

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 882**

51 Int. Cl.:

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 103/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2009 PCT/EP2009/061334**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.03.2010 WO10026155**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2009 E 09782505 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2321235**

54 Título: **Uso de una composición acelerante de endurecimiento que contiene un plastificante**

30 Prioridad:

02.09.2008 EP 08163468

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

13.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 730 882 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

Uso de una composición acelerante de endurecimiento que contiene un plastificante

La presente invención se refiere al uso de una composición que contiene plastificante, como acelerante de endurecimiento para mezclas de material de construcción.

5 Se sabe que frecuentemente se añaden mezclas en la forma de dispersantes, a pastas acuosas líquidas de sustancias orgánicas o inorgánicas pulverulentas, tales como arcillas, polvos de silicato, tizas, negros de carbón, rocas en polvo y aglutinantes hidráulicos, para mejorar su facilidad de trabajo, es decir de amasamiento, esparcimiento, capacidad para atomización, capacidad para bombeo o fluidez. Tales mezclas son capaces de romper los aglomerados sólidos, dispersando las partículas formadas y mejorando de esta forma la fluidez. Este efecto es utilizado también de una manera focalizada en particular en la preparación de mezclas de material de construcción que contienen aglutinantes hidráulicos, tales como cemento, cal, yeso, hemihidrato de sulfato de calcio (basanita), sulfato de calcio anhidro (anhidrita), o aglutinantes hidráulicos latentes, tales como ceniza volante, escoria de alto horno o puzolanos.

15 Con objeto de convertir estas mezclas de material para construcción a base de dichos aglutinantes, en una forma lista para el uso, que pueda ser trabajada, como regla se requiere sustancialmente más agua de mezcla de la que sería necesaria para el subsiguiente proceso de hidratación y endurecimiento. La proporción de cavidades que se forman en el cuerpo del hormigón, por el exceso de agua que se evapora a continuación, conduce a resistencias y durabilidades mecánicas significativamente más pobres.

20 Con objeto de reducir este exceso de proporción de agua a una consistencia de procesamiento predeterminada y/o para mejorar la facilidad para ser trabajado a una predeterminada relación agua/aglutinante, se usan mezclas que son denominadas generalmente como composiciones que reducen el agua o plastificantes. En particular, en la práctica como tales composiciones se usan copolímeros que son preparados mediante copolimerización por radicales libres de monómeros de ácido con macromonómeros de poliéter.

25 Además, los ingredientes de mezclas de material para construcción que comprenden aglutinantes hidráulicos contienen también típicamente acelerantes de endurecimiento, que reducen el tiempo de pérdida de plasticidad del aglutinante hidráulico. De acuerdo con el documento WO 02/070425, como tal acelerante de endurecimiento puede usarse hidrato de silicato de calcio en particular presente en forma dispersa (dispersa finamente o de modo particular finamente). Sin embargo, el hidrato de silicato de calcio o las dispersiones correspondiente de hidrato de silicato de calcio disponibles comercialmente pueden ser miradas solamente como acelerantes de endurecimiento que tienen poco efecto.

30 H. Matsuyama et al., Hormigón Science and Engineering, vol. 1, septiembre de 1999, pp 148-156 describen la formación de complejos de C-S-H/polímero con polímeros superplastificantes.

El documento no divulga ningún uso de los complejos.

35 La tesis de Ph.D. de Markus Arnold, 1 de enero de 2004, se refiere a la cristalización controlada de polímero de hidróxido de calcio e hidrato de silicato de calcio y no divulga ningún uso de los complejos.

P. Badger et al., TRB 2003 Annual Meeting CD-ROM (2002) describe el aumento en la durabilidad mediante inoculación de semillas en nanoescala en cemento Portland.

El documento US 5.709.743 describe el uso de una suspensión acuosa de un aglutinante hidráulico silíceo como un acelerante para la pérdida de plasticidad y endurecimiento de dicho aglutinante.

40 Por ello, el objeto de la presente invención es suministrar una composición que actúe en particular como un acelerante de endurecimiento y además se desempeñe como un plastificante.

45 Este objeto es logrado mediante el uso de una composición como acelerante de endurecimiento, para mezclas de material de construcción, que comprenden cemento, escoria, ceniza volante, polvo de sílice, metacaolín, puzolanos naturales, aceite de esquisto calcinado, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, en los que la composición es obtenible mediante reacción de un compuesto de calcio soluble en agua con un compuesto de silicato soluble en agua en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua, adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos.

50 En principio, sólo compuestos relativamente poco solubles en agua son adecuados también en cada caso como compuestos de calcio solubles en agua y compuestos de silicato solubles en agua, aunque en cada caso se prefieren compuestos fácilmente solubles en agua (que disuelven completamente o virtualmente completamente en agua). Sin embargo, tiene que asegurarse que existe una suficiente reactividad para la reacción en el ambiente

acuoso con el correspondiente reactivo (sea compuesto de calcio soluble en agua o compuesto de silicato soluble en agua). Se asume que la reacción tiene lugar en solución acuosa, pero usualmente como un producto de reacción está presente un compuesto inorgánico insoluble en agua (hidrato de silicato de calcio).

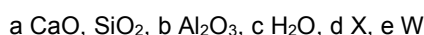
5 En el contexto de la presente invención, se entienden como polímeros de peine los polímeros que tienen cadenas laterales en relativamente largas (que tienen un peso molecular de en cada caso por lo menos 200 g/mol, de modo particular preferiblemente por lo menos 400 g/mol) sobre una cadena principal lineal a intervalos más o menos regulares. Las longitudes de estas cadenas laterales son frecuentemente aproximadamente iguales pero también pueden diferir de manera importante de una a otra (por ejemplo cuando se incorporan macromonómeros de poliéter que tienen cadenas laterales de diferente longitud, en la forma de unidades polimerizadas). Tales polímeros pueden ser obtenidos por ejemplo mediante una polimerización por radicales de monómeros ácidos y macromonómeros de poliéter. La esterificación y/o amidación de ácido poli (met)acrílico y (co)polímeros similares como por ejemplo copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico con polialquilen glicoles, preferiblemente alquil polietilenglicoles adecuados con un grupo funcional hidroxilo, respectivamente con un grupo funcional amino, es una vía alternativa para tales polímeros de peine. Por ejemplo en el documento EP1138697B1 se describen polímeros de peine obtenibles mediante esterificación y/o amidación de ácido poli (met)acrílico.

10 Preferiblemente el promedio de peso molecular Mw, como se determina por cromatografía de permeación en gel (GPC) del polímero de peine soluble en agua, adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos, es de 5.000 a 200.000 g/mol, más preferiblemente de 10.000 a 80.000 g/mol, con máxima preferencia de 20.000 a 70.000 g/mol. Los polímeros fueron analizados por medio de cromatografía de exclusión de tamaño, respecto a promedio de masa molar y conversión (combinación de columna: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802.5 HQ de Shodex, Japón; eluyente: 80 % en volumen de solución acuosa de HCO₂NH₄ (0,05 mol/l) y 20 % en volumen de acetonitrilo; volumen de inyección 100 µl; tasa de flujo 0,5 ml/min). La calibración para determinar el promedio de masa molar fue efectuada usando estándares lineales de poli(óxido de etileno) y polietilenglicol. Como una medida de la conversión, se estandariza el pico del copolímero a una altura relativa de 1 y la altura del pico del oligómero que contiene macromonómero/PEG no convertido es usada como una medida del contenido de monómero residual.

25 Preferiblemente, el polímero de peine soluble en agua, adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos satisface los requerimientos del estándar industrial EN 934-2 (febrero de 2002).

30 En principio, el acelerante contiene un componente orgánico y uno inorgánico. El componente inorgánico puede ser mirado como hidrato de silicato de calcio, modificado, finamente disperso, el cual puede contener iones, tales como magnesio y aluminio. El hidrato de silicato de calcio es preparado en presencia del plastificante de polímero de peine (componente orgánico). Usualmente, se obtiene una suspensión que contiene el hidrato de silicato de calcio en forma finamente dispersa, suspensión que efectivamente acelera el proceso de endurecimiento de aglutinantes hidráulicos y puede actuar como un plastificante.

35 El componente inorgánico puede ser descrito en la mayoría de los casos respecto a su composición, mediante las siguientes fórmulas empíricas:



X es un metal alcalino

W es un metal alcalinotérreo

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

40 En una realización preferida, la solución acuosa contiene también, adicionalmente a iones silicato y calcio, otros iones disueltos que son suministrados preferiblemente en la forma de sales disueltas de aluminio y/o sales disueltas de magnesio. Como sales de aluminio pueden usarse preferiblemente halógenos de aluminio, nitrato de

aluminio, hidróxido de aluminio y/o sulfato de aluminio. Más preferiblemente dentro del grupo de halógenos de aluminio está el cloruro de aluminio. Las sales de magnesio pueden ser preferiblemente nitrato de magnesio, cloruro de magnesio y/o sulfato de magnesio.

5 Una ventaja de las sales de aluminio y sales de magnesio es que pueden crearse defectos en el hidrato de silicato de calcio, mediante la introducción de iones diferentes a calcio y silicio. Esto conduce a un efecto mejorado de aceleración de endurecimiento. Preferiblemente la relación molar de aluminio y/o magnesio a calcio y silicio es pequeña. Más preferiblemente, las relaciones molares son seleccionadas de manera que en la fórmula empírica previa, se satisfacen los intervalos preferidos para a, b y e ($0,66 \leq a \leq 1,8$; $0 \leq b \leq 0,1$; $0 \leq e \leq 0,1$).

10 En una realización preferida de la invención, en un primer paso, el compuesto de calcio soluble en agua es mezclado con la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua, adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos, de modo que se obtiene una mezcla preferiblemente presente como una solución, a la cual se añade el compuesto de silicato soluble en agua en un subsiguiente segundo paso. El compuesto de silicato soluble en agua del segundo paso puede contener también el polímero de peine soluble en agua, adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos.

15 La solución acuosa puede contener también uno o más otros solventes (por ejemplo alcoholes como etanol y/o isopropanol), aparte del agua. Preferiblemente la proporción en peso del solvente diferente al agua, a la suma de agua y otro solvente (por ejemplo alcohol) es hasta 20 % en peso, más preferiblemente menor de 10 % en peso y con máxima preferencia menor de 5 % en peso. Sin embargo, se prefieren al máximo sistemas acuosos sin ningún solvente.

20 El intervalo de temperatura en el cual se lleva a cabo el proceso, no está limitado especialmente. Sin embargo, el estado físico del sistema impone ciertos límites. Se prefiere trabajar en el intervalo de 0 a 100 °C, más preferiblemente 5 a 80 °C y con máxima preferencia 15 a 35 °C. Pueden alcanzarse elevadas temperaturas especialmente cuando se aplica un proceso de molienda. Es preferible no exceder 80 °C.

25 También, el proceso puede ser llevado a cabo a diferentes presiones, preferiblemente en un intervalo de 100 a 500 kPa.

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

30 En una realización adicional preferida, la solución acuosa que contiene el polímero de peine tiene además el compuesto de calcio soluble en agua y el compuesto de silicato soluble en agua, como componentes disueltos en ella. Esto indica que, con objeto de precipitar hidrato de silicato de calcio, la reacción del compuesto de calcio soluble en agua y el compuesto de silicato soluble en agua ocurre en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua, adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos.

35 Una realización adicional preferida (esta última llamada previamente realización) se caracteriza porque se añaden una solución de un compuesto de calcio soluble en agua y una solución de un compuesto de silicato soluble en agua, preferiblemente en forma separada, a la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua, adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos.

40 Para ilustrar cómo puede llevarse a cabo este aspecto de la invención, por ejemplo pueden prepararse separadamente tres soluciones (solución (I) de un compuesto de calcio soluble en agua, solución (II) de un compuesto de silicato soluble en agua y una solución (III) del polímero de peine). Las soluciones (I) y (II) son añadidas a la solución (III) preferiblemente en forma separada y simultánea. Además, es ventaja de este procedimiento de preparación, su buena forma de practicarse que pueden obtenerse tamaños de partícula relativamente pequeños.

45 En una realización adicional preferida de la invención, puede modificarse la realización previa de modo que la solución de un compuesto de calcio soluble en agua y/o la solución de un compuesto de silicato soluble en agua contienen un polímero de peine soluble en agua, adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos. En este caso, el procedimiento es llevado a cabo en principio en la misma forma como se describió en la realización previa, pero la solución (I) y/o solución (II) contienen preferiblemente también el polímero de peine soluble en agua, de acuerdo con esta invención. En este caso, la persona experta en la técnica entenderá que el polímero de peine soluble en agua está distribuido en por lo menos dos o tres soluciones. Es ventajoso que 1 a 50 %, preferiblemente 10 a 25 % del total del polímero de peine soluble en agua está contenido en la solución de compuesto de calcio (por ejemplo solución (I)) y/o solución de compuesto de silicato (por ejemplo solución (II)). Este procedimiento de preparación tiene como ventaja que el polímero de peine está presente también en la solución del compuesto de calcio soluble en agua y/o en la solución del compuesto de silicato soluble en agua.

En una realización adicional preferida de la invención, la realización previa puede ser modificada en que la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua, adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos contiene un compuesto de calcio soluble en agua o un compuesto de silicato soluble en agua.

5 En este caso, el procedimiento es llevado a cabo en principio en la misma forma como se describió en la realización previa, pero la solución (III) contendría un compuesto de calcio soluble en agua o un compuesto de silicato soluble en agua. En este caso, la persona experta en la técnica entenderá que el compuesto de calcio soluble en agua o el compuesto de silicato soluble en agua están distribuidos en por lo menos dos soluciones.

10 En una realización preferida el proceso se caracteriza porque la adición del compuesto de calcio soluble en agua y del compuesto de silicato soluble en agua a la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua, adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos, es llevada a cabo en un proceso cíclico de semilote con un primer y un segundo reactores en serie, en el que el segundo reactor contiene inicialmente una solución acuosa de un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos, en el que el primer reactor es alimentado con la solución del compuesto de silicato soluble en agua, en el que la solución del compuesto de calcio soluble en agua y con el contenido de segundo reactor y el desagüe del primer reactor es
15 añadida al segundo reactor o caracterizado porque dicha adición es llevada a cabo en un proceso continuo en el cual el compuesto de calcio soluble en agua, el compuesto de silicato soluble en agua y la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua, adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos, se mezclan en el primer reactor y el flujo de salida resultante es alimentado a un reactor de flujo mixto o a un reactor de flujo en tapón.

20 Preferiblemente la relación de los volúmenes del primer y segundo reactores es de 1/10 a 1/20.000. Preferiblemente la tasa de flujo de masa del compuesto de calcio soluble en agua y compuesto de silicato soluble en agua es pequeña comparada con el flujo de masa que abandona el segundo y entra al primer reactor, preferiblemente la relación es de 1/5 a 1/1.000. Típicamente el primer reactor puede ser una unidad de mezcla estática o dinámica, preferiblemente la mezcla en el primer reactor debería ser efectiva.

25 En general, los componentes son usados en las siguientes relaciones:

- i) 0,01 a 75, preferiblemente 0,01 a 51, con máxima preferencia 0,01 a 15 % en peso de compuesto de calcio soluble en agua,
- ii) 0,01 a 75, preferiblemente 0,01 a 55, con máxima preferencia 0,01 a 10 % en peso de compuesto de silicato soluble en agua,
- 30 iii) 0,001 a 60, preferiblemente 0,1 a 30, con máxima preferencia 0,1 a 10 % en peso de polímero de peine soluble en agua adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos,
- iv) 24 a 99, preferiblemente 50 a 99, con máxima preferencia 70 a 99 % en peso de agua.

35 Preferiblemente la composición acelerante de endurecimiento es dosificada a 0,01 a 10 % en peso, con máxima preferencia a 0,1 a 2 % en peso del contenido de sólidos respecto al aglutinante hidráulico, preferiblemente cemento. El contenido de sólidos es determinado en un horno a 60 °C, hasta que se alcanza un peso constante de la muestra.

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

50 El compuesto de calcio soluble en agua está presente preferiblemente como citrato de calcio, tartrato de calcio, formiato de calcio y/o sulfato de calcio. La ventaja de estos compuestos de calcio es que no son corrosivos. Preferiblemente se usan citrato de calcio y/o tartrato de calcio, en combinación con otras fuentes de calcio debido al posible efecto retardante de estos aniones cuando son usados en elevadas concentraciones.

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

disponibilidad.

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

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

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

- 10 En un proceso preferible, los iones metálicos alcalinos solubles en agua (por ejemplo litio, sodio, potasio...) son retirados de la composición acelerante de endurecimiento mediante intercambiadores catiónicos y/o los iones nitrato y/o cloruro soluble en agua son retirados de la composición acelerante de endurecimiento mediante intercambiadores aniónicos. Preferiblemente el retiro de dichos cationes y/o aniones es llevado a cabo en un segundo paso de proceso, después de la preparación de la composición acelerante de endurecimiento mediante el uso de intercambiadores iónicos. Los intercambiadores iónicos ácidos adecuados como intercambiadores catiónicos se basan por ejemplo en sulfonato de poliestireno de sodio o ácido poli-2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (poli AMPS). Los intercambiadores iónicos básicos se fundamentan por ejemplo en grupos amino, como por ejemplo poli (cloruro de acrilamido-N-propiltrimetilamonio) (poliAPTAC).

- 20 La invención se refiere además al uso de una composición como acelerante de endurecimiento para mezclas de material de construcción que comprenden cemento, escoria, ceniza volante, polvo de sílice, metacaolín, puzolanos naturales, aceite de esquisto calcinado, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, en la que la composición es obtenible mediante reacción de un compuesto de calcio, preferiblemente una sal de calcio, con máxima preferencia una sal de calcio soluble en agua, con un dióxido de silicio que contiene componente bajo condiciones alcalinas y en presencia de una solución acuosa de un polímero de peine soluble en agua, adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos.

- 25 Típicamente, los compuestos de calcio son sales de calcio (por ejemplo sales de calcio de ácidos carboxílicos). La sal de calcio puede ser por ejemplo cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, bicarbonato de calcio, bromuro de calcio, carbonato de calcio, citrato de calcio, clorato de calcio, fluoruro de calcio, gluconato de calcio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, hipoclorito de calcio, yodato de calcio, yoduro de calcio, lactato de calcio, nitrito de calcio, oxalato de calcio, fosfato de calcio, propionato de calcio, silicato de calcio, estearato de calcio, sulfato de calcio, hemihidrato de sulfato de calcio, dihidrato de sulfato de calcio, sulfuro de calcio, tartrato de calcio, aluminato de calcio, silicato de tricalcio y/o silicato de dicalcio. Se prefieren hidróxido de calcio y/u óxido de calcio, debido a sus propiedades fuertemente alcalinas. Preferiblemente el compuesto de calcio soluble en agua no es un silicato de calcio. Los silicatos de silicato de calcio, silicato de dicalcio y/o silicato de tricalcio son menos preferidos debido a su baja solubilidad (especialmente en el caso de silicato de calcio) y por razones económicas (precio) (especialmente en el caso de silicato de dicalcio y silicato de tricalcio). Menos preferibles son también las sales de calcio no muy bien solubles, como por ejemplo carbonato de calcio y también sales de calcio con aniones retardantes (por ejemplo citrato, gluconato, tartrato pueden retardar el endurecimiento de aglutinantes hidráulicos). En el caso de sales ácidas o neutras de calcio (por ejemplo cloruro de calcio o nitrato de calcio) se prefiere usar una base adecuada para ajustar el valor de pH a condiciones alcalinas (por ejemplo hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, hidróxido de magnesio o cualquier otro hidróxido alcalinotérreo). Se prefiere un valor de pH mayor a 8, más preferible mayor a 9 y con máxima preferencia mayor a 11. El valor de pH es medido preferiblemente a 25 °C y con un contenido de sólidos de la suspensión de 1 % en peso.

- 45 Es posible usar cualquier material que contiene dióxido de silicio, por ejemplo microsílíce, sílice pirógena, sílice precipitada, escoria de alto horno y/o arena de cuarzo. Se prefieren tamaños pequeños de partícula del material que contiene dióxido de silicio, en especial tamaños de partícula por debajo de 1 µm. Además, es posible usar compuestos que son capaces de reaccionar en un ambiente acuoso alcalino, hasta dióxido de silicio, como por ejemplo compuestos de tetraalcoxi silicio de la fórmula general $\text{Si}(\text{OR})_4$. R puede ser el mismo o diferente y puede ser seleccionado por ejemplo de un grupo alquilo C_1 a C_{10} ramificado o no ramificado. Preferiblemente R es metilo, de modo especial preferiblemente etilo.

- 55 En una realización preferida el compuesto que contiene dióxido de silicio es seleccionado del grupo de microsílíce, sílice pirógena, sílice precipitada, escoria de alto horno y/o arena de cuarzo. Se prefieren microsílíce, sílice pirógena y/o sílice precipitada, especialmente sílice precipitada y/o pirógena. Los tipos de sílice, que se listan arriba están definidos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, entrega 2009, 7ª edición,

DOI 10.1002/14356007.a23_583.pub3.

Es preferible aplicar energía mecánica, preferiblemente mediante molienda, a la mezcla de reacción con objeto de activar y/o acelerar la reacción de la sal de calcio con el componente que contiene dióxido de silicio usualmente poco soluble en agua. La energía mecánica es ventajosa también con objeto de alcanzar los tamaños de partícula pequeños deseados de los hidratos de silicato de calcio. La expresión "molienda" indica en este documento cualquier proceso en el cual se ejercen elevadas resistencias de cizallamiento sobre la mezcla de reacción con objeto de acelerar la reacción y obtener un tamaño de partícula adecuado. Por ejemplo, la molienda puede ser llevada a cabo en un molino planetario de bolas en un modo de operación continuo o en lote. De manera alternativa, puede usarse un ultradispersador, preferiblemente con un número de revoluciones mayor a 5.000 r.p.m. También es posible aplicar un denominado equipo de sacudimiento en el cual se colocan pequeños cuerpos de molienda, preferiblemente con un diámetro menor a 1 mm, conjuntamente con la mezcla de reacción dentro de un receptáculo, y son sacudidos. El respectivo equipo de sacudimiento está disponible por ejemplo de la compañía Skandex.

Típicamente, el valor de pH del proceso para la preparación de un acelerante de endurecimiento es mayor a 9.

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

Típicamente, la relación de peso de agua a la suma de compuesto de calcio y componente que contiene dióxido de silicio es de 0,2 a 50, preferiblemente 2 a 10, con máxima preferencia 4 a 6.

