

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 719**

51 Int. Cl.:

C04B 24/16 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 103/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2016 PCT/EP2016/059180**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2016 WO16173985**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2016 E 16722546 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3288910**

54 Título: **Composición de acelerador**

30 Prioridad:

30.04.2015 EP 15165841

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

08.10.2019

73 Titular/es:

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

Dr.-Albert-Frank-Str. 32

83308 Trostberg, DE

72 Inventor/es:

HILLESHEIM, NINA SUSANNE;

SCHOLZ, CHRISTIAN;

LOGES, NIKLAS;

DIETZSCH, MICHAEL y

HESSE, CHRISTOPH

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 726 719 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de acelerador

La presente invención se refiere a composiciones, preferiblemente composiciones aceleradoras, que comprenden compuestos inorgánicos seleccionados de fases de hidrato de silicato de calcio (C-S-H), ettringita o AFm y un copolímero CP que comprende i) al menos un macromonomero de poliéter de fórmula general (I) en forma copolimerizada y ii) al menos un monómero aniónico en forma copolimerizada, la relación en peso de copolímero CP a calcio en la composición es de 1/20 a 20/1. La invención también se refiere a un procedimiento para producir las composiciones de la invención, caracterizado porque se hace reaccionar una solución acuosa de una sal de calcio en presencia de un copolímero CP en el caso a) con una sal de silicato, en el caso b) con un aluminio. Sal y opcionalmente sal de sulfato, o en el caso c) con una sal de silicato, sal de aluminio y opcionalmente sal de sulfato, seguido opcionalmente por una etapa de secado. Otros temas son el uso de las composiciones para acelerar el endurecimiento de mezclas de construcción química, y también mezclas de materiales de construcción que comprenden las composiciones y un aglutinante inorgánico.

Se sabe que las suspensiones acuosas de sustancias orgánicas o inorgánicas en forma de polvo, tales como arcillas, silicato finamente molido, tiza, negro de carbón, roca finamente molida y aglomerantes hidráulicos se mezclan a menudo con aditivos en forma de dispersantes con el fin de mejorar su propiedades de procesamiento, es decir, capacidad de amasamiento, capacidad de esparcimiento, capacidad de pulverización, capacidad de bombeo o fluidez. Dichas mezclas son capaces de romper los sólidos aglomerados, dispersar las partículas formadas y mejorar así la fluidez. Este efecto también se explota en particular, de forma selectiva, en la producción de mezclas de materiales de construcción que comprenden aglutinantes hidráulicos, tales como cemento, cal, aglutinantes a base de sulfato de calcio, como hemihidrato de sulfato de calcio, (bassanita) o sulfato de calcio anhidro (anhidrita), o aglutinantes hidráulicos latentes como la cenizas volantes, la escoria de alto horno o las puzolanas.

Para convertir estas mezclas de materiales de construcción, en base a los aglomerantes indicados, en una forma procesable lista para usar, generalmente existe la necesidad de una cantidad sustancialmente mayor de agua de mezcla de la que sería necesaria para el posterior proceso de hidratación y endurecimiento. La fracción de cavidad en el elemento de concreto, formada por el exceso de agua que luego se evapora, conduce a resistencias mecánicas y propiedades de resistencia significativamente deterioradas.

Para reducir este exceso de fracción de agua para una consistencia de procesamiento dada, y/o para mejorar las propiedades de procesamiento para una relación de agua/aglomerante dada, se usan aditivos que generalmente se identifican como reductores de agua o superplastificantes. Se emplean más particularmente como tales aditivos en la práctica los copolímeros preparados por copolimerización por radicales de monómeros ácidos con macromonomeros de poliéter.

El documento US 6,777,517 B1 divulga copolímeros basados en derivados de ácido monocarboxílico o dicarboxílico insaturados y alquenal éteres de oxialquilenglicol, que se usan como dispersantes (reductores de agua) para composiciones cementosas con el fin de garantizar buenas propiedades de procesamiento y un desarrollo eficaz de la resistencia.

La solicitud de patente internacional WO 2015/063194 A1 divulga copolímeros que comprenden alcoxilatos de S-viniltioalcanoles en forma copolimerizada. Los copolímeros incluyen comonomeros que comprenden grupos ácido carboxílico, sulfónico, fosfórico o fosfónico. Los usos de los copolímeros incluyen su uso como dispersantes para composiciones de aglomerante cementoso, para los cuales se ha usado hasta el 0,3% en peso del copolímero, basado en el cemento aglutinante. Los aceleradores para el fraguado de composiciones de aglutinante cementoso no se divulgan en la memoria.

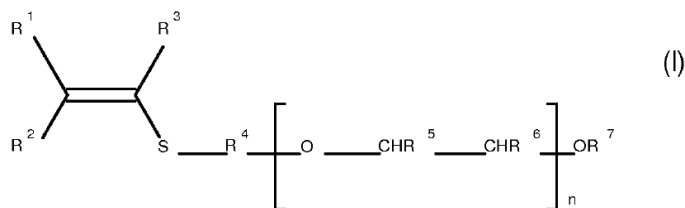
Además, los aditivos para mezclas de materiales de construcción que comprenden aglutinantes hidráulicos comprenden además típicamente aceleradores de endurecimiento, que acortan el tiempo de solidificación del aglutinante hidráulico. De acuerdo con el documento WO 02/070425, el hidrato de silicato de calcio, especialmente en forma dispersa (finamente o particularmente finamente dispersado), puede usarse como uno de tales aceleradores 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 relativamente ineficaces.

El documento WO 2010/026155 A1 describe suspensiones acuosas que comprenden hidrato de silicato de calcio y un polímero en forma de panal como superplastificantes para composiciones cementosas. Las suspensiones aceleran el desarrollo de la resistencia temprana en composiciones cementosas.

La memoria WO 2014/1 14784 A1 divulga aditivos para materiales de fraguado hidráulico que comprenden al menos a) un dispersante polimérico que comprende unidades estructurales que tienen grupos aniónicos o anionogénicos y unidades estructurales que tienen cadenas laterales de poliéter, b) al menos un compuesto de ácido sulfónico y c) Partículas de hidrato de silicato de calcio. El problema abordado fue, en particular, el de obtener productos secos en forma de polvo sin pérdidas sustanciales de curado acelerado en el secado del líquido, productos que contienen agua, mientras se evitan los aniones nocivos como el cloruro o el nitrato, por ejemplo.

El problema abordado por la presente invención es el de proporcionar una composición que actúa en particular como un acelerador de endurecimiento para la fijación hidráulica de los aglutinantes y que mejora el desarrollo de la resistencia temprana de los aglomerantes de la fijación hidráulica, especialmente con cemento. El desarrollo de resistencia temprana se refiere en particular a la resistencia a la compresión 6 horas después de la preparación mezclando con agua, para el aglomerante de fraguado hidráulico o para una mezcla de aglomerante de fraguado hidráulico.

La solución a este problema son composiciones, preferiblemente composiciones aceleradoras de endurecimiento, que comprenden compuestos inorgánicos seleccionados de hidrato de silicato de calcio (C-S-H), ettringita o fases de AFm, en las que es posible que uno o más de los compuestos inorgánicos indicados estén presentes y las fases de AF definiéndose por la fórmula general $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6] \cdot X \cdot yH_2O$, en la que X es una unidad de fórmula de un anión cargado individualmente o la mitad de una unidad de fórmula de un anión cargado doblemente; X es preferiblemente hidróxido, 1/2 sulfato o 1/2 carbonato, también es posible que dos o más especies de los aniones estén presentes conjuntamente, y el parámetro y es ≤ 6 y a copolímero CP que comprende i) al menos un macromonomero de poliéter de fórmula general (I) en forma copolimerizada



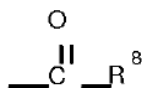
15 en la que

R^1 , R^2 y R^3 independientemente uno del otro son idénticos o diferentes y son H o CH_3 ,

R^4 es alquileo C_1-C_{30} lineal o ramificado,

R^5 y R^6 independientemente entre sí son iguales o diferentes y son H, alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{15} , arilo, $-CH_2-O-$ alquilo C_1-C_{20} , alqueno $CH_2-O-C_2-C_{20}$, y R^5 y R^6 también pueden formar juntos un alquileo C_3-C_6 ,

20 R^7 independientemente, cada vez que aparece, es idéntico o diferente y es H, alquilo C_1-C_4 o



R^8 es alquilo C_1-C_{22} o alqueno C_2-C_{22} , y

n independientemente cada vez que aparece es idéntico o diferente y es un número entero de 2 a 200,

y

25 ii) al menos un monómero aniónico en forma copolimerizada,

la relación en peso de copolímero CP a calcio en la composición es de 1/20 a 20/1, preferiblemente 1/10 a 10/1, más preferiblemente 1/5 a 5/1 y más preferiblemente 1/1 a 5/1.

La solución a este problema es también un procedimiento para producir las composiciones de la invención, caracterizado porque una solución acuosa de una sal de calcio se hace reaccionar en presencia de un copolímero CP en el caso a) con una sal de silicato, en el caso b) con una sal de aluminio y opcionalmente sal de sulfato, o en el caso c) con una sal de silicato, sal de aluminio y opcionalmente sal de sulfato, seguido opcionalmente por una etapa de secado.

Del mismo modo, una solución a este problema es el uso de las composiciones para acelerar el endurecimiento de mezclas de construcción química que comprenden cemento, escoria, preferiblemente escoria de alto horno granulada, ceniza volante, sílice molida finamente, metacaolín, puzolanas naturales, esquistos bituminosos calcinados, cemento de sulfuro de aluminio y/o cementos de aluminato de calcio, preferiblemente en mezclas de construcción química que comprenden predominantemente cemento como aglutinante hidráulico. El problema también se resuelve mediante mezclas de materiales de construcción que comprenden las composiciones y también cemento, escoria, preferiblemente escoria de alto horno granulada, ceniza volante, sílice molida finamente, metacaolín, puzolanas naturales, lutitas de aceite calcinado, cementos de sulfuroaluminato de calcio y/o cementos de aluminato de calcio.

El acelerador de curado comprende compuestos inorgánicos que contienen calcio y un componente orgánico en forma de copolímero CP, con la relación en peso de copolímero CP a calcio en la composición de 1/20 a 20/1, preferiblemente 1/10 a 10/1, más preferiblemente 1/5 a 5/1 y lo más preferiblemente 1/1 a 5/1. Con estas relaciones de masa de

copolímero CP a calcio en los compuestos inorgánicos, se obtiene un efecto de aceleración particularmente bueno. En primer lugar, los compuestos inorgánicos que comprenden calcio se describirán con más detalle.

5 Los compuestos inorgánicos se seleccionan de hidrato de silicato de calcio (C-S-H), ettringita ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$) o fases AFm, siendo posible que estén presentes uno o más de los tres compuestos inorgánicos que comprenden calcio mencionados anteriormente. Son especialmente preferidos los hidratos de silicato de calcio (C-S-H) y/o la ettingita.

10 El hidrato de silicato de calcio (C-S-H) como compuesto inorgánico que comprende calcio se encuentra preferiblemente en forma de hidrato de silicato de calcio finamente dividido, que puede contener iones extraños como el magnesio y el aluminio. El hidrato de silicato de calcio se prepara preferiblemente en presencia del copolímero CP (componente orgánico) y, por lo tanto, se estabiliza en forma finamente dividida. El hidrato de silicato de calcio tiene preferiblemente tamaños de cristalitas de menos de 30 nm, más preferiblemente de menos de 15 nm, que se pueden determinar a través de la ecuación de Debye-Scherrer para evaluar el ancho del pico de la reflexión de 020 del hidrato de silicato de calcio (por ejemplo, en el caso de tobermorita 14 Å, Estructura ICSD: 152489) en un difractograma de rayos X. C-S-H está presente más particularmente en una estructura amorfa de rayos X, por lo que no hay reflexiones de difracción de las correspondientes fases C-S-H en el difractograma de rayos X.

15 Se obtiene habitualmente una suspensión que comprende el hidrato de silicato de calcio en una forma finamente dividida y que acelera efectivamente el proceso de endurecimiento de los aglutinantes hidráulicos.

En la mayoría de los casos, el componente inorgánico se puede describir preferiblemente en términos de su composición mediante la siguiente fórmula empírica:

a CaO, SiO₂, b Al₂O₃, c H₂O, d X, e W

20 X es un metal alcalino

W es un metal alcalinotérreo distinto del calcio

0,1 ≤ a ≤ 2 preferiblemente 0,66 ≤ a ≤ 1,8

0 ≤ b ≤ 1 preferiblemente 0 ≤ b ≤ 0,1

1 ≤ c ≤ 6 preferiblemente 1 ≤ c ≤ 4,0

25 0 ≤ d ≤ 1 preferiblemente 0 ≤ d ≤ 0,4

0 ≤ e ≤ 2 preferiblemente 0 ≤ e ≤ 0,1

30 En una realización preferida, la solución acuosa, así como los iones de silicato y los iones de calcio, comprende iones disueltos adicionales, proporcionados preferiblemente en forma de sales de aluminio disueltas y/o sales de magnesio disueltas. Las sales de aluminio utilizadas pueden ser preferiblemente haluro de aluminio, nitrato de aluminio, hidróxido de aluminio y/o sulfato de aluminio. Dentro del grupo de los haluros de aluminio, el cloruro de aluminio es particularmente preferido. En cuanto a las sales de magnesio, las preferidas son 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 a través de la introducción de iones que son diferentes de calcio y silicio, es posible generar defectos en el hidrato de silicato de calcio. Esto da como resultado un efecto acelerador de endurecimiento mejorado. La relación molar de aluminio y/o magnesio a calcio y silicio es preferiblemente pequeña. Con particular preferencia, las relaciones molares se calculan de modo que, en la fórmula empírica anterior, se cumplan los rangos preferidos para a, b y e (0,66 ≤ a ≤ 1,8; 0 ≤ b ≤ 0,1; 0 ≤ e ≤ 0,1). Con una preferencia más particular, no hay aluminio en el hidrato de silicato de calcio.

