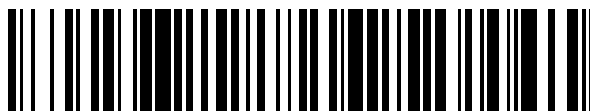


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 314**

51 Int. Cl.:

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 103/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2009** **E 13179257 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018** **EP 2664595**

54 Título: **Procedimiento de preparación de una composición de acelerador de endurecimiento que contiene plastificante**

30 Prioridad:

02.09.2008 EP 08163468

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

03.05.2019

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)**

**Dr.-Albert-Frank-Str. 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**NICOLEAU, LUC;
ALBRECHT, GERHARD;
LORENZ, KLAUS;
SCHOLZ, EVA;
FRIDRICH, DANIEL;
WOHLHAUPTER, THOMAS;
DORFNER, REINHARD;
LEITNER, HUBERT;
VIERLE, MARIO;
SCHMITT, DIRK;
BRÄU, MICHAEL;
HESSE, CHRISTOPH;
MONTERO PANCERA, SABRINA;
ZUERN, SIEGFRIED y
KUTSCHERA, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 711 314 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

Procedimiento de preparación de una composición de acelerador de endurecimiento que contiene plastificante

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición de acelerador de endurecimiento, a la composición de acelerador de endurecimiento y al uso de la composición de acelerador de endurecimiento.

Se sabe que los aditivos en forma de dispersantes a menudo se añaden a las suspensiones acuosas de sustancias inorgánicas u orgánicas pulverulentas, tales como arcillas, polvos de silicato, tizas, negros de humo, rocas en polvo y aglutinantes hidráulicos, para mejorar su trabajabilidad, es decir, capacidad de amasado, capacidad de esparcimiento, capacidad de pulverización, capacidad de bombeo o fluidez. Dichos aditivos son capaces de romper los aglomerados sólidos, dispersar las partículas formadas y mejorar así la fluidez. Este efecto también se utiliza de manera específica, en particular en la preparación de mezclas de materiales de construcción que contienen aglutinantes hidráulicos, tales como cemento, lima, yeso, hemihidrato de sulfato de calcio (bassanita), sulfato de calcio anhidro (anhidrita) o aglutinantes hidráulicos latentes, tales como las cenizas volantes, la escoria de alto horno o las puzolanas.

Con el fin de convertir estas mezclas de materiales de construcción basadas en dichos aglutinantes en una forma fácil de usar y trabajable, por regla general se requiere mucho más agua de mezcla de la que sería necesaria para el posterior procedimiento de hidratación y endurecimiento. La proporción de cavidades que se forman en el cuerpo de hormigón por el exceso de agua que posteriormente se evapora conduce a resistencias mecánicas y durabilidades significativamente más pobres.

Con el fin de reducir este exceso de proporción de agua a una consistencia de procesamiento predeterminada y/o para mejorar la trabajabilidad a una relación predeterminada de agua/aglutinante, se usan aditivos que generalmente se denominan composiciones reductoras de agua o plastificantes. En particular, los copolímeros que se preparan mediante copolimerización por radicales libres de monómeros ácidos con macromonómeros de poliéter se usan en la práctica como dichas composiciones.

Además, los aditivos para mezclas de materiales de construcción que comprenden aglutinantes hidráulicos también contienen típicamente aceleradores de endurecimiento que acortan el tiempo de fraguado del aglutinante hidráulico. De acuerdo con el documento WO 02/070425, el hidrato de silicato de calcio en particular presente en forma dispersa (finamente o particularmente finamente disperso), se puede usar como dicho acelerador de endurecimiento. Sin embargo, el hidrato de silicato de calcio disponible en el mercado o las correspondientes dispersiones de hidrato de silicato de calcio pueden considerarse solo como aceleradores de endurecimiento que tienen poco efecto.

El documento JP 2002187758 A describe la producción de una placa de cemento que implica preparar una suspensión acuosa mezclando un material de cemento en polvo, reforzar las fibras y la sílice pirógena y formar la placa. El documento JP 200158863 A describe una mezcla de cemento amasada que se prepara amasando un material que libera iones de calcio en agua, un polímero de policarboxilato y sílice fina. La mezcla de cemento da lugar a una carga de amasado reducida y hormigón y mortero de resistencia ultra alta. El documento JP 200095554 A describe una composición de cemento de resistencia temprana ultra alta que se obtiene al añadir sol de sílice al cemento. El documento WO 2005/077857 A2 describe un hormigón de rendimiento ultra alto y autocompactante que comprende cemento, una mezcla de arenas de bauxita calcinada de diversos tamaños de partículas, humo de sílice y partículas ultrafinas de carbonato de calcio, así como otros aditivos. El cemento se obtiene mezclando los componentes hasta obtener un hormigón de la fluidez deseada.

H. Matsuyama y col., Concrete Science and Engineering, vol. 1, septiembre de 1999, pág. 148-156 describe la formación de complejos de CSH/polímero con polímeros superplastificantes al añadir una solución de nitrato de calcio a una solución de silicato de sodio.

La tesis de doctorado de Markus Arnold, 1 de enero de 2004, se refiere a la preparación controlada con polímeros de hidrato de silicato de calcio mediante la adición de una solución de cloruro de calcio a una solución de silicato de sodio o mediante una reacción hidrotérmica entre el óxido de calcio y la sílice pirogénica.

El documento US 5.709.743 describe el uso de una suspensión acuosa de un aglutinante hidráulico silíceo como un acelerador para el fraguado y endurecimiento de dicho aglutinante.

El objeto de la presente invención es proporcionar una composición que actúe en particular como un acelerador de endurecimiento y además funcione como un plastificante.

Este objeto se logra mediante un procedimiento para la preparación de una composición aceleradora de endurecimiento por reacción de un compuesto de calcio, preferentemente una sal de calcio, lo más preferentemente una sal de calcio soluble en agua, con un componente que contiene dióxido de silicio en condiciones alcalinas a una temperatura que no exceda 80 °C y aplicando molienda, llevándose a cabo la reacción en presencia de una solución acuosa de un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos.

Típicamente, los compuestos de calcio son 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, 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, hipoclorito 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.

Son preferentes el hidróxido de calcio y/u óxido de calcio debido a sus fuertes propiedades alcalinas. Preferentemente, el compuesto de calcio soluble en agua no es un silicato de calcio. Los silicatos de silicato de calcio, silicato dicálcico y/o silicato tricálcico son menos preferentes debido a su baja solubilidad (especialmente en el caso del silicato de calcio) y por razones económicas (precio) (especialmente en el caso del silicato dicálcico y el silicato tricálcico). También son menos preferentes las sales de calcio solubles no tan buenas como, por ejemplo, el carbonato de calcio y también las sales de calcio con aniones retardantes (por ejemplo, el citrato, el gluconato y el tartrato pueden retardar el endurecimiento de los aglutinantes hidráulicos). En el caso de sales de calcio neutras o ácidas (por ejemplo, el cloruro de calcio o el nitrato de calcio) es preferente usar una base adecuada para ajustar el valor de pH a condiciones alcalinas (por ejemplo, el hidróxido de litio, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el amoníaco, el hidróxido de magnesio o cualquier otro hidróxido alcalinotérreo). Es preferente un valor de pH mayor que 8, más preferente mayor que 9 y lo más preferente mayor que 11. El valor de pH se mide preferentemente a 25 °C y con un contenido de sólidos de la suspensión de 1 % en peso.

Es posible usar cualquier material que contenga dióxido de silicio, por ejemplo, microsilica, sílice pirogénica, sílice precipitada, escoria de alto horno y/o arena de cuarzo. Son preferentes los pequeños tamaños de partículas del material que contiene dióxido de silicio, especialmente los tamaños de partícula por debajo de 1 µm. Además, es posible usar compuestos que sean capaces de reaccionar en un ambiente alcalino acuoso a dióxido de silicio como, por ejemplo, compuestos de tetraalcoxi silicio de fórmula general $\text{Si}(\text{OR})_4$. R puede ser igual o diferente y, por ejemplo, puede seleccionarse de entre un grupo alquilo C1 a C10 ramificado o no ramificado. Preferentemente, R es metilo, especialmente preferentemente etilo.

En una realización preferente, el compuesto que contiene dióxido de silicio se selecciona de entre el grupo de microsilica, sílice pirogénica, sílice precipitada, escoria de alto horno y/o arena de cuarzo. Son preferentes la microsilica, la sílice pirogénica y/o la sílice precipitada, especialmente la sílice precipitada y/o pirogénica. Los tipos de sílice, que se enumeran anteriormente, se definen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, lanzamiento 2009, 7ª edición, DOI 10.1002/14356007.a23_583.pub3.

La energía mecánica mediante molienda se aplica a la mezcla de reacción con el fin de activar y/o acelerar la reacción de la sal de calcio con el componente que generalmente contiene poco dióxido de silicio soluble en agua. La energía mecánica también es ventajosa para alcanzar los pequeños tamaños de partículas deseados de los hidratos de silicato de calcio. El término "molienda" significa en el presente documento cualquier procedimiento en el que se ejercen grandes fuerzas de cizalla sobre la mezcla de reacción con el fin de acelerar la reacción y para obtener un tamaño de partícula adecuado. Por ejemplo, la molienda se puede llevar a cabo en un molino de bolas planetario en un modo de operación continua o discontinua. Como alternativa, se puede usar un ultradispersor, preferentemente con un número de revoluciones superior a 5.000 rpm. También es posible aplicar el denominado equipo de agitación en el que se colocan pequeños cuerpos de rectificado, preferentemente de menos de 1 mm de diámetro, junto con la mezcla de reacción en un recipiente y se agitan. El respectivo equipo de agitación está disponible, por ejemplo, en la empresa Skandex.

Típicamente, el valor de pH del procedimiento para la preparación de un acelerador de endurecimiento es superior a 9.

Preferentemente, la relación molar de calcio del compuesto de calcio a silicio del componente que contiene dióxido de silicio es de 0,6 a 2, preferentemente de 1,1 a 1,8.

Típicamente, la relación en peso de agua a la suma del compuesto de calcio y el componente que contiene dióxido de silicio es de 0,2 a 50, preferentemente de 2 a 10, lo más preferentemente de 4 a 6.

En este contexto, agua significa el agua en la mezcla de reacción, en la que el procedimiento se lleva a cabo. Es preferente llevar a cabo el procedimiento con contenidos de agua relativamente bajos con el fin de aumentar el rendimiento del procedimiento. También es posible obtener productos secos relativamente oportunamente a partir de los productos húmedos porque no se debe eliminar tanta agua. Es especialmente preferente una relación de 2 a 10, respectivamente de 4 a 6, porque se puede obtener una consistencia similar a una pasta de los productos, que es preferente para el procedimiento de molienda.

En una realización preferente, el polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos está presente como un copolímero que contiene, en la cadena principal, cadenas laterales que tienen funciones de éter y funciones de ácido.

