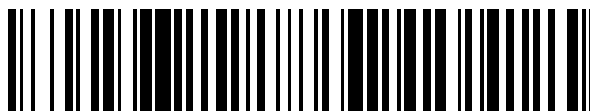


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 343**

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 13179258 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2664596**

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

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 711 343 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, cal, 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 soluble en agua con un compuesto de silicato soluble en agua en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos, en el que se añade una solución de un compuesto de calcio soluble en agua y una solución de un compuesto de silicato soluble en agua a la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua.

En principio, solo los compuestos relativamente poco solubles en agua también son adecuados en cada caso, como los compuestos de calcio solubles en agua y los compuestos de silicato solubles en agua, aunque en cada caso se prefieren los compuestos fácilmente solubles en agua (que se disuelven completa o prácticamente completamente en agua). Sin embargo, debe garantizarse que haya una reactividad suficiente para la reacción en el ambiente acuoso con el reactivo correspondiente (ya sea compuesto de calcio soluble en agua o compuesto de silicato soluble en agua). Se debe suponer que la reacción tiene lugar en una solución acuosa, pero un compuesto inorgánico insoluble en agua (hidrato de silicato de calcio) generalmente está presente como un producto de reacción.

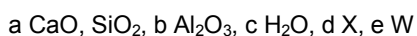
En el contexto de la presente invención, los polímeros de peine deben entenderse como polímeros que tienen cadenas laterales relativamente largas (que tienen en cada caso un peso molecular de al menos 200 g/mol, particularmente preferente de al menos 400 g/mol) sobre una cadena principal lineal a intervalos más o menos regulares. Con frecuencia, las longitudes de estas cadenas laterales son aproximadamente iguales, pero también pueden diferir mucho entre sí (por ejemplo, cuando los macromonomeros de poliéter que tienen cadenas laterales de diferente longitud se incorporan en forma de unidades polimerizadas). Dichos polímeros pueden obtenerse, por ejemplo, mediante una polimerización por radicales de monómeros ácidos y macromonomeros de poliéter. La esterificación y/o amidación de poli(ácido (met)acrílico) y (co)polímeros similares como, por ejemplo, copolímeros de ácido acrílico/maleico con funcionalidad monohidroxi adecuados, respectivamente, polialquilenglicoles con funcionalidad monoamino, preferentemente alquil polietilenglicoles es una vía alternativa a dichos polímeros de peine. Los polímeros de peine que pueden obtenerse por esterificación y/o amidación de poli(ácido (met)acrílico) se describen, por ejemplo, en el documento EP1138697B1.

Preferentemente, el peso molecular medio P_m determinado por cromatografía de permeación en gel (CPG) del polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos es de 5.000 a 200.000 g/mol, más preferentemente de 10.000 a 80.000 g/mol, lo más preferentemente de 20.000 a 70.000 g/mol. Los polímeros se analizaron mediante cromatografía de exclusión por tamaño con respecto a la masa molar media y la conversión (combinación de columnas: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802.5 HQ de Shodex, Japón; Eluyente: 80 % en volumen de solución acuosa de HCO_2NH_4 (0,05 mol/l) y 20 % en volumen de acetonitrilo; volumen de inyección 100 μl ; caudal 0,5 ml/min). La calibración para determinar la masa molar media se efectuó usando patrones lineales de poli(óxido de etileno) y polietilenglicol. Como medida de la conversión, el máximo del copolímero se estandariza a una altura relativa de 1 y la altura del máximo del macromonomero no convertido/oligómero que contiene PEG se usa como una medida del contenido de monómero residual.

Preferentemente, el polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos cumple con los requisitos de la norma industrial EN 934-2 (febrero de 2002).

En principio, el acelerador contiene un componente inorgánico y un componente orgánico. El componente inorgánico se puede considerar como hidrato de silicato de calcio finamente dispersado y modificado, que puede contener iones extraños, tales como el magnesio y el aluminio. El hidrato de silicato de calcio se prepara en presencia del plastificante de polímero de peine (componente orgánico). Por lo general, se obtiene una suspensión que contiene el hidrato de silicato de calcio en forma finamente dispersa, cuya suspensión acelera de manera efectiva el procedimiento de endurecimiento de los aglutinantes hidráulicos y puede actuar como un plastificante.

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



X es un metal alcalino

W es un metal alcalinotérreo

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

En una realización preferente, la solución acuosa también contiene, además de silicato e iones de calcio, otros iones disueltos que se proporcionan preferentemente en forma de sales de aluminio disueltas y/o sales de magnesio disueltas. Como sales de aluminio, se pueden usar preferentemente halógenos de aluminio, nitrato de aluminio, hidróxido de aluminio y/o sulfato de aluminio. Dentro del grupo de halógenos de aluminio es más preferente el 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 las sales de magnesio es que los defectos en el hidrato de silicato de calcio se pueden crear a través de la introducción de iones diferentes al calcio y al silicio. Esto conduce a un efecto de aceleración de endurecimiento mejorado. Preferentemente, la relación molar de aluminio y/o magnesio a calcio y silicio es pequeña. Más preferentemente, las relaciones molares se seleccionan de manera que en la fórmula empírica anterior se cumplan los intervalos preferentes para a, b y e ($0,66 \leq a \leq 1,8$; $0 \leq b \leq 0,1$; $0 \leq e \leq 0,1$).

En una realización preferente de la invención, en una primera etapa, el compuesto de calcio soluble en agua se mezcla con la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos, de modo que se obtiene una mezcla preferentemente presente como solución, a la que se añade el compuesto de silicato soluble en agua en una segunda etapa posterior.

La solución acuosa también puede contener uno o más disolventes adicionales (por ejemplo, alcoholes como etanol e/o isopropanol) además de agua. Preferentemente, la proporción en peso del disolvente distinto del agua a la suma de agua y otro disolvente (por ejemplo, alcohol) es de hasta el 20 % en peso, más preferentemente menos del 10 % en peso y lo más preferentemente menos del 5 % en peso. Sin embargo, lo más preferente son los sistemas acuosos sin ningún disolvente.

El intervalo de temperatura en el que se lleva a cabo el procedimiento no está especialmente limitado. Sin embargo, determinados límites son impuestos por el estado físico del sistema. Es preferente trabajar en el intervalo de 0 a 100 °C, más preferente de 5 a 80 °C y lo más preferente de 15 a 35 °C. Se pueden alcanzar altas temperaturas, especialmente cuando se aplica un procedimiento de molienda. Es preferente no superar los 80 °C.

Además, el procedimiento se puede llevar a cabo a diferentes presiones, preferentemente en un intervalo de 100 a 500 kPa.

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

La solución acuosa que contiene el polímero de peine tiene el compuesto de calcio soluble en agua y el compuesto de silicato soluble en agua como componentes disueltos en ella. Esto significa que la reacción del compuesto de calcio soluble en agua y el compuesto de silicato soluble en agua para precipitar el hidrato de silicato de calcio se produce en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos.

Una realización preferente se caracteriza porque una solución de un compuesto de calcio soluble en agua y una solución de un compuesto de silicato soluble en agua se añaden preferentemente por separado a la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos. Para ilustrar cómo se puede llevar a cabo este aspecto de la invención, por ejemplo, se pueden preparar tres soluciones por separado (solución (I) de un compuesto de calcio soluble en agua, solución (II) de un compuesto de silicato soluble en agua y una solución (III) del polímero de peine). Las soluciones (I) y (II) se añaden preferentemente por separado y simultáneamente a la solución (III). La ventaja de este procedimiento de preparación es, además de su buena factibilidad, que se pueden obtener tamaños de partículas relativamente pequeños.

En una realización preferente adicional de la invención, la realización vigente anterior se puede modificar porque la solución de un compuesto de calcio soluble en agua y/o la solución de un compuesto de silicato soluble en agua contiene un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos. En este caso, el procedimiento se lleva a cabo en principio de la misma manera que se describe en la realización anterior, pero la solución (I) y/o la solución (II) también contienen preferentemente el polímero de peine soluble en agua de acuerdo con la presente invención. En este caso, el experto en la técnica entenderá que el polímero de peine soluble en agua se distribuye en al menos dos o tres soluciones. Es ventajoso que 1 a 50 %, preferentemente 10 a 25 % del total del polímero de peine soluble en agua esté contenido en la solución de compuesto de calcio (por ejemplo, la solución (I)) y/o la solución de compuesto de silicato (por ejemplo, la solución (II)). Este procedimiento de preparación tiene la ventaja de que el polímero de peine también está presente en la solución del compuesto de calcio soluble en agua y/o la solución del compuesto de silicato soluble en agua.

En una realización preferente adicional, la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos contiene un compuesto de calcio soluble en agua o un compuesto de silicato soluble en agua. En este caso, el procedimiento se lleva a cabo en principio de la misma manera que se describe en la realización vigente anterior, pero la solución (III) contendría un compuesto de calcio soluble en agua o un compuesto de silicato soluble en agua. En este caso, el experto en la técnica entenderá que el compuesto de calcio soluble en agua o el compuesto de silicato soluble en agua se distribuye en al menos dos soluciones.

En general, los componentes se usan en las siguientes relaciones:

i) de 0,01 a 75, preferentemente de 0,01 a 51, lo más preferentemente de 0,01 a 15 % en peso de compuesto de calcio soluble en agua,

- ii) de 0,01 a 75, preferentemente de 0,01 a 55, lo más preferentemente de 0,01 a 10 % en peso de compuesto de silicato soluble en agua,
- iii) de 0,001 a 60, preferentemente de 0,1 a 30, lo más preferente de 0,1 a 10 % en peso de polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos,
- iv) de 24 a 99, preferentemente de 50 a 99, lo más preferentemente de 70 a 99 % en peso de agua.

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

A menudo, el compuesto de calcio soluble en agua está presente como cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, bicarbonato de calcio, bromuro de calcio, carbonato de calcio, citrato de calcio, clorato de calcio, fluoruro de calcio, gluconato de calcio, hidróxido de calcio, hipoclorito de calcio, yodato de calcio, yoduro de calcio, lactato de calcio, 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. 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).

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

En una realización adicional de la invención, el compuesto de calcio está presente como cloruro de calcio y/o nitrato de calcio. La ventaja de estos compuestos de calcio es su buena solubilidad en agua, bajo precio y buena disponibilidad.

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

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

Preferentemente se usan especies de diferentes tipos como el compuesto de silicato soluble en agua y como el compuesto de calcio soluble en agua.

En un procedimiento preferente, los iones de metales alcalinos solubles en agua (por ejemplo, litio, sodio, potasio...) se eliminan de la composición del acelerador de endurecimiento mediante intercambiadores de cationes y/o se los iones de nitrato y/o cloruro solubles en agua de la composición del acelerador de endurecimiento se eliminan mediante intercambiadores de aniones. Preferentemente, la eliminación de dichos cationes y/o aniones se lleva a cabo en una segunda etapa del procedimiento después de la preparación de la composición del acelerador de endurecimiento mediante el uso de los intercambiadores de iones. Los intercambiadores de iones ácidos adecuados como intercambiadores de cationes se basan, por ejemplo, en poli(estireno sulfonato) de sodio o poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico) (poli AMPS). Los intercambiadores de iones básicos se basan, por ejemplo, en grupos amino, como por ejemplo poli(cloruro de acrilamido-N-propiltrimetilamonio) (polyAPTAC).

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).

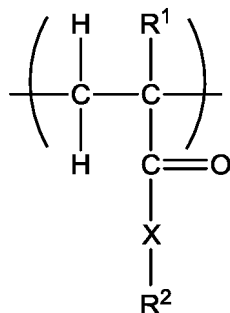
En el contexto de la presente invención, los macromonómeros de poliéter son compuestos que son capaces de copolimerizar por radicales libres, tienen al menos un doble enlace de carbono y tienen al menos dos átomos de oxígeno del éter, a condición de que las unidades estructurales del macromonómero de 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)



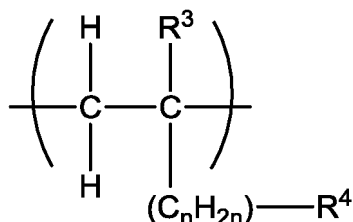
en la que

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

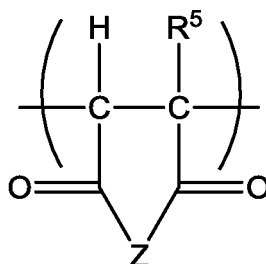
R³ es H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

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

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

R⁴ son idénticos o diferentes y están representados por SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ o C₆H₄-SO₃H para-sustituido;

(Ic)

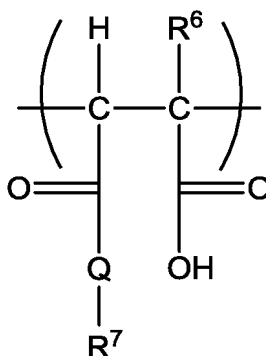


en la que

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

Z es O o NH;

(Id)



5

en la que

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

Q es NH u O;

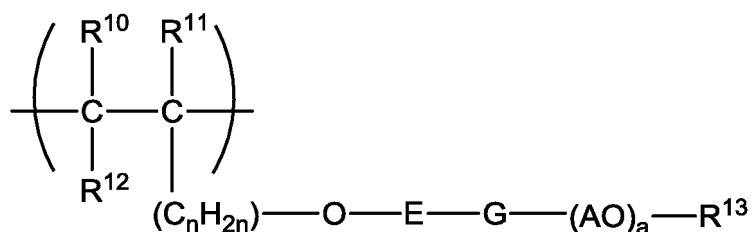
10

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 de cadena no ramificada o ramificada.

15

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

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, 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;

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

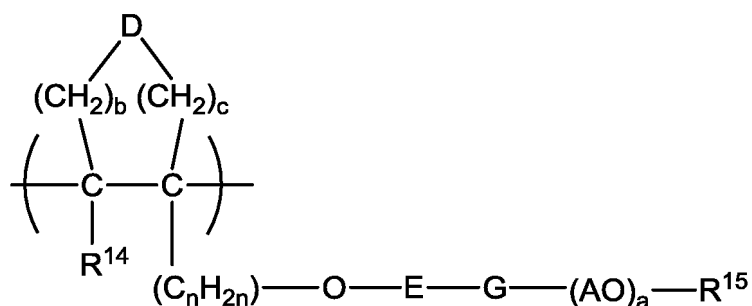
5 A son idénticos o diferentes y son C_xH_{2x} , en la que $x = 2, 3, 4$ o 5 , (preferentemente $x = 2$) y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

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)



10 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, 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;

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

15 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

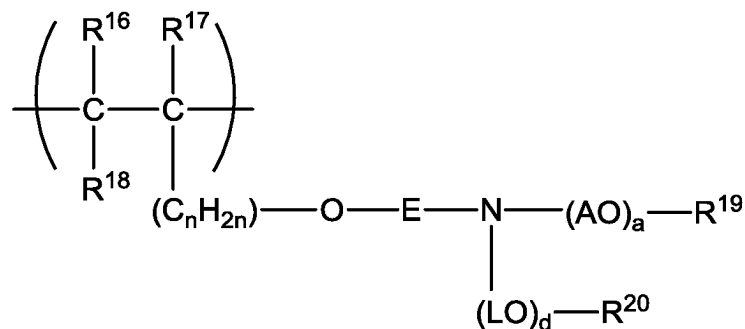
a es un número entero de 2 a 350;

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

20 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, 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 ;

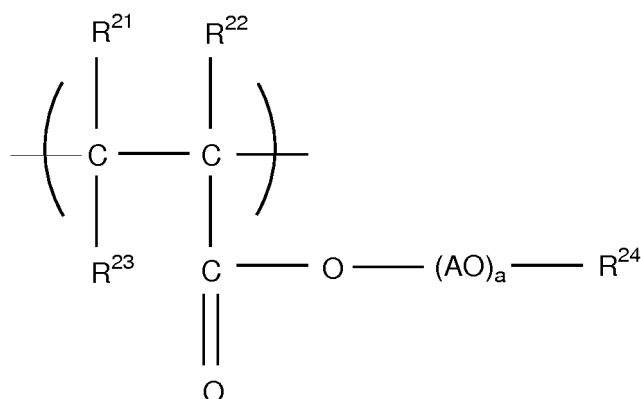
d es un número entero de 1 a 350 ;

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 no ramificado.