El hidrato de silicato de calcio se forma generalmente en condiciones alcalinas a partir de sales de calcio y silicatos. También se forma, por ejemplo, en la hidratación de los cementos portland.

40 El contenido de agua es variable, al igual que la proporción de calcio a silicio. La relación molar de calcio a silicio en hidratos de silicato de calcio está típicamente en el intervalo de 0,6 a 2, preferiblemente 0,8 a 1,8, especialmente preferiblemente 1,0 a 1,5.

45 El hidrato de silicato de calcio generalmente toma la forma de foshagita, hillebrandita, xonotlita, nekoita, clinotobermorita, 9 Å tobermorita (riversiderita), 11 Å tobermorita, 14 Å tobermorita (plombierita), jennita, metajenita, condrodita de calcio, afwillita, α-C₂SH, dellaita jaffeita, rosenhahnita, killalaita y/o suolunita, siendo posible que una o más de las formas antes mencionadas estén presentes.

50 Ettringita es conocida bajo la fórmula $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ y se forma en condiciones alcalinas a partir de sales de calcio, sales de aluminio y sulfatos. La ettringita se considera una fase AFt. Las fases de AFt se definen en H.F.W. Taylor: Cement Chemistry (1997), 2ª edición, Thomas Telford Services Ltd., ISBN: 0 7277 2592 0; páginas 157 a 170, particularmente en las páginas 166 a 169 (sección 6.2 a 6.2.3). Por consiguiente, se prefieren en las fases AFt los compuestos que contienen calcio de la fórmula general $[\text{Ca}_3(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_6]_2 \cdot \text{X}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en la que X representa una

- 5 unidad de fórmula de un anión doblemente cargado, o dos fórmulas Unidades de un anión cargado individualmente. X es preferiblemente sulfato. La designación (Al, Fe) significa que el elemento aluminio en las fases AFt puede haber sido reemplazado total o parcialmente por hierro, o viceversa. En esta solicitud de patente, el aluminio está presente preferiblemente, y no el hierro. El parámetro y es ≤ 2 . La ettringita se forma, por ejemplo, en la etapa inicial de la hidratación de los cementos de Portland.
- La ettringita es un mineral de la clase mineral de los sulfatos hidratados con aniones extraños. Cristaliza en el sistema de cristales monoclinicos con la composición química $\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3] \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$, y desarrolla generalmente cristales pseudo hexagonales bien pronunciados, prismáticos o aciculares. De acuerdo con la notación más usual en la química de la construcción, la fórmula empírica oxídica dice lo siguiente: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$.
- 10 La relación molar de sulfato a aluminio en las composiciones es preferiblemente de 1,2 a 1,8, especialmente de 1,3 a 1,7, lo más preferiblemente de 1,4 a 1,6. En estos casos, se formará ettringita, dando como resultado buenos efectos de aceleración.
- Hay preferiblemente fases AFt (por ejemplo, ettringita) presentes que tienen un tamaño de cristalito inferior a 200 nm, más preferiblemente inferior a 100 nm y especialmente inferior a 50 nm, como se puede determinar a través de la ecuación de Debye-Scherrer para evaluar el ancho del pico de la reflexión 100 de AFt (por ejemplo, en el caso de ettringita, estructura ICSD: 155395) en un difractograma de rayos X. Más particularmente, la AFt está presente en una estructura amorfa de rayos X, por lo que no hay reflexiones de difracción de las fases AFt correspondientes en el difractograma de rayos X.
- 15 El pH de las composiciones en solución acuosa es preferiblemente mayor que 9, más preferiblemente mayor que 10 y especialmente preferiblemente mayor que 11. El pH se mide preferiblemente con un contenido de sólidos del 5% en peso, a 20°C y bajo presión atmosférica. A niveles de pH más bajos, las fases de ettringita, hidrato de silicato de calcio y AFm también son inestables.
- Las fases de AFm se definen en H.F.W. Taylor: Cement Chemistry (1997), 2ª edición, Thomas Telford Services Ltd., ISBN: 0 7277 2592 0; páginas 157 a 170, especialmente en las páginas 157 a 166 (secciones 6.1 a 6.1.6). Las fases AFm son preferiblemente, en consecuencia, los compuestos que comprenden calcio de la fórmula general $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en la que X es una unidad de fórmula de un anión cargado individualmente o la mitad de una fórmula Unidad de un anión doblemente cargado. X es preferiblemente hidróxido, 1/2 sulfato o 1/2 carbonato, también es posible que dos o más especies de los aniones estén presentes conjuntamente, y el parámetro y es ≤ 6 . La designación (Al, Fe) significa que el elemento aluminio en las fases AFm puede haber sido reemplazado total o parcialmente por hierro, o viceversa. En esta solicitud de patente, el aluminio está presente preferiblemente, y no el hierro.
- 25 Ejemplos de fases AFm son kuzelita, un mineral que tiene la composición química $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e hidrato de aluminato de calcio (C_4AH_{19} , C_4AH_{13} , C_4AH_{11} , C_4AH_7). Las fases de AFm se forman particularmente en ausencia de sulfato o en presencia de pequeñas cantidades de sulfato. Se producen más particularmente cuando la proporción molar de sulfato a aluminio es menor que 3/2. A niveles más altos de sulfato, la ettringita se forma con preferencia.
- 35 Las fases de AFm (por ejemplo, kuzelita) están presentes preferiblemente con tamaños de cristalito de menos de 200 nm, más preferiblemente de menos de 100 nm y especialmente de preferencia menos de 50 nm, como se puede determinar a través de la ecuación de Debye-Scherrer para evaluar el ancho de pico de la reflexión 003 de AFm (por ejemplo, en el caso de kuzelita, estructura ICSD: 100138) en un difractograma de rayos X. En particular, AFm está presente en una estructura amorfa de rayos X, por lo que no hay reflexiones de difracción de las fases AFm correspondientes en el difractograma de rayos X.
- 40 Como se mencionó anteriormente en el caso del hidrato de silicato de calcio (C-S-H), las fases ettringita y AFm también se preparan preferiblemente en presencia del copolímero CP (componente orgánico) y como consecuencia están presentes en una forma estabilizada finamente dividida. Como resultado, las propiedades del acelerador de endurecimiento de estos compuestos inorgánicos son particularmente buenas.
- 45 En composiciones preferidas, la relación molar de calcio a silicio en la composición es de 0,1 a 40, más preferiblemente de 0,5 a 20 y especialmente de 1 a 12. En este caso, hay al menos hidrato de silicato de calcio en las composiciones.
- Las composiciones preferidas son aquellas para las cuales la relación molar de aluminio a calcio en la composición es de 0 a 1, más preferiblemente de 0 a 0,5 y especialmente preferiblemente de 0 a 0,2, y la relación molar de sulfato a calcio en la composición es de 0 a 1, más preferiblemente de 0 a 0,5 y especialmente de 0 a 0,25.
- 50 Las composiciones preferidas son aquellas para las cuales la relación molar de aluminio a calcio en la composición es de 0 a 1, más preferiblemente de 0 a 0,5 y especialmente preferiblemente de 0 a 0,2, y la relación molar de sulfato a calcio en la composición es de 0 a 0,25, más preferiblemente 0 a 0,2 y especialmente preferiblemente desde 0 a 0,15.
- Las composiciones preferidas son aquellas en las que no hay hidrato de silicón y silicato de calcio (C-S-H) presente y la relación molar de aluminio a calcio en la composición es de 0,01 a 2. Debido a la ausencia de silicio, no hay hidrato
- 55

de silicato de calcio presente. Hay fases AFm (si hay poco sulfato en la composición) y/o ettringita (si hay una gran cantidad de sulfato en la composición).

Las composiciones preferidas son aquellas para las cuales la composición es una suspensión que contiene agua y comprende de 0,05 a 5 moles de calcio, preferiblemente de 0,1 a 3,6 moles de calcio, más preferiblemente de 0,25 a 2,0 moles de calcio por kg de la suspensión. El contenido de agua de las suspensiones acuosas, en el caso de un contenido de calcio de 0,05 a 5 moles por kg y también en el caso de una suspensión de contenido de calcio de 0,1 a 3,6 moles por kg de la suspensión, es preferiblemente de 50 a 99 % en peso, más preferiblemente 60 a 99% en peso y especialmente preferiblemente 70 a 99% en peso, lo más preferiblemente 80 a 99% en peso.

En composiciones preferidas, la composición es un polvo y comprende de 0,25 a 8 moles de calcio, más preferiblemente de 0,5 a 5 moles de calcio, más preferiblemente de 0,7 a 3,0 moles de calcio por kg de polvo. El contenido de agua es preferiblemente menor que 10% en peso, más preferiblemente menor que 5% en peso y especialmente preferiblemente menor que 2% en peso.

Para determinar el contenido de agua de las muestras de polvo y también de las suspensiones, el procedimiento adoptado es el siguiente: una muestra (aproximadamente 3 g) se mantiene en un horno a 60°C durante 24 horas. El contenido de agua (% en peso) se encuentra a partir de la diferencia de peso entre la masa inicial y el peso después del secado, dividida por la masa inicial, multiplicada por el 100% en peso.

El componente orgánico en la composición constituye uno o más copolímeros CP. Los copolímeros se obtienen por copolimerización de macromonómeros de poliéter de la fórmula general (I) explicada anteriormente, junto con monómeros aniónicos. Los macromonómeros de poliéter de fórmula general (I) comprenden una fracción éter tiovinílico y una cadena de poliéter.

Los copolímeros CP se diferencian esencialmente de los polímeros de la técnica anterior (de US 6,777,517 B1, por ejemplo) en presencia de un átomo de azufre en lugar de un átomo de oxígeno directamente en el esqueleto del copolímero en cuestión.

Otra cuestión que debe abordarse inicialmente es la nomenclatura química orgánica en esta solicitud y las abreviaturas utilizadas.

Las expresiones de la forma C_a-C_b se refieren en el contexto de esta invención a compuestos químicos o sustituyentes que tienen un número definido de átomos de carbono. El número de átomos de carbono se puede seleccionar de todo el rango de a a b, incluidos a y b; a es al menos 1 y b es siempre mayor que a. La especificación adicional de los compuestos químicos o de los sustituyentes se realiza utilizando expresiones de la forma C_a-C_b V. En este documento, se entiende una clase de compuesto químico o clase de sustituyente, como por ejemplo compuestos alquilo o sustituyentes alquilo.

Los términos colectivos indicados para los diversos sustituyentes tienen la siguiente definición específica: Alquilo C_1-C_{22} : radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificada que tienen hasta 22 átomos de carbono, por ejemplo alquilo C_1-C_{10} o alquilo $C_{11}-C_{22}$, preferiblemente alquilo C_1-C_{10} , por ejemplo alquilo C_1-C_3 , como metilo, etilo, propilo, isopropilo o alquilo C_4-C_6 , n-butilo, sec-butilo, tert-butilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 2-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1, 2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, o alquilo C_7-C_{10} , como heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, nonilo o decilo, y también sus isómeros.

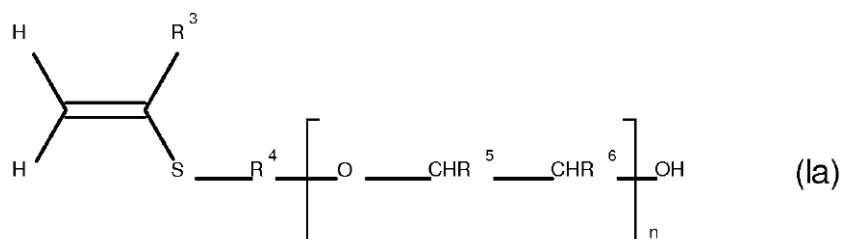
Alqueno C_2-C_{20} : radicales hidrocarbonados insaturados, de cadena lineal o ramificada que tienen de 2 a 20 átomos de carbono y uno, dos o tres, preferiblemente uno o más enlaces dobles en cualquier posición, por ejemplo alqueno C_2-C_{10} o alqueno $C_{11}-C_{20}$, preferiblemente alqueno C_2-C_{10} tal como alqueno C_2-C_4 , tal como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metiletlenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, o alqueno C_5-C_6 , tales como 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etilo-1-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo, 2,2-dimetil-3-butenilo, 2,3-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 3,3-dimetil-2-butenilo, 1-etil-1-butenilo, 1-etil-2-butenilo, 1-etil-3-butenilo, 2-etil-1-butenilo, 2-etil-2-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-1-propenilo o 1-etil-2-metil-2-propenilo, y también alqueno C_7-C_{10} , tales como los isómeros de heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo.

Alquileno C_1-C_{30} : radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificada que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, por ejemplo, alquileno C_1-C_{10} o alquileno $C_{11}-C_{20}$, preferiblemente alquileno C_1-C_{10} , más particularmente metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o hexametileno.

Cicloalquilo C₃-C₁₅: grupos hidrocarbonados monocíclicos, saturados que tienen 3 hasta 15 miembros de anillo de carbono, preferiblemente cicloalquilo C₃-C₈ tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo, y también un sistema cíclico saturado o insaturado, tal como norbornilo, por ejemplo.

5 Arilo: un sistema de anillo aromático mono a tricíclico que contiene de 6 a 14 miembros de anillo de carbono, por ejemplo, fenilo, naftilo o antraceno, preferiblemente un sistema de anillo aromático monocíclico, más preferiblemente un sistema de anillo aromático monocíclico.

Es preferible que el macromonomero de poliéter se ajuste a la fórmula general (Ia)



10 en la que

R³ es H o metilo, preferiblemente H,

R⁴ es un grupo alquileo C₂-C₁₀ lineal o ramificado, preferiblemente un grupo alquileo C₂-C₄, más preferiblemente un grupo alquileo C₂,

15 R⁵ y R⁶ independientemente uno del otro son idénticos o diferentes y son H, metilo o etilo, preferiblemente H, y especialmente preferiblemente más de 80 por ciento en moles, incluso más preferiblemente más de 90 por ciento en moles, de los grupos (-O-CHR⁵-CHR⁶) están en forma de etilenglicol (-O-CH₂-CH₂-), y

n independientemente cada vez que aparece es idéntico o diferente y es un número entero de 20 a 200, preferiblemente 60 a 150, especialmente preferiblemente 100 a 150.

20 En la fórmula (Ia), R³ es H o metilo, preferiblemente H, R⁴ es un grupo alquileo C₂-C₁₀ lineal o ramificado, preferiblemente un grupo C₂-C₁₀ lineal, más particularmente un grupo lineal o ramificado, y preferiblemente un grupo alquileo C₂-C₄ lineal. Los ejemplos incluyen 1,2-etileno, 1,3-propileno y 1,4-butileno, y con una preferencia muy particular, R⁴ es un grupo de 1,2-etileno -CH₂CH₂-.

25 El grupo $[-O-CHR^5-CHR^6-]_n$ en la fórmula (Ia) es un grupo polialquilenglicol que comprende n grupos alquilenglicol -O-CHR⁵-CHR⁶-, siendo posible que los grupos alquilenglicol en cada caso sean idénticos o diferentes. R⁵ y R⁶ independientemente uno de otro son H, metilo o etilo, preferiblemente H o metilo, y muy particularmente H, con la condición de que la suma de los átomos de carbono en los radicales R⁵ y R⁶ es en cada caso 0 a 2 por grupo alquilenglicol. Cuando están presentes diferentes grupos alquilenglicol, se pueden organizar en cualquier orden, por ejemplo, al azar, en forma alterna o en bloque, y este es también el caso de los macromonomeros de poliéter de fórmula general (I). En una realización preferida, al menos 80% en moles, preferiblemente al menos 90% en moles, de los grupos alquilenglicol son grupos de etilenglicol. Con particular preferencia, son exclusivamente grupos de etilenglicol, es decir, R⁵ y R⁶ son H.

30 Los monómeros de la fórmula general (I) o de la fórmula general Ia (R¹ y R² = H en la fórmula (II) en el caso de la fórmula Ia) se pueden obtener mediante la alcoxilación de compuestos insaturados de la fórmula general (II)



35 en la que los radicales R³ y R⁴ tienen las definiciones indicadas anteriormente para las fórmulas (I) y (Ia).

Esto se hace haciendo reaccionar un compuesto (II) que contiene un grupo hidroxilo con la cantidad deseada de óxidos de alquileo y/o óxidos de alquileo éter, más particularmente óxidos de alquileo C₂ a C₄, más preferiblemente óxido de etileno.

La realización de una alcoxilación es, en principio, familiar para el experto. En general, es aconsejable aquí evitar los ácidos como un catalizador para la alcoxilación. En una realización preferida de la invención, la alcoxilación es una alcoxilación catalizada por base. Para este propósito, el compuesto (II) utilizado como material de partida se puede mezclar con catalizadores básicos en un reactor de presión, más particularmente con hidróxidos de metales alcalinos, preferiblemente hidróxido de potasio, o con alcóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido de potasio, por ejemplo.

La alcoxilación, sin embargo, también se puede realizar por diferentes procedimientos. Por ejemplo, se pueden usar arcillas de hidróxido doble, como se describe en el documento DE 4325237 A1, o se pueden usar catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores DMC). Ejemplos de catalizadores de DMC adecuados se divulgan en el documento DE 10243361 A1, más particularmente en los párrafos [0029] a [0041] y en la bibliografía citada en los mismos. Por ejemplo, se pueden usar catalizadores del tipo Zn-Co. Para llevar a cabo la reacción, el alcohol (R¹)(R²)-CH-CH₂-OH se puede mezclar con el catalizador, y la mezcla se puede deshidratar como se describió anteriormente y hacer reaccionar con los óxidos de alquileo como se describió. Es habitual utilizar no más de 1000 ppm de catalizador, en relación con la mezcla, y en vista de esta pequeña cantidad, el catalizador puede permanecer en el producto. La cantidad de catalizador puede ser en general inferior a 1000 ppm, como por ejemplo 250 ppm o menos.

Los compuestos monoméricos de fórmula general (I), preferiblemente de fórmula general (Ia), que están presentes en forma copolimerizada en el copolímero CP pueden ser idénticos o diferentes independientemente uno del otro. En otras palabras, puede haber dos o más tipos de compuestos monoméricos (I) en forma copolimerizada en el copolímero, y también dos o más tipos de macromonómeros de poliéter de fórmula general (I) y/o (Ia). Puede haber, por ejemplo, mezclas de diferentes compuestos de fórmula general (I), preferiblemente de fórmula general (Ia).

Los macromonómeros de poliéter que contienen azufre de la fórmula general (I) y/o de la fórmula general (Ia) se pueden convertir en el copolímero CP mediante una copolimerización radical junto con un monómero aniónico. El término "monómero aniónico" denota preferiblemente un monómero que está presente en forma iónica y comprende al menos un grupo que lleva carga negativa. El término "monómero aniónico" también puede interpretarse como que incluye monómeros que están presentes, al menos también parcialmente, en su forma ácida (forma protonada), en el sentido de un equilibrio ácido/base dependiente del pH. Los monómeros aniónicos, en consecuencia, también incluyen monómeros anionogénicos que pueden convertirse por bases de su forma ácida (forma protonada) en su forma aniónica. Ejemplos de las cargas negativas en monómeros aniónicos son grupos carboxilato, fosfato, fosfonato o sulfonato, siendo preferidos los grupos carboxilato, fosfato o fosfonato. Independientemente entre sí, puede haber monómeros aniónicos idénticos o diferentes presentes en forma copolimerizada en el copolímero CP.

La función de los grupos aniónicos es asegurar la interacción de los copolímeros orgánicos con los compuestos inorgánicos. El supuesto es que las interacciones electrostáticas cumplen una función aquí. De esta manera, en particular, las partículas inorgánicas finamente divididas se estabilizan, y son particularmente efectivas como aceleradores. Más detalles de los monómeros aniónicos se dan en la descripción a continuación.

La preparación puede tener lugar en particular mediante polimerización por radicales de compuestos insaturados de fórmula general (I), preferiblemente (Ia), y también los monómeros aniónicos y, opcionalmente, monómeros adicionales. Los procedimientos para la polimerización por radicales de monómeros son conocidos en principio por los expertos.

La polimerización por radicales puede tener lugar en masa o, preferiblemente, en solución. En el caso de la polimerización en solución, la elección del solvente se guía por la naturaleza de los compuestos insaturados (I) y también de los otros monómeros, particularmente por la hidrofiliidad de los monómeros. La polimerización puede tener lugar en particular en disolventes polares, más preferiblemente en solución acuosa. Con preferencia, es posible usar soluciones acuosas en las que el disolvente o la mezcla de disolventes utilizados comprenda al menos el 50% en peso de agua. También pueden estar presentes otros disolventes miscibles en agua, alcoholes, por ejemplo. Un disolvente acuoso comprende preferiblemente al menos 70% en peso de agua, más preferiblemente al menos 90% en peso de agua. Con preferencia es posible operar con agua exclusivamente.

Para iniciar la polimerización, de una manera conocida en principio, se utilizan iniciadores para la polimerización radical. Estos pueden ser en particular iniciadores de polimerización térmica, siendo ejemplos los peróxidos o los iniciadores azoicos. La temperatura de polimerización es seleccionada por el experto en la materia según el resultado deseado. Se ha establecido una temperatura de 10°C a 100°C, particularmente para la polimerización en solución acuosa. Sin embargo, la polimerización por radicales también puede realizarse por otras tecnologías; puede ser, por ejemplo, una fotopolimerización utilizando fotoiniciadores.

El pH en el curso de la polimerización en solución acuosa puede ser seleccionado por la persona experta de acuerdo con el resultado deseado. Los compuestos de macromonómero de poliéter (I) o (Ia) son estables a la hidrólisis incluso en el intervalo de pH ácido. Esto los distingue de los compuestos de viniléter análogos H₂C=CH-O-R-(AO)_x conocidos en la técnica anterior, que tienden a la hidrólisis en el rango ácido, especialmente a niveles de pH inferiores a 3. Esto reduce significativamente sus posibilidades de uso. Con particular ventaja, los compuestos (I) o (Ia), junto con otros monómeros, pueden polimerizarse radicalmente en solución acuosa en el rango de pH ácido, más particularmente a un pH de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 5, y especialmente a pH 1 a 3. Esto puede ser seguido por neutralización o por ajuste a un pH alcalino.

La polimerización por radicales se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante un procedimiento de lotes, un procedimiento de semi-lotes o un procedimiento continuo. Un procedimiento continuo adecuado se describe en el documento WO 2009/100956 A2, por ejemplo.

5 En la polimerización por radicales de los macromonómeros de poliéter insaturados de fórmula general (I), preferiblemente (Ia), con monómeros aniónicos, tales como sales de ácido acrílico, por ejemplo, en solución acuosa, se pueden emplear varias técnicas.

En una realización de la invención, una mezcla de los monómeros, como están o en solución, se carga en el recipiente de reacción, y luego se inicia la polimerización, por ejemplo, mediante la adición de un iniciador de polimerización térmica y el aumento de la temperatura.

10 En otra realización de la invención, el recipiente de reacción se carga inicialmente con una solución de los compuestos insaturados (I), y también, opcionalmente, con una porción de los monómeros adicionales y una porción de un iniciador de polimerización térmica. En esta realización, no se debe incluir más del 25% en peso de los monómeros adicionales en la carga inicial. La cantidad restante de otros monómeros, y también la cantidad restante del iniciador, se añaden después del comienzo de la polimerización, en particular después del calentamiento a la temperatura de polimerización.
15 En este caso, preferiblemente, una solución de monómeros adicionales y una solución del iniciador se dosifican continuamente en el recipiente de reacción.

En una realización preferida de la invención, los macromonómeros de poliéter insaturados (I) (correspondientes a los compuestos insaturados (I)) y también los monómeros aniónicos adicionales (correspondientes a otros monómeros) se dosifican gradualmente en el reactor de polimerización que contiene al menos una cierta cantidad de disolvente, más particularmente un disolvente acuoso. En el caso de esta realización, solo una porción de los compuestos insaturados (I), de los monómeros adicionales y del iniciador se incluye en la carga del recipiente de reacción inicial, en cuyo caso la cantidad de los monómeros introducidos inicialmente no debe exceder de 25% en peso de la cantidad total, preferiblemente 10% en peso de la cantidad total de monómeros prevista, y, además, la relación molar de los monómeros incluidos en la carga inicial debe seleccionarse de acuerdo con la relación prevista en el polímero. En general, la desviación no debe ser más de +/- 20%, preferiblemente no más de +/- 10%, de la proporción prevista. Con particular preferencia, la relación de monómeros incluidos en la carga inicial corresponde a la relación de monómeros deseada.

La polimerización de las fracciones de monómero inicialmente introducidas se inicia en primer lugar. Esto se puede hacer calentando el lote a la temperatura de polimerización deseada. Alternativamente, se puede agregar un iniciador que comienza la polimerización incluso a temperatura ambiente, como un iniciador redox. La polimerización comienza cuando el iniciador se agrega a los monómeros. Después del comienzo, los compuestos insaturados (I) y los monómeros adicionales se dosifican, preferiblemente como soluciones. Los monómeros en este caso se pueden dosificar por separado, o también una mezcla de compuestos insaturados (I) y de otros monómeros, preferiblemente una solución de compuestos insaturados (I) y también se pueden dosificar monómeros adicionales en un disolvente adecuado. En el último caso, la relación de los compuestos insaturados (I) a los monómeros adicionales se fija naturalmente, mientras que en el primer caso la relación también puede variar durante la polimerización. El iniciador también se dosifica como una solución en un disolvente adecuado.

La velocidad de dosificación para la adición de los compuestos insaturados (I) y de los monómeros adicionales debe seleccionarse aquí en cada caso de manera que se evite un exceso demasiado grande de compuestos insaturados no polimerizados (I) y/o de monómeros no polimerizados adicionales en el recipiente de reacción. En particular, debe evitarse un exceso de compuestos insaturados no polimerizados (I). La relación molar de los compuestos insaturados (I)/monómeros adicionales se designará x más adelante. Las velocidades de dosificación de los monómeros deberían seleccionarse preferiblemente de modo que la relación molar de los monómeros que entran en el reactor se desvíe en no más de +/- 20%, preferiblemente no más de +/- 10%, de la relación prevista; por supuesto, la cantidad total de los monómeros debe corresponder al valor deseado.

La realización descrita de la polimerización conduce a copolímeros que tienen propiedades de rendimiento particularmente buenas. Sin desear estar ligado a ninguna teoría particular, el efecto parece atribuirse a una incorporación particularmente uniforme de los monómeros en el caso de la realización preferida.

50 El peso molecular promedio P_m de los copolímeros CP, determinado por cromatografía de permeación de gel (GPC), es preferiblemente de 5000 a 200 000 g/mol, más preferiblemente de 10 000 a 80 000 g/mol, y muy preferiblemente de 20 000 a 70 000 g/mol. Los polímeros se analizaron para determinar la masa molar promedio mediante cromatografía de exclusión por tamaño (combinaciones de columnas: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802,5 HQ de Shodex, Japón; eluyente: solución acuosa al 80% en volumen de HCO_2NH_4 (0,05 mol/l) y 20% en volumen de acetonitrilo; volumen de inyección 100 μl ; índice de fluidez de 0,5 ml/min). La calibración para determinar la masa molar promedio se realizó utilizando estándares lineales de poli (óxido de etileno) y polietilenglicol.

El polímero de panal soluble en agua, adecuado como superplastificante para aglomerantes hidráulicos, cumple con los requisitos de la norma industrial EN 934-2 (febrero de 2002).

Como resultado de la presencia de la carga aniónica y de las cadenas laterales de poliéter relativamente solubles en agua, los copolímeros CP son notables por su buena solubilidad en agua, especialmente si la fracción de etilenglicol en las cadenas laterales de poliéter es alta. En la fórmula general (I) o bien (Ia), en consecuencia, R⁵ y R⁶ son preferiblemente H, y con mayor preferencia más del 80% en moles, incluso más preferiblemente más del 90% en moles, de los grupos (-O-CHR⁵-CHR⁶) están presentes en forma de etilenglicol (-O-CH₂-CH₂-). Como resultado, la actividad de las composiciones aceleradoras es particularmente alta.

La longitud de la cadena lateral de las cadenas laterales de poliéter, tal como se define en el parámetro n en la fórmula (I) o (Ia), es una variable importante. Preferiblemente, n es un número entero de 20 a 200, más preferiblemente un número entero de 60 a 150, y lo más preferiblemente un número entero de 100 a 150. Ha surgido que las cadenas laterales relativamente largas permiten incluso mejores efectos de aceleración. El parámetro n en el copolímero CP puede ser idéntico o diferente en cada aparición, independientemente, como resultado de la presencia de una pluralidad de unidades estructurales de la fórmula general (I). Esto significa que en un copolímero también es posible incorporar diferentes longitudes de cadena lateral. La posibilidad de la presencia de sustituyentes idénticos o diferentes en el copolímero CP es válida de manera análoga para R¹ a R⁷ en la fórmula general (I), y/o para R³ a R⁶ en la fórmula general (Ia). Por lo tanto, es completamente posible que diferentes realizaciones o bien realizaciones idénticas de acuerdo con la fórmula general (I) estén presentes junto a la otra en un copolímero CP. Lo mismo se aplica con respecto a las realizaciones de la fórmula general (Ia).

En composiciones preferidas, n en las fórmulas (I) o (Ia) es un número entero de 60 a 150, preferiblemente de 100 a 150.

Las composiciones preferidas son aquellas en las que el monómero aniónico comprende al menos un grupo carboxilato, fosfato, fosfonato o sulfonato, y en el que uno o más de los grupos mencionados anteriormente pueden estar presentes. Se prefieren los grupos carboxilato, fosfato o fosfonato.

Ejemplos de monómeros adecuados que tienen grupos sulfonato incluyen las sales de ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados, como el ácido vinilsulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el ácido 2-acrilamidometildodecilsulfónico, ácido 2-(met)acriloil-oxietanosulfónico, 3-(ácido metacriloloxi propanosulfónico, ácido aliloxi benceno sulfónico, ácido vinilbencenosulfónico, ácido viniltoluensulfónico, ácido alilsulfónico y ácido metalilsulfónico.

Ejemplos de monómeros adecuados que tienen grupos fosfato y/o fosfonato incluyen ésteres fosfónicos o (poli)fosfóricos monoetilénicamente insaturados y sus sales, tales como ácido o ésteres vinilfosfónicos de hidroxietilo, hidroxipropilo, o hidroxibutil (met)acrilato con ácido (poli)fosfórico, y sales de metales alcalinos y sus sales de amonio de los mismos, fosfato de monovinilo, ácido alilfosfónico, fosfato de monoalilo, ácido 3-butenilfosfónico, mono fosfato de -3-butenilo, mono fosfato de (4-viniloxibutilo), mono fosfato de (2-hidroxi-3-viniloxipropilo), mono fosfato de (1-fosfonoximetil-2-viniloxietil), mono fosfato de (3-aliloxi-2-hidroxipropilo), mono fosfato de (2-aliloxi-1-fosfonoximetilo), 2-hidroxi-4-viniloximetil-1,3,2-dioxafosfol y 2-hidroxi-4-aliloximetil-1,3,2-dioxafosfol. Con todos los monómeros, en principio es posible copolimerizar los monómeros indicados anteriormente en su forma ácida y luego convertirlos en su forma de sal mediante el establecimiento de un pH bajo correspondiente, o utilizar las sales directamente en su forma aniónica.

En composiciones preferidas, el monómero aniónico comprende al menos un grupo carboxilato o un grupo fosfato. A su vez, los grupos fosfato son especialmente preferidos sobre los grupos carboxilato. Se supone que la interacción de los copolímeros CP es especialmente bien pronunciada en el caso de los grupos fosfato, y conduce a una estabilización efectiva de los compuestos inorgánicos en forma finamente dividida. De esta manera, se pueden obtener aceleradores particularmente eficientes.

En composiciones preferidas, el monómero aniónico comprende al menos un grupo carboxilato y se selecciona del grupo que consiste en acrilato, metacrilato, crotonato, maleato, fumarato, itaconato, mesaconato, citraconato o metilnomalonato, por lo que es posible que haya dos o más Los monómeros mencionados en el copolímero. Se prefieren el acrilato y el metacrilato, especialmente el acrilato.

En composiciones preferidas, el monómero aniónico comprende al menos un grupo fosfato y se selecciona del grupo que consiste en sales de éster fosfórico del ácido hidroxietil (met) acrílico (HE(M)A fosfato), sales de éster fosfórico del ácido hidroxipropil (met) acrílico (HP(M)A fosfato) o sales de hidroxibutil (met) ácido fosfórico éster (HB(M)A fosfato), siendo posible en cada caso que haya una pluralidad de los monómeros mencionados anteriormente en el copolímero. Los ésteres fosfóricos metacrílicos se prefieren en cada caso sobre los Ésteres fosfóricos acrílicos correspondientes, debido a su mejor estabilidad hidrolítica. Son especialmente preferidas las sales del éster fosfórico del ácido hidroxietilmetacrílico (fosfato de HEMA).

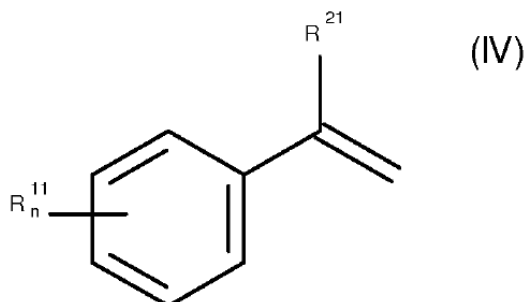
Las composiciones preferidas son aquellas en las que la relación molar de los macromonómeros de poliéter de fórmula general (I) o de fórmula general (Ia) a los monómeros aniónicos es de 1/1 a 1/10, preferiblemente de 1/2 a 1/7. más preferiblemente 1/4 a 1/6. Ha surgido que en presencia de un número relativamente alto de monómeros aniónicos en relación con los macromonómeros de poliéter en el copolímero CP, los efectos de aceleración alcanzables son particularmente buenos.

- 5 Cuando hay dos o más tipos de macromonómeros de poliéter de fórmula general (I), o bien (Ia), la suma del número de moles de todos los macromonómeros de poliéter se forma de manera correspondiente. De manera similar, si hay dos o más tipos de monómeros aniónicos presentes, la suma total del número de moles de todos los monómeros aniónicos se forma de manera análoga, y el cociente correspondiente se forma para calcular la relación molar mencionada anteriormente.
- Si hay más macromonómero de poliéter presente de lo que corresponde a una relación molar de 1/1, el efecto acelerador de las formulaciones se debilita, ya que solo hay relativamente pocos grupos presentes que tengan afinidad por los compuestos inorgánicos.
- 10 Como monómeros adicionales, en forma copolimerizada en los copolímeros CP, puede haber monómeros diferentes de los i) macromonómeros de poliéter de fórmula general (I) o (Ia) y de los monómeros aniónicos ii). La fracción de monómero de estos monómeros adicionales diferentes de i) y ii) es preferiblemente menor que 50 por ciento en moles, preferiblemente menor que 30 por ciento en moles y especialmente preferiblemente menor que 10 por ciento en moles. Más preferiblemente, aparte del i) macromonómeros de poliéter y ii) monómeros aniónicos, no hay monómeros adicionales en el copolímero CP.
- 15 Como monómeros adicionales, es posible que los copolímeros CP incluyan, por ejemplo, compuestos éster de monómeros ácidos en forma copolimerizada.
- Los ésteres pueden ser más particularmente ésteres de ácido (met)acrílico, más particularmente ésteres (met)acrílicos con grupos éster alifáticos o cicloalifáticos, especialmente grupos éster C₁-C₂₂, preferiblemente C₂-C₁₂. Los ejemplos de tales compuestos incluyen (met) acrilato de metilo, (met) acrilato de etilo, (met) acrilato de propilo, (met) acrilatos de isopropilo, (met)acrilatos de 1-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de tert-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilatos de heptilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de behenilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato 4-tert-butilciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-propilheptilo o (met)acrilato de citronelol.
- 20 Los grupos éster también pueden comprender heteroátomos, más particularmente átomos de O y/o N. Ejemplos de ésteres de este tipo incluyen (met)acrilato de hidroxietilo (HE(M)A), (met)acrilato de hidroxipropilo (HP(M)A), (met)acrilato de hidroxibutilo (HB(M)A), (met)acrilato etilidiglicol, (met)acrilato de hidroxipropilcarbamato, (met)acrilato de fenilo, (met) acrilato de bencilo, (met)acrilato2-feniletilo, (met)acrilato de 3-fenilpropilo, (met)acrilato de ureido, (met)acrilato de acetoacetoxietilo, (met)acrilato de hidroxietilpirrolidona, (met)acrilato de tert-butilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo. Los ejemplos de ésteres preferidos de ácido (met)acrílico incluyen (met) acrilato hidroxietilo, (met)acrilato hidroxipropilo y también (met)acrilato de hidroxibutilo, siendo los monómeros preferidos acrilato de hidroxietilo (HEA), acrilato de hidroxipropilo (HPA) y acrilato de hidroxibutilo (HBA).
- 30 Otros posibles monómeros también incluyen ésteres (met)acrílicos de polialquilenglicol monoalquilo. En este caso, el componente de alcohol en los ésteres(met)acrílicos de polialquilenglicol monoalquilo es un alcohol alcoxilado. Particularmente dignos de mención aquí son los alcoholes C₁-C₁₈ alcoxilados, preferiblemente metanol alcoxilado, que tienen 2 a 200 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos. La fracción de óxido de etileno en este caso es preferiblemente mayor que 80 por ciento en moles, más preferiblemente mayor que 90 por ciento en moles.
- 35 Otros ejemplos son maleato de dietilo, maleato de dibutilo, maleato de dimetilo, maleimidas N-sustituidas tales como N-metil-, N-fenil- y N-ciclohexilmaleimida, acrilamida, metacrilamida, N-metil (met)(acrilamida), N,N-dimetilo (met)acrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-isopropil (met)acrilamida, N-metilol (met)acrilamida, N-hidroxietil (met)acrilamida, N-tert-butil (met) acrilamida, N-tert-octil(met)acrilamida, N-(1-metilundecil)(met)acrilamida, N-ciclohexil(met)acrilamida, diacetoneacrilamida, dimetilaminoetil (met)acrilamida, dimetilaminopropil (met)acrilamida, N,N-dimetil-N-(met) acrilamidopropil-N-(3-sulfopropil) amonio de betaína, (met)acriloilmorfolina. De manera similar, monómeros adicionales adecuados son monómeros que contienen grupos N-vinilo, siendo ejemplos N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, derivados de N-vinilimidazol cuaternizados, por ejemplo, cloruro de 1-vinil-3-metil-imidazol o metosulfato, N-vinil-1,2,4-triazol, N-vinilcarbazol, N-vinilformamida y 2-metil-1-vinilimidazolina.
- 40 Además son adecuados los éteres vinílicos o alílicos, tales como, por ejemplo, metil vinil éter, etil vinil éter, propil vinil éter, isobutil vinil éter, tert-butil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter, vinil ciclohexil éter, vinil 4-hidroxibutil éter, decil vinil éter, dodecil vinil éter, octadecil vinil éter, hidroxibutil vinil éter, 2-(dietilamino) etil vinil éter, 2-(di-n-butilamino) etil vinil éter o metildiglicol vinil éter, y los correspondientes compuestos alílicos.
- 45 Adicionalmente, son adecuados alcoholes insaturados tales como 3-buten-1-ol, 2-buten-1-ol, alcohol alílico, isoprenol, prenil y alcohol metalílico.
- 50 Además, son adecuados los éteres de vinilo, alilo, metilo o isoprenilo alcoxilados con 2-200 moles de unidades de óxido de etileno o mezclas de unidades de óxido de etileno, unidades de óxido de propileno y unidades de óxido de butileno. La fracción de óxido de etileno en este caso es preferiblemente mayor que 80 por ciento en moles, más preferiblemente mayor que 90 por ciento en moles.
- 55

Monómeros adicionales adecuados son también compuestos de N-alilo, ejemplos de los cuales son dialilamina y cloruro de N, N-dimetil-N, N-dialilamonio.

Otros monómeros adecuados son también nitrilos α,β -monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, siendo ejemplos acrilonitrilo, metacrilonitrilo, fumaronitrilo y maleonitrilo.

- 5 Otros monómeros adecuados son adicionalmente monómeros vinilaromáticos tales como estireno, viniltolueno o α -metilestireno. Otros derivados de estireno satisfacen la fórmula general IV



- 10 en la que R^{11} y R^{21} son hidrógeno o alquilo C_{1-8} y n es 0, 1, 2 o 3. El anillo aromático puede llevar adicionalmente heteroátomos, siendo ejemplos 2 y 4-vinilpiridina. Otros monómeros adecuados son, adicionalmente, alquenos halogenados, ejemplos son cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, trifluoroetileno y tetrafluoroetileno y también acroleína y metacroleína.

Ejemplos de monómeros monoetilénicamente insaturados, particularmente preferidos, son acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y acrilato de hidroxibutilo.

- 15 Otros monómeros monoetilénicamente insaturados particularmente preferidos son alcoxilatos de monómeros etilénicamente insaturados que comprenden al menos un grupo hidroxilo. En este contexto, se prefieren los éteres de vinilo, alilo, metilo o isoprenilo alcoxilados que tienen de 2 a 200, preferiblemente de 100 a 150, unidades de óxido de alquileo, preferiblemente unidades de óxido de etileno, o mezclas de unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. La fracción de óxido de etileno en este caso es preferiblemente mayor que 80 por ciento en moles, más preferiblemente mayor que 90 por ciento en moles. Particularmente preferidos entre los vinil éteres alcoxilados son
20 alcoxilatos de hidroxibutil vinil éter y/o de hidroxietil vinil éter.