En una realización preferente, el polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes

hidráulicos está presente como un copolímero que se produce mediante polimerización por radicales libres en presencia de monómero ácido, preferentemente monómero de ácido carboxílico y macromonómero de poliéter, de modo que en conjunto al menos el 45 % en moles, preferentemente al menos el 80 % en moles, de todas las unidades estructurales del copolímero se producen por incorporación de monómero ácido, preferentemente monómero de ácido carboxílico, y macromonómero de poliéter en forma de unidades polimerizadas. Por monómero ácido debe entenderse que significa monómeros que son capaces de copolimerizar por radicales libres, tienen al menos un doble enlace de carbono, contienen al menos una función de ácido, preferentemente una función de ácido carboxílico, y reaccionan como un ácido en un medio acuoso. Además, por monómero ácido también debe entenderse que significa monómeros que son capaces de copolimerizar por radicales libres, tienen al menos un doble enlace de carbono, forman al menos una función de ácido, preferentemente una función de ácido carboxílico, en un medio acuoso como resultado de una reacción de hidrólisis y reaccionan como un ácido en un medio acuoso (ejemplo: anhídrido maleico o ésteres hidrolizables del ácido (met)acrílico).

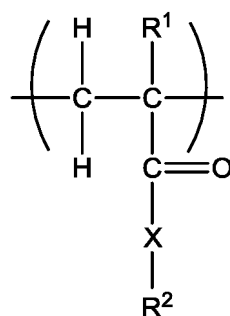
En el contexto de la presente invención, los macromonómeros de poliéter son compuestos que son capaces de copolimerizar por radicales libres, tienen al menos un doble enlace de carbono y tienen al menos dos átomos de oxígeno del éter, a condición de que las unidades estructurales del macromonómero de poliéter presentes en el copolímero tienen cadenas laterales que contienen al menos dos átomos de oxígeno del éter, preferentemente al menos 4 átomos de oxígeno del éter, más preferentemente al menos 8 átomos de oxígeno del éter, lo más preferentemente al menos 15 átomos de oxígeno del éter.

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

En una realización preferente de la invención, el polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos es un copolímero de estireno y un medio éster de ácido maleico con un polialquilenglicol monofuncional. Preferentemente, dicho copolímero puede producirse mediante polimerización por radicales libres de los monómeros estireno y anhídrido maleico (o ácido maleico) en una primera etapa. En la segunda etapa, se hacen reaccionar polialquilenglicoles, preferentemente alquilpolialquilenglicoles (preferentemente alquilpolietilenglicoles, lo más preferentemente metilpolietilenglicol) con el copolímero de estireno y anhídrido maleico con el fin de lograr una esterificación de los grupos ácidos. El estireno puede ser reemplazado completa o parcialmente por derivados de estireno, por ejemplo derivados sustituidos con metilo. Los copolímeros de esta realización preferente se describen en el documento US 5.158.996.

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

(Ia)



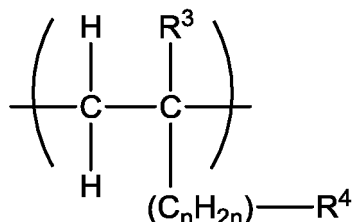
en la que

R¹ es H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

X es NH-(C_nH_{2n}), en la que n = 1, 2, 3 o 4, o O-(C_nH_{2n}) en la que n = 1, 2, 3 o 4, o no está presente;

R² es SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ o C₆H₄-SO₃H para-sustituido, o, si X no está presente, R² es OH;

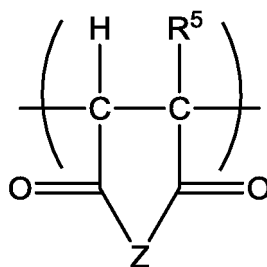
(Ib)



en la que

R³ es H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado; n = 0, 1, 2, 3 o 4
R⁴ es SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ o C₆H₄-SO₃H para-sustituido;

(Ic)

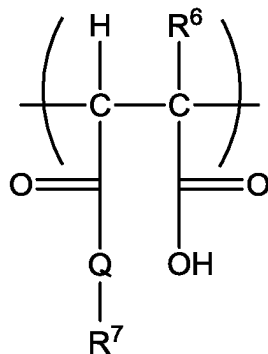


5

en la que

R⁵ es H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;
Z es O o NH;

(Id)



10 en la que

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

Q es NH u O;

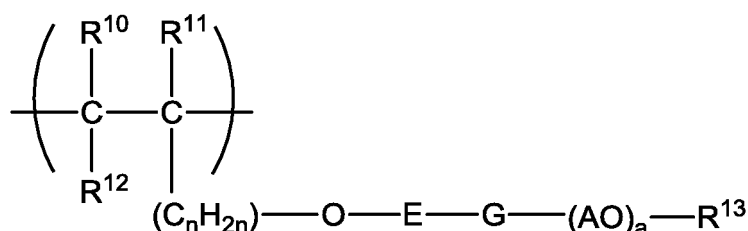
R⁷ es H, (C_nH_{2n})-SO₃H, en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4, preferentemente 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OH, en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4, preferentemente 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-PO₃H₂, en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4, preferentemente 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OPO₃H₂, en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4, preferentemente 1, 2, 3 o 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₆H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-OPO₃H₂ o (C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_α-R⁹, en la que m = 0, 1, 2, 3 o 4, preferentemente 1, 2, 3 o 4, e = 0, 1, 2, 3 o 4, preferentemente 1, 2, 3 o 4, A' = C_xH_{2x}, en la que x' = 2, 3, 4 o 5, o CH₂C(C₆H₅)H-, α = un número entero de 1 a 350 en la que R⁹ es un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado.

15

20

Típicamente, se produce una unidad estructural en el copolímero mediante la incorporación del macromonomero de poliéter en forma de unidades polimerizadas, cuya unidad estructural está de acuerdo con las fórmulas generales (IIa), (IIb) y/o (IIc)

(IIa)



en la que

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

5 E es un grupo alquileo C₁-C₆ no ramificado o ramificado, preferentemente un grupo alquileo C₂-C₆, un grupo ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, C₆H₄ orto- meta- o para-sustituido o no está presente; G es O, NH o CO-NH, a condición de que, si E no está presente, G tampoco está presente;

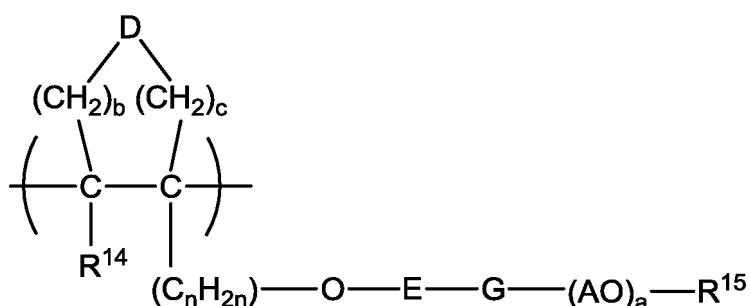
A es C_xH_{2x}, en la que x = 2, 3, 4 o 5, (preferentemente x = 2) o CH₂CH(C₆H₅);

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

a es un número entero de 2 a 350 (preferentemente 10-200);

10 R¹³ es H, un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado, CO-NH₂, o COCH₃;

(IIb)



en la que

R¹⁴ es H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

15 E es un grupo alquileo C₁-C₆ no ramificado o ramificado, preferentemente un grupo alquileo C₂-C₆, un grupo ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, C₆H₄ orto- meta- o para-sustituido o no está presente;

G no está presente, O, NH o CO-NH, a condición de que, si E no está presente, G no está presente;

A es C_xH_{2x}, en la que x = 2, 3, 4 o 5, o CH₂CH(C₆H₅);

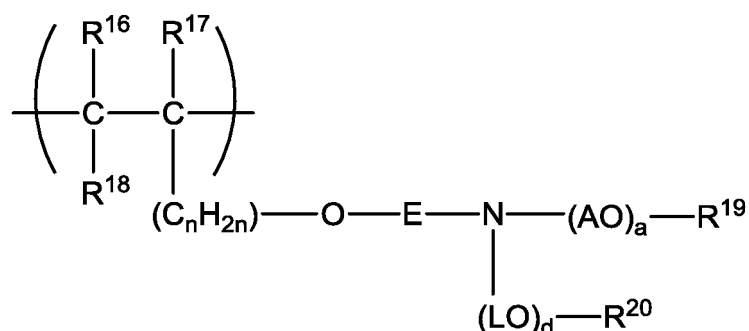
n es 0, 1, 2, 3, 4 o 5

a es un número entero de 2 a 350;

20 D no está presente, NH u O, a condición de que si D no está presente: b = 0, 1, 2, 3 o 4 y c = 0, 1, 2, 3 o 4, en la que b + c = 3 o 4, y

a condición de que si D es NH u O, b = 0, 1, 2 o 3, c = 0, 1, 2 o 3, en la que b + c = 2 o 3; R¹⁵ es H, un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado, CO-NH₂, o COCH₃;

(IIc)

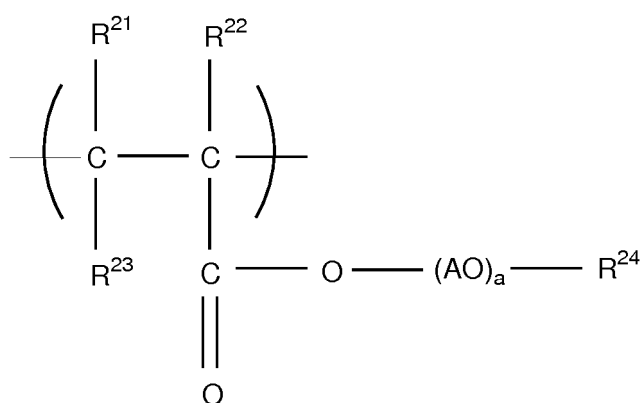


en la que

- R^{16} , R^{17} y R^{18} , independientemente entre sí, son H o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;
 E es un grupo alquileo C_1 - C_6 no ramificado o ramificado, preferentemente un grupo alquileo C_2 - C_6 , un grupo ciclohexileno, CH_2 - C_6H_{10} , C_6H_4 orto- meta- o para-sustituido o no está presente; preferentemente E está presente;
 A es C_xH_{2x} , en la que $x = 2, 3, 4$ o 5 , o $CH_2CH(C_6H_5)$;
 n es $0, 1, 2, 3, 4$ o 5 ;
 L es C_xH_{2x} , en la que $x = 2, 3, 4$ o 5 , o $CH_2-CH(C_6H_5)$;
 a es un número entero de 2 a 350 ;
 d es un número entero de 1 a 350 ;
 R^{19} es H o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado,
 R^{20} es H o un grupo alquilo C_1 - C_4 de cadena no ramificada.

