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva una cadena lateral de poliéter y (II) por lo menos una unidad estructural que consiste de un grupo funcional aromático o heteroaromático que lleva por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico, (C) lignosulfonatos y/o (D) condensados de formaldehído de sulfonato de  $\beta$ -naftaleno (BNS) antes que hayan reaccionado el 10% en peso del compuesto de calcio soluble en agua, preferiblemente sal de calcio, y el 10% en peso del compuesto de silicato soluble en agua.
10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el plastificante adecuado para aglutinantes hidráulicos se selecciona del grupo de (A) polímeros peine y está presente como un copolímero que contiene, sobre la cadena principal, cadenas laterales que tiene funciones de éter y funciones de ácido.
11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 **caracterizado porque** el plastificante adecuado para aglutinantes hidráulicos se selecciona del grupo de (A) polímeros peine y se produce mediante polimerización de radical libre en la presencia de monómero de ácido y macromonómero de poliéter, de tal manera que en conjunto por lo menos 45% mol, preferiblemente por lo menos 80% mol, de todas las unidades estructurales del copolímero se producen mediante incorporación del monómero de ácido y macromonómero de poliéter en la forma de unidades polimerizadas.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** una unidad estructural se produce en el copolímero mediante incorporación del monómero de ácido en la forma de unidades polimerizadas, cuya unidad estructural está de acuerdo con una de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id)

(Ia)



en la que

R<sup>1</sup> es H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado, CH<sub>2</sub>COOH o CH<sub>2</sub>CO-X-R<sup>3</sup>,

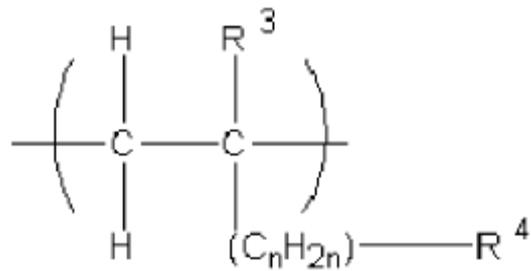
X es NH-(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) u O-(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) n es 1, 2, 3 o 4 o es un enlace químico,

5 en el que el átomo de nitrógeno, respectivamente el átomo de oxígeno se une al grupo CO;

R<sup>2</sup> es OM, PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> u O-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>; con la condición de que X sea un enlace químico si R<sup>2</sup> es OM;

R<sup>3</sup> es PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> o O-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>;

(Ib)



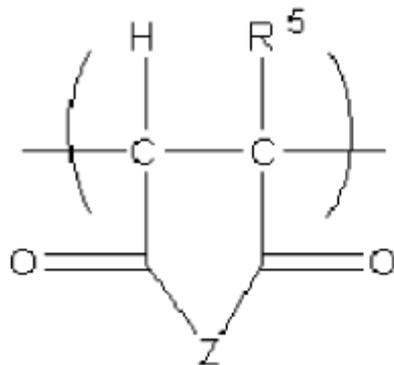
en la que

10 R<sup>3</sup> es H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado;

n es 0, 1, 2, 3 o 4;

R<sup>4</sup> es PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> u O-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>;

(Ic)



en la que

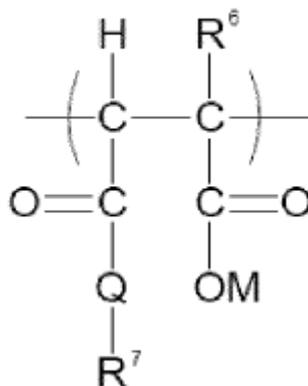
R<sup>5</sup> es H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado;

Z es O o NR<sup>7</sup>;

R<sup>7</sup> es H, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-OH, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> o (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-O PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, y

5 n es 1, 2, 3 o 4;

(Id)



en la que

R<sup>6</sup> es H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado;

Q es NR<sup>7</sup> u O;

10 R<sup>7</sup> es H, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-OH, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> o (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>,

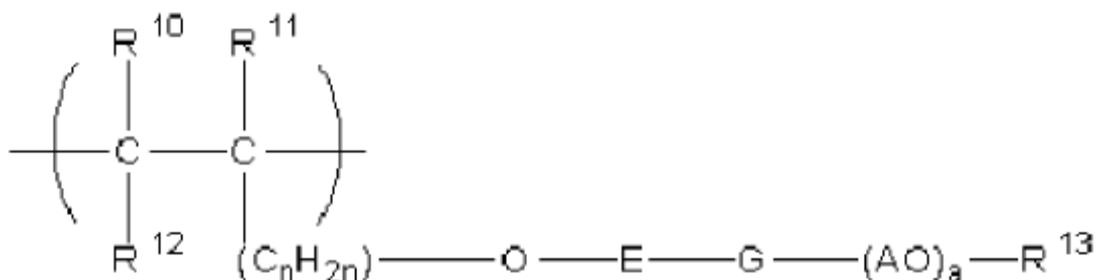
n es 1, 2, 3 o 4;

y

en la que cada M es independientemente uno de otro H o un equivalente de catión.

15 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, **caracterizado porque** una unidad estructural se produce en el copolímero mediante incorporación del macromonómero de poliéter en la forma de unidades polimerizadas, cuya unidad estructural está de acuerdo con una de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId)

(IIa)



en la que

20 R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son en cada caso idénticos o diferentes e, independientemente uno del otro, se representan por H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado;

E es un grupo alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexileno, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno o 1,4-fenileno;

G es O, NH o CO-NH; o

E y G forman juntos un enlace químico;

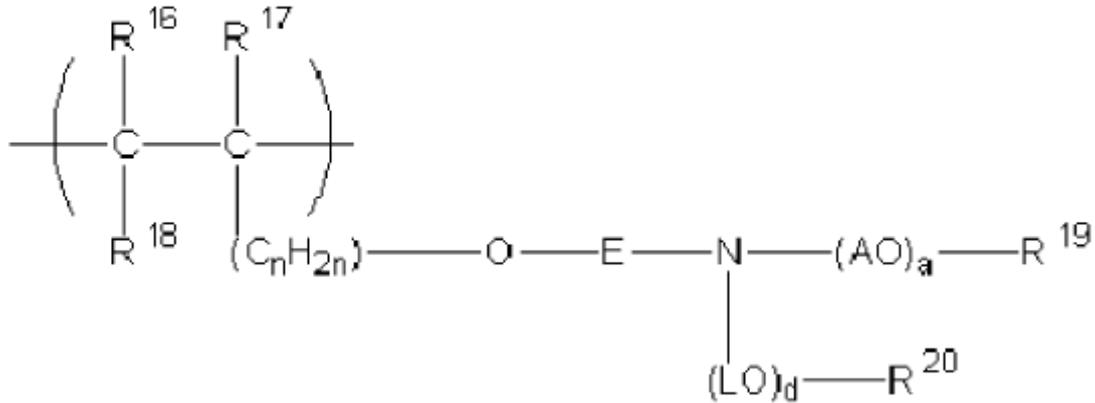
A es  $C_xH_{2x}$  con x siendo 2, 3, 4 o 5 o  $CH_2CH(C_6H_5)$ ;

n es 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

a es un entero desde 2 hasta 350;

- 5  $R^{13}$  es H, un grupo alquilo  $C_1$ - $C_4$  ramificado o no ramificado,  $CO-NH_2$  y/o  $COCH_3$ ;

(IIb)



en la que

$R^{16}$ ,  $R^{17}$  y  $R^{18}$  son en cada caso idénticos o diferentes e, independientemente uno del otro, se representan por H o un grupo alquilo  $C_1$ - $C_4$  ramificado o no ramificado;

- 10 E es un grupo alquileo  $C_1$ - $C_6$  ramificado o no ramificado, un grupo ciclohexileno,  $CH_2-C_6H_{10}$ , 1,2-fenileno, 1,3-fenileno o 1,4-fenileno o un enlace químico;

A es  $C_xH_{2x}$  con x siendo 2, 3, 4 o 5 o  $CH_2CH(C_6H_5)$ ;

n es 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

L es  $C_xH_{2x}$  con x siendo 2, 3, 4 o 5 o  $CH_2CH(C_6H_5)$ ;

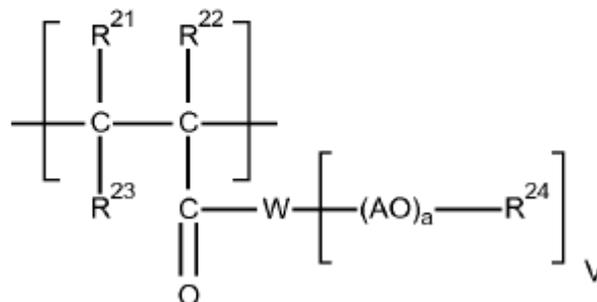
- 15 a es un entero desde 2 hasta 350;

d es un entero desde 1 hasta 350;

$R^{19}$  es H o un grupo alquilo  $C_1$ - $C_4$  ramificado o no ramificado;

$R^{20}$  es H o un grupo alquilo  $C_1$ - $C_4$  no ramificado;

(IIc)



- 20 en la que

R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> y R<sup>23</sup> son en cada caso idénticos o diferentes e, independientemente uno del otro, se representan por H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado;

W es O, NR<sup>25</sup>, N,

V es 1 si W es O o NR<sup>25</sup>; V es 2 si W es N;

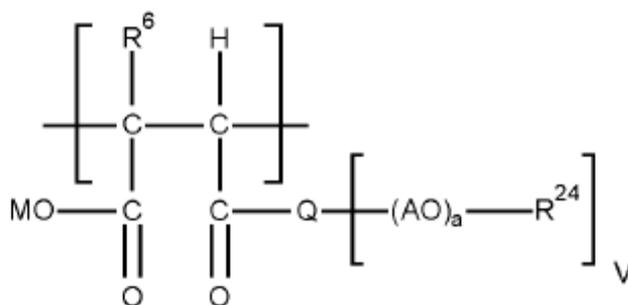
5 A es C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub> en la que x = 2, 3, 4 o 5 o CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);

a es un entero desde 2 hasta 350;

R<sup>24</sup> es H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

y R<sup>25</sup> es H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

(II d)



10 en la que

R<sup>6</sup> es H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado;

Q es NR<sup>10</sup>, N u O;

V es 1 si Q es O o NR<sup>10</sup>; V es 2 si Q es N;

R<sup>10</sup> es H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado;

15 A es C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub> en la que x = 2, 3, 4 o 5 o CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); y

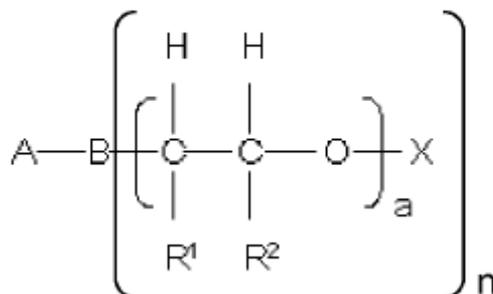
a es un entero desde 2 hasta 350;

R<sup>24</sup> es H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o no ramificado, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

M es independientemente uno de otro H o un equivalente de catión.

20 14. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** en el policondensado (B) las unidades estructurales (I) y (II) se representan por las siguientes fórmulas generales

(I)



en la que

A son idénticos o diferentes y se representan por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos de C en la que

B son idénticos o diferentes y se representan por N, NH u O

en la que

5 n es 2 si B es N y

n es 1 si B es NH u O

en la que

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, independientemente uno del otro, son idénticos o diferentes y se representan por un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, radical arilo, radical heteroarilo o H

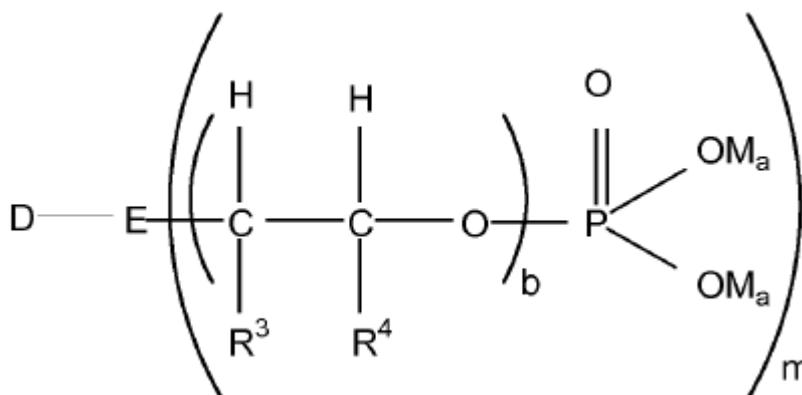
10 en la que

a son idénticos o diferentes y se representan por un entero desde 1 hasta 300

en la que

X son idénticos o diferentes y se representan por un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, radical arilo, radical heteroarilo o H

(II)



15

en la que

D son idénticos o diferentes y se representan por un grupo heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos de C

en el que

20 E son idénticos o diferentes y se representan por N, NH u O

en la que

m es 2 si E es N y m es 1 si E es NH u O

en la que

25 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, independientemente uno del otro, son idénticos o diferentes y se representan por un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, radical arilo, radical heteroarilo o H

en la que

b son idénticos o diferentes y se representan por un entero desde 1 hasta 300

en la que

30 M es independientemente uno del otro un ión de metal alcalino, ión de metal alcalinotérreo, ión de amonio, ión de amonio orgánico y/o H,

a es 1 o en el caso de iones de metales alcalinotérreos 1/2.

15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado porque** la relación molar de las unidades estructurales (I):(II) es 1:10 a 10:1,

16. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, **caracterizado porque** el policondensado contiene una unidad estructural (III) adicional que se representa por la siguiente fórmula



- 5 en la que
- Y, independientemente uno del otro, son idénticos o diferentes y se representan por (I), (II), o constituyentes adicionales del policondensado
- en la que
- 10 R<sup>5</sup> son idénticos o diferentes y se representan por H, CH<sub>3</sub>, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos de C
- en la que
- R<sup>6</sup> son idénticos o diferentes y se representan por H, CH<sub>3</sub>, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos de C.
- 15 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado porque** R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> en la unidad estructural (III), independientemente uno del otro, son idénticos o diferentes y se representan por H, COOH y/o metilo.
18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16 o 17, **caracterizado porque** la relación molar de las unidades estructurales [(I) + (II)]:(III) es 1:0,8 a 3 en el policondensado.
19. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado porque** la composición aceleradora de endurecimiento contiene
- 20 i) 0,01 a 75, preferiblemente 0,01 a 51, aún más preferiblemente 0,01 a 15% en peso de calcio,
- ii) 0,01 a 75, preferiblemente 0,01 a 55, aún más preferiblemente 0,01 a 10% en peso de silicato calculado como SiO<sub>4</sub>,
- 25 iii) 0,001 a 60, preferiblemente 0,1 a 30, aún más preferiblemente 0,1 a 10% en peso de plastificante adecuado para aglutinantes hidráulicos seleccionados de (A), (B), (C) y/o (D),
- iv) 24 a 99, preferiblemente 50 a 99, aún más preferiblemente 70 a 99% en peso de agua y
- v) 10<sup>-5</sup> a 2,5%, preferiblemente 10<sup>-5</sup> a 1,63%, más preferiblemente 10<sup>-5</sup> a 0,5% en peso de fósforo.
20. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado porque** la composición aceleradora de endurecimiento no contiene cemento (Portland) o se contiene menos del 20% en peso de cemento (Portland) con respecto al peso total de la composición aceleradora de endurecimiento.
- 30 21. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, seguido por una etapa de procedimiento en la que se seca la composición aceleradora de endurecimiento, preferiblemente mediante un proceso de secado por pulverización.
22. Composición aceleradora de endurecimiento que se puede obtener mediante el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21,
- 35 23. Uso de una composición aceleradora de endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 22 en mezclas de materiales de construcción que contienen cemento (Portland), clinker Portland, escoria, preferiblemente escoria de alto horno granulada molida, ceniza volante, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso calcinado, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, preferiblemente en mezclas de
- 40 materiales de construcción que contienen sustancialmente cemento (Portland) como un aglutinante hidráulico.
24. Mezclas de materiales de construcción que contienen una composición aceleradora de endurecimiento de acuerdo con la reivindicación 22 y cemento (Portland), clinker Portland, escoria, preferiblemente escoria de alto

## ES 2 618 517 T3

horno granulada molida, ceniza volante, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso calcinado, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio.

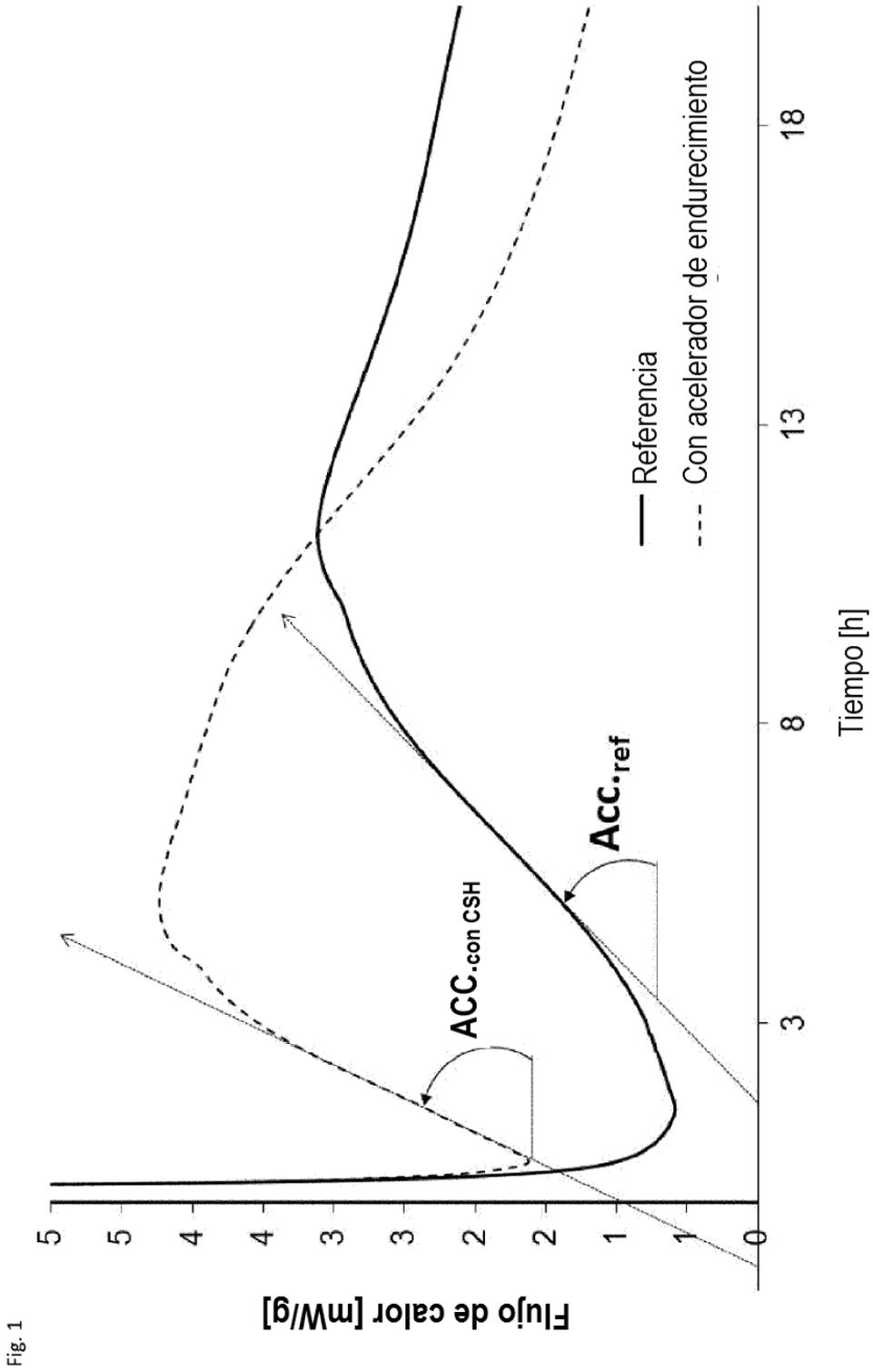


Fig. 1