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 (II d)

(II d)



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 $CH_2CH(C_6H_5)$;

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), caracterizado porque 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, se agrega a una planta de hormigón premezclado o a una planta de hormigón prefabricado, en un sitio de construcción o en cualquier otro lugar en el que se produce hormigón u otros materiales cementosos. 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.

Una realización preferente adicional de la invención, preferentemente llevada a cabo en un sitio de producción de hormigón (por ejemplo, una planta de hormigón premezclado o prefabricado) se caracteriza porque la relación en peso de la suma del compuesto de calcio soluble en agua, el compuesto de silicato soluble en agua y el polímero de peine adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos a agua, preferentemente agua de dosificación, está entre 1/1000 y 1/10, más preferentemente de 1/500 a 1/100. Una alta dilución de las suspensiones es ventajosa para la eficiencia de los aceleradores de endurecimiento.

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 adecuado 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.

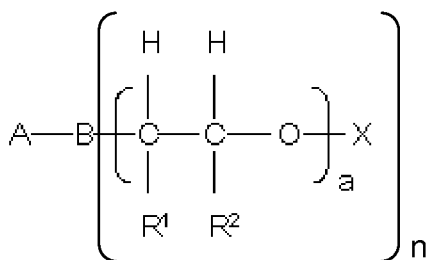
Típicamente, el policondensado contiene (I) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que lleva una cadena lateral de poliéter, preferentemente una cadena lateral de polialquilenglicol, más preferentemente una cadena lateral de polietilenglicol. La unidad estructural 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-alcoxifenoxietanoles, 4-alcoxifenoxietanoles, 2-alquilfenoxietanoles, 4-alquilfenoxietanoles 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 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 de 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;

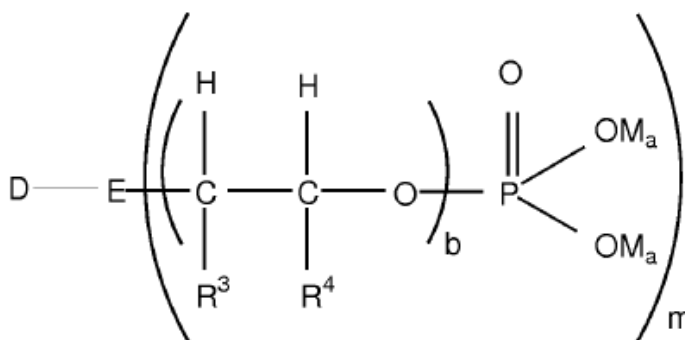
n es 2 si B es N y

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 independientemente entre sí, un ion 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.

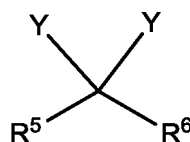
Con frecuencia, el policondensado fosfatado de acuerdo con la invención tiene un peso molecular medio en peso de 5.000 g/mol a 200.000 g/mol, preferentemente de 10.000 a 100.000 g/mol y particularmente preferentemente de 15.000 a 55.000 g/mol.

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

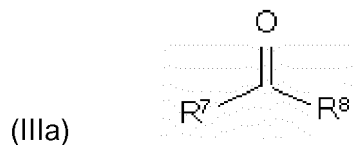
Y, independientemente entre sí, son (I), (II), u otros componentes del policondensado;

R^5 es H, CH_3 , COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C, preferentemente H;

R^6 es H, CH_3 , 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

R^7 es H, CH_3 , COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C, preferentemente H,

R^8 es H, CH_3 , 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 glioxílico y/o benzaldehído. El formaldehído es preferente.

Típicamente, R^5 y R^6 en la unidad estructural (III), independientemente entre sí, son idénticos o diferentes y están representados por H, COOH y/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.

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.

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.

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.

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 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-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 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-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.

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.

- 5 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.

- 15 La invención proporciona una composición del acelerador de endurecimiento que se puede obtener mediante el procedimiento descrito anteriormente.

- 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.

Preferentemente, la composición está libre de aglutinantes hidráulicos, especialmente libre de cemento.

- 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 xonotilita con un tamaño de cristalita menor que 20 nm.

- 30 La Figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) de una muestra de hidrato de silicato de calcio, 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 (2))

- Preferentemente, la medición del diámetro de partícula se realiza a una temperatura de 25 °C a través de la ultra centrífuga 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

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

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.

$\Delta\rho$ 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.

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.

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). Por la síntesis de acuerdo con la presente invención (las partículas de hidrato de silicato de calcio sintetizadas en presencia de un polímero de peine (en este caso Ac. 5 de la Tabla 2)) es posible alcanzar un tamaño de partícula por debajo de 500 nm, 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.

Preferentemente la composición contiene

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.

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, metajennita, afwillita y/o jaffeita.

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.

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.

5 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
10 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.

15 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 antifluorescencia.

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
25 ejemplo, mediante secado por pulverización o secado en un secador de lecho fluido.

La invención proporciona el uso de una composición del acelerador de endurecimiento que puede obtenerse de acuerdo con cualquiera de los procedimientos de la presente invención o de una composición de acuerdo con la presente invención, preferentemente una suspensión acuosa del acelerador de endurecimiento, 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.

35 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 que
40 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
45 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
50 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
55 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 que 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 a 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 de silicato)

La Tabla 2 muestra los detalles de diferentes recetas y condiciones de síntesis usadas para cada composición del acelerador. Para preparar las composiciones del acelerador es posible trabajar con dos soluciones. En este caso, los reactivos respectivos (la solución 1 contiene el compuesto de silicato y la solución 2 contiene el compuesto de calcio y al menos una de las soluciones 1 o 2 contiene el polímero o los polímeros de (peine)) se mezclan entre sí. Como alternativa, se puede usar una tercera solución (la solución 3 contiene polímeros, especialmente polímeros de peine solubles en agua adecuados como plastificantes para aglutinantes hidráulicos, opcionalmente también en combinación con un policondensado fosfatado). También es posible que el polímero o los polímeros se distribuya(n) a las soluciones 1, 2 y 3 de acuerdo con los porcentajes en peso proporcionados en la Tabla 2. Estas soluciones se preparan antes de comenzar la reacción disolviendo las sales solubles en agua y mezclando los polímeros en agua a temperatura ambiente hasta la disolución completa. La reacción se inicia alimentando las soluciones respectivas de acuerdo con las indicaciones del procedimiento de mezcla en la Tabla 2 a una determinada velocidad de adición bajo agitación mecánica. La velocidad o velocidades de agitación y la temperatura se controlan durante toda la síntesis. Después de la adición de los reactivos, la suspensión se mezcla aún más durante 30 minutos y después se recoge y almacena. Las cantidades se ajustan para lograr alrededor de 1 kg de suspensión al final de la síntesis. El contenido de sólidos de la suspensión se mide secando 3 g +/- 0,1 g de la suspensión en un crisol en porcelana durante 24 horas en un horno a 60 °C.

El contenido de sólidos activos se calcula con el siguiente procedimiento. Los investigadores consideran que el contenido activo es el peso sólido total (dado por el contenido de sólidos medido) menos la parte orgánica, menos los iones de sodio y menos los iones de nitrato. La parte orgánica, los iones sodio y nitrato se deducen simplemente

de las síntesis.

El polímero tipo peine Glenium® ACE30 es un éter de policarboxilato comercializado (que se puede obtener en BASF Italia SpA) que se basa en los monómeros ácido maleico, ácido acrílico, viniloxibutil-poli(etilenglicol) - 5800 ($P_m = 40.000 \text{ g/mol}$ (medido por CPG); el contenido de sólidos de la muestra es del 45 % en peso). El polímero de tipo peine PRC15 es un éter de policarboxilato ($P_m = 73.000 \text{ g/mol}$ medido por CPG; el contenido de sólidos es del 40 % en peso) basándose en los monómeros ácido maleico, ácido acrílico y viniloxibutil-poli(etilenglicol) - 12.000. El polímero de tipo peine Sokalan® 5009X es un éter de policarboxilato (que se puede obtener en BASF SE) que se basa en los monómeros ácido metacrílico y metil-poli(etilenglicol)- metacrilato 5000 ($P_m = 40.000 \text{ g/mol}$ (medido por CPG); el contenido de sólidos es del 30 % en peso). Optima 200® es un polímero de tipo peine comercializado por la compañía Chryso, ($P_m = 25.000 \text{ g/mol}$ (medido por CPG); el contenido de sólidos es del 21,5 % en peso). En las tablas, las cantidades de los plastificantes de tipo peine y de los policondensados fosfatados se expresan siempre en g de solución total.

DF93 es un antiespumante comercial (que se puede obtener en BASF Construction Polymers GmbH). Las cantidades de DF93 usadas durante las síntesis se expresan en peso de sólido seco. Con respecto a la composición del acelerador 41, se añaden muy lentamente 2 g de MV1 como polvo después de la adición de nitrato de calcio y silicato de sodio. El modificador de la viscosidad MV1 es un copolímero ($P_m = 500.000 \text{ g/mol}$) hecho de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y N,N-dimetilacrilamida con una relación molar de 1. Después de la adición de MV1, la suspensión se agitó durante 12 horas.

Síntesis de ejemplos de comparación

Las composiciones del acelerador 28, 29, 30 se sintetizan en este caso como ejemplos de comparación y no contienen ningún polímero de peine u otros aditivos orgánicos. Los precipitados obtenidos son hidratos de silicato de calcio libres de polímeros. Con respecto al acelerador 30, después de la síntesis acuosa, la suspensión se filtra a una presión de 800 kPa de gas nitrógeno y con un filtro que tiene poros de 0,1 micrómetros. A continuación, se obtiene un producto húmedo y se lava con 1 litro de solución saturada de hidróxido de calcio, siempre bajo filtración. Después de la filtración, el producto se recolecta y se seca aún más durante 24 horas a 60 °C en un horno. Después de esta etapa de secado, el polvo finalmente se tritura manualmente en un mortero con una mano de mortero. El acelerador 30 es un polvo de hidrato de silicato de calcio libre de polímeros.

Tabla 2: Preparación de muestras de acelerador (las ID de los Ac. de ejemplo 1-4, 7 y 8 no están de acuerdo con la invención)

ID	Cantidad y tipo de polímeros usados	Composición de la solución 1	Composición de la solución 2	Composición de la solución 3	Procedimiento de mezcla con velocidades de alimentación		Velocidad de agitación (rpm)	Contenido de sólidos total
Ac. 1	11,06 g de Glenium ACE30	11,06 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 970,5 g de agua + polímero	6,68 g de CaCl ₂ + 0,289 g de MgCl ₂ + 25 g de agua		2 en 1 a 750 ml/hora	20°	200	1,89 %
Ac. 2	11,06 g de Glenium ACE 30	11,06 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 970,5 g de agua	7,03 g de CaCl ₂ + 25 g de agua + polímero		2 en 1 a 750 ml/hora	20°	200	1,80 %
Ac. 3	22,12 g de Glenium ACE 30	21,4 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 100 g de agua	22,28 g de CaCl ₂ + 891,8 g de agua + polímero		1 en 2 a 750 ml/hora	20°	200	3,93 %
Ac. 4	11,06 g de Glenium ACE 30	11,06 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 970,5 g de agua + polímero	6,68 g de CaCl ₂ + 0,453 g de AlCl ₃ + 25 g de agua		2 en 1 a 750 ml/hora	20°	200	1,98 %
Ac. 5	53,84 g de Glenium ACE30+ 20,63 g de EPR2	93,72 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 263,3 g de agua	117,3 g de Ca(NO ₃) ₂ + 108,11 g de agua	Polímeros + 343,1 g de agua	1 en 3 a 45 ml/hora	2 en 3 a 91,8 ml/hora	300	21,50 %
Ac. 6	30,3 g de Glenium ACE30+ 10,5 g de EPR2	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 111,6 g de agua	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de agua	Polímeros + 712,5 g de agua	1 en 3 a 103,8 ml/hora	2 en 3 a 51 ml/hora	300	9,90 %
Ac. 7	13,04 g de Glenium ACE 30	10,64 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 29,95 g de agua	12,8 g de CaSO ₄ 2 H ₂ O + 933,5 g de agua + polímero		1 en 2 a 69,6 ml/hora	20°	300	2,40 %
Ac. 8	10,88 g de Glenium ACE 30	10,69 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 30,09 g de agua	12,8 g de H ₂ (COO) ₂ Ca ₂ + 938,38 g de agua + polímero		1 en 2 a 70,2 ml/hora	20°	300	2,20 %
Ac. 9	13,01 g de Glenium ACE 30	10,66 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 29,95 g de agua	12 g de Ca(NO ₃) ₂ + 11,06 g de agua	Polímeros + 920,27 g de agua	1 en 3 a 69,6 ml/hora	2 en 3 a 31,2 ml/hora	300	2,40 %

(continuación)

ID	Cantidad y tipo de polímeros usados	Composición de la solución 1	Composición de la solución 2	Composición de la solución 3	Procedimiento de mezcla con velocidades de alimentación			Velocidad de agitación (rpm)	Contenido de sólidos total
Ac. 10	13 g de Glenium ACE30 + 0,96 g de DF93	10,66 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 29,99 g de agua	12,03 g de Ca(NO ₃) ₂ + 11,09 g de agua	Polímeros + 922,76 g de agua	1 en 3 a 69,6 ml/hora	2 en 3 a 31,2 ml/hora	20°	300	2,40 %
Ac. 11	30,36 g de Glenium ACE30+ 5,26 g de EPPR2	39,8 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 111,83 g de agua	49,77 g de Ca(NO ₃) ₂ + 84,49 g de agua	Polímeros + 678,49 g de agua	1 en 3 a 103,8 ml/hora	2 en 3 a 81 ml/hora	20°	300	9,50 %
Ac. 12	30,36 g de Glenium ACE30+ 5,26 g de EPPR2	39,8 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 111,83 g de agua	49,77 g de Ca(NO ₃) ₂ + 136,75 g de agua	Polímeros + 626,23 g de agua	1 en 3 a 103,8 ml/hora	2 en 3 a 121,2 ml/hora	20°	300	9,50 %
Ac. 13	30,36 g de Glenium ACE30+ 5,26 g de EPPR2	39,80 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 164,36 g de agua	49,77 g de Ca(NO ₃) ₂ + 66,85 g de agua	Polímeros + 643,6 g de agua	1 en 3 a 145,8 ml/hora	2 en 3 a 60,6 ml/hora	20°	300	9,50 %
Ac. 14	30,36 g de Glenium ACE30+ 5,26 g de EPPR2	39,80 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 286,246 g de agua	49,77 g de Ca(NO ₃) ₂ + 66,85 g de agua	Polímeros + 521,71 g de agua	1 en 3 a 243 ml/hora	2 en 3 a 60,6 ml/hora	20°	300	9,50 %
Ac. 15	30,3 g de Glenium ACE30+ 10,5 g de EPPR2	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 111,6 g de agua	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de agua + 10 % de EPPR2	100 % de Glenium ACE30 + 90 % de EPPR2 + 712,5 g de agua	1 en 3 a 103,8 ml/hora	2 en 3 a 51,6 ml/hora	20°	300	9,80 %
Ac. 16	30,3 g de Glenium ACE30+ 10,5 g de EPPR2	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 111,6 g de agua + 10 % de polímeros	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de agua	90 % de polímeros + 712,5 g de agua	1 en 3 a 107,1 ml/hora	2 en 3 a 51 ml/hora	20°	300	9,40 %
Ac. 17	30,3 g de Glenium ACE30+ 10,5 g de EPPR2	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 111,6 g de agua + 50 % de polímeros	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de agua	50 % de polímeros + 712,5 g de agua	1 en 3 a 117,8 ml/hora	2 en 3 a 51 ml/hora	20°	300	9,20 %

(continuación)

ID	Cantidad y tipo de polímeros usados	Composición de la solución 1	Composición de la solución 2	Composición de la solución 3	Procedimiento de mezcla con velocidades de alimentación			Velocidad de agitación (rpm)	Contenido de sólidos total
Ac. 18	30,3 g de Glenium ACE30+ 10,5 g de EPPR2	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 111,6 g de agua	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de agua + 10 % de los polímeros	100 % de Glenium ACE30 + 90 % de polímeros + 712,5 g de agua	1 en 3 a 103,8 ml/hora	2 en 3 a 53,2 ml/hora	20°	300	9,60 %
Ac. 19	30,3 g de Glenium ACE30+ 10,5 g de EPPR2	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 111,6 g de agua + 10 % del Glenium ACE30	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de agua	90 % de Glenium ACE30 + 712,5 g de agua	1 en 3 a 105,9 ml/hora	2 en 3 a 51 ml/hora	20°	300	9,60 %
Ac. 20	30,3 g de Glenium ACE30+ 10,5 g de EPPR2	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 111,6 g de agua + 10 % del EPPR2	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de agua	90 % de EPPR2 + 712,5 g de agua	1 en 3 a 104,5 ml/hora	2 en 3 a 51 ml/hora	20°	300	9,40 %
Ac. 21	13,03 g de Sokalan 5009	10,66 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 30,03 g de agua	12,01 g de Ca(NO ₃) ₂ + 11,07 g de agua	Polímero + 922,72 g de agua	1 en 3 a 69,6 ml/hora	2 en 3 a 31,2 ml/hora	20°	300	2,50 %
Ac. 23	15,68 g de EPPR2 + 0,96 g de DF93	10,64 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 29,98 g de agua	11,99 g de Ca(NO ₃) ₂ + 11,05 g de agua	Polímeros + 920,2 g de agua	1 en 3 a 69,6 ml/hora	2 en 3 a 31,2 ml/hora	20°	300	27,90 %
Ac. 24	27,22 g de Optima 200	10,64 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 29,96 g de agua	11,98 g de Ca(NO ₃) ₂ + 11,04 g de agua	Polímero + 908,7 g de agua	1 en 3 a 69,6 ml/hora	2 en 3 a 31,2 ml/hora	20°	300	2,70 %
Ac. 25	53,84 g de Glenium ACE30+ 20,64 g de EPPR2	93,73 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 263,32 g de agua	117,3 g de Ca(NO ₃) ₂ + 153,25 g de agua	Polímeros + 297,92 g de agua	1 en 3 a 91,8 ml/hora	2 en 3 a 53,4 ml/hora	20°	300	21,50 %
Ac. 26	53,84 g de Glenium ACE30+ 20,64 g de EPPR2	93,73 g de Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 263,32 g de agua	117,3 g de Ca(NO ₃) ₂ + 153,25 g de agua	Polímeros + 297,92 g de agua	1 en 3 a 91,8 ml/hora	2 en 3 a 53,4 ml/hora	20°	300	21,60 %

(continuación)

ID	Cantidad y tipo de polímeros usados	Composición de la solución 1	Composición de la solución 2	Composición de la solución 3	Procedimiento de mezcla con velocidades de alimentación			Velocidad de agitación (rpm)	Contenido de sólidos total
Ac. 27	53,84 g de Glenium ACE30+ 20,64 g de EPPR2	93,73 g de Na ₂ SiO ₃ .5 H ₂ O + 263,32 g de agua	117,3 g de Ca(NO ₃) ₂ + 153,25 g de agua	Polímeros + 297,92 g de agua	1 en 3 a 91,8 ml/hora	2 en 3 a 53,4 ml/hora	20°	300	21,50 %
Ac. 28	Sin polímero	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ .5 H ₂ O + 111,6 g de agua	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de agua	732,4 g de agua	1 en 3 a 103,8 ml/hora	2 en 3 a 51 ml/hora	20°	300	7,90 %
Ac. 29	Sin polímero	93,72 g de Na ₂ SiO ₃ .5 H ₂ O + 263,3 g de agua	117,3 g de Ca(NO ₃) ₂ + 108,11 g de agua	380,2 g de agua	1 en 3 a 45 ml/hora	2 en 3 a 91,8 ml/hora	20°	300	18,90 %
Ac. 30	Sin polímero	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ .5 H ₂ O + 111,6 g de agua	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de agua	732,4 g de agua	1 en 3 a 103,8 ml/hora	2 en 3 a 51 ml/hora	20°	300	100 %
Ac. 31	20,76 g de Glenium ACE30+ 10,25 g de EPPR2	52,01 g de Na ₂ SiO ₃ .5 H ₂ O + 135,33 g de agua	58,6 g de CaCl ₂ + 90,38 g de agua	Polímeros + 623,6 g de agua	1 en 3 a 91,14 ml/hora	2 en 3 a 59,4 ml/hora	20°	200	9,25 %
Ac. 32	29,66 g de Glenium ACE30+ 12,39 g de EPPR2	63,28 g de Na ₂ SiO ₃ .5 H ₂ O + 164,63 g de agua	71,35 g de CaCl ₂ + 110,03 g de agua	Polímeros + 541,9 g de agua	1 en 3 a 79,2 ml/hora	2 en 3 a 54,6 ml/hora	20°	200	11,30 %
Ac. 33	35,89 g de Glenium ACE30+ 14,66 g de EPPR2	74,29 g de Na ₂ SiO ₃ .5 H ₂ O + 193,29 g de agua	83,69 g de CaCl ₂ + 129,06 g de agua	Polímeros + 469,1 g de agua	1 en 3 a 90,6 ml/hora	2 en 3 a 67,6 ml/hora	20°	200	13,86 %
Ac. 34	37,67 g de Glenium ACE30+ 19,49 g de EPPR2	74,07 g de Na ₂ SiO ₃ .5 H ₂ O + 192,72 g de agua	83,43 g de CaCl ₂ + 128,676 g de agua	Polímeros + 463,86 g de agua	1 en 3 a 90,6 ml/hora	2 en 3 a 67,8 ml/hora	20°	200	13,20 %

(continuación)

ID	Cantidad y tipo de polímeros usados	Composición de la solución 1	Composición de la solución 2	Composición de la solución 3	Procedimiento de mezcla con velocidades de alimentación			Velocidad de agitación (rpm)	Contenido de sólidos total
Ac. 35	53,84 g de Glenium ACE30+ 20,64 g de EPR2 + 1,32 g de DF93	93,72 g de Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O + 263,3 g de agua	117,3 g de Ca(NO ₃) ₂ + 108,11 g de agua	Polímeros + 342,4 g de agua	1 en 3 a 45 ml/hora	2 en 3 a 91,8 ml/hora	20°	300	21,50 %
Ac. 36	53,84 g de Glenium ACE30+ 20,64 g de EPR2 + 1,02 g de DF93	93,72 g de Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O + 263,3 g de agua	117,3 g de Ca(NO ₃) ₂ + 108,11 g de agua	Polímeros + 342,7 g de agua	1 en 3 a 45 ml/hora	2 en 3 a 91,8 ml/hora	20°	300	21,20 %
Ac. 37	68,79 g de Glenium ACE30+ 27,9 g de EPR2 + 3,8 g de DF93	106,9 g de Na ₂ SiO ₃ .5 H ₂ O + 300,81 g de agua	133,79 g de Ca(NO ₃) ₂ + 123,3 g de agua	Polímeros + 230,74 g de agua	1 en 3 a 105 ml/hora	2 en 3 a 52,2 ml/hora	20°	300	25,00 %
Ac. 38	68,79 g de Glenium ACE30+ 27,77 g de EPR2	106,9 g de Na ₂ SiO ₃ .5 H ₂ O + 300,05 g de agua	133,79 g de Ca(NO ₃) ₂ + 123,3 g de agua	Polímeros + 233,16 g de agua	1 en 3 a 87,6 ml/hora	2 en 3 a 43,8 ml/hora	20°	150	25,30 %
Ac. 39	68,79 g de Glenium ACE30+ 27,77 g de EPR2	106,9 g de Na ₂ SiO ₃ .5 H ₂ O + 300,05 g de agua	133,79 g de Ca(NO ₃) ₂ + 123,3 g de agua	Polímeros + 233,16 g de agua	1 en 3 a 87,6 ml/hora	2 en 3 a 43,8 ml/hora	20°	50	25,70 %
Ac. 40	12,21 g de PRC15	10,66 g de Na ₂ SiO ₃ .5 H ₂ O + 30,03 g de agua	12,01 g de Ca(NO ₃) ₂ + 11,07 g de agua	Polímeros + 923,55 g de agua	1 en 3 a 69,6 ml/hora	2 en 3 a 31,2 ml/hora	20°	300	2,46 %
Ac. 41	68,79 g de Glenium ACE30+ 27,9 g de EPR2 + 3,8 g de DF93	106,9 g de Na ₂ SiO ₃ .5 H ₂ O + 300,81 g de agua	133,79 g de Ca(NO ₃) ₂ + 123,3 g de agua	Polímeros + 230,74 g de agua	1 en 3 a 105 ml/hora	2 en 3 a 52,2 ml/hora	20°	300	24,98 %
Al final de la adición del reactivo, se añaden 2 g de MV1 a la mezcla.									

PRUEBAS DE HORMIGÓN- RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN

Preparación y formulación de hormigón

De acuerdo con la norma DIN-EN 12390, las mezclas de hormigón consisten en (proporcionado para 1 m³):

- 5 320 kg de cemento
123 kg de arena de cuarzo 0/0,5
78 kg de arena de cuarzo 0/1
715 kg de arena 0/4
424 kg de grava (4/8)
612 kg de grava (8/16)
- 10 150 litros de agua
si la relación de agua a cemento (A/C) es de 0,47;
o
400 kg de cemento
78 kg de arena de cuarzo 0/0,5
- 15 97 kg de arena de cuarzo 0/1
732 kg de arena 0/4
301 kg de grava (4/8)
681 kg de grava (8/16)
148 litros de agua
- 20 si la relación de agua a cemento (A/C) es de 0,37
y aditivos como por ejemplo plastificante y acelerador.
Las cantidades indicadas de agua incluyen el agua, que está contenida en el plastificante añadido y/o la composición del acelerador.
Glenium® ACE30 generalmente se añade como superplastificante al final del procedimiento de mezcla, la dosificación se expresa como porcentaje en peso del contenido de sólidos con respecto al peso del cemento.
- 25 Las composiciones de acelerador a probar se añaden al agua de mezclado antes de mezclarse con el cemento.
La cantidad de aceleradores añadidos se da en porcentaje del peso de la suspensión (incluida el agua) con respecto al peso del cemento y entre paréntesis en porcentaje del peso del contenido de sólidos activo con respecto al peso del cemento. Esta notación se adopta en todo el documento cuando se usa un acelerador en una formulación con cemento.
- 30

La tetrahidroxiethyl etilendiamina (THEED) y la triisopropanolamina (TIPA) se dosifican en porcentaje del contenido de sólidos con respecto al peso del cemento.

- 35 Después de la preparación de las mezclas de hormigón, las muestras de prueba [cubos que tienen una longitud de borde de 15 cm] se producen de acuerdo con la norma DIN-EN 12390-2, se compactan con una mesa de vibración y se almacenan a la temperatura de curado deseada (5 °C, 20 °C o 50 °C), y la resistencia a la compresión se determina después de diversas veces.

Las composiciones de acelerador se comparan con aceleradores bien conocidos como el cloruro de calcio y el nitrato de calcio. Los aceleradores de comparación también se dosifican en porcentaje de contenido de sólidos con respecto al peso del cemento. También se mezclan directamente en el agua de mezcla.

- 40 Se usaron seis cementos diferentes (C1 a C6) o diferentes lotes del mismo cemento. Todos los cementos son comercializados por la empresa Schwenk.

Los detalles de los experimentos de hormigón y los resultados se resumen en la Tabla 4.

- 45 Las mezclas de referencia de hormigón (consulte por favor la Tabla 4) que no contienen ningún acelerador son las mezclas n.º 1, 10, 16, 22, 28, 36 y 44. Las mezclas de hormigón que contienen aceleradores habituales (aceleradores del estado de la técnica como cloruro de calcio, nitrato de calcio o aminos), usados en este caso como ejemplos de comparación, son las mezclas n.º 2, 3, 4, 5, 11, 12, 13, 17, 18, 19, 23, 24, 25, 29, 30, 31, 37, 38, 39, 45, 46, 47, 48, 53, 54, 60, 61. De acuerdo con la presente invención, son las mezclas n.º 6, 7, 8, 9, 14, 15, 20, 21, 34, 35, 40, 41, 42, 43, 49, 50, 51, 52, 55, 56, 57, 58, 59, 62, 63, 64, 65.

50

Tabla 4: Resultados de las pruebas de hormigón

RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN [MPa]												
N.º de mezcla	CEM [Kg]	a/c	Plastificante	ACELERADOR USADO	Temp. de curado [°C]	Después de 3 horas	Después de 6 horas	Después de 8 horas	Después de 10 horas	Después de 16 horas	Después de 24 horas	Después de 28 días
1	320 kg de C1	0,47	0,13 % de Glenium ACE30		20 °C		0,1	1,8	4,3			65,8
2	320 kg de C1	0,47	0,12 % de Glenium ACE30	0,5 % de Ca(NO3)2	20 °C		1,5	3,6	6,5			37,3
3	320 kg de C1	0,47	0,11 % de Glenium ACE30	1 % de Ca(NO3)2	20 °C		1,8	4,6	9,7			69,7
4	320 kg de C1	0,47	0,1 % de Glenium ACE30	2 % de Ca(NO3)2	20 °C		3,8	7,8	10,8			70,9
5	320 kg de C1	0,47	0,1 % de Glenium ACE30	1 % de CaCl2	20 °C		2,6	6,5	10,2			
6	320 kg de C1	0,47		37 % de Ac. 1 (0,3 %)	20 °C		4,6	8,9	13,8			
7	320 kg de C1	0,47		17 % de Ac. 3 (0,3 %)	20 °C		2,8	5,8	10,6			
8	320 kg de C1	0,47		33,7 % de Ac. 4 (0,3 %)	20 °C		4,8	10,1	15,5			
9	320 kg de C1	0,47		41,7 % de Ac. 2 (0,3 %)	20 °C		3,9	7,6	12,9		26,4	53,1
10	320 kg de C1	0,47	0,14 % de Glenium ACE30		5 °C					1,9	7,8	78,2
11	320 kg de C1	0,47	0,14 % de Glenium ACE30	1 % de CaCl2	5 °C				2,4	7,3	17,2	80,7
12	320 kg de C1	0,47	0,14 % de Glenium ACE30	1 % de Ca(NO3)2	5 °C				1,2	3,6	12,9	79,6

(continuación)

RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN [MPa]												
N.º de mezcla	CEM [Kg]	a/c	Plastificante	ACELERADOR USADO	Temp. de curado [°C]	Después de 3 horas	Después de 6 horas	Después de 8 horas	Después de 10 horas	Después de 16 horas	Después de 24 horas	Después de 28 días
13	320 kg de C1	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	2 % de Ca(NO3)2	5 °C				1,8	4,9	11,0	78,6
14	320 kg de C1	0,47	0,1 % de Glenium ACE30	37 % de Ac. 1 (0,3 %)	5 °C				4,6	10,2	22,5	75,6
15	320 kg de C1	0,47	0,1 % de Glenium ACE30	33,7 % de Ac. 4 (0,3 %)	5 °C				5,1	10,6	25,4	76,5
16	320 kg de C1	0,47	0,14 % de Glenium ACE30		50 °C	~ 0	15,3	20,9				53,0
17	320 kg de C1	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	1 % de CaCl2	50 °C	2,3	21,9	26,3				62,8
18	320 kg de C1	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	1 % de Ca(NO3)2	50 °C	1,2	15,3	21,2				60,8
19	320 kg de C1	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	2 % de Ca(NO3)2	50 °C	4,9	15,7	21,2				69,7
20	320 kg de C1	0,47	0,1 % de Glenium ACE30	37 % de Ac. 1 (0,3 %)	50 °C	7,3	23,4	27,2				56,8
21	320 kg de C1	0,47	0,11 % de Glenium ACE30	33,7 % de Ac. 4 (0,3 %)	50 °C	10,6	23,5	27,1				56,5
22	400 kg de C2	0,37	0,12 % de Glenium ACE30		20 °C		2,5	8,7	20,9			89,4
23	400 kg de C2	0,37	0,11 % de Glenium ACE30	1 % de Ca(NO3)2	20 °C		12,0	27,5	36,7			91,1
24	400 kg de C2	0,37	0,11 % de Glenium ACE30	2 % de Ca(NO3)2	20 °C		26,4	37,8	47,3			93,1
25	400 kg de C2	0,37	0,11 % de Glenium ACE30	1 % de CaCl2	20 °C		21,8	34,8	41,1			97,7

(continuación)

RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN [MPa]												
N.º de mezcla	CEM [Kg]	a/c	Plastificante	ACELERADOR USADO	Temp. de curado [°C]	Después de 3 horas	Después de 6 horas	Después de 8 horas	Después de 10 horas	Después de 16 horas	Después de 24 horas	Después de 28 días
26	400 kg de C2	0,37	0,1 % de Glenium ACE30	37 % de Ac. 1 (0,3 %)	20 °C		23,7	39,3	46,9			89,2
27	400 kg de C2	0,37	0,1 % de Glenium ACE30	33,7 % de Ac. 4 (0,3 %)	20 °C		29,5	41,4	47,9			85,1
28	320 kg de C3	0,47	0,14 % de Glenium ACE30		20 °C		sp	1,7	4,3			77,8
29	320 kg de C3	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	1 % de Ca(NO3)2	20 °C		1,4	4,8	10,6			79,7
30	320 kg de C3	0,47	0,11 % de Glenium ACE30	2 % de Ca(NO3)2	20 °C		3,8	7,2	8,3			80,6
31	320 kg de C3	0,47	0,11 % de Glenium ACE30	1 % de CaCl2	20 °C		1,4	5,1	10,0			79,2
32	320 kg de C3	0,47	0,1 % de Glenium ACE30	37 % de Ac. 1 (0,3 %)	20 °C		9,8	17,8	26,5			80,8
33	320 kg de C3	0,47	0,1 % de Glenium ACE30	33,7 % de Ac. 4 (0,3 %)	20 °C		10,8	20,5	28,0			80,6
34	320 kg de C3	0,47	0,12 % de Glenium ACE30	6,4 % de Ac. 34 (0,35 %)	20 °C		4,0	9,6	17,7			78,9
35	320 kg de C3	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	4,5 % de Ac. 36 (0,35 %)	20 °C		7,3	17,5	26,8			81,7
36	320 kg de C4	0,47	0,14 % de Glenium ACE30		20 °C		1,2	3,5	7,7			
37	320 kg de C4	0,47	0,12 % de Glenium ACE30	1 % de CaCl2	20 °C		6,2	12,8	19,9			
38	320 kg de C4	0,47	0,12 % de Glenium ACE30	1 % de Ca(NO3)2	20 °C		2,5	5,9	12,7			

(continuación)

RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN [MPa]												
N.º de mezcla	CEM [Kg]	a/c	Plastificante	ACELERADOR USADO	Temp. de curado [°C]	Después de 3 horas	Después de 6 horas	Después de 8 horas	Después de 10 horas	Después de 16 horas	Después de 24 horas	Después de 28 días
39	320 kg de C4	0,47	0,11 % de Glenium ACE30	2 % de Ca(NO3)2	20 °C		4,2	9,6	14,2			
40	320 kg de C4	0,47	0,12 % de Glenium ACE30	6,4 % de Ac. 34 (0,35 %)	20 °C		4,0	8,3	14,7			71,8
41	320 kg de C4	0,47	0,125 % de Glenium ACE30	4,5 % de Ac. 36 (0,35 %)	20 °C		9,2	18,5	24,2			72,0
42	320 kg de C4	0,47	0,12 % de Glenium ACE30	0,35 % de Ac. 33	20 °C		5,3	10,7	17,1			73,5
43	320 kg de C4	0,47	0,12 % de Glenium ACE30	8 % de Ac. 33 (0,35 %) + 0,1 % de THEED	20 °C		5,1	13,0	19,9			75,9
44	320 kg de C5	0,47	0,14 % de Glenium ACE30		20 °C		~ 0	1,9	4,3			68,5
45	320 kg de C5	0,47	0,115 % de Glenium ACE30	1 % de Ca(NO3)2	20 °C		1,5	4,0	7,7			74,0
46	320 kg de C5	0,47	0,11 % de Glenium ACE30	2 % de Ca(NO3)2	20 °C		2,8	6,7	9,3			76,0
47	320 kg de C5	0,47	0,115 % de Glenium ACE30	1 % de CaCl2	20 °C		3,1	6,2	9,3			74,9
48	320 kg de C5	0,47	0,115 % de Glenium ACE30	2 % de CaCl2	20 °C		8,1	12,1	15,7			78,8
49	320 kg de C5	0,47	0,125 % de Glenium ACE30	4,3 % de Ac. 35 (0,35 %)	20 °C		4,2	10,8	17,3			68,0
50	320 kg de C5	0,47	0,125 % de Glenium ACE30	4,3 % de Ac. 35 (0,35 %) + 0,1 % de THEED	20 °C		4,4	13,3	20,1			76,3
51	320 kg de C5	0,47	0,125 % de Glenium ACE30	0,35 % de Ac. 35 + 0,05 % de THEED	20 °C		4,3	12,6	19,3			75,7

(continuación)

RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN [MPa]												
N.º de mezcla	CEM [Kg]	a/c	Plastificante	ACELERADOR USADO	Temp. de curado [°C]	Después de 3 horas	Después de 6 horas	Después de 8 horas	Después de 10 horas	Después de 16 horas	Después de 24 horas	Después de 28 días
52	320 kg de C5	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	4,3 % de Ac. 5 (0,35 %)	20 °C		2,6	6,5	12,3			65,0
53	320 kg de C5	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	0,05 % de THEED	20 °C		sp	1,6	3,7			68,6
54	320 kg de C5	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	0,05 % de TIPA	20 °C		sp	1,7	4,0			71,4
55	320 kg de C5	0,47	0,21 % de Glenium ACE30	4,3 % de Ac. 5 (0,35 %) + 0,025 % de THEED	20 °C		2,4	5,1	11,0			67,9
56	320 kg de C5	0,47	0,21 % de Glenium ACE30	4,3 % de Ac. 5 (0,35 %) + 0,05 % de THEED	20 °C		2,2	5,3	12,3			70,0
57	320 kg de C5	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	4,3 % de Ac. 5 (0,35 %) + 0,025 % de TIPA	20 °C		2,7	5,9	12,4			73,9
58	320 kg de C5	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	4,3 % de Ac. 5 (0,35 %) + 0,05 % de TIPA	20 °C		2,7	6,9	15,0			73,2
59	320 kg de C6	0,47	0,21 % de Glenium ACE30	4,3 % de Ac. 5 (0,35 %)	20 °C		1,8	6,6	16,6			76,1
60	320 kg de C6	0,47	0,21 % de Glenium ACE30	0,05 % de THEED	20 °C		~ 0	~ 0	2,6			78,0
61	320 kg de C6	0,47	0,21 % de Glenium ACE30	0,05 % de TIPA	20 °C		~ 0	~ 0	2,9			78,6
62	320 kg de C6	0,47	0,21 % de Glenium ACE30	4,3 % de Ac. 5 (0,35 %) + 0,025 % de THEED	20 °C		1,9	6,8	16,8			78,3
63	320 kg de C6	0,47	0,21 % de Glenium ACE30	4,3 % de Ac. 5 (0,35 %) + 0,05 % de THEED	20 °C		2,1	7,1	18,7			78,5
64	320 kg de C6	0,47	0,21 % de Glenium ACE30	4,3 % de Ac. 5 (0,35 %) + 0,025 % de TIPA	20 °C		1,8	6,8	18,8			80,7

(continuación)

					RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN [MPa]							
N.º de mezcla	CEM [Kg]	a/c	Plastificante	ACELERADOR USADO	Temp. de curado [°C]	Después de 3 horas	Después de 6 horas	Después de 8 horas	Después de 10 horas	Después de 16 horas	Después de 24 horas	Después de 28 días
65	320 kg de C6	0,47	0,21 % de Glenium ACE30	4,3 % de Ac. 5 (0,35 %) + 0,05 % de TIPA	20 °C		1,9	7,2	19,0			79,8
C1: Bemburg CEM I 42,5 R 19.11.2007 C2: Mergelstetten CEM I 52,5 R 29.02.2008 C3: Karstadt CEM I 52,5 R 18.04.2008 C4: Bemburg CEM I 42,5 R 07.07.2008 C5: Bemburg CEM I 42,5 R 17.10.2008 C6: Karstadt CEM I 52,5 R 15.10.2008												

Los resultados de las pruebas de hormigón en la Tabla 4 se analizan en el siguiente capítulo.

Mezclas de hormigón n.º 1 a 9 (con cemento C1, A/C =0,47 y curado a 20 °C).

5 Las mezclas de acuerdo con la presente invención 6 a 9 muestran una mejora significativa del desarrollo temprano de la resistencia a las 6, 8 y 10 horas en comparación con la referencia (mezcla 1) y los ejemplos de comparación 2 a 5 (incluso con un contenido mucho más bajo de material activo) en comparación con los ejemplos 2 a 5). Esto muestra la sorprendente eficiencia de los aceleradores de acuerdo con la presente invención en comparación con los aceleradores del estado de la técnica.

Mezclas de hormigón n.º 10 a 15 (con cemento C1, A/C =0,47 y curado a 5 °C)

10 La mejora del desarrollo temprano de la resistencia (a las 10, 16 y 24 horas) de las mezclas 14 y 15 en comparación con la referencia (n.º 10) y los ejemplos de comparación 11 a 13 fue incluso mejor a una temperatura baja (5 °C) y muestra la sorprendente utilidad y eficiencia de los productos de la invención a bajas temperaturas. Los aceleradores de endurecimiento, que también son a bajas temperaturas altamente eficientes, son requeridos por la industria del hormigón con el fin de acelerar la productividad (ciclos de producción más cortos) en plantas de premezclado o en
15 sitios de trabajo de premezclado, especialmente en la época de invierno. Los valores después de 24 horas son más o menos comparables para todos los aceleradores.

Mezclas de hormigón n.º 16 a 21 (con cemento C1, A/C =0,47 y curado a 50 °C)

20 Nuevamente, los ejemplos de acuerdo con la presente invención muestran mejores valores de resistencia a la compresión después de 3, 6 y 8 horas en comparación con la referencia (n.º 16) y los ejemplos de comparación (17 a 19). Especialmente la resistencia a la compresión muy temprana (después de 3 y 6 horas) se puede mejorar. Los valores después de 24 horas son más o menos comparables para todos los aceleradores. La eficiencia a altas temperaturas puede ser especialmente requerida en una planta de prefabricado en la que el curado al vapor ya se usa para acelerar el procedimiento de producción de formas de hormigón.

Mezclas de hormigón n.º 28 a 31 y 34 a 65 (con cementos C3 a C6, A/C =0,47 y curado a 20 °C)

25 Compare por favor estos resultados también con las mezclas de hormigón n.º 1 a 9, analizadas anteriormente en este capítulo. Los resultados en la Tabla 4 muestran que la mejora de la resistencia a la compresión temprana (6, 8 y 10 horas) también podría lograrse para diferentes tipos de cemento (C1, C3 a C6). Por lo tanto, los aceleradores de acuerdo con la presente invención son robustos con respecto a las variaciones del tipo de cemento. Esta es una característica muy apreciada en la industria del hormigón.

30 También se probaron varias muestras de acuerdo con la presente invención que contienen aminos (por ejemplo, TIPA y THEED). Los ejemplos 43, 50, 51, 55 a 58 y 62 a 65 muestran una mejora adicional de la resistencia temprana, que se debe a los sorprendentes efectos sinérgicos de las aminos (TIPA y THEED) con hidrato de silicato de calcio de acuerdo con la presente invención en comparación con aceleradores de acuerdo con la presente invención sin aminos, por ejemplo, los ejemplos 49, 52 y 59. El uso de las aminos solo dio como resultado valores de resistencia a la compresión temprana relativamente bajos (compare por favor con los ejemplos 53, 54, 60 y 61).

35 Pruebas de hormigón - Tipo de prefabricado con y sin curado al vapor.

40 En las plantas de prefabricados, las formas de hormigón se moldean de acuerdo con un ciclo que se controla por el tiempo necesario para alcanzar una determinada resistencia a la compresión (los valores dependen de los requisitos de la planta). Con el fin de acelerar este ciclo, los prefabricados curan generalmente las formas de hormigón de acuerdo con un determinado ciclo de temperatura a temperaturas elevadas, especialmente durante las épocas de invierno cuando el procedimiento de endurecimiento es particularmente bajo. Una aceleración del procedimiento de endurecimiento puede permitir aumentar el número de renovaciones por día y, por lo tanto, aumentar mucho la productividad de la planta. Por otro lado, el uso de un acelerador permite a los prefabricados limitar el uso de altas temperaturas de curado y, por lo tanto, ahorrar energía y costos.

Preparación:

45 Se usaron dos diseños diferentes de mezclas de hormigón relevantes para la industria de prefabricados: un tipo S5 y un tipo de hormigón autocompactante (SCC).

De acuerdo con la norma DIN-EN 12390, la mezcla de hormigón S5 consiste en:

50 400 kg de cemento Monselice CEM I 52.5
970 kg de arena 0/4
900 kg de grava (8/12)
2,8 kg de Glenium® ACE 30, 190 litros de agua total
La relación de agua a cemento es constante e igual a 0,48.

De acuerdo con la norma DIN-EN 12390, la mezcla de hormigón SCC consiste en:

400 kg de cemento Monselice CEM I 52.5
 910 kg de arena 0/4 800 kg de grava (8/12)
 150 kg de carga de caliza
 3,4 kg de Glenium® ACE 30
 190 litros de agua total
 La relación de agua a cemento es constante e igual a 0,48.

Las cantidades indicadas de agua incluyen el agua, que está contenida en el plastificante añadido y/o la composición del acelerador.

Para ambos tipos de diseños de mezcla de hormigón, se probaron dos curados representativos de una planta de prefabricados. El primero es simplemente almacenar las formas de hormigón a 20 °C durante todo el endurecimiento. El segundo (curado al vapor) sigue un ciclo de temperatura, en el cual después del moldeo del hormigón, las formas se someten a un preacondicionamiento a 20 °C, luego a un calentamiento durante 2 horas de 20 °C a 60 °C (velocidad: 20 °C/hora), luego 1 hora a 60 °C y, finalmente, las formas se enfrían naturalmente a 20°.

Resultados

Tabla 5: Resultados de las pruebas de hormigón en hormigones S5:

	Mezcla		Resistencias a la compresión [MPa]								
			4h	6h	8h	14h	16h	18h	7 días	14 días	28 días
Referencia	200	a 20 °C	2,3	13,2	22,7	34,8	36,1	41,6	54,1	56,4	60,8
	201	con curado al vapor	5,6	25,3	33,1	36,5	40,2	43,5	52,1	53	58,6
con 4,0 % de Ac. 5	202	a 20 °C	7,8	23,2	29,2	38,9	39,9	41,3	54	56,9	57,7
	203	con curado al vapor	11	27,8	30,3	39,6	41,2	42,1	50,2	52,1	56,5

Para ambos curados, la resistencia a la compresión lograda a la edad temprana (hasta 7 días) es siempre mayor cuando se usa la composición del acelerador de la invención (mezclas 202 y 203) en comparación con las mezclas de referencia (200 y 201). Se puede ver en este caso que la resistencia muy temprana (primeras 6 horas), que es la propiedad principal buscada por los prefabricados, sin curado al vapor (202) pero con la adición de la composición del acelerador 5 es comparable con la mezcla de hormigón con solo curado al vapor (201). Esto significa que la composición del acelerador permite un gran ahorro de energía ya que los prefabricados pueden fundirse sin curado al vapor sin ningún inconveniente en la resistencia muy temprana. Además de las reducciones de costos debidas al ahorro de energía, se pueden reducir las emisiones de dióxido de carbono.

Tabla 6: Resultados de las pruebas de hormigón en hormigones SCC:

	Mezcla		Resistencias a la compresión [MPa]								
			4h	6h	8h	14h	16h	18h	7 días	14 días	28 días
Referencia	204	a 20 °C	2,9	15,5	25,6	39,4	39,8	43,1	47,2	49,9	58
	205	con curado al vapor	8,5	27,5	33,2	42,1	43,6	44,5	46,2	48,7	55,2
con 4,0 % de Ac. 5	206	a 20 °C	8,9	25	31,2	41,7	42,2	42,5	46,9	49,9	59,1
	207	con curado al vapor	17,5	30,2	33,5	43,6	44,5	45,2	47,1	52,8	55,4

Las conclusiones para el segundo tipo de mezclas de hormigón (hormigón autocompactante) son las mismas que se explicaron anteriormente para el tipo de hormigón S5. La composición del acelerador aumenta mucho la resistencia temprana con o sin curado al vapor y puede permitir una disminución o incluso una eliminación completa del curado al vapor sin ningún inconveniente en la resistencia de las formas de hormigón a una edad temprana. Como el comportamiento de la composición del acelerador es muy similar en ambos tipos de curado, también aporta robustez en el procedimiento y es muy beneficioso en una planta de prefabricados.

PRUEBAS DE MORTERO- RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN Y A LA TRACCIÓN

En el estado de la técnica se sabe que las pruebas de mortero son cualitativamente representativas del rendimiento en hormigones. Por lo tanto, las pruebas de morteros se usan para comparar las eficiencias de las diferentes composiciones de acelerador con la mezcla de mortero de referencia (sin ningún acelerador) y los aceleradores habituales conocidos por los expertos.

Preparación:

La preparación de los morteros sigue la norma EN 196-1.

Los ingredientes son los siguientes:

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

La dosificación de las composiciones de acelerador a probar se expresa como porcentaje en peso de suspensión con respecto al peso del cemento y los porcentajes correspondientes de contenido activo se indican entre paréntesis (consulte la Tabla 3).

Se usaron dos cementos diferentes: BB42.5R, que es un Bernburg CEM I 42.5R (17.10.2008) de la compañía Schwenk. AA, que es un cemento Aalborg White de la empresa Aalborg.

Las pruebas de mortero se realizaron a una relación constante de agua a cemento (A/C) de 0,5. Como es habitual, el agua contenida en el acelerador debe deducirse del agua de dosificación.

El acelerador se mezcla en el agua de dosificación.

Un polvo de sulfato de sodio anhidro se usa en algunos ejemplos y se dosifica en porcentaje en peso con respecto al peso del cemento y se disuelve en el agua de dosificación hasta la disolución completa.

Como ejemplos de comparación (10, 11), sílice fina (SiO_2) y óxido de calcio (CaO) se mezclaron juntos. La sílice es una sílice muy reactiva y muy fina precipitada Aerosil 200® de Degussa. El óxido de calcio se sintetizó recientemente antes de mezclar el mortero por descarbonatación de un polvo de carbonato de calcio ultrapuro de la empresa VWR durante 12 horas a 1.400 °C en un horno.

También para el ejemplo de comparación, también se probó una sílice de tamaño nanométrico. Esta sílice de tamaño nanométrico es el producto Cembinder C50® (anotado C50) comercializado por la compañía Eka.

Las formas de acero se llenan con la mezcla de mortero y luego se curan a 20 °C. Las resistencias a la compresión y la flexión se miden a las 6, 10 y 24 horas.

Los resultados de las pruebas de mortero están representados en las Tablas 7 y 8.

Las mezclas de mortero de referencia en las Tablas 7 y 8, que no contienen ningún acelerador, son las mezclas 1, b-1, 46, 49, 50, 51, 58, 59, 60, 67, 70, 71, 72, 79, 80, 81, 88, 89, 90, 94, 95 y 96. Las mezclas de mortero que contienen aceleradores del estado de la técnica, usados en este caso como ejemplos de comparación, son las mezclas 2 a 6 y b-3, 7 a 12 (que contienen hidrato de silicato de calcio del estado de la técnica). Las mezclas de mortero que usan composiciones de acelerador de acuerdo con la presente invención son 13 a 31, 34 a 42, b-2, b-4, 47, 48, 52 a 57, 61 a 66, 68, 69, 73 a 78, 82 a 87, 91, 92, 93, 97, 98 y 99.

Tabla 7: Resultados de las pruebas de mortero

ID de la mezcla	Cemento	Acelerador	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN [MPa]			RESISTENCIA A LA FLEXIÓN [MPa]		
			6 horas	10 horas	24 horas	6 horas	10 horas	24 horas
1	BB425.5		0,6	3,0	18,1	~ 0	0,78	4,25
2	BB42.5R	0,5 % de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1,0	3,5	16,9	0,22	0,97	4,13
3	BB42.5R	1 % de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1,0	3,6	15,1	0,24	0,91	3,51

ES 2 711 343 T3

(continuación)

ID de la mezcla	Cemento	Acelerador	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN [MPa]			RESISTENCIA A LA FLEXIÓN [MPa]		
			6 horas	10 horas	24 horas	6 horas	10 horas	24 horas
4	BB42.5R	2 % de Ca(NO ₃) ₂	1,2	3,3	13,3	0,36	0,89	3,18
5	BB42.5R	0,5 % de CaCl ₂	1,2	3,6	19,6	0,28	1,01	4,53
6	BB42.5R	1 % de CaCl ₂	1,9	4,3	18,9	0,46	1,39	4,17
7	BB42.5R	7,8 % de Ac. 28 (0,35 %)	1,0	3,5	17,0	0,28	0,95	4,04
8	BB42.5R	3,6 % de Ac. 29 (0,35 %)	0,9	3,9	18,3	0,20	1,07	4,14
9	BB42.5R	0,35 % de Ac. 30	0,9	2,9	18,4	~ 0	0,95	3,92
10	BB42.5R	1,5 % de SiO ₂ + 2,5 % de CaO	1,7	5,8	21,3	0,44	1,46	4,80
11	BB42.5R	0,5 % de SiO ₂ + 0,83 % de CaO	0,8	3,4	16,0	~ 0	1,07	4,01
12	BB42.5R	1 % de C50	0,9	2,7	18,0	0,24	0,92	4,44
13	BB42.5R	2,5 % de Ac. 5 (0,2 %)	1,2	4,8	17,4	0,35	1,26	4,24
14	BB42.5R	4,3 % de Ac. 5 (0,35 %)	1,7	6,2	18,3	0,57	1,75	4,12
15	BB42.5R	4,4 % de Ac. 6 (0,2 %)	1,4	5,1	19,6	0,43	1,46	4,39
16	BB42.5R	7,8 % de Ac. 6 (0,35 %)	2,0	6,6	19,8	0,67	1,84	4,48
17	BB42.5R	8 % de Ac. 11 (0,35 %)	1,9	6,2	19,5	0,57	1,66	4,44
18	BB42.5R	8 % de Ac. 12 (0,35 %)	2,0	6,5	19,1	0,61	1,77	4,21
19	BB42.5R	8,1 % de Ac. 13 (0,35 %)	1,8	6,0	16,8	0,54	1,69	4,14
20	BB42.5R	8 % de Ac. 14 (0,35 %)	1,8	5,8	17,9	0,51	1,75	3,94
21	BB42.5R	8 % de Ac. 15 (0,35 %)	2,0	6,0	17,8	0,60	1,65	4,06
22	BB42.5R	8,8 % de Ac. 16 (0,35 %)	2,0	6,4	17,3	0,59	1,61	3,82
23	BB42.5R	9,2 % de Ac. 17 (0,35 %)	1,5	4,9	17,3	0,43	1,30	4,03
24	BB42.5R	8,3 % de Ac. 18 (0,35 %)	2,1	6,2	18,1	0,62	1,72	3,80

(continuación)

ID de la mezcla	Cemento	Acelerador	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN [MPa]			RESISTENCIA A LA FLEXIÓN [MPa]		
			6 horas	10 horas	24 horas	6 horas	10 horas	24 horas
25	BB42.5R	8,3 % de Ac. 19 (0,35 %)	2,0	6,8	18,1	0,63	1,85	4,01
26	BB42.5R	8,8 % de Ac. 20 (0,35 %)	2,1	6,6	18,6	0,62	1,98	3,94
27	BB42.5R	4,3 % de Ac. 25 (0,35 %)	1,6	6,0	18,7	0,54	1,66	4,22
28	BB42.5R	4,3 % de Ac. 26 (0,35 %)	1,8	6,1	19,3	0,56	1,60	4,15
29	BB42.5R	4,3 % de Ac. 27 (0,35 %)	1,7	5,6	17,7	0,51	1,65	4,36
30	BB42.5R	4,3 % de Ac. 35 (0,35 %)	2,0	6,4	20,6	0,60	1,69	4,78
31	BB42.5R	4,5 % de Ac. 36 (0,35 %)	2,0	6,2	20,2	0,57	1,67	4,52
32	BB42.5R	33,7 % de Ac. 7 (0,3 %)	1,3	4,5	19,4	0,49	1,38	4,19
33	BB42.5R	35,7 % de Ac. 8 (0,3 %)	1,3	4,7	20,2	0,45	1,48	4,26
34	BB42.5R	47,6 % de Ac. 9 (0,3 %)	3,8	10,3	20,6	1,17	2,77	4,05
35	BB42.5R	50,8 % de Ac. 10 (0,3 %)	4,1	12,1	28,2	1,38	3,40	5,54
36	BB42.5R	3,7 % de Ac. 37 (0,3 %)	1,8	9,5	22,8	0,54	2,47	4,46
37	BB42.5R	4,1 % de Ac. 38 (0,35 %)	1,2	5,9	18,1	0,48	1,72	4,14
38	BB42.5R	3,9 % de Ac. 39 (0,35 %)	1,3	5,5	18,8	0,36	1,58	4,48
39	BB42.5R	41,7 % de Ac. 40 (0,35 %)	2,9	8,6	21,3	0,82	2,24	4,07
40	BB42.5R	29,4 % de Ac. 24 (0,3 %)	1,2	5,6	21,3	0,26	1,64	4,75
41	BB42.5R	36,1 % de Ac. 21 (0,35 %)	2,7	8,5	23,5	0,61	2,27	4,86
42	BB42.5R	3,7 % de Ac. 41 (0,3 %)	2,1	9,8	23,2	0,55	2,49	4,51
b-1	AA		2,2	7,3	18,4	0,63	1,84	3,97
b-2	AA	4,3 % de Ac. 5 (0,35 %)	3,0	10,9	27,7	0,89	2,74	4,55
b-3	AA	1 % de Na2SO4	1,5	8,7	21,4	0,55	2,14	3,89

(continuación)

ID de la mezcla	Cemento	Acelerador	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN [MPa]			RESISTENCIA A LA FLEXIÓN [MPa]		
			6 horas	10 horas	24 horas	6 horas	10 horas	24 horas
b-4	AA	4,3 % de Ac. 5 (0,35 %) +1 % de Na ₂ SO ₄	7,1	17,2	30,0	1,92	4,12	5,16

Los resultados de las pruebas de mortero en la Tabla 7 se analizan en el siguiente capítulo.

Mezclas de mortero n.º 13 a 31 y 34 a 42 (con cemento Bernburg 42.5R)

Las mezclas de acuerdo con la presente invención 13 a 31 y 34 a 42 muestran una mejora significativa del desarrollo temprano de la resistencia (resistencia a la compresión y a la flexión) a las 6, 10 y 24 horas en comparación con la referencia (mezcla 1) y los ejemplos de comparación 2 a 6 (aceleradores de endurecimiento de la técnica anterior). Las mezclas de acuerdo con la invención también son considerablemente más eficientes que los aceleradores de hidratos de silicato de calcio del estado de la técnica (mezcla 7, 8 y 9). De acuerdo con otros ejemplos de comparación (mezcla 10, 11 y 12), solo la mezcla 10 ha alcanzado una resistencia relativamente comparable a la de los aceleradores de la invención, pero con un contenido de sólidos 10 veces más activo. De lo contrario, la mezcla 11 y 12 actúan de manera mucho menos eficiente que las composiciones del acelerador de la invención. Esto confirma el efecto de aceleración visto anteriormente en mezclas de hormigón.

Mezclas de mortero n.º b-1 a b-4 (con cemento Aalborg White)

La mezcla de mortero b-4 (mezcla de la composición de acelerador 5 y sulfato de sodio) muestra el mejor desarrollo de resistencia en comparación con la referencia de la mezcla b-1 y también un fuerte efecto sinérgico cuando se compara con el ejemplo de comparación b-3 (solo sulfato de sodio) y la mezcla b-2 (solo la composición del acelerador 5).

Resultados de las pruebas de mortero con materiales cementantes suplementarios (MCS)

Debido al ahorro de energía y razones de costo, los productores de cemento y hormigón reemplazan cada vez más el cemento por algunos materiales cementantes suplementarios. El inconveniente de este reemplazo es el desarrollo muy lento de la resistencia de dichas mezclas de hormigón y especialmente a la edad muy temprana (<1 día) del hormigón o morteros. Por lo tanto, es particularmente ventajoso acelerar el endurecimiento de estas mezclas. Los principales materiales cementantes suplementarios que tienen una reactividad latente (que puede contribuir al endurecimiento) son las cenizas volantes y las escorias de alto horno.

El procedimiento de preparación y la composición del mortero son los mismos que se describieron anteriormente para la prueba de mortero con cemento Portland, excepto por la sustitución parcial del cemento Portland por los materiales cementantes suplementarios (anotados MCS). Los detalles de las composiciones y el grado de reemplazo de cemento por los MCS se resumen en la Tabla 8. La relación de agua a aglutinante (A/A) es 0,5. Por aglutinante se entiende la cantidad de cemento más el IMCS considerado. Se probaron tres MCS diferentes, dos escorias de alto horno y una ceniza volante. Los aglutinantes y acrónimos usados son los siguientes:

C7: Karlstadt CEM I 42.5R 03.12.08
 C8: Mergelstetten CEM I 42.5R 03.07.08
 HSM 1: Escoria Schwelgern HSM 4000
 HSM 2: Escoria Huckingen HSM 3000
 F1: Ceniza volante STEAG

Tabla 8: Resultados de las pruebas de mortero con materiales cementantes suplementarios

ID de la mezcla	DISEÑO DE LA MEZCLA			RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN [MPa]			RESISTENCIA A LA FLEXIÓN [MPa]		
	CEMENTO	MCS	Acelerador	8 horas	10 horas	24 horas	8 horas	10 horas	24 horas
46	100 % de C8			0,5		14,7	0,31		3,63

(continuación)

ID de la mezcla	DISEÑO DE LA MEZCLA			RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN [MPa]			RESISTENCIA A LA FLEXIÓN [MPa]		
	CEMENTO	MCS	Acelerador	8 horas	10 horas	24 horas	8 horas	10 horas	24 horas
47	100 % de C8		13,6 % de Ac. 33 (0,6 %)	2,3		16,3	0,69		3,83
48	100 % de C8		18,2 % de Ac. 33 (0,8 %)	2,7		15,7	0,92		3,64
49	80 % de C8	20 % de HSM1		~ 0		9,2	~ 0		2,41
50	60 % de C8	40 % de HSM1		~ 0		6,2	~ 0		1,82
51	30 % de C8	70 % de HSM1		~ 0		2,4	~ 0		0,75
52	80 % de C8	20 % de HSM1	13,6 % de Ac. 33 (0,6 %)	1,7		11,8	0,48		3,09
53	60 % de C8	40 % de HSM1	13,6 % de Ac. 33 (0,6 %)	0,7		7,4	0,35		2,13
54	30 % de C8	70 % de HSM1	13,6 % de Ac. 33 (0,6 %)	~ 0		3,0	~ 0		0,93
55	80 % de C8	20 % de HSM1	18,2 % de Ac. 33 (0,8 %)	1,9		11,2	0,61		2,84
56	60 % de C8	40 % de HSM1	18,2 % de Ac. 33 (0,8 %)	1,3		8,4	0,42		2,25
57	30 % de C8	70 % de HSM1	18,2 % de Ac. 33 (0,8 %)	~ 0		3,6	0,20		1,06
58	80 % de C8	20 % de HSM2		~ 0		9,0	~ 0		2,33
59	60 % de C8	40 % de HSM2		~ 0		5,8	~ 0		1,51
60	30 % de C8	70 % de HSM2		~ 0		2,4	~ 0		0,63
61	80 % de C8	20 % de HSM2	13,6 % de Ac. 33 (0,6 %)	1,6		11,3	0,48		2,81
62	60 % de C8	40 % de HSM2	13,6 % de Ac. 33 (0,6 %)	0,6		6,8	0,32		1,82
63	30 % de C8	70 % de HSM2	13,6 % de Ac. 33 (0,6 %)	~ 0		2,4	~ 0		0,75
64	80 % de C8	20 % de HSM2	18,2 % de Ac. 33 (0,8 %)	1,9		11,3	0,58		2,76
65	60 % de C8	40 % de HSM2	18,2 % de Ac. 33 (0,8 %)	1,0		7,1	0,37		1,96

(continuación)

ID de la mezcla	DISEÑO DE LA MEZCLA			RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN [MPa]			RESISTENCIA A LA FLEXIÓN [MPa]		
	CEMENTO	MCS	Acelerador	8 horas	10 horas	24 horas	8 horas	10 horas	24 horas
66	30 % de C8	70 % de HSM2	18,2 % de Ac. 33 (0,8 %)	~ 0		3,5	~ 0		1,06
67	100 % de C7			0,7		15,4	0,33		3,48
68	100 % de C7		13,6 % de Ac. 33 (0,6 %)	4,5		18,2	1,37		4,02
69	100 % de C7		18,2 % de Ac. 33 (0,8 %)	5,6		22,6	1,64		4,76
70	80 % de C7	20 % de HSM1		~ 0		10,0	~ 0		2,48
71	60 % de C7	40 % de HSM1		~ 0		5,8	~ 0		1,62
72	30 % de C7	70 % de HSM1		~ 0		2,1	~ 0		0,59
73	80 % de C7	20 % de HSM1	13,6 % de Ac. 33 (0,6 %)	2,8		12,0	0,91		3,15
74	60 % de C7	40 % de HSM1	13,6 % de Ac. 33 (0,6 %)	1,5		7,8	0,50		2,05
75	30 % de C7	70 % de HSM1	13,6 % de Ac. 33 (0,6 %)	~ 0		2,4	~ 0		0,70
76	80 % de C7	20 % de HSM1	18,2 % de Ac. 33 (0,8 %)	3,6		14,7	1,11		3,69
77	60 % de C7	40 % de HSM1	18,2 % de Ac. 33 (0,8 %)	1,9		8,4	0,64		2,30
78	30 % de C7	70 % de HSM1	18,2 % de Ac. 33 (0,8 %)	~ 0		3,8	0,23		1,21
79	80 % de C7	20 % de HSM2		~ 0		13,1	~ 0		3,29
80	60 % de C7	40 % de HSM2		~ 0		7,6	~ 0		2,03
81	30 % de C7	70 % de HSM2		~ 0		2,3	~ 0		0,61
82	80 % de C7	20 % de HSM2	13,6 % de Ac. 33 (0,6 %)	2,2		14,2	0,70		3,43
83	60 % de C7	40 % de HSM2	13,6 % de Ac. 33 (0,6 %)	1,3		7,6	0,40		2,24
84	30 % de C7	70 % de HSM2	13,6 % de Ac. 33 (0,6 %)	~ 0		2,6	~ 0		0,88
85	80 % de C7	20 % de HSM2	18,2 % de Ac. 33 (0,8 %)	2,8		14,0	2,80		3,50

(continuación)

ID de la mezcla	DISEÑO DE LA MEZCLA			RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN [MPa]			RESISTENCIA A LA FLEXIÓN [MPa]		
	CEMENTO	MCS	Acelerador	8 horas	10 horas	24 horas	8 horas	10 horas	24 horas
86	60 % de C7	40 % de HSM2	18,2 % de Ac. 33 (0,8 %)	1,5		8,3	1,50		2,39
87	30 % de C7	70 % de HSM2	18,2 % de Ac. 33 (0,8 %)	~ 0		3,1	~ 0		1,01
88	100 % de C8				4,9	19,9			
89	80 % de C8	20 % de F1			~ 0	12,4			
90	50 % de C8	50 % de F1			~ 0	4,3			
91	100 % de C8		6,82 % de Ac. 33 (0,3 %)		9,6	20,8			
92	80 % de C8	20 % de F1	6,82 % de Ac. 33 (0,3 %)		2,5	11,2			
93	50 % de C8	50 % de F1	6,82 % de Ac. 33 (0,3 %)		~ 0	5,4			
94	100 % de C7				6,8	19,9			
95	80 % de C7	20 % de F1			1,7	15,8			
96	50 % de C7	50 % de F1			~ 0	6,9			
97	100 % de C7		6,82 % de Ac. 33 (0,3 %)		13,2	22,4			
98	80 % de C7	20 % de F1	6,82 % de Ac. 33 (0,3 %)		4,9	14,2			
99	50 % de C7	50 % de F1	6,82 % de Ac. 33 (0,3 %)		2,7	6,6			

Los resultados de las pruebas de mortero en la Tabla 8 se analizan en el siguiente capítulo.

En este caso solo se probó una composición de acelerador (Ac. 33). Para ambos cementos probados en este caso, para cualquier grado de reemplazo de cemento (0 %, 20 %, 30 %, 50 %) y para todos los MCS probados en este caso (las escorias y las cenizas volantes), el desarrollo de la resistencia después de 8 y 10 horas se obtiene cuando se añade la composición del acelerador 33, siempre es mejor que la mezcla correspondiente sin la composición del acelerador. De la misma manera, el desarrollo de la resistencia después de 24 horas es comparable o mejor. Debe entenderse que solo las mezclas de mortero con el mismo factor de cemento pueden compararse entre sí. Por ejemplo, solo las mezclas de mortero 49, 52 y 55 se pueden comparar. En este caso, las mezclas de mortero 55 y 52 (con composiciones del acelerador de la invención) muestran un desarrollo de la resistencia más rápido que la mezcla de mortero de referencia 49.

Introducción de aceleradores en mezclas de tipo mortero para baldosas

En dichas mezclas, el mortero contiene una determinada cantidad de cemento de alto contenido de alúmina (CAC). En general, la reactividad extremadamente alta del cemento de alúmina tan pronto como se mezcla con agua impide que los trabajadores manipulen dichas mezclas de mortero con facilidad. Para resolver este problema, los usuarios añaden una cantidad baja de retardador a las mezclas para aumentar el período de trabajabilidad. Los retardadores también tienen desventajas como las malas propiedades mecánicas de los morteros y, por lo tanto, se combinan con algunos aceleradores. Típicamente, el acelerador en dichas mezclas de la técnica anterior es Li_2CO_3 .

Preparación de morteros para baldosas:

Los ingredientes son los siguientes:

800 g de cemento

1200 g de arena normal

- 5 Los aceleradores se dosifican en porcentaje de sólido con respecto al peso del cemento.
Los retardadores se dosifican en porcentaje con respecto al peso del cemento.

10 La relación agua a cemento es de 0,46 o 0,5 y constante dentro de la misma serie. El agua añadida con el acelerador debe deducirse del agua de dosificación. El acelerador y el retardador se mezclan en el agua de dosificación. Se probaron tres cementos Portland diferentes en combinación con un cemento de alto contenido de alúmina. El tiempo de fraguado se midió de acuerdo con la norma DIN EN 196-3.

Resultados:

15 La Tabla 9 resume los resultados de las pruebas de mortero para baldosas. Las mezclas de mortero de referencia (en la Tabla 9) que no contienen ningún acelerador son 100, 104 y 108. Las mezclas de mortero (ejemplos de comparación) que contienen aceleradores de la técnica anterior son 101, 105, 109. Las mezclas de mortero que usan las composiciones de acelerador de la invención reivindicadas en esta patente son 102, 103, 106, 107, 110, 111.

Tabla 9: Resultados de las pruebas de mortero en mezclas de tipo mortero para baldosas:

ID de la mezcla	Mezcla de cemento	Retardador	Acelerador	A/C	Inicio del fraguado [min]	Final del fraguado [min]	Tiempo de fraguado [min]
100	90 % de C 52.5R A + 10 % de CAC	0,33 % de ácido tartárico		0,46	88	99	11
101	90 % de C 52.5R A + 10 % de CAC	0,33 % de ácido tartárico	0,14 % de Li ₂ CO ₃	0,46	94	113	19
102	90 % de C 52.5R A + 10 % de CAC	0,33 % de ácido tartárico	2,5 % de Ac. 5 (0,2 %)	0,46	49	57	8
103	90 % de C 52.5R A + 10 % de CAC	0,33 % de ácido tartárico	4,3 % de Ac. 5 (0,35 %)	0,46	33	39	6
104	90 % de C 52.5R B + 10 % de CAC	0,33 % de ácido tartárico		0,46	52	61	9
105	90 % de C 52.5R B + 10 % de CAC	0,33 % de ácido tartárico	0,14 % de Li ₂ CO ₃	0,46	90	132	42
106	90 % de C 52.5R B + 10 % de CAC	0,33 % de ácido tartárico	2,5 % de Ac. 5 (0,2 %)	0,46	50	55	5
107	90 % de C 52.5R B + 10 % de CAC	0,33 % de ácido tartárico	4,3 % de Ac. 5 (0,35 %)	0,46	35	42	7
108	90 % de C 42.5R + 10 % de CAC	0,38 % de ácido cítrico		0,5	49	55	6

(continuación)

ID de la mezcla	Mezcla de cemento	Retardador	Acelerador	A/C	Inicio del fraguado [min]	Final del fraguado [min]	Tiempo de fraguado [min]
109	90 % de C 42.5R + 10 % de CAC	0,38 % de ácido cítrico	0,155 % de Li_2CO_3	0,5	39	46	7
110	90 % de C 42.5R + 10 % de CAC	0,38 % de ácido cítrico	2,5 % de Ac. 5 (0,2 %)	0,5	32	39	7
111	90 % de C 42.5R + 10 % de CAC	0,38 % de ácido cítrico	4,3 % de Ac. 5 (0,35 %)	0,5	45	51	6
C 52.5R A: Cemento Heidelberg de Milke C 52.5R B: Dyckerhoff Geseke C 42.5R: Dyckerhoff Weiß CAC: Kerneos Secar 51							

Mezclas de mortero n.º 100 a 103 (con cemento Portland Milke, retardado con ácido tartárico, A/C = 0,46)

Las mezclas de acuerdo con la presente invención 102 y 103 muestran una disminución del tiempo de fraguado en comparación con las mezclas de referencia (100) y también en comparación con la mezcla de mortero acelerada con el acelerador de endurecimiento del estado de la técnica (Li_2CO_3) (mezcla de mortero 101). Los investigadores también observan que el inicio del fraguado se produce mucho antes con la composición del acelerador de la invención Ac. 5. La composición del acelerador de la invención actúa también como un acelerador de fraguado. Esta es una gran ventaja en los morteros adhesivos para baldosas porque un fraguado rápido permite que las baldosas se peguen a la pared también en aplicaciones verticales (aplicaciones de pared).

Mezclas de mortero n.º 104 a 107 (con cemento Portland de cemento Geseke, retardado con ácido tartárico, A/C = 0,46)

Se pueden sacar las mismas conclusiones que anteriormente para un cemento diferente. Se puede concluir que la composición del acelerador de la invención es robusta con respecto al tipo de cemento, que es una cualidad apreciada. En detalle, la composición del acelerador de la invención (mezclas 109, 107) acelera el tiempo de fraguado y el comienzo del fraguado en comparación con la referencia (104) y en comparación con la formulación con el acelerador de endurecimiento del estado de la técnica (105).

Mezclas de mortero n.º 108 a 111 (con cemento Portland de cemento Dyckerhoff Weiß, retardado con ácido cítrico, A/C = 0,5)

En este caso, los valores de los tiempos de fraguado están muy cerca de todas las mezclas. No obstante, parece ser ventajoso usar la composición del acelerador de endurecimiento de la invención en comparación con el acelerador del estado de la técnica en relación con el costo del Li_2CO_3 .

El efecto acelerador de fraguado establecido por la composición del acelerador de la invención se mantiene constante al contrario de las mezclas de referencia y también al contrario de las mezclas con Li_2CO_3 . De hecho, los valores de los tiempos de fraguado en este caso, no dependen relativamente del tipo de cemento o del retardador elegido cuando los investigadores comparan las mezclas con la composición del acelerador de la invención (103, 107 y 111), lo que también ofrece una ventaja de robustez con respecto a toda la formulación del mortero.

Morteros especiales:

Estos son típicamente diseños de mezclas de morteros en los que la formulación es compleja debido a la complejidad de todas las propiedades que se requieren. Algunos componentes necesarios para esta formulación generalmente tienen inconvenientes en el fraguado y en el desarrollo de la resistencia de estas mezclas de morteros.

Preparación n.º 1 (Adhesivo para baldosas de peso ligero).

Se prepara el siguiente mortero seco (polvo):

70 % en peso corporal de CEM I 52.5R de acuerdo con la norma EN 197,
 20 % en peso corporal de carga de vidrio espumado "Poraver" Poraver, 4 % en peso corporal de polvo de caliza "Omyacarb 5 GU", Omya
 4 % en peso corporal de copolímero de estireno acrílico "Acronal® 6029", BASF
 1 % en peso corporal de metilhidroxietilcelulosa, 10.000cps "Walocel® PM 10.000 PF 40" Wolff

0,5 % en peso corporal de fibra de celulosa "Arbocel® ZCC 500", Rettenmaier

0,5 % en peso corporal de arcilla de bentonita "Optibent CP", Sudchemie

El polvo se mezcla con la cantidad adecuada de agua con el fin de alcanzar una relación total de agua a polvo de 0.5 para todas las mezclas y, con el tiempo, un acelerador.

5 Resultados:

En dicha preparación adhesiva para baldosas de peso ligero, sin ningún acelerador (mezcla de referencia), el fraguado se observa 23 horas después de la mezcla con agua y dura 5 horas. Al añadir el acelerador de fraguado del estado de la técnica, que es formiato de calcio en un 2,85 % en peso con respecto al peso del cemento, el fraguado comienza 8 horas después de la mezcla y dura 4,5 horas. Al mezclar con 12,3 % en peso del acelerador 5 (1 % de contenido de sólidos activos), el fraguado comienza solo después de 4 horas y dura 4,5 horas. Al mezclar con 24,6 % en peso del acelerador 5 (2 % de contenido activo), el fraguado comienza ya después de 3 horas y dura 1,5 horas. La composición del acelerador de endurecimiento de la invención muestra una mejora del tiempo de fraguado en comparación con la referencia y en comparación con una mayor cantidad de formiato de calcio (basado en el contenido de sólidos activos), en las mezclas de mortero de tipo adhesivo para baldosas de peso ligero.

15 Preparación n.º 2 (mortero de reparación ligera)

Se prepara el siguiente mortero seco y se constituye el polvo:

45 % en peso corporal de CEM I 42.5R de acuerdo con la norma EN 197

35 % en peso corporal de arena de cuarzo 0,5-1 mm, Euroquarz

8% en peso corporal de carga de peso ligero "Fillite 500", Trelleborg

20 5% en peso corporal de sílice amorfa, Elkem

4 % en peso corporal de polvo de cal "Omyacarb 10 AL", Omya

2 % de copolímero de estireno acrílico "Acronal 6095", BASF

0,5 % en peso corporal de melamina sulfonato "Melment F 10", BASF

0,5 % en peso corporal de arcilla bentonita "Bentone LT", Rockwood

25 El polvo se mezcla con la cantidad adecuada de agua con el fin de alcanzar una relación total de agua a polvo de 0,2 para todas las mezclas y con el tiempo un acelerador.

Resultados:

En dicha preparación de mortero de reparación ligera, sin ningún acelerador (mezcla de referencia), las resistencias a la compresión son 3,4 MPa y 18,4 MPa, respectivamente 10 y 24 horas después de la mezcla con agua. En los mismos momentos, las resistencias a la flexión son 0,9 y 3,9 MPa. El fraguado comienza después de 245 minutos y dura 70 minutos. Al añadir 15,1% en peso de la composición del acelerador 5 (1,22 % de contenido de sólidos activos), las resistencias a la compresión son 5,7 y 20,1 MPa, respectivamente 10 y 24 horas después de la mezcla con agua. En los mismos momentos, las resistencias a la flexión son 1,4 y 3,8 MPa. El fraguado comienza después de 220 minutos y dura 70 minutos. Se muestra claramente en las mezclas de hormigón de tipo reparación ligera que la composición del acelerador de la invención puede mejorar tanto el fraguado como el desarrollo de la resistencia.

Preparación n.º 3 (mortero de reparación de hormigón de alta resistencia).

Se prepara el siguiente mortero seco:

35 % en peso corporal de CEM I 42.5R de acuerdo con la norma EN 197

55 % en peso corporal de arena de cuarzo 0,1-1,4 mm, Sibelco

40 4 % en peso corporal de sílice amorfa, Elkem

3 % en peso corporal de polvo de cal "Omyacarb 10 AL", Omya

1 % en peso corporal de copolímero de estireno acrílico "Acronal® 6031", BASF

0,5 % en peso corporal de policarboxilato "Melflux" BASF

0,5 % en peso de arcilla "Pansil", Omya

45 El polvo se mezcla con la cantidad adecuada de agua con el fin de alcanzar una relación total de agua a polvo de 0,15 para todas las mezclas y, opcionalmente, un acelerador.

Resultados:

En dicha preparación de mortero de reparación de hormigón de alta resistencia, sin ningún acelerador (mezcla de referencia), las resistencias a la compresión son 6 MPa y 35,2 MPa, respectivamente 12 horas y 3 días después de la mezcla con agua. En los mismos momentos, las resistencias a la flexión son 1,6 y 4,4 MPa. El fraguado comienza después de 200 minutos y dura 80 minutos. Al añadir 10,9 % en peso de la composición del acelerador 5 (0,88 % de contenido de sólidos activos), las resistencias a la compresión son 21,3 y 45,5 MPa, respectivamente 12 horas y 3 días después de la mezcla con agua. En los mismos momentos, las resistencias a la flexión son 4 y 4,9 MPa. El fraguado comienza después de 70 minutos y dura 25 minutos. Se muestra claramente en las mezclas de mortero de tipo reparación de hormigón de alta resistencia que la composición del acelerador de la invención puede mejorar tanto el fraguado como el desarrollo de la resistencia.

Pruebas de mortero "Mejora de la resistencia retrasada" (para hormigón premezclado)

Las aplicaciones tales como los hormigones premezclados requieren un determinado tiempo de trabajabilidad, principalmente dependiendo del tiempo para transportar el hormigón fresco al sitio de trabajo. El uso de la composición del acelerador se puede combinar ventajosamente con algunos retardadores con el fin de alargar el período de trabajabilidad y, por lo tanto, para posponer el aumento de las propiedades mecánicas del hormigón como se desee. Por lo general, la trabajabilidad se estima por la medición del flujo de asentamiento. Para lograr una trabajabilidad aceptable, el flujo de asentamiento debe mantenerse en el intervalo de aproximadamente 22-18 centímetros durante 1,5 a 2 horas después de mezclar el agua y el cemento.

Preparación:

Los ingredientes son los siguientes:

211,5 g de agua total
450 g de cemento
1350 g de arena normal.

El acelerador se dosifica en porcentaje de sólido seco con respecto al peso del cemento. Se usó un superplastificante Glenium® SKY519 (que se puede obtener de BASF Construction Chemicals GmbH); La dosificación se adapta a cada mezcla de mortero con el fin de tener un asentamiento de alrededor de 20 cm. La dosificación en Glenium® SKY519 se expresa en porcentaje de solución con respecto al peso del cemento.

Se usó un retardador Delvo® Crete T (VZ) (que se puede obtener de BASF Construction Polymers GmbH) en combinación con el acelerador con el fin de mantener el asentamiento de alrededor de 20 cm durante 2 horas. La dosificación se expresa en porcentaje de solución con respecto al peso del cemento. Delvo® Crete T es un retardador que contiene como componentes principales, 1,3 % en peso de ácido cítrico y 4,7 % en peso de H_3PO_3 .

En este caso se usaron dos cementos diferentes:

Bernburg CEM I 42.5 R (17.10.2008), Schwenk
Le Havre 52.5N (11.06.2007), Lafarge

La relación agua a cemento es siempre constante, $A/C = 0,47$. Esto significa que el agua añadida opcionalmente con la composición del acelerador, opcionalmente con el retardador y con el superplastificante debe deducirse del agua de dosificación. La composición del acelerador, los superplastificantes y, con el tiempo, el retardador se mezclan con el agua de dosificación. La composición del acelerador se dosifica como es habitual en % en peso de solución con respecto al peso del cemento. El polvo de nitrato de calcio tetrahidratado de la compañía VWR (pureza 99,5 %) (acelerador del estado de la técnica) se dosifica en porcentaje de sólido anhidro de nitrato de calcio con respecto al peso del cemento.

Los flujos de asentamiento se midieron con un cono que tiene un diámetro máximo de 10 cm, un diámetro mínimo de 7 cm y una altura de 6 cm, como se describe en la norma EN 1015-3.

Resultados:

Las mezclas de mortero de referencia que no contienen ningún acelerador (mezclas de referencia) son las mezclas 114, 117 (Tabla 10). Las mezclas de hormigón que contienen aceleradores del estado de la técnica (nitrato de calcio), usados en este caso como ejemplos de comparación, son las mezclas 116, 119. Las mezclas de mortero que usan las composiciones de acelerador reivindicadas en esta patente son las mezclas 115, 118.

Tabla 10: Composiciones de mezclas de morteros y resultados de las pruebas de mortero:

ID de la mezcla	114	115	116	117	118	119	Composiciones de morteros [g]
	Referencia	Con 4,3 % de Ac. 5	1 % de $Ca(NO_3)_2$	Referencia	Con 4,3 % de Ac. 5	1 % de $Ca(NO_3)_2$	
Arena normal	1350	1350	1350	1350	1350	1350	
Cemento Bernburg CEM I 42.5R	450	450	450				
Cemento Le Havre CEM I 52.5N				450	450	450	

ES 2 711 343 T3

(continuación)

ID de la mezcla	114	115	116	117	118	119	
	Referencia	Con 4,3 % de Ac. 5	1 % de Ca(NO ₃) ₂	Referencia	Con 4,3 % de Ac. 5	1 % de Ca(NO ₃) ₂	
AGUA	208,13	191,16	206,76	209,48	193,62	208,45	
Glenium SKY 519 (25 % cs)	4,50	3,06	3,60	2,70	0,54	1,35	
Acelerador 5	-	21,28	-	-	21,28	-	
DELVOCRETE (19 % cs)	-	1,66	-	-	0,95	-	
Ca(NO₃)₂*4H₂O (99 % cs)	-		6,54	-	-	6,54	
Asentamiento a los 0 minutos	19,6	17,6	20,1	22,1	21,8	21,8	ASENTAMIENTOS [cm]
Asentamiento a los 30 minutos	20,2	21,5	23,5	21,8	20,9	20,7	
Asentamiento a los 60 minutos	20,4	22,9	21,4	20,0	19,5	18,1	
Asentamiento a los 120 minutos	20,7	21,9	16,8	18,5	17,3	14,9	
Resistencia a la flexión a las 8 h	~ 0	0,451	0,546	~ 0	1,506	0,951	Rendimientos mecánicos [MPa]
Resistencia a la flexión a las 10 h	0,315	0,969	0,986	0,704	2,375	1,708	
Resistencia a la flexión a las 16 h	1,631	3,67	3,06	3,54	4,97	3,90	
Resistencia a la flexión a las 24 h	1,717	4,95	5,49	5,21	4,96	5,09	
Resistencia a la flexión a las 48 h	6,49	5,9	6,85	6,63	6,21	6,49	
Resistencia a la compresión a las 8 h	~ 0	1,37	1,65	~ 0	5,00	3,17	
Resistencia a la compresión a las 10 h	1,13	3,33	3,49	1,73	9,39	6,36	
Resistencia a la compresión a las 16 h	5,74	14,61	11,34	14,67	21,7	17,12	
Resistencia a la compresión a las 24 h	16,09	22,55	18,96	21,7	26,8	22,0	
Resistencia a la compresión a las 48 h	32,9	36,3	36,9	37,3	39,5	38,0	

Cemento Bernburg, mezclas 114, 115 y 116:

Para las tres mezclas, los valores de asentamiento se mantienen en unos niveles aceptables durante las 1,5 horas-2 horas que se requieren generalmente. Las resistencias a la flexión y a la compresión se mejoran mediante la adición de la composición del acelerador de la invención 5 (mezcla 115) en comparación con la mezcla de referencia (114) y la mezcla acelerada (116) del estado de la técnica, especialmente después de 16 horas. Este resultado significa que los investigadores pueden combinar ventajosamente la composición del acelerador de la invención con un retardador con el fin de posponer el aumento de las propiedades mecánicas. También es de gran importancia que el uso de la composición del acelerador de la invención no obstaculice las propiedades de trabajabilidad de los hormigones frescos a una edad muy temprana (<2 horas), lo cual es una necesidad absoluta en algunas aplicaciones de premezclado.

Cemento Le Havre, mezclas 117, 118 y 119:

En este caso, las conclusiones son las mismas que anteriormente, el cambio de cemento no tiene una influencia importante en el comportamiento del acelerador de endurecimiento de la invención, la mezcla 118 muestra las mejores propiedades mecánicas. El efecto debido a la composición del acelerador es robusto con respecto al cemento. Se observa que el aumento de la resistencia se produce después de solo 8 horas y ya es mucho mejor que el rendimiento del acelerador del estado de la técnica (119).

Medición de la profundidad de penetración del agua

La medición de la profundidad de penetración del agua es una buena percepción de cómo un material cementoso puede resistir los daños del medio ambiente, por ejemplo, la lixiviación, la alterabilidad a la intemperie o el ataque de sulfato. Por lo tanto, muestra cómo el material puede ser impermeable a la penetración de agentes agresivos. En consecuencia, una disminución de la profundidad de penetración del agua es información sobre la durabilidad del hormigón. Una larga durabilidad es una cualidad muy importante requerida por los productores y contratistas de hormigón.

Resultados:

La mezcla 1 consiste en:

5 kg de Bernburg CEM I 42.5R
12,21 kg de arena 0/4
3,55 kg de agua.

La mezcla 2 consiste en:

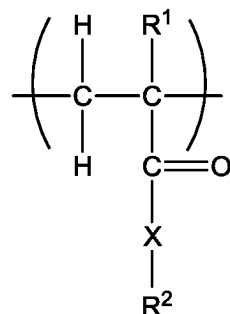
5 kg de Bernburg CEM I 42.5R
12,21 kg de arena 0/4
3,55 kg de agua y
250 g de la composición del acelerador Ac. 5. Esto representa el 5 % en peso de la suspensión de Ac. 5 con respecto al peso del cemento. En ambas mezclas, el agua a cemento debe ser constante. El agua añadida con el acelerador debe deducirse del agua de dosificación.

Las profundidades de penetración del agua se miden de acuerdo con la norma DIN EN 12390-8 con la diferencia de que la medición se realizó después de 14 días y no después de más de 28 días. Para la mezcla de referencia 1, se obtiene una profundidad media de 4,2 cm, mientras que para la mezcla 2, que contiene la composición del acelerador de la invención, la profundidad media es de solo 2,7 cm. Los resultados muestran que, sorprendentemente, el uso de las composiciones de acelerador de acuerdo con la presente invención permite a los investigadores reducir y mejorar significativamente la penetración de agua de los materiales cementantes fabricados con estos aceleradores. Otra ventaja de la composición del acelerador de acuerdo con la presente invención es su capacidad para evitar mejor que el hormigón sea atacado por agentes agresivos y mejorar, en consecuencia, la durabilidad del hormigón.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una composición de acelerador de endurecimiento por reacción de un compuesto de calcio soluble en agua con un compuesto de silicato soluble en agua en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos, en el que se añade una solución de un compuesto de calcio soluble en agua y una solución de un compuesto de silicato soluble en agua a la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la solución del compuesto de calcio soluble en agua y la solución del compuesto de silicato soluble en agua se añaden por separado a la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la solución del compuesto de calcio soluble en agua y la solución del compuesto de silicato soluble en agua se añaden por separado y simultáneamente a la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua.
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los componentes se usan en las siguientes relaciones:
 - i) de 0,01 a 75, preferentemente de 0,01 a 51, lo más preferentemente de 0,01 a 15 % en peso de compuesto de calcio soluble en agua,
 - ii) de 0,01 a 75, preferentemente de 0,01 a 55, lo más preferentemente de 0,01 a 10 % en peso de compuesto de silicato soluble en agua,
 - iii) 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,
 - iv) de 24 a 99, preferentemente de 50 a 99, lo más preferentemente de 70 a 99 % en peso de agua.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto de calcio soluble en agua se selecciona de entre 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, sulfato de calcio hemihidratado, sulfato de calcio dihidratado, sulfuro de calcio, tartrato de calcio, aluminato de calcio, silicato tricálcico y/o silicato dicálcico.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el compuesto de calcio soluble en agua se selecciona de entre cloruro de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, hidróxido de calcio y/o nitrato de calcio.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el compuesto de silicato soluble en agua se selecciona de entre silicato de sodio, silicato de potasio, vidrio soluble, silicato de aluminio, silicato tricálcico, silicato dicálcico, silicato de calcio, ácido silícico, metasilicato de sodio y/o metasilicato de potasio.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el compuesto de silicato soluble en agua es metasilicato de sodio, metasilicato de potasio y/o vidrio soluble.
9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, seguido de una o varias etapas en las que se eliminan los iones de metales alcalinos solubles en agua de la composición del acelerador de endurecimiento mediante intercambiadores de cationes y/o se eliminan los iones de nitrato y/o cloruro solubles en agua de la composición del acelerador de endurecimiento mediante intercambiadores de aniones.
10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, 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.
11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, 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.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, 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)

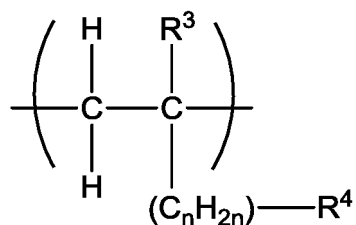
(Ia)



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

(Ib)



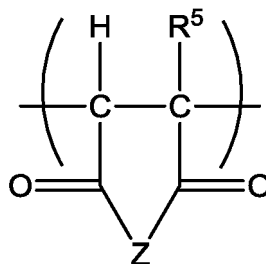
en la que

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

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

10 R⁴ es SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ o C₆H₄-SO₃H para-sustituido;

(Ic)

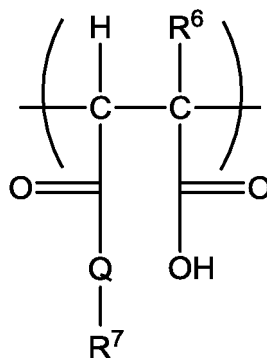


en la que

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

Z es O o NH;

(Id)



en la que

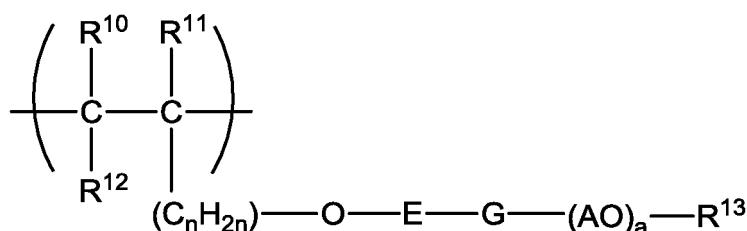
R⁶ es H o un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado;

Q es NH u O;

5 R⁷ es H, (C_nH_{2n})-SO₃H, 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})-PO₃H₂, en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OPO₃H₂, en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₆H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-OPO₃H₂ o (C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_a-R⁹, en la que m = 0, 1, 2, 3 o 4, e = 0, 1, 2, 3 o 4, A' = C_xH_{2x}, en la que x' = 2, 3, 4 o 5, o CH₂-CH(C₆H₅), α = un número entero de 1 a 350, en la que R⁹ es un grupo alquilo C₁-C₄ no ramificado o ramificado.

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, en el que se produce una unidad estructural en el copolímero mediante la incorporación del macromonomero de poliéter en forma de unidades polimerizadas, cuya
10 unidad estructural está de acuerdo con una de 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; E es un grupo alquileo C₁-C₆ no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, C₆H₄ orto- meta- o para-
15 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;

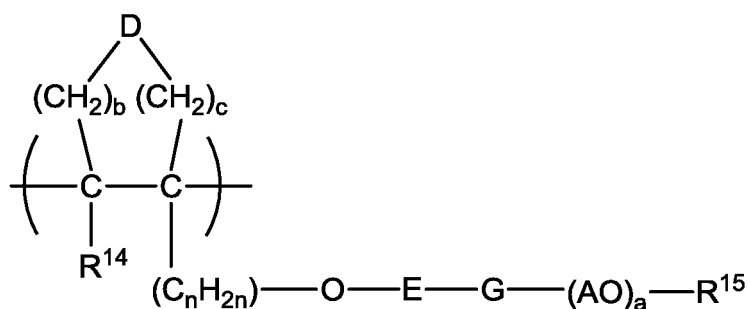
A es C_xH_{2x}, en la que x = 2, 3, 4 o 5, o (preferentemente x = 2) o CH₂CH(C₆H₅);

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

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

20 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;

25 E es un grupo alquileo C₁-C₆ no ramificado o ramificado, 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 tampoco 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;

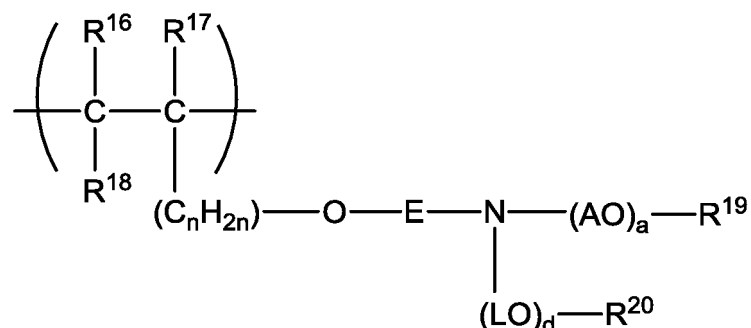
a es un número entero de 2 a 350;

30 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, un grupo ciclohexileno, CH_2 - C_6H_{10} , C_6H_4 orto- meta- o para-sustituido y/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 $CH_2-CH(C_6H_5)$;

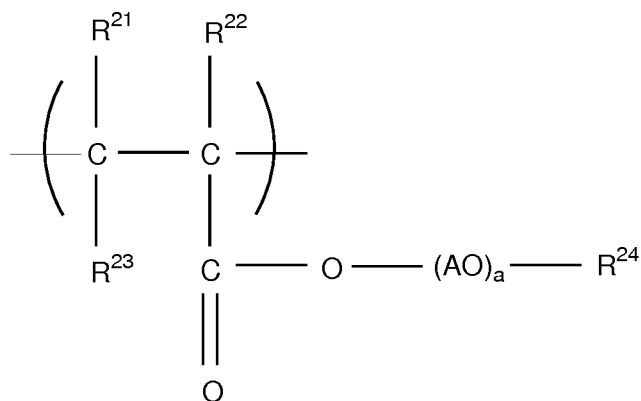
a es un número entero de 2 a 350 ; d es un número entero de 1 a 350 ;

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.

14. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, 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)

(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;

A 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 .

15. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la relación en peso de la suma del compuesto de calcio soluble en agua, el compuesto de silicato soluble en agua y el polímero de peine a agua, preferentemente agua de dosificación, está entre $1/1000$ y $1/10$, más preferentemente de $1/500$ a $1/100$.

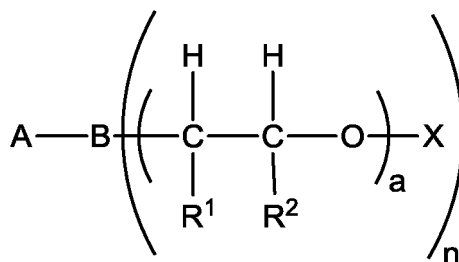
16. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, en el que los policondensados que contienen

(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.

17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en el que en el policondensado las unidades estructurales (I) y (II) están representadas mediante las siguientes fórmulas generales

(1)



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;

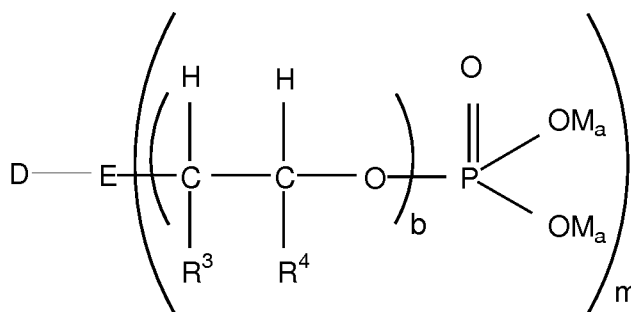
n es 2 si B es N y n es 1 si B es NH u O :

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;

(11)



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;

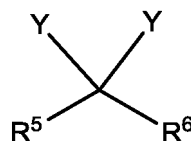
M es un ión de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion de amonio, un ion de amonio orgánico o H;

a es 1 o en el caso de los iones de metal alcalinotérreo 1/2.

18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16 o 17, en el que la relación molar de las unidades estructurales (I):(II) es de 1:10 a 10:1.

19. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en el que el policondensado contiene una unidad estructural adicional (III) que está representada mediante la siguiente fórmula

(III)



en la que

Y, independientemente entre sí, representa (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;

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

20. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que R⁵ y R⁶ en la unidad estructural (III), independientemente entre sí, son H, COOH o metilo.

21. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19 o 20, en el que la relación molar de las unidades estructurales [(I) + (II)]:(III) es de 1:0,8 a 3 en el policondensado.

22. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, 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.

23. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, 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.

24. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, seguido de una etapa del procedimiento en la que se seca la composición del acelerador de endurecimiento, preferentemente mediante un procedimiento de secado por pulverización.

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))

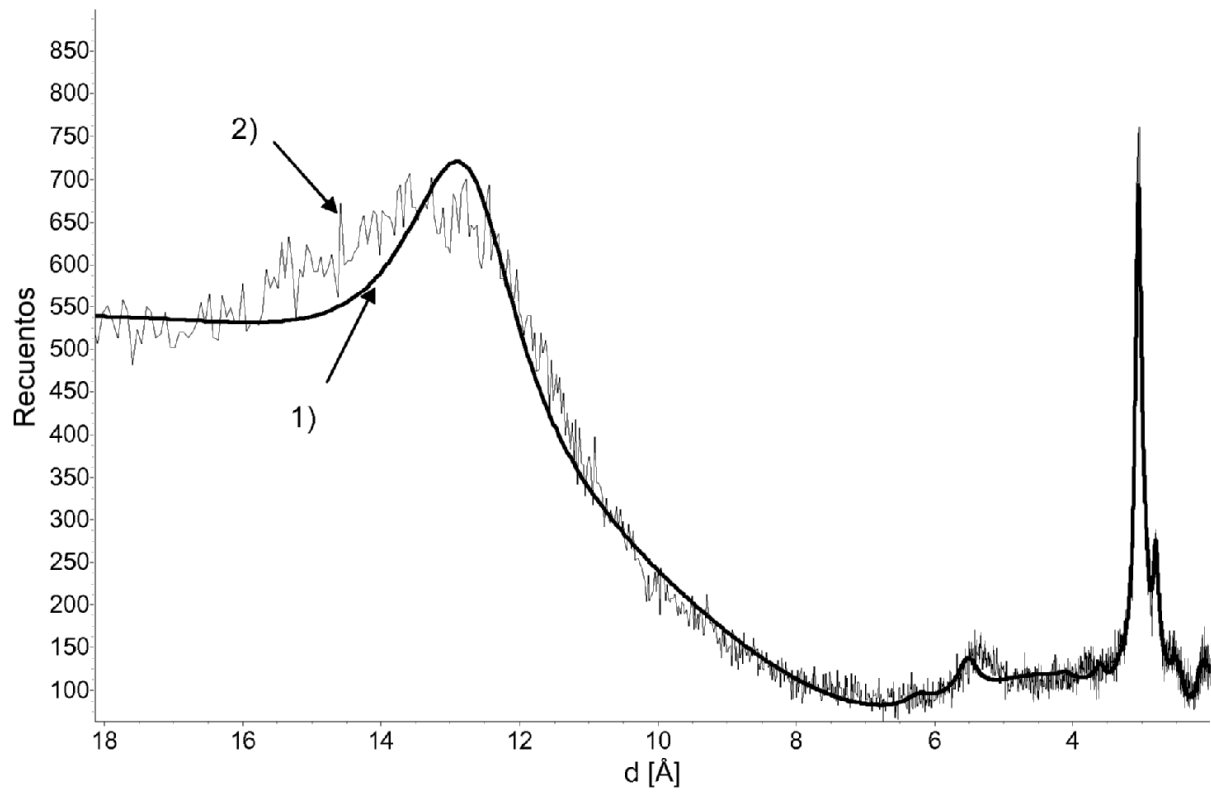


Figura 2: Distribución del tamaño de partículas de un hidrato de silicato de calcio, sintetizado de acuerdo con la presente invención (1) y de acuerdo con el estado de la técnica (2)

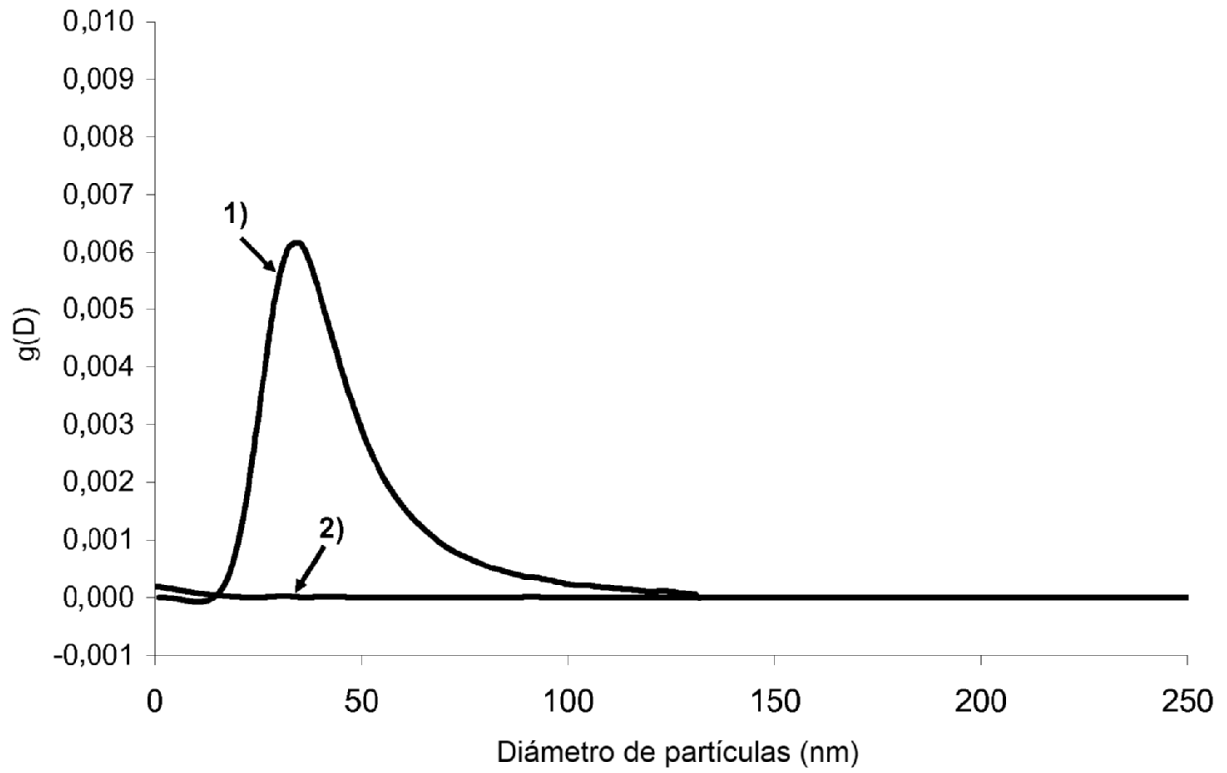


Figura 3: Flujo de calor de la hidratación del cemento de Karlstadt