En una realización adicional de la invención, se produce una unidad estructural en el copolímero mediante la incorporación del macromonomero de poliéter en forma de unidades polimerizadas, cuya unidad estructural está de acuerdo con la fórmula general (IIId)

(IIId)



en la que

- R^{21} , R^{22} y R^{23} , independientemente entre sí, son H o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;
 es C_xH_{2x} , en la que $x = 2, 3, 4$ o 5 , o $CH_2CH(C_6H_5)$;
 a es un número entero de 2 a 350 ;
 R^{24} es H o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado, preferentemente un grupo alquilo C_1 - C_4 .

El isoprenol alcoxilado y/o el hidroxibutil vinil éter alcoxilado y/o el alcohol (met)alílico alcoxilado y/o el metilpolialquilenglicol vinilado que tiene preferentemente en cada caso un número medio aritmético de 4 a 340 grupos oxialquileo se usa preferentemente como macromonomero de poliéter. El ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, un monoéster de ácido maleico o una mezcla de una pluralidad de estos componentes se usa preferentemente como monómero ácido.

Es preferente que el procedimiento de acuerdo con la presente invención se lleve a cabo en un sitio de producción de hormigón (por ejemplo, una planta de hormigón premezclado, de hormigón prefabricado o cualquier otra planta en la que se produzca mortero, hormigón o cualquier otro producto cementante), en la que la composición del acelerador de endurecimiento obtenida se usa como agua de dosificación. La composición del acelerador de endurecimiento obtenida es un sistema acuoso y se puede usar directamente como agua de dosificación, especialmente cuando se diseñan los aceleradores de endurecimiento de acuerdo con las necesidades específicas de un sitio de trabajo.

El agua de dosificación en este contexto es el agua, que se usa en la producción de hormigón o en la producción de materiales cementantes similares. Típicamente, el agua de dosificación se mezcla con cemento y, por ejemplo, los agregados en una planta de hormigón premezclado o en una planta de hormigón prefabricado, en un sitio de construcción o en cualquier otro lugar en el que se produce hormigón u otros materiales cementantes. Por lo general, el agua de dosificación puede contener una amplia gama de aditivos como, por ejemplo, plastificantes, aceleradores de endurecimiento, retardadores, aditivos reductores de la contracción, filtros de aire y/o antiespumantes. Es ventajoso producir los aceleradores de endurecimiento de acuerdo con la presente invención en el agua de dosificación destinada a la producción de hormigón o materiales similares, porque no hay necesidad de transportar los aditivos respectivos.

En una realización preferente de la invención, el procedimiento se caracteriza porque los policondensados que contienen

(I) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que lleva una cadena lateral de poliéter, preferentemente una cadena lateral de polialquilenglicol, más preferentemente una cadena lateral de polietilenglicol y

(II) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que lleva al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal

están presentes en la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua como plastificante para aglutinantes hidráulicos.

Preferentemente, la solución acuosa en la que se lleva a cabo la reacción contiene, además del polímero de peine, un segundo polímero. El segundo polímero es un policondensado como se describe en el texto anterior de esta realización y las siguientes realizaciones. Preferentemente, el polímero de peine usado junto con el policondensado se puede obtener mediante una polimerización por radicales.

Los policondensados de acuerdo con esta realización son conocidos en la técnica anterior (documento US 20080108732 A1) por ser eficaces como superplastificante en composiciones cementantes. El documento US 20080108732 A1 describe policondensados basados en un compuesto aromático o heteroaromático (A) que tiene de 5 a 10 átomos de C o heteroátomos, que tiene al menos un radical oxietileno u oxipropileno, y un aldehído (C) seleccionado de entre el grupo que consiste en formaldehído, ácido glioxílico y benzaldehído o mezclas de los mismos, que dan como resultado un efecto plastificante mejorado de las suspensiones de aglutinante inorgánico en comparación con los policondensados usados convencionalmente y mantienen este efecto durante un período más largo ("retención del asentamiento"). En una realización particular, estos también pueden ser policondensados fosfatados.

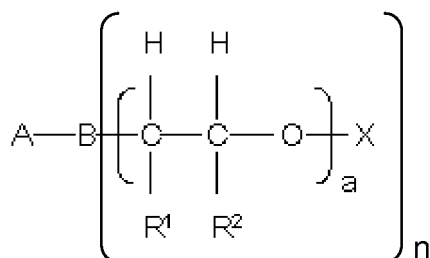
Típicamente, el policondensado contiene (I) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que lleva una cadena lateral de poliéter, preferentemente una cadena lateral de polialquilenglicol, más preferentemente una cadena lateral de polietilenglicol. La unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que lleva una cadena lateral de poliéter, preferentemente una cadena lateral de polietilenglicol se selecciona preferentemente de entre el grupo de los aromatos o heteroaromatos alcoxilados, preferentemente etoxilados, funcionalizados con hidroxil (por ejemplo, los aromatos pueden seleccionarse de entre fenoxietanol, fenoxipropanol, 2-alcóxifenoxietanoles, 4-alcóxifenoxietanoles, 2-alcúlfenoxietanoles, 4-alcúlfenoxietanoles y/o aromatos o heteroaromatos alcoxilados, preferentemente etoxilados, funcionalizados con amino (por ejemplo, los aromatos pueden seleccionarse de entre N,N-(dihidroxietil)anilina, N,-(hidroxietil)anilina, N,N-(dihidroxipropil)anilina, N,-(hidroxipropil)anilina). Son más preferentes los derivados fenólicos alcoxilados (por ejemplo, fenoxietanol o fenoxipropanol), los más preferentes son los derivados fenólicos alcoxilados, especialmente los derivados fenólicos etoxilados con pesos moleculares medios en peso de entre 300 g/mol y 10.000 g/mol (por ejemplo, polietilenglicol monofeniléteres).

Típicamente, el policondensado contiene (II) al menos una unidad estructural fosfatada que consiste en un resto aromático o heteroaromático que lleva al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico, que se selecciona preferentemente de entre el grupo de aromatos o heteroaromatos funcionalizados con hidroxil alcoxilado (por ejemplo, fosfato de fenoxietanol, fosfatos de polietilenglicol monofeniléter) y/o aromatos o heteroaromatos funcionalizados con amino alcoxilado (por ejemplo, N,N-(dihidroxietil)anilina difosfato, N,N-(dihidroxietil)anilina fosfato, N,N-(hidroxipropil)anilina fosfato), que llevan al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo, por esterificación con ácido fosfórico y adición opcional de bases). Son más preferentes los fenoles alcoxilados que llevan al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster del ácido fosfórico (por ejemplo, fosfatos de polietilenglicol monofeniléter con menos de 25

unidades de etilenglicol) y los más preferentes son los fenoles alcoxilados respectivos con pesos moleculares medios en peso entre 200 g/mol y 600 g/mol (por ejemplo, fosfato de fenoxietanol, fosfatos de polietilenglicol monofeniléter con 2 a 10 unidades de etilenglicol), llevando los fenoles alcoxilados al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo, por esterificación con ácido fosfórico y adición opcional de bases).

En otra realización de la invención, el procedimiento se caracteriza porque en el policondensado las unidades estructurales (I) y (II) están representadas mediante las siguientes fórmulas generales

(I)



en la que

A es un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos de C;

B es N, NH u O;

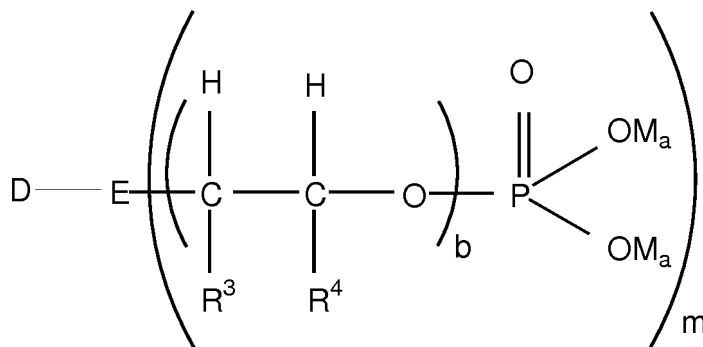
n es 2 si B es N y n es 1 si B es NH u O;

R¹ y R², independientemente entre sí, son un radical alquilo C₁- a C₁₀ de cadena lineal o ramificada, un radical cicloalquilo C₅-a C₈, un radical arilo, un radical heteroarilo o H;

a es un número entero de 1 a 300;

X es un radical alquilo C₁- a C₁₀ de cadena lineal o ramificada, un radical cicloalquilo C₅-a C₈, un radical arilo, un radical heteroarilo o H, preferentemente H,

(II)



en la que

D es un compuesto heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos de C;

E es N, NH u O;

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

R³ y R⁴, independientemente entre sí, son un radical alquilo C₁- a C₁₀ de cadena lineal o ramificada, un radical cicloalquilo C₅-a C₈, un radical arilo, un radical heteroarilo o H;

b es un número entero de 1 a 300;

M es un ión de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion de amonio, un ion de amonio orgánico o H, a es 1 o en el caso de los iones de metal alcalinotérreo es 1/2.

Los grupos A y D en las fórmulas generales (I) y (II) del policondensado están representados preferentemente por fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo, 4-metoxinaftilo, preferentemente fenilo, siendo posible que A y D se elijan independientemente entre sí y también en cada caso que consistan en una mezcla de dichos compuestos. Los grupos B y E, independientemente entre sí, están representados preferentemente por O. Los radicales R¹, R², R³ y R⁴ pueden elegirse independientemente entre sí y están representados preferentemente por H, metilo, etilo o fenilo, particularmente preferentemente por H o metilo y especialmente preferentemente por H.

En la fórmula general (I) a está representada preferentemente por un número entero de 1 a 300, en particular de 3 a 200 y particularmente preferentemente de 5 a 150 y b en la fórmula general (II) por un número entero de 1 a 300, preferentemente de 1 a 50 y particularmente preferentemente de 1 a 10. Los radicales respectivos, cuya longitud se define por a y b, respectivamente, pueden consistir en este caso en bloques de construcción uniformes, pero también puede ser conveniente una mezcla de diferentes bloques de construcción. Además, los radicales de las fórmulas generales (I) o (II), independientemente entre sí, pueden tener cada uno la misma longitud de cadena, estando cada a y b representados por un número. Sin embargo, por regla general, será conveniente que en cada caso estén presentes mezclas que tienen diferentes longitudes de cadena, de modo que los radicales de las unidades estructurales en el policondensado tengan diferentes valores numéricos para a e independientemente para b.

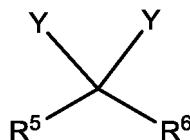
Con frecuencia, el policondensado fosfatado de acuerdo con la invención tiene un peso molecular medio en peso de 5.000 g/mol a 200.000 g/mol, preferentemente de 10.000 a 100.000 g/mol y particularmente preferentemente de 15.000 a 55.000 g/mol.

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

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

En una realización preferente de la invención, el policondensado contiene una unidad estructural adicional (III) que está representada mediante la siguiente fórmula

(III)



en la que

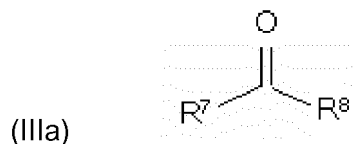
Y, independientemente entre sí, son (I), (II), u otros componentes del policondensado,

R⁵ es H, CH₃, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C, preferentemente H,

R⁶ es H, CH₃, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C, preferentemente H.

Los policondensados se preparan típicamente mediante un procedimiento en el que

(I) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que lleva una cadena lateral de poliéter (por ejemplo, poli(etilenglicol)monofenil éter) y (II) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que lleva al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo, éster de ácido fosfórico fenoxietanol) se hacen reaccionar con (IIIa) un monómero que tiene un grupo ceto. Preferentemente, el monómero que tiene un grupo ceto está representado mediante la fórmula general (IIIa),



en la que

R⁷ es H, CH₃, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C, preferentemente H,

R⁸ es H, CH₃, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C, preferentemente H.

Preferentemente, el monómero que tiene un grupo ceto se selecciona de entre el grupo de cetonas, siendo preferentemente un aldehído, lo más preferentemente formaldehído. Ejemplos de sustancias químicas de acuerdo con la estructura general (IIIa) son formaldehído, acetaldehído, acetona, ácido glicoxílico y/o benzaldehído. El formaldehído es preferente.

Típicamente, R⁵ y R⁶ en la unidad estructural (III), independientemente entre sí, son H, COOH o metilo. Lo más preferentemente H.

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

- 5 Preferentemente, la policondensación se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido, siendo este catalizador preferentemente ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido para-toluensulfónico o mezclas de los mismos. La policondensación y la fosfatación se llevan a cabo ventajosamente a una temperatura entre 20 y 150 °C y una presión entre 100 y 1000 kPa. En particular, un intervalo de temperatura entre 80 y 130 °C ha demostrado ser conveniente. La duración de la reacción puede estar entre 0,1 y 24 horas, dependiendo de la temperatura, la naturaleza química de los monómeros usados y el grado deseado de reticulación.

La reticulación puede producirse preferentemente si se usan monómeros monosustituídos de la unidad estructural I y/o II porque la reacción de condensación puede producirse en las dos posiciones orto y en la posición para. Una vez que se ha alcanzado el grado deseado de policondensación, que también se puede determinar, por ejemplo, mediante la medición de la viscosidad de la mezcla de reacción, la mezcla de reacción se enfría.

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

- 20 Con el fin de obtener una mejor vida útil y mejores propiedades del producto, es ventajoso tratar las soluciones de reacción con compuestos básicos. Por lo tanto, se debe considerar como preferente hacer reaccionar la mezcla de reacción después del final de la reacción con un compuesto básico de sodio, potasio, amonio o calcio. El hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de amonio o el hidróxido de calcio han demostrado ser particularmente convenientes en este caso, considerándose preferente neutralizar la mezcla de reacción. Sin embargo, otras sales de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos y sales de aminas orgánicas también son adecuadas como sales de los policondensados fosfatados.

Las sales mixtas de los policondensados fosfatados también se pueden preparar por reacción de los policondensados con al menos dos compuestos básicos.

- 30 El catalizador usado también se puede separar. Esto se puede hacer de manera práctica a través de la sal formada durante la neutralización. Si se usa ácido sulfúrico como catalizador y la solución de reacción se trata con hidróxido de calcio, el sulfato de calcio formado se puede separar de forma simple, por ejemplo, por filtración.

- Además, al ajustar el pH de la solución de reacción de 1,0 a 4,0, en particular de 1,5 a 2,0, el policondensado fosfatado se puede separar de la solución de sal acuosa por separación de fases y se puede aislar. El policondensado fosfatado se puede recoger luego en la cantidad deseada de agua. Sin embargo, otros procedimientos conocidos por los expertos en la técnica, tales como diálisis, ultrafiltración o el uso de un intercambiador de iones, también son adecuados para separar el catalizador.

- En una realización adicional de la invención, la reacción se lleva a cabo completa o parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero potenciador de la viscosidad, seleccionado de entre el grupo de derivados de polisacáridos y/o (co)polímeros con un peso molecular medio P_m superior a 500.000 g/mol, más preferentemente superior a 1.000.000 g/mol, conteniendo los (co)polímeros unidades estructurales procedentes (preferentemente mediante polimerización por radicales libres) de derivados de monómeros de (met)acrilamida no iónicos y/o derivados de monómeros de ácido sulfónico. Es posible que el polímero potenciador de la viscosidad se añada al principio, durante el procedimiento o al final del procedimiento. Por ejemplo, se puede añadir a la solución acuosa del polímero de peine, al compuesto de calcio y/o al compuesto de silicato. El polímero potenciador de la viscosidad también se puede usar durante el procedimiento de preparación de una composición de acelerador de endurecimiento por reacción de un compuesto de calcio, preferentemente una sal de calcio, lo más preferentemente una sal de calcio soluble en agua con un componente que contiene dióxido de silicio. Preferentemente, el polímero potenciador de la viscosidad se añade al final de la reacción (al final de la adición de los reactivos) con el fin de evitar que las partículas se desestabilicen y para mantener la mejor estabilidad. El potenciador de la viscosidad tiene una función estabilizadora en la medida en que se puede evitar la segregación (agregación y sedimentación) de, por ejemplo, hidrato de silicato de calcio). Preferentemente, los potenciadores de la viscosidad se usan en una dosificación de 0,001 a 10 % en peso, más preferentemente de 0,001 a 1 % en peso con respecto al peso de la suspensión del acelerador de endurecimiento. El polímero potenciador de la viscosidad debe dosificarse preferentemente de manera que se obtenga una viscosidad plástica de las suspensiones del acelerador de endurecimiento superiores a 80 mPa.s.

Como un derivado de polisacárido se da preferencia a los éteres de celulosa, por ejemplo, las alquilcelulosas, tales como la metilcelulosa, la etilcelulosa, la propilcelulosa y la metiletilcelulosa, hidroxialquilcelulosas tales como

- hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC) e hidroxietilhidroxipropilcelulosa, alquilhidroxialquilcelulosas tales como metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) y propilhidroxipropilcelulosa. Se da preferencia a los derivados del éter de celulosa metilcelulosa (MC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilcelulosa (HEC) y etilhidroxietilcelulosa (EHEC), y se da particular preferencia a la metilhidroxietilcelulosa (MHEC) y la metilhidroxipropilcelulosa (MHPC). Los derivados de éter de celulosa mencionados anteriormente, que en cada caso pueden obtenerse mediante una alquilación o alcoxilación adecuada de celulosa, están presentes preferentemente como estructuras no iónicas, sin embargo, sería posible usar, por ejemplo, también carboximetilcelulosa (CMC). Además, también se da preferencia al uso de derivados de éter de almidón no iónicos tales como hidroxipropilalmidón, hidroxietilalmidón y metilhidroxipropilalmidón. Se da preferencia al hidroxipropilalmidón.
- También son preferentes los polisacáridos producidos en forma microbiana, tales como la goma welan y/o los xantanos, y los polisacáridos de origen natural, tales como los alginatos, los carragenanos y los galactomananos. Estos pueden obtenerse a partir de productos naturales adecuados mediante procedimientos de extracción, por ejemplo, en el caso de alginatos y carragenanos a partir de algas, en el caso de galactomananos a partir de semillas de algarrobo.
- Los (co)polímeros potenciadores de la viscosidad con un peso molecular medio en peso P_m superior a 500.000 g/mol, más preferentemente superior a 1.000.000 g/mol se pueden producir (preferentemente mediante polimerización por radicales libres) a partir de derivados de monómeros de (met)acrilamida no iónicos y/o derivados de monómeros de ácido sulfónico. Los respectivos monómeros pueden seleccionarse, por ejemplo, de entre el grupo de acrilamida, preferentemente acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmecacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N,N-dimetilaminopropilacrilamida, N,N-dimetilaminoetilacrilamida y/o N-*terc*-butilacrilamida y/o derivados de monómeros de ácido sulfónico seleccionados de entre el grupo del ácido estireno sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2 acrilamidobutanosulfónico y/o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico o las sales de los ácidos mencionados. Es preferente que el potenciador de la viscosidad contenga más del 50 % en moles, más preferentemente más del 70 % en moles de unidades estructurales procedentes de derivados de monómeros de (met)acrilamida no iónicos y/o derivados de monómeros de ácido sulfónico. Otras unidades estructurales contenidas preferentemente en los copolímeros pueden obtenerse de, por ejemplo, los monómeros de ácido (met)acrílico, ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes C1 a C10 ramificados o no ramificados, acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o estireno.
- En una realización adicional de la invención, el polímero potenciador de la viscosidad es un derivado de polisacárido seleccionado de entre el grupo de metilcelulosa, hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC), metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) y/o (co)polímeros con un peso molecular medio P_m superior a 500.000 g/mol, más preferentemente superior a 1.000.000 g/mol, conteniendo los (co)polímeros unidades estructurales procedentes (preferentemente mediante polimerización por radicales libres) de derivados de monómeros de (met)acrilamida no iónicos seleccionados de entre el grupo de acrilamida, preferentemente acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmecacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N,N-dimetilaminopropilacrilamida, N,N-dimetilaminoetilacrilamida y/o N-*terc*-butilacrilamida y/o derivados de monómeros de ácido sulfónico seleccionados de entre el grupo del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2 acrilamidobutanosulfónico y/o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico o las sales de los ácidos mencionados.
- Dentro del grupo de los derivados de monómeros de (met)acrilamida no iónicos se da preferencia a la metilacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida y/o la metacrilamida, y se da particular preferencia a la acrilamida. Dentro del grupo de los monómeros de ácido sulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y sus sales son preferentes. Los polímeros potenciadores de la viscosidad se pueden añadir al comienzo del procedimiento o en cualquier otro momento.
- En una realización adicional de la invención, la reacción se lleva a cabo completa o parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene aceleradores de endurecimiento seleccionados de entre el grupo de alcanolaminas, preferentemente triisopropanolamina y/o tetrahidroxietil etilendiamina (THEED). Preferentemente, las alcanolaminas se usan en una dosificación de 0,01 a 2,5 % en peso con respecto al peso del aglutinante hidráulico, preferentemente cemento. Podrían encontrarse efectos sinérgicos al usar aminas, especialmente triisopropanolamina y tetrahidroxietil etilendiamina, con respecto al desarrollo temprano de la resistencia de los sistemas de aglutinantes hidráulicos, especialmente los sistemas cementantes. Preferentemente, la amina se añade al final de la reacción.
- En otra realización, la reacción se lleva a cabo completa o parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene retardadores de fraguado seleccionados de entre el grupo de ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido fosfónico, ácido amino-trimetilfosfónico, ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico), ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico), incluyendo en cada caso las sales respectivas de los ácidos, pirofosfatos, pentaboratos, metaboratos y/o azúcares (por ejemplo, glucosa, melaza). La ventaja de la adición de retardadores de fraguado es que el tiempo abierto puede controlarse y, en particular, si es necesario, puede prolongarse. El experto en la técnica entiende por la expresión "tiempo abierto" como el intervalo de tiempo después de preparar la mezcla de aglutinante hidráulico hasta el momento en el que la fluidez ya no se considera suficiente para permitir una

adecuada trabajabilidad y la colocación de la mezcla de aglutinante hidráulico. El tiempo abierto depende de los requisitos específicos en el sitio de trabajo y del tipo de aplicación. Por regla general, la industria de prefabricados requiere entre 30 y 45 minutos y la industria de hormigón premezclado requiere aproximadamente 90 minutos de tiempo abierto. Preferentemente, los retardadores de fraguado se usan en una dosificación de 0,01 a 0,5 % en peso con respecto al peso del aglutinante hidráulico, preferentemente cemento. Los retardadores se pueden añadir al comienzo del procedimiento o en cualquier otro momento.

En una realización preferente, la composición del acelerador de endurecimiento obtenida de acuerdo con cualquiera de las realizaciones mencionadas anteriormente se seca, preferentemente mediante un procedimiento de secado por pulverización. El procedimiento de secado no está especialmente limitado, otro posible procedimiento de secado es, por ejemplo, el uso de un secador de lecho fluido. En general, se sabe que el agua, aunque solo sea en cantidades bajas, es perjudicial para muchos aglutinantes, especialmente el cemento, debido a procedimientos de hidratación prematura no deseados. Los productos en polvo con su contenido típicamente muy bajo de agua son ventajosos en comparación con los sistemas acuosos porque es posible mezclarlos en cemento y/u otros aglutinantes como el yeso, hemihidrato de sulfato de calcio (bassanita), el sulfato de calcio anhidro, las escorias, preferentemente la escoria de alto horno granulada molida, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolana natural, esquistos bituminosos calcinados, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio.

El procedimiento descrito anteriormente proporciona una composición de acelerador de endurecimiento.

La composición, preferentemente se refiere a una suspensión acuosa del acelerador de endurecimiento, contiene un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos y partículas de hidrato de silicato de calcio con un diámetro de partícula menor que 500 nm, preferentemente menor que 300 nm, más preferentemente menor que 200 nm, midiéndose el tamaño de partícula del hidrato de silicato de calcio por ultracentrifugación analítica.

El análisis del hidrato de silicato de calcio es posible por difracción de rayos X (DRX), ya que la fase de hidrato de silicato de calcio del producto se caracteriza por los reflejos típicos de difracción de rayos X (DRX) en el patrón de difracción. Dependiendo de la fase de hidrato de silicato de calcio formada, los máximos varían de acuerdo con Saito, F.; Mi, G.; Hanada, M.: Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding, Solid State Ionics, 1997, 101-103, pág. 37-43. Los reflejos típicos están en valores d de 11-14 Å, 5,0-5,6 Å, 3,0-3,1 Å y 2,76-2,83 Å de acuerdo con una mezcla de diferentes fases de hidrato de silicato de calcio como tobermorita y xonotlita con un tamaño de cristalita menor que 20 nm (compare por favor con el ejemplo de la Figura 1).

La Figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) de una muestra de hidrato de silicato de calcio de acuerdo con la presente invención, sintetizado a partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y microsilica en suspensión líquida con el polímero de peine Melflux® 267L y el policondensado fosfatado P1 (compare por favor con la Tabla 1 para la estructura de P1) mediante molienda en un molino de bolas planetario durante 80 minutos (Ac. M3 de la Tabla 3). La curva medida (2) se compara con una curva calculada (1) de la estructura de tobermorita (ICSD: 100405) y muestra la similitud entre la tobermorita y la muestra de hidrato de silicato de calcio sintetizado. El cálculo se realizó mediante refinamiento de Rietveld con el software Topas 4.2 (Bruker).

Figura 1: Comparación de los patrones de difracción de tobermorita (calculado 1)) y una composición del acelerador medida de acuerdo con la presente invención (2))

Preferentemente, la medición del diámetro de partícula se realiza a una temperatura de 25 °C a través de la ultracentrifuga analítica

Beckman Model Optima XLI de Beckman Coulter GmbH. El procedimiento analítico de ultracentrifugación fue elegido porque los procedimientos como la dispersión de la luz no son adecuados para las partículas particularmente pequeñas de la presente invención (particularmente para diámetros por debajo de aproximadamente 100 nm).

De acuerdo con la descripción en H. Cölfen, 'Analytical Ultracentrifugation of Nanoparticles', en la enciclopedia de Nanoscience and Nanotechnology, (American Scientific Publishers, 2004), pág. 67-88, la distribución del tamaño de partículas se mide mediante una ultracentrifugación analítica como se describe en la siguiente capítulo. Para la medición se usa la ultra centrífuga analítica disponible en el mercado "Beckman Model Optima XLI" de Beckman Coulter GmbH, 47807 Krefeld.

Las muestras se diluyen con agua hasta una concentración adecuada. Esta concentración es típicamente entre 1 y 40 g/l del contenido de sólidos de la muestra (las muestras en la Figura 2 se diluyeron hasta una concentración de 30 g/l). Preferentemente se elige una dilución relativamente alta. La concentración a elegir se adapta preferentemente de acuerdo con el contenido de las partículas de hidrato de silicato de calcio en la muestra a analizar. El experto en la técnica puede encontrar fácilmente el intervalo adecuado y está particularmente determinado por los factores de transparencia de la muestra y la sensibilidad de medición. Típicamente, la velocidad de rotación de la ultracentrífuga se selecciona en el intervalo de 2.000 a 20.000 rotaciones por minuto (en los ejemplos de la Figura 2 la velocidad de rotación fue de 10.000 rotaciones por minuto). La velocidad de rotación se puede elegir de acuerdo con las necesidades de la muestra específica, una velocidad más alta de la ultracentrífuga se elegirá preferentemente cuando estén involucradas partículas relativamente pequeñas y viceversa. La velocidad de sedimentación s de las partículas de hidrato de silicato de calcio se mide con ópticas

de interferencia a 25 °C y se extrae de los datos de interferencia mediante un software de evaluación adecuado, por ejemplo Sedfit (<http://www.analyticalultracentrifugation.com/default.htm>). De acuerdo con la ecuación de Stokes-Einstein

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

- 5 el diámetro de las partículas d puede calcularse con la velocidad de sedimentación medida s .
 η es la viscosidad dinámica del medio y se midió a 25 °C con un viscosímetro Brookfield LVDV-I a una velocidad de rotación de 5 rondas por minuto con el número de husillo 1. s es la velocidad de sedimentación de las partículas.
- 10 $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad a 25 °C entre las partículas de hidrato de silicato de calcio y el medio. La densidad de las partículas de hidrato de silicato de calcio se estima en 2,1 g/cm³ de acuerdo con una comparación con los datos de la literatura. Se estima que la densidad del medio es de 1 g/cm³ (para una solución acuosa diluida). La influencia de $\Delta\rho$ en los valores absolutos del diámetro de partícula d se supone que es pequeña y, por lo tanto, la influencia de la estimación de $\Delta\rho$ también es pequeña.
- 15 Figura 2: Distribución del tamaño de partículas de un hidrato de silicato de calcio, sintetizado de acuerdo con la presente invención (1) y de acuerdo con el estado de la técnica (2)
- Las condiciones de la medición fueron las siguientes: 30 g/l de contenido de sólidos de Ac.5, que equivale a un contenido de sólidos activos de aproximadamente 10 g/l, velocidad de rotación de la ultracentrífuga 10.000 rpm, temperatura de la medición 25 °C, la densidad del hidrato de silicato de calcio se estimó en 2,1 g/cm³ y la densidad del medio se estimó en 1 g/cm³ (para un sistema acuoso diluido). La viscosidad dinámica de la solución diluida fue de 8,9 10⁻⁴ Pa.s a 25 °C, correspondiente a un sistema acuoso diluido.
- 20

La Figura 2 muestra la distribución de tamaño (señal ponderada en masa (g (D))) de partículas de hidrato de silicato de calcio en función del diámetro de las partículas (suponiendo que las partículas son esféricas). Se alcanzó un tamaño de partícula por debajo de 500 µm, preferentemente por debajo de 300 nm y 200 nm. No se encontraron partículas con un diámetro mayor que aproximadamente 130 nm en la medición. La integral en la región de 0 a 150 nm equivale al 100 %. A modo de comparación, las partículas de hidrato de silicato de calcio del estado de la técnica (Ac. 29 en la Tabla 2) no muestran partículas detectables en esta región. Las partículas detectadas fueron mayores de 1.000 nm.

25

Preferentemente la composición contiene

- 30 i) de 0,1 a 75, preferentemente de 0,1 a 50, lo más preferentemente de 0,1 a 10 % en peso de hidrato de silicato de calcio,
 ii) de 0,001 a 60, preferentemente de 0,1 a 30, lo más preferentemente de 0,1 a 10 % en peso de polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos,
 iii) de 24 a 99, más preferentemente de 50 a 99, lo más preferentemente de 70 a 99 % en peso de agua.

35 Típicamente, el hidrato de silicato de calcio en la composición, preferentemente una suspensión acuosa del acelerador de endurecimiento, es foshagita, hillebrandita, xonotlita, nekoita, clinotobermorita, tobermorita 9Å (riversiderita), tobermorita 11Å, tobermorita 14 Å (plombierita), jennita, metajennita, condrodita de calcio, afwillita, α-C₂SH, dellaita, jaffeita, rosenhahnita, killalaita y/o suolunita.

Más preferentemente, el hidrato de silicato de calcio en la composición, preferentemente una suspensión acuosa del acelerador de endurecimiento, es xonotlita, tobermorita 9Å (riversiderita), tobermorita 11Å, tobermorita 14 Å (plombierita), jennita, meta-jennita, afwillita y/o jaffeita.

40

En una realización preferente de la invención, la relación molar de calcio a silicio en el hidrato de silicato de calcio en la composición, preferentemente una suspensión acuosa del acelerador de endurecimiento, es de 0,6 a 2, preferentemente de 1,1 a 1,8.

45 En una realización preferente adicional de la invención, la relación molar de calcio a agua en el hidrato de silicato de calcio es de 0,6 a 6, preferentemente de 0,6 a 2, más preferentemente de 0,8 a 2. Dichos intervalos son similares a los encontrados, por ejemplo, en fases del hidrato de silicato de calcio, que se forman durante la hidratación del cemento. La ventaja es un buen efecto de aceleración para los aglutinantes hidráulicos.

Es particularmente ventajoso usar los aceleradores de endurecimiento de acuerdo con la presente invención en combinación con cementos que contienen un contenido relativamente alto de sulfatos solubles (de 0,1 a 5 % en peso con respecto al cemento). Dichos cementos están disponibles en el mercado o la sal de sulfato soluble en agua se puede añadir al cemento. Dicho cemento es preferentemente rico en fases de aluminato anhidro. Preferentemente, el sulfato soluble en agua se selecciona de entre sodio y/o sulfato de potasio. La combinación de los sulfatos solubles y los aceleradores de endurecimiento de acuerdo con la presente invención da como resultado un efecto de aceleración de endurecimiento sinérgico del cemento.

50

55 La composición, preferentemente una suspensión acuosa del acelerador de endurecimiento, contiene preferentemente aceleradores de endurecimiento seleccionados de entre el grupo de alcanolaminas,

preferentemente triisopropanolamina y/o tetrahidroxietil etilendiamina (THEED). Preferentemente, las alcanolaminas se usan en una dosificación de 0,01 a 2,5 % en peso con respecto al peso del aglutinante hidráulico, preferentemente cemento. Podrían encontrarse efectos sinérgicos al usar aminas, especialmente triisopropanolamina y tetrahidroxietil etilendiamina, con respecto al desarrollo temprano de la resistencia de los sistemas de aglutinantes hidráulicos, especialmente los sistemas cementantes.

La composición, preferentemente una suspensión acuosa del acelerador de endurecimiento, contiene preferentemente retardadores de fraguado seleccionados de entre el grupo de ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido fosfónico, ácido aminotrimetilenfosfónico, ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico), ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico), incluyendo en cada caso las sales respectivas de los ácidos, pirofosfatos, pentaboratos, metaboratos y/o azúcares (por ejemplo, glucosa, melaza). La ventaja de la adición de retardadores de fraguado es que el tiempo abierto puede controlarse y, en particular, si es necesario, puede prolongarse. Preferentemente, los retardadores de fraguado se usan en una dosificación de 0,01 a 0,5 % en peso con respecto al peso del aglutinante hidráulico, preferentemente cemento.

Las composiciones, preferentemente suspensiones acuosas del acelerador de endurecimiento también pueden contener cualquier componente de formulación usado típicamente en el campo de los productos químicos de construcción, preferentemente antiespumantes, filtros de aire, retardadores, reductores de contracción, polvos redispersables, otros aceleradores de endurecimiento, agentes anticongelantes y/o agentes antiflorescencia.

La invención se refiere también a una composición, preferentemente una composición del acelerador de endurecimiento, que está en forma de polvo. El producto en polvo puede obtenerse a partir del producto acuoso, por ejemplo, mediante secado por pulverización o secado en un secador de lecho fluido.

La composición del acelerador de endurecimiento se usa en mezclas de materiales de construcción que contienen cemento, yeso, anhidrita, escoria, preferentemente la escoria de alto horno granulada molida, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquistos bituminosos calcinados, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, preferentemente en mezclas de materiales de construcción que contienen sustancialmente cemento como aglutinante hidráulico.

El yeso comprende en este contexto todos los posibles portadores de sulfato de calcio con diferentes cantidades de moléculas de agua cristalina, como por ejemplo también hemihidrato de sulfato de calcio.

La composición del acelerador de endurecimiento también se puede usar para reducir la permeabilidad, preferentemente la profundidad de penetración del agua de acuerdo con la norma DIN EN 12390-8 de mezclas de materiales de construcción endurecidos con respecto a líquidos acuosos, conteniendo las mezclas de materiales de construcción, cemento, yeso, anhidrita, escoria, preferentemente la escoria de alto horno granulada molida, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquistos bituminosos calcinados, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, preferentemente, las mezclas de materiales de construcción contienen sustancialmente cemento como aglutinante hidráulico.

La permeabilidad de los materiales de construcción con respecto al agua y los líquidos acuosos es un parámetro, que influye de manera importante en la durabilidad del hormigón. El daño a las estructuras de hormigón, por ejemplo, se debe en gran medida a la entrada de agua del medio ambiente. La expresión "líquidos acuosos" significa en este contexto agua, que puede contener sustancias agresivas como las sales (por ejemplo, iones cloruro, iones sulfato...) Para las mezclas de materiales de construcción es decisivo que la permeación del agua se pueda reducir con el fin de obtener una mayor durabilidad.

La medición de la profundidad de penetración del agua es un buen indicador de cómo un material cementante puede resistir los daños del medio ambiente, por ejemplo, la lixiviación, la alterabilidad a la intemperie o el ataque de sulfato. La prueba muestra en qué medida un material puede ser impermeable a la penetración de agentes acuosos agresivos. En consecuencia, una disminución de la profundidad de penetración del agua es información sobre la durabilidad del hormigón. Una larga durabilidad es una propiedad muy importante requerida por los productores y contratistas de hormigón. La profundidad de penetración de agua reducida encontrada en las pruebas experimentales que usan las composiciones del acelerador de la presente invención fue muy sorprendente. Se cree que el efecto positivo de los aceleradores en esta propiedad del material se debe a las diferentes estructuras de los productos de hidratación en el hormigón, que reducen la porosidad del hormigón.

Las mezclas de materiales de construcción, que contienen una composición, preferentemente una suspensión acuosa del acelerador de endurecimiento, de acuerdo con la presente invención y cemento, yeso, anhidrita, escoria, preferentemente la escoria de alto horno granulada molida, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquistos bituminosos calcinados, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio. Preferentemente las mezclas de materiales de construcción contienen sustancialmente cemento como aglutinante hidráulico. La composición del acelerador de endurecimiento está contenida en la mezcla de materiales de construcción, preferentemente a una dosificación de 0,05 % en peso a 5 % en peso con respecto al peso del clínker.

A modo de ilustración, la expresión mezclas de materiales de construcción puede significar mezclas en forma seca o acuosa y en estado endurecido o plástico. Las mezclas secas de materiales de construcción podrían ser, por

ejemplo, mezclas de dichos aglutinantes, preferentemente cemento y las composiciones del acelerador de endurecimiento (preferentemente en forma de polvo) de acuerdo con la presente invención. Las mezclas en forma acuosa, generalmente en forma de suspensiones, pastas, mortero fresco u hormigón fresco se producen mediante la adición de agua al componente o los componentes aglutinante(s) y la composición del acelerador de endurecimiento, que luego se transforman del plástico al estado endurecido.

Ejemplos

Preparación de policondensados fosfatados (procedimiento general)

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

Tabla 1: Composición polimérica de policondensados fosfatados

Ejemplo	PhPEG Mn [g/mol] [g]	" Tipo de fosfato [g]	Fuente de CH ₂ O [g]	Tipo de ácido [g]	Temp. de reacción [°C]	Tiempo de reacción [min]	Contenido de sólidos [%]	Peso mol. P _m [g/mol]
P1	5000 800	B 140	PF 58	S 32	110	300	47,2	34200
P2	3500 175	B 36,8	PF 6,3	M 14	100	360	43,4	27680

Preparación de composiciones del acelerador (reacción del compuesto de calcio y el compuesto que contiene dióxido de silicio)

El polvo de Ca(OH)₂ y la sílice pirógena (Sigma Aldrich) se usaron como materiales de partida para la síntesis. Se mezclaron 14,83 g de Ca(OH)₂ con 153 g de agua libre de CO₂ en la cual se disolvieron 5,37 g del polímero usado. Se mezclaron 12,01 g de SiO₂ pirógena (Sigma Aldrich) con la suspensión de Ca(OH)₂. La suspensión resultante se colocó en un molino de bolas planetario (Fritsch Pulverisette 4) equipado con herramientas de rectificado de ZrO₂ de 250 ml de volumen. Se usaron 100 cuerpos de rectificado con 10 mm de diámetro. La relación relativa de las rotaciones durante el procedimiento de rectificado fue de - 2,18. El tiempo total de rectificado fue de 80 minutos, se detuvo después de cada 20 minutos para mantener la temperatura en la pasta por debajo de 70 °C. Los cuerpos de rectificado se separaron después del procedimiento de molienda tamizando la pasta y enjuagando con agua libre de CO₂. La suspensión resultante tiene un contenido de sólidos de 13,5 % en peso determinado después de calentar la suspensión durante 14 horas a 45 °C y alcanzar un peso constante.

Como polímeros se usaron:

- (i) polímero de tipo peine Melflux® PCE 267L/40 % ND (éter de policarboxilato comercial (P_m = 70.000 g/mol (medido por CPG)
- (ii) policondensado, de acuerdo con el Ejemplo 1 de la invención (indicado como P1)

En la Tabla 3 se resumen los diferentes tipos de aceleradores sintetizados por el procedimiento descrito anteriormente. El peso de los polímeros está de acuerdo con el contenido de sólidos de las suspensiones de polímeros.

Tabla 2: composición de los aceleradores de endurecimiento

ID	Polímero	Peso del polímero [g]	Contenido de sólidos de la suspensión (%)
Ac. M1	-	-	5,5
Ac. M2	Melflux®267L/40 %	5,16	10,1
Ac. M3	Melflux®267L/40 % P1	0,51 4,65	26,9

El acelerador M1 es el acelerador de referencia que se sintetizó sin polímero de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente.

5 El efecto sobre la hidratación del cemento se midió por calorimetría de flujo de calor (muestras M1 a M3 de la Tabla 2) (muestras obtenidas de un compuesto de calcio y un componente que contiene dióxido de silicio)

Los detalles de síntesis de las muestras M1 a M3 (M2 y M3 son de acuerdo con la presente invención, M1 es un ejemplo de comparación sin polímero de peine) se resumen en la Tabla 2.

10 La influencia de los aceleradores de endurecimiento se probó en el cemento de Karlstadt 42.5 R mediante la medición de la liberación de calor por calorimetría de flujo de calor. La suspensión del acelerador se mezcló con el agua de dosificación y la suspensión resultante se mezcló con 20 g del cemento. La relación de agua a cemento (a/c) se estableció en 0,32. La dosificación de los aceleradores a probar se expresa como porcentaje en peso del contenido de sólidos con respecto al peso del cemento. Las curvas de flujo de calor se presentan en la Figura 3. La adición del acelerador de endurecimiento descrito en la invención acelera el período de aceleración (definido en HFW Taylor (1997): Cement Chemistry, 2ª edición, pág. 212ff). El efecto se resume en la Tabla 11.

15 Figura 3: Curvas del flujo de calor de la hidratación del cemento de Karlstadt

La curva de flujo de calor 1 representa el blanco (solo cemento de Karlstadt), las curvas 2 a 4 muestran los resultados para el cemento de Karlstadt con una adición de 0,6 % en peso del acelerador respectivo (curva 2: Ac. M1 no de acuerdo con la presente invención, curva 3: Ac. M2 y curva 4: Ac. M3).

20 Tabla 3: Tiempo de flujo de calor mínimo y 1^{er} máximo de flujo de calor en el período principal de hidratación de acuerdo con la Figura 3.

Muestra	Min [h]	1. Máx [h]	Δ [h]	Aceleración [%]
Karlstadt sin Ac.	1,7	9,4	7,7	± 0
+ 0,6 % en peso de Ac. M1	1,2	8,3	7,1	-8
+ 0,6 % en peso de Ac. M2	1,1	6,7	5,6	-27
+ 0,6 % en peso de Ac. M3	1,1	6,7	5,6	-27

Prueba de mortero - resistencia a la compresión y a la tracción

La resistencia a la compresión y a la tracción se midieron en morteros preparados a partir de los siguientes ingredientes de acuerdo con la norma EN 196-1:

25 225 g de agua total
450 g de cemento
1350 g de arena normal

El acelerador de acuerdo con la invención se mezcló con el agua de dosificación antes de la adición al cemento. El agua de la suspensión del acelerador se incluye en el contenido total de agua.

30 La adición del acelerador se da en contenido de sólidos activos (hidrato de silicato de calcio) en la suspensión de aceleración con respecto al contenido de cemento del mortero.

Las formas de acero se llenan con la mezcla de mortero y luego se curan a 20 °C.

Las mediciones de resistencia a la compresión y a la flexión se realizaron después de 6 h, 10 h y 24 horas.

Tabla 4: Resultados de la prueba de mortero

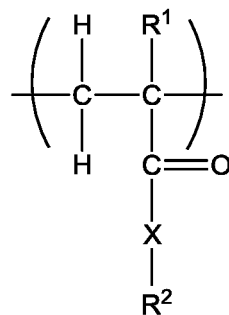
		Resistencia a la compresión [N/mm ²]			Resistencia a la flexión [N/mm ²]		
ID	Acelerador	6 h	10 h	24 h	6 h	10 h	24 h
1	-	~ 0	3,0	18,1	~ 0	0,78	4,25
2	+ 0,35 % en peso de Ac. M1	1,0	3,1	18,7	0,24	0,83	4,23
3	+ 0,35 % en peso de Ac. M2	1,8	4,6	19,9	0,30	1,31	3,97
4	+ 0,35 % en peso de Ac. M3	~ 0	4,0	19,5	0,20	1,17	4,51

Los resultados de la prueba de mortero muestran que se podría obtener una mejora significativa de la resistencia temprana tanto de compresión como de flexión.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una composición de acelerador de endurecimiento por reacción de un compuesto de calcio, preferentemente una sal de calcio, lo más preferentemente una sal de calcio soluble en agua, con un componente que contiene dióxido de silicio en condiciones alcalinas a una temperatura que no exceda 80 °C y aplicando molienda, llevándose a cabo la reacción en presencia de una solución acuosa de un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de calcio es hidróxido de calcio y/u óxido de calcio.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto que contiene dióxido de silicio se selecciona de entre el grupo de microsilica, sílice pirogénica, sílice precipitada, escoria de alto horno y/o arena de cuarzo.
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el valor de pH es superior a 9.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la relación molar de calcio del compuesto de calcio a silicio del componente que contiene dióxido de silicio es de 0,6 a 2, preferentemente de 1,1 a 1,8.
6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la relación en peso de agua a la suma del compuesto de calcio y el componente que contiene dióxido de silicio es de 2 a 10.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero de peine soluble en agua es un copolímero que contiene, en la cadena principal, cadenas laterales que tienen funciones de éter y funciones de ácido.
8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el polímero de peine soluble en agua es un copolímero que se produce mediante polimerización por radicales libres en presencia de monómero ácido, preferentemente monómero de ácido carboxílico y macromonómero de poliéter, de modo que en conjunto al menos el 45 % en moles, preferentemente al menos el 80 % en moles, de todas las unidades estructurales del copolímero se producen por incorporación de monómero ácido, preferentemente monómero de ácido carboxílico, y macromonómero de poliéter en forma de unidades polimerizadas.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que se produce una unidad estructural en el copolímero mediante la incorporación del monómero ácido en forma de unidades polimerizadas, cuya unidad estructural está de acuerdo con una de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id)

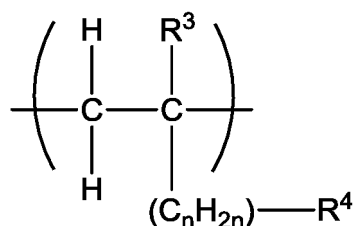
(Ia)



en la que

R¹ es H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;X es NH-(C_nH_{2n}), en la que n = 1, 2, 3 o 4, o O-(C_nH_{2n}), en la que n = 1, 2, 3 o 4, o no está presente;R² es SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ o C₆H₄-SO₃H para-sustituido, o, si X no está presente, R² es OH;

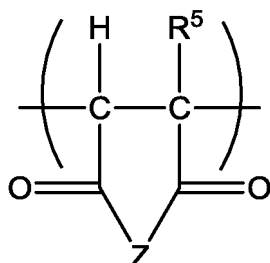
(Ib)



en la que

R^3 es H o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;
 $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 ;
 R^4 es SO_3H , PO_3H_2 , $O-PO_3H_2$ o $C_6H_4-SO_3H$ para-sustituido;

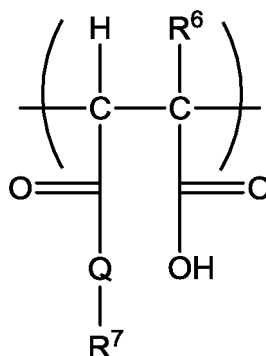
5 (Ic)



en la que

R^5 es H o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;
 Z es O o NH;

(Id)



10

en la que

R^6 es H o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;
 Q es NH u O;

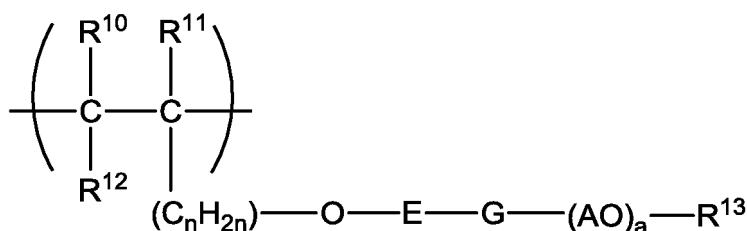
15

R^7 es H, $(C_nH_{2n})-SO_3H$ en la que $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $(C_nH_{2n})-OH$ en la que $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $(C_nH_{2n})-PO_3H_2$ en la que $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $(C_nH_{2n})-OPO_3H_2$ en la que $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $(C_6H_4)-SO_3H$, $(C_6H_4)-PO_3H_2$, $(C_6H_4)-OPO_3H_2$ y/o $(C_mH_{2m})_e-O-(A'O)\alpha-R^9$ en la que $m = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $e = 0, 1, 2, 3$ o 4 , $A' = C_{x'}H_{2x'}$ en la que $x' = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2CH(C_6H_5)$, $\alpha =$ un número entero de 1 a 350, en la que R^9 es un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado.

20

10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en el que se produce una unidad estructural en el copolímero mediante la incorporación del macromonomero de poliéter en forma de unidades polimerizadas, cuya unidad estructural está de acuerdo con una de las fórmulas generales (IIa), (IIb) y/o (IIc)

(IIa)



en la que

R^{10} , R^{11} y R^{12} , independientemente entre sí, son H o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

E es un grupo alquileo C_1-C_6 no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexileno, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 orto- meta- o para-sustituido o no está presente;

G es O, NH o CO-NH, a condición de que, si E no está presente, G tampoco está presente;

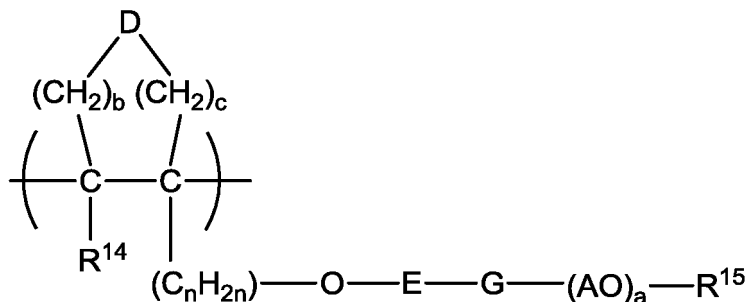
A es C_xH_{2x} , en la que $x = 2, 3, 4$ o 5 , (preferentemente $x = 2$) o $CH_2CH(C_6H_5)$;

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

a es un número entero de 2 a 350 (preferentemente 10-200);

R^{13} es H, un grupo alquilo C_1-C_4 no ramificado o ramificado, CO-NH₂, o COCH₃;

(IIb)



en la que

R^{14} es H o un grupo alquilo C_1-C_4 no ramificado o ramificado;

E es un grupo alquileo C_1-C_6 no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexileno, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 orto- meta- o para-sustituido, o no está presente;

G no está presente, O, NH o CO-NH, a condición de que, si E no está presente, G tampoco está presente;

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

n es 0, 1, 2, 3, 4 o 5

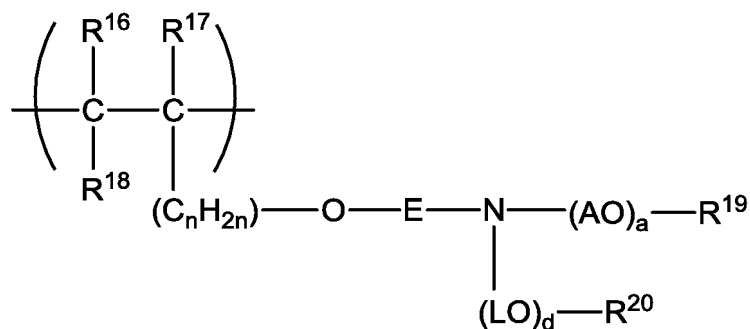
a es un número entero de 2 a 350;

D no está presente, NH u O, a condición de que, si D no está presente: $b = 0, 1, 2, 3$ o 4 y $c = 0, 1, 2, 3$ o 4 , en la que $b + c = 3$ o 4 , y

a condición de que si D es NH u O: $b = 0, 1, 2$ o 3 , $c = 0, 1, 2$ o 3 , en la que $b + c = 2$ o 3 ;

R^{15} es H, un grupo alquilo C_1-C_4 no ramificado o ramificado, CO-NH₂, o COCH₃;

(IIc)



en la que

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

E es un grupo alquileo C_1-C_6 no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexileno, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 orto- meta- o para-sustituido o no está presente,

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

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

L es C_xH_{2x} , en la que $x = 2, 3, 4$ o 5 , o $CH_2-CH(C_6H_5)$;

a es un número entero de 2 a 350;

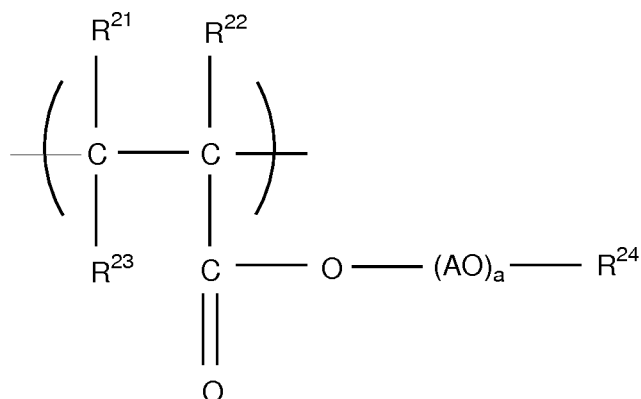
d es un número entero de 1 a 350;

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

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

11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que se produce una unidad estructural en el copolímero mediante la incorporación del macromonomero de poliéter en forma de unidades polimerizadas, cuya unidad estructural está de acuerdo con la fórmula general (IIId)

(IId)



en la que

R^{21} , R^{22} y R^{23} , independientemente entre sí, son H o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

A es C_xH_{2x} , en la que $x = 2, 3, 4$ o 5 , o $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$;

a es un número entero de 2 a 350 ;

R^{24} es H o un grupo alquilo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado, preferentemente un grupo alquilo C_1 - C_4 .

12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que los policondensados que contienen

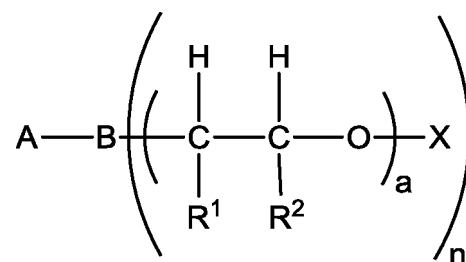
(I) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que lleva una cadena lateral de poliéter y

(II) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que lleva al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal

están presentes en la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua.

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que en el policondensado las unidades estructurales (I) y (II) están representadas mediante las siguientes fórmulas generales

(I)



en la que

A es un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos de C;

B es N, NH u O;

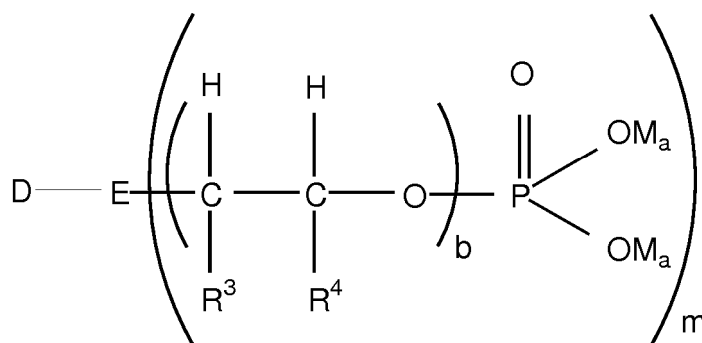
n es 2 si B es N y n es 1 si B es NH u O;

R^1 y R^2 , independientemente entre sí, son un radical alquilo C_1 - a C_{10} lineal o ramificado, un radical cicloalquilo C_5 -a C_8 , un radical arilo, un radical heteroarilo o H;

a es un número entero de 1 a 300 ;

X es un radical alquilo C_1 - a C_{10} lineal o ramificado, un radical cicloalquilo C_5 -a C_8 , un radical arilo, un radical heteroarilo o H;

(II)



en la que

D es un compuesto heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos de C;

E es N, NH u O;

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

R³ y R⁴, independientemente entre sí, son un radical alquilo C₁- a C₁₀ lineal o ramificado, un radical cicloalquilo C₅-a C₈, un radical arilo, un radical heteroarilo o H;

b es un número entero de 1 a 300;

M es un ión de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion de amonio, un ion de amonio orgánico y/o H; a es 1 o en el caso de los iones de metal alcalinotérreo es 1/2.

14. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la reacción se lleva a cabo completa o parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero potenciador de la viscosidad, seleccionado de entre el grupo de derivados de polisacáridos y/o (co)polímeros con un peso molecular medio P_m superior a 500.000 g/mol, más preferentemente superior a 1.000.000 g/mol, conteniendo los (co)polímeros unidades estructurales procedentes (preferentemente mediante polimerización por radicales libres) de derivados de monómeros de (met)acrilamida no iónicos y/o derivados de monómeros de ácido sulfónico.

15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el polímero potenciador de la viscosidad es un derivado de polisacárido seleccionado de entre el grupo de metilcelulosa, hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC), metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) y/o (co)polímeros con un peso molecular medio P_m superior a 500.000 g/mol, más preferentemente superior a 1.000.000 g/mol, conteniendo los (co)polímeros unidades estructurales procedentes (preferentemente mediante polimerización por radicales libres) de derivados de monómeros de (met)acrilamida no iónicos seleccionados de entre el 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-*terc*-butilacrilamida y/o derivados de monómeros de ácido sulfónico seleccionados de entre el grupo del 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.

16. Un procedimiento para acelerar el endurecimiento de una mezcla de materiales de construcción que comprende cemento como aglutinante hidráulico, cuyo procedimiento comprende proporcionar una composición de acelerador de endurecimiento mediante un procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 y añadir la composición de acelerador de endurecimiento a la mezcla de materiales de construcción.

Figura 1: Comparación de los patrones de difracción de tobermorita (calculado 1)) y una composición del acelerador medida de acuerdo con la presente invención (2))

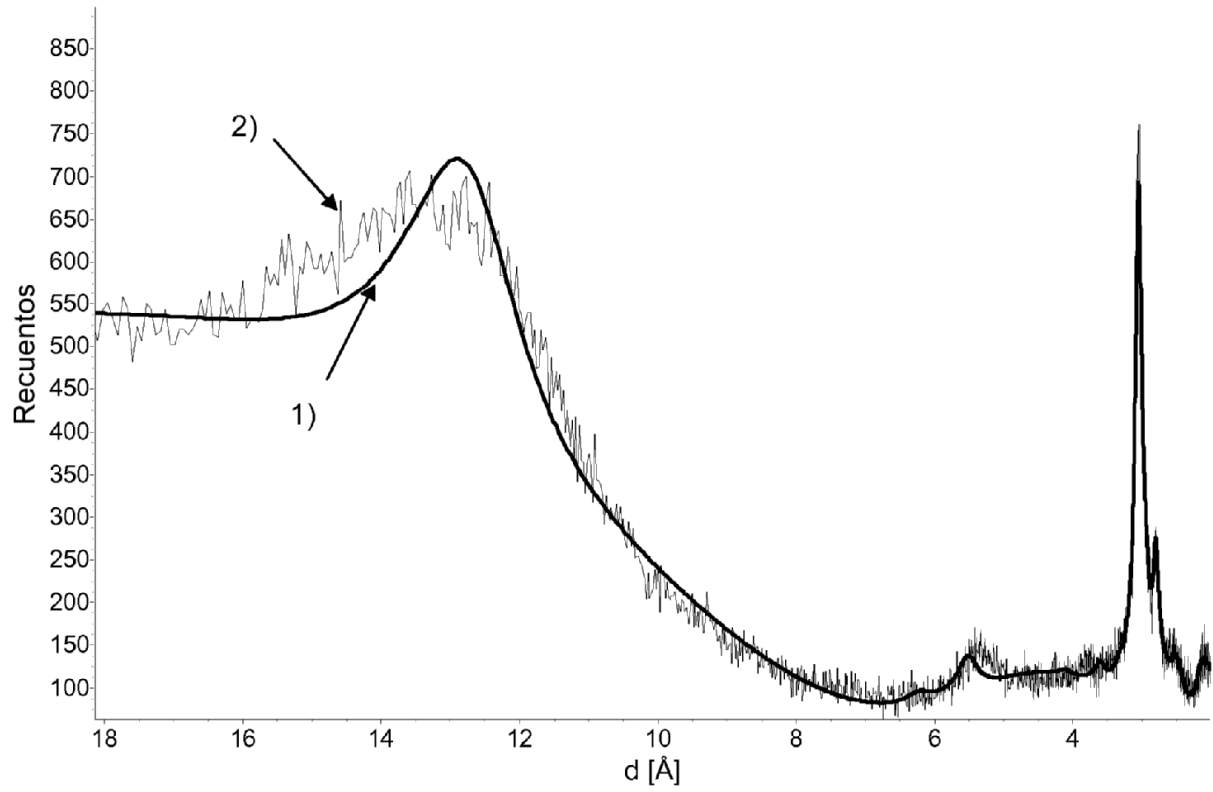


Figura 2: Distribución del tamaño de partículas de un hidrato de silicato de calcio, sintetizado de acuerdo con la presente invención (1) y de acuerdo con el estado de la técnica (2)

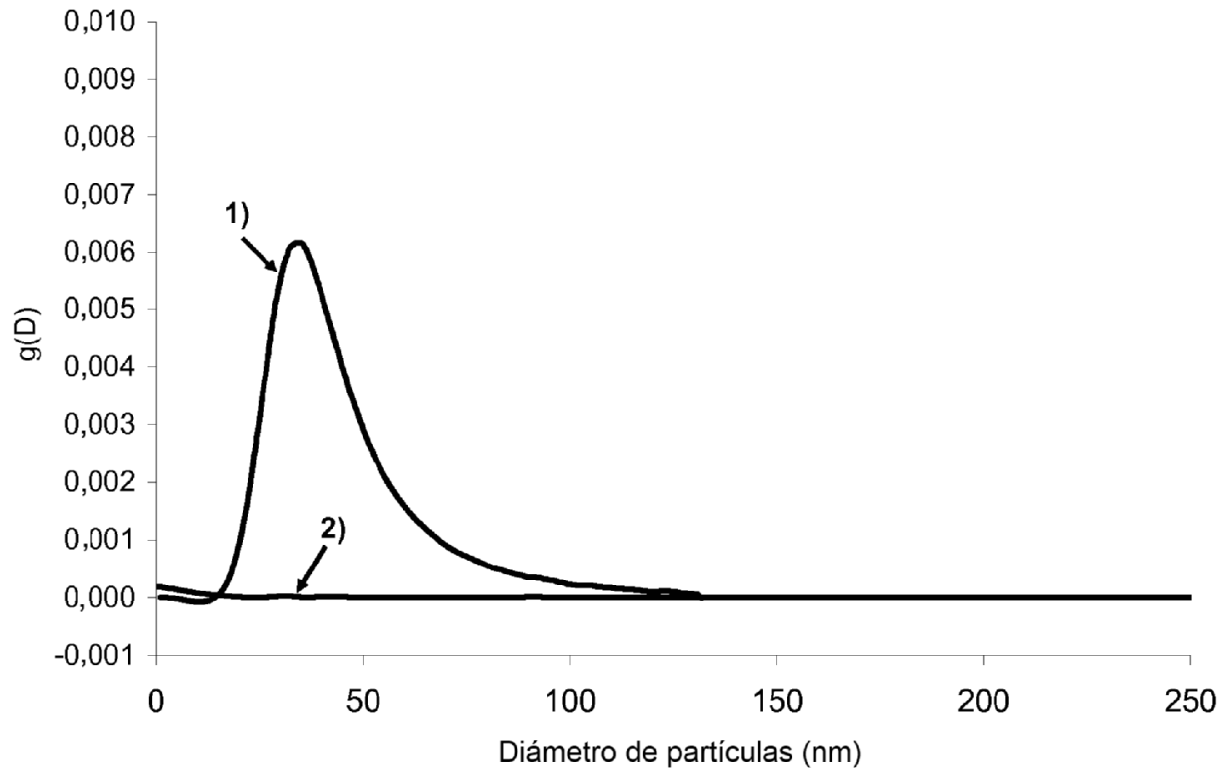


Figura 3: Flujo de calor de la hidratación del cemento de Karlstadt