La preferencia se extiende a los ésteres (met)acrílicos de monoalquilpolialquilenglicol que tienen de 2 a 200, preferiblemente de 100 a 150, unidades de óxido de alquileo, preferiblemente unidades de óxido de etileno, o mezclas de unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. La fracción de óxido de etileno en este caso es preferiblemente mayor que 80% en moles, más preferiblemente mayor que 90% en moles.

- 25 Sin embargo, sobre la base de su modo de preparación, los copolímeros CP de la invención pueden incluir, por supuesto, pequeñas cantidades de iniciadores o agentes de transferencia de cadena.

- 30 En general, los copolímeros CP de la invención comprenden del 10 al 99% en peso de compuestos insaturados de la fórmula general (I) y/o de la fórmula (Ia) en forma copolimerizada, más particularmente 20 a 98% en peso, preferiblemente 30 a 98% en peso, especialmente preferiblemente 50 a 97% en peso, más preferiblemente 65 a 96% en peso y muy preferiblemente 70 a 96% en peso, basado en cada caso en la cantidad total de monómeros en el copolímero CP.

- 35 En una composición preferida de la invención, el acelerador de endurecimiento tiene un factor de aceleración de más de 2,5, preferiblemente más de 3,0, más particularmente más de 3,5. Para la determinación del factor de aceleración (AF), se producen una composición de prueba de la invención y una referencia. La composición de ensayo se produce agregando la composición de la invención al agua de mezclado de manera tal que el nivel de la composición de la invención, basado en los sólidos de la composición de la invención, sea del 1,5% en peso, basado en el cemento Portland, y se establece un valor de W/C de 0,5. La referencia solo contiene cemento Portland y también se ajusta con agua a un valor de W/C de 0,5 y se mezcla.

- 40 Las pastas de cemento resultantes (una mezcla de cemento Portland y agua con W/C = 0,5 como referencia; la mezcla de prueba de cemento Portland y agua con W/C = 0,5 y adicionalmente contienen la composición de la invención, basada en los sólidos de la composición de la invención, al 1,5% en peso, basado en el cemento Portland) se introdujeron por separado entre sí en un calorímetro isotérmico de calor (por ejemplo, Tam Air por TA Instruments) a 20°C.

- 45 Se midieron los flujos de calor de ambas muestras. El calor de hidratación (HoH) se calculó de acuerdo con la ecuación 1:

Ecuación 1:

$$\text{Ecuación 1: } HoH = \int_{t_{\text{inicio}}}^{t_{\text{fin}}} \text{índice de fluidez} \cdot dt,$$

Ecuación 1: en la que $t_{\text{inicio}} = 1800$ s y $t_{\text{fin}} = 21600$ s

El factor de aceleración (AF) se calculó de acuerdo con la ecuación 2:

5
$$\text{Ecuación 2: } AF = HoH_{ac}/HoH_{ref}$$

Aquí, HoH_{ac} es el calor de hidratación de la composición de ensayo que contiene el acelerador de endurecimiento de la invención, así como el cemento y el agua, y HoH_{ref} corresponde al calor de hidratación de la referencia que contiene solo agua aparte del cemento.

10 La invención se refiere además a un procedimiento para producir las composiciones de la invención, caracterizado porque se hace reaccionar una solución acuosa de una sal de calcio, en presencia de un copolímero CP, en el caso a) con una sal de silicato, en el caso b) con una sal de aluminio y opcionalmente sal de sulfato, o en el caso c) con una sal de silicato, sal de aluminio y opcionalmente sal de sulfato. Opcionalmente, después de la producción de la composición de la invención en forma acuosa hay una etapa de secado.

15 La sal de silicato en el caso a) también se usa como solución acuosa, como lo son preferiblemente la sal de sulfato y la sal de aluminio del caso b) y la sal de silicato, la sal de sulfato y la sal de aluminio del caso c). Esto produce la composición de la invención, preferiblemente una composición aceleradora. Esta es preferiblemente una suspensión acuosa que comprende el copolímero CP y el compuesto inorgánico. La etapa de secado opcional en el caso a), el caso b) o el caso c) sigue la producción de la suspensión acuosa mencionada anteriormente, y se forma preferiblemente un polvo. La etapa de secado puede constituir una operación de secado por rodillo o secado por pulverización, preferiblemente una operación de secado por pulverización.

20 La sal de calcio puede ser, por ejemplo, cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, bicarbonato de calcio, bromuro de calcio, carbonato de calcio, citrato de calcio, clorato de calcio, fluoruro de calcio, gluconato de calcio, hidróxido de calcio, 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, óxido de calcio, sulfamato de calcio, metanosulfamato de calcio, silicato de tricalcio, o silicato de dicalcio. Es posible usar dos o más de las sales antes mencionadas o, de lo contrario, solo una.

25 La sal de calcio es preferiblemente no silicato de calcio, más particularmente no silicato de calcio, silicato tricálcico o silicato dicálcico. Los silicatos de calcio silicato, silicato tricálcico o silicato dicálcico son menos preferidos debido a su baja solubilidad. Se da preferencia al citrato de calcio, nitrato de calcio, tartrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, sulfamato de calcio, metanosulfamato de calcio o sulfato de calcio, y se pueden usar una o más de las sales de calcio mencionadas anteriormente. Especialmente preferidos son nitrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio o hidróxido de calcio.

30 En el caso a) cuando se usa una sal de silicato, se forma hidrato de silicato de calcio (C-S-H), que tiene un efecto acelerador sobre el endurecimiento. La sal de silicato también se usa preferiblemente en forma de una solución acuosa. La sal de silicato es preferiblemente un silicato de metal alcalino y/o silicato de amonio, silicato tricálcico, silicato dicálcico, silicato de calcio y/o sílice. Los silicatos de calcio, silicato de calcio, silicato tricálcico o silicato dicálcico son menos preferidos debido a su baja solubilidad en agua.

35 Se prefieren los silicatos de metales alcalinos y/o silicatos de amonio, prefiriéndose especialmente el metasilicato de sodio y/o el metasilicato de potasio debido a su solubilidad en agua. Las sales de silicato preferidas son silicatos de metales alcalinos y/o silicatos de amonio con la fórmula $m \text{SiO}_2 \cdot n \text{M}_2\text{O}$, en la que M es Li, Na, K o NH_4 , preferiblemente Na y/o K, o mezclas de los mismos, m y n son molares números, y la relación m:n es de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 4. La relación m:n es preferiblemente de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 3,8, con especial preferencia de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 3,6.

40 La sal de silicato debe tomarse preferiblemente para incluir compuestos que comprenden dióxido de silicio, tales como, por ejemplo, microsílíce, sílice pirógena, sílice precipitada, escoria de alto horno y/o arena de sílice. Si se utilizan estos compuestos no tan fácilmente solubles en agua, existe la ventaja de trabajar a un pH mayor que 10, preferiblemente mayor que 11. Una fuente de calcio ventajosa es el hidróxido de calcio y/o el óxido de calcio.

45 Se prefiere aplicar energía mecánica a la mezcla de reacción, preferiblemente mediante molienda, para activar y/o acelerar la reacción de la sal de calcio con el componente típicamente de baja solubilidad en agua que contiene dióxido de silicio. La energía mecánica también es ventajosa para lograr los pequeños tamaños de partículas deseados de los hidratos de silicato de calcio. La palabra "molienda" en la presente solicitud de patente denota cualquier proceso en el que se ejercen grandes fuerzas de cizallamiento sobre la mezcla de reacción para acelerar la reacción y obtener un tamaño de partícula adecuado. La molienda se puede realizar, por ejemplo, en un molino de bolas planetario en modo de operación continua o por lotes. Una posibilidad alternativa a esto es usar un ultradispersor, preferiblemente con una

velocidad de rotación de más de 5000 rpm. Además, es posible utilizar lo que se llama un dispositivo de agitación, en el que se combinan pequeños medios de molienda, preferiblemente con un diámetro inferior a 1 mm, con la mezcla de reacción en un recipiente y se agitan. Los dispositivos agitadores de este tipo están disponibles, por ejemplo, de la compañía Fast & Fluid.

- 5 Las composiciones se producen preferiblemente en condiciones que evitan la reacción de la sal de calcio y la sal de silicato en ausencia del copolímero CP. Por lo tanto, es ventajoso incluir una parte o la totalidad de una solución de copolímero acuoso CP en la carga inicial al recipiente de reacción, y agregar soluciones acuosas de la sal de calcio y de la sal de silicato a esta carga inicial. Es posible medir en una porción de la solución de copolímero acuoso CP por separado a la carga inicial.
- 10 El copolímero CP también se puede agregar parcial o totalmente (si el copolímero CP no se introduce en la carga inicial) a la solución acuosa de sal de calcio y/o a la solución acuosa de sal de silicato.

En cada uno de los casos descritos anteriormente, la intención es que la sal de calcio y la sal de silicato sean capaces de reaccionar entre sí esencialmente solo en presencia de los copolímeros CP.

- 15 Con preferencia, la solución acuosa de una sal de calcio se puede hacer reaccionar con a) una sal de silicato en presencia de un copolímero CP para formar hidrato de silicato de calcio (C-S-H) en un primer paso en el que una solución acuosa de una sal de calcio, una solución acuosa de una sal de silicato y una solución acuosa de un copolímero CP se preparan cada una por separado y la solución acuosa del copolímero CP se incluye total o parcialmente en la carga inicial al recipiente de reacción. En la segunda etapa, la sal de calcio y los componentes de la sal de silicato reaccionan mediante la adición de cualquier solución de copolímero restante CP y de la solución de sal de calcio y la solución de sal de silicato con el tiempo.
- 20

- Con respecto al régimen del proceso en los casos de la reacción de b) sal de aluminio y opcionalmente sal de sulfato o c) sal de silicato, sal de aluminio y opcionalmente sal de sulfato con la solución acuosa de una sal de calcio en presencia de un copolímero CP, consideraciones que se aplican son similares a los descritos anteriormente para el caso a). Asimismo, es ventajoso incluir una solución acuosa de un copolímero CP como carga inicial en el recipiente de reacción y luego dosificar por separado las soluciones de los componentes inorgánicos. Aquí también es posible agregar una porción del copolímero CP a una de las soluciones de los componentes inorgánicos, o medir en una porción del copolímero por separado.
- 25

- En el caso b), cuando se usa una sal de aluminio y opcionalmente una sal de sulfato, la reacción con la solución acuosa de una sal de calcio produce fases de ettringita y/o AFm. La relación de los iones sulfato a los iones de aluminio en la mezcla de reacción es responsable de las fases que se forman. Como se explicó anteriormente, las fases de AFm se forman particularmente en ausencia de sulfato o en presencia de pequeñas cantidades de sulfato. Se producen, en particular, cuando la relación molar de sulfato a aluminio es menor que 3/2. A niveles más altos de sulfato, se forma ettringita.
- 30

- Preferiblemente en el caso b), cuando se usan las sales de sulfato y las sales de aluminio, la relación molar de sulfato a aluminio en las composiciones es de 1,2 a 1,8, especialmente de 1,3 a 1,7, más preferiblemente de 1,4 a 1,6. En estos casos, la ettringita se forma preferentemente sobre las fases AFm, lo que produce buenos efectos de aceleración.
- 35

- La sal de aluminio se selecciona preferiblemente de sulfato de aluminio, sulfato de aluminio básico, nitrato de aluminio y/o aluminatos de metales alcalinos. En el caso de sulfato de aluminio o sulfato de aluminio básico, la sal de aluminio también sirve como fuente de sulfato y se debe tener en cuenta la cantidad correspondiente de sulfato. El sulfato de aluminio básico se define preferiblemente por la fórmula general $\text{Al}(\text{OH})_a(\text{SO}_4)_b$, en la que a es $3-2b$ y b es 0,05 a 1,4, preferiblemente 0,05 a 1,0. Esto se aplica tanto al caso b) como al caso c).
- 40

- La sal de sulfato se selecciona preferiblemente de sulfato de aluminio, sulfato de aluminio básico, sulfatos de metales alcalinos y/o sulfatos de metales alcalinotérreos. En el caso del sulfato de aluminio o el sulfato de aluminio básico, nuevamente es necesario tener en cuenta la fracción de aluminio, tal como se explica anteriormente para las sales de aluminio. Si se va a usar sulfato de calcio como sulfato de metal alcalinotérreo, la fracción de calcio debe tenerse en cuenta de manera correspondiente. Esto se aplica tanto al caso b) como al caso c).
- 45

- En el caso c), cuando se utiliza una sal de silicato, una sal de aluminio y opcionalmente una sal de sulfato, la reacción con la solución acuosa de una sal de calcio produce hidrato de silicato de calcio (C-S-H) y también fases de ettringita y/o AFm. De nuevo, como se mencionó anteriormente, la relación de los iones sulfato a los iones de aluminio en la mezcla de reacción es responsable de si se forman las fases ettringita o AFm, o de lo contrario ambas. Las fases de AFm se forman particularmente en ausencia de sulfato o en presencia de pequeñas cantidades de sulfato. Se producen en particular cuando la relación molar de sulfato a aluminio es menor que aproximadamente 3/2. A niveles más altos de sulfato, la ettringita se forma preferentemente.
- 50

- En el caso c), cuando se usan las sales de silicato, sales de sulfato y sales de aluminio, la relación molar de sulfato a aluminio en las composiciones es preferiblemente de 1,2 a 1,8, especialmente de 1,3 a 1,7, más preferiblemente de 1,4 a 1,6. En estos casos, la ettringita se forma preferentemente sobre las fases AFm, lo que produce buenos efectos de aceleración.
- 55

5 La invención también se refiere al uso de las composiciones de la invención para acelerar el endurecimiento de mezclas de construcción química que comprenden cemento, escoria, preferiblemente escoria de alto horno granulada, ceniza volante, sílice molida finamente, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminosos calcinados, cementos de sulfuro de aluminio y/o cementos de aluminato de calcio, preferiblemente en mezclas químicas de construcción que comprenden predominantemente cemento como aglutinante hidráulico.

La invención se refiere a mezclas de materiales de construcción que comprenden las composiciones de la invención, y también a cemento, escoria, preferiblemente escoria de alto horno granulada, cenizas volantes, sílice finamente molida, metacaolín, puzolanas naturales, esquistos bituminosos calcinados, cementos de sulfoaluminato de calcio y/o cementos de aluminato de calcio.

10 El nivel de adición de las composiciones de la invención es preferiblemente de 0,01% en peso a 10% en peso, más preferiblemente de 0,1% en peso a 6% en peso, muy preferiblemente de 0,1% en peso a 4% en peso de los sólidos de las composiciones, basado en los aglomerantes inorgánicos, cemento, escoria, preferiblemente escoria de alto horno granulada, cenizas volantes, sílice molida finamente, metacaolín, puzolanas naturales, esquistos bituminosos calcinados, cementos de sulfoaluminato de calcio y/o cementos de aluminato de calcio. El nivel de adición de las
15 composiciones de la invención es preferiblemente de 0,01% en peso a 10% en peso, más preferiblemente de 0,1% en peso a 6% en peso, muy preferiblemente de 0,1% en peso a 4% en peso de los sólidos de las composiciones, basado en cemento.

20 El cemento se selecciona preferiblemente entre cemento Portland, cemento de alto contenido en alúmina, cemento de sulfoaluminato de calcio o mezclas de los tipos de cemento indicados. Especialmente preferido es el cemento del tipo de cemento Portland.

1. Síntesis de los copolímeros CP y ejemplos comparativos

La Tabla 1 proporciona una visión general de las composiciones de monómeros de todos los copolímeros CP de la invención y de los ejemplos comparativos, que están marcados (C). En la Tabla 2 se dan más detalles sobre los datos analíticos, tales como el peso molecular P_m y el contenido de sólidos.

25 Tabla 1: Composiciones de monómeros.

Copolímero CP o polímero comparativo	Grupo aniónico	Macromonómero poliéter de fórmula (I) ¹⁾	Macromonómero poliéter comparativo (C) ²⁾	Relación molar de monómero aniónico a Macromonómero de poliéter
CP1	FosfatoHEMA	VME-PEG 135 EO		4,5:1
CP2	Fosfato HEMA	VME-PEG 135 EO		3:1
CP3	FosfatoHEMA	VME-PEG 135 EO		2:1
CP4	Fosfato HEMA	VME-PEG 67 EO		3:1
CP5	FosfatoHEMA	VME-PEG 135 EO		4,5:1
CP6	Ácido acrílico	VME-PEG 135 EO		4,5:1
P7 (C)	FosfatoHEMA		Viniloxibutilpolietilenglicol(135 EO)	4,5:1
P8 (C)	Ácido acrílico		Viniloxibutilpolietilenglicol(135 EO)	4,5:1
P9 (C)	Ácido metaacrílico		Viniloxibutilpolietilenglicol(135 EO)	4,5:1

¹⁾ Mercaptoetanol de vinilo etoxilado con número establecido de unidades EO

²⁾ Vinil éter de hidroxibutilo etoxilado (butil polietilene glicol viniloxi) con número establecido de unidades EO

Tabla 2: Resumen de los datos analíticos

Ejemplo	Mn g/mol ¹⁾	Pm g/mol ¹⁾	PD (Pm/Mn) ¹⁾	% en peso de sólidos
1 (CP1)	19 000	25 600	1,35	33
2 (CP2)	19 900	27 600	1,39	32
3 (CP3)	50 593	91 007	1,79	33
4 (CP4)	22 100	29 000	1,24	30
5 (CP5)	17 100	21 900	1,28	31
6 (CP6)	37 500	50 000	1,33	36,7
7 P7(C)	22 500	35 200	1,57	46,8
8 P8(C)	---	---	---	37,4
9 P9(C)	---	18 300 (Mp)	---	36,3

¹⁾ Determinado por cromatografía de permeación de gel (GPC). Los polímeros se analizaron para determinar la masa molar media por cromatografía de exclusión por tamaño (combinaciones de columnas: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802,5 HQ de Shodex, Japón; eluyente: solución acuosa al 80% en volumen de HCO₂NH₄) (0,05 mol/l) y 20% en volumen de acetonitrilo; volumen de inyección 100 µl; índice de fluidez de 0,5 ml/min). La calibración para determinar la masa molar promedio se llevó a cabo utilizando estándares lineales de poli (óxido de etileno) y polietilenglicol.

Ejemplo 1 (CP1):

5 Copolímero de 84% en peso de VME-135EO y 16% en peso de fosfato de metacrilato de hidroxietilo

El aparato experimental consiste en un reactor de pared doble de 1000 ml, un termostato, un motor de agitación con agitador de paletas, una sonda de temperatura, una sonda de pH y una línea de alimentación de N₂.

10 El reactor se carga con 172,80 g de agua y 106,38 g de VME-135 EO. Luego se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se fija a T = 75° y los contenidos del reactor se calientan. A aproximadamente 60°C, se añaden 19,79 g de fosfato de metacrilato de hidroxietilo (HEMA-P) en 104,6 g de agua. Se fija un pH de alrededor de 1,0 - 1,5. A continuación, se añaden 7,05 g de NaOH al 50% para establecer un pH de aproximadamente 3. Al añadir la solución de HEMA-P, la temperatura desciende a 50°C. Los contenidos del reactor se calientan posteriormente a 60°C. En este punto, se agregaron 1,26 g de Wako VA-044 (2,2'-azobis [2-(2-imidazolin-2-il)propano] diclorhidrato) en 11,3 g de agua.

Después de un tiempo de reacción de 3 horas, los contenidos del reactor se enfrían a 25°C.

Ejemplo 2 (CP2):

15 Copolímero de 89% en peso de VME-135EO y 11% en peso de fosfato de metacrilato de hidroxietilo

El aparato utilizado fue el mismo que en el Ejemplo 1.

20 El reactor se carga con 328,3 g de agua y 202,12 g de VME-135 EO. Luego se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se fija a T = 75°C y los contenidos del reactor se calientan. A aproximadamente 60°C, se añaden 25,06 g de fosfato de metacrilato de hidroxietilo (HEMA-P) en 132,5 g de agua. Se fija un pH de alrededor de 1,0 - 1,5. A continuación, se agregan 8,90 g de NaOH al 50% para establecer un pH de aproximadamente 3. Al añadir la solución de HEMA-P, la temperatura desciende a 50°C. Los contenidos del reactor se calientan posteriormente a 60°C. En este punto, se agregaron 2,27 g de Wako VA-044 (2,2'-azobis [2-(2-imidazolin-2-il)propano] diclorhidrato) en 21,6 g de agua.

Después de un tiempo de reacción de 3 horas, los contenidos del reactor se enfrían a 25°C.

Ejemplo 3 (CP3):

Copolímero de 92% en peso de VME-135EO y 8% en peso de fosfato de metacrilato de hidroxietilo

El aparato utilizado fue el mismo que en el Ejemplo 1.

5 El reactor se carga con 328,3 g de agua y 202,12 g de VME-135 EO. Luego se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se fija a T = 75°C y los contenidos del reactor se calientan. A aproximadamente 60°C, se añaden 16,71 g de fosfato de metacrilato de hidroxietilo (HEMA-P) en 88,31 g de agua. Se fija un pH de alrededor de 1,0 - 1,5. A continuación, se añaden 5,78 g de NaOH al 50% para establecer un pH de aproximadamente 3. Al añadir la solución de HEMA-P, la temperatura desciende a 50°C. Los contenidos del reactor se calientan posteriormente a 60°C. En este punto, se agregaron 2,19 g de Wako VA-044 (2,2'-azobis [2-(2-imidazolin-2-il)propano] diclorhidrato) en 21,6 g de agua.

Después de un tiempo de reacción de 3 horas, los contenidos del reactor se enfrían a 25°C.

10 **Ejemplo 4 (CP4):**

Copolímero de 80% en peso de VME-67 EO y 20% en peso de fosfato de metacrilato de hidroxietilo.

El aparato utilizado fue el mismo que en el Ejemplo 1.

El reactor se carga con 172,80 g de agua y 106,38 g de vinilo etoxilado de mercaptoetanol 3000 (VME-PEG 3000). Luego se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno.

15 El termostato se fija a T = 75°C y los contenidos del reactor se calientan. A aproximadamente 60°C, se añaden 25,94 g de fosfato de metacrilato de hidroxietilo (HEMA-P) en forma al 100% en 137,12 g de agua. Se fija un pH de alrededor de 1,0 - 1,5. A continuación, se agregan 9,02 g de NaOH al 50% para establecer un pH de aproximadamente 3. Al añadir la solución de HEMA-P, la temperatura desciende a 50°C. Los contenidos del reactor se calientan posteriormente a 60°C.
20 En este punto, se agregaron 1,32 g de Wako VA-044 (2,2'-azobis [2-(2-imidazolin-2-il)propano] diclorhidrato) en 13,2 g de agua.

Después de un tiempo de reacción de 3 horas, los contenidos del reactor se enfrían a 25°C.

El producto resultante, ligeramente turbio, de color amarillento tiene un pH de alrededor de 2,5 y un contenido de sólidos de 30%. La masa molar media del polímero (P_m) es de 29 000 g/mol. La polidispersidad es de 1,24.

Ejemplo 5 (CP5):

25 Copolímero de 84% en peso de VME-135EO y 16% en peso de fosfato de metacrilato de hidroxipropilo

El aparato utilizado fue el mismo que en el Ejemplo 1.

30 El reactor se carga con 328,3 g de agua y 202,12 g de VME-135 EO. Luego se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se fija a T = 75°C y los contenidos del reactor se calientan. A aproximadamente 60°C, se añaden 33,81 g de fosfato de metacrilato de hidroxipropilo (HPMA-P) en 198,7 g de agua. Se fija un pH de alrededor de 1,0 - 1,5. A continuación, se agregan 11,5 g de NaOH al 50% para establecer un pH de aproximadamente 3. Al agregar la solución HPMA-P, la temperatura desciende a 50°C. Los contenidos del reactor se calientan posteriormente a 60°C. En este punto, se agregaron 2,4 g de Wako VA-044 (2,2'-azobis [2-(2-imidazolin-2-il)propano] dihidrocloruro) en 21,6 g de agua.

Después de un tiempo de reacción de 3 horas, los contenidos del reactor se enfrían a 25°C.

Ejemplo 6 (CP6):

35 El aparato experimental consta de un reactor de doble pared de 1000 ml, un termostato, un motor de agitación con agitador de paletas, un sensor de temperatura, una sonda de pH y una línea de alimentación N₂.

El reactor se carga con 172,80 g de agua y 106,38 g de VME-135 EO. Luego se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se fija a T = 40°C y los contenidos del reactor se calientan.

Preparación de una solución 1 que consiste en 5,78 g de ácido acrílico en forma de 99,5% y 30,36 g de agua.

40 Preparación de una solución 2 que consiste en 1,12 g de Wako VA-044 (2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] diclorhidrato) en 10,09 g de agua.

A aproximadamente 30°C, se añaden 1,8 ml de solución 1 y 0,06 g de ácido 3-mercaptopropiónico en forma de 99%. Se fija un pH de alrededor de 4,0.

Se agrega 0,57 g de ácido 3-mercaptopropiónico a la solución restante 1.

45 Adición de 0,6 ml de solución 2.

El termostato se fija a T = 78°C, y los contenidos del reactor se calientan a aproximadamente 60°C.

A aproximadamente 60°C y a un pH de aproximadamente 4,0, se inicia la adición de la solución restante 1, durante 180 minutos a una velocidad de 11,5 ml/h, y de la solución 2 restante, durante 240 minutos a una temperatura ambiente. Velocidad de 2,7 ml/h.

- 5 10 Minutos después del inicio de las soluciones (T interna alrededor de 65°C), el termostato se fija a 70°C. A esto le siguen 120 minutos más de reacción subsiguiente, después de lo cual los contenidos del reactor se enfrían a 25°C. El pH de aproximadamente 3,0 se lleva a aproximadamente 8,4 utilizando 6,66 g de NaOH en forma de 50%.

El producto resultante, ligeramente turbio, de color amarillento tiene un pH de aproximadamente 8,4 y un contenido de sólidos del 37%. La masa molar media del polímero (Pm) es de 50 000 g/mol. La polidispersidad es 1,33.

Ejemplo comparativo 7 (P7(C)):

- 10 El aparato experimental consiste en un reactor de pared doble de 1000 ml, un termostato, un motor de agitación con agitador de paletas, una sonda de temperatura, una sonda de pH y una línea de alimentación de N₂.

El reactor se carga con 170,0 g de agua y 202,12 g de HBVE etoxilado (VOBPEG 6000). Luego se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se fija a T = 40°C y los contenidos del reactor se calientan.

- 15 A aproximadamente 35°C, se añaden 37,59 g de fosfato de metacrilato de hidroxietilo (HEMA-P) en forma al 100% en 87,72 g de agua. Se fija un pH de alrededor de 1,5. A continuación, se añaden 10,20 g de NaOH al 50% para establecer un pH de aproximadamente 3. El termostato se fija a T = 75°C y los contenidos del reactor se calientan más. A aproximadamente 65°C, se añaden 2,40 g de Wako VA-044 (2,2'-azobis [2-(2-imidazolin-2-il)propano] diclorhidrato) en 21,6 g de agua.

Después de 15 minutos, el termostato se fija a T = 70°C.

- 20 Después de un tiempo de reacción de 3 horas, los contenidos del reactor se enfrían a 20°C. Los contenidos del reactor se ajustan a un pH de aproximadamente 8,1 utilizando 20,16 g de NaOH en forma de 50%.

El producto resultante de color marrón, ligeramente turbio tiene un contenido de sólidos del 47%. Forma dos fases. La masa molar media del polímero (Pm) es de 35 200 g/mol. La polidispersidad es 1,57.

Ejemplo comparativo 8 (P8(C)):

- 25 Copolímero de 94,9% en peso VOB-135EO y 5,1% en peso de ácido acrílico 100%

El aparato experimental consta de un reactor de pared doble de 1000 ml, un termostato, un motor de agitación con agitador de paletas, un sensor de temperatura, una sonda de pH y una línea de alimentación de N₂. El reactor se carga con 172,80 g de agua y 106,38 g de VOB-135 EO (VOBPEG). Luego se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se fija a T = 40°C y los contenidos del reactor se calientan.

- 30 Preparación de una solución 1 que consiste en 5,78 g de ácido acrílico en forma de 99,5% y 30,36 g de agua.

Preparación de una solución 2 que consiste en 1,12 g de Wako VA-044 (2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] diclorhidrato) en 10,09 g de agua.

A aproximadamente 35°C, se añaden 1,8 ml de solución 1 y 0,06 g de ácido 3-mercaptopropiónico en forma de 99%. Se fija un pH de alrededor de 5,0.

- 35 Se agrega 0,57 g de ácido 3-mercaptopropiónico a la solución restante 1.

Adición de 0,6 ml de solución 2.

El termostato se fija a T = 78°C, y los contenidos del reactor se calientan a aproximadamente 60°C.

A aproximadamente 60°C y a un pH de aproximadamente 4,0, se inicia la adición de la solución restante 1, durante 180 minutos a una velocidad de 11,5 ml/h, y de la solución restante 2, durante 240 minutos a una velocidad de 2,7 ml/h.

- 40 10 minutos después del inicio de las soluciones (T interna alrededor de 63°C), el termostato se fija a 70°C. A esto le siguen 120 minutos más de reacción subsiguiente, después de lo cual los contenidos del reactor se enfrían a 25°C. El pH de aproximadamente 3,0 se lleva a aproximadamente 8,2 utilizando 6,19 g de NaOH en forma de 50%.

El producto resultante, ligeramente turbio, de color amarillento tiene un pH de aproximadamente 8,2 y un contenido de sólidos del 37%.

- 45 **Ejemplo comparativo 9 (P9(C)):**

Copolímero de 93,9% en peso VME-135EO y 6,1% en peso de ácido metacrílico al 100%

El aparato experimental consta de un reactor de doble pared de 1000 ml, un termostato, un motor de agitación con agitador de paletas, un sensor de temperatura, una sonda de pH y una línea de alimentación de N₂. El reactor se carga con 172,80 g de agua y 106,38 g de VOB-(135) EO (VOBPEG). Luego se introduce N₂ y se desplaza el oxígeno. El termostato se fija a T = 70°C y los contenidos del reactor se calientan.

- 5 Preparación de una solución 1 que consiste en 6,94 g de ácido metacrílico en forma de 99% y 36,23 g de agua.

Preparación de una solución 2 que consiste en 1,13 g de Wako VA-044 (2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] diclorhidrato) en 10,19 g de agua.

A aproximadamente 40°C, se añaden 2,1 ml de solución 1 y 0,06 g de ácido 3-mercaptopropiónico en forma de 99%. Se fija un pH de aproximadamente 4,2.

- 10 Se agrega 0,57 g de ácido 3-mercaptopropiónico a la solución 1 restante.

A aproximadamente 60°C, tiene lugar la adición de 0,6 ml de solución 2.

A aproximadamente 65°C y a un pH de aproximadamente 4,2, se inicia la adición de la solución restante 1, durante 180 minutos a una velocidad de 13,7 ml/h, y de la solución restante 2, durante 240 minutos a una velocidad de 2,7 ml/h.

- 15 A esto le siguen 120 minutos más de reacción subsiguiente, después de lo cual los contenidos del reactor se enfrían a 25°C. El pH de aproximadamente 3,5 se lleva a aproximadamente 8,2 utilizando 6,55 g de NaOH en forma de 50%.

El producto resultante, ligeramente turbio, de color amarillento tiene un pH de aproximadamente 8,2 y un contenido de sólidos de 36%.

2. Ejemplos de síntesis para la producción de los aceleradores de endurecimiento.

- 20 Consulte la tabla 3 para conocer los detalles de la producción de los aceleradores de endurecimiento además de las siguientes explicaciones.

Hidrato de silicato de calcio (Ac. 1 a Ac. 9(C))

Para la producción de aceleradores de endurecimiento que comprenden hidrato de silicato de calcio (C-S-H), primero se prepararon las siguientes soluciones para la adición medida y la carga inicial en el reactor:

Solución de dosificación A: solución acuosa de una sal de calcio

- 25 163,55 g de solución de nitrato de calcio al 51%.

Solución de dosificación B: solución acuosa de sal de silicato.

95,84 g de pentahidrato de silicato de sodio en forma de polvo (Na₂SiO₃ x 5 H₂O) se agitaron en 100,27 g de agua a 50°C hasta que se completó la disolución.

Solución de dosificación C: copolímero CP, o polímero comparativo

- 30 39,24 g, calculados como 100% de sólidos de polímero (Tabla 1), del polímero correspondiente se disolvieron en 111,69 g de agua.

Carga inicial en el recipiente del reactor (copolímero CP, o polímero comparativo):

46,25 g, calculados como 100% de sólidos, del polímero respectivo (Tabla 1) se disolvieron en 586,48 g de agua y se transfirieron al reactor como carga inicial.

- 35 La síntesis se llevó a cabo en un reactor de pared doble equipado con un agitador de cuchilla inclinada a una temperatura de reacción de 20°C. Con agitación (300 rpm), las soluciones de dosificación A (163,55 g/h), B (196,11 g/h) y C (150,93 g/h), que se habían acondicionado a 20°C en cada caso, se dosificaron en el reactor. Las respectivas velocidades de dosificación se indican entre paréntesis.

Después de la adición de todas las soluciones de dosificación, se continuó la agitación durante 5 minutos.

- 40 El contenido de sólidos de las suspensiones de acelerador se determinó secando 3 g +/- 0,1 g en un plato de porcelana en un horno a 60°C durante 24 horas. El contenido de sólidos se muestra en la Tabla 3, junto con los resultados de la prueba (calorimetría y concentraciones).

Mezcla de hidrato de silicato de calcio y ettringita (Ac. 11 y Ac. 13(C))

- 45 Para la producción de aceleradores de endurecimiento que comprenden una mezcla de hidrato de silicato de calcio y ettringita, primero se prepararon las siguientes soluciones para la adición medida y la carga inicial en el reactor:

Solución de dosificación A: solución acuosa de una sal de calcio

Los 30,56 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se hacen reaccionar con 76,88 g de ácido sulfámico en presencia de 250,00 g de agua.

Solución de dosificación B: solución acuosa de sal de silicato.

5 Se agitaron 71,87 g de silicato de sodio pentahidratado en forma de polvo ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 5 \text{H}_2\text{O}$) en 250,00 g de agua a 50°C hasta que se completó la disolución.

Carga inicial en el recipiente del reactor: copolímero CP o polímero comparativo y sulfato de aluminio 35,00 g, calculados como 100% de sólidos de polímero (Tabla 1), del polímero correspondiente se disolvieron en 496,38 g de agua y 7,43 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$.

10 La síntesis se llevó a cabo en un reactor de doble pared equipado con un agitador de cuchillas inclinadas a una temperatura de reacción de 20°C que se combinó con una configuración de rotor-estator (IKA T25 Ultra Turrax). Las soluciones de dosificación A (1072,29 g/h), B (965,71 g/h), que se habían acondicionado a 20°C en cada caso, se dosificaron directamente en la celda de mezcla del rotor-estator mezclador (volumen de la celda de mezcla = 20cm^3). Las respectivas velocidades de dosificación se indican entre paréntesis. El dispositivo de mezcla rotor-estator se conectó al reactor de doble pared a través de un circuito de circulación. El agitador del reactor funcionó a una velocidad de 150 rpm, el rotor-estator a una velocidad de 8000 rpm y el rendimiento en masa del ciclo de circulación se ajustó a 6,5 kg/h.

Mezcla de hidrato de silicato de calcio e hidrato de aluminato de calcio (Ac. 12 y Ac. 14 (C))

20 Para la producción de aceleradores de endurecimiento que comprenden una mezcla de hidrato de silicato de calcio e hidrato de aluminato de calcio, primero se prepararon las siguientes soluciones para la adición medida y la carga inicial en el reactor:

Solución de dosificación A: solución acuosa de una sal de calcio

33,11 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se hacen reaccionar con 63,88 g de ácido sulfámico en presencia de 250,00 g de agua.

Solución de dosificación B: solución acuosa de sal de silicato.

25 Se agitaron 71,87 g de silicato de sodio pentahidratado en forma de polvo ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 5 \text{H}_2\text{O}$) en 250,00 g de agua a 50°C hasta que se completó la disolución.

Carga inicial al recipiente del reactor: copolímero CP o polímero comparativo y aluminato de sodio

35,00 g, calculados como 100% de sólidos de polímero (Tabla 1), del polímero correspondiente se disolvieron en 500,00 g de agua y 4,10 g de NaAlO_2 .

30 La síntesis se llevó a cabo en un reactor de doble pared equipado con un agitador de cuchillas inclinadas a una temperatura de reacción de 20°C que se combinó con una configuración de rotor-estator (IKA T25 Ultra Turrax). Las soluciones de dosificación A (1040,97 g/h), B (965,71 g/h), que se habían acondicionado a 20°C en cada caso, se dosificaron directamente en la celda de mezcla del rotor-estator mezclador (volumen de la celda de mezcla = 20cm^3). Las respectivas velocidades de dosificación se indican entre paréntesis. El dispositivo de mezcla rotor-estator se conectó al reactor de doble pared a través de un circuito de circulación. El agitador del reactor funcionó a una velocidad de 150 rpm, el rotor-estator a una velocidad de 8000 rpm y el rendimiento en masa del ciclo de circulación se ajustó a 6,5 kg/h.

3. Resultados de las pruebas de los aceleradores de endurecimiento.

3.1 Calorimetría de flujo de calor.

40 Se sabe por la literatura que el desarrollo de la resistencia del cemento Portland se basa en particular en la reacción de hidratación de las fases de silicato anhídrido (C_2S y C_3S) (H.F.W. Taylor, The Cement Chemistry, 2ª edición, 1997). Los procesos de hidratación en fases de Clinker se pueden seguir utilizando calorimetría de flujo de calor isotérmica, como se muestra en la Figura 1.

45 El potencial de aceleración de las suspensiones producidas en presencia de los copolímeros de la invención y de los polímeros comparativos, por lo tanto, puede evaluarse utilizando calorimetría de flujo de calor isotérmica. La técnica de medición y evaluación se explica más detalladamente a continuación. La serie experimental abarca la medición del calor de hidratación de un cemento en ausencia de un aditivo y en presencia de uno de los aceleradores enumerados en la Tabla 3. El nivel de adición de los aceleradores fue de 1,5% en peso de sólidos, según la masa de cemento, en cada caso. La relación de agua a cemento (a/c) fue siempre de 0,5. El aporte de agua de las suspensiones se tuvieron en cuenta y se restaron del agua añadida. Para las muestras Ac. 1 a Ac. 10 (C) Bernburg 42,5 R y para las muestras Ac. 11 a Ac. 14 (C) Milke 52,5 R se utilizaron como cementos.

Se observa que en la tabla 3 los valores para el calor de hidratación entre los dos tipos diferentes de cemento no son directamente comparables, como lo muestran los diferentes valores de calor de hidratación para las muestras de cemento y agua (blanco sin aditivo) (13,20 (J/G) para el cemento de Bernburg y 30,5 (J/G) para el cemento de Milke). Sin embargo, para todas las muestras en la tabla 3, los factores de aceleración son comparables, ya que los factores de aceleración se calibran utilizando las muestras en blanco como referencia. De esta manera se elimina la influencia de los cementos que hidratan de manera diferente y rápida.

La Figura 1 ilustra el flujo de calor (tasa de transferencia de calor total) a lo largo del tiempo a modo de ejemplo para el caso del cemento puro, como referencia, y también para los casos de mezcla de suspensiones Ac. 1 y Ac. 7 (C). A partir de la integral del flujo de calor entre 0,5 y 6, se obtiene el calor de hidratación (consulte la ecuación 1), que se correlaciona con el desarrollo de la fuerza dentro de esta etapa de tiempo.

El rendimiento de la aceleración de los aceleradores de endurecimiento se cuantifica mediante la ecuación 2:

$$\text{Ecuación 2: } AF = \frac{HoH_{ac}}{HoH_{ref}}$$

Aquí, HoH_{ac} corresponde al calor de hidratación de la composición de prueba, que incluye el acelerador de endurecimiento de la invención, así como el cemento y el agua, y HoH_{ref} corresponde al calor de hidratación de la referencia, que contiene solo agua aparte del cemento. Los factores de aceleración obtenidos de esta manera se enumeran en la Tabla 3.

3.2 Resistencia a la compresión (mortero).

Las muestras fueron producidas de acuerdo con la norma EN 196-1.

Los materiales utilizados fueron los siguientes:

- 20 225 g de agua
- 450 g de cemento
- 1350 g de arena estándar

En analogía con los experimentos de calorimetría, el potencial de aceleración se probó agregando 1,5% en peso de sólidos de cada uno de los aceleradores Ac. 1 a Ac. 10(C) al cemento Bernburg 42,5 R. De la forma habitual, la cantidad de agua en las respectivas suspensiones Ac. 1 a Ac. 9 (C) fue tenido en cuenta. Las resistencias a la compresión se midieron después de 6 horas y después de 24 horas.

Tabla 3: Detalles de los aceleradores de endurecimiento y resultados de las pruebas de Construction Research & Technology GmbH

Acelerador de muestra ¹⁾	Tipo de acelerador	Polimero	Contenido de Sólidos [%]	Calor de hidratación [J/g de cemento]	Fuerza de Compresión después de 6 h[MPa]	Fuerza de Compresión después de 24 h[MPa]	Factor de Aceleración (AF)
Cemento Bernburg 42,5 R (referencia)	-	-	-	13,20	No medible	14,86	1,00
Ac. 1	Suspensión C-S-H	CP1	20,30	60,97	2,90	24,33	4,62
Ac. 2	Suspensión C-S-H	CP2	20,39	52,81	2,49	24,09	4,00
Ac. 3	Suspensión C-S-H	CP3	20,29	52,31	2,09	23,67	3,96
Ac. 4	Suspensión C-S-H	CP4	20,84	33,76	-	-	2,56
Ac. 5	Suspensión C-S-H	CP5	20,43	44,42	0,82	19,19	3,37
Ac. 6	Suspensión C-S-H	CP6	20,84	34,63			2,62
Ac. 7 (C)	Suspensión C-S-H	P7(C)	20,60	28,56			2,16
Ac. 8 (C)	Suspensión C-S-H	P8(C)	20,37	27,87			2,11
Ac. 9 (C)	Suspensión C-S-H	P9(C)	20,51	31,15			2,36
Ac. 10 (C)	Formiato de calcio	-	100	23,07	No medible	15,57	1,75
Cemento Milke 52,5 R (referencia)	-	-	-	30,50			1,00
Ac. 11	C-S-H + ettringita suspensión	CP1	14,81	88,28			2,89
Ac. 12	C-S-H + C-A-H suspensión	CP1	14,66	106,21			3,48
Ac. 13 (C)	C-S-H + ettringita suspensión	P7(C)	14,15	58,55			1,92
Ac. 14 (C)	C-S-H + C-A-H suspensión	P7(C)	14,27	52,80			1,73

Los resultados encontrados en los experimentos de calorimetría muestran el calor de hidratación del cemento. Este calor de hidratación se correlaciona bien con el desarrollo de la resistencia del cemento. En la tabla 3 se utilizaron dos tipos diferentes de cemento.

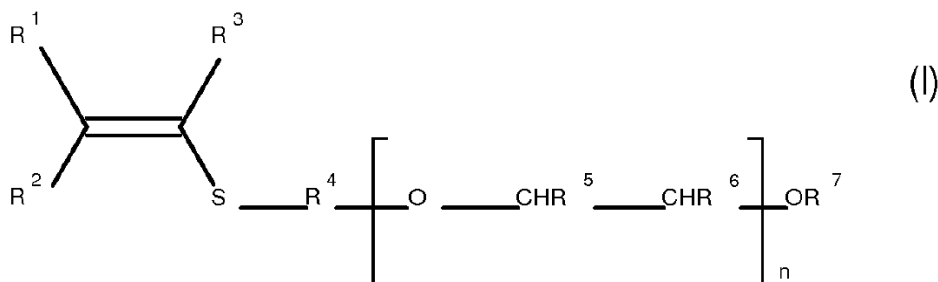
5 Los resultados en la Tabla 3 para el cemento de Bernburg muestran que los aceleradores de endurecimiento de la invención de Ac. 1 a Ac. 6 que se basan en el hidrato de silicato de calcio exhibe una aceleración muy efectiva del endurecimiento, en relación con los ejemplos comparativos con macromonómeros de poliéter que no se ajustan a la fórmula general (I) (Ac. 7(C), (Ac. 8(C) y (Ac. 9(C)) e igualmente en relación con el formiato de calcio (Ac. 10(C)). Muy eficaces en particular son los copolímeros CP1 a CP3, con monómeros aniónicos que contienen fosfato y cadenas laterales relativamente largas. El acrilato como monómero aniónico carboxílico es menos ventajoso en relación con los 10 monómeros que contienen fosfato. Los ejemplos comparativos con copolímeros sin grupos tio (P7(C) en Ac. 7(C), P8(C) en Ac. 8(C) y P9(C) en Ac. 9(C) son significativamente menos buenos en comparación con los ejemplos de acuerdo con la invención.

15 En la tabla 3 Ac. 11 y Ac. 12 así como los ejemplos comparativos Ac. 13(C) y Ac. 14(C) fueron probados con cemento Milke. Ac. 11, basándose en el hidrato de silicato de calcio y la ettringita, así como en el Ac. 12, basado en el hidrato de silicato de calcio y el hidrato de aluminato de calcio (C-A-H es una fase AFm) muestra también un rendimiento de aceleración muy bueno en contraste con los ejemplos de referencia Ac. 13(C) y Ac. 14(C), que se produjeron en presencia de un copolímero no tio no de acuerdo con esta invención (P7(C)).

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende

5 compuestos inorgánicos seleccionados de hidrato de silicato de calcio (C-S-H), ettringita o fases de AFm, en los que es posible que uno o más de los compuestos inorgánicos indicados estén presentes y las fases de AFm se definen por la fórmula general $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6] \cdot X \cdot H_2O$, en la que X es una unidad de fórmula de un anión de carga simple o la mitad de una unidad de fórmula de un anión de carga doble; X es preferiblemente hidróxido, $\frac{1}{2}$ sulfato o $\frac{1}{2}$ carbonato, y también es posible que dos o más especies de los aniones estén presentes conjuntamente, y el parámetro y es ≤ 6 y un copolímero CP que comprende i) al menos un macromonómero de poliéter del fórmula general (I) en forma copolimerizada



10 en la que

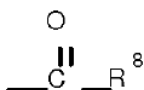
R^1 , R^2 y R^3 independientemente entre sí son idénticos o diferentes y son H o CH_3 ,

R^4 es alquileo C_1 - C_{30} lineal o ramificado,

15 R^5 y R^6 independientemente entre sí son idénticos o diferentes y son H, alquilo C_1 - C_{20} , cicloalquilo C_3 - C_{15} , arilo, - CH_2 -O-alquilo C_1 - C_{20} , CH_2 -O- C_2 - C_{20} alquenoilo, y

R^5 y R^6 también pueden formar juntos un alquileo C_3 - C_6 ,

R^7 independientemente en cada caso es idéntico o diferente y es H, alquilo C_1 - C_4 o



R^8 es alquilo C_1 - C_{22} o alquenoilo C_2 - C_{22} , y

20 n independientemente cada vez que aparece es idéntico o diferente y es un número entero de 2 a 200,

y

ii) al menos un monómero aniónico en forma copolimerizada,

la relación en peso de copolímero CP a calcio en la composición es de 1/20 a 20/1.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, la relación molar de calcio a silicio en la composición es de 0,1 a 40.

25 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, la relación molar de aluminio a calcio en la composición es de 0 a 1 y la relación molar de sulfato a calcio en la composición es de 0 a 1.

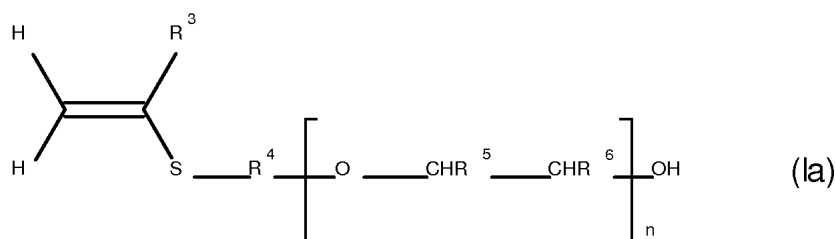
4. Composición de acuerdo con la reivindicación 3, la relación molar de sulfato a calcio en la composición es de 0 a 0,25.

30 5. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, no habiendo silicio ni hidrato de silicato de calcio (C-S-H), y la relación molar de aluminio a calcio en la composición es de 0,01 a 2.

6. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, la composición es una suspensión que contiene agua y que contiene 0,05 a 5 moles de calcio por kg de la suspensión.

7. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, la composición es un polvo y que comprende 0,25 a 8 moles de calcio por kg del polvo.

35 8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, el macromonómero de poliéter conforme a la fórmula general (Ia)



y

R³ es H o metilo, preferiblemente H,

R⁴ es un grupo alquileo C₂-C₁₀ lineal o ramificado, preferiblemente un grupo alquileo C₂,

5 R⁵ y R⁶ independientemente uno del otro son idénticos o diferentes y son H, metilo o etilo, preferiblemente H, y n independientemente, en cada ocurrencia, es idéntico o diferente y es un número entero de 20 a 200.

9. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, n en las fórmulas (I) o (Ia) es un número entero de 60 a 150, preferiblemente de 100 a 150.

10. Composiciones de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, el monómero aniónico comprende al menos un grupo carboxilato, fosfato, fosfonato o sulfonato, y es posible que haya uno o más de los grupos mencionados anteriormente.

11. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, el monómero aniónico que comprende al menos un grupo carboxilato o un grupo fosfato.

12. Composición de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, el monómero aniónico comprende al menos un grupo carboxilato y se selecciona del grupo que consiste en acrilato, metacrilato, crotonato, maleato, fumarato, itaconato, mesaconato, citraconato o metilenemalonato, es posible que haya una pluralidad de los monómeros mencionados anteriormente en el copolímero.

13. Composición de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, el monómero aniónico comprende al menos un grupo fosfato y se selecciona del grupo que consiste en sales de éster fosfórico de ácido hidroxietil (met)acrílico (fosfato de HE(M)A), sales de éster fosfórico de ácido hidroxipropil (met)acrílico (fosfato de HP(M)A) o sales del éster fosfórico del ácido (met)acrílico de hidroxibutilo (fosfato de HB(M)A), siendo posible en cada caso que haya una pluralidad de los monómeros mencionados anteriormente en el copolímero.

14. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, la relación molar de los macromonómeros de poliéter de fórmula general (I) o de fórmula general (Ia) a los monómeros aniónicos es de 1/1 a 1/10, preferiblemente 1/2 a 1/7, más preferiblemente 1/4 a 1/6.

15. Procedimiento de producción de las composiciones de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** se hace reaccionar una solución acuosa de una sal de calcio en presencia de un copolímero CP en el caso a) con una sal de silicato, en el caso b) con un sal de aluminio y opcionalmente sal de sulfato, o en el caso c) con una sal de silicato, sal de aluminio y opcionalmente sal de sulfato, seguido opcionalmente por una etapa de secado.

16. Uso de las composiciones de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 para acelerar el endurecimiento de mezclas químicas de construcción que comprenden cemento, escoria, preferiblemente escoria de alto horno granulada, cenizas volantes, sílice finamente molida, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminosos calcinados, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cementos de aluminato de calcio, preferiblemente en mezclas químicas de construcción que comprenden predominantemente cemento como aglomerante hidráulico.

17. Mezclas de materiales de construcción que comprenden composiciones de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, y también cemento, escoria, preferiblemente escoria de alto horno granulada, cenizas volantes, sílice finamente molida, metacaolín, puzolanas naturales, esquistos bituminosos calcinados, cementos de sulfoaluminato de calcio y/o cementos de aluminato de calcio.

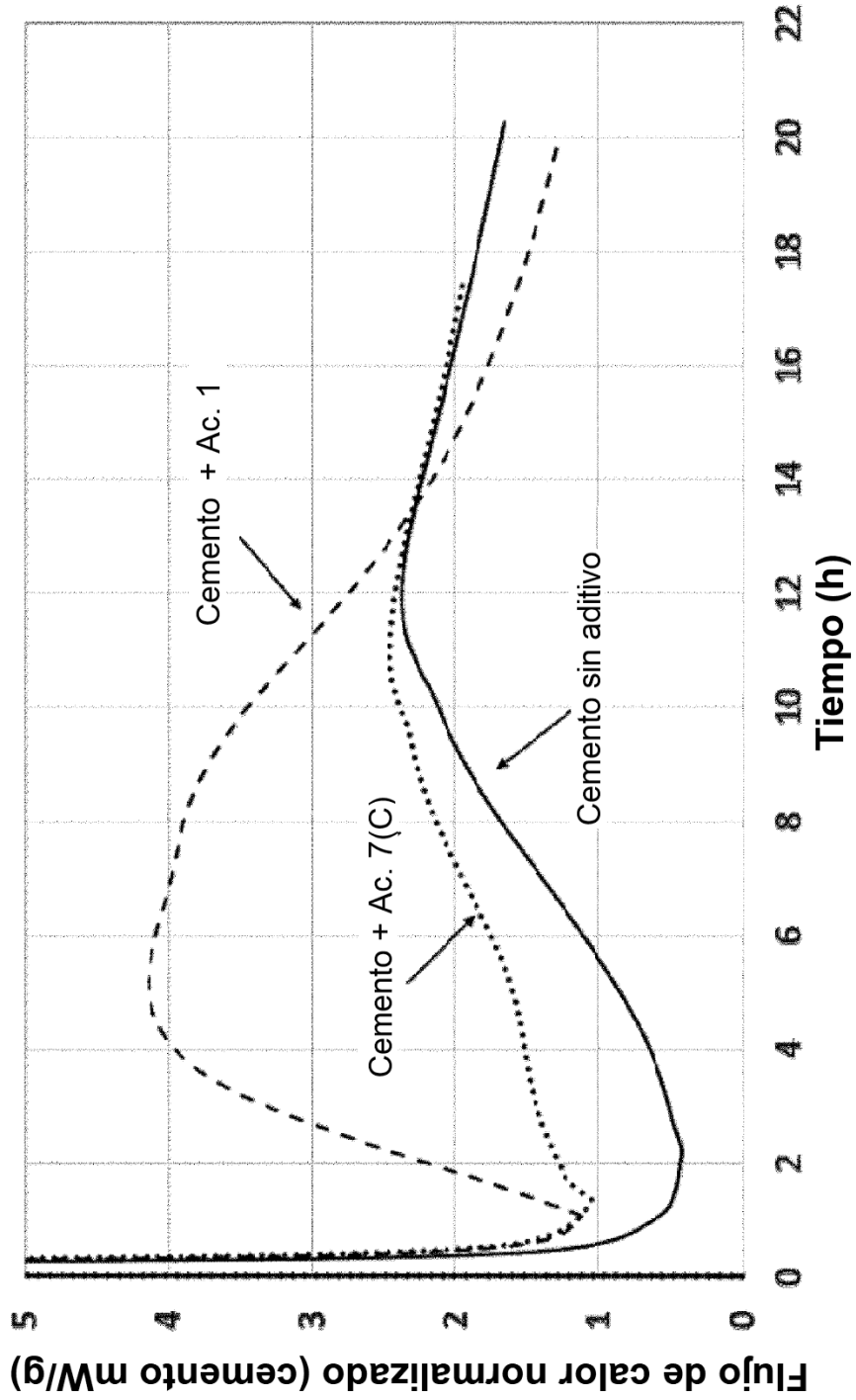


Figura 1: Curvas de flujo de calor de cemento preparado al mezclar con agua sin aditivo (línea negra continua) y también en la presencia de Ac. 1 de la invención (líneas intermitentes) y como Ac 7(C) comparativo (línea de puntos).