

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 436**

51 Int. Cl.:

**C04B 22/00** (2006.01)

**C04B 40/00** (2006.01)

**C04B 103/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.08.2013 PCT/EP2013/066776**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.02.2014 WO14026938**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2013 E 13750018 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 2882696**

54 Título: **Procedimiento de preparación de una composición de acelerador de endurecimiento**

30 Prioridad:

**13.08.2012 EP 12180201**

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

**29.11.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NICOLEAU, LUC;  
GAEDT, TORBEN y  
GRASSL, HARALD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 733 436 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de una composición de acelerador de endurecimiento

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

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

15 Con el fin de convertir estas mezclas de materiales de construcción basadas en dichos aglutinantes en una forma fácil de usar y trabajable, por regla general se necesita bastante más agua de mezcla de la necesaria para el posterior procedimiento de hidratación y endurecimiento. La proporción de poros que se forman en el cuerpo de hormigón por el exceso de agua que posteriormente se evapora conduce a una resistencia mecánica y una durabilidad significativamente inferiores.

20 Para reducir este exceso de proporción de agua con una consistencia de procesamiento predeterminada y/o para mejorar la viabilidad con una relación de agua/aglutinante predeterminada, se utilizan aditivos que generalmente se conocen como composiciones reductoras de agua o plastificantes. En particular, como tales composiciones se utilizan en la práctica copolímeros que se preparan mediante copolimerización por radicales libres de monómeros ácidos con macromonómeros de poliéter.

25 Además, los aditivos para mezclas de materiales de construcción que comprenden aglutinantes hidráulicos también suelen contener aceleradores de endurecimiento que acortan el tiempo de endurecimiento del aglutinante hidráulico. De acuerdo con el documento WO 02/070425, el hidrato de silicato de calcio en particular presente en forma dispersa (finamente o muy finamente dispersa), se puede usar como acelerador de endurecimiento.

30 En el documento WO 2010/026155 A1 se describen suspensiones de hidrato de silicato de calcio que se producen al hacer reaccionar compuestos de calcio solubles en agua y compuestos de silicato solubles en agua en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos. Los aceleradores de dicha solicitud de patente suponen un avance en la técnica de la tecnología del hormigón, ya que la aceleración del endurecimiento de las composiciones cementosas podría mejorarse considerablemente en comparación con el estado de la técnica, especialmente sin una disminución de la resistencia de 28 días en el hormigón.

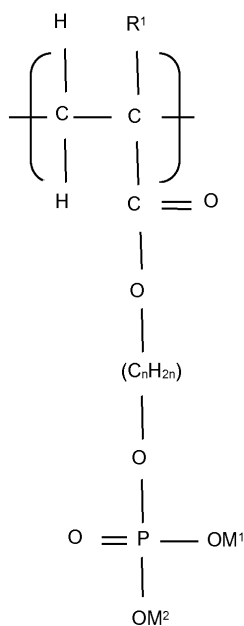
35 El polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos del documento WO 2010/026155 A1 está compuesto por varios productos químicos con diferentes tipos de monómeros ácidos y macromonómeros de poliéter. Los monómeros ácidos (en las fórmulas mostradas en forma de unidades copolimerizadas) se pueden seleccionar entre los derivados del ácido (met) acrílico según la fórmula general (Ia), los derivados vinílicos según la fórmula (Ib), los derivados del anhídrido maleico según la fórmula general (Ic) y los derivados del ácido maleico según la fórmula general (Id). En las fórmulas generales (Ia), (Ib) y (Id) en cada caso están presentes varios grupos aniónicos, que están unidos a la columna vertebral del polímero de peine. Los grupos aniónicos específicos, que actúan como un tipo de grupo de anclaje a materiales inorgánicos con una carga superficial positiva (la carga superficial es positiva debido al efecto de sobrecompensación de los iones de calcio en la superficie del material inorgánico), pueden seleccionarse nuevamente de una amplia gama de productos  
 45 químicos, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido sulfónico, ácido fosfónico y éster del ácido fosfórico.

50 Con respecto a la química de los macromonómeros de poliéter, también son posibles varios productos químicos. Por ejemplo, se divulgan estructuras según la fórmula (IIa), que básicamente comprenden éteres de vinilo alcoxilados y éteres de alquilo alcoxilados con 1 a 7 átomos de carbono. La fórmula (IIb) comprende como macromonómero de poliéter éteres de vinilo alcoxilados cíclicos y éteres de alqueno alcoxilados cíclicos con 1 a 7 átomos de carbono. La fórmula (IIc) divulga, como macromonómero de poliéter ésteres de ácido (met) acrílico con un residuo de polialquilenglicol. Es posible una combinación de todos los tipos de monómeros ácidos con todos los tipos de macromonómero de poliéter para obtener el polímero de peine (generalmente mediante copolimerización por radicales), lo que da como resultado un número bastante alto de posibles estructuras de polímeros de peine.