En este contexto, agua indica el agua en la mezcla de reacción, en la cual es llevado a cabo el proceso. Es preferible llevar a cabo el proceso a contenidos de agua relativamente bajos, con objeto de aumentar el rendimiento del proceso. También es posible obtener productos secos de manera relativamente conveniente de los productos húmedos, porque no tiene que retirarse mucha agua. Se prefiere especialmente una relación de 2 a 10, respectivamente 4 a 6, porque puede obtenerse una consistencia pastosa en los productos, la cual es preferible para el proceso de molienda.

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

En una realización preferida, el polímero de peine soluble en agua adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos está presente como un copolímero que es producido mediante polimerización por radicales libres en presencia de monómero ácido, preferiblemente monómero de ácido carboxílico, y macromonómero de poliéter, de manera que en total por lo menos 45 % molar, preferiblemente por lo menos 80 % molar, de todas las unidades estructurales del copolímero es producido mediante incorporación de monómero ácido, preferiblemente monómero de ácido carboxílico, y macromonómero de poliéter en la forma de unidades polimerizadas. Debe entenderse que monómero ácido indica monómeros que son capaces de copolimerización por radicales libres, tienen por lo menos un enlace doble de carbono, contienen por lo menos una función ácido, preferiblemente una función ácido carboxílico, y reaccionan como un ácido en un medio acuoso. Además, debe entenderse que el monómero ácido indica monómeros que son capaces de copolimerización por radicales libres, tienen por lo menos un enlace doble de carbono, forman por lo menos una función ácido, preferiblemente una función ácido carboxílico, en un medio acuoso como un resultado de una reacción de hidrólisis y reaccionan como un ácido en un medio acuoso (ejemplo: anhídrido maleico o ésteres hidrolizables de ácido (met)acrílico).

En el contexto de la presente invención, los macromonómeros de poliéter son compuestos que son capaces de copolimerización por radicales libres, tienen por lo menos un enlace doble de carbono, y tienen por lo menos dos átomos de oxígeno de éter, teniendo como condición que las unidades estructurales de macromonómero de poliéter presentes en el copolímero tienen cadenas laterales que contienen por lo menos dos átomos de oxígeno de éter, preferiblemente por lo menos 4 átomos de oxígeno de éter, más preferiblemente por lo menos 8 átomos de oxígeno de éter, con máxima preferencia por lo menos 15 átomos de oxígeno de éter.

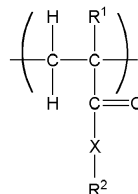
Las unidades estructurales, que no constituyen un monómero ácido o un macromonómero de poliéter pueden ser por ejemplo estireno y derivados de estireno (por ejemplo derivados sustituidos con metilo), vinil acetato, vinil pirrolidona, butadieno, vinil propionato, hidrocarburos insaturados como por ejemplo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

En una realización preferida de la invención, el polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos es un copolímero de estireno y un semiéster de ácido maleico con un polialquilenglicol monofuncional. Preferiblemente tal copolímero puede ser producido en un primer paso mediante

5 polimerización por radicales libres de los monómeros estireno y anhídrido maleico (o ácido maleico). En el segundo paso reaccionan polialquilen glicoles, preferiblemente alquil polialquilen glicoles (preferiblemente alquil polietilenglicoles, con máxima preferencia metil polietilenglicol), con el copolímero de estireno y anhídrido maleico con objeto de lograr una esterificación de los grupos ácido. El estireno puede ser reemplazado completa o parcialmente por derivados de estireno, por ejemplo derivados sustituidos con metilo. En el documento US 5.158.996 se describen copolímeros de esta realización preferida.

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

(Ia)



10

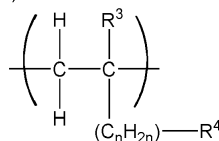
en la que

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

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

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

(Ib)



15

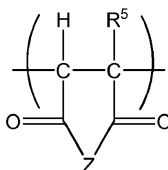
en la que

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

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

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

(Ic)



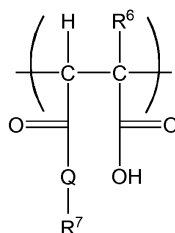
20

en la que

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

Z es O o NH;

(Id)



25 en la que

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

Q es NH u O;

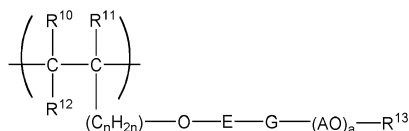
R⁷ es H, (C_nH_{2n})-SO₃H, en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OH,

5 en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-PO₃H₂, en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OPO₃H₂, en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 1, 2, 3 o 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₆H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-OPO₃H₂ o (C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_α-R⁹, en la que m = 0, 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 1, 2, 3 o 4, e = 0, 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 1, 2, 3 o 4, A' = C_xH_{2x} en la que x' = 2, 3, 4 o 5 o CH₂C(C₆H₅)H-, α = un entero de 1 a 350,

R⁹ es un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado.

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

(IIa)



en la que

15 R¹⁰, R¹¹ y R¹² son independientemente uno de otro, H o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

E es un grupo alquileo C₁ - C₆ ramificado o no ramificado, preferiblemente grupo alquileo C₂ - C₆, un grupo ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀,

C₆H₄ sustituido en orto, meta o para o no está presente;

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

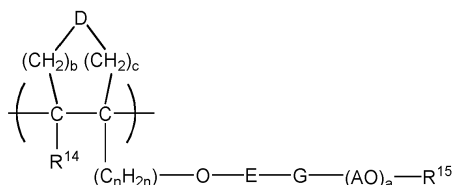
20 A es C_xH_{2x}, en la que x = 2, 3, 4 o 5 (preferiblemente x = 2) o CH₂CH(C₆H₅);

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

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

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

(IIb)



25 en la que

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

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

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

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

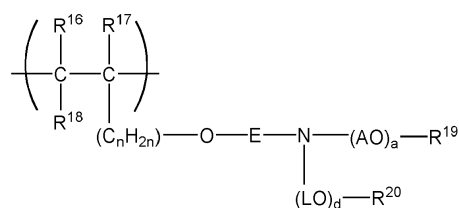
n es 0, 1, 2, 3, 4 o 5

a es un entero de 2 a 350;

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

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

(IIc)



en la que

R¹⁶, R¹⁷ y R¹⁸ son independientemente uno de otro, H o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

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

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

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

- 15 L es C_xH_{2x}, en la que x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂-CH(C₆H₅);

a es un entero de 2 a 350;

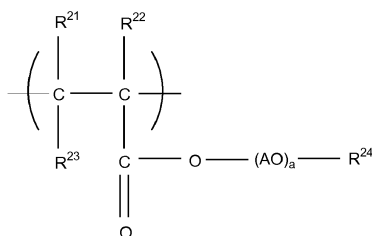
d es un entero de 1 a 350;

R¹⁹ es H o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado,

R²⁰ es H o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado.

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

(IIId)



en la que

- 25 R²¹, R²² y R²³ son, independientemente uno de otro, H o un radical alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

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

a es un entero de 2 a 350;

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

Isoprenol alcoxilado y/o hidroxibutil vinil éter alcoxilado y/o (met)alil alcohol alcoxilado y/o metilpolialquilen glicol vinilado que tienen preferiblemente en cada caso un promedio aritmético de número de 4 a 340 grupos oxialquilenos son usados preferiblemente como el macromonomero de poliéter. El ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, un monoéster de ácido maleico o una mezcla de una pluralidad de estos componentes es usada preferiblemente como el monómero ácido.

Se prefiere que el proceso para la preparación del acelerante de endurecimiento sea llevado a cabo en un sitio de producción de hormigón (por ejemplo un hormigón de mezcla lista, planta de hormigón vertido previo o cualquier otra planta donde se producen mortero, hormigón o cualquier otro producto de cemento), en el que la composición obtenida de acelerante de endurecimiento es usada como el agua de amasado. La composición obtenida de acelerante de endurecimiento es un sistema acuoso y puede ser usada directamente como el agua de amasado, en especial cuando se diseñan los acelerantes de endurecimiento de acuerdo con las necesidades específicas de un sitio de trabajo.

En este contexto, el agua de amasado es el agua que es usada en la producción de hormigón o producción de materiales similares de cemento. Típicamente, el agua de amasado es mezclada con el cemento y, por ejemplo, agregados en una planta de mezcla lista de hormigón o planta de hormigón vertido previo, en un sitio de construcción o cualquier otro lugar donde se producen hormigón u otros materiales de cemento. Usualmente el agua de amasado puede contener un amplio intervalo de aditivos como por ejemplo plastificantes, acelerantes de endurecimiento, agentes de retardo, aditivos para reducir el encogimiento, agentes para atrapar aire y/o para destruir la espuma. Es ventajoso producir los acelerantes de endurecimiento de acuerdo con esta invención en el agua de amasado destinada a la producción de hormigón o materiales similares, porque no es necesario transportar los ingredientes respectivos.

Una realización adicional preferida de la invención, preferiblemente llevada a cabo en un sitio de producción de hormigón (por ejemplo una planta de hormigón de mezcla lista o una planta de hormigón vertido previo), se caracteriza porque la relación de peso de la suma de compuesto de calcio soluble en agua, compuesto de silicato soluble en agua y polímero de peine adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos a agua, preferiblemente agua de amasado, está entre 1/1.000 y 1/10, más preferiblemente entre 1/500 y 1/100. Una elevada dilución de las suspensiones es ventajosa para la eficiencia de los acelerantes de endurecimiento.

En una realización preferida de la invención, el proceso de preparación se caracteriza porque policondensados que contienen

(I) por lo menos un unidad estructural que consiste en un fragmento aromático o heteroaromático que soporta una cadena lateral de poliéter, preferiblemente una cadena lateral de poli alquilenglicol, más preferiblemente una cadena lateral de polietilenglicol y

(II) por lo menos una unidad estructural que consiste en un fragmento aromático o heteroaromático que soporta por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal, están presentes en la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua, adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos.

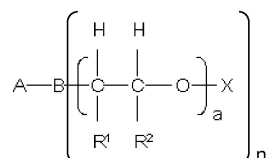
Preferiblemente la solución acuosa en la cual se lleva a cabo la reacción contiene además del polímero de peine, un segundo polímero. El segundo polímero es un policondensado como se describe en el texto previo de esta realización y las siguientes realizaciones. Preferiblemente el polímero de peine usado junto con el policondensado es obtenible mediante polimerización por radicales.

Los policondensados de acuerdo con esta realización son conocidos en la técnica previa (US 20080108732 A1) por ser efectivos como un superplastificante en composiciones de cemento. El documento US 20080108732 A1 describe policondensados basados en un compuesto aromático o heteroaromático (A) que tiene 5 a 10 átomos de C o heteroátomos, que tiene por lo menos un radical oxietileno u oxipropileno, y un aldehído (C) seleccionado del grupo que consiste en formaldehído, ácido glioxílico y benzaldehído o mezclas de ellos, lo cual da como resultado un efecto plastificante mejorado de suspensiones de aglutinante inorgánico, comparado con los policondensados usados convencionalmente y mantiene este efecto sobre un período más largo ("retención de la expansión"). En una realización particular, estos pueden ser también policondensados fosfatados.

Típicamente, el policondensado contiene (I) por lo menos una unidad estructural consistente en un fragmento aromático o heteroaromático que soporta una cadena lateral de poliéter, preferiblemente una cadena lateral de polialquilen glicol, más preferiblemente una cadena lateral de polietilenglicol. La unidad estructural que consiste en un fragmento aromático o heteroaromático que soporta una cadena lateral de poliéter, preferiblemente una cadena lateral de polietilenglicol es seleccionada preferiblemente del grupo de compuestos aromáticos o heteroaromáticos

- con grupo funcional hidroxilo alcoxilados, preferiblemente etoxilados (por ejemplo los compuestos aromáticos pueden ser seleccionados de fenoxietanol, fenoxipropanol, 2-alcóxifenoxietanoles, 4-alcóxifenoxietanoles, 2-alcóilfenoxietanoles, 4-alcóilfenoxietanoles) y/o compuestos aromáticos o heteroaromáticos con grupo funcional amino alcoxilados, preferiblemente etoxilados (por ejemplo los compuestos aromáticos pueden ser seleccionados de N,N-(dihidroxietil)anilina, N,-(hidroxietil)anilina, N,N-(dihidroxiopropil)anilina, N,-(hidroxipropil)anilina). Más preferibles son los derivados de fenol alcoxilado (por ejemplo fenoxietanol o fenoxipropanol), con máxima preferencia son derivados de fenol alcoxilados, especialmente etoxilados que tienen como rasgo promedios ponderados en peso de peso molecular, entre 300 g/mol y 10.000 g/mol (por ejemplo polietilenglicol monofeniléteres).
- 5
- 10 Típicamente, el policondensado contiene (II) por lo menos una unidad estructural fosfatada que consiste en un fragmento aromático o heteroaromático que soporta por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico, que es seleccionada preferiblemente del grupo de compuestos aromáticos o heteroaromáticos con grupo funcional hidroxilo alcoxilados (por ejemplo fenoxietanol fosfato, polietilenglicol monofeniléter fosfatos) y/o compuestos aromáticos o heteroaromáticos con grupo funcional amino alcoxilados (por ejemplo N,N-(dihidroxietil)anilina difosfato, N,N-(dihidroxietil)anilina fosfato, N,-(hidroxipropil)anilina fosfato), que soportan por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal de grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo mediante esterificación con ácido fosfórico y adición opcional de bases). Más preferibles son los fenoles alcoxilados que soportan por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo polietilenglicol monofeniléter fosfatos con menos de 25 unidades de etilen glicol) y con máxima preferencia están los respectivos fenoles alcoxilados que tienen como rasgo promedios ponderados en peso de peso molecular, entre 200 g/mol y 600 g/mol (por ejemplo fenoxietanol fosfato, polietilenglicol monofeniléter fosfatos con 2 a 10 unidades de etilenglicol), donde los fenoles alcoxilados soportan por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo mediante esterificación con ácido fosfórico y adición opcional de bases).
- 15
- 20
- 25 En otra realización de la invención, el proceso se caracteriza porque en el policondensado las unidades estructurales (I) y (II) están representadas por las siguientes fórmulas generales

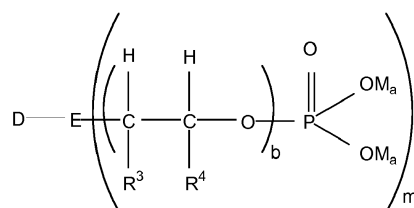
(I)



en la que

- A es un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos de C;
- 30 B es N, NH u O;
- n es 2 si B es N y n es 1 si B es NH u O;
- R¹ y R², son independientemente uno de otro, un radical alquilo C₁ a C₁₀ ramificado o de cadena recta, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H;
- a es un entero de 1 a 300;
- 35 X es un radical alquilo C₁ a C₁₀ ramificado o de cadena recta, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H, preferiblemente H,

(II)



en la que

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

E es N, NH u O;

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

R³ y R⁴, son independientemente uno de otro, un radical alquilo C₁ a C₁₀ ramificado o de cadena recta, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H;

5 b es un entero de 1 a 300;

M es un ion metálico alcalino, ion metálico alcalinotérreo, ion amonio, ion amonio orgánico o H, a es 1 o en el caso de iones metálicos alcalinotérreos es 1/2.

10 Los grupos A y D en las fórmulas generales (I) y (II) del policondensado son representados preferiblemente por fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo, 4-metoxinaftilo, preferiblemente fenilo, en los que es posible para A y D ser elegidos independientemente uno de otro y también en cada caso consistir en una mezcla de dichos compuestos. Los grupos B y E, independientemente uno de otro, son representados preferiblemente por O. Los radicales R¹, R², R³ y R⁴ pueden ser elegidos independientemente uno de otro y están representados preferiblemente por H, metilo, etilo o fenilo, de modo particular preferiblemente por H o metilo y de modo especial
15 preferiblemente por H.

20 En la fórmula general (I) a es representado preferiblemente por un entero de 1 a 300, en particular 3 a 200 y en particular preferiblemente 5 a 150 y b en la fórmula general (II) por un entero de 1 a 300, preferiblemente 1 a 50 y de modo particular preferiblemente 1 a 10. Los respectivos radicales, la longitud de los cuales está definida por a y b, respectivamente, pueden consistir aquí en bloques de construcción uniformes, pero puede ser conveniente también una mezcla de diferentes bloques de construcción. Además, los radicales de las fórmulas generales (I) o (II), independientemente uno de otro, pueden tener cada uno la misma longitud de cadena, en la que a y b son representados cada uno por un número. Sin embargo, como una regla, será conveniente si en cada caso están presentes mezclas que tienen diferentes longitudes de cadena, de modo que los radicales de las unidades estructurales en el policondensado tienen diferentes valores numéricos para a e independientemente para b.

25 Frecuentemente, el policondensado fosfatado de acuerdo con la invención tiene un promedio ponderado de peso molecular de 5.000 g/mol a 200.000 g/mol, preferiblemente 10.000 a 100.000 g/mol y de modo particular preferiblemente 15.000 a 55.000 g/mol.

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

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

35 En una realización preferida de la invención, el policondensado contiene una unidad estructural (III) adicional que es representada por la siguiente fórmula



en la que

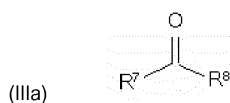
Y, independientemente uno de otro, son (I), (II), u otros constituyentes del policondensado,

40 R⁵ son idénticos o diferentes y son H, CH₃, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene 5 a 10 átomos de C, preferiblemente H;

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

45 Los policondensados son preparados típicamente mediante un proceso en el cual (I) por lo menos una unidad estructural que consiste en un fragmento aromático o heteroaromático que soporta una cadena lateral de poliéter (por ejemplo poli(etilenglicol)monofenil éter) y (II) por lo menos una unidad estructural que consiste en un fragmento aromático o heteroaromático que soporta por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo éster de ácido fosfórico de fenoxietanol) reaccionan con (IIIa) un

monómero que tiene un grupo ceto. Preferiblemente el monómero que tiene un grupo ceto es representado por la fórmula general (IIIa),



en la que

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

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

10 Preferiblemente el monómero que tiene un grupo ceto es seleccionado del grupo de las cetonas, donde es preferiblemente un aldehído, con máxima preferencia formaldehído. Son ejemplos de compuestos químicos de acuerdo con la estructura general (IIIa), formaldehído, acetaldehído, acetona, ácido glioxílico y/o benzaldehído. Se prefiere formaldehído.

Típicamente R⁵ y R⁶ en la unidad estructural (III) son idénticos o diferentes y son H, COOH o metilo. Con máxima preferencia son H.

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

20 Preferiblemente la policondensación es llevada a cabo en presencia de un catalizador ácido, en la que este catalizador preferiblemente es ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido para-toluenosulfónico o mezclas de ellos. La policondensación y la fosfatación son llevadas a cabo ventajosamente a una temperatura entre 20 y 150 °C y una presión entre 100 y 1.000 kPa. En particular, ha probado ser conveniente un intervalo de temperatura entre 80 y 130°C. La duración de la reacción puede estar entre 0,1 y 24 horas, dependiendo de la temperatura, la naturaleza química de los monómeros usados y el grado deseado de entrecruzamiento.

25 El entrecruzamiento puede ocurrir preferiblemente si se usan monómeros monosustituídos de unidad estructural I y/o II, porque la reacción de condensación puede ocurrir en las dos posiciones orto y la posición para. Una vez se ha alcanzado el grado deseado de policondensación, el cual puede ser determinado también, por ejemplo, mediante medición de la viscosidad de la mezcla de reacción, se enfría la mezcla de reacción.

30 La mezcla de reacción podría ser sometida a un tratamiento térmico posterior, a un pH entre 8 y 13 y a una temperatura entre 60 y 130°C después del final de la reacción de condensación y fosfatación. Como un resultado del tratamiento térmico posterior, que tarda ventajosamente entre 5 minutos y 5 horas, es posible reducir sustancialmente el contenido de aldehído, en particular el contenido de formaldehído en la solución de reacción. De modo alternativo, la mezcla de reacción puede ser sometida a un tratamiento al vacío u otros procedimientos conocidos en la técnica previa, para reducir el contenido de (form)aldehído.

35 Con objeto de obtener una mejor vida útil y mejores propiedades del producto, es ventajoso tratar con compuestos básicos las soluciones de reacción. Por ello se mira como preferido hacer reaccionar la mezcla de reacción después de terminar la reacción, con un compuesto básico de sodio, potasio, amonio o calcio. El hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio o hidróxido de calcio han probado ser particularmente convenientes aquí, en lo cual son mirados como preferidos para neutralizar la mezcla de reacción. Sin embargo, también otras sales de metales alcalinos y metales alcalinotérreos y sales de aminas orgánicas, son adecuadas como sales de los policondensados fosfatados.

40 También pueden prepararse sales mixtas de los policondensados fosfatados, por reacción de los policondensados con por lo menos dos compuestos básicos.

45 El catalizador usado puede ser separado también. Esto puede ser hecho de manera conveniente a través de la sal formada durante la neutralización. Si como catalizador se usa ácido sulfúrico y la solución de reacción es tratada con hidróxido de calcio, entonces el sulfato de calcio formado puede ser separado, por ejemplo, de una manera simple mediante filtración.

Además, mediante ajuste del pH de la solución de reacción a 1,0 a 4,0, en particular 1,5 a 2,0, el policondensado fosfatado puede ser separado de la solución acuosa de sal, mediante separación de fases y puede ser aislado. El policondensado fosfatado puede ser entonces tomado en la cantidad deseada de agua. Sin embargo, para la separación del catalizador, son adecuados también otros procedimientos conocidos por la persona experta en la

técnica, tales como diálisis, ultrafiltración o el uso de un intercambiador iónico.

En una realización adicional de la invención, la reacción es llevada a cabo, completa o parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero mejorador de la viscosidad, seleccionado de entre el grupo de derivados y/o (co)polímeros de polisacáridos, con un promedio de peso molecular M_w mayor a 500.000 g/mol, más preferiblemente mayor a 1.000.000 g/mol, en el que los (co)polímeros contienen unidades estructurales derivadas (preferiblemente mediante polimerización por radicales libres) de derivados no iónicos de monómero de (met)acrilamida y/o derivados de monómero de ácido sulfónico. Es posible que el polímero mejorador de viscosidad sea añadido al comienzo, durante el proceso o al final del proceso. Por ejemplo puede ser añadido a la solución acuosa del polímero de peine, al compuesto de calcio y/o al compuesto de silicato. El polímero mejorador de la viscosidad puede ser usado también durante el proceso de preparación de una composición acelerante de endurecimiento, mediante reacción de un compuesto de calcio, preferiblemente una sal de calcio, con máxima preferencia una sal de calcio soluble en agua con un componente que contiene dióxido de silicio. Preferiblemente, el polímero mejorador de la viscosidad es añadido al final de la reacción (al final de la adición de reactivos) con objeto de prevenir que cualquier partícula se desestabilice y para mantener la mejor estabilidad. El mejorador de viscosidad tiene una función estabilizante en que puede prevenirse la segregación (agregación y sedimentación) de por ejemplo hidrato de silicato de calcio. Preferiblemente los mejoradores de viscosidad son usados a una dosificación de 0,001 a 10 % en peso, más preferiblemente 0,001 a 1 % en peso, respecto al peso de la suspensión acelerante de endurecimiento. Preferiblemente, el polímero mejorador de la viscosidad debería ser dosificado de modo que se obtenga una viscosidad plástica de las suspensiones de acelerante de endurecimiento, mayor a 80 m·Pas.

Como derivados de polisacáridos se da preferencia a los éteres de celulosa, por ejemplo alquilcelulosas tales como metilcelulosa, etilcelulosa, propilcelulosa y metiletilcelulosa, hidroxialquilcelulosas tales como hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC) y hidroxietilhidroxipropilcelulosa, alquilhidroxialquilcelulosas tales como metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) y propilhidroxipropilcelulosa. Se da preferencia a los derivados de éter de celulosa metilcelulosa (MC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilcelulosa (HEC) y etilhidroxietilcelulosa (EHEC), y se da particular preferencia a metilhidroxietilcelulosa (MHEC) y metilhidroxipropilcelulosa (MHPC). Los derivados de éter de celulosa mencionados anteriormente, que pueden ser obtenidos en cada caso mediante alquilación o alcoxilación apropiadas de celulosa, están presentes preferiblemente como estructuras no iónicas, sin embargo sería posible usar por ejemplo también carboximetilcelulosa (CMC). Adicionalmente, se da preferencia también al uso de derivados de éter de almidón no iónico, tales como hidroxipropilalmidón, hidroxietilalmidón y metil-hidroxipropilalmidón. Se da preferencia a hidroxipropilalmidón. Se prefieren también polisacáridos producidos por vía microbiana, tales como goma welan y/o xantanos y polisacáridos de ocurrencia natural tales como alginatos, carregeninas y galactomananos. Estos pueden ser obtenidos a partir de productos naturales apropiados mediante procesos de extracción, por ejemplo en el caso de alginatos y carregeninas a partir de algas, en el caso de galactomananos a partir de semillas de algarroba.

Los (co)polímeros mejoradores de la viscosidad un promedio ponderado de peso molecular M_w mayor a 500.000 g/mol, más preferiblemente mayor a 1.000.000 g/mol pueden ser producidos (preferiblemente mediante polimerización por radicales libres) a partir de derivados de monómeros no iónicos de (met)acrilamida y/o derivados de monómeros de ácido sulfónico. Los monómeros respectivos pueden ser seleccionados por ejemplo del grupo de acrilamida, preferiblemente acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-benzilacrilamida, N,N-dimetilaminopropilacrilamida, N,N-dimetilaminoetilacrilamida y/o N-tert-butilacrilamida y/o derivados de monómeros de ácido sulfónico seleccionados del grupo de ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, y/o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico o las sales de los ácidos mencionados. Es preferible que el mejorador de viscosidad contenga más de 50 % molar, más preferiblemente más de 70 % molar de unidades estructurales derivadas de derivados de monómeros no iónicos de (met)acrilamida y/o derivados de monómeros de ácido sulfónico. Otras unidades estructurales que están contenidas preferiblemente en los copolímeros, pueden ser derivadas de por ejemplo los monómeros de ácido (met)acrílico, ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes C_1 a C_{10} ramificados o no ramificados, vinil acetato, vinil propionato y/o estireno.

En una realización adicional de la invención el polímero mejorador de la viscosidad es un derivado de polisacáridos seleccionado de entre el grupo de metilcelulosa, hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC), metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) y/o

(co)polímeros con un promedio de peso molecular M_w mayor a 500.000 g/mol, más preferiblemente mayor a 1.000.000 g/mol, donde los (co)polímeros contienen unidades estructurales derivadas (preferiblemente mediante polimerización por radicales libres) de derivados de monómeros no iónicos de (met)acrilamida, seleccionados de entre el grupo de acrilamida, preferiblemente acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida,

N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-benzilacrilamida, N,N-dimetilaminopropilacrilamida, N,N-dimetilaminoetilacrilamida y/o N-tert-butilacrilamida y/o derivados de monómeros de ácido sulfónico seleccionados del grupo de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, y/o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico o las sales de los ácidos mencionados.

Dentro del grupo de derivados de monómeros de (met)acrilamida se da preferencia a metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y/o metacrilamida, y se da particular preferencia a acrilamida. Dentro del grupo de monómeros de ácidos sulfónicos se prefiere ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y sus sales. Los polímeros mejoradores de viscosidad pueden ser añadidos al comienzo del proceso, o en cualquier otro momento.

En una realización adicional de la invención, la reacción es llevada a cabo completamente o parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene acelerantes de endurecimiento seleccionados del grupo de alcanolaminas, preferiblemente triisopropanolamina y/o tetrahidroxietil etilen diamina (THEED). Preferiblemente las alcanolaminas son usadas en una dosificación de 0,01 a 2,5 % en peso respecto al peso del aglutinante hidráulico, preferiblemente cemento. Podrían hallarse efectos sinérgicos cuando se usan aminas, especialmente triisopropanolamina y tetrahidroxietil etilen diamina, respecto al desarrollo temprano de fortaleza de sistemas de aglutinante hidráulico, en especial sistemas de cemento. Preferiblemente la amina es añadida al final de la reacción.

En otra realización, la reacción es llevada a cabo completamente o parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene agentes de retardo de pérdida de plasticidad, seleccionados del grupo de ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido fosfónico, ácido amino-trimetilfosfónico, ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico), ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico), en cada caso incluyendo las respectivas sales de los ácidos, pirofosfatos, pentaboratos, metaboratos y/o azúcares (por ejemplo glucosa, melazas). La ventaja de la adición de agentes de retardo de pérdida de plasticidad es que puede controlarse el tiempo disponible y en particular, si es necesario, puede ser prolongado. El término "tiempo disponible" es entendido por la persona experta en la técnica, como el intervalo de tiempo después de la preparación de la mezcla del aglutinante hidráulico, hasta el momento en que se considera que la fluidez ya no es suficiente para permitir una condición de trabajo apropiada ni la colocación de la mezcla de aglutinante hidráulico. El tiempo disponible depende de los requerimientos específicos en el sitio de trabajo y del tipo de aplicación. Como regla, la industria de vertido previo requiere entre 30 y 45 minutos y la industria de hormigón de mezcla lista requiere aproximadamente un tiempo disponible de 90 minutos. Preferiblemente, los agentes de retardo de pérdida de plasticidad son usados en una dosificación de 0,01 a 0,5 % en peso, respecto al peso de aglutinante hidráulico, preferiblemente cemento. Los agentes de retardo pueden ser añadidos al comienzo del proceso o en cualquier otro momento.

En una realización preferida, la composición acelerante de endurecimiento obtenida de acuerdo con cualquiera de las realizaciones mencionadas anteriormente, es secada, preferiblemente mediante un proceso de secado por atomización. El procedimiento de secado no está limitado especialmente, otro procedimiento posible de secado es por ejemplo el uso de un secador de lecho fluido. Es conocido generalmente que el agua, también si está sólo en pequeñas cantidades, es perjudicial para muchos aglutinantes, especialmente cemento, debido a procesos indeseados de hidratación prematura. Los productos en polvo con su típico muy bajo contenido de agua, son ventajosos comparados con sistemas acuosos, porque es posible mezclarlos dentro del cemento y/u otros aglutinantes como yeso, hemihidrato de sulfato de calcio (basanita), sulfato de calcio anhidro, escorias, preferiblemente granulado molido de escoria de alto horno, ceniza volante, polvo de sílice, metacaolín, puzolano natural, aceite de esquisto calcinado, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio.

La invención se refiere además a una composición acelerante de endurecimiento que es obtenible mediante el proceso descrito arriba.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se usa una composición, preferiblemente suspensión acuosa de acelerante de endurecimiento que contiene un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos y partículas de hidrato de silicato de calcio con diámetro de partícula inferior a 500 nm, preferiblemente inferior a 300 nm, más preferiblemente inferior a 200 nm, donde el tamaño de partícula del hidrato de silicato de calcio es medido mediante ultracentrifugación analítica.

Preferiblemente la composición está libre de aglutinantes hidráulicos, en especial libre de cemento. El análisis de hidrato de silicato de calcio es posible mediante difracción de rayos X (XRD), dado que la fase de hidrato de silicato de calcio del producto se caracteriza por reflejos típicos de difracción de rayos X (XRD) en el patrón de difracción. Dependiendo de la fase formada de hidrato de silicato de calcio, los picos varían de acuerdo con Saito, F.; Mi, G., Hanada, M.: Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding, Solid State Ionics, 1997, 101-103, pp. 37- 43. Son reflejos típicos a valores d de 11-14 Å, 5,0-5.6 Å, 3,0 - 3,1 Å, y 2,76-2.83 Å de acuerdo con una mezcla de diferentes fases de hidrato de silicato de calcio, como tobermorita y

xonotlita con un tamaño de cristalita menor a 20 nm (por favor compare con el ejemplo en la figura 1).

La figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X (XRD) de una muestra de hidrato de silicato de calcio de acuerdo con esta invención, sintetizado a partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y microsílíce en suspensión líquida con el polímero de peine Melflux® 267L y el policondensado fosfatado P1 (por favor compare con la tabla 1 para la estructura de P1) mediante molienda en un molino planetario de bolas por 80 minutos (Ac. M3 de tabla 3). La curva (2)) medida es comparada con una curva (1)) calculada de la estructura de tobermorita (ICSD: 100405) y muestra la similitud entre tobermorita y la muestra sintetizada de hidrato de silicato de calcio. El cálculo fue realizado mediante el refinamiento de Rietveld con el software Topas 4,2 (Bruker).

Figura 1: Comparación de patrones de difracción de tobermorita (calculado 1)) y una composición acelerante de acuerdo con esta invención (2)) medida

Preferiblemente la medición del diámetro de partícula es ejecutada a una temperatura de 25 °C mediante la ultracentrífuga analítica Beckman modelo Optima XLI de Beckman Coulter GmbH. Se eligió el procedimiento analítico de ultracentrifugación porque procedimientos como la dispersión de luz no son adecuados para las partículas especialmente pequeñas de esta invención (en particular para diámetros inferiores a aproximadamente 100 nm).

De acuerdo con la descripción en H. Cölfen, 'Analytical Ultracentrifugación of Nanoparticles', en Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, (American Scientific Publishers, 2004), pp. 67-88, la distribución de tamaño de partícula es medida a través de la ultracentrifugación analítica, como se describe en el siguiente capítulo. Para la medición se usa la ultracentrífuga analítica disponible comercialmente "Beckman Model Optima XLI," de Beckman Coulter GmbH, 47807 Krefeld.

Se diluyen las muestras con agua hasta una concentración adecuada. Esta concentración está típicamente entre 1 y 40 g/l de contenido de sólidos de la muestra (las muestras en la figura 2 fueron diluidas hasta una concentración de 30 g/l). Preferiblemente se elige una dilución relativamente alta. La concentración que se va a elegir es adaptada preferiblemente de acuerdo con el contenido de partículas de hidrato de silicato de calcio en la muestra que va a ser analizada. El intervalo adecuado puede ser hallado fácilmente por la persona experta en la técnica y es determinado en particular por los factores de transparencia de la muestra y la sensibilidad de medición. Típicamente, se elige la velocidad de rotación de la ultracentrífuga, en el intervalo de 2.000 a 20.000 rotaciones por minuto (en los ejemplos de la figura 2 la velocidad de rotación fue 10.000 rotaciones por minuto). La velocidad de rotación puede ser elegida de acuerdo con las necesidades de la muestra específica, se elegirá una velocidad más alta de la ultracentrífuga preferiblemente cuando estén involucradas partículas relativamente pequeñas y viceversa. La tasa s de sedimentación de las partículas de hidrato de silicato de calcio es medida con óptica de interferencia a 25 °C y es extraída de los datos de interferencia mediante un software de evaluación adecuado, por ejemplo Sedfit (<http://www.analyticalultracentrifugation.com/default.htm>).

De acuerdo con la ecuación de Stokes-Einstein

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

el diámetro d de las partículas puede ser calculado con la tasa s de sedimentación medida.

η es la viscosidad dinámica del medio y fue medida a 25 °C con un viscosímetro Brookfield LVDV-I a una velocidad de rotación de 5 vueltas por minuto con la aguja número 1, s es la tasa de sedimentación de las partículas.

$\Delta\rho$ es la diferencia de densidad a 25 °C entre las partículas de hidrato de silicato de calcio y el medio. Se estima que la densidad de las partículas de hidrato de silicato de calcio es 2,1 g/cm³ de acuerdo con una comparación con datos de la literatura. Se estima que la densidad del medio es 1 g/cm³ (para una solución acuosa diluida). Se supone que la influencia de $\Delta\rho$ sobre los valores absolutos del diámetro d de partícula es pequeña y por ello la influencia de la estimación de $\Delta\rho$ es también pequeña.

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

Las condiciones de la medición fueron las siguientes: contenido de sólidos 30 g/l de Ac. 5, lo cual es igual a un contenido de sólido activo de aproximadamente 10g/l), velocidad de rotación de la ultracentrífuga 10.000 r.p.m, temperatura de la medición 25 °C, se estimó que la densidad de hidrato de silicato de calcio era 2,1 g/ cm³ y se estimó que la densidad del medio era 1 g/ cm³ (para un sistema acuoso diluido). La viscosidad dinámica de la solución diluida fue 8,9 · 10⁻⁴ Pa s a 25 °C, correspondiente a un sistema acuoso diluido.

La figura 2 muestra la distribución de tamaño (señal $g(D)$ ponderada en masa) de partículas de hidrato de silicato de calcio, como una función del diámetro de las partículas (asumiendo que las partículas son esféricas). Mediante la síntesis de acuerdo con esta invención (partículas de hidrato de silicato de calcio sintetizadas en presencia de un polímero de peine (aquí Ac. 5 de la tabla 2)) es posible alcanzar un tamaño de partícula por debajo de 500 nm, preferiblemente por debajo de 300 nm y 200 nm. En la medición no se encontraron partículas con un diámetro mayor a aproximadamente 130 nm. La integral en la región de 0 a 150 nm es igual a 100 %. Como una comparación, las partículas de hidrato de silicato de calcio del estado de la técnica (Ac. 29 en la tabla 2) no muestran partículas detectables en esta región. Las partículas detectadas fueron mayores a 1.000 nm.

Preferiblemente la composición contiene

10 i) 0,1 a 75, preferiblemente 0,1 a 50, con máxima preferencia 0,1 a 10 % en peso de hidrato de silicato de calcio,

ii) 0,001 a 60, preferiblemente 0,1 a 30, con máxima preferencia 0,1 a 10 % en peso de polímero de peine soluble en agua adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos,

iii) 24 a 99, más preferiblemente 50 a 99, con máxima preferencia 70 a 99 % en peso de agua.

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

20 Más preferiblemente el hidrato de silicato de calcio en la composición, preferiblemente suspensión acuosa de acelerante de endurecimiento, es xonotlite, tobermorita de 9Å (riversiderita), tobermorita de 11Å, tobermorita de 14 Å (plombierita), jennita, metajennita, afwillita y/o jaffeita.

En una realización preferida de la invención la relación molar de calcio a silicio en el hidrato de silicato de calcio en la composición, preferiblemente suspensión acuosa de acelerante de endurecimiento, es de 0,6 a 2, preferiblemente 1,1 a 1,8.

25 En una realización adicional preferida de la invención, la relación molar de calcio a agua en el hidrato de silicato de calcio es de 0,6 a 6, preferiblemente 0,6 a 2, más preferiblemente 0,8 a 2. Dichos intervalos son similares a los hallados por ejemplo en fases de hidrato de silicato de calcio, que se forman durante la hidratación del cemento. Es ventajoso un buen efecto de aceleración para aglutinantes hidráulicos.

30 En una realización adicional preferida de la invención, el polímero de peine soluble en agua adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos en la composición, preferiblemente suspensión acuosa de acelerante de endurecimiento, está presente como un copolímero que contiene, sobre la cadena principal, cadenas laterales que tienen funciones éter y funciones ácido.

35 En una realización adicional preferida de la invención, el polímero de peine soluble en agua adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos en la composición, preferiblemente suspensión acuosa de acelerante de endurecimiento suspensión, está presente como un copolímero que es producido mediante polimerización por radicales libres en presencia de monómero ácido, preferiblemente monómero de ácido carboxílico, y macromonómero de poliéter, de modo que en total por lo menos 45 % molar, preferiblemente por lo menos 80 % molar, de todas las unidades estructurales del copolímero son producidas mediante incorporación de monómero ácido, preferiblemente monómero de ácido carboxílico, y macromonómero de poliéter en la forma de unidades polimerizadas.

40 En una realización adicional de la invención se hace referencia a una composición, preferiblemente a una suspensión acuosa de acelerante de endurecimiento, en la cual una unidad estructural es producida en el copolímero mediante incorporación del monómero ácido en la forma de unidades polimerizadas, cuya unidad estructural está de acuerdo con las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id). Las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id) fueron descritas en detalle en el texto anterior y no se repiten aquí, con objeto de evitar repeticiones innecesarias. Dichas fórmulas deben ser miradas como insertadas aquí en detalle.

45 En una realización adicional de la invención, se hace referencia a una composición, preferiblemente una suspensión acuosa de acelerante de endurecimiento, en la cual se produce una unidad estructural en el copolímero por incorporación del macromonómero de poliéter en la forma de unidades polimerizadas, cuya unidad estructural está de acuerdo con las fórmulas generales (IIa), (IIb) y/o (IIe).

50 El macromonómero de poliéter puede ser también una unidad estructural de acuerdo con la fórmula general (IIc). Las fórmulas generales (IIa), (IIb) y/o (IIc) y también (IIe) fueron descritas en detalle en el texto ubicado

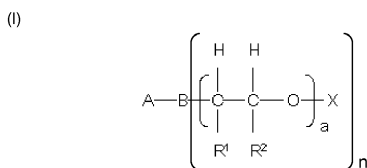
anteriormente y no se repiten aquí, con objeto de evitar repeticiones innecesarias. Dichas fórmulas deben ser miradas como insertadas aquí en detalle.

En una realización preferida la composición, preferiblemente suspensión acuosa de acelerante de endurecimiento, contiene policondensados, donde los policondensados incluyen

5 (I) por lo menos una unidad estructural que consiste en un fragmento aromático o heteroaromático que soporta una cadena lateral de poliéter, preferiblemente una cadena lateral de poli alquilen glicol, más preferiblemente una cadena lateral de poli etilen glicol y

(II) por lo menos una unidad estructural que consiste en un fragmento aromático o heteroaromático que soporta por lo menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal.

10 Típicamente, las unidades estructurales (I) y (II) del policondensado están representadas por las siguientes fórmulas generales



en la que

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

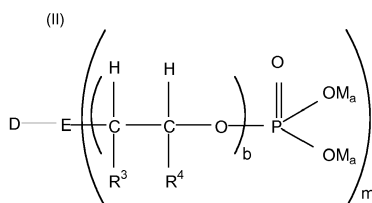
15 B es N, NH u O;

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

R¹ y R², son independientemente uno de otro, un radical alquilo C₁ a C₁₀ ramificado o de cadena recta, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H;

a es un entero de 1 a 300;

20 X es un radical alquilo C₁ a C₁₀ ramificado o de cadena recta, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H, preferiblemente H;



en la que

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

25 E es N, NH u O;

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

R³ y R⁴, son independientemente uno de otro, un radical alquilo C₁ a C₁₀ ramificado o de cadena recta, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H;

b es un entero de 1 a 300;

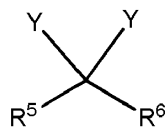
30 M es un ion metálico alcalino, ion metálico alcalinotérreo, ion amonio, ion amonio orgánico o H,

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

Típicamente, la relación molar de las unidades estructurales (I):(II) es 1:10 a 10:1 preferiblemente 1:8 a 1:1.

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

(III)



en la que

Y, son independientemente uno de otro (I), (II), u otros constituyentes del policondensado;

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

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

Típicamente, R⁵ y R⁶ en la unidad estructural (III), son independientemente uno de otro H, COOH o metilo, preferiblemente H.

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

Preferiblemente la suspensión de acelerante de endurecimiento contiene un polímero mejorador de la viscosidad, seleccionado del grupo de derivados y/o (co)polímeros de polisacáridos con un promedio de peso molecular M_w mayor a 500.000 g/mol, más preferiblemente mayor a 1.000.000 g/mol, donde los (co)polímeros contienen unidades estructurales derivadas (preferiblemente por polimerización por radicales libres) de derivados de monómero no iónico de (met)acrilamida y/o derivados de monómero de ácido sulfónico. Preferiblemente los mejoradores de viscosidad son usados en una dosificación de 0,001 a 10 % en peso, más preferiblemente 0,001 a 1 % en peso, respecto a la suspensión de acelerante de endurecimiento. Preferiblemente, el polímero mejorador de viscosidad debería ser dosificado de forma que se obtenga una viscosidad plástica de las suspensiones de acelerante de endurecimiento, mayor a 80 m·Pas. En el texto ubicado anteriormente se dan detalles de los polímeros mejoradores de viscosidad (en la descripción del proceso), el cual es incorporado aquí.

Es particularmente ventajoso usar los acelerantes de endurecimiento de acuerdo con esta invención en combinación con cementos que tienen un contenido relativamente alto de sulfatos solubles (de 0,1 a 5 % en peso respecto al cemento). Tales cementos están disponibles comercialmente o el sulfato soluble en agua puede ser añadido al cemento. Dicho cemento es preferiblemente rico en fases de aluminato anhidro. Preferiblemente el sulfato soluble en agua es seleccionado de sulfato de sodio y/o potasio. La combinación de sulfatos solubles y acelerantes de endurecimiento de acuerdo con esta invención da como resultado un efecto sinérgico de aceleración de endurecimiento del cemento.

La composición, preferiblemente suspensión acuosa acelerante de endurecimiento, contiene preferiblemente acelerantes de endurecimiento seleccionados del grupo de alcanolaminas, preferiblemente triisopropanolamina y / o tetrahidroxietil etilen diamina (THEED). Preferiblemente las alcanolaminas son usadas a una dosificación de 0,01 a 2,5 % en peso respecto al peso de aglutinante hidráulico, preferiblemente cemento. Pudo encontrarse efecto sinérgico cuando se usan aminas, especialmente triisopropanolamina y tetrahidroxietil etilen diamina, respecto al desarrollo de resistencia temprana de sistemas de aglutinante hidráulico, en especial sistemas de cemento.

La composición, preferiblemente suspensión acuosa de acelerante de endurecimiento, contiene preferiblemente agentes de retardo de pérdida de plasticidad seleccionados del grupo de ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido fosfónico, ácido amino-trimetilfosfónico, ácido etilendiaminotetra(metilfosfónico), ácido dietilentriaminopenta(metilfosfónico), incluyendo en cada caso las respectivas sales de los ácidos, pirofosfatos, pentaboratos, metaboratos y/o azúcares (por ejemplo glucosa, melazas). La ventaja de la adición de agentes de retardo de pérdida de plasticidad es que puede controlarse el tiempo disponible y en particular puede prolongarse, si es necesario. Preferiblemente los agentes de retardo de pérdida de plasticidad son usados en una dosificación de 0,01 a 0,5 % en peso respecto al peso de aglutinante hidráulico, preferiblemente cemento.

Las composiciones, preferiblemente suspensiones acuosas de acelerante de endurecimiento pueden contener también cualquier componente de formulación usado típicamente en el campo de las sustancias químicas de construcción, preferiblemente destructores de espuma, atrapadores de aire, agentes de retardo, reductores de contracción, polvos redispersables, otros acelerantes de endurecimiento, anticongelantes y/o anti-eflorescentes.

La invención se refiere también a una composición, preferiblemente una composición acelerante de endurecimiento, que está en forma de polvo. El producto en polvo puede ser obtenido a partir del producto acuoso, mediante por ejemplo secado por atomización o secado en un secador de lecho fluido.

La invención comprende el uso de una composición acelerante de endurecimiento obtenible de acuerdo con cualquiera de los procesos de la presente invención o de una composición de acuerdo con esta invención, preferiblemente una suspensión acuosa de acelerante de endurecimiento, en mezclas de material de construcción que contienen cemento, yeso, anhidrita, escoria, preferiblemente escoria de alto horno granulada molida, ceniza volante, polvo de sílice, metacaolín, puzolanos naturales, aceite de esquisto calcinado, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, preferiblemente en mezclas de material de construcción que contienen sustancialmente cemento como un aglutinante hidráulico. En ese contexto, yeso comprende todos los vehículos posibles de sulfato de calcio, con diferentes cantidades de moléculas de agua de cristal, como por ejemplo también hemihidrato de sulfato de calcio.

Las mezclas de material de construcción, de acuerdo con la invención, comprenden cemento, yeso, anhidrita, escoria, preferiblemente escoria de alto horno granulada molida, ceniza volante, polvo de sílice, metacaolín, puzolanos naturales, aceite de esquisto calcinado, cemento de sulfo aluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio. Preferiblemente las mezclas de material de construcción contienen sustancialmente cemento como un aglutinante hidráulico. La composición acelerante de endurecimiento está contenida en la mezcla de material de construcción, preferiblemente en una dosificación de 0,05 % en peso a 5 % en peso, respecto al peso de clinker.

Para ilustración, el término mezclas de material de construcción puede indicar mezclas en forma seca o acuosa y en el estado endurecimiento o plástico. Las mezclas de material de construcción seco podrían ser por ejemplo mezclas de dichos aglutinantes, preferiblemente cemento y las composiciones de acelerante de endurecimiento (preferiblemente en forma de polvo) de acuerdo con esta invención. Las mezclas en forma acuosa, usualmente en la forma de pastas líquidas, pastas, mortero fresco o hormigón fresco son producidas mediante la adición del agua al(los) componente(s) de aglutinante, y la composición acelerante de endurecimiento, transforman entonces el estado plástico al endurecimiento.

Ejemplos

Preparación de policondensados fosfatados (procedimiento general)

Se carga un reactor, equipado con calentamiento y agitador, con un compuesto de acuerdo con la unidad estructural (I), por ejemplo polietilenglicol monofeniléter (llamado en lo sucesivo PhPEG), un compuesto de acuerdo con la unidad estructural (II), por ejemplo polietilenglicol monofeniléter fosfato o fenoxietanol fosfato (llamado en lo sucesivo "fosfato") y un compuesto (IIIa) de cetona, por ejemplo formaldehído (puede usarse paraformaldehído así como una formaldehído acuoso o trioxano). Se calienta la mezcla de reacción hasta temperaturas típicamente entre 90 °C y 120 °C y se inicia la policondensación mediante la adición de catalizador ácido (típicamente ácido sulfúrico o ácido metanosulfónico). Típicamente, la mezcla de reacción es agitada por 1 a 6 horas hasta que se ha alcanzado el intervalo deseado de peso molecular. Se diluye entonces con agua el policondensado y se neutraliza para obtener una solución con 25 - 80 % en peso de contenido de sólidos.

En la tabla 1 se resumen detalles del proceso y los respectivos monómeros de acuerdo con el procedimiento general, en la tabla "Fosfato" tipo A indica fenoxietanol fosfato, B es polietilenglicol monofeniléter fosfato con 4 a 5 unidades de etilen glicol en promedio y C indica polietilenglicol monofeniléter fosfato con 3 a 4 unidades de etilen glicol en promedio. La fuente F de formaldehído es una solución acuosa de formaldehído al 30,5 %, P es paraformaldehído y T es trioxano. El ácido tipo S es ácido sulfúrico y M es ácido metanosulfónico.

Tabla 1: Polímero composición de policondensado fosfatado

Ejempl o	PhPEG Mn [g/mol] [g]	Tipo de fosfato [g]	Fuente de CH ₂ O [g]	Tipo de ácido [g]	Temp. de reacción [°C]	Tiempo de reacción [min]	Contenido de sólidos [%]	Peso molecular M _w [g/mol]
P1	5.000.800	B 140	PF 58	S 32	110	300	47,2	34.200
P2	3.500.175	B 36,8	PF 6,3	M 14	100	360	43,4	27.680

Preparación de composiciones de acelerante (reacción de compuesto de calcio y compuesto de silicato)

La tabla 2 muestra los detalles de diferentes recetas y condiciones de síntesis usadas para cada composición de acelerante. Para la preparación de composiciones de acelerante es posible trabajar con dos soluciones. En este caso, se mezclan conjuntamente los respectivos reactivos (la solución 1 contiene el compuesto de silicato y la solución 2 contiene el compuesto de calcio y por lo menos una de las soluciones 1 o 2 contiene el(los) polímero(s)

de peine). De modo alternativo, puede usarse una tercera solución (la solución 3 contiene polímeros, especialmente polímeros de peine soluble en agua adecuados como plastificante para aglutinantes hidráulicos, opcionalmente también en combinación con un policondensado fosfatado). También es posible que el(los) polímero(s) estén distribuidos en las soluciones 1, 2 y 3 de acuerdo con los porcentajes en peso dados en la tabla 2. Estas soluciones son preparadas antes del inicio de la reacción mediante disolución de las sales solubles en agua y mezcla de polímeros en agua a temperatura ambiente hasta la disolución completa. La reacción es iniciada mediante alimentación de las respectivas soluciones de acuerdo con las indicaciones del procedimiento de mezcla, en la tabla 2 a una cierta tasa de adición, bajo agitación mecánica. La(s) tasa(s) de agitación y la temperatura son controladas durante toda la síntesis. Después de la adición de los reactivos, se mezcla adicionalmente la suspensión por 30 minutos y después de ello se recolecta y almacena. Las cantidades son ajustadas para alcanzar alrededor de 1kg de suspensión al final de la síntesis. El contenido de sólidos de la suspensión es medido mediante secado de 3g +/- 0,1g de la suspensión en un crisol de porcelana por 24 horas en un horno a 60°C.

Se usa el siguiente procedimiento para calcular el contenido de sólido activo. Se considera que el contenido activo es el peso total de sólidos (dado por el contenido medido de sólidos) menos la parte orgánica, menos los iones sodio y menos los iones nitrato. La parte orgánica y los iones sodio y nitrato son deducidos simplemente a partir de la síntesis.

El polímero Glenium® ACE30 tipo peine es un policarboxilato éter comercializado (obtenible de BASF Italia S.p.A.) basado en los monómeros ácido maleico, ácido acrílico, viniloxibutil-polietilenglicol - 5800 ($M_w=40.000$ g/mol (medido por G.P.C)); el contenido de sólidos de la muestra es 45 % en peso). El polímero PRC15 tipo peine es un policarboxilato éter ($M_w=73.000$ g/mol medido por G.P.C; contenido de sólidos es 40 % en peso) basado en los monómeros ácido maleico, ácido acrílico y viniloxibutil-polietilenglicol - 12.000. El polímero Sokalan® 5009X de tipo peine es un policarboxilato éter (obtenible en D BASF SE) basado en los monómeros ácido metacrílico y metil polietilenglicol - 5000 metacrilato ($M_w= 40.000$ g/mol (medido por G.P.C); el contenido de sólidos es 30 % en peso). Optima 200® es un polímero tipo peine comercializado por la compañía Chryso, ($M_w=25.000$ g/mol (medido por G.P.C); el contenido de sólidos es 21,5 % en peso). En las tablas, las cantidades de plastificantes tipo peine y del policondensado fosfatado están expresadas siempre en g del total de solución.

DF93 es un destructor comercial de espuma (obtenible de BASF Construction Polymers GmbH). Las cantidades de DF93 usadas durante la síntesis son expresadas en peso de sólido seco. Respecto a la composición acelerante, se añaden lentamente 41,2g de VM1 como polvo, después de la adición de nitrato de calcio y silicato de sodio. El modificador VM1 de viscosidad es un copolímero ($M_w=500.000$ g/mol) hecho de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y N,N-dimetilacrilamida con una relación molar ratio de 1. Después de la adición de VM1, se agitó la suspensión por 12 horas.

Síntesis de ejemplos comparativos

Las composiciones 28, 29, 30 de acelerante son sintetizadas aquí como ejemplos comparativos y no contienen ningún polímero de peine u otros aditivos orgánicos. Los precipitados obtenidos son hidratos de silicato de calcio libres de polímeros. Respecto al acelerante 30, después de la síntesis acuosa, se filtra la suspensión a una presión de 800 kPa de nitrógeno gaseoso y con un filtro que tiene tamaño de poro de 0,1 micrómetro. Entonces, se obtiene un producto húmedo y se lava con 1 litro de solución saturada de hidróxido de calcio, siempre bajo filtración. Después de la filtración, se recolecta el producto y se seca adicionalmente por 24 horas a 60°C en un horno. Después de este paso de secado, se tritura finamente el polvo, manualmente en un mortero con un pistilo. El acelerante 30 es un polvo de hidrato de silicato de calcio libre de polímeros.

Tabla 2: Preparación de muestras acelerantes

ID	Cantidad y tipo de polímeros usados	Composición de Solución 1	Composición de Solución 2	Composición de Solución 3	Procedimiento de mezcla con tasas de alimentación	T° C	Tasa de agitación (rpm)	Contenido sólido total
Ac. 1	11,06g de Glenium ACE30	11,06g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 970,5g de agua+ polímero	6,68g de CaCl ₂ +0,289g de MgCl ₂ +25g de agua		2 en 1 a 750ml/hora	20°	200	1,89%
Ac. 2	11,06g de Glenium ACE30	11,06g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 970,5g de agua	7,03g de CaCl ₂ +25g de agua+ polímero		2 en 1 a 750ml/hora	20°	200	1,80%
Ac. 3	22, 12g de Glenium ACE30	21,4g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 100g de agua	22,28g de CaCl ₂ + 891,8g de agua+ polímero		1 en 2 a 750ml/hora	20°	200	3,93%
Ac. 4	11,06g de Glenium ACE30	11,06g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 970,5g de agua+ polímero	6,68g de CaCl ₂ +0,453g de AlCl ₃ +25g de agua		2 en 1 a 750ml/hora	20°	200	1,98%
Ac. 5	53,84g de Glenium ACE30+ 20,63g de EPPR2	93,72g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 263,3g de agua		Polímeros + 343,1g de agua	1 en 3 a 45ml/hora 2 en 3 a 91,8mL/hora	20°	300	21,50%
Ac. 6	30,3g de Glenium ACE30+ 10,5g de EPPR2	39,71g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 111,6g de agua	49,65g de Ca(NO ₃) ₂ +45,76g de agua	Polímeros + 712,5g de agua	1 en 3 a 103,8ml/hora 2 en 3 a 51mL/hora	20°	300	9,90%
Ac. 7	13,04g de Glenium ACE30	10,64g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 29,95g de agua	12,8g de CaSO ₄ , 2 H ₂ O + 933,5g de agua+ polímero		1 en 2 a 69,6ml/hora	20°	300	2,40%
Ac. 8	10,88g de Glenium ACE30	10,69g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 30,09g de agua	12,8g de H ₂ (COO) ₂ Ca ₂ + 938,38 agua+ polímero		1 en 2 a 70,2ml/hora	20°	300	2,20%

(continuación)

ID	Cantidad y tipo de polímeros usados	Composición de Solución 1	Composición de Solución 2	Composición de Solución 3	Procedimiento de mezcla con tasas de alimentación	T°C	Tasa de agitación (rpm)	Contenido sólido total
Ac. 9	13,01g de Glenium ACE30	10,66g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 29,95g de agua	12g de Ca(NO ₃) ₂ +11,06g de agua	Polímeros + 920,27g de agua	1 en 3 a 69,6ml/hora 2 en 3 a 31,2mL/hora 3 en 3 a 31,2mL/hora	20°	300	2,40%
Ac. 10	13g de Glenium ACE30 + 0,96g de DF93	10,66g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 29,99g de agua	12,03g de Ca(NO ₃) ₂ +11,09g de agua	Polímeros + 922,76g de agua	1 en 3 a 69,6ml/hora 2 en 3 a 31,2mL/hora 3 en 3 a 31,2mL/hora	20°	300	2,40%
Ac. 11	30,36g de Glenium ACE30+ 5,26g de EPPR2	39,8g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 111,83g de agua	49,77g de Ca(NO ₃) ₂ +84,49g de agua	Polímeros + 678,49g de agua	1 en 3 a 103,8ml/hora 2 en 3 a 81mL/hora 3 en 3 a 81mL/hora	20°	300	9,50%
Ac. 12	30,36g de Glenium ACE30+ 5,26g de EPPR2	39,8g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 111,83g de agua	49,77g de Ca(NO ₃) ₂ +136,75g de agua	Polímeros + 626,23g de agua	1 en 3 a 103,8ml/hora 2 en 3 a 121,2mL/hora 3 en 3 a 121,2mL/hora	20°	300	9,50%
Ac. 13	30,36g de Glenium ACE30+ 5,26g de EPPR2	39,80g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 164,36g de agua	49,77g de Ca(NO ₃) ₂ +66,85g de agua	Polímeros + 643,6g de agua	1 en 3 a 145,8ml/hora 2 en 3 a 60,6mL/hora 3 en 3 a 60,6mL/hora	20°	300	9,50%
Ac. 14	30,36g de Glenium ACE30+ 5,26g de EPPR2	39,80g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 286,246g de agua	49,77g de Ca(NO ₃) ₂ +66,85g de agua	Polímeros + 521,71g de agua	1 en 3 a 243ml/hora 2 en 3 a 60,6mL/hora 3 en 3 a 60,6mL/hora	20°	300	9,50%
Ac. 15	30,3g de Glenium ACE30+ 10,5g de EPPR2	39,71g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 111,6g de agua	49,65g de Ca(NO ₃) ₂ +45,76g de agua+ 10% EPPR2	100% Glenium ACE30 +90% EPPR2 + 712,5g de agua	1 en 3 a 103,8ml/hora 2 en 3 a 51,6mL/hora 3 en 3 a 51,6mL/hora	20°	300	9,80%
Ac. 16	30,3g de Glenium ACE30+ 10,5g de EPPR2	39,71g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 111,6g de agua+ 10% de polímeros	49,65g de Ca(NO ₃) ₂ +45,76g de agua	90% polímeros + 712,5g de agua	1 en 3 a 107,1ml/hora 2 en 3 a 51mL/hora 3 en 3 a 51mL/hora	20°	300	9,40%

(continuación)

ID	Cantidad y tipo de polímeros usados	Composición de Solución 1	Composición de Solución 2	Composición de Solución 3	Procedimiento de mezcla con tasas de alimentación	T°C	Tasa de agitación (rpm)	Contenido sólido total
Ac. 17	30,3g de Glenium ACE30+ 10,5g de EPPR2	39,71g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 111,6g de agua+ 50% de polímeros	49,65g de Ca(NO ₃) ₂ +45,76g de agua	50% polímeros + 712,5g de agua	1 en 3 a 117,8ml/hora 2 en 3 a 51ml/hora 3 a	20°	300	9,20%
Ac. 18	30,3g de Glenium ACE30+ 10,5g de EPPR2	39,71g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 111,6g de agua	49,65g de Ca(NO ₃) ₂ +45,76g de agua+ 10% de los polímeros	100%Glenium ACE30 +90% polímeros + 712,5g de agua	1 en 3 a 103,8ml/hora 2 en 3 a 53,2ml/hora 3 a	20°	300	9,60%
Ac. 19	30,3g de Glenium ACE30+ 10,5g de EPPR2	39,71g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 111,6g de agua+10% del Glenium ACE30	49,65g de Ca(NO ₃) ₂ +45,76g de agua	90% Glenium Ace30 + 712,5g de agua	1 en 3 a 105,9ml/hora 2 en 3 a 51ml/hora 3 a	20°	300	9,60%
Ac. 20	30,3g de Glenium ACE30+ 10,5g de EPPR2	39,71g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 111,6g de agua+ 10% del EPPR2	49,65g de Ca(NO ₃) ₂ +45,76g de agua	90% EPPR2 + 712,5g de agua	1 en 3 a 104,5ml/hora 2 en 3 a 51ml/hora 3 a	20°	300	9,40%
Ac. 21	13,03 g de Sokalan 5009	10,66g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 30,03g de agua	12,01g de Ca(NO ₃) ₂ +11,07g de agua	Polímero + 922,72g de agua	1 en 3 a 69,6ml/hora 2 en 3 a 31,2ml/hora 3 a	20°	300	2,50%
Ac. 22	68,79g de Glenium ACE30+ 27,77g de EPPR2	106,89g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 301,05g de agua	133,79g de Ca(NO ₃) ₂ +123,30g de agua	Polímero + 233,16 de agua	adición inmediata	20°	300	25,90%
Ac. 23	15,68g de EPPR2 + 0,96g de DF93	10,64g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 29,98g de agua	11,99g de Ca(NO ₃) ₂ +11,05g de agua	Polímeros + 920,2g de agua	1 en 3 a 69,6ml/hora 2 en 3 a 31,2ml/hora 3 a	20°	300	27,90%
Ac. 27,22a	de	10,64g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 29,96g de	11,98g de Ca(NO ₃) ₂	Polímero + 908,7a	1 en 3 a 2 en 3 a	20°	300	2,70%

(continuación)

ID	Cantidad y tipo de polímeros usados	Composición de Solución 1	Composición de Solución 2	Composición de Solución 3	Procedimiento de mezclas con tasas de alimentación	T°C	Tasa de agitación (rpm)	Contenido sólido total
24	Optima 200	agua	+11,04g de agua	de agua	69,6ml/hora 31,2mL/hora			
Ac. 25	53,84g de Glenium ACE30+ de EPPR2	93,73g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 263,32g de agua	117,3g de Ca(NO ₃) ₂ +153,25g de agua	Polímeros + 297,92g de agua	1 en 3 a 91,8ml/hora 2 en 3 a 53,4mL/hora 3 a	20°	300	21,50%
Ac. 26	53,84g de Glenium ACE30+ de EPPR2	93,73g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 263,32g de agua	117,3g de Ca(NO ₃) ₂ +153,25g de agua	Polímeros + 297,92g de agua	1 en 3 a 91,8ml/hora 2 en 3 a 53,4mL/hora 3 a	15°	300	21,60%
Ac. 27	53,84g de Glenium ACE30+ de EPPR2	93,73g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 263,32g de agua	117,3g de Ca(NO ₃) ₂ +153,25g de agua	Polímeros + 297,92g de agua	1 en 3 a 91,8ml/hora 2 en 3 a 53,4mL/hora 3 a	1°	300	21,50%
Ac. 28	No polímero	39,71g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 111,6g de agua	49,65g de Ca(NO ₃) ₂ +45,76g de agua	732,4g de agua	1 en 3 a 103,8ml/hora 2 en 3 a 51mL/hora 3 a	20°	300	7,90%
Ac. 29	No polímero	93,72g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 263,3g de agua	117,3g de Ca(NO ₃) ₂ +108,11 g de agua	380,2g de agua	1 en 3 a 45ml/hora 2 en 3 a 91,8mL/hora 3 a	20°	300	18,90%
Ac. 30	No polímero	39,71g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 111,6g de agua	49,65g de Ca(NO ₃) ₂ +45,76g de agua	732,4g de agua	1 en 3 a 103,8ml/hora 2 en 3 a 51mL/hora 3 a	20°	300	100%
Ac. 31	29,76g de Glenium ACE30+ de EPPR2	52,01g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 135,33g de agua	58,6g de CaCl ₂ +90,38g de agua	Polímeros + 623,6g de agua	1 en 3 a 91,14ml/hora 2 en 3 a 59,4mL/hora 3 a	20°	200	9,25%

(continuación)

ID	Cantidad y tipo de polímeros usados	Composición de Solución 1	Composición de Solución 2	Composición de Solución 3	Procedimiento de mezclas con tasas de alimentación	T ^o C	Tasa de agitación (rpm)	Contenido sólido total
Ac. 32	29,66g de Glenium ACE30+ de EPR2	63,28g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 164,63g de agua	71,35g de CaCl ₂ +110,03g de agua	Polímeros + 541,9g de agua	1 en 3 a 79,2ml/hora 2 en 3 a 54,6ml/hora 3 en 3 a	20°	200	11,30%
Ac. 33	35,89g de Glenium ACE30+ de EPR2	74,29g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 193,29g de agua	83,69g de CaCl ₂ +129,06g de agua	Polímeros + 469,1g de agua	1 en 3 a 90,6ml/hora 2 en 3 a 67,8ml/hora 3 en 3 a	20°	200	13,86%
Ac. 34	37,67g de Glenium ACE30+ de EPR2	74,07g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 192,72g de agua	83,43g de CaCl ₂ +128,676g de agua	Polímeros + 463,86g de agua	1 en 3 a 90,6ml/hora 2 en 3 a 67,8ml/hora 3 en 3 a	20°	200	13,20%
Ac. 35	53,84g de Glenium ACE30+ de EPR2+ 1,32g de DF93	93,72g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 263,3g de agua	117,3g de Ca(NO ₃) ₂ +108,11 g de agua	Polímeros + 342,4g de agua	1 en 3 a 45ml/hora 2 en 3 a 91,8ml/hora 3 en 3 a	20°	300	21,50%
Ac. 36	53,84g de Glenium ACE30+ de EPR2+ 1,02g de DF93	93,72g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 263,3g de agua	117,3g de Ca(NO ₃) ₂ +108,11 g de agua	Polímeros + 342,7g de agua	1 en 3 a 45ml/hora 2 en 3 a 91,8ml/hora 3 en 3 a	20°	300	21,20%
Ac. 37	68,79g de Glenium ACE30+ de EPR2+ 3,8g de DF93	106,9g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 300,81g de agua	133,79g de Ca(NO ₃) ₂ +123,3g de agua	Polímeros + 230,74g de agua	1 en 3 a 105ml/hora 2 en 3 a 52,2ml/hora 3 en 3 a	20°	300	25,00%
Ac.	68,79g de Glenium ACE30+	106,9g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 300,05g de	133,79g de Ca(NO ₃) ₂ +123,3g de	Polímeros +	1 en 3 a 2 en 3 a	20°	150	25,30%

(continuación)

ID	Cantidad y tipo de polímeros usados	Composición de Solución 1	Composición de Solución 2	Composición de Solución 3	Procedimiento de mezcla con tasas de alimentación		T ^o C	Tasa de agitación (rpm)	Contenido sólido total
38	27,77g EPPR2	agua	de agua	233,16g de agua	87,6ml/hora	43,8ml/hora			
Ac. 39	68,79g de Glenium ACE30+ 27,77g de EPPR2	106,9g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 300,05g de agua	133,79g de Ca(NO ₃) ₂ +123,3g de agua	Polímeros + 233,16g de agua	1 en 87,6ml/hora	2 en 43,8ml/hora	20°	50	25,70%
Ac. 40	12,21g de PRC15	10,66g de Na ₂ SiO ₃ , b H ₂ O + 30,03g de agua	12,01g de Ca(NO ₃) ₂ +11,01g de agua	Polímeros + 923,55g de agua	1 en 69,6ml/hora	2 en 31,2ml/hora	20°	300	2,46%
Ac. 41	68,79g de Glenium ACE30+ 27,9g de EPPR2+ 3,8g de DF93	106,9g de Na ₂ SiO ₃ , 5 H ₂ O + 300,81g de agua	133,79g de Ca(NO ₃) ₂ +123,3g de agua	Polímeros + 230,74g de agua	1 en 105ml/hora	2 en 52,2ml/hora	20°	300	24,98%
41 al final de la adición de reactivos, se añadieron 2g de VM1 a la mezcla.									

Preparación de las composiciones acelerantes (reacción de compuesto de calcio y compuesto que contiene dióxido de silicio)

Como materiales de partida para la síntesis se usaron $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en polvo y sílice pirógena (Sigma Aldrich). Se mezclaron 14,83 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con 153 g de agua libre de CO_2 en la cual se disolvieron 5,37 g del polímero usado. Se mezclaron 12,01 g de SiO_2 pirógena (Sigma Aldrich) con la pasta líquida de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Se colocó la pasta líquida en un molino planetario de bolas (Fritsch Pulverisette 4) equipado con herramientas de molienda de ZrO_2 de 250 ml en volumen. Se usaron 100 cuerpos de molienda con 10 mm de diámetro. La relación relativa de las rotaciones durante el proceso de molienda fue - 2,18. El tiempo total de molienda fue 80 minutos, detenido después de cada 20 minutos para mantener la temperatura en la pasta por debajo de 70 °C. Después del proceso de molienda se separaron los cuerpos de molienda, mediante cribado de la pasta y enjuague con agua libre de CO_2 . La suspensión resultante tenía un contenido de sólidos de 13,5 % en peso después de calentamiento de la suspensión por 14 horas a 45 °C y de alcanzar un peso constante.

Como polímeros se usaron:

(i) Polímero Melflux® PCE tipo peine 267L/40 % N.D. (policarboxilato éter comercial, $M_w = 70.000$ g/mol medido por G.P.C.)

(ii) policondensado, de acuerdo con el ejemplo 1 de la invención (indicado como P1)

En la tabla 3 se resumen los diferentes tipos de acelerante sintetizados mediante el procedimiento descrito anteriormente. El peso de polímeros está de acuerdo con el contenido de sólido de las suspensiones de polímero.

Tabla 3: composición de acelerantes de endurecimiento

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

Acelerante M1 es el acelerante de referencia que fue sintetizado sin polímero de acuerdo con el proceso descrito anteriormente.

Pruebas de hormigón-resistencia de compresiónPreparación y formulación de hormigón

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

320 kg de cemento

123 kg de arena de cuarzo 0/0,5

78 kg de arena de cuarzo 0/1

715 kg de arena 0/4

424 kg de grava (4/8)

612 kg de grava (8/16)

150 litros de agua

si la relación agua-a-cemento (W/C) es 0,47;

o

400 kg de cemento

78 kg de arena de cuarzo 0/0.5

97 kg de arena de cuarzo 0/1

5 732 kg de arena 0/4

301 kg de grava (4/8)

681 kg de grava (8/16)

148 litros de agua

si la relación agua-a-cemento (W/C) es 0,37

10 y aditivos como por ejemplo plastificante y acelerante.

Las cantidades indicadas de agua incluyen el agua que está contenida en la composición de plastificante y/o acelerante añadida.

Glenium® ACE30 es añadido usualmente como superplastificante al final del proceso de mezcla, la dosificación se expresa como porcentaje en peso de contenido de sólidos, respecto al peso de cemento.

15 Las composiciones de acelerante que van a ser probadas son añadidas al agua de mezcla antes de la mezcla con el cemento. La cantidad de acelerantes añadidos es dada en porcentaje de peso de suspensión (incluyendo agua) respecto al peso de cemento y en paréntesis en porcentaje de peso de contenido de sólido activo respecto al peso de cemento. Esta notación es adoptada en todo el documento cuando se usa un acelerante en una formulación con cemento.

20 Tetrahidroxetil etilen diamina (THEED) y triisopropanolamina (TIPA) son dosificadas en porcentaje de contenido de sólidos respecto al peso de cemento.

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

25 Se comparan las composiciones de acelerante, con acelerantes bien conocidos como cloruro de calcio y nitrato de calcio. Los acelerantes de comparación son dosificados también en porcentaje de contenido de sólidos respecto al peso de cemento. Son mezclados también directamente dentro del agua de mezcla.

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

En la tabla 4 se resumen detalles de los experimentos de hormigón y resultados.

35 Las mezclas de referencia de hormigón (por favor refiérase a la tabla 4) que no contienen ningún acelerante son las mezclas No. 1, 10, 16, 22, 28, 36 y 44. Las mezclas que contienen acelerantes usuales (acelerantes del estado de la técnica como cloruro de calcio, nitrato de calcio o aminas), usadas aquí como ejemplos comparativos, son las mezclas No. 2, 3, 4, 5, 11, 12, 13, 17, 18, 19, 23, 24, 25, 29, 30, 31, 37, 38, 39, 45, 46, 47, 48, 53, 54, 60, 61. son mezclas de acuerdo con esta invención No. 6, 7, 8, 9, 14, 15, 20, 21, 26, 27, 32, 33, 34, 35, 40, 41, 42, 43, 49, 50, 51, 52, 55, 56, 57, 58, 59, 62, 63, 64, 65.

Tabla 4: resultados de prueba de hormigón

N° de mezcla	CEM [kg]	W/C	Plastificante	Acelerante usado	Temp. de curado [°C]	Resistencia de compresión [MPa]								
						Después de 3 horas	Después de 6 horas	Después de 8 horas	Después de 10 horas	Después de 16 horas	Después de 24 horas	Después de 28 días		
1	320kg C1	0,47	0,13% Glenium ACE30		20°C		0,1	1,8	4,3					65,8
2	320kg C1	0,47	0,12% Glenium ACE30	0,5% Ca(NO3)2	20°C		1,5	3,6	6,5					37,3
3	320kg C1	0,47	0,11% Glenium ACE30	1% Ca(NO3)2	20°C		1,8	4,6	9,7					69,7
4	320kg C1	0,47	0,1% Glenium ACE30	2% Ca(NO3)2	20°C		3,8	7,8	10,8					70,9
5	320kg C1	0,47	0,1% Glenium ACE30	1% CaCl2	20°C		2,6	6,5	10,2					
6	320kg C1	0,47		37% Ac. 1 (0,3%)	20°C		4,6	8,9	13,8					
7	320kg C1	0,47		17% Ac. 3 (0,3%)	20°C		2,8	5,8	10,6					
8	320kg C1	0,47		33,7% Ac. 4 (0,3%)	20°C		4,8	10,1	15,5					
9	320kg C1	0,47		41,7% Ac. 2 (0,3%)	20°C		3,9	7,6	12,9			26,4	53,1	
10	320kg C1	0,47	0,14% Glenium ACE30		5°C					1,9	7,8			78,2
11	320kg C1	0,47	0,14% Glenium ACE30	1% CaCl2	5°C					7,3	17,2			80,7
12	320kg C1	0,47	0,14% Glenium ACE30	1% Ca(NO3)2	5°C					3,6	12,9			79,6
13	320kg C1	0,47	0,13% Glenium ACE30	2% Ca(NO3)2	5°C					4,9	11,0			78,6
14	320kg C1	0,47	0,1% Glenium ACE30	37% Ac. 1 (0,3%)	5°C					10,2	22,5			75,6

(continuación)

N° de mezcla	CEM [kg]	W/C	Plastificante	Acelerante usado	Temp. de curado [°C]	Resistencia de compresión [MPa]							
						Después de 3 horas	Después de 6 horas	Después de 8 horas	Después de 10 horas	Después de 16 horas	Después de 24 horas	Después de 28 días	
15	320kg C1	0,47	0,1% Glenium ACE30	33,7% Ac. 4 (0,3%)	5°C				5,1	10,6	25,4	76,5	
16	320kg C1	0,47	0,14% Glenium ACE30		50°C	~0	15,3	20,9				53,0	
17	320kg C1	0,47	0,13% Glenium ACE30	1% CaCl2	50°C	2,3	21,9	26,3				62,8	
18	320kg C1	0,47	0,13% Glenium ACE30	1% Ca(NO3)2	50°C	1,2	15,3	21,2				60,8	
19	320kg C1	0,47	0,13% Glenium ACE30	2% Ca(NO3)2	50°C	4,9	15,7	21,2				69,7	
20	320kg C1	0,47	0,1% Glenium ACE30	37% Ac. 1 (0,3%)	50°C	7,3	23,4	27,2				56,8	
21	320kg C1	0,47	0,11% Glenium ACE30	33,7% Ac. 4 (0,3%)	50°C	10,6	23,5	27,1				56,5	
22	400kg C2	0,37	0,12% Glenium ACE30		20°C		2,5	8,7	20,9			89,4	
23	400kg C2	0,37	0,11% Glenium ACE30	1% Ca(NO3)2	20°C		12,0	27,5	36,7			91,1	
24	400kg C2	0,37	0,11% Glenium ACE30	2% Ca(NO3)2	20°C		26,4	37,8	47,3			93,1	
25	400kg C2	0,37	0,11% Glenium ACE30	1% CaCl2	20°C		21,8	34,8	41,1			97,7	
26	400kg C2	0,37	0,1% Glenium ACE30	37% Ac. 1 (0,3%)	20°C		23,7	39,3	46,9			89,2	
27	400kg C2	0,37	0,1% Glenium ACE30	33,7% Ac. 4 (0,3%)	20°C		29,5	41,4	47,9			85,1	
28	320kg C3	0,47	0,14% Glenium ACE30		20°C		n.d.	1,7	4,3			77,8	

(continuación)

N° de mezcla	CEM [kg]	W/C	Plastificante	Acelerante usado	Temp. de curado [°C]	Resistencia de compresión [MPa]							
						Después de 3 horas	Después de 6 horas	Después de 8 horas	Después de 10 horas	Después de 16 horas	Después de 24 horas	Después de 28 días	
29	320kg C3	0,47	0,13% Glenium ACE30	1 % Ca(NO3)2	20°C		1,4	4,8	10,6				79,7
30	320kg C3	0,47	0,11% Glenium ACE30	2% Ca(NO3)2	20°C		3,8	7,2	8,3				80,6
31	320kg C3	0,47	0,11% Glenium ACE30	1% CaCl2	20°C		1,4	5,1	10,0				79,2
32	320kg C3	0,47	0,1% Glenium ACE30	37% Ac. 1 (0,3%)	20°C		9,8	17,8	26,5				80,8
33	320kg C3	0,47	0,1% Glenium ACE30	33,7% Ac. 4 (0,3%)	20°C		10,8	20,5	28,0				80,6
34	320kg C3	0,47	0,12% Glenium ACE30	6,4% Ac. 34 (0,35%)	20°C		4,0	9,6	17,7				78,9
35	320kg C3	0,47	0,13% Glenium ACE30	4,5% Ac. 36 (0,35%)	20°C		7,3	17,5	26,8				81,7
36	320kg C4	0,47	0,14% Glenium ACE30		20°C		1,2	3,5	7,7				
37	320kg C4	0,47	0,12% Glenium ACE30	1% CaCl2	20°C		6,2	12,8	19,9				
38	320kg C4	0,47	0,12% Glenium ACE30	1 % Ca(NO3)2	20°C		2,5	5,9	12,7				
39	320kg C4	0,47	0,11% Glenium ACE30	2% Ca(NO3)2	20°C		4,2	9,6	14,2				
40	320kg C4	0,47	0,12% Glenium ACE30	6,4% Ac. 34 (0,35%)	20°C		4,0	8,3	14,7				71,8
41	320kg C4	0,47	0,125% Glenium ACE30	4,5% Ac. 36 (0,35%)	20°C		9,2	18,5	24,2				72,0
42	320kg C4	0,47	0,12% Glenium ACE30	0,35%ac Ac. 33	20°C		5,3	10,7	17,1				73,5

(continuación)

N° de mezcla	CEM [kg]	W/C	Plastificante	Acelerante usado	Temp. de curado [°C]	Resistencia de compresión [MPa]								
						Después de 3 horas	Después de 6 horas	Después de 8 horas	Después de 10 horas	Después de 16 horas	Después de 24 horas	Después de 28 días		
43	320kg C4	0,47	0,12% Glenium ACE30	8% Ac. 33 (0,35%) + 0,1% THEED	20°C		5,1	13,0	19,9					75,9
44	320kg C5	0,47	0,14% Glenium ACE30		20°C		~0	1,9	4,3					68,5
45	320kg C5	0,47	0,115% Glenium ACE30	1% Ca(NO3)2	20°C		1,5	4,0	7,7					74,0
46	320kg C5	0,47	0,11% Glenium ACE30	2% Ca(NO3)2	20°C		2,8	6,7	9,3					76,0
47	320kg C5	0,47	0,115% Glenium ACE30	1% CaCl2	20°C		3,1	6,2	9,3					74,9
48	320kg C5	0,47	0,115% Glenium ACE30	2% CaCl2	20°C		8,1	12,1	15,7					78,8
49	320kg C5	0,47	0,125% Glenium ACE30	4,3% Ac. 35 (0,35%)	20°C		4,2	10,8	17,3					68,0
50	320kg C5	0,47	0,125% Glenium ACE30	4,3% Ac. 35 (0,35%) + 0,1% THEED	20°C		4,4	13,3	20,1					76,3
51	320kg C5	0,47	0,125% Glenium ACE30	0,35%ac Ac. 35 + 0,05% THEED	20°C		4,3	12,6	19,3					75,7
52	320kg C5	0,47	0,13% Glenium ACE30	4,3% Ac. 5 (0,35%)	20°C		2,6	6,5	12,3					65,0
53	320kg C5	0,47	0,13% Glenium ACE30	0,05%THEED	20°C		n.P.	1,6	3,7					68,6
54	320ka	0,47	0,13% Glenium	0,05% TIPA	20°C		n.p.	1,7	4,0					71,4

(continuación)

Nº de mezcla	CEM [kg]	W/C	Plastificante	Acelerante usado	Temp. de curado [°C]	Resistencia de compresión [MPa]								
						Después de 3 horas	Después de 6 horas	Después de 8 horas	Después de 10 horas	Después de 16 horas	Después de 24 horas	Después de 28 días		
	C5		ACE30											
55	320kg C5	0,47	0,21% Glenium ACE30	4,3% Ac. 5 (0,35%) + 0,025% THEED	20°C		2,4	5,1	11,0					67,9
56	320kg C5	0,47	0,21% Glenium ACE30	4,3% Ac. 5 (0,35%) + 0,05% THEED	20°C		2,2	5,3	12,3					70,0
57	320kg C5	0,47	0,13% Glenium ACE30	4,3% Ac. 5 (0,35%) + 0,025% TIPA	20°C		2,7	5,9	12,4					73,9
58	320kg C5	0,47	0,13% Glenium ACE30	4,3% Ac. 5 (0,35%) + 0,05% TIPA	20°C		2,7	6,9	15,0					73,2
59	320kg C6	0,47	0,21% Glenium ACE30	4,3% Ac. 5 (0,35%)	20°C		1,8	6,6	16,6					76,1
60	320kg C6	0,47	0,21% Glenium ACE30	0,05% THEED	20°C		~0	~0	2,6					78,0
61	320kg C6	0,47	0,21% Glenium ACE30	0,05% TIPA	20°C		~0	~0	2,9					78,6
62	320kg C6	0,47	0,21% Glenium ACE30	4,3% Ac. 5 (0,35%) + 0,025% THEED	20°C		1,9	6,8	16,8					78,3
63	320kg C6	0,47	0,21% Glenium ACE30	4,3% Ac. 5 (0,35%) + 0,05% THEED	20°C		2,1	7,1	18,7					78,5
64	320kg C6	0,47	0,21% Glenium ACE30	4,3% Ac. 5 (0,35%) + 0,025% TIPA	20°C		1,8	6,8	18,8					80,7
65	320kg C6	0,47	0,21% Glenium ACE30	4,3% Ac. 5 (0,35%) + 0,05%	20°C		1,9	7,2	19,0					79,8

(continuación)

							Resistencia de compresión [MPa]						
Nº de mezcla	CEM [kg]	W/C	Plastificante	Acelerante usado	Temp. de curado [°C]		Después de 3 horas	Después de 6 horas	Después de 8 horas	Después de 10 horas	Después de 16 horas	Después de 24 horas	Después de 28 días
C1 : Bernburg CEM I 42,5 R 19 de noviembre de 2007				TIPA									
C2 : Mergelstetten CEM I 52,5R 29 de febrero de 2008													
C3 : Karlstadt CEM I 52,5 R 18 de abril de 2008													
C4 : Bernburg CEM I 42,5 R 07 de julio de 2008													
C5 : Bernburg CEM I 42,5 R 17 de octubre de 2008													
C6 : Karlstadt CEM I 52,5 R 15 de octubre de 2008													

En el siguiente capítulo se discuten los resultados de las pruebas de hormigón de la tabla 4.

Mezclas No. 1 a 9 de hormigón (con cemento C1, W/C = 0,47 y curadas a 20°C).

5 Las mezclas 6 a 9 de acuerdo con esta invención muestran una mejora significativa del desarrollo de resistencia temprana a 6, 8 y 10 horas, comparadas con la referencia (mezcla 1) y los ejemplos 2 a 5 comparativos (incluso a un contenido mucho menor de material activo, en comparación con los ejemplos 2 a 5). Esto muestra la sorprendente eficiencia de los acelerantes de acuerdo con esta invención, cuando se comparan con acelerantes del estado de la técnica.

Mezclas No. 10 a 15 de hormigón (con cemento C1, W/C = 0,47 y curadas a 5°C)

10 La mejora del desarrollo de resistencia temprana (a 10, 16 y 24 horas) de las mezclas 14 y 15 comparadas con la referencia (No. 10) y ejemplos 11 a 13 comparativos fue incluso mejor a baja temperatura (5°C) y muestra la sorprendente utilidad y eficiencia de los productos de la invención a bajas temperaturas. Los acelerantes de endurecimiento, que son también altamente eficientes a bajas temperaturas, son requeridos por la industria de hormigón con objeto de acelerar la productividad (ciclos de producción más cortos) en plantas de mezcla lista o en
15 sitios de trabajo de mezcla lista, especialmente en tiempo de invierno. Los valores después de 24 horas son más o menos comparables para todos los acelerantes.

Mezclas No. 16 a 21 de hormigón (con cemento C1, W/C = 0,47 y curadas a 50 °C)

20 Nuevamente los ejemplos de acuerdo con esta invención muestran unos valores de resistencia de compresión mejores después de 3, 6 y 8 horas, comparados con la referencia (No.16) y los ejemplos (17 a 19) comparativos. Especialmente puede mejorarse la resistencia de compresión muy temprana (después de 3 y 6 horas). Los valores después de 24 horas son más o menos comparables para todos los acelerantes. La eficiencia a elevadas temperaturas puede ser requerida especialmente en una planta de vertido previo, donde se usa todavía el endurecimiento con vapor, para acelerar el proceso de producción de moldes de hormigón.

Mezclas No. 22 a 27 de hormigón (con cemento C2, W/C = 0,37 y curadas a 20 °C)

25 La mejora de valores de resistencia temprana después de 6, 8 y 10 horas pudo ser verificada también a menor relación de agua a cemento y con otro tipo de cemento, como muestran los ejemplos de acuerdo con esta invención (26 y 27) en comparación con los ejemplos de referencia y los ejemplos (23-25) comparativos.

30 Mezclas No. 28 a 65 de hormigón (con cementos C3 a C6, W/C = 0,47 y endurecimiento a 20 °C). Por favor compare estos resultados también con las mezclas No. 1 a 9 de hormigón, discutidas previamente en este capítulo. Los resultados en la tabla 4 muestran que la mejora de la resistencia de compresión en edad temprana (6, 8 y 10 horas) pudo ser lograda también para diferentes tipos de cemento (C1, C3 a C6). Los acelerantes de acuerdo con esta invención son por ello robustos respecto a las variaciones en el tipo de cemento. Este es un rasgo altamente apreciado en la industria del hormigón.

35 Se probaron también varias muestras de acuerdo con esta invención, que contenían aminos (por ejemplo TIPA y THEED). Los ejemplos 43, 50, 51, 55 a 58 y 62 a 65 muestran una mejora adicional de la resistencia temprana, que es debida a los sorprendentes efectos sinérgicos de aminos (TIPA y THEED) con hidrato de silicato de calcio de acuerdo con esta invención, en comparación con acelerantes de acuerdo con esta invención sin aminos, por ejemplo 49, 52 y 59. El uso de las aminos sólo dio como resultado sólo valores relativamente pobres de resistencia de compresión temprana (por favor compare con ejemplos 53, 54, 60 y 61).

Pruebas de hormigón - tipo de vertido previo con y sin endurecimiento con vapor.

40 En plantas de vertido previo, se funden moldes de hormigón de acuerdo con un ciclo que es controlado por el tiempo necesario para alcanzar una cierta resistencia de compresión (valores que dependen de los requerimientos de la planta). Con objeto de acelerar este ciclo, quienes hacen fundido previo curan usualmente los moldes de hormigón de acuerdo con un cierto ciclo de temperatura a temperaturas aumentadas, especialmente durante
45 tiempos de invierno cuando el proceso de endurecimiento es particularmente lento. Una aceleración del proceso de endurecimiento puede permitir el aumento en el número de retornos por día y por ello aumentar mucho la productividad de la planta. Por otro lado, el uso de un acelerante permite que quienes hacen vertido previo limiten el uso de elevadas temperaturas de endurecimiento y por ello hagan ahorros de energía y costes.

Preparación:

50 Se usaron dos diferentes diseños de mezcla de hormigón, relevantes para la industria de vertido previo: un tipo S5 y un tipo de hormigón de autocompactación (SCC).

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

400 kg de cemento Monselice CEM I 52.5

970 kg de arena 0/4

900 kg de grava (8/12)

5 2.8 kg de Glenium® ACE 30

190 litros de agua en total

la relación agua-a-cemento es constante y es igual a 0,48.

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

400 kg de cemento Monselice CEM I 52.5

10 910 kg de arena 0/4

800 kg de grava (8/12)

150 kg de relleno de piedra caliza

3.4 kg de Glenium® ACE 30

190 litros de agua en total

15 La relación de agua-a-cemento es constante y es igual a 0,48.

Las cantidades indicadas de agua incluyen el agua que está contenida en la composición de plastificante y/o acelerante añadidas.

20 Para ambos tipos de diseño de mezcla de hormigón, se probaron dos endurecimientos representativos de una planta de vertido previo. El primero es simplemente almacenar los moldes de hormigón a 20°C durante todo el endurecimiento. El segundo (endurecimiento con vapor) sigue un ciclo de temperatura en el cual después del vertido de hormigón, los moldes soportan un preacondicionamiento a 20°C, después un calentamiento durante 2 horas de 20 °C a 60 °C (tasa: 20° C / hora), entonces 1 hora a 60 °C y finalmente se enfrían los moldes naturalmente a 20°.

Resultados

25 Tabla 5: Resultados de prueba de hormigón en hormigones S5:

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

30 Para ambos endurecimientos, las resistencias de compresión logradas en la edad temprana (aquí hasta 7 días) son siempre mayores cuando se usa la composición acelerante de la invención (mezclas 202 & 203) comparadas con las mezclas de referencia (200 & 201). Puede verse aquí que la resistencia muy temprana (primeras 6 horas), que es la principal propiedad buscada por quienes hacen fundido previo, sin endurecimiento por vapor (202) pero

5 con la adición de la composición 5 acelerante, es comparable con la mezcla de hormigón con endurecimiento con vapor solamente (201). Esto indica que la composición acelerante permite un elevado ahorro de energía, dado que quienes hacen vertido previo pueden hacer el vertido sin curar con vapor, sin ninguna limitación sobre la resistencia muy temprana. Aparte de las reducciones de coste debidas a ahorros en energía, pueden reducirse las emisiones de dióxido de carbono.

Tabla 6: resultados de prueba de hormigón en hormigones SCC:

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

10 Las conclusiones para el segundo tipo de mezclas de hormigón (Hormigón de Autocompactación) son las mismas explicadas previamente para el tipo de hormigón S5. La composición acelerante aumenta mucho la resistencia temprana con o sin endurecimiento por vapor y puede permitir un descenso o incluso una completa eliminación del endurecimiento por vapor, sin ninguna limitación sobre la resistencia de los moldes de hormigón en la edad temprana. Dado que el comportamiento de la composición acelerante es muy similar en ambos tipos de endurecimiento, también trae robustez al proceso y es muy beneficiosa en una planta de vertido previo.

Pruebas de mortero - resistencia de compresión y de tensión

15 Es sabido en el estado de la técnica que las pruebas de mortero son representativas de manera cualitativa del desempeño de los hormigones. Por ello, las pruebas de mortero son usadas para comparar eficiencias de las diferentes composiciones de acelerante con la mezcla de mortero de referencia (sin ningún acelerante) y los acelerantes usuales conocidos por la persona experta.

Preparación:

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

Los ingredientes son los siguientes:

225 g de agua en total

450 g de cemento

1350 g de arena de norma

25 La dosificación de las composiciones de acelerante que van a ser probadas, es expresada como porcentaje en peso de suspensión respecto al peso de cemento y los correspondientes porcentajes de contenido activo se indican entre paréntesis (por favor ver la tabla 3).

Se usaron dos cementos diferentes:

30 BB42.5R, que es un Bernburg CEM I 42,5R (17.10.2008) de la compañía Schwenk. AA, que es un cemento Aalborg White de la compañía Aalborg.

Las pruebas de mortero fueron realizadas a una relación agua a cemento (W/C) constante de 0,5. Como es usual, el agua contenida en el acelerante debe ser deducida del agua de amasado.

El acelerante es mezclado dentro del agua de amasado.

ES 2 730 882 T3

En algunos ejemplos se usa un polvo de sulfato de sodio anhidro y es dosificado en porcentaje en peso respecto al peso de cemento y es disuelto en el agua de amasado hasta completa disolución.

5 Como ejemplos (10, 11) comparativos, se mezclaron conjuntamente sílice fina (SiO_2) y óxido de calcio (CaO). La sílice es una sílice Aerosil 200®, precipitada muy reactiva y muy fina de Degussa. El óxido de calcio fue sintetizado recientemente antes de la mezcla de mortero mediante descarbonatación de un carbonato de calcio ultrapuro en polvo de la compañía VWR, por 12 horas a 1.400°C en un horno.

También para ejemplo comparativo, se probó una sílice de tamaño nano. Esta sílice de tamaño nano es el producto Cembinder C50® (notado C50) comercializado por la compañía Eka.

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

En las tablas 7 y 8 se representan los resultados de las pruebas de mortero.

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

Tabla 7: resultados de prueba de mortero

ID de la mezcla	Cemento	Acelerante	Resistencia de compresión [MPa]			Resistencia de flexión [MPa]		
			6 horas	10 horas	24 horas	6 horas	10 horas	24 horas
1	BB425,5		0,6	3,0	18,1	~0	0,78	4,25
2	BB42,5R	0,5 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1,0	3,5	16,9	0,22	0,97	4,13
3	BB42,5R	1 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1,0	3,6	15,1	0,24	0,91	3,51
4	BB42,5R	2 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1,2	3,3	13,3	0,36	0,89	3,18
5	BB42,5R	0,5 % CaCl_2	1,2	3,6	19,6	0,28	1,01	4,53
6	BB42,5R	1 % CaCl_2	1,9	4,3	18,9	0,46	1,39	4,17
7	BB42,5R	7,8 % Ac.28 (0,35 %)	1,0	3,5	17,0	0,28	0,95	4,04
8	BB42,5R	3,6 % Ac.29 (0,35 %)	0,9	3,9	18,3	0,20	1,07	4,14
9	BB42,5R	0,35 % Ac.30	0,9	2,9	18,4	~0	0,95	3,92
10	BB42,5R	1,5 % SiO_2 + 2,5 % CaO	1,7	5,8	21,3	0,44	1,46	4,80
11	BB42,5R	0,5 % SiO_2 + 0,83 % CaO	0,8	3,4	16,0	~0	1,07	4,01

ES 2 730 882 T3

(continuación)

ID de la mezcla	Cemento	Acelerante	Resistencia de compresión [MPa]			Resistencia de flexión [MPa]		
			6 horas	10 horas	24 horas	6 horas	10 horas	24 horas
12	BB42,5R	1 % C50	0,9	2,7	18,0	0,24	0,92	4,44
13	BB42,5R	2,5 % Ac.5 (0,2 %)	1,2	4,8	17,4	0,35	1,26	4,24
14	BB42,5R	4,3 % Ac.5 (0,35 %)	1,7	6,2	18,3	0,57	1,75	4,12
15	BB42,5R	4,4 % Ac.6 (0,2 %)	1,4	5,1	19,6	0,43	1,46	4,39
16	BB42,5R	7,8 % Ac.6 (0,35 %)	2,0	6,6	19,8	0,67	1,84	4,48
17	BB42,5R	8 % Ac.11 (0,35 %)	1,9	6,2	19,5	0,57	1,66	4,44
18	BB42,5R	8 % Ac.12 (0,35 %)	2,0	6,5	19,1	0,61	1,77	4,21
19	BB42,5R	8,1 % Ac.13 (0,35 %)	1,8	6,0	16,8	0,54	1,69	4,14
20	BB42,5R	8 % Ac.14 (0,35 %)	1,8	5,8	17,9	0,51	1,75	3,94
21	BB42,5R	8 % Ac.15 (0,35 %)	2,0	6,0	17,8	0,60	1,65	4,06
22	BB42,5R	8,8 % Ac.16 (0,35 %)	2,0	6,4	17,3	0,59	1,61	3,82
23	BB42,5R	9,2 % Ac.17 (0,35 %)	1,5	4,9	17,3	0,43	1,30	4,03
24	BB42,5R	8,3 % Ac.18 (0,35 %)	2,1	6,2	18,1	0,62	1,72	3,80
25	BB42,5R	8,3 % Ac.19 (0,35 %)	2,0	6,8	18,1	0,63	1,85	4,01
26	BB42,5R	8,8 % Ac.20 (0,35 %)	2,1	6,6	18,6	0,62	1,98	3,94
27	BB42,5R	4,3 % Ac.25 (0,35 %)	1,6	6,0	18,7	0,54	1,66	4,22
28	BB42,5R	4,3 % Ac.26 (0,35 %)	1,8	6,1	19,3	0,56	1,60	4,15
29	BB42,5R	4,3 % Ac.27 (0,35 %)	1,7	5,6	17,7	0,51	1,65	4,36
30	BB42,5R	4,3 % Ac.35 (0,35 %)	2,0	6,4	20,6	0,60	1,69	4,78

ES 2 730 882 T3

(continuación)

ID de la mezcla	Cemento	Acelerante	Resistencia de compresión [MPa]			Resistencia de flexión [MPa]		
			6 horas	10 horas	24 horas	6 horas	10 horas	24 horas
		%)						
31	BB42,5R	4,5 % Ac.36 (0,35 %)	2,0	6,2	20,2	0,57	1,67	4,52
32	BB42,5R	33,7 % Ac.7 (0,3 %)	1,3	4,5	19,4	0,49	1,38	4,19
33	BB42,5R	35,7 % Ac.8 (0,3 %)	1,3	4,7	20,2	0,45	1,48	4,26
34	BB42,5R	47,6 % Ac.9 (0,3 %)	3,8	10,3	20,6	1,17	2,77	4,05
35	BB42,5R	50,8 % Ac.10 (0,3 %)	4,1	12,1	28,2	1,38	3,40	5,54
36	BB42,5R	3,7 % Ac.37 (0,3 %)	1,8	9,5	22,8	0,54	2,47	4,46
37	BB42,5R	4,1 % Ac.38 (0,35 %)	1,2	5,9	18,1	0,48	1,72	4,14
38	BB42,5R	3,9 % Ac.39 (0,35 %)	1,3	5,5	18,8	0,36	1,58	4,48
39	BB42,5R	41,7 % Ac.40 (0,35 %)	2,9	8,6	21,3	0,82	2,24	4,07
40	BB42,5R	29,4 % Ac.24 (0,3 %)	1,2	5,6	21,3	0,26	1,64	4,75
41	BB42,5R	36,1 % Ac.21 (0,35 %)	2,7	8,5	23,5	0,61	2,27	4,86
42	BB42,5R	3,7 % Ac.41 (0,3 %)	2,1	9,8	23,2	0,55	2,49	4,51
b-1	AA		2,2	7,3	18,4	0,63	1,84	3,97
b-2	AA	4,3 % Ac.5 (0,35 %)	3,0	10,9	27,7	0,89	2,74	4,55
b-3	AA	1 % Na ₂ SO ₄	1,5	8,7	21,4	0,55	2,14	3,89
b-4	AA	4,3 % Ac.5 (0,35 %) +1 % Na ₂ SO ₄	7,1	17,2	30,0	1,92	4,12	5,16

En el siguiente capítulo se discuten los resultados de las pruebas de morteros en la tabla 7.

Mezclas No. 13 a 42 de mortero (con cemento Bernburg 42,5R)

Las mezclas 13 a 42 de acuerdo con esta invención muestran una mejora significativa del desarrollo de resistencia temprana (resistencia de compresión y de flexión) a 6, 10 y 24 horas comparada con la referencia (mezcla 1) y los ejemplos 2 a 6 comparativos (acelerantes de endurecimiento de la técnica previa). Las mezclas de acuerdo con la invención (13 a 42) son también considerablemente más eficientes que acelerantes de hidratos de silicato de calcio del estado de la técnica (mezclas 7, 8 y 9). De acuerdo con otros ejemplos comparativos (mezclas 10, 11 y 12), sólo la mezcla 10 ha logrado resistencia relativamente comparable con los acelerantes de la invención pero con 10 veces más contenido de sólido activo. De otro modo, las mezclas 11 y 12 actúan de manera mucho menos eficiente que las composiciones acelerantes de acuerdo con la invención. Esto confirma el efecto de aceleración visto previamente en mezclas de hormigón.

Mezclas No. b-1 a b-4 de mortero (con cemento Aalborg White)

La mezcla b-4 de mortero (mezcla de composición acelerante 5 y sulfato de sodio) muestra el mejor desarrollo de resistencia, comparado con la mezcla b-1 de referencia y también un fuerte efecto sinérgico cuando se compara con el ejemplo b-3 comparativos (sólo sulfato de sodio) y la mezcla b-2 (sólo la composición acelerante 5).

Resultados de pruebas de mortero con Materiales Suplementarios de Cemento (SCM)

Debido a los ahorros de energía y razones de coste, los productores de cemento y hormigón reemplazan más y más el cemento por algunos materiales suplementarios de cemento. El inconveniente de este reemplazo es el muy lento desarrollo de resistencia de tales mezclas de hormigón y especialmente en la edad muy temprana (<1 día) de hormigón o morteros. Por ello es particularmente ventajoso acelerar el endurecimiento de estas mezclas. Los principales materiales suplementarios de cemento que tienen una reactividad de manera latente (que pueden contribuir al endurecimiento) son las cenizas volantes y las escorias de alto horno.

El procedimiento de preparación y la composición del mortero son las mismas como se describió previamente para la prueba de mortero con cemento Portland, excepto por la sustitución parcial de cemento Portland por los materiales suplementarios de cemento (notados SCMs). En la tabla 8 se resumen detalles de las composiciones y el grado de reemplazo del cemento por SCMs. La relación agua a aglutinante (W/B) es 0,5. Se entiende por aglutinante la cantidad de cemento más el SCMI considerado. Se probaron tres SCMs diferentes, dos escorias de alto horno y una ceniza volante. Los siguientes son los aglutinantes y acrónimos usados:

C7: Karlstadt CEM I 42,5R 03 de diciembre de 08

C8: Mergelstetten CEM I 42,5R 03 de julio de 08

HSM 1: escoria Schwelgern HSM 4000

HSM 2: escoria Huckingen HSM 3000

F1: STEAG ceniza volante

Tabla 8: resultados de pruebas de mortero con materiales suplementarios de cemento

ID de mezcla	Diseño de mezcla			Resistencia de compresión [MPa]			Resistencia de flexión [MPa]		
	Cemento	SCM	Acelerante	8 horas	10 horas	24 horas	8 horas	10 horas	24 horas
46	100 % C8			0,5		14,7	0,31		3,63
47	100 % C8		13,6 % Ac.33 (0,6 %)	2,3		16,3	0,69		3,83
48	100 % C8		18,2 % Ac.33 (0,8 %)	2,7		15,7	0,92		3,64

ES 2 730 882 T3

(continuación)

ID de mezcla	Diseño de mezcla			Resistencia de compresión [MPa]			Resistencia de flexión [MPa]		
	Cemento	SCM	Acelerante	8 horas	10 horas	24 horas	8 horas	10 horas	24 horas
49	80 % C8	20 % HSM1		~0		9,2	~0		2,41
50	60 % C8	40 % HSM1		~0		6,2	~0		1,82
51	30 % C8	70 % HSM1		~0		2,4	~0		0,75
52	80 % C8	20 % HSM1	13,6 % Ac.33 (0,6 %)	1,7		11,8	0,48		3,09
53	60 % C8	40 % HSM1	13,6 % Ac.33 (0,6 %)	0,7		7,4	0,35		2,13
58	80 % C8	20 % HSM2		~0		9,0	~0		2,33
59	60 % C8	40 % HSM2		~0		5,8	~0		1,51
60	30 % C8	70 % HSM2		~0		2,4	~0		0,63
61	80 % C8	20 % HSM2	13,6 % Ac.33 (0,6 %)	1,6		11,3	0,48		2,81
62	60 % C8	40 % HSM2	13,6 % Ac.33 (0,6 %)	0,6		6,8	0,32		1,82
63	30 % C8	70 % HSM2	13,6 % Ac.33 (0,6 %)	~0		2,4	~0		0,75
64	80 % C8	20 % HSM2	18,2 % Ac.33 (0,8 %)	1,9		11,3	0,58		2,76
65	60 % C8	40 % HSM2	18,2 % Ac.33 (0,8 %)	1,0		7,1	0,37		1,96
66	30 % C8	70 % HSM2	18,2 % Ac.33 (0,8 %)	~0		3,5	~0		1,06
67	100 % C7			0,7		15,4	0,33		3,48
68	100 % C7		13,6 % Ac.33 (0,6 %)	4,5		18,2	1,37		4,02

ES 2 730 882 T3

(continuación)

ID de mezcla	Diseño de mezcla			Resistencia de compresión [MPa]			Resistencia de flexión [MPa]		
	Cemento	SCM	Ac.33	8 horas	10 horas	24 horas	8 horas	10 horas	24 horas
69	100 % C7		18,2 % (0,8 %)	5,6		22,6	1,64		4,76
70	80 % C7	20 % HSM1		~0		10,0	~0		2,48
71	60 % C7	40 % HSM1		~0		5,8	~0		1,62
72	30 % C7	70 % HSM1		~0		2,1	~0		0,59
73	80 % C7	20 % HSM1	13,6 % (0,6 %)	2,8		12,0	0,91		3,15
74	60 % C7	40 % HSM1	13,6 % (0,6 %)	1,5		7,8	0,50		2,05
75	30 % C7	70 % HSM1	13,6 % (0,6 %)	~0		2,4	~0		0,70
76	80 % C7	20 % HSM1	18,2 % (0,8 %)	3,6		14,7	1,11		3,69
77	60 % C7	40 % HSM1	18,2 % (0,8 %)	1,9		8,4	0,64		2,30
78	30 % C7	70 % HSM1	18,2 % (0,8 %)	~0		3,8	0,23		1,21
79	80 % C7	20 % HSM2		~0		13,1	~0		3,29
80	60 % C7	40 % HSM2		~0		7,6	~0		2,03
81	30 % C7	70 % HSM2		~0		2,3	~0		0,61
82	80 % C7	20 % HSM2	13,6 % (0,6 %)	2,2		14,2	0,70		3,43
83	60 % C7	40 % HSM2	13,6 % (0,6 %)	1,3		7,6	0,40		2,24

ES 2 730 882 T3

(continuación)

ID de mezcla	Diseño de mezcla			Resistencia de compresión [MPa]			Resistencia de flexión [MPa]		
	Cemento	SCM	Ac.33 (%)	8 horas	10 horas	24 horas	8 horas	10 horas	24 horas
84	30 % C7	70 % HSM2	13,6 % Ac.33 (0,6 %)	~0		2,6	~0		0,88
85	80 % C7	20 % HSM2	18,2 % Ac.33 (0,8 %)	2,8		14,0	2,80		3,50
86	60 % C7	40 % HSM2	18,2 % Ac.33 (0,8 %)	1,5		8,3	1,50		2,39
87	30 % C7	70 % HSM2	18,2 % Ac.33 (0,8 %)	~0		3,1	~0		1,01
88	100 % C8				4,9	19,9			
89	80 % C8	20 % F1			~0	12,4			
90	50 % C8	50 % F1			~0	4,3			
91	100 % C8		6,82 % Ac.33 (0,3 %)		9,6	20,8			
92	80 % C8	20 % F1	6,82 % Ac.33 (0,3 %)		2,5	11,2			
93	50 % C8	50 % F1	6,82 % Ac.33 (0,3 %)		~0	5,4			
94	100 % C7				6,8	19,9			
95	80 % C7	20 % F1			1,7	15,8			
96	50 % C7	50 % F1			~0	6,9			
97	100 % C7		6,82 % Ac.33 (0,3 %)		13,2	22,4			
98	80 % C7	20 % F1	6,82 % Ac.33 (0,3 %)		4,9	14,2			
99	50 % C7	50 % F1	6,82 % Ac.33 (0,3 %)		2,7	6,6			

En el siguiente capítulo se discuten los resultados de las pruebas de mortero en la tabla 8.

Sólo se probó una composición acelerante (Ac. 33) aquí. Para ambos cementos probados aquí, para cualquier

grado de reemplazo de cemento (0 %, 20 %, 30 %, 50 %) y para todos los SCM probados aquí (las escorias y ceniza volante), el desarrollo de resistencia después de 8 y 10 horas obtenido cuando se añade la composición 33 acelerante, es siempre mejor que la correspondiente mezcla sin la composición acelerante. En la misma vía, el desarrollo de resistencia después de 24 horas es comparable o mejor. Tiene que entenderse que sólo pueden compararse conjuntamente las mezclas de mortero con el mismo factor de cemento. Por ejemplo sólo pueden compararse conjuntamente las mezclas 49, 52 y 55 de mortero. En este caso, las mezclas 55 y 52 de mortero (con composiciones de acelerante de la invención) muestran desarrollo de resistencia más rápido que la mezcla 49 de mortero de referencia.

Acelerantes de pérdida de plasticidad en mezclas de tipo mortero de azulejo

En tales mezclas, el mortero contiene una cierta cantidad de cemento alto en alúmina (CAC). En general, la reactividad extremadamente alta del cemento de alúmina, tan pronto como es mezclado con agua, impide que los trabajadores manipulen fácilmente tales mezclas de mortero. Para resolver ese problema, los usuarios añaden una baja cantidad de agente de retardo a las mezclas, para aumentar el periodo disponible para trabajo. Los agentes de retardo tienen también desventajas, como pobres propiedades mecánicas de los morteros y por ello se combinan con algunos acelerantes. Típicamente, el acelerante en tales mezclas la técnica previa es Li_2CO_3 .

Preparación de morteros de azulejos:

Los ingredientes son los siguientes:

800g de cemento

1.200g de arena de norma

Los acelerantes están dosificados en porcentaje de sólido respecto al peso de cemento.

Los agentes de retardo están dosificados en porcentaje en peso respecto al peso de cemento.

La relación de agua a cemento es 0,46 o 0,5 y es constante dentro de la misma serie. El agua añadida con el acelerante tiene que ser deducida del agua de amasado. Se mezclan el acelerante y agente de retardo en el agua de amasado. Se probaron tres diferentes cementos Portland, en combinación con un cemento alto en alúmina. El tiempo de pérdida de plasticidad fue medido de acuerdo con el estándar DIN EN 196-3.

Resultados:

La tabla 9 resume los resultados de las pruebas de mortero de azulejo. Las mezclas de mortero de referencia (en la tabla 9) que no contienen ningún acelerante son 100, 104 y 108. Las mezclas de mortero (ejemplos comparativos) que contienen acelerantes de la técnica previa son 101, 105, 109. Las mezclas de mortero que usan las composiciones de acelerante de la invención, reivindicadas en este documento, son 102, 103, 106, 107, 110, 111.

Tabla 9: resultados de prueba de mortero en mezclas de tipo mortero de azulejo:

ID de mezcla	Mezcla de cemento	Agente de retardo	Acelerante	W/C	Inicio de pérdida de plasticidad [min]	Final de pérdida de plasticidad [min]	Tiempo de pérdida de plasticidad [min]
100	90 % C 52.5R A + 10 % CAC	0,33 % Ácido tartárico		0,46	88	99	11
101	90 % C 52.5R A + 10 % CAC	0,33 % Ácido tartárico	0,14 % Li_2CO_3	0,46	94	113	19
102	90 % C 52.5R A + 10 % CAC	0,33 % Ácido tartárico	2,5 % Ac.5 (0,2 %)	0,46	49	57	8

(continuación)

ID de mezcla	Mezcla de cemento	Agente de retardo	Acelerante	W/C	Inicio de pérdida de plasticidad [min]	Final de pérdida de plasticidad [min]	Tiempo de pérdida de plasticidad [min]
103	90 % C 52.5R A + 10 % CAC	0,33 % Ácido tartárico	4,3 % Ac.5 (0,35 %)	0,46	33	39	6
104	90 % C 52.5R B + 10 % CAC	0,33 % Ácido tartárico		0,46	52	61	9
105	90 % C 52.5R B + 10 % CAC	0,33 % Ácido tartárico	0,14 % Li ₂ CO ₃	0,46	90	132	42
106	90 % C 52.5R B + 10 % CAC	0,33 % Ácido tartárico	2,5 % Ac.5 (0,2 %)	0,46	50	55	5
107	90 % C 52.5R B + 10 % CAC	0,33 % Ácido tartárico	4,3 % Ac.5 (0,35 %)	0,46	35	42	7
108	90 % C 42.5R + 10 % CAC	0,38 % Ácido cítrico		0,5	49	55	6
109	90 % C 42.5R + 10 % CAC	0,38 % Ácido cítrico	0,155 % Li ₂ CO ₃	0,5	39	46	7
110	90 % C 42.5R + 10 % CAC	0,38 % Ácido cítrico	2,5 % Ac.5 (0,2 %)	0,5	32	39	7
111	90 % C 42.5R + 10 % CAC	0,38 % Ácido cítrico	4,3 % Ac.5 (0,35 %)	0,5	45	51	6
C 52.5R A: HeidelbergCement Milke C 52.5R B: Dyckerhoff Geseke C 42.5R: Dyckerhoff Weiß CAC: Kerneos Secar 51							

Mezclas No. 100 a 103 de mortero (con cemento Portland Milke, retardado con ácido tartárico, W/C = 0,46)

- 5 Las mezclas 102 y 103 de esta invención muestran un descenso en el tiempo de pérdida de plasticidad, comparado con las mezclas (100) de referencia y también comparado con la mezcla de mortero acelerado con el acelerante de endurecimiento (Li₂CO₃) del estado de la técnica (mezcla 101 de mortero). También se nota que la ocurrencia del inicio de la pérdida de plasticidad ocurre mucho más temprano con la composición acelerante Ac. 5 de la invención. La composición acelerante de la invención actúa también como un acelerante de pérdida de

plasticidad. Esta es una gran ventaja en morteros adhesivos de azulejo, porque una rápida pérdida de plasticidad permite que el azulejo se adhiera a la pared también en aplicaciones verticales (aplicaciones en pared).

Mezclas No. 104 a 107 de mortero (con cemento Portland cemento Geseke, retardado con ácido tartárico, W/C = 0,46)

5 0178] Para un cemento diferente pueden tomarse las mismas conclusiones anteriores. Puede concluirse que la composición acelerante de la invención es robusta respecto al tipo de cemento, lo cual es una calidad apreciada. En detalle, la composición acelerante (mezclas 109, 107) de la invención acelera el tiempo de pérdida de plasticidad y el inicio de la pérdida de plasticidad comparado con la referencia (104) y comparado con la formulación con el acelerante de endurecimiento (105) del estado de la técnica.

10 Mezclas No. 108 a 111 de mortero (con cemento Portland cemento Dyckerhoff Weiß, retardadas con ácido cítrico, W/C=0,5)

Allí, los valores de tiempo de pérdida de plasticidad son muy cercanos para todas las mezclas. Sin embargo, parece todavía ventajoso usar la composición acelerante de endurecimiento de la invención, comparada con acelerante del estado de la técnica, respecto al coste del Li_2CO_3 .

15 El efecto acelerante de pérdida de plasticidad dado por la composición acelerante de la invención, es mantenido constante, contrario a las mezclas de referencia y también contrario a las mezclas con Li_2CO_3 . En verdad, los valores de tiempo de pérdida de plasticidad son aquí relativamente independientes del tipo de cemento o del agente de retardo elegido, cuando se comparan las mezclas con la composición acelerante (103, 107 y 111) de la invención, lo cual trae también una ventaja de robustez respecto a la formulación total del mortero.

20 Morteros especiales:

Estos son típicamente diseños de mezcla de mortero donde la formulación es compleja debido a la complejidad de todas las propiedades que son requeridas. Algunos componentes necesarios para esta formulación tienen usualmente desventajas sobre la pérdida de plasticidad y sobre el desarrollo de resistencia de estas mezclas de mortero.

25 Preparación N°1 (adhesivo para azulejos de peso ligero).

Se prepara el siguiente mortero seco (polvo):

70 % en peso de CEM I 52,5R Ac. EN 197,

20 % en peso de relleno de vidrio en espuma "Poraver" Poraver

4 % en peso de polvo de piedra caliza "Omyacarb 5 GU", Omya

30 4 % en peso de copolímero acrílico de estireno "Acronal® 6029", BASF

1 % en peso de metil-hidroxietil-celulosa, 10.000cps "Walocel® MW 10.000 PF 40" Wolff

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

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

35 Se mezcla el polvo con la cantidad apropiada de agua, con objeto de alcanzar una relación de agua total a polvo de 0,5 para todas las mezclas y, eventualmente, un acelerante.

Resultados:

En tal preparación de adhesivo para baldosas de peso ligero, sin ningún acelerante (mezcla de referencia) la pérdida de plasticidad es observada 23 horas después de la mezcla con agua y tarda 5 horas. Añadiendo acelerante de pérdida de plasticidad del estado de la técnica, el cual es formiato de calcio en 2,85 % en peso respecto al peso de cemento, la pérdida de plasticidad comienza 8 horas después de la mezcla y tarda 4,5 horas. Mediante mezcla con 12,3 % en peso del acelerante 5 (1 % de contenido de sólido activo), la pérdida de plasticidad comienza sólo después de 4 horas y tarda 4,5 horas mediante mezcla con 24,6 % en peso del acelerante 5 (2 % de contenido activo), la pérdida de plasticidad comienza ya después de 3 horas y tarda 1,5 horas. La composición de acelerante de endurecimiento de la invención muestra una mejora del tiempo de pérdida de plasticidad, comparada con la referencia y comparada con una mayor cantidad de formiato de calcio (sobre la base de contenido de sólido activo), en mezclas de mortero de tipo adhesivo para azulejos livianos.

Preparación N°2 (mortero ligero para reparación)

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

- 45 % en peso de CEM I 42,5R Ac. a EN 197
- 35 % en peso de arena de cuarzo 0,5 - 1 mm, Euroquarz
- 5 8 % en peso de relleno de peso liviano "Fillite 500", Trelleborg
- 5 % en peso de sílice amorfa, Elkem
- 4 % en peso de polvo de piedra caliza "Omyacarb 10 AL", Omya
- 2 % en peso de copolímero acrílico de estireno "Acronal 6095", BASF
- 0,5 % en peso de melamina sulfonato "Melment F 10", BASF
- 10 0,5 % en peso de arcilla de bentonita "Bentone LT", Rockwood

Se mezcla el polvo con la cantidad apropiada de agua, con objeto de alcanzar una relación de agua total a polvo de 0,2 para todas las mezclas, y eventualmente un acelerante.

Resultados:

- 15 En tal preparación de mortero liviano para reparación, sin ningún acelerante (mezcla de referencia) las resistencias de compresión son 3,4 MPa y 18,4 MPa, respectivamente 10 y 24 horas después de la mezcla con agua. En los mismos tiempos, las resistencias de flexión son 0,9 y 3,9 MPa. La pérdida de plasticidad comienza después de 245 minutos y tarda 70 minutos. Mediante adición de 15,1 % en peso de la composición 5 acelerante (1,22 % de contenido de sólido activo), las resistencias de compresión son 5,7 MPa y 20,1 MPa, respectivamente 10 y 24 horas después de la mezcla con agua. A los mismos tiempos, las resistencias de flexión son 1,4 y 3,8 MPa. La
- 20 pérdida de plasticidad comienza después de 220 minutos y tarda 70 minutos. Se muestra claramente en mezclas de mortero de tipo liviano para reparación que la composición acelerante de la invención puede mejorar tanto la pérdida de plasticidad como el desarrollo de resistencia.

Preparación N°3 (mortero para reparación de hormigón de alta resistencia).

Se prepara el siguiente mortero seco:

- 25 35 % en peso de CEM I 42,5R Ac. a EN 197
- 55 % en peso de arena de cuarzo 0,1 - 1,4 mm, Sibelco
- 4 % en peso de sílice amorfa, Elkem
- 3 % en peso de polvo de piedra caliza "Omyacarb 10 AL", Omya
- 1 % en peso de copolímero acrílico de estireno "Acronal® 6031", BASF
- 30 0,5 % en peso de policarboxilato "Melflux" BASF
- 0,5 % en peso de arcilla "Pansil", Omya

Se mezcla el polvo con la cantidad apropiada de agua con objeto de alcanzar una relación de agua total a polvo de 0,15 para todas las mezclas, y opcionalmente un acelerante.

Resultados:

- 35 En tal preparación de mortero para reparación de hormigón de alta resistencia, sin ningún acelerante (mezcla de referencia) las resistencias de compresión son 6 MPa y 35,2 MPa, respectivamente 12 horas y 3 días después de la mezcla con agua. A los mismos tiempos, las resistencias de flexión son 1,6 y 4,4 MPa. La pérdida de plasticidad comienza después de 200 minutos y tarda 80 minutos. Mediante adición de 10,9 % en peso de la composición 5
- 40 acelerante (0,88 % de contenido de sólido activo), las resistencias de compresión son 21,3 MPa y 45,5 MPa, respectivamente 12 horas y 3 días después de la mezcla con agua. A los mismos tiempos, las resistencias de flexión son 4 y 4,9 MPa. La pérdida de plasticidad comienza después de 70 minutos y tarda 25 minutos. Se muestra claramente en mezclas de mortero de tipo reparación de hormigón de alta resistencia, que la composición acelerante de la invención puede mejorar la pérdida de plasticidad y el desarrollo de resistencia.

Pruebas de mortero "mejora de resistencia retrasada" (para hormigón en mezcla lista)

Las aplicaciones tales como hormigones para mezcla lista requieren un cierto tiempo de disponibilidad para trabajarse, dependiendo principalmente del tiempo de transporte del hormigón fresco al sitio de trabajo. El uso de la composición acelerante puede ser combinado de manera ventajosa con algunos agentes de retardo, con objeto de prolongar el período de disponibilidad para trabajarse y por ello posponer el aumento de propiedades mecánicas del hormigón, según se desee. Usualmente, la disponibilidad para trabajarse es estimada mediante la medición del flujo de expansión. Para una aceptable disponibilidad para trabajarse, el flujo de expansión tiene que ser mantenido en el intervalo de aproximadamente 22-18 centímetros por 1,5 - 2 horas después de mezclar agua y cemento.

5

10 Preparación:

Los siguientes son los ingredientes:

211,5 g de agua en total

450 g de cemento

1350 g de arena de norma.

15

Se dosificó acelerante en porcentaje de sólido seco respecto al peso de cemento. Se usó un superplastificante Glenium® SKY519 (obtenible de BASF Construction Chemicals GmbH); la dosificación es adaptada para cada mezcla de mortero, con objeto de tener una expansión de alrededor de 20 cm. La dosificación en Glenium® SKY519 es expresada en porcentaje de solución respecto al peso de cemento.

20

Se usó un agente de retardo Delvo® Crete T (VZ) (obtenible de BASF Construction Polymers GmbH), en combinación con el acelerante, con objeto de mantener la expansión de alrededor de 20 cm durante 2 horas. La dosificación es expresada en porcentaje de solución respecto al peso de cemento. Delvo® Crete T es un agente de retardo que contiene como componentes mayores 1,3 % en peso de ácido cítrico y 4,7 % en peso de H₃PO₃.

Se usaron aquí dos cementos diferentes:

Bernburg CEM I 42,5R (17 de octubre de 2008), Schwenk

25

Le Havre 52,5N (11 de junio de 2007), Lafarge

30

La relación agua a cemento es siempre constante, W/C = 0,47. Esto indica que opcionalmente tienen que deducirse del agua de amasado, el agua añadida con la composición de acelerante, opcionalmente con el agente de retardo y con el superplastificante. La composición de acelerante, los superplastificantes y finalmente el agente de retardo son mezclados con el agua de amasado. La composición acelerante es dosificada como es usual en % en peso de solución respecto al peso de cemento. Se dosifica tetrahidrato de nitrato de calcio en polvo de la compañía VWR (pureza 99,5 %) (acelerante del estado de la técnica) en porcentaje de nitrato de calcio anhidro sólido, respecto al peso de cemento.

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

35

Resultados:

Las mezclas de mortero de referencia que no contienen ningún acelerante (mezclas de referencia) son las mezclas 114, 117 (Tabla 10). Las mezclas de hormigón que contienen acelerantes del estado de la técnica, (nitrato de calcio), usadas aquí como ejemplos comparativos, son las mezclas 116, 119. Las mezclas de mortero usando las composiciones de acelerante reivindicadas en este documento son las mezclas 115, 118.

40

Tabla 10: Composiciones de mezcla de mortero y resultados de prueba de mortero

ID mezcla	114	115	116	117	118	119	
	Referencia	Con 4,3% de Ac. 5	1% Ca(NO ₃) ₂	Referencia	Con 4,3% de Ac. 5	1% Ca(NO ₃) ₂	
Arena de normal	1,350	1,350	1,350	1,350	1,350	1,350	Composición de morteros [g]
Cemento Bernburg CEM I 42,5R	450	450	450				
Cemento Le Havre CEM I 52,5N				450	450	450	
AGUA :	208,13	191,16	206,76	209,48	193,62	208,45	
Glenium Sky 519 (contenido de sólidos 25 %)	4,50	3,06	3,60	2,70	0,54	1,35	
Acelerante 5	-	21,28	-	-	21,28	-	
DELVOCRETE (contenido de sólidos 19%)	-	1,66	-	-	0,95	-	
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (contenido de sólidos 92%)	-		6,54	-	-	6,54	
							EXPANSIONES [cm]
Expansión a 0min	19,6	17,6	20,1	22,1	21,8	21,8	
Expansión a 30min	20,2	21,5	23,5	21,8	20,9	20,7	
Expansión a 60 min	20,4	22,9	21,4	20,0	19,5	18,1	
Expansión a 120 min	20,7	21,9	18,8	18,5	17,3	14,9	
							Desempeños mecánicos [MPa]
Fuerza de flexión 8h	~0	0,451	0,546	~0	1,506	0,951	
Fuerza de flexión 10h	0,315	0,969	0,986	0,704	2,375	1,708	
Fuerza de flexión 16h	1,631	3,67	3,06	3,54	4,97	3,90	
Fuerza de flexión 24h	1,717	4,95	5,49	5,21	4,96	5,09	
Fuerza de flexión 48h	6,49	5,9	6,85	6,63	6,21	6,49	
Fuerza de compresión 8h	~0	1,37	1,65	~0	5,00	3,17	
Fuerza de compresión 10h	1,13	3,33	3,49	1,73	9,39	6,36	
Fuerza de compresión 16h	5,74	14,61	11,34	14,67	21,7	17,12	
Fuerza de compresión 24h	16,09	22,55	18,96	21,7	26,6	22,0	
Fuerza de compresión 48h	32,9	36,3	36,9	37,3	39,5	38,0	

Cemento Bernburg, mezclas 114, 115 y 116:

5 Para las tres mezclas, los valores de expansión se mantienen en una meseta aceptable durante las 1,5 horas - 2 horas, como es requerido usualmente. Las resistencias de flexión y de compresión mejoran por la adición de la composición 5 acelerante de la invención (mezcla 115) comparadas con la mezcla (114) de referencia y la mezcla (116) acelerada del estado de la técnica, especialmente después de 16 horas. Este resultado indica que se puede combinar ventajosamente la composición acelerante de la invención con un agente de retardo con objeto de posponer el aumento de las propiedades mecánicas.

10 Es también de una gran importancia ventajosa que el uso de la composición acelerante de la invención no impide las propiedades de disponibilidad de trabajo de hormigones frescos en la muy temprana edad (<2 horas) lo cual es una necesidad absoluta en algunas aplicaciones de mezcla lista.

Cemento Le Havre, mezclas 117, 118 y 119:

5 Las conclusiones aquí son las mismas anteriores, el cambio de cemento no tiene una influencia importante en el comportamiento del acelerante de endurecimiento de la invención, la mezcla 118 muestra las mejores propiedades mecánicas. El efecto debido a la composición acelerante es robusto respecto al cemento. Se observa que el incremento de resistencia ocurre después de sólo 8 horas y es ya altamente mejor que los desempeños del acelerante del estado de la técnica (119).

Efectos sobre la hidratación del cemento medida mediante calorimetría de flujo de calor (muestras M1 a M3 de la tabla 3)

(muestras obtenidas de un compuesto de calcio y un componente que contiene dióxido de silicio)

10 En la tabla 3 se resumen los detalles de la síntesis de muestras M1 a M3 (M2 y M3 son de acuerdo con esta invención, M1 es un ejemplo comparativo sin polímero de peine).

15 Se probó la influencia de los acelerantes de endurecimiento sobre el cemento Karlstadt 42.5 R mediante la medición de la liberación de calor por calorimetría de flujo de calor. Se mezcló la suspensión acelerante con el agua de amasado y se mezcló la suspensión resultante con 20 g del cemento. Se ajustó a 0,32 la relación agua a cemento (w/c). La dosificación de los acelerantes que iban a ser probados se expresa como porcentaje en peso del contenido de sólido respecto al peso de cemento. En la figura 3 se presentan las curvas de flujo de calor. La adición del acelerante de endurecimiento descrita en la invención acelera el periodo de aceleración (definido en H. F. W. Taylor (1997): Cement Chemistry, 2ª edición, pp. 212 y siguientes). En la tabla 11 se resume el efecto.

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

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

Tabla 11: Tiempos de flujo mínimo de calor y 1er máximo el flujo de calor en el periodo principal de hidratación de acuerdo con la figura 3.

Muestra	Min [h]	1er max [h]	Δ [h]	Aceleración [%]
Karlstadt sin Ac.	1.7	9.4	7.7	± 0
+ 0,6 % en peso de Ac. M1	1.2	8.3	7.1	- 8
+ 0,6 % en peso de Ac. M2	1.1	6.7	5.6	- 27
+ 0,6 % en peso de Ac. M3	1.1	6.7	5.6	- 27

25 Prueba de mortero - resistencia de compresión y de tensión

Las resistencias de compresión y de tensión fueron medidas sobre morteros preparados a partir de los siguientes ingredientes de acuerdo con EN 196-1:

- 225 g de agua total
- 450 g de cemento
- 30 1.350 g de arena de norma.

Se mezcló el acelerante de acuerdo con la invención con el agua de amasado, antes de la adición al cemento. El agua de la suspensión acelerante está incluida en el contenido total de agua.

La adición del acelerante es dada en contenido de sólido activo (hidrato de silicato de calcio) en la suspensión de aceleración, respecto al contenido de cemento del mortero.

35 Se llenan moldes de acero con la mezcla de mortero y entonces se curan a 20 °C.

Se ejecutaron las mediciones de la resistencia de compresión y de flexión, después de 6 h, 10 h y 24 horas.

Tabla 12: Resultados de la prueba de mortero

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

Los resultados de prueba de mortero muestran que pudo obtenerse una significativa mejora de la resistencia temprana de compresión y de flexión.

5 Medición de la profundidad de penetración de agua

La medición de la profundidad de penetración de agua es un buen indicio de cómo un material de cemento puede resistir los daños del ambiente, por ejemplo lixiviación, exposición al clima o ataque por sulfato. Por ello, muestra cómo el material puede ser impermeable a la penetración de agentes agresivos. Una reducción en la profundidad de penetración de agua es en consecuencia información sobre la durabilidad del hormigón. Una durabilidad larga es una calidad muy importante, requerida por los productores de hormigón y contratistas.

Resultados:

La mezcla 1 consiste en:

5 kg de Bernburg CEM I 42,5R

12,21 kg de arena 0/4

15 3,55 kg de agua.

La mezcla 2 consiste en:

5 kg de Bernburg CEM I 42,5R

12,21 kg de arena 0/4

3,55 kg de agua y

20 250 g de la composición acelerante Ac. 5. Esto representa 5 % en peso de la suspensión de Ac. 5 respecto al peso de cemento. En ambas mezclas, la relación agua a cemento tiene que ser constante. El agua añadida con el acelerante tiene que ser deducida del agua de amasado.

Las profundidades de penetración de agua son medidas de acuerdo con el DIN EN 12390-8 con la diferencia de que la medición fue hecha después de 14 días y no después de más de 28 días. Para la mezcla 1 de referencia, se obtiene un promedio de profundidad de 4,2 cm, mientras para la mezcla 2, que contiene la composición acelerante de la invención, el promedio de profundidad es de sólo 2,7 cm. Los resultados muestran que de manera sorprendente el uso de las composiciones de acelerante de acuerdo con esta invención permite reducir y mejorar de manera significativa la penetración de agua del material de cemento hecho con estos acelerantes. Otra ventaja de la composición acelerante de acuerdo con esta invención es su capacidad de evitar mejor que el hormigón sea atacado por agentes agresivos y en consecuencia mejorar la durabilidad del hormigón.

REIVINDICACIONES

1. El uso de una composición como acelerante de endurecimiento, para mezclas de material de construcción, que comprenden cemento, escoria, ceniza volante, polvo de sílice, metacaolín, puzolanos naturales, aceite de esquisto calcinado, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, en los que la composición es obtenible mediante reacción de un compuesto de calcio soluble en agua con un compuesto de silicato soluble en agua en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua, adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos.
2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los componentes son usados en las siguientes relaciones:
- i) 0,01 a 75, preferiblemente 0,01 a 51, con máxima preferencia 0,01 a 15 % en peso de compuesto de calcio soluble en agua,
 - ii) 0,01 a 75, preferiblemente 0,01 a 55, con máxima preferencia 0,01 a 10 % en peso de compuesto de silicato soluble en agua,
 - iii) 0,001 a 60, preferiblemente 0,1 a 30, con máxima preferencia 0,1 a 10 % en peso de polímero de peine soluble en agua,
 - iv) 24 a 99, preferiblemente 50 a 99, con máxima preferencia 70 a 99 % en peso de agua.
3. El uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la solución acuosa contiene también, adicionalmente a iones silicato y calcio, además iones disueltos que son suministrados preferiblemente la forma de sales disueltas de aluminio y/o sales disueltas de magnesio.
4. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto de calcio soluble en agua es seleccionado de cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, bicarbonato de calcio, bromuro de calcio, carbonato de calcio, citrato de calcio, clorato de calcio, fluoruro de calcio, gluconato de calcio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, hipoclorito de calcio, yodato de calcio, yoduro de calcio, lactato de calcio, nitrito de calcio, oxalato de calcio, fosfato de calcio, propionato de calcio, silicato de calcio, estearato de calcio, sulfato de calcio, hemihidrato de sulfato de calcio, dihidrato de sulfato de calcio, sulfuro de calcio, tartrato de calcio, aluminato de calcio, silicato de tricalcio y/o silicato de dicalcio.
5. El uso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el compuesto de calcio soluble en agua es seleccionado de cloruro de calcio, acetato de calcio, formiato de calcio, hidróxido de calcio y/o nitrato de calcio.
6. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto de silicato soluble en agua es seleccionado de silicato sodio, silicato de potasio, vidrio soluble, silicato de aluminio, silicato de tricalcio, silicato de dicalcio, silicato de calcio, ácido silícico, metasilicato de sodio y/o metasilicato de potasio.
7. El uso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el compuesto de silicato soluble en agua es seleccionado de metasilicato de sodio, metasilicato de potasio y/o vidrio soluble.
8. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en un paso subsiguiente, los iones metálicos alcalinos solubles en agua son retirados de la composición acelerante de endurecimiento mediante intercambiadores catiónicos y/o los iones nitrato y/o cloruro solubles en agua son retirados de la composición acelerante de endurecimiento mediante intercambiadores aniónicos.
9. El uso de una composición como acelerante de endurecimiento para mezclas de material de construcción que comprenden cemento, escoria, ceniza volante, polvo de sílice, metacaolín, puzolanos naturales, aceite de esquisto calcinado, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, en los que la composición es obtenible mediante reacción de un compuesto de calcio, preferiblemente una sal de calcio, con máxima preferencia una sal de calcio soluble en agua, con un componente que contiene dióxido de silicio bajo condiciones alcalinas y en presencia de una solución acuosa de un polímero de peine soluble en agua, adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos.
10. El uso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el compuesto de calcio es hidróxido de calcio y/u óxido de calcio.
11. El uso de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que el compuesto que contiene dióxido de silicio es seleccionado del grupo de microsílíce, sílice pirógena, sílice precipitada, escoria de alto horno y/o arena de cuarzo.
12. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el valor de pH es mayor a 9.
13. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que la relación molar de calcio del

compuesto de calcio a silicio del componente que contiene dióxido de silicio es de 0,6 a 2, preferiblemente 1,1 a 1,8.

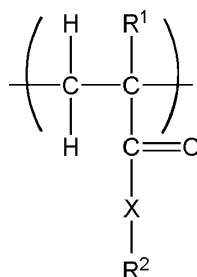
5 14. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en el que la relación en peso de agua a la suma de compuesto de calcio y componente que contiene dióxido de silicio es de 0,2 a 50, preferiblemente 2 a 10, con máxima preferencia 4 a 6.

15. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el polímero de peine soluble en agua está presente como un copolímero que contiene sobre la cadena principal, cadenas laterales que tienen funciones éter y funciones ácido.

10 16. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 en el que el polímero de peine soluble en agua es un copolímero que es producido mediante polimerización por radicales libres en presencia de monómero ácido, preferiblemente monómero de ácido carboxílico, y macromonómero de poliéter, de modo que conjuntamente por lo menos 45 % molar, preferiblemente por lo menos 80 % molar, de todas las unidades estructurales del copolímero son producidas por incorporación de monómero ácido, preferiblemente monómero de ácido carboxílico, y macromonómero de poliéter en la forma de unidades polimerizadas.

15 17. El uso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que una unidad estructural es producida en el copolímero mediante incorporación del monómero ácido en la forma de unidades polimerizadas, cuya unidad estructural está de acuerdo con una de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id)

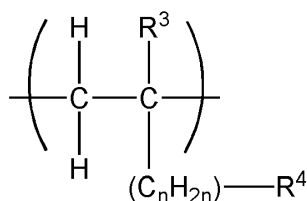
(Ia)



en la que

20 R^1 es H o un grupo alquilo $C_1 - C_4$ ramificado o no ramificado;
 X es $\text{NH}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$, en la que $n = 1, 2, 3$ o 4 u $\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$, en la que $n = 1, 2, 3$ o 4 o no está presente;
 R^2 es SO_3H , PO_3H_2 , $\text{O-PO}_3\text{H}_2$ o $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ sustituido en para, o, si X no está presente, R^2 es OH ;

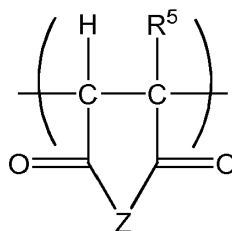
(Ib)



25 en la que

R^3 es H o un grupo alquilo $C_1 - C_4$ ramificado o no ramificado;
 $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 ;
 R^4 es SO_3H , PO_3H_2 , $\text{O-PO}_3\text{H}_2$ o $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ sustituido en para;

(Ic)

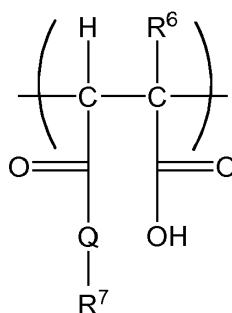


en la que

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

Z es O o NH;

(Id)



5

en la que

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

Q es NH u O;

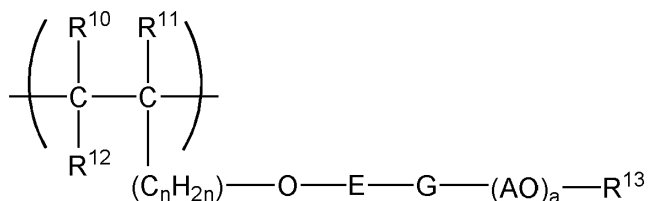
10

R⁷ es H, (C_nH_{2n})-SO₃H, en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OH, en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-PO₃H₂, en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OPO₃H₂, en la que n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₆H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-OPO₃H₂ y/o (C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_α-R⁹, en la que m = 0, 1, 2, 3 o 4, e = 0, 1, 2, 3 o 4, A' = C_xH_{2x} en la que x' = 2, 3, 4 o 5 o CH₂CH(C₆H₅), α = un entero de 1 a 350, en la que R⁹ es un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado.

15

18. El uso de acuerdo con la reivindicación 16 o 17, en el que una unidad estructural es producida en el copolímero por incorporación del macromonomero de poliéter en la forma de unidades polimerizadas, cuya unidad estructural está de acuerdo con una de las fórmulas generales (IIa), (IIb) y/o (IIc)

(IIa)



en la que

R¹⁰, R¹¹ y R¹² son independientemente uno de otro, H o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

20

E es un grupo alquilenos C₁ - C₆ ramificado o no ramificado, preferiblemente grupo alquilenos C₂ - C₆, un grupo ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀,

C₆H₄ sustituido en orto, meta o para o no está presente;

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

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

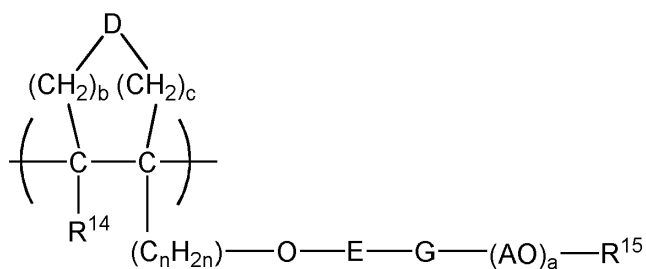
n es $0, 1, 2, 3, 4$ o 5 ;

a es un entero de 2 a 350 (preferiblemente $10 - 200$);

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

5

(IIb)



en la que

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

10

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

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

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

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

15

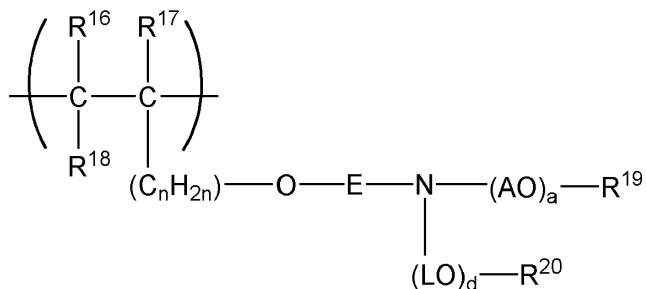
a es un entero de 2 a 350 ;

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

teniendo como condición que si D es NH u O, $b = 0, 1, 2$ o 3 , $c = 0, 1, 2$ o 3 , en la que $b + c = 2$ o 3 ; R^{15} es H, un grupo alquilo $C_1 - C_4$ ramificado o no ramificado, $CO-NH_2$, o $COCH_3$;

20

(IIc)



en la que

R^{16} , R^{17} y R^{18} son independientemente uno de otro, H o un grupo alquilo $C_1 - C_4$ ramificado o no ramificado;

25

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

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

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

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

a es un entero de 2 a 350;

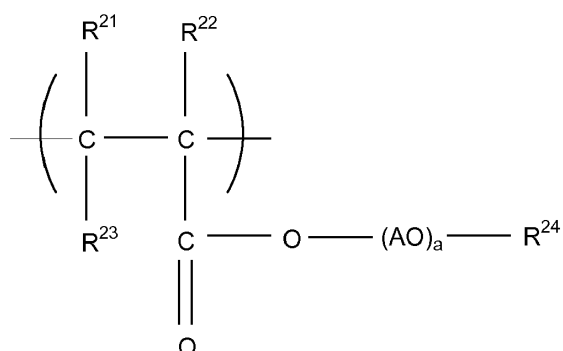
d es un entero de 1 a 350;

R¹⁹ es H o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado,

R²⁰ es H o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado.

- 5 19. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en el que una unidad estructural es producida en el copolímero por incorporación del macromonomero de poliéter en la forma de unidades polimerizadas, cuya unidad estructural está de acuerdo con la fórmula general (IId)

(IId)



10 en la que

R²¹, R²² y R²³ son independientemente uno de otro, H o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado;

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

a es un entero de 2 a 350;

R²⁴ es H o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o no ramificado, preferiblemente un grupo alquilo C₁ - C₄.

- 15 20. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, preferiblemente llevado a cabo en un sitio de producción de hormigón, en el que la composición de acelerante de endurecimiento obtenida es usada como el agua de amasado.

- 20 21. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que la relación en peso de la suma de compuesto de calcio soluble en agua, compuesto de silicato soluble en agua y polímero de peine adecuado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos a agua, preferiblemente agua de amasado, está entre 1/1.000 y 1/10, más preferiblemente entre 1/500 y 1/100.

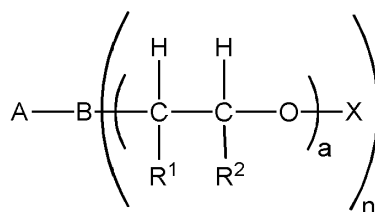
22. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, en el que en la solución acuosa que contiene el polímero de peine soluble en agua están presentes policondensados que contienen

- 25 (I) por lo menos una unidad estructural que consiste en un fragmento aromático o heteroaromático que soporta una cadena lateral poliéter y

(II) por lo menos una unidad estructural que consiste en un fragmento aromático o heteroaromático que soporta por lo menos un éster de ácido fosfórico y/o su sal.

23. El uso de acuerdo con la reivindicación 22, en el que en el policondensado las unidades estructurales (I) y (II) están representadas por las siguientes fórmulas generales

(I)



en la que

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

B es N, NH u O;

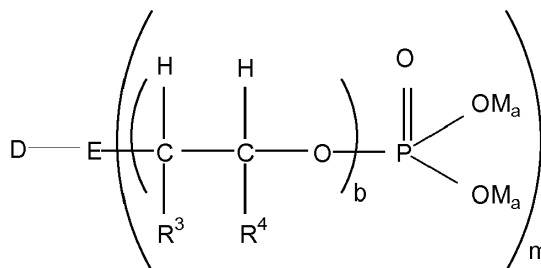
5 n es 2 si B es N y n es 1 si B es NH u O;

R¹ y R², son independientemente uno de otro, un radical alquilo C₁ a C₁₀ ramificado o de cadena recta, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H;

a es un entero de 1 a 300;

10 X es un radical alquilo C₁ a C₁₀ ramificado o de cadena recta, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H,

(II)



en la que

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

E es N, NH u O;

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

R³ y R⁴, son independientemente uno de otro, un radical alquilo C₁ a C₁₀ ramificado o de cadena recta, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H;

b es un entero de 1 a 300;

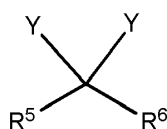
M es un ion metálico alcalino, ion metálico alcalinotérreo, ion amonio, ion amonio orgánico y/o H,

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

24. El uso de acuerdo con la reivindicación 22 o 23, en el que la relación molar de las unidades estructurales (I):(II) es 1:10 a 10:1.

25. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, en el que el policondensado contiene otra unidad estructural (III) que está representada por la siguiente fórmula

(III)



25

en la que

Y, independientemente uno de otro, representan (I), (II), u otros constituyentes del policondensado,

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

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

26. El uso de acuerdo con la reivindicación 25, en el que R⁵ y R⁶ en la unidad estructural (III), son independientemente uno de otro, H, COOH o metilo.

10 27. El uso de acuerdo con la reivindicación 25 o 26, en el que la relación molar de las unidades estructurales [(I) + (II)]:(III) es 1: 0,8 a 3 en el policondensado.

15 28. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, en el que la reacción es llevada a cabo completa o parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero mejorador de la viscosidad, seleccionado del grupo de los derivados y/o (co)polímeros de polisacáridos con un promedio de peso molecular M_w mayor a 500.000 g/mol, más preferiblemente mayor a 1.000.000 g/mol, donde los (co)polímeros contienen unidades estructurales derivadas (preferiblemente mediante polimerización por radicales libres) de derivados de monómeros no iónicos de (met)acrilamida y/o derivados de monómeros de ácido sulfónico.

20 29. El uso de acuerdo con la reivindicación 28, en el que el polímero mejorador de la viscosidad es un derivado de polisacáridos seleccionado del grupo de metilcelulosa, hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC), metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) y/o (co)polímeros con un promedio de peso molecular M_w mayor a 500.000 g/mol, más preferiblemente mayor a 1.000.000 g/mol, donde los (co)polímeros contienen unidades estructurales derivadas (preferiblemente mediante polimerización por radicales libres) de derivados de monómeros no iónicos de (met)acrilamida seleccionados del grupo de acrilamida, preferiblemente acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-benzilacrilamida, N,N-dimetil-aminopropilacrilamida, N,N-dimetilaminoetilacrilamida y/o N-tert-butilacrilamida y/o derivados de monómero de ácido sulfónico seleccionados del grupo de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico, y/o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico o las sales de los ácidos mencionados.

30 30. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29, en el que la composición acelerante de endurecimiento es secada en un paso subsiguiente de proceso, preferiblemente mediante un proceso de secado por atomización.

Figura 1: comparación de patrones de difracción de tobermorita (calculado 1)) y una composición de acelerante medida de acuerdo con esta invención (2))

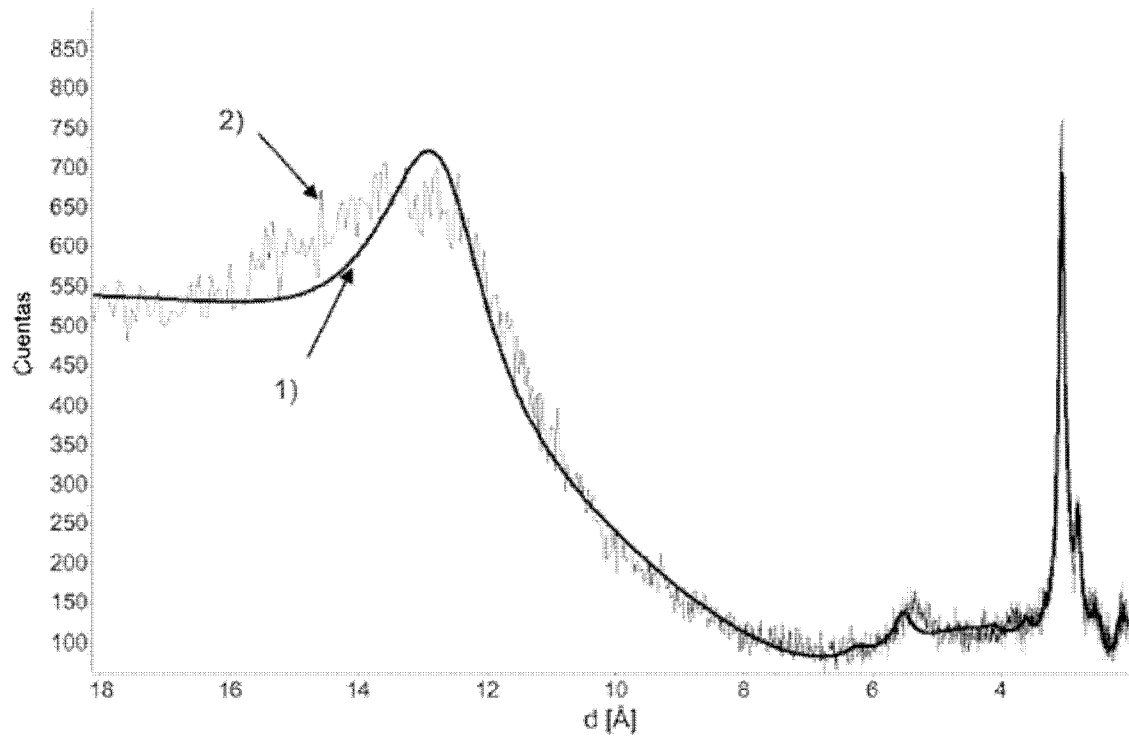


Figura 2: distribución de tamaño de partícula de un hidrato de silicato de calcio, sintetizado de acuerdo con la presente invención (1) y de acuerdo con el estado de la técnica (2)

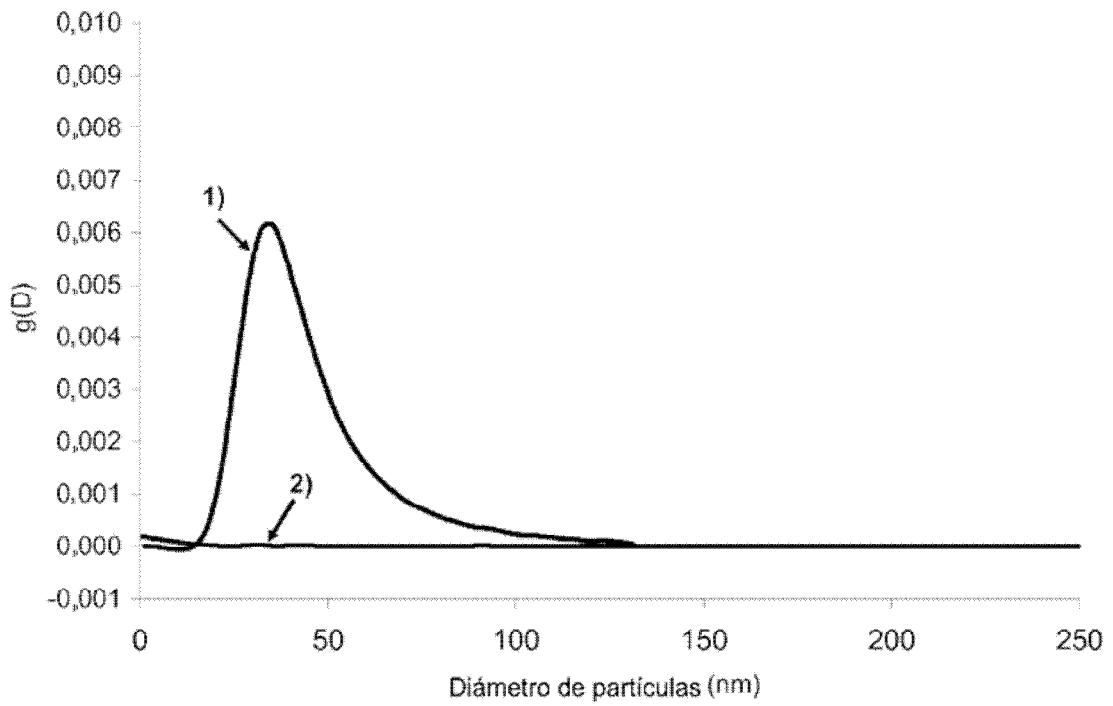


Figura 3: curvas de flujo de calor de la hidratación de cemento Karlstadt

