

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 628**

51 Int. Cl.:

C04B 40/00 (2006.01)
C04B 14/04 (2006.01)
C04B 24/16 (2006.01)
C04B 24/26 (2006.01)
C04B 103/14 (2006.01)
C04B 103/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2014 PCT/EP2014/051494**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2014 WO14114784**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2014 E 14701533 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2948239**

54 Título: **Aditivo para composiciones de fraguado hidráulico**

30 Prioridad:

25.01.2013 EP 13152684
25.01.2013 US 201361756488 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2018

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

HESSE, CHRISTOPH;
BICHLER, MANFRED;
KRAUS, ALEXANDER;
NICOLEAU, LUC;
GÄDT, TORBEN y
WINKLBAUER, MARTIN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 654 628 T3

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

DESCRIPCIÓN

Aditivo para composiciones de fraguado hidráulico

La presente invención se refiere a un aditivo para composiciones de fraguado hidráulico, a un procedimiento para la preparación del aditivo y al uso del aditivo.

5 Se conoce que con frecuencia se agregan aditivos a las suspensiones acuosas de sustancias orgánicas o inorgánicas en forma de polvo sales como arcillas, harina de silicato, creta, negro de humo, harina de roca y aglutinantes hidráulicos para mejorar su capacidad de tratamiento, es decir la capacidad de amasarlas, esparcir las, rociarlas, bombearlas o su fluidez. Algunos aditivos que contienen los llamados aceleradores de curado son capaces de abreviar el procedimiento de curado. Esta propiedad también se aprovecha de manera dirigida principalmente en el caso de la preparación de mezclas de materiales de construcción que contienen aglutinantes hidráulicos tales como cemento, cal, yeso, sulfato de calcio hemihidrato (bassanita) o sulfato de calcio anhidro (anhidrita), o aglutinantes hidráulicos latentes tales como cenizas volantes, escoria de alto horno o puzolana.

10 Según la publicación WO 02/070425, puede usarse hidrato de silicato de calcio (C-S-H), presente principalmente en forma dispersada (en forma finamente o muy finamente dispersada) como acelerador de curado. La publicación WO 15 2010/026155 revela una composición que comprende un polímero tipo peine, hidrosoluble, adecuado para aglutinantes hidráulicos en calidad de fluidificante, así como partículas de hidrato de silicato de calcio con un diámetro de partícula < 500 nm. Como fuente de calcio para la preparación de las partículas de C-S-H según el estado de la técnica se usan, entre otros, formiato de calcio, cloruro de calcio, nitrato de calcio, acetato de calcio y sulfato de calcio.

20 La publicación WO 2012/025567 describe un procedimiento para la preparación de un acelerador de fraguado y de curado para aglutinantes hidráulicos mediante la reacción de un compuesto de calcio que puede ser, entre otros, sulfato de calcio, con un compuesto de silicio y adicionando un derivado de ácido fosfónico, el cual comprende una cadena de poli(óxido de alquileo). El derivado de ácido fosfónico se prepara mediante esterificación o amidación de un compuesto de ácido fosfónico con un compuesto de poli(óxido de alquileo) o varios compuestos de poli(óxido de alquileo). Por lo tanto, el derivado tiene un grupo terminal de ácido fosfónico. En consecuencia, no es un agente dispersante polimérico compuesto por unidades estructurales que tengan grupos aniónicos o anionogénicos y unidades estructurales con cadenas laterales de poliéter.

25 La publicación WO 2013/083627 describe un procedimiento para la preparación de un acelerador de fraguado y de curado para aglutinantes minerales, el cual comprende los pasos de la reacción de un compuesto de calcio con un compuesto de silicio y adición de un compuesto ácido con un peso molecular máximo de 200 g/mol. En este caso se agrega un exceso del compuesto ácido y siempre otro acelerador de curado, más precisamente metildietanolamina, a una solución del compuesto de calcio. La mezcla se mezcla luego con una solución del compuesto de silicio sin usar un agente dispersante.

30 Ante todo debido a los aniones que permanecen en el producto, los aceleradores de curado conocidos poseen una serie de desventajas. Los aceleradores de curado a base de hidrato de silicato de calcio que se preparan usando los compuestos conocidos de calcio en calidad de fuente de calcio pierden una parte considerable de su actividad debido al secado. Esto es válido principalmente al usar formiato de calcio. El uso de cloruro de calcio da lugar a mezclas con efecto corrosivo. El empleo de nitrato de calcio con sustancias orgánicas tales como, por ejemplo, otros aditivos para las composiciones de fraguado hidráulico generan objeciones debido a los iones nitrato que tienen un efecto oxidante. Los productos a base de acetato de calcio son microscópicos. El sulfato de calcio a su vez puede traer consigo problemas de solubilidad. El efecto del acelerador de curado obtenido según el procedimiento descrito en la publicación WO 2013/083627 es insuficiente en el intervalo de hasta 6 horas. Principalmente, es poco posible descascarillar prematuramente cuerpos moldeados de hormigón y, por lo tanto, acelerar los ciclos de producción.

35 Los diferentes aceleradores de curado pueden emplearse sólo en condiciones determinadas debido a las desventajas mencionadas. Puesto que el agua también es desventajosa incluso en pequeñas cantidades para aglutinantes secos, principalmente el cemento, los aceleradores de curado a base de hidrato de silicato de calcio, que se presentan en forma de suspensiones, no pueden emplearse como aditivo para aglutinantes secos. Además, para muchas aplicaciones se prohíben mezclas de hormigón que contienen cloruro.

40 Por lo tanto, el objetivo fundamental de la presente invención es proporcionar un aditivo para composiciones de fraguado hidráulico el cual actúe como acelerador de curado, principalmente para incrementar las resistencias tempranas, en cuyo caso por resistencia temprana debe entenderse preferiblemente la resistencia a la compresión después de 24 horas, principalmente de modo preferible la resistencia a la compresión después de 10 horas y de la manera más preferida la resistencia a la compresión después de 6 horas.

45 Además, el objetivo fundamental de la invención es proporcionar un aditivo en forma de un producto seco, principalmente un polvo, para composiciones de fraguado hidráulico, el cual actúa como acelerador de curado y puede adicionarse a los aglutinantes hidráulicos secos. Principalmente, el objetivo fundamental de la invención es proporcionar un aditivo que pueda aplicarse de manera universal para las composiciones de fraguado hidráulico en

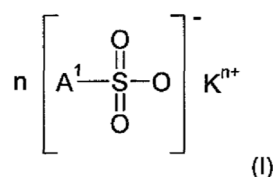
forma de un producto seco, principalmente un polvo, cuyo efecto, incluso en estado seco, sea comparable esencialmente con el efecto de la suspensión.

Estos objetivos se logran gracias a aditivo para composiciones de fraguado hidráulico, el cual comprende un agente dispersante, al menos un compuesto no polimérico de ácido sulfónico y partículas de hidrato de silicato de calcio.

- 5 Según una forma de realización de la invención, el diámetro de partículas del 90 % de las partículas de hidrato de silicato de calcio, determinado mediante dispersión dinámica de la luz (Malvern Zetasizer NanoZS) en la suspensión de acuerdo con la invención es de menos de 1000 nm, preferiblemente de menos de 500 nm, aún más preferible de menos de 300 nm y de modo particularmente preferido de menos de 200 nm

- 10 Se denominan compuestos de ácido sulfónico todos aquellos compuestos que presentan una unidad estructural -SO₃⁻ en la cual todos los tres átomos de oxígeno están unidos directamente con el átomo de azufre. El concepto de compuestos de ácido sulfónico no se limita principalmente ácidos sulfónicos y también comprende las sales de los mismos que contienen aniones de ácido sulfónico.

El compuesto de ácido sulfónico es principalmente un compuesto de la fórmula (I)



- 15 en la cual

A¹ representa NH₂, NHMe, NMe₂, N(CH₂-CH₂-OH)₂, CH₃, C₂H₅, CH₂-CH₂-OH, fenilo o p-CH₃-fenilo, y

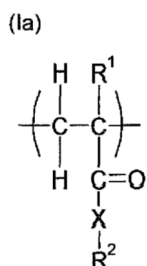
Kⁿ⁺ representa un catión de metal alcalino, principalmente Na⁺, K⁺, o un equivalente de un catión que se selecciona entre Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Mn²⁺ y/o Cu²⁺.

- 20 En una forma particularmente preferida de realización, el anión de la fórmula (I) se selecciona entre amidosulfonato (H₂NSO₃⁻) y metilosulfonato (H₃C-SO₃⁻). Principalmente se prefiere el anión de la fórmula (I), el amidosulfonato (H₂NSO₃⁻). El agente dispersante comprende al menos un polímero que comprende unidades estructurales con grupos aniónicos y/o anionogénicos y unidades estructurales con cadenas laterales de poliéter; las unidades estructurales se definen en la reivindicación 1. Principalmente pueden emplearse polímeros que presentan, en una cadena principal lineal, a distancias más o menos regulares, cadenas laterales más largas (con un peso molecular respectivamente de al menos 200 g/mol, de modo particularmente preferido al menos 400 g/mol). Las longitudes de estas cadenas laterales con frecuencia son aproximadamente iguales, aunque también pueden desviarse mucho unas de otras (por ejemplo, se incorporan a la polimerización si los macromonómeros de poliéter con cadenas laterales de diferente longitud). Polímeros de este tipo pueden obtenerse, por ejemplo, mediante polimerización por radicales libres de monómeros ácidos y macromonómeros de poliéter. Una ruta alternativa hacia polímeros de tipo peine de este tipo es la esterificación y/o la amidación de poli(ácidos(met)acrílicos) y (co)polímeros similares, tal como por ejemplo los polímeros de ácido acrílico/ácido maleico, con polialquilenglicoles monohidroxifuncionales o monoaminofuncionales adecuados, de preferencia polietilenglicoles de alquilo. Los polímeros de tipo peine que pueden obtenerse mediante esterificación y/o amidación de poli(ácidos (met)acrílicos) se describen a manera de ejemplo en la publicación EP 1138697B1, a la cual, con esto, se hace expresamente referencia.

- 35 El peso molecular M_w promedio del polímero, determinado por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) es preferiblemente de 5000 a 200000 g/mol, de modo particularmente preferido 10000 a 80000 g/mol, y de modo muy particularmente preferido 20000 a 70000 g/mol. El peso molecular promedio de los polímeros y la conversión se analizan mediante GPC (combinaciones de columnas: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802.5 HQ de Shodex, Japón; eluyente: solución acuosa al 80 % en volumen de HCO₂NH₄ (0,05 mol/l) y 20 % en volumen de acetonitrilo; volumen de inyección 100 µl; caudal 0,5 ml/min). La calibración para la determinación de la masa molar media se efectuó con estándares de poli(óxido de etileno) lineal y polietilenglicol. Como medida de la conversión se normaliza el pico del copolímero a una altura relativa de 1 y altura del pico del macromonómero/oligómero que contiene PEG no convertido se usa como medida para el contenido residual de monómeros.

- 40 De preferencia, el agente dispersante polimérico cumple los requisitos de la norma industrial EN 934-2 (febrero de 2002).

El polímero comprenden como grupo aniónico o anionogénico al menos una unidad estructural de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id):



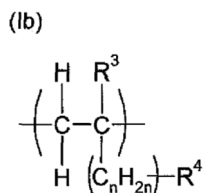
en la cual

R¹ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado, CH₂COOH o CH₂CO-X-R³ preferentemente representa H o CH₃;

- 5 X representa NH-(C_nH_{2n}), O(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4, en cuyo caso el átomo de nitrógeno y el átomo de oxígeno están enlazados al grupo CO, o representa un enlace químico, preferentemente X = enlace químico o O(C_nH_{2n});

R² representa OM, PO₃M₂, o O-PO₃M₂; con la condición de que X representa un enlace químico si R² representa OM;

R³ representa PO₃M₂, o O-PO₃M₂;



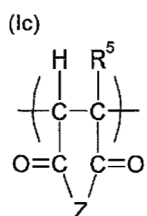
10

en la cual

R³ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado, preferentemente representa H o CH₃;

n representa 0, 1, 2, 3 o 4, preferentemente representa 0 o 1;

R⁴ representa PO₃M₂, o O-PO₃M₂;



15

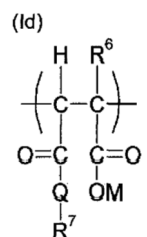
en la cual

R⁵ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado, preferentemente representa H;

Z representa O o NR⁷, preferentemente representa O; y

R⁷ representa H, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH_{2n})-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂, o (C₆H₄)-OPO₃M₂,

- 20 n representa 1, 2, 3 o 4, preferentemente representa 1, 2 o 3;



en la cual

R⁶ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado, preferentemente representa H;

Q representa NR⁷ u O, preferentemente representa O;

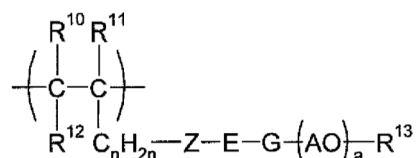
R⁷ representa H, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH_{2n})-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂, o (C₆H₄)-OPO₃M₂,

5 n representa 1, 2, 3 o 4, preferentemente representa 1, 2 o 3; y en cuyo caso cada M, independientemente entre sí, representa H o un equivalente de catión.

Además, de manera preferida, en calidad del grupo aniónico o anionogénico el polímero comprende al menos una unidad estructural de la fórmula (Ia), en la R¹ representa H o CH₃; y/o al menos una unidad estructural de la fórmula (Ib), en la cual R³ representa H o CH₃; y/o al menos una unidad estructural de la fórmula (Ic), en la cual R⁵ representa H o CH₃ y Z representa O; y/o al menos una unidad estructural de la fórmula (Id), en la cual R⁶ representa H y Q representa O.

De modo particularmente preferido, en calidad de grupo aniónico o anionogénico el polímero comprende al menos una unidad estructural de la fórmula (Ia), en la cual R¹ representa H o CH₃ y XR² representa OM o X representa O(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4, principalmente 2 y R² representa O-PO₃M₂.

15 En calidad de cadena lateral de poliéter, el polímero comprende al menos una unidad estructural de las fórmulas generales (IIa) y/o (IIb):



en la cual

R¹⁰, R¹¹ y R¹² independientemente entre sí representan H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

Z representa O o S;

20 E representa un grupo alquileo de C₁-C₆ no ramificado o ramificado, un grupo de ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, o 1,4-fenileno;

G representa O, NH o CO-NH; o

E y G conjuntamente representan un enlace químico;

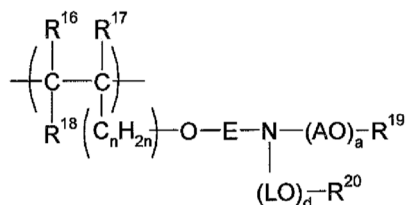
A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5, o CH₂CH(C₆H₅), preferentemente representa 2 o 3;

25 n representa 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5, preferentemente representa 0, 1 o 2;

a representa un número entero de 2 a 350, preferentemente 5 a 150;

R¹³ representa H, un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado, CO-NH₂ y/o COCH₃;

(IIb)



en la cual

30 R¹⁶, R¹⁷ y R¹⁸ independientemente entre sí representan H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

E representa un grupo alquileo de C₁-C₆ no ramificado o ramificado, un grupo de ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, o 1,4-fenileno o representa un enlace químico;

A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂CH(C₆H₅), preferentemente representa 2 o 3;

L representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂-CH(C₆H₅), preferentemente representa 2 o 3;

a representa un número entero de 2 a 350, preferentemente 5 a 150;

d representa un número entero de 1 a 350, preferentemente 5 a 150;

R¹⁹ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

R²⁰ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado; y

5 n representa 0, 1, 2, 3, 4 o 5, preferentemente representa 0, 1 o 2;

Además, de manera preferible, como cadena lateral de poliéter el polímero comprende

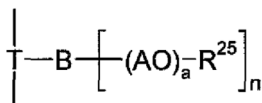
(a) al menos una unidad estructural de la fórmula (IIa), en la cual R¹⁰ y R¹² representan H, R¹¹ representan H o CH₃, E y G representan conjuntamente un enlace químico, A representa C_xH_{2x} con x = 2 y/o 3, a representa 3 a 150, y

R¹³ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado.

10 (b) al menos una unidad estructural de la fórmula (IIb), en la cual R¹⁶ y R¹⁸ representan H, R¹⁷ representan H o CH₃, E representa un grupo alqueno de C₁-C₆ no ramificado o ramificado, A representa C_xH_{2x} con x = 2 y/o 3, L representa C_xH_{2x} con x = 2 y/o 3, a representa un número entero de 2 a 150, d representa un número entero de 1 a 150, R¹⁹ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado, y R²⁰ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado; y/o

15 De modo particularmente preferido, el polímero comprende al menos una unidad estructural de la fórmula (IIa). Según una forma alternativa de realización, el agente dispersante polimérico es un producto de policondensación que comprende al menos una unidad estructural aromática o heteroaromática con una cadena lateral de poliéter y al menos una unidad estructural aromática o heteroaromática con al menos un grupo de éster de ácido fosfórico o una sal del mismo. El producto de policondensación comprende unidades estructurales (III) y (IV):

(III)



20

en la cual

T representa un residuo de fenilo sustituido o no sustituido, un residuo de naftilo sustituido o no sustituido o un residuo heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos, los cuales se seleccionan entre N, O y S;

25 n representa 1 o 2;

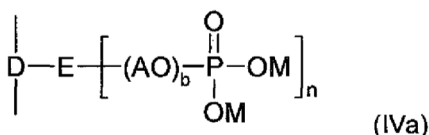
B representa N, NH u O, con la condición de que n representa 2 si B representa N y la condición de que n representa 1 si B representa NH u O;

A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂CH(C₆H₅), preferentemente 2 o 3;

a representa un número entero de 1 a 300, preferentemente 5 a 150;

30 R²⁵ representa H, un residuo alquilo de C₁ a C₁₀, ramificado o no ramificado, un residuo cicloalquilo de C₅ a C₈, un residuo arilo o residuo de heteroarilo con 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos que se seleccionan entre N, O y S, preferentemente representa H;

en cuyo caso la unidad estructural (IV) se selecciona entre las unidades estructurales (IVa) y (IVb):



35 en la cual

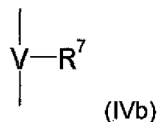
D representa un residuo fenilo sustituido o no sustituido, un residuo naftilo sustituido o no sustituido o un residuo heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos que se seleccionan entre N, O y S;

E representa N, NH o O con la condición de que n representa 2, si E representa N y la condición de que n representa 1 si E representa NH o O;

A representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2CH(C_6H_5)$, preferentemente 2 o 3;

b representa un número entero de 1 a 300, preferentemente 5 a 150;

5 M independientemente entre sí representan H o un equivalente de catión;



en la cual

10 V representa un residuo fenilo sustituido o no sustituido o un residuo naftilo sustituido o no sustituido; y se sustituye opcionalmente por 1 o dos residuos que se seleccionan entre R^8 , OH, OR^8 , $(CO)R^8$, COOM, $COOR^8$, SO_3R^8 y NO_2 , preferentemente OH, O-alkilo de C_1-C_4 y alkilo de C_1-C_4 ;

R^7 representa COOM, OCH_2COOM , SO_3M o OPO_3M_2 ;

M representa H o un equivalente de catión;

en cuyo caso los residuos mencionados de fenilo, naftilo o hetero aromático se sustituyen opcionalmente por 1 o dos residuos que se seleccionan entre R^8 , OH, OR^8 , $(CO)R^8$, COOM, $COOR^8$, SO_3R^8 y NO_2 ; y

15 R^8 representa alkilo de C_1-C_4 , fenilo, naftilo, fenilo-alkilo de C_1-C_4 o alkilo de C_1-C_4 -fenilo.

Además, preferiblemente el polímero comprende un producto de policondensación que comprende las unidades estructurales (III) y (IV), donde T representa un residuo fenilo sustituido o no sustituido o un residuo naftilo, E representa NH o O,

20 A representa C_xH_{2x} con $x = 2$ y/o 3, a representa un número entero de 1 a 150, y R^{25} representa H, o un residuo alkilo de C_1 a C_{10} , ramificado o no ramificado.

Además, preferiblemente el polímero comprende un producto de policondensación que comprende unidades estructurales (III) y (IV) en las cuales D representa un residuo fenilo sustituido o no sustituido o un residuo naftilo, E representa NH o O,

A representa C_xH_{2x} con $x = 2$ y/o 3, y b representa un número entero de 1 a 150.

25 De modo particularmente preferido, el polímero comprende un producto de policondensación que comprende unidades estructurales (III) y (IV), en las cuales T T y/o D representan fenilo o naftilo que está sustituido por 1 o 2 grupos alkilo de C_1-C_4 , hidroxilo o dos grupos alcoxi de C_1-C_4 .

El producto de policondensación puede comprender unidades estructurales (IVb) donde V representa fenilo o naftilo que está sustituido por 1 o 2 grupos alkilo de C_1-C_4 , OH, OCH_3 o COOM, y R^7 representa COOM o OCH_2COOM .

30 El producto de policondensación puede comprender otra unidad estructural (V), derivada del compuesto carbonilo correspondiente, de la fórmula



en la cual

35 R^5 y R^6 pueden ser iguales o diferentes y representan H, CH_3 , COOH o un grupo fenilo o naftilo sustituido o no sustituido o representan un grupo hetero-aromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos que se seleccionan entre N, O y S.

R^5 y R^6 en la unidad estructural (V) son preferiblemente iguales o diferentes y representan H, CH_3 , o COOH, principalmente representan H o uno de los residuos R^5 y R^6 representa H y el otro representa CH_3 .

40 Las unidades estructurales (III) se derivan preferentemente de compuestos aromáticos o heteroaromáticos alcoxilados, hidroxilo- o amino-funcionalizados, por ejemplo fenoxietanol, fenoxipropanol, 2-alcoxilfenoxietanoles, 4-alcoxilfenoxietanoles, 2-alkilfenoxietanoles y 4-alkilfenoxietanoles, alcoxilados, N,N-(dihidroxietil)anilina, N-(hidroxietil)anilina, N,N-(dihidroxiopropil)anilina y N-(hidroxipropil)anilina. Particularmente se prefieren derivados alcoxilados de fenol (por ejemplo fenoxietanol o fenoxipropanol), muy particularmente se prefieren derivados de fenol

alcoxilados, principalmente etoxilados con peso molecular medio en peso entre 300 g/mol y 10000 g/mol (por ejemplo polietilenglicolmonofeniléter).

5 Las unidades estructurales (IV) se derivan preferentemente de compuestos aromáticos o heteroaromáticos hidroxilo-funcionalizados o amino-funcionalizados, fosfatados, alcoxilados, por ejemplo fosfato de fenoxietanol, éter-fosfatos de polietilenglicolmonofenilo, difosfato de N,N-(dihidroxietil)-anilina, fosfato de N,N-(dihidroxietil)anilina, fosfato de N-(hidroxipropil)anilina, que presentan al menos un grupo fosfato y/o una sal del grupo fosfato (por ejemplo mediante esterificación de ácido fosfórico y opcionalmente adición de bases). Particularmente se prefieren fenoles alcoxilados con al menos un grupo fosfato y/o una sal del grupo fosfato (por ejemplo monofeniléter-fosfatos de polietilenglicol con menos de 25 unidades de etilenglicol), y muy particularmente se prefieren los respectivos fenoles alcoxilados con pesos moleculares promedio en peso entre 200 g/mol y 600 g/mol (por ejemplo fosfato de fenoxietanol, monofeniléter-fosfatos de polietilenglicol con 2 a 10 unidades de etilenglicol) en cuyo caso los fenoles alcoxilados presentan al menos un grupo fosfato y/o una sal del grupo fosfato (por ejemplo mediante esterificación con ácido fosfórico y opcionalmente adición de bases).

15 Las unidades estructurales (V) se derivan preferentemente de formaldehído, acetaldehído, acetona, ácido glicólico, y/o benzaldehído. Se prefiere formaldehído.

En una forma de realización, el polímero que comprende unidades estructurales de las fórmulas (Ia) y (IIa).

En otra forma de realización, el polímero comprende unidades estructurales de las fórmulas (Ic) y (IIa).

En otra forma de realización el polímero comprende unidades estructurales de las fórmulas (Ia), (Ic) y (IIa).

20 El polímero puede estar compuesto por (i) unidades estructurales aniónicas o ionogénicas que se derivan de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, fosfato de hidroxietilacrilato, y/o fosfato de hidroxietilmetacrilato, difosfato de hidroxietilacrilato, y/o difosfato de hidroxietilmetacrilato y (ii) unidades estructurales de cadenas laterales de poliéter que se derivan de viniloxi-alquileo de C₂-C₄-polietilenglicol, éter alquílico de C₁-C₄ de viniloxi-alquileo de C₂-C₄- polietilenglicol, aliloxi-polietilenglicol, éter alquílico de C₁-C₄ de aliloxi- polietilenglicol, metaliloxi-polietilenglicol, éter alquílico de C₁-C₄ de metaliloxi-polietilenglicol, isopreniloxi-polietilenglicol y/o éter alquílico de C₁-C₄ de isopreniloxi-polietilenglicol. Se prefiere el polímero compuesto por unidades estructurales (i) y (ii) que se derivan de (i) ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico y (ii) viniloxi-alquileo de C₂-C₄-polietilenglicol, aliloxi-polietilenglicol, metaliloxi-polietilenglicol y/o isopreniloxi-polietilenglicol.

De modo particularmente preferido, el polímero se compone de unidades estructurales (i) y (ii), que se derivan de

(i) ácido acrílico y ácido maleico y (ii) viniloxi-alquileo de C₂-C₄-polietilenglicol o

30 (i) ácido acrílico y ácido maleico y (ii) isopreniloxi-polietilenglicol o

(i) ácido acrílico y (ii) viniloxi-alquileo de C₂-C₄-polietilenglicol o

(i) ácido acrílico y (ii) isopreniloxi-polietilenglicol o

(i) ácido acrílico y (ii) metaliloxi-polietilenglicol o

(i) ácido maleico y (ii) isopreniloxi-polietilenglicol o

35 (i) ácido maleico y (ii) aliloxi-polietilenglicol o

(i) ácido maleico y (ii) metaliloxi-polietilenglicol

En una forma de realización, la proporción molar de las unidades estructurales (I): (II) es de 1:4 a 15:1, principalmente de 1:1 a 10:1.

40 En otra forma de realización, la proporción molar de las unidades estructurales (III): (IV) es de 4:1 a 1:15, principalmente de 2:1 a 1:10.

En otra forma de realización, la proporción molar de las unidades estructurales (III + IV): (V) es de 2:1 a 1:3, principalmente de 1:0,8 a 1:2.

45 En una forma particularmente preferida de realización, el polímero comprende un producto de policondensación que está compuesto de unidades estructurales de las fórmulas (III) y (IV) en las cuales T y D representan fenilo o naftilo, en cuyo caso el fenilo o naftilo están sustituidos opcionalmente por 1 o 2 grupos alquilo de C₁-C₄, hidroxilo o dos grupos alcoxilo de C₁-C₄, B y E representan O, A representa C_xH_{2x} con x = 2, a representa 3 a 150, principalmente 10 a 150, y b representa 1, 2 o 3. La preparación de los agentes dispersantes poliméricos que contienen las unidades estructurales (I) y (II) se efectúa de manera habitual, por ejemplo mediante polimerización por radicales libres. Esta se describe, por ejemplo, en las publicaciones EP0894811, EP1851256, EP2463314, EP0753488. La preparación de los agentes dispersantes poliméricos que contienen las unidades estructurales (III), (IV) y (V) se

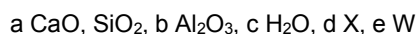
50

5 efectúa de manera típica según un procedimiento en el cual, en una policondensación, se hacen reaccionar entre sí los compuestos que sirven de base a las unidades estructurales (III), (IV) y (V). La preparación de los policondensados se describe, por ejemplo, en las publicaciones US 2008/0108732, WO 2006/042709 y WO 2010/026155. El aditivo puede encontrarse presente como suspensión acuosa o, después de secado, en forma de un producto seco, por ejemplo un material en forma de partículas, como material pulverulento, como material a granel y/o en forma polvo, preferentemente en forma de polvo. Si el aditivo se presenta en forma de suspensión, el compuesto de la fórmula (I) puede presentarse en forma disuelta o suspendida. Como producto seco, el aditivo presenta un contenido de agua de menos de 15 % en peso, preferiblemente de menos de 10 % en peso, de modo particularmente preferido de menos de 7 % en peso.

10 El contenido de agua se calcula determinando la pérdida de masa del polvo a 100 °C, colocando 1 g de polvo durante 3 horas en la estufa de convección para secado a 100 °C.

El término hidrato de silicato de calcio también se entiende como un hidrato de silicato de calcio que contiene iones extraños tales como, por ejemplo, cationes de magnesio y aluminio.

15 La composición de las partículas de C-S-H puede describirse en términos generales mediante la siguiente fórmula total:



X es un metal alcalino

W es un metal alcalinotérreo

20 $0,1 \leq a \leq 2$ preferentemente $0,66 \leq a \leq 1,8$

$0 \leq b \leq 1$ preferentemente $0 \leq b \leq 0,1$

$1 \leq c \leq 6$ preferentemente $1 \leq c \leq 6,0$

$0 \leq d \leq 1$ preferentemente $0 \leq d \leq 0,4$

$0 \leq e \leq 2$ preferentemente $0 \leq e \leq 0,1$

25 En una forma preferida de realización, la solución acuosa contiene, además de iones de silicato y de calcio, otros iones disueltos que se proporcionan de preferencia en forma de sales disueltas de aluminio y/o sales disueltas de magnesio. Como sales de aluminio pueden emplearse preferentemente haluro de aluminio, nitrato de aluminio, hidróxido de aluminio y/o sulfato de aluminio. En el grupo de los haluros de aluminio particularmente se prefiere cloruro de aluminio. Las sales de magnesio pueden ser preferentemente nitrato de magnesio, cloruro de magnesio y/o sulfato de magnesio. La ventaja de las sales de aluminio y de las sales de magnesio consiste en que introduciendo iones que son diferentes de calcio y de silicio pueden generarse defectos en el hidrato del silicato de calcio. Esto conduce a un efecto mejorado en la aceleración del curado. De preferencia, la proporción molar de aluminio y/o magnesio a calcio y silicio es pequeña. De modo particularmente preferido, las proporciones molares se seleccionan de tal manera que en la fórmula total anterior se cumplen los intervalos preferidos para a, b y e ($0,66 \leq a \leq 1,8$; $0 \leq b \leq 0,1$; $0 \leq e \leq 0,1$).

35 Normalmente las partículas de hidrato de silicato de calcio se presentan, al menos parcialmente, en una o varias de las siguientes estructuras cristalinas: foshagita, hillebrandita, xonotlita, nekoita, clinotobermorita, 9Å-tobermorita (riversiderita), 11Å-tobermorita, 14Å-tobermorita (plombierita), jennita, metajennita, condrodita de calcio, afwillita, α -C₂SH, dellaita, jaffeita, rosenhahnita, killalaita y/o suolunita.

40 De modo particularmente preferido, las partículas de hidrato de silicato de calcio se presentan en forma de xonotlita, 9Å-tobermorita (riversiderita), 11Å-tobermorita, 14Å-tobermorita (plombierita), jennita, metajennita, afwillita y/o jaffeita.

La proporción molar de calcio a silicio en las partículas de hidrato de silicato de calcio del aditivo, para composiciones de fraguado hidráulico, es de 0,6 a 2, preferiblemente de 0,8 a 1,8, de modo particularmente preferido de 0,9 a 1,6, de modo principalmente preferido de 1,0 a 1,5.

45 La proporción molar de calcio agua en las partículas de hidrato de silicato de calcio del aditivo, para las composiciones de fraguado hidráulico, es de 0,6 a 6, preferiblemente de 0,6 a 4, de modo particularmente preferido de 0,8 a 2. Estas proporciones molares se asemejan aquellas que se encuentran, por ejemplo, en las fases de hidrato de silicato de calcio que se forman mediante hidratación de cemento.

50 Preferentemente, el aditivo que se encuentra presente en forma de suspensión para composiciones de fraguado hidráulico contiene

i) 0,1 a 20 % en peso, preferentemente 1 a 15 % en peso y de modo muy particularmente preferido 3 a 10 % en peso de las partículas de hidrato de silicato de calcio,

ii) 0,1 a 30 % en peso, preferentemente 1 a 20 % en peso y de modo muy particularmente preferido 1 a 10 % en peso del agente dispersante,

5 iii) 1 a 30 % en peso, preferentemente 5 a 25 % en peso y de modo muy particularmente preferido 10 a 20 % en peso del compuesto de ácido sulfónico, y

iv) 24 a 99 % en peso, de modo particularmente preferido 50 a 99 % en peso y de modo muy particularmente preferido 60 a 90 % en peso de agua.

De modo particularmente preferido, el aditivo se presenta en forma de polvo y contiene entonces:

10 i) 10 a 70 % en peso, preferentemente 20 a 50 % en peso y de modo muy particularmente preferido 20 a 30 % en peso de las partículas de hidrato de silicato de calcio,

ii) 5 a 50 % en peso, preferentemente 10 a 30 % en peso y de modo muy particularmente preferido 15 a 25 % en peso del agente dispersante,

iii) 30 a 80 % en peso y preferentemente 45 a 65 % en peso del compuesto de ácido sulfónico, y

15 iv) 1 a 15 % en peso y preferentemente 2 a 10 % en peso de agua.

Es particularmente ventajoso emplear el aditivo de la invención en combinación con cementos que tienen un contenido relativamente alto de sulfatos solubles (0,1 a 5 % en peso, respecto del cemento). Los cementos de este tipo se encuentran disponibles comercialmente o pueden mezclarse con la sal hidrosoluble de sulfato. El cemento es de preferencia rico en fases anhidras de aluminato. El sulfato hidrosoluble preferentemente se selecciona de sulfato de sodio y/o de potasio. La combinación de los sulfatos solubles y los aceleradores de curado según la invención conduce a un efecto sinérgico de aceleración de curado del cemento.

20 Al aditivo según la invención pueden agregarse aceleradores de curado del grupo de las alcanolaminas, preferiblemente triisopropanolamina y/o tetrahidroxietilendiamina (THEED). Las alcanolaminas se emplean preferiblemente en una dosificación de 0,01 a 2,5 % en peso, respecto del peso del aglutinante hidráulico, de preferencia cemento. Al usar aminas, principalmente triisopropanolamina y tetrahidroxietilendiamina, pueden encontrarse efectos sinérgicos respecto del desarrollo de solidez temprana de los sistemas aglutinantes hidráulicos, principalmente de sistemas de tipo cemento.

25 El aditivo según la invención pueden contener retardantes de solidificación del grupo de ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glutacónico, ácido fosfónico, ácido aminotrimetilenfosfónico, ácido etilendiaminotetra(metilen fosfónico), ácido dietilentriaminopenta(metilen fosfónico), en cada caso incluidas las sales respectivas de los ácidos, pirofosfatos, pentaboratos, metaboratos y/o azúcares (por ejemplo glucosa, melazas). La ventaja de la adición de retardantes de solidificación consiste en que se controla el tiempo abierto y principalmente, dado el caso, puede prolongarse. Los retardantes de solidificación se emplean preferentemente en una dosificación de 0,01 a 0,5 % en peso, respecto del peso del aglutinante hidráulico, preferentemente cemento.

30 El aditivo según la invención también pueden contener componentes de formulación que se usan normalmente en el campo de los productos químicos para la construcción, de preferencia antiespumantes, formadores de poros de aire, retardantes, agentes que disminuyen la contracción, polvos redispersables, otros aceleradores de curado, anticongelantes y/o agentes anti-eflorescencia.

35 Un aditivo según la invención puede obtenerse, por una parte, mediante A) reacción de al menos una sal de calcio hidrosoluble de un ácido sulfónico no polimérico de la fórmula (I), en la cual K^{n+} representa Ca^{2+} , con al menos un compuesto de silicato inorgánico hidrosoluble en presencia de una solución acuosa de un agente dispersante. La sal cálcica de ácido sulfónico del ácido sulfónico no polimérico sirve en la reacción A) como (un) producto reactante de la reacción (fuente de calcio) durante la cual se forman las partículas de hidrato de silicato de calcio. Según la reacción, después de la reacción A) en el aditivo se encuentran presentes las sales de ácido sulfónico y/o aniones de ácido sulfónico.

40 Un aditivo según la invención puede obtenerse, por otra parte, mediante B) la reacción de un compuesto hidrosoluble de calcio (el cual preferiblemente no es la sal de calcio de un ácido sulfónico no polimérico) con al menos un compuesto de silicato inorgánico hidrosoluble en presencia de una solución acuosa de un agente dispersante, adicionando una sal de ácido sulfónico no polimérica hidrosoluble. La sal de ácido sulfónico puede adicionarse antes, durante y preferiblemente después de la reacción. Esta mejora las propiedades de secado de la suspensión de C-SH y hace posible que se mantenga la propiedad aceleradora de curado del aditivo según la invención incluso durante el paso subsiguiente de secado. Por lo tanto, ésta actúa como un adyuvante de secado.

45 En una forma preferida de realización del aditivo para composiciones de fraguado hidráulico, la proporción molar del compuesto de ácido sulfónico contenido al silicio se encuentra en el intervalo de 0,5 a 8, preferentemente 0,5 a 5,

principalmente 1 a 5. Si el aditivo puede obtenerse mediante reacción A), la proporción se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1 a 4, principalmente 2 a 4. Si el aditivo puede obtenerse mediante reacción A), la proporción se encuentra preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 5,5.

5 El aditivo según la invención se presenta preferiblemente libre de aglutinantes hidráulicos, principalmente libre de cemento. "Libre" y "libre de cemento" significa que el aditivo en términos generales contiene menos de 10 % en peso, preferentemente menos de 5 % en peso, principalmente menos de 1 % en peso y de modo particularmente preferido 0 % en peso, de aglutinante hidráulico, principalmente cemento.

La invención también se refiere a procedimientos para la preparación del aditivo antes descrito.

10 El procedimiento A) para la preparación de un aditivo según la invención se efectúa mediante la reacción A) de al menos una sal hidrosoluble de calcio de un ácido sulfónico no polimérico de la fórmula (I) (K^{n+} representa Ca^{2+}) con al menos un compuesto de silicato inorgánico, hidrosoluble, en presencia de una solución acuosa de un agente dispersante polimérico. En este caso se prefiere emplear el ácido sulfónico en una cantidad a lo sumo estequiométrica, es decir que no se usa un exceso de ácido sulfónico. Según la invención, en el producto del procedimiento se encuentran presentes A) sales de ácido sulfónico y/o aniones de ácido sulfónico de la fórmula (I).

15 El procedimiento B) para la preparación de un aditivo según la invención se efectúa mediante reacción de un compuesto hidrosoluble de calcio (el cual preferiblemente no es la sal de calcio de un ácido sulfónico no polimérico) con al menos un compuesto de silicato inorgánico hidrosoluble, en presencia de una solución acuosa de un agente dispersante y en el cual se adiciona una sal de ácido sulfónico hidrosoluble no polimérica. La sal de ácido sulfónico hidrosoluble puede adicionarse antes, durante y preferiblemente después de la reacción. En un paso de secado
20 opcional que puede efectuarse después de agregar la sal de ácido sulfónico hidrosoluble, la sal de ácido sulfónico hidrosoluble sirve como adyuvante de secado.

Como sal de ácido sulfónico de calcio hidrosoluble, como compuesto de silicato inorgánico hidrosoluble, como compuesto de calcio hidrosoluble y como sal de ácido sulfónico hidrosoluble también se toman en consideración compuestos solubles sólo proporcionalmente mal en agua. Sin embargo, tiene que garantizarse que se encuentre
25 presente una reactividad suficiente en el ambiente acuoso con el reactante correspondiente (ya sea el compuesto de calcio hidrosoluble o el compuesto de silicato hidrosoluble). La solubilidad de la sal cálcica hidrosoluble de ácido sulfónico, del compuesto inorgánico hidrosoluble de silicato, del compuesto hidrosoluble de calcio y de la sal hidrosoluble de ácido sulfónico es, en términos generales respectivamente superior a 0,01 g/l, preferiblemente superior a 0,1 g/l, más preferiblemente superior a 1 g/l, de modo particularmente preferido superior a 10 g/l, de modo
30 muy particularmente preferido superior a 50 g/l. La solubilidad se refiere a agua como disolvente a 20 °C y 1 bar (absoluto).

En una forma preferida de realización del procedimiento A), las sal cálcica hidrosoluble de ácido sulfónico y el compuesto inorgánico hidrosoluble de silicato en envases separados se disuelven, cada uno, al menos parcialmente en agua y a continuación se hacen reaccionar adicionando ambas soluciones a la solución acuosa del agente
35 dispersante, en cuyo caso la temperatura se mantiene constante a 20 °C. Como alternativa, las soluciones de la sal cálcica hidrosoluble de ácido sulfónico y/o del compuesto hidrosoluble de silicato pueden mezclarse primero antes de la reacción incluso con al menos una parte de la solución acuosa del agente dispersante. El agente dispersante puede entonces dividirse en al menos dos o tres soluciones. De manera ventajosa se encuentran contenidos 1 a 50 % y preferentemente 10 a 25 % de la cantidad total del agente dispersante en la solución de la sal cálcica
40 hidrosoluble de ácido sulfónico y/o la solución del compuesto inorgánico hidrosoluble de silicato.

En una forma preferida de realización del procedimiento B), el compuesto hidrosoluble de calcio y el compuesto inorgánico hidrosoluble de silicato se disuelven en envases separados, cada uno, al menos parcialmente en agua y a continuación se hacen reaccionar adicionando ambas soluciones a la solución acuosa del agente dispersante, en cuyo caso la temperatura se mantiene constante a 20 °C. Como alternativa, las soluciones del compuesto
45 hidrosoluble de calcio y/o del compuesto hidrosoluble de silicato pueden mezclarse primero antes de la reacción incluso con al menos una parte de la solución acuosa del agente dispersante. El agente dispersante puede dividirse entonces en al menos dos o tres soluciones. De manera ventajosa, 1 a 50 % y preferentemente 10 a 25 % de la cantidad total del agente dispersante se encuentran contenidos en la solución del compuesto hidrosoluble de calcio y/o la solución del compuesto inorgánico hidrosoluble de silicato.

50 La solución acuosa del agente dispersante también puede contener, además de agua, uno o varios otros disolventes (por ejemplo, alcoholes tales como etanol y/o isopropanol). De manera preferente, la fracción en peso del disolvente diferente de agua, respecto de la suma de todos los disolventes, es de hasta 20 % en peso, de modo particularmente preferido de menos de 10 % en peso y de modo muy particularmente preferido de menos de 5 % en peso. Muy particularmente se prefieren, no obstante, sistemas acuosos sin disolventes de otro tipo. El intervalo de
55 temperatura en el cual se realiza el procedimiento no se somete a restricciones particulares. Sin embargo, se requieren determinados límites debido al estado físico del sistema. De manera preferente se opera en el intervalo de 0 a 100 °C, de modo particularmente preferido de 5 a 80 °C y de modo muy particularmente preferido de 15 a 35 °C.

El procedimiento también puede realizarse a diferentes presiones, de preferencia en el intervalo de 1 a 5 bares.

El valor de pH depende de la cantidad y del tipo del reactante y de la cantidad de del tipo del agente dispersante. De manera preferible, el valor de pH al final de la síntesis se encuentra por encima de 8 y preferentemente en el intervalo entre 8 y 13,5. Como alternativa, el valor de pH puede ajustarse adicionando ácidos o bases.

5 En una forma preferida de realización del procedimiento A), la adición de la sal cálcica hidrosoluble de ácido sulfónico y del compuesto inorgánico hidrosoluble de silicato a la solución acuosa del agente dispersante se efectúa en un procedimiento cíclico semicontinuo, con un primer reactor y un segundo reactor dispuestos en serie. En tal caso, la solución acuosa del agente dispersante se carga inicialmente en el segundo reactor. El primer reactor se carga con la solución del compuesto inorgánico hidrosoluble de silicato, la solución de la sal cálcica hidrosoluble de ácido sulfónico y con el contenido del segundo reactor y se adiciona la descarga del primer reactor al segundo reactor.

En otra forma preferida de realización de los procedimientos, la adición en el marco de un procedimiento continuo durante el cual la sal cálcica hidrosoluble de ácido sulfónico, el compuesto inorgánico hidrosoluble de silicato y solución acuosa del agente dispersante se mezclan en el primer reactor y descarga del primer reactor se lleva a segundo reactor (reactor de flujo mezclado (Mixed Flow Reactor) o reactor tubular (Plug Flow Reactor)).

15 La proporción de los volúmenes del primer reactor y el segundo reactor es preferentemente de 1/10 a 1/20.000. La tasa de caudal de la masa de la sal cálcica hidrosoluble de ácido sulfónico y del compuesto inorgánico hidrosoluble de silicato es pequeña en comparación con el caudal de masa que sale del segundo reactor y entra al primer reactor; la proporción es preferentemente de 1/5 a 1/1000. El primer reactor puede ser por lo regular una unidad de mezcla estática o dinámica; el mezclado en el primer reactor debe ser preferentemente efectivo.

20 La combinación y mezcla de los componentes según los procedimientos A) y B) se efectúa preferiblemente usando un dispositivo para dispersar que es capaz de generar energía mecánica en la mezcla, principalmente mediante molienda para activar y/o acelerar la conversión de los componentes de reacción y, si se desea, para disminuir el tamaño de partícula de las partículas de C-S-H. Los dispositivos de dispersión son aquellos que ejercen altas fuerzas de corte sobre la mezcla de reacción. Ejemplos de dispositivos adecuados de dispersión son molinos de esferas de tipo planeta, dispositivos de ultradispersión, dispositivo de dispersión de tipo rotor-estator y dispositivos de agitación con medios de molturación. Dispositivos de este tipo se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo Dispermat de la compañía VMA Getzmann GmbH, Disperser DAS H 200 de la compañía Lau GmbH, o Magic Lab de la compañía Ika-Werke GmbH.

30 El aditivo según la invención se agrega a las composiciones de fraguado hidráulico de preferencia en una cantidad de 0,01 a 10 % en peso y de modo muy particularmente preferido 0,1 a 2 % en peso del contenido de sólidos, respecto del aglutinante hidráulico, preferentemente cemento. La determinación del contenido de sólidos se efectúa en un horno a 60 °C, hasta que se logra un peso constante de la muestra.

35 El compuesto hidrosoluble de calcio del procedimiento B) se selecciona en términos generales de 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, óxido de calcio, hipocloruro de calcio, yodato de calcio, yoduro de calcio, lactato de calcio, nitrito de calcio, oxalato de calcio, fosfato 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, silicatos tricálcicos, silicato dicálcico y mezclas de dos o más de estos componentes. El compuesto hidrosoluble dicálcico preferiblemente no es un silicato de calcio. Los silicatos silicato de calcio, silicato dicálcico y/o silicato tricálcico son menos preferidos debido a su solubilidad más baja (principalmente en el caso del silicato de calcio) y por razones económicas (precio) (principalmente en el caso de silicato dicálcico y silicato tricálcico).

45 Preferiblemente se selecciona el compuesto hidrosoluble de calcio del procedimiento B) entre citrato de calcio, tartrato de calcio, formiato de calcio y/o sulfato de calcio. La ventaja de estos compuestos de calcio consiste en su no corrosividad. Se usan citrato de calcio y/o tartrato de calcio, debido a su posible efecto de retraso de estos aniones al usar en altas concentraciones en combinación con otras fuentes de calcio.

En otra forma de realización, el compuesto hidrosoluble de calcio del procedimiento B) se selecciona entre cloruro de calcio y/o nitrato de calcio. La ventaja de estos compuestos de calcio consiste en su buena hidrosolubilidad, su bajo precio y su buena disponibilidad.

50 El compuesto inorgánico, hidrosoluble de silicato se presenta en términos generales como silicato de sodio, silicato de potasio, silicato de sodio/potasio, silicato de aluminio, ácido silícico, metasilicato de sodio y/o metasilicato de potasio.

55 El compuesto inorgánico, hidrosoluble de silicato se presenta preferentemente como metasilicato de sodio, metasilicato de potasio y/o silicato de sodio/potasio. La ventaja de estos compuestos de silicato consiste en su hidrosolubilidad extremadamente buena.

De modo particularmente preferido, el compuesto inorgánico, hidrosoluble de silicato se selecciona entre un silicato de metal alcalino de la fórmula $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{M}_2\text{O}$ o mezclas de los mismos, en cuyo caso M representa Li, Na, K y NH_4 ,

preferentemente representa Na o K, m y n s significan números molares y la proporción de m:n es de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 4, de preferencia aproximadamente 0,9 a aproximadamente 3,8 y de modo principal aproximadamente 0,9 a aproximadamente 3,6.

5 La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación del aditivo para composiciones de fraguado hidráulico por medio de la conversión de un compuesto de calcio, de preferencia una sal de calcio, de modo muy particularmente preferido una sal hidrosoluble de calcio, con un componente que contiene dióxido de silicio en condiciones alcalinas, en cuyo caso la conversión se realiza en presencia de una solución acuosa del agente dispersante y se adiciona una sal hidrosoluble de ácido sulfónico.

10 El compuesto de calcio es preferentemente sales de calcio (por ejemplo, sales de calcio de ácidos carboxílicos). La sal de calcio puede ser, por ejemplo, cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, hidocarbonato de calcio, bromuro de calcio, carbonato de calcio, citrato de calcio, clorato de calcio, fluoruro de calcio, gluconato de calcio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, hipocloruro de calcio, yodato de calcio, yoduro de calcio, lactato de calcio, nitrito de calcio, oxalato de calcio, fosfato 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 tricálcico y/o silicato dicálcico. Se prefieren hidróxido de calcio y/u óxido de calcio debido a sus propiedades muy alcalinas. El compuesto hidrosoluble de calcio preferiblemente no es un silicato de calcio. Debido a su baja solubilidad (principalmente en el caso de silicato dicálcico y silicato tricálcico) y por razones económicas (precio) (principalmente en el caso de silicato dicálcico y silicato tricálcico), se prefieren menos los silicatos silicato de calcio, silicato dicálcico y/o silicato tricálcico. También se prefieren menos las sales de calcio no muy solubles tales como, por ejemplo, carbonato de calcio y sales de calcio con aniones que tienen un efecto de retraso (por ejemplo, citrato, gluconato y tartrato pueden retrasar el curado de aglutinantes hidráulicos). En el caso de sales neutras o ácidas de calcio (por ejemplo, cloruro de calcio o nitrato de calcio) se usa preferentemente una base adecuada para ajustar el valor de pH a condiciones alcalinas (por ejemplo, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, hidróxido de magnesio u otro hidróxido de metal alcalinotérreo). Se prefiere un valor de pH de más de 8, de modo particularmente preferido más de 9 y de modo muy particularmente preferido de más de 11. El valor de pH se mide preferentemente a 25 °C y con un contenido de sólidos de la suspensión de 1 % en peso.

30 Es posible emplear un material cualquiera que contiene dióxido de silicio en calidad de componente con contenido de óxido de silicio, por ejemplo micro sílice, ácido silícico pirogénico, ácido silícico precipitado, escoria de alto horno y/o arena de cuarzo. Se prefieren tamaños pequeños de partícula del material que contiene dióxido de silicio, principalmente tamaño de partícula por debajo de 1 µm. Además, es posible usar compuestos que pueden reaccionar en un ambiente acuoso-alcalino para obtener dióxido de silicio, tales como, por ejemplo, los compuestos de tetraalcoxilisilicato de la fórmula general Si(OR)₄. R pueden ser igual o diferente y puede seleccionarse de un grupo alquilo de C₁ a C₁₀, ramificado o no ramificado. Preferentemente R es metilo, de modo particularmente preferido etilo.

40 En una forma preferida de realización, el compuesto que contiene dióxido de silicio se selecciona del grupo de microsíllice, ácido silícico pirogénico, ácido silícico precipitado, escoria de alto horno y/o arena de cuarzo. Se prefieren micro sílice, ácido silícico pirogénico y/o ácido silícico precipitado, principalmente ácido silícico precipitado y/o pirogénico. Los tipos de ácido silícico listados antes se definen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, expedida en 2009, 7ª edición, DOI 10.1002/14356007.a23_583.pub3 definiert.

45 Se prefieren aplicar energía mecánica a la mezcla de reacción, de preferencia mediante molienda, para activar y/o acelerar la reacción de la sal de calcio con el componente que contiene dióxido de silicio habitualmente menos hidrosoluble. La energía mecánica también es ventajosa para lograr los tamaños pequeños de partícula que se desean para los hidratos de silicato de calcio. La palabra "molienda" significa en la presente solicitud de patente un procedimiento cualquiera en el cual se ejercen altas fuerzas de corte a la mezcla de reacción para acelerar la reacción y para obtener un tamaño adecuado de partícula. La molienda puede realizarse, por ejemplo, en un molino-agitador de esferas en un modo de operación continua o discontinua. Como alternativa a esto puede usarse un ultradispersador, preferentemente con un número de revoluciones de más de 5000 revoluciones por minuto. Además es posible usar un dispositivo de agitación en el cual se reúnen pequeños cuerpos de molturación, preferentemente con un diámetro de menos de 1 mm, en un recipiente con la mezcla de reacción y se agitan. El dispositivo agitador se encuentra disponible, por ejemplo, en la compañía Fast & Fluid.

Condiciones alcalinas se denominan un valor de pH del procedimiento que normalmente es superior a 9.

La proporción molar de calcio del compuesto de calcio al silicio del componente que contiene dióxido de silicio es preferentemente de 0,6 a 2, preferentemente 1,0 a 1,5.

55 Normalmente, la proporción en peso de agua a la suma de compuesto de calcio y componente que contiene dióxido de silicio es de 0,2 a 50, preferentemente de 2 a 10 y de modo muy particularmente preferido de 4 a 6. En relación con esto, agua significa el agua en la mezcla de reacción en la cual se realiza el procedimiento. De preferencia el procedimiento se realiza con contenidos de agua proporcionalmente bajos para incrementar el rendimiento del procedimiento. Esto también facilita el secado. Particularmente se prefiere una proporción de 2 a 10 o de 4 a 6 ya

que puede obtenerse una consistencia pastosa de los productos lo cual se prefiere para el procedimiento de molienda.

En otra forma de realización de la invención, la reacción se realiza al menos parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero que incrementa la viscosidad, seleccionado del grupo de los derivados de polisacáridos y/o (co)polímeros con un peso molecular promedio M_w de más de 500 000 g/mol, de modo particularmente preferido más de 1 000 000 g/mol, en cuyo caso los (co)polímeros contienen unidades estructurales que se derivan (de preferencia mediante polimerización por radicales libres) de los derivados no iónicos de monómero de (met)acrilamida y/o derivados de monómero de ácido sulfónico. Los aditivos según la invención contienen entonces de manera opcional polímeros de este tipo que incrementan la viscosidad. El polímero que incrementa la viscosidad puede adicionarse al inicio, durante el procedimiento o al final del procedimiento. Por lo tanto, por ejemplo, el polímero puede agregarse a la solución acuosa del polímero de tipo peine, al compuesto de calcio y/o al compuesto de silicato. El polímero que incrementa la viscosidad también puede emplearse durante el procedimiento de la preparación de una composición aceleradora de curado mediante la reacción de un compuesto de calcio, de preferencia una sal de calcio, de modo muy particularmente preferido de una sal hidrosoluble de calcio, con un componente que contiene dióxido de silicio. De preferencia, el polímero que incrementa la viscosidad puede adicionarse después de terminada la reacción (después de terminada la adición del reactante), para impedir una desestabilización de las partículas y mantener la mejor estabilidad. El producto que incrementa la viscosidad tiene en este sentido una función estabilizante que puede impedir la segregación (agregación y sedimentación) del hidrato de silicato de calcio, por ejemplo. Los productos que incrementan la viscosidad se emplean preferentemente en una dosificación de 0,001 a 10 % en peso y de modo particularmente preferido de 0,001 a 1 % en peso, respecto del peso de la suspensión aceleradora de curado. El polímero que incrementa la viscosidad debe dosificarse preferentemente de manera tal que resulte una viscosidad plástica de las suspensiones aceleradoras de curado de más de 80 mPa·s.

Como derivado de polisacárido se prefieren ésteres de celulosa, por ejemplo alquilcelulosas tales como metilcelulosa, etilcelulosa, propilcelulosa y metilcelulosa, hidroxialquilcelulosas tales como hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC) e hidroxietilhidroxipropilcelulosa, alquilhidroxialquilcelulosas tales como metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) y propilhidroxipropilcelulosa. Se prefieren los derivados de éter de celulosa metilcelulosa (MC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilcelulosa (HEC) y etilhidroxietilcelulosa (EHEC), y particularmente se prefieren metilhidroxietilcelulosa (MHEC) y metilhidroxipropilcelulosa (MHPC). Los derivados anteriores de éter de celulosa que pueden obtenerse respectivamente mediante la correspondiente alquilación y alcoxilación de celulosa se presentan preferentemente como estructuras no iónicas, pero también sería posible usar, por ejemplo, carboximetilcelulosa (CMC). Además, se prefiere el uso de derivados no iónicos de éter de almidón tales como hidroxipropil-almidón, hidroxietil-almidón y metilhidroxipropil-almidón. Se prefiere hidroxipropil-almidón. También se prefieren polisacáridos preparados de modo microbiano tales como goma de Welan y/o xantano y polisacáridos de procedencia natural como los alginatos, carragenanos y galactomananos. Éstos pueden obtenerse a partir de productos naturales correspondientes mediante procedimientos de extracción, como por ejemplo en el caso de los alginatos y carragenanos de las algas, en el caso de galactomananos de los núcleos del árbol de algarrobo.

Los (co)polímeros que incrementan la viscosidad que incrementan un peso molecular M_w promedio en peso de más de 500 000 g/mol, de modo particularmente preferido más de 1 000 000 g/mol pueden prepararse (preferentemente mediante polimerización por radicales libres) a partir de derivados no iónicos de monómeros de (met)acrilamida y/o derivados de monómero de ácido sulfónico. Los monómeros respectivos pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo de acrilamida, de preferencia 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-ter.-butilacrilamida y/o derivados de monómeros de ácido sulfónico del grupo de ácido estirenosulfónico, 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. El producto que incrementa la viscosidad contiene preferentemente más de 50 % molar y de modo particularmente preferido más de 70 % molar de unidades estructurales que se derivan de los derivados no iónicos de monómeros de (met)acrilamida y/o derivados de monómeros de ácido sulfónico. Otras unidades estructurales que se encuentran contenidas preferentemente en los copolímeros pueden derivarse, por ejemplo, de los monómeros ácido (met)acrílico ésteres de ácidos (met)acrílicos con alcoholes de C_1 a C_{10} , ramificados o no ramificados, acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o estireno.

En otra forma de realización de la invención, el polímero que incrementa la viscosidad es un derivado de polisacárido del grupo de metilcelulosa, hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC), metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) y/o (co)polímeros con un peso molecular M_w promedio en peso de más de 500 000 g/mol, de modo particularmente preferido de más de 1 000 000 g/mol, en cuyo caso los (co)polímeros contienen unidades estructurales que se derivan (preferentemente mediante polimerización por radicales libres) de derivados no iónicos de monómero de (met)acrilamida del grupo de acrilamida, preferentemente 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-ter.-butilacrilamida y/o derivados del monómero de ácido sulfónico del grupo de ácido 2-acrilamido-2-

metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico y/o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentansulfónico o las sales de los ácidos mencionados.

5 En el grupo de los derivados no iónicos de monómeros de (met)acrilamida se prefieren metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y/o metacrilamida, y muy particularmente se prefiere acrilamida. En el grupo de los monómeros de ácido sulfónico se prefieren ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y sus sales. Los polímeros que incrementa la velocidad pueden adicionarse al inicio del procedimiento o en cada otro momento del mismo.

10 Preferentemente, el procedimiento según la invención se realiza en el sitio de la preparación de un hormigón (por ejemplo, una planta de hormigón premezclado o de hormigón preparado o en cualquier otra planta, en la cual se preparan mortero, hormigón u otros productos de cemento), en cuyo caso el aditivo obtenido puede usarse como agua de amasado o como parte del agua de amasado.

15 En este contexto, agua de amasado es el agua que se usa durante la preparación de hormigón o la preparación de materiales similares de tipo cemento. De manera típica, el agua de amasado se mezcla en una planta de hormigón premezclado o una planta de hormigón preparado, en una obra de construcción o en otro sitio en el cual se prepare hormigón u otros materiales de tipo cemento, con cemento y, por ejemplo, complementos. El agua de amasado puede contener por lo regular una amplia gama de aditivos tales como, por ejemplo, agentes fluidificantes, aceleradores de curado, agentes de retraso, aditivos que reducen la contracción, formadores de poros de aire y/o antiespumantes.

Una alta dilución de la suspensión es ventajosa para la efectividad del aditivo según la invención.

20 Por esto, una variante preferida del procedimiento A) según la invención que se realiza preferentemente en el sitio de la preparación de un hormigón (por ejemplo una planta de hormigón pre-mezclado o de hormigón preparado) se caracteriza porque la proporción en peso de la suma de la sal cálcica hidrosoluble de ácido sulfónico, del compuesto inorgánico hidrosoluble de silicato y del agente dispersante al agua, preferentemente al agua de amasado, se encuentra entre 1/1000 y 1/10 y de modo particularmente preferido entre 1/500 y 1/100.

25 Por esto, una variante preferida del procedimiento B) según la invención que se realiza preferentemente en el sitio de la preparación de un hormigón (por ejemplo, una planta de hormigón pre-mezclado o de hormigón preparado) se caracteriza porque la proporción en peso de la suma del compuesto hidrosoluble de calcio, del compuesto orgánico hidrosoluble de silicato, del agente dispersante y de la sal hidrosoluble de ácido sulfónico al agua, preferentemente al agua de amasado, se encuentra entre 1/1000 y 1/10 y de modo particularmente preferido entre 1/500 y 1/100.

30 En otra forma de realización del procedimiento, el aditivo se prepara al menos parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene el acelerador de curado seleccionado del grupo de las alcanolaminas, de preferencia triisopropanolamina y/o tetrahidroxietilendiamina (THEED). Las alcanolaminas se usan preferentemente en una dosificación de 0,01 a 2,5 % en peso, respecto del peso del aglutinante hidráulico, preferentemente cemento. Al usar aminas, principalmente triisopropanolamina y tetrahidroxietilendiamina, estas podrían dar lugar a efectos sinérgicos respecto del desarrollo de consistencia temprana de los sistemas aglutinantes hidráulicos, principalmente de sistemas del tipo cemento. La amina se adiciona preferentemente después de terminada la reacción.

35 En una variante preferida del procedimiento, el aditivo para las composiciones de fraguado hidráulico se seca, de preferencia mediante secado por aspersión. El procedimiento de secado no se somete a restricciones particulares. El secado también puede efectuarse en un secador de lecho fluidizado. En términos generales se conoce que el agua también es dañina para numerosos aglutinantes, principalmente cemento, incluso en cantidades pequeñas debido a los procedimientos prematuros, no deseados, de hidratación. Los productos en forma de polvo con su contenido de agua normalmente muy bajo, son ventajosos en comparación con los sistemas acuosos ya que pueden incorporarse en mezcla con cemento y/o con otros aglutinantes como yeso, hemihidrato de sulfato de calcio (bassanita) sulfato de calcio anhidro, escorias, preferentemente escoria de alto horno granulada, triturada, cenizas volantes, harina de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquistos bituminosos calcinados, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio.

La invención también se refiere a aditivos que pueden obtenerse según los procedimientos de la invención.

40 La invención comprende el uso del aditivo según la invención en mezclas de sustancias para construcción, las cuales contienen cemento, yeso, anhidrita, escorias, preferentemente escoria de alto horno granulada, triturada, cenizas volantes. Harina de sílice, metacaolín, puzolanas calcinadas, esquistos bituminosos calcinados, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, preferentemente en mezclas de materiales para construcción que contienen de manera preponderante cemento en calidad de aglutinante hidráulico. El yeso comprende en este contexto todos los soportes posibles de sulfato de calcio con diferentes cantidades de moléculas de agua de cristalización tales como, por ejemplo, también hemihidrato de sulfato de calcio.

45 Los aditivos según la invención provocan de manera sorprendente una consistencia temprana incrementada, principalmente después de 6 horas. Mediante el desarrollo de la consistencia temprana incrementada, se hace posible un descascarillado temprano de los cuerpos de hormigón en el sector de las mezclas listas y en el sector de hormigón pre moldeado, lo cual permite ciclos más breves de producción.

La presente invención también se refiere al uso de los aditivos según la invención en calidad de adyuvantes de molienda durante la producción de cemento (Portland), escorias, cenizas volantes, cal, puzolanas o una mezcla de los mismos; preferiblemente se usan para cemento (Portland). Los aditivos según la invención pueden usarse en el caso de perforaciones para petróleo y gas natural, principalmente en el aprovechamiento, explotación y terminación de yacimientos de petróleo y de gas natural así como en las perforaciones profundas. Los aditivos sirven en este caso como aceleradores de fraguado para aglutinantes inorgánicos, principalmente para la aceleración del fraguado de lechada de cemento en la cementación de los agujeros perforados en perforaciones para petróleo y gas natural.

Como aglutinante inorgánico cuyo fraguado se acelera según la invención son adecuados preferentemente los cementos Portland, cemento de aluminato de calcio, yeso, anhidrita, escorias de alto horno, arenas siderúrgicas, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales y artificiales y/o esquistos bituminosos calcinados, preferentemente cemento Portland.

El uso la composición aceleradora de fraguado se efectúa ventajosamente junto con otros aditivos usuales en la cementación de agujeros perforados, principalmente agentes fluidificantes, agentes de retención de agua y/o modificadores de reología. La invención también se refiere a mezclas de materiales de construcción que contienen una composición, de preferencia una suspensión acuosa aceleradora de curado, según la presente invención y cemento, yeso, anhidrita, escorias, de preferencia escorias de alto horno granuladas, trituradas, cenizas volantes, arena de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquistos bituminosos calcinados, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio. Las mezclas de materiales de construcción contienen preferiblemente, de manera preponderante, cemento en calidad de agente aglutinante hidráulico. La composición aceleradora de curado se encuentra contenida en la mezcla de materiales de construcción de preferencia en una dosificación de 0,05 % en peso a 5 % en peso, respecto del peso del clínker.

Para la ilustración, el término mezclas de materiales de construcción significa mezclas en forma seca o acuosa y en estado endurecido o plástico. Las mezclas secas de materiales de construcción pueden ser mezclas de los aglutinantes mencionados, de preferencia cemento y de las composiciones aceleradoras de curado (preferentemente en forma de polvo). Las mezclas en forma acuosa, por lo regular en forma de suspensiones coloidales, pastas, morteros frescos u hormigón fresco, se preparan adicionando agua al componente aglutinante o a los componentes aglutinantes y a la composición aceleradora de curado; estas hacen una transición luego del estado plástico al estado endurecido.

La invención se ilustra más detalladamente mediante la figura adjunta y los ejemplos siguientes.

La figura 1 muestra el flujo de calor del cemento (A) que va fraguando al usar la suspensión aceleradora de curado H1 (adición de 0,6 % en peso de la suspensión, sólido respecto de la masa de cemento) y H2 (adición de 0,6 % en peso de la suspensión, sólido respecto de la masa de cemento). t - tiempo en h, HF - flujo específico de calor en mW/g_{cemento}

Para la preparación de las suspensiones aceleradoras de curado se emplean los siguientes polímeros:

Polímero 1

El polímero 1 es un polímero de tipo peine y se basa en los monómeros ácido maleico, ácido acrílico y viniloxibutilpolietilenglicol - 5800. La proporción molar de ácido acrílico a ácido maleico es de 7. $M_w = 40000$ g/mol y fue determinada mediante GPC. El contenido de sólidos es de 45 % en peso. La síntesis se describe, por ejemplo, en la publicación EP0894811. La densidad de carga es de 930 $\mu\text{eq/g}$.

Polímero 2

El polímero de tipo peine, polímero 2, es un condensado de las unidades estructurales FenolPEG5000 y fosfato de fenoxietanol. El peso molecular es de 23.000 g/mol. La síntesis se describe en la publicación DE102004050395. El contenido de sólidos es de 31 %. La densidad de carga es de 745 $\mu\text{eq/g}$.

Polímero 3

El polímero 3 es un polímero de tipo peine y se basa en los monómeros ácido acrílico y viniloxibutilpolietilenglicol - 3000. $M_w = 23\ 000$ g/mol y fue determinado mediante GPC. El contenido de sólidos es de 52 % en peso. La densidad de carga es de 1410 $\mu\text{eq/g}$.

Ejemplos para el uso de sales de ácido sulfónico como adyuvante de secado:

Ejemplo 1

Preparación de la suspensión aceleradora de curado H1 (no de acuerdo con la invención)

Fue preparada una fuente de calcio pesando 600 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pureza 92 %) y 488 g de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (pureza 100 %) en 4,328 kg de H_2O . Fue preparada una fuente de silicato pesando 2,28 kg de silicato de sodio (contenido de sólidos = 36,1 % en peso) con una proporción molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 3,4 in 1,15 kg de H_2O . Fue preparada una

5 solución de agente dispersante pesando 2,268 kg de polímero 3 (solución de polímero al 35 % en peso) y 0,523 kg de polímero 2 (solución de polímero al 35 % en peso) en 8,36 kg de H₂O. La solución de agente dispersante fue cargada inicialmente y fue bombeada en un circuito a través de un mezclador de alta energía, equipado con un sistema de rotor/estator. En el mezclador de alta energía se dosifican completamente en la solución de carga inicial en el transcurso de 80 minutos la fuente de calcio, que se agita para impedir la sedimentación, y fuente de silicato a una velocidad rotacional del sistema de rotor/estator de 8000 rpm. Durante este procedimiento la carga inicial se mantiene a 20 °C.

El contenido de sólidos de H1 es de 14,7 % en peso, el cual se determina secando a 60 °C en la cabina de secado con aire de convección hasta peso constante.

10 La influencia de la suspensión aceleradora de curado en el curado (no de acuerdo con la invención). La influencia de las suspensiones aceleradoras de curado H1 en el curado fue probada en el cemento (CEM I Milke 52.5 R) midiendo la liberación de calor aplicando calorimetría de flujo térmico (Figura 1). La suspensión aceleradora de curado fue mezclada con el agua de amasado, después de lo cual la suspensión obtenida fue mezclada con 20 g del cemento. El valor de agua a cemento (a/c) fue ajustado a 0,32. La dosificación del acelerador que iba a ensayarse fue de 0,6 % en peso de contenido de sólidos H1, respecto del peso del cemento. Las curvas de flujo térmico se presentan en la figura 1. La adición de la suspensión aceleradora de curado acelera el curado (definido en H. F. W. Taylor (1997): Cement Chemistry [Química del cemento], 2ª edición, página 212 y siguientes). El efecto se recopila en la tabla 1.

La referencia representa el flujo térmico de CEM I Milke 52.5 R sin adición de un acelerador; la curva 2 muestra el flujo térmico para CEM I Milke 52.5 R con adición de 0,6 % en peso de la suspensión aceleradora de curado H1.

20 **Tabla 1: flujo térmico en el período principal de hidratación según la figura 1**

Muestra	Calor de hidratación acumulado después de 6 h (J/g)	Aceleración en comparación con la referencia (%)
CEM I Milke 52.5 R sin acelerador	40,7	-
con 0,6 % en peso de suspensión H1	96,0	236

Ejemplo 2

Preparación acelerador de curado seco.

25 La suspensión aceleradora de curado H1 fue mezclada con adyuvantes de secado y fue secada. El secado se efectuó mediante secado por aspersion, en cuyo caso el adyuvante de secado había sido mezclado antes de la operación de secado durante aproximadamente 5 minutos con la suspensión aceleradora de curado H1. Las cantidades pesadas de la suspensión aceleradora de curado H1 para el secado por aspersion y las cantidades usadas de los respectivos adyuvantes desecados se representan en la tabla 2. En los ejemplos comparativos TH1-e a TH1-h se usa cloruro de calcio en calidad de adyuvante de secado, el cual es desventajoso debido al riesgo de corrosión.

30 **Tabla 2: Preparación de aceleradores de curado secos (TH1-a a TH1-h ejemplos comparativos que no son de acuerdo con la invención)**

Polvo	Peso H1 [g]	Adyuvante de secado	Peso de aditivo [g]	Temperatura de secado resultado [°C]
TH1-a	500	----	----	60
TH1-b	500			80
TH1-c	500			100
TH1-d	500			120

(continuación)

Polvo	Peso H1 [g]	Adyuvante de secado	Peso de aditivo [g]	Temperatura de secado resultado [°C]
TH1-e	500	CaCl ₂	10,8	60
TH1-f	500	CaCl ₂	10,8	80
TH1-g	500	CaCl ₂	10,8	100
TH1-h	500	CaCl ₂	10,8	120
TH1-m	542,6	NaSO ₃ CH ₃	38,0	80
TH1-n	654,0	Ca(SO ₃ CH ₃) ₂	45,8	80
TH1-o	620,8	NaSO ₃ NH ₂	43,5	80
TH1-p	609,8	Ca(SO ₃ NH ₂) ₂	42,7	80
TH1-q	631,8	Ca(SO ₃ NH ₂) ₂	33,2	80
TH1-r	567,0	Ca(SO ₃ NH ₂) ₂	59,5	80
TH1-s	670,0	Ca(SO ₃ NH ₂) ₂	46,9	100
TH1-t	615,4	Ca(SO ₃ NH ₂) ₂	43,1	110

Ejemplo 3

Influencia de acelerador de curado seco en el curado

- 5 La influencia de los aceleradores de curado obtenidos durante el secado en el curado fue ensayada en el cemento (CEM I Milke 52.5 R) midiendo la liberación de calor aplicando la calorimetría de flujo térmico. El acelerador de curado fue mezclado con el agua de amasado, después de lo cual la suspensión obtenida fue mezclada con 20 g del cemento. El valor de agua-cemento (a/c) fue ajustado a 0,32. La dosificación de los aceleradores que van ensayarse en la tabla 3 fue de seleccionada de manera tal que siempre ha sido empleada la misma cantidad del sólido de H1, es decir de 0,6 % en peso respecto del cemento. Dependiendo de la adición del adyuvante de secado según la invención varía la cantidad empleada absolutamente del acelerador según la invención, en cuyo caso la cantidad del sólido de H1 respecto del cemento se ha mantenido constante tal como se ha descrito previamente. La adición del aditivo según la invención acelera el curado (definido en H. F. W. Taylor (1997): Cement Chemistry, 2ª edición, páginas 212 y siguientes). Los factores de aceleración se recopilan en la tabla 3.

- 15 **Tabla 3: Aceleradores de curado secados. Flujo térmico en el lapso principal de hidratación (TH1-a a TH1-h son ejemplos comparativos que no son según la invención)**

Muestra	Calor de hidratación acumulado después de 6 h (J/g)	Aceleración en comparación con la referencia (%)
CEM I Milke 52.5 R + 0,6 % en peso de TH1-a	53,7	132
CEM I Milke 52.5 R + 0,6 % en peso de TH1-b	60,2	148
CEM I Milke 52.5 R + 0,6 % en peso de TH1-c	58,6	144
CEM I Milke 52.5 R + 0,6 % en peso de TH1-d	56,2	138

(continuación)

Muestra	Calor de hidratación acumulado después de 6 h (J/g)	Aceleración en comparación con la referencia (%)
CEM I Milke 52.5 R + 0,7 % en peso de TH1-e	86,2	212
CEM I Milke 52.5 R + 0,7 % en peso de TH1-f	88,3	217
CEM I Milke 52.5 R + 0,7 % en peso de TH1-g	86,3	212
CEM I Milke 52.5 R + 0,7 % en peso de TH1-h	82,6	203
CEM I Milke 52.5 R + 0,93 % en peso de TH1-m	75,0	184
CEM I Milke 52.5 R + 0,93 % en peso de TH1-n	81,6	200
CEM I Milke 52.5 R + 0,93 % en peso de TH1-o	81,0	200
CEM I Milke 52.5 R + 0,93 % en peso de TH1-p		
CEM I Milke 52.5 R + 0,84 % en peso de TH1-q	88,1	217
CEM I Milke 52.5 R + 1,07 % en peso de TH1-r	81,8	201
CEM I Milke 52.5 R + 0,93 % en peso de TH1-s	87,2	214
	79,9	196
CEM I Milke 52.5 R + 0,93 % en peso de TH1-t	83,8	206

Ejemplos para usar las sales cálcicas hidrosolubles de ácido sulfónico para la preparación de partículas de hidrato de silicato de calcio

5 Ejemplo 4 (según la invención)

Preparación de la suspensión aceleradora de curado H2

Fue preparada una fuente de calcio disolviendo 122 g de ácido amidosulfúrico (pureza 100 %) en 288,7 g de H₂O y adicionando lentamente a continuación 46,7 g de Ca(OH)₂ (pureza 95 %). Fue preparada una fuente de silicato disolviendo 104,9 g de pentahidrato de metasilicato de sodio (pureza 99 %) en 109,7 g de H₂O. Una solución de agente dispersante fue preparada pesando 82,8 g de una solución de polímero 1 (solución de polímero al 45 % en peso) y 245,1 g de H₂O. La solución de agente dispersante fue encargada inicialmente y fue bombeada en circuito a través de un mezclador de alta energía con un volumen de mezcla de 20 ml que estaba equipado con un sistema de rotor/estator. En el mezclador de alta energía la fuente de calcio y fuente de silicato se dosificaron completamente en la solución cargada inicialmente en el transcurso de 80 minutos mientras el sistema de rotor/estator operaba con una velocidad rotacional de 8000 rpm. Durante este procedimiento, la solución cargada inicialmente se mantiene a 20 °C.

Preparación de la suspensión aceleradora de curado H3 (según la invención)

5 Una fuente de calcio fue preparada disolviendo 173,3 g de ácido metanosulfónico (pureza 100 %) en 236,7 g de H₂O y adicionando lentamente a continuación 46,7 g de Ca(OH)₂ (pureza 95 %). Fue preparada una fuente de silicato disolviendo 104,9 g de pentahidrato de metasilicato de sodio (pureza 99 %) en 109,7 g de H₂O. Pesando 101,9 g de una solución de polímero 1 (solución al 45 % en peso), 26,3 g de una solución de polímero 2 (solución de polímero al 35 % en peso) y 200,3 g de agua fue preparada una solución de agente dispersante. La solución de agente dispersante fue cargada inicialmente y fue bombeada en circuito por un mezclador de alta energía con 20 ml de volumen de mezcla el cual estaba equipado con el sistema de rotor/estator. En el mezclador de alta energía se dosifican completamente en la solución de carga inicial durante 80 minutos la fuente de calcio y fuente de silicato a una velocidad de rotacional del sistema rotor/estator de 8000 rpm. La carga inicial se mantiene durante este procedimiento una temperatura de 20 °C.

10 Secado de la suspensión aceleradora de curado H2 y H3 (según la invención)

Las suspensiones aceleradoras de curado H2 y H3 fueron secadas mediante secado por aspersión sin adición de una adyuvante de secado a 80 °C de temperatura de partida. En este caso, de la suspensión H2 se genera el acelerador de curado T2 secado y de manera análoga a partir de H3 se generó el acelerador de curado T3 secado.

15 Influencia de la suspensión aceleradora de curado H2 y H3 y del acelerador de curado T2 y T3 en el curado de sistemas de cemento

20 La influencia del acelerador de curado T2 y T3 obtenido durante el secado sobre el curado fue ensayada en el cemento CEM I Milke 52.5 R midiendo la liberación de calor aplicando la calorimetría de flujo térmico. El acelerador de curado fue mezclado con el agua de amasado, después de lo cual la suspensión obtenida fue mezclada con 20 g del cemento. El valor de agua-cemento (a/c) fue ajustado a 0,32. La dosificación de los aceleradores que iban a ensayarse fue seleccionada de manera tal que en cada caso se usó la misma cantidad de los sólidos de H2 y H3, es decir 0,6 % en peso, respecto del cemento. La adición del aditivo según la invención acelera el curado (definido en H. F. W. Taylor (1997): Cement Chemistry, 2ª edición, páginas 212 y siguientes). El efecto se recopila en la tabla 4.

25 Tabla 4: Aceleradores de curado H2 y H3 así como aceleradores de curado seco T2 y T3, comparación de los calores de hidratación después de 6 horas

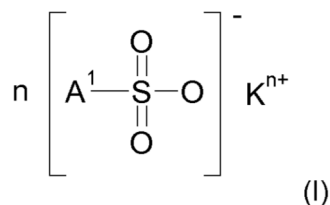
Pulver	Calor de hidratación acumulado después de 6 h (J/g) (%)	Aceleración en comparación con la referencia
CEM I Milke 52.5 R (referencia)	36,6	-
CEM I Milke 52.5 R + 0,6 % en peso de H2	93,5	255
CEM I Milke 52.5 R + 0,6 % en peso de T2	80,8	221
CEM I Milke 52.5 R + 0,6 % en peso de H3	90,2	246
CEM I Milke 52.5 R + 0,6 % en peso de T3	85,2	233

REIVINDICACIONES

1. Aditivo para composiciones de fraguado hidráulico, que comprende

a) al menos un agente dispersante polimérico que comprende unidades estructurales con grupos aniónicos o anionogénicos y unidades estructurales con cadenas laterales de poliéter,

5 b) al menos un compuesto de ácido sulfónico de la fórmula (I)



en la cual

A¹ representa NH₂, NHMe, NMe₂, N(CH₂-CH₂-OH)₂, CH₃, C₂H₅, CH₂-CH₂-OH, fenilo o p-CH₃-fenilo,

y

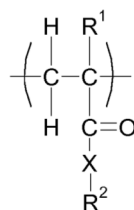
10 Kⁿ⁺ representa un catión de metal alcalino o un catión que se selecciona entre Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Mn²⁺ o Cu²⁺ y

n representa la valencia del catión; y

c) partículas de hidrato de silicato de calcio,

15 presentando el agente dispersante polimérico en calidad del grupo aniónico o anionogénico al menos una unidad estructural de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id):

(Ia)



en la cual

R¹ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado, CH₂COOH o CH₂CO-X-R³;

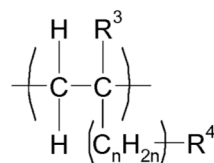
20 X representa NH-(C_nH_{2n}) u O-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 o representa un enlace químico, estando el átomo de nitrógeno o el átomo de oxígeno enlazado al grupo CO;

R² representa OM, PO₃M₂, u O-PO₃M₂; con la condición de que X representa un enlace químico si

R² representa OM;

R³ representa PO₃M₂, u O-PO₃M₂;

(Ib)



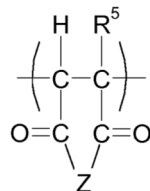
25 en la cual

R³ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

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

R⁴ representa PO₃M₂, u O-PO₃M₂;

(Ic)



en la cual

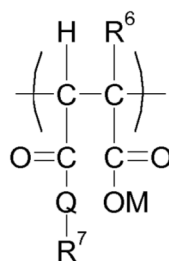
5 R⁵ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

Z representa O o NR⁷; y

R⁷ representa H, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH_{2n})-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂, o (C₆H₄)-OPO₃M₂,

n representa 1, 2, 3 o 4;

(Id)



10 en la cual

R⁶ representa H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

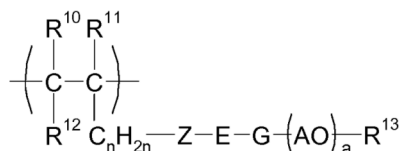
Q representa NR⁷ u O;

R⁷ representa H, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH_{2n})-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂ o (C₆H₄)-OPO₃M₂,

n representa 1, 2, 3 o 4; y

15 en donde cada M independientemente entre sí representa H o un equivalente de catión, y como cadena lateral de poliéter presenta al menos una unidad estructural de las fórmulas generales (IIa) y/o (IIb):

(IIa)



en la cual

R¹⁰, R¹¹ y R¹² independientemente entre sí representan H o un grupo alquilo de C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

20 Z representa O o S;

E representa un grupo alquilenno de C₁-C₆ no ramificado o ramificado, un grupo de ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, o 1,4-fenileno;

G representa O, NH o CO-NH; o

E y G conjuntamente representan un enlace químico;

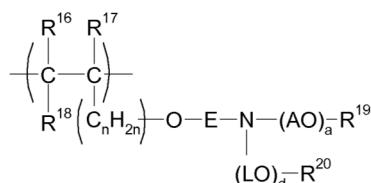
A representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2CH(C_6H_5)$;

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

a representa un número entero de 2 a 350 ;

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

(IIb)



5

en la cual

R^{16} , R^{17} y R^{18} independientemente entre sí representan H o un grupo alquilo de C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

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

10 A representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2CH(C_6H_5)$;

L representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2-CH(C_6H_5)$;

a representa un número entero de 2 a 350 ;

d representa un número entero de 1 a 350 ;

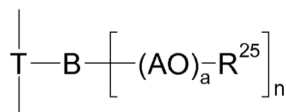
R^{19} representa H o un grupo alquilo de C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

15 R^{20} representa H o un grupo alquilo de C_1 - C_4 no ramificado o ramificado; y

n representa $0, 1, 2, 3, 4$ o 5 ; o

en donde el agente dispersante polimérico comprende al menos un polímero que es un producto de policondensación, que comprende unidades estructurales (III) y (IV):

(III)



20 en la cual

T representa un residuo fenilo sustituido o no sustituido, un residuo naftilo sustituido o no sustituido o un residuo heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos que se seleccionan entre N, O y S;

n representa 1 o 2 ;

25 B representa N, NH u O, con la condición de que n representa 2 , si B representa N y la condición de que

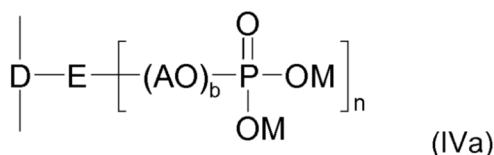
n representa 1 si B representa NH u O;

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

a representa un número entero de 1 a 300 ;

30 R^{25} representa H, un residuo alquilo de C_1 a C_{10} , ramificado o no ramificado, residuo cicloalquilo de C_5 - a C_8 , un residuo arilo o residuo heteroarilo con 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos que se seleccionan entre N, O y S;

en cuyo caso la unidad estructural (IV) se selecciona entre las unidades estructurales (IVa) y (IVb):



en la cual

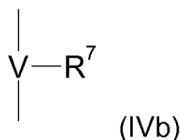
5 D representa un residuo fenilo sustituido o no sustituido, un residuo naftilo sustituido o no sustituido o un residuo heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos en el anillo, de los cuales 1 o 2 átomos son heteroátomos que se seleccionan entre N, O y S;

E representa N, NH u O, con la condición de que m representa 2 si E representa N y la condición de que m representa 1 si E representa NH u O;

A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂CH(C₆H₅);

10 b representa un número entero de 1 a 300;

M independientemente entre sí representa H o un equivalente de catión;



en la cual

V representa un residuo fenilo sustituido o no sustituido o un residuo naftilo sustituido o no sustituido;

15 R⁷ representa COOM, OCH₂COOM, SO₃M o OPO₃M₂;

M representa H o un equivalente de catión;

en donde los residuos mencionados de fenilo, naftilo o heteroaromático están sustituidos dado el caso con 1 o dos residuos que se seleccionan entre R⁸, OH, OR⁸, (CO)R⁸, COOM, COOR⁸, SO₃R⁸ y NO₂; y

R⁸ representa alquilo de C₁-C₄, fenilo, naftilo, fenil-alquilo de C₁-C₄ o alquilo de C₁-C₄-fenilo.

20 2. Aditivo según la reivindicación 1, en el cual A₁ representa NH₂ o CH₃.

3. Aditivo según las reivindicaciones 1 o 2, en el cual Kⁿ⁺ representa Na⁺, K⁺ o Ca²⁺.

4. Aditivo según una de las reivindicaciones anteriores, que puede obtenerse mediante reacción de una sal de calcio de al menos un compuesto de ácido sulfónico de la fórmula (I) con al menos un compuesto inorgánico hidrosoluble de silicato en presencia de una solución acuosa del agente dispersante.

25 5. Aditivo según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el agente dispersante polimérico presenta

i) unidades estructurales de las fórmulas (Ia) y (IIa);

ii) unidades estructurales de las fórmulas (Ic) y (IIa); o

iii) unidades estructurales de las fórmulas (Ia), (Ic) y (IIa).

30 6. Aditivo según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el agente dispersante polimérico se compone de unidades estructurales (i) y (ii), que se derivan de (i) ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico y (ii) viniloxi-alquilenos de C₂-C₄-polietilenglicol, aliloxi-polietilenglicol, metaliloxi-polietilenglicol e/o isopreniloxipolietilenglicol.

7. Aditivo según la reivindicación 6, en el cual el agente dispersante polimérico se compone de unidades estructurales (i) y (ii), que se derivan de

(i) ácido acrílico y ácido maleico y (ii) viniloxi-alquilenos de C₂-C₄-polietilenglicol o

35 (i) ácido acrílico y ácido maleico y (ii) isopreniloxi-polietilenglicol o

(i) ácido acrílico y (ii) viniloxi-alquilenos de C₂-C₄-polietilenglicol o

- (i) ácido acrílico y (ii) isopreniloxi-polietilenglicol o
 - (i) ácido acrílico y (ii) metaliloxi-polietilenglicol o
 - (i) ácido maleico y (ii) Isopreniloxi-polietilenglicol o
 - (i) ácido maleico y (ii) aliloxi-polietilenglicol o
- 5 (i) ácido maleico y (ii) metaliloxi-polietilenglicol.
8. Aditivo según una de las reivindicaciones anteriores, el cual se presenta en forma de una suspensión o en forma sólida, principalmente en forma de polvo.
9. Aditivo según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la proporción molar de calcio a silicio en las partículas de hidrato de silicato de calcio es de 0,6 a 2, preferiblemente de 0,8 a 1,8, de modo particularmente preferido de 0,9 a 1,6, de modo principalmente preferible de 1,0 a 1,5.
- 10 10. Procedimiento para la preparación de un aditivo según una de las reivindicaciones anteriores, mediante reacción de al menos un compuesto de ácido sulfónico de la fórmula (I), en la cual K^{n+} representa Ca^{2+} , con al menos un compuesto inorgánico hidrosoluble de silicato en presencia de una solución acuosa de un agente dispersante.
- 15 11. Procedimiento según la reivindicación 10 el cual comprende un paso procedimental adicional en el cual la composición aceleradora de curado se seca, en cuyo caso el secado se efectúa de preferencia secando por aspersión o secando con rodillos.
12. Uso de un aditivo según una de las reivindicaciones 1 a 9 en mezclas de materiales de construcción que contienen un aglutinante hidráulico.
13. Uso de un aditivo según una de las reivindicaciones 1 a 9 como aditivo para aglutinantes hidráulicos.
- 20 14. Uso de un aditivo según una de las reivindicaciones 1 a 9 como adyuvante de molienda durante la preparación de cemento (Portland), escoria, cenizas volantes, cal, puzolana o una mezcla de los mismos, preferiblemente para cemento (Portland).
15. Mezcla de materiales de construcción que comprende un aditivo según una de las reivindicaciones 1 a 9 y un aglutinante hidráulico.