55 Las suspensiones de hidrato de silicato de calcio divulgadas en el documento WO 2010/026155 A1 tienen todavía un potencial de mejora con respecto a su actividad como acelerador de endurecimiento, especialmente con respecto a su eficacia de dosificación. Esto significa especialmente que debería ser posible disminuir la dosificación de acelerador de endurecimiento para obtener el mismo efecto de aceleración o mejorar el efecto de aceleración a la misma dosificación. La ventaja económica del aumento de la eficiencia de dosificación es obvia, ya que el coste de

los productos disminuye y el rendimiento de los aceleradores se puede mejorar. Además, se necesitará menos volumen de stock durante la producción, distribución y almacenamiento de los aceleradores de endurecimiento

5 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar una composición que actúe como un acelerador de endurecimiento mejorado con una mayor eficacia de dosificación. Este objeto se logra mediante un procedimiento para la preparación de una composición de acelerador de endurecimiento por reacción de un compuesto de calcio soluble en agua con un compuesto de silicato soluble en agua, llevándose a cabo la reacción del compuesto de calcio soluble en agua con el compuesto de silicato soluble en agua en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos, en el que el polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos está presente como copolímero que se produce mediante polimerización por radicales libres en presencia de un monómero de ácido fosfatado y un macromonómero de poliéter basado en éster de ácido (met) acrílico, de modo que se produzca una unidad estructural en el polímero de peine mediante la incorporación del monómero de ácido fosfatado en forma de unidades polimerizadas, estando tal unidad estructural de acuerdo con la fórmula general (I)



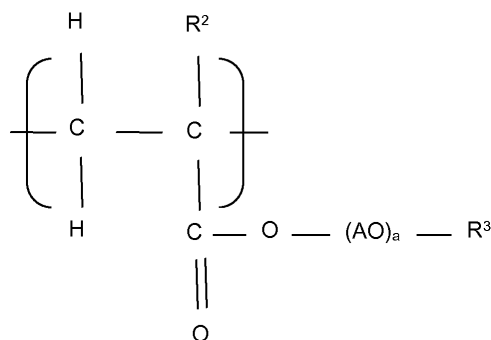
15 en la que

Los R<sup>1</sup> son idénticos o diferentes e están representados, independientemente uno del otro, por H y/o una cadena no ramificada o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado, siendo R<sup>1</sup> preferiblemente metilo,

n = 2, 3 o 4, preferiblemente 2,

M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> son idénticos o diferentes e independientemente uno del otro son H y/o un equivalente catión,

20 y se produzca una unidad estructural en el polímero de peine por incorporación del macromonómero de poliéter basado en éster de ácido (met) acrílico en forma de unidades polimerizadas, estando tal unidad estructural de acuerdo con la fórmula general (II),



en la que

25 R<sup>2</sup> es idéntico o diferente y está representado, independientemente uno del otro, por H y/o una cadena no

ramificada o un grupo alquilo  $C_1-C_4$  ramificado, siendo  $R^2$  preferiblemente metilo,

Los A son idénticos o diferentes y están representados por  $C_xH_{2x}$ , donde  $x = 2, 3, 4$  y/o 5, preferiblemente 2, con la condición de que al menos el 85 % en moles, preferiblemente al menos el 95 % en moles de A sea  $C_2H_4$ ,

5 Los a son idénticos o diferentes y están representados por un número entero de 65 a 160, preferiblemente de 90 a 140,

Los  $R^3$  son idénticos o diferentes y están representados, independientemente uno del otro, por H y/o una cadena no ramificada o un grupo alquilo  $C_1-C_4$  ramificado, preferiblemente un grupo alquilo  $C_1-C_4$ .

10 El término catión equivalente significa que el catión respectivo en la fórmula se divide entre el número de carga del catión. Por ejemplo, en el caso de los cationes de metales alcalinos, los cationes de (alquil) amonio y los cationes de alcanolamónio se dividen entre uno, en el caso de los cationes con dos cargas (por ejemplo, los cationes alcalinotérreos) se dividen entre 2, lo que da como resultado un  $\frac{1}{2}$  catión alcalinotérreo, en el caso de los cationes con tres cargas (por ejemplo,  $Al^{3+}$ ), se obtendrá  $\frac{1}{3}$  de  $Al^{3+}$ .

En la fórmula (I), los cationes preferibles  $M^1$  y/o  $M^2$  son, independientemente el uno del otro, cationes de metales alcalinos, cationes de (alquil) amonio, cationes de alcanolamónio y/o  $\frac{1}{2}$  cationes de metales alcalinotérreos.

15 En principio, solo los compuestos relativamente poco solubles en agua son también adecuados en cada caso como compuestos de calcio solubles en agua y compuestos de silicato solubles en agua, aunque en cada caso se prefieren los compuestos fácilmente solubles en agua. Sin embargo, debe garantizarse que haya una reactividad suficiente para la reacción en el medio acuoso con el reactivo correspondiente (ya sea compuesto de calcio soluble en agua o compuesto de silicato soluble en agua). Se debe suponer que la reacción tiene lugar en solución acuosa, pero un compuesto inorgánico insoluble en agua (hidrato de silicato de calcio) suele estar presente como producto de reacción. Preferiblemente, la solubilidad en agua a 20 °C y la presión estándar de los compuestos de calcio solubles en agua y los compuestos de silicato solubles en agua es superior a 0,1 g/l y, preferiblemente, superior a 1 g/l.

25 Los polímeros de peine utilizados en el procedimiento de acuerdo con la presente invención se pueden obtener, por ejemplo, mediante polimerización por radicales de los respectivos monómeros de éster de fosfato y macromonómeros de poliéter para dar como resultado copolímeros que presentan las estructuras de fórmula (I) y fórmula (II). Ejemplos de tales monómeros de éster de fosfato son el éster de ácido fosfórico de hidroxietil (met) acrilato (HE(M)A-fosfato) o el éster de ácido fosfórico de hidroxipropil (met) acrilato (HP(M)A-fosfato). Se prefiere especialmente el éster de ácido fosfórico de hidroxietilmetacrilato (HEMA - fosfato). El éster de ácido fosfórico de hidroxietil (met) acrilato (HE(M)A-fosfato) se puede usar en su forma pura o se puede usar en una mezcla con productos secundarios de la reacción de fosforilación del hidroxietil (met) acrilato. Por ejemplo, es posible que se forme diéster de ácido fosfórico de bis (hidroxietil metacrilato) durante la reacción de fosforilación.

35 En comparación con la divulgación del documento WO 2010/026155 A1, se observa que de la amplia gama de productos químicos de monómeros ácidos (fórmulas Ia, Ib, Ic e Id) se seleccionaron estructuras basadas en ácido (met) acrílico y como grupo aniónico específico, ésteres del ácido fosfórico. Los grupos de éster fosfato junto con el tipo de macromonómeros de poliéter seleccionado proporcionan, de manera sorprendente, un control especialmente bueno del tamaño de partícula de las partículas de hidrato de silicato de calcio (partículas relativamente pequeñas) y parecen ser imprescindibles para la obtención de mejores efectos de aceleración.

40 Ejemplos de los macromonómeros de poliéter basados en éster de ácido (met) acrílico son ésteres de ácido (met) acrílico, preferiblemente ácido metacrílico, con alcoholes de alquilo  $C_1-C_4$  ramificados o de cadena no ramificada alcoxilados, por ejemplo, éster de ácido (met) acrílico de metil polietilenglicol, preferiblemente éster de ácido metacrílico de metil polietilenglicol. En este caso,  $R^3$  en la fórmula general (II) es preferiblemente un grupo alquilo  $C_1-C_4$  ramificado o de cadena no ramificada. También se prefieren los alcoxilatos de ácido (met) acrílico, especialmente el ácido hidroxipropilmetacrílico, que pueden ser propoxilados en una primera etapa y etoxilados en una segunda etapa. En este caso,  $R^3$  en la fórmula general (II) es preferiblemente H. Un ejemplo de este tipo de monómero es el producto Polyglykol MA 5000 M 50 de la compañía Clariant. Para los macromonómeros en cada caso, se deben cumplir las condiciones para los índices a (longitud de la cadena lateral) y A (tipo de alquileo). Las cadenas laterales de poliéter deben ser suficientemente largas e hidrófilas para mostrar un buen efecto de aceleración. Se observa que de varias opciones de macromonómeros en el documento WO 2010/026155 A1 se seleccionó una química especial con efectos técnicos sorprendentes, tal como se mostrará en el siguiente texto.

55 Los polímeros de peine de la presente invención también pueden contener unidades estructurales diferentes de las de la fórmula (I) y la fórmula (II). Dichas unidades pueden ser, por ejemplo, estireno y derivados de estireno (por ejemplo, derivados sustituidos con metilo), acetato de vinilo, propionato de vinilo, butadieno, hidrocarburos insaturados tales como, por ejemplo, etileno, propileno, (iso) butileno, ácido maleico y ésteres de ácido maleico, (ácido met) acrílico y ésteres de ácido metacrílico, acrilamida, alquil acrilamidas, tales como dimetilacrilamida o t-butilacrilamida y/o vinilpirrolidona. Este listado es una enumeración no exhaustiva. Son preferibles los monómeros con no más de un doble enlace de carbono. Preferiblemente, el porcentaje en moles de la suma de todas las unidades estructurales según la fórmula (I) y la fórmula (II) con respecto a todas las unidades estructurales en el

polímero de peine es superior al 60 % en moles, preferiblemente superior al 80 % en moles.

5 Preferiblemente, el peso molecular medio  $P_m$ , según determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) del polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos, de acuerdo con la presente invención es de 5.000 a 200.000 g/mol, más preferiblemente de 10.000 a 80.000 g/mol, más  
 10 5 preferiblemente de 20.000 a 50.000 g/mol. Los polímeros se analizaron mediante cromatografía de exclusión por tamaño con respecto a la masa molar media y la conversión (combinación de columnas: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802.5 HQ de Shodex, Japón; eluyente: 80 % en volumen de solución acuosa de  $\text{HCO}_2\text{NH}_4$  (0,05 mol/l) y 20 % en volumen de metanol; volumen de inyección 100  $\mu\text{l}$ ; caudal de 0,5 ml/min). La calibración para determinar la masa molar media se realizó utilizando estándares lineales de poli (óxido de etileno) y polietilenglicol.  
 Como medida de la conversión, el pico del copolímero se estandariza a una altura relativa de 1 y la altura del pico del macromonomero no convertido/oligómero que contiene PEG se usa como medida del contenido de monómero residual.

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

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

a CaO, SiO<sub>2</sub>, b Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c H<sub>2</sub>O, dZ<sub>2</sub>O, e WO

Z es un metal alcalino

W es un metal alcalinotérreo, preferiblemente W es un metal alcalinotérreo, que es diferente del calcio,

$$\begin{array}{ll} 0,1 \leq a \leq 2 & \text{preferiblemente } 0,66 \leq a \leq 1,8 \\ 0 \leq b \leq 1 & \text{preferiblemente } 0 \leq b \leq 0,1 \\ 1 \leq c \leq 6 & \text{preferiblemente } 1 \leq c \leq 6,0 \\ 0 \leq d \leq 1 & \text{preferiblemente } 0 \leq d \leq 0,4 \\ 0 \leq e \leq 2 & \text{preferiblemente } 0 \leq e \leq 0,1 \end{array}$$

25 En una realización preferida, la solución acuosa también contiene, además de silicatos e iones de calcio, otros iones disueltos que se proporcionan preferiblemente en forma de sales de aluminio disueltas y/o sales de magnesio disueltas. Como sales de aluminio, se pueden usar preferiblemente halógenos de aluminio, nitrato de aluminio, hidróxido de aluminio y/o sulfato de aluminio. Dentro del grupo de halógenos de aluminio, es preferible el cloruro de aluminio. Las sales de magnesio pueden ser preferiblemente nitrato de magnesio, cloruro de magnesio y/o sulfato de  
 30 magnesio.

La ventaja de las sales de aluminio y las sales de magnesio es que se pueden crear defectos en el hidrato de silicato de calcio a través de la introducción de iones diferentes al calcio y al silicio. Esto conduce a un efecto de aceleración de endurecimiento mejorado. Preferiblemente, la relación molar de aluminio y/o magnesio a calcio y silicio es pequeña. Más preferiblemente, las relaciones molares se seleccionan de manera que en la anterior fórmula empírica se cumplan los intervalos preferibles para a, b y e ( $0,66 \leq a \leq 1,8$ ;  $0 \leq b \leq 0,1$ ;  $0 \leq e \leq 0,1$ ).  
 35

Preferiblemente, en una primera etapa del procedimiento, el compuesto de calcio soluble en agua se mezcla con la solución acuosa que contiene el polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos de acuerdo con la presente invención, de modo que se obtiene una mezcla preferiblemente presente como solución, a la que se añade el compuesto de silicato soluble en agua en una segunda etapa posterior. El  
 40 compuesto de silicato soluble en agua de la segunda etapa también puede contener el polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos.

La solución acuosa también puede contener uno o más disolventes adicionales (por ejemplo, alcoholes tales como etanol y/o isopropanol) además de agua. Preferiblemente, la proporción en peso del disolvente distinto del agua con respecto a la suma de agua y el disolvente adicional (por ejemplo, alcohol) es de hasta el 20 % en peso, más  
 45 preferiblemente inferior al 10 % en peso y más preferiblemente inferior al 5 % en peso. Sin embargo, son más preferibles los sistemas acuosos sin ningún otro disolvente que no sea agua. El intervalo de temperatura en el que se lleva a cabo el procedimiento no está especialmente limitado. Sin embargo, el estado físico del sistema impone ciertos límites. Es preferible trabajar en el intervalo de 0 a 100 °C, más preferiblemente de 5 a 80 °C y más preferiblemente de 15 a 35 °C. Se pueden alcanzar altas temperaturas, especialmente cuando se aplica un  
 50 procedimiento de molienda. Es preferible que la temperatura no exceda 80 °C. Además, el procedimiento se puede llevar a cabo a diferentes presiones, preferiblemente en un intervalo de 1 a 5 bares.

El valor del pH depende de la cantidad de reactivos (compuesto de calcio soluble en agua y silicato soluble en agua)

y de la solubilidad del hidrato de silicato de calcio precipitado. Es preferible que el valor de pH sea mayor que 8 al final de la síntesis, preferiblemente en un intervalo entre 8 y 13,5, más preferiblemente en un intervalo entre 10 y 12,5.

5 Es preferible un procedimiento caracterizado porque la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua de acuerdo con la invención contiene además el compuesto de calcio soluble en agua y el compuesto de silicato soluble en agua como componentes disueltos en la misma. Esto significa que la reacción del compuesto de calcio soluble en agua y el compuesto de silicato soluble en agua para precipitar el hidrato de silicato de calcio se produce en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua de acuerdo con la invención.

10 Es preferible un procedimiento caracterizado porque una solución de un compuesto de calcio soluble en agua y una solución de un compuesto de silicato soluble en agua se añaden a la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua de acuerdo con la invención.

Es más preferible un procedimiento en el que una solución de un compuesto de calcio soluble en agua y una solución de un compuesto de silicato soluble en agua se añaden por separado a la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua de acuerdo con la invención.

15 Para ilustrar cómo se puede llevar a cabo este aspecto de la invención, por ejemplo, se pueden preparar tres soluciones por separado (una solución (I) de un compuesto de calcio soluble en agua, una solución (II) de un compuesto de silicato soluble en agua y una solución (III) del polímero de peine). Las soluciones (I) y (II) se añaden preferiblemente por separado y simultáneamente a la solución (III). La ventaja de este procedimiento de preparación es, además de su buena viabilidad, que se pueden obtener tamaños de partículas relativamente pequeños.

20 El procedimiento puede modificarse en el sentido de que la solución del compuesto de calcio soluble en agua y/o la solución del compuesto de silicato soluble en agua contengan un polímero de peine soluble en agua de acuerdo con la invención. En este caso, el procedimiento se lleva a cabo en principio de la misma manera que se describe en la realización anterior, pero la solución (I) y/o la solución (II) contienen preferiblemente el polímero de peine soluble en agua de acuerdo con la presente invención. En este caso, un experto en la materia entenderá que el polímero de peine soluble en agua se distribuye en al menos dos o tres soluciones. Es ventajoso que entre el 1 y el 50 %, preferiblemente entre el 10 y el 25 % del total del polímero de peine soluble en agua esté contenido en la solución del compuesto de calcio (por ejemplo, solución (I)) y/o en la solución del compuesto de silicato (por ejemplo, solución (II)). Este procedimiento de preparación tiene la ventaja de 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.

25 Preferiblemente, el procedimiento puede modificarse en el sentido de que la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua de acuerdo con la invención contenga un compuesto de calcio soluble en agua o un compuesto de silicato soluble en agua.

35 Es preferible un procedimiento caracterizado porque en la fórmula (I)  $R^1$  es metilo. En este caso, se incorporan derivados de éster del ácido metacrílico fosforilado en el polímero de peine. Los ésteres de ácido metacrílico tienen la ventaja de que son bastante estables a la hidrólisis en un medio alcalino. Además, la vida útil de los polímeros es superior. El grupo fosfato proporciona un control especialmente eficaz del tamaño de partícula de las partículas de hidrato de silicato de calcio. Se supone que la interacción del grupo de anclaje fosfato con hidrato de silicato de calcio es especialmente buena.

40 Es preferible un procedimiento caracterizado porque en la fórmula (II)  $R^2$  es metilo,  $x = 2$  y/o  $= 3$ , preferiblemente  $R^3$  es H. Como ventaja, la estabilidad de la hidrólisis es superior debido a la estructura del ácido metacrílico ( $R^2 =$  metilo). La longitud de la cadena lateral caracterizada por el parámetro  $a$  en la fórmula (II) debe estar en el intervalo especificado para que se obtengan excelentes efectos como acelerador de endurecimiento. Cadenas laterales más largas y más cortas o cadenas laterales de polialquilenglicol con un bajo contenido de etilenglicol muestran menos efectos beneficiosos como aceleradores de endurecimiento.

45 Es preferible un procedimiento caracterizado porque en la fórmula (II),  $R^3$  es metilo y  $x = 2$ . En este caso, los macromonómeros de poliéter son ésteres de ácido (met) acrílico, preferiblemente ácido metacrílico con alcoholes de alquilo  $C_1$ - $C_4$  alcóxilados ramificados o de cadena no ramificada. Ejemplos son el éster de ácido (met) acrílico de metil polietilenglicol, preferiblemente el éster de ácido metacrílico de metil polietilenglicol. Un ejemplo de dicho monómero es Visiomer MPEG 5005 MA W, comercializado por la compañía Evonik Industries AG. Es un éster de ácido metacrílico y metil polietilenglicol con un peso molecular de 5.000 g/moles.

50 Es preferible un procedimiento caracterizado porque la relación molar de unidades estructurales de monómeros de ácido según la fórmula (I) a unidades estructurales de macromonómeros de poliéter según la fórmula (II) en el polímero de peine es de 3/1 a 7/1, preferiblemente de 3,5/1 a 5,5/1. Se ha descubierto que una proporción bastante alta de monómeros de ácido fosfato con respecto a los macromonómeros de poliéter es especialmente favorable para que se observen efectos mejorados como acelerador de endurecimiento. Se supone que una alta proporción de los llamados grupos de anclaje proporciona un efecto de control del tamaño de partícula especialmente bueno del hidrato de silicato de calcio, debido a una buena interacción con el hidrato de silicato de calcio que se está formando. Junto con el buen efecto de repulsión estérica de las largas cadenas laterales de óxido de alquileo, fue

posible obtener resultados especialmente favorables como acelerador de endurecimiento.

Es preferible un procedimiento caracterizado porque se producen unidades estructurales en el polímero de peine por incorporación de monómeros de ácido carboxílico, preferiblemente ácido (met) acrílico. Ejemplos de tales monómeros son el ácido (met) acrílico, el ácido maleico, el ácido itacónico y el ácido crotonico. La relación molar de unidades estructurales según la fórmula (I) a unidades estructurales producidas en el polímero de peine por incorporación de monómeros carboxílicos es preferiblemente mayor que 1:1, más preferiblemente mayor que 2,5:1 y más preferiblemente mayor que 4:1. La composición de acelerador de endurecimiento es una composición acuosa de acelerador de endurecimiento.

Preferiblemente, los polímeros en forma de peine de acuerdo con la presente invención contienen más del 40 % en moles, más preferiblemente más del 60 % en moles, de unidades estructurales según la fórmula (I). Preferiblemente, los polímeros de peine de acuerdo con la presente invención contienen más del 10 % en moles, más preferiblemente más del 15 % en moles, de unidades estructurales según la fórmula (II). Los polímeros de peine de acuerdo con la presente invención contienen preferiblemente menos del 20 % en moles de estructuras que se producen en el polímero de peine por incorporación de monómeros carboxílicos.

En general, los componentes se utilizan en las siguientes proporciones:

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

Preferiblemente, la composición de acelerador de endurecimiento se dosifica de 0,01 a 10 % en peso, más preferiblemente de 0,1 a 2 % en peso del contenido de sólidos con respecto al aglutinante hidráulico, preferiblemente cemento (Portland). El contenido de sólidos se determina en un horno a 60 °C hasta que se alcanza un peso constante de la muestra. A menudo, el compuesto de calcio soluble en agua está presente como cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, bicarbonato de calcio, bromuro de calcio, carbonato de calcio, citrato de calcio, clorato de calcio, fluoruro de calcio, gluconato de calcio, hidróxido de calcio, hipocloruro de calcio, yodato de calcio, yoduro de calcio, lactato de calcio, nitrito de calcio, oxalato de calcio, fosfato de calcio, propionato de calcio, silicato de calcio, estearato de calcio, sulfato de calcio, hemihidrato de sulfato de calcio, dihidrato de sulfato de calcio, sulfuro de calcio, tartrato de calcio, aluminato de calcio, silicato tricálcico y/o silicato dicálcico. Preferiblemente, el compuesto de calcio soluble en agua no es un silicato de calcio. Los silicatos silicato de calcio, silicato dicálcico y/o silicato tricálcico son menos preferidos debido a su baja solubilidad (especialmente en el caso del silicato de calcio) y por razones económicas (precio) (especialmente en el caso del silicato dicálcico y el silicato tricálcico).

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

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

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

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

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

- (I) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que contiene una cadena lateral de poliéter, preferiblemente una cadena lateral de polialquilenglicol, más preferiblemente una cadena lateral de polietilenglicol y
- (II) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que contiene al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal

están presentes en la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua de acuerdo con la presente invención.

Preferiblemente, la solución acuosa en la que se lleva a cabo la reacción contiene, además del polímero de peine de acuerdo con la presente invención, un segundo polímero. El segundo polímero es un policondensado tal como se

describe en el texto anterior de la presente realización y en el documento WO2010/026155 A1. Es preferible usar los policondensados de WO2010/026155 A1 como segundo polímero junto con los polímeros de peine de la presente invención.

5 Los policondensados de acuerdo con la presente realización son conocidos en el estado de la técnica (documento US 20080108732 A1) por su eficacia como superplastificantes en composiciones cementosas y se han descrito en el documento WO2010/0216 como aditivo durante la producción de una suspensión de hidrato de silicato de calcio.

10 Generalmente, el policondensado contiene (I) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que contiene una cadena lateral de poliéter, preferiblemente una cadena lateral de polialquilenglicol, más preferiblemente una cadena lateral de polietilenglicol. La cadena lateral de poliéter comprende preferiblemente de 1 a 300, en particular de 3 a 200 y en particular de 5 a 150 unidades de alquilenglicol, preferiblemente unidades de etilenglicol. La unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que contiene una cadena lateral de poliéter, preferiblemente una cadena lateral de polietilenglicol, se selecciona preferiblemente del grupo de los aromatos o heteroaromatos alcoxilados, preferiblemente etoxilados, hidroxifuncionalizados (por ejemplo, los aromatos pueden seleccionarse de fenoxietanol, fenoxipropanol, 2-alcóxifenoxietanoles, 4-alcóxifenoxietanoles, 2-alcóilfenoxietanoles, 4-alcóilfenoxietanoles) y/o aromatos o heteroaromatos alcoxilados, preferiblemente etoxilados, amino-funcionalizados (por ejemplo, los aromatos pueden seleccionarse de N, N-(dihidroxietil) anilina, N,-(hidroxietil) anilina, N, N-(dihidroxipropil) anilina, N,-(hidroxipropil) anilina). Más preferibles son los derivados fenólicos alcoxilados (por ejemplo, fenoxietanol o fenoxipropanol), los más preferibles son los derivados fenólicos alcoxilados, especialmente los derivados fenólicos etoxilados con pesos moleculares medios entre 300 g/mol y 10.000 g/mol (por ejemplo, polietilenglicol monofeniléteres).

20 Generalmente, el policondensado contiene (II) al menos una unidad estructural fosfatada que consiste en un resto aromático o heteroaromático que contiene al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico, la cual se selecciona preferiblemente del grupo de aromatos o heteroaromatos alcoxilados hidroxifuncionalizados (por ejemplo, fosfato de fenoxietanol, fosfatos de monofeniléter de polietilenglicol) y/o aromatos o heteroaromatos alcoxilados amino-funcionalizados (por ejemplo, N, N-(dihidroxietil) anilina difosfato, N, N-dihidroxietil) anilina fosfato, N-(hidroxipropil) anilina fosfato), los cuales contienen al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo, por esterificación con ácido fosfórico y adición opcional de bases). Más preferibles son los fenoles alcoxilados que contienen al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster del ácido fosfórico (por ejemplo, fosfatos de polietilenglicol monofeniléter con menos de 25 unidades de etilenglicol) y los más preferibles son los respectivos fenoles alcoxilados con pesos moleculares medios entre 200 g/mol y 600 g/mol (por ejemplo, fosfato de fenoxietanol, fosfatos de polietilenglicol monofeniléter con 2 a 10 unidades de etilenglicol), los fenoles alcoxilados que contienen al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo, por esterificación con ácido fosfórico y adición opcional de bases). Generalmente, la reacción de policondensación se lleva a cabo con formaldehído en condiciones ácidas. Con frecuencia, el policondensado fosfatado tiene un peso molecular medio en peso de 5.000 g/mol a 200.000 g/mol, preferiblemente de 10.000 a 100.000 g/mol y en particular preferiblemente de 15.000 a 55.000 g/mol. El policondensado fosfatado puede estar presente también en forma de sus sales, como por ejemplo sal de sodio, potasio, amonio orgánico, amonio y/o calcio, preferiblemente como sal de sodio y/o calcio.

35 Preferiblemente, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo completa o parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero potenciador de la viscosidad, seleccionado del grupo de los derivados de polisacáridos y/o (co) polímeros con un peso molecular medio Pm superior a 500.000 g/mol, más preferiblemente superior a 1.000.000 g/mol, los (co) polímeros que contienen unidades estructurales derivadas (preferiblemente mediante polimerización por radicales libres) a partir de derivados de monómero de (met) acrilamida no iónicos y/o derivados de monómeros de ácido sulfónico. Es posible que el polímero potenciador de la viscosidad se añada al principio, durante el procedimiento o al final del procedimiento. Por ejemplo, se puede añadir a la solución acuosa del polímero de peine, al compuesto de calcio y/o al compuesto de silicato. El potenciador de la viscosidad tiene una función estabilizadora, ya que se puede prevenir la segregación (agregación y sedimentación de, por ejemplo, hidrato de silicato de calcio). Preferiblemente, los potenciadores de la viscosidad se usan en una dosificación de 0,001 a 10 % en peso, más preferiblemente de 0,001 a 1 % en peso con respecto al peso de la suspensión de acelerador de endurecimiento.

40 Como derivado de polisacárido, se prefieren los éteres de celulosa, por ejemplo, las alquilcelulosas tales como la metilcelulosa, la etilcelulosa, la propilcelulosa y la metilcelulosa, las hidroxialquilcelulosas tales como la hidroxietilcelulosa (HEC), la hidroxipropilcelulosa (HPC) y la hidroxietilhidroxipropilcelulosa, las alquilhidroxialquilcelulosas tales como la metilhidroxietilcelulosa (MHEC), la metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) y la propilhidroxipropilcelulosa. Se prefieren los derivados de éter de celulosa metilcelulosa (MC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilcelulosa (HEC) y etilhidroxietilcelulosa (EHEC), y se da preferencia particular a la metilhidroxietilcelulosa (MHEC) y la metilhidroxipropilcelulosa (MHPC). Los derivados de éter de celulosa mencionados anteriormente, que pueden obtenerse en cada caso mediante una alquilación o alcoxilación apropiada de celulosa, están presentes preferiblemente como estructuras no iónicas, sin embargo, sería posible usar, por ejemplo, también carboximetilcelulosa (CMC). Además, también se da preferencia al uso de derivados de éter de almidón no iónicos tales como hidroxipropil-almidón, hidroxietil-almidón y metilhidroxipropil-almidón. Se da preferencia al hidroxipropil-almidón. También son preferibles los polisacáridos producidos en forma microbiana, como la goma welan y/o los xantanos, y los polisacáridos de origen natural, tales como los alginatos, los



carragenanos y los galactomananos. Estos pueden obtenerse a partir de productos naturales apropiados mediante procedimientos de extracción, por ejemplo, en el caso de alginatos y carragenanos a partir de algas, en el caso de galactomananos a partir de semillas de algarrobo.

5 Los (co) polímeros potenciadores de la viscosidad con un peso molecular medio en peso  $P_m$  superior a 500.000 g/mol, más preferiblemente superior a 1.000.000 g/mol pueden producirse (preferiblemente mediante polimerización por radicales libres) a partir de derivados de monómero de (met) acrilamida no iónicos y/o derivados de monómero de ácido sulfónico. Los respectivos monómeros pueden seleccionarse, por ejemplo, de entre el grupo de acrilamida, preferiblemente acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmacrilamida, N, N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N, N-dietilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N, N-dimetilaminopropilacrilamida, N, N-dimetilaminoetilacrilamida y/o N-terc-butilacrilamida y/o derivados del monómero de ácido sulfónico seleccionados de entre el grupo de ácido estireno sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico y/o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico o las sales de los ácidos mencionados. Es preferible que el potenciador de la viscosidad contenga más del 50 % en moles, más preferiblemente más del 70 % en moles de unidades estructurales procedentes de derivados de monómeros de (met) acrilamida no iónicos y/o derivados de monómeros de ácido sulfónico. Otras unidades estructurales contenidas preferiblemente en los copolímeros pueden obtenerse de, por ejemplo, los monómeros de ácido (met) acrílico, ésteres de ácido (met) acrílico con alcoholes C1 a C10 ramificados o no ramificados, acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o estireno.

20 Preferiblemente, el polímero potenciador de la viscosidad es un derivado de polisacárido seleccionado de entre el grupo de metilcelulosa, hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC), metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) y/o (co) polímeros con un peso molecular medio  $P_m$  superior a 500.000 g/mol, más preferiblemente superior a 1.000.000 g/mol, conteniendo los (co) polímeros unidades estructurales procedentes (preferiblemente mediante polimerización por radicales libres) de derivados de monómeros de (met) acrilamida no iónicos seleccionados de entre el grupo de acrilamida, preferiblemente acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmacrilamida, N, N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N, N-dietilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N, N-dimetilaminopropilacrilamida, N, N-dimetilaminoetilacrilamida, y/o N-terc-butilacrilamida y/o derivados del monómeros de ácido sulfónico seleccionados de entre el grupo del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico y/o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico o las sales de los ácidos mencionados.

30 Dentro del grupo de los derivados de monómeros de (met) acrilamida no iónicos se da preferencia a la metilacrilamida, la N, N-dimetilacrilamida y/o la metacrilamida, y se da particular preferencia a la acrilamida. Dentro del grupo de los monómeros de ácido sulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y sus sales son preferibles. Los polímeros potenciadores de la viscosidad se pueden añadir al comienzo del procedimiento o en cualquier otro momento.

35 Preferiblemente, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo completa o parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene aceleradores de endurecimiento seleccionados de entre el grupo de las alcanolaminas, preferiblemente la triisopropanolamina y/o la tetrahidroxietil etilendiamina (THEED). Preferiblemente, las alcanolaminas se usan en una dosificación de 0,01 a 2,5 % en peso con respecto al peso del aglutinante hidráulico, preferiblemente cemento. Podrían encontrarse efectos sinérgicos al usar aminas, especialmente triisopropanolamina y tetrahidroxietil etilendiamina, con respecto al desarrollo temprano de la resistencia de los sistemas de aglutinantes hidráulicos, especialmente los sistemas cementosos. Preferiblemente, la amina se añade al final de la reacción.

45 Preferiblemente, los productos del procedimiento contienen retardadores de fraguado, que se seleccionan de entre el grupo de ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido fosfónico, ácido amino-trimetilfosfónico, ácido etilendiaminotetra (metilfosfónico), ácido dietilentriaminopenta (metilfosfónico), incluyendo, en cada caso, las sales respectivas de los ácidos, pirofosfatos, pentaboratos, metaboratos y/o azúcares (por ejemplo, glucosa, melaza). Los retardadores de fraguado se pueden añadir durante el procedimiento de producción o después. La ventaja de la adición de retardadores de fraguado es que el tiempo abierto puede controlarse y, en particular, si es necesario, puede prolongarse. Los expertos en la materia entienden la expresión "tiempo abierto" como el intervalo de tiempo después de preparar la mezcla de aglutinante hidráulico hasta el momento en que la fluidez ya no se considera suficiente para permitir una adecuada trabajabilidad y la colocación de la mezcla de aglutinante hidráulico. El tiempo abierto depende de los requisitos específicos en el sitio de trabajo y del tipo de aplicación. Como regla general, la industria de prefabricados requiere entre 30 y 45 minutos y la industria de hormigón premezclado requiere aproximadamente 90 minutos de tiempo abierto. Preferiblemente, los retardadores de fraguado se usan en una dosificación de 0,01 a 0,5 % en peso con respecto al peso del aglutinante hidráulico, preferiblemente cemento. Los retardadores se pueden añadir al comienzo del procedimiento o en cualquier otro momento.

60 Se prefiere un procedimiento caracterizado porque la composición de acelerador de endurecimiento no contiene cemento (Portland) o tiene un contenido de cemento (Portland) inferior al 20 % en peso con respecto al peso total de la composición de acelerador de endurecimiento. Preferiblemente, el procedimiento se lleva a cabo en ausencia de cemento (Portland) y el acelerador de endurecimiento obtenido no contiene cemento (Portland). Más preferiblemente, la composición de acelerador de endurecimiento no contiene cemento (Portland) o contiene menos

de 10 % en peso (cemento Portland). En este caso, el contenido de agua del acelerador de endurecimiento no es superior al 80 % en peso.

Preferiblemente, la relación agua/cemento (A/C) de la composición de acelerador de endurecimiento es mayor que 1, más preferiblemente mayor que 2, más preferiblemente mayor que 10.

- 5 Se prefiere un procedimiento para la preparación de la composición de acelerador de endurecimiento, seguido de una etapa de procedimiento en la que se seca la composición de acelerador de endurecimiento, preferiblemente mediante un procedimiento de secado por pulverización. Preferiblemente, la composición de acelerador de endurecimiento obtenida de acuerdo con cualquiera de las realizaciones mencionadas anteriormente se seca, preferiblemente mediante un procedimiento de secado por pulverización. El procedimiento de secado no está especialmente limitado y otro posible procedimiento de secado es, por ejemplo, el uso de un secador de lecho fluido. En general, se sabe que el agua, aunque solo sea en cantidades bajas, es perjudicial para muchos aglutinantes, especialmente el cemento, debido a procedimientos de hidratación prematura no deseados. Los productos en polvo con su contenido generalmente muy bajo de agua son ventajosos en comparación con los sistemas acuosos porque es posible mezclarlos en el cemento (Portland) y/u otros aglutinantes como los aglutinantes a base de  $\text{CaSO}_4$  (por ejemplo, hemihidrato de sulfato de calcio (bassanita), sulfato de calcio anhidro), escorias, preferiblemente escoria de alto horno granulada molida, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolana natural, esquisto bituminoso calcinado, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio.

Preferiblemente, la composición de acelerador de endurecimiento contiene

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

25 Generalmente, el hidrato de silicato de calcio en la composición, preferiblemente una suspensión acuosa de acelerador de endurecimiento, es foshagita, hillebrandita, xonotlita, nekoita, clinotobermorita, tobermorita-9Å (riversiderita), tobermorita-11Å, tobermorita-14 Å (plombierita), jennita, metajennita, condrodita de calcio, afwillita,  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ , dellaita, jaffeita, rosenhahnita, killalaita y/o suolunita.

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

Preferiblemente, la relación molar de calcio a silicio en el hidrato de silicato de calcio en la composición, preferiblemente una suspensión acuosa de acelerador de endurecimiento, es de 0,6 a 2, preferiblemente de 1,1 a 1,8, más preferiblemente de 1,1 a 1,5.

35 Más preferiblemente, la relación molar de calcio a agua en el hidrato de silicato de calcio es de 0,6 a 6, preferiblemente de 0,6 a 4.

La distribución del tamaño de partícula de las composiciones de acelerador de endurecimiento se midió por el procedimiento de ultracentrifugación analítica en analogía con los procedimientos descritos en el documento WO2010/026155 A1. Se descubrió que la distribución del tamaño de partícula era menor que 400 nm.

40 Preferiblemente, la suspensión acuosa de acelerador de endurecimiento tiene un diámetro de partículas menor que 500 nm, preferiblemente menor que 300 nm, más preferiblemente menor que 200 nm, midiéndose el tamaño de partícula del hidrato de silicato de calcio por ultracentrifugación analítica.

Preferiblemente, la medición del diámetro de partícula se realiza a una temperatura de 25 °C a través de la ultracentrífuga analítica Beckman Model Optima XLI de Beckman Coulter GmbH.

45 De acuerdo con la descripción en H. Cölfen, "*Analytical Ultracentrifugation of Nanoparticles*", en *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, (American Scientific Publishers, 2004), páginas 67-88, la distribución del tamaño de partícula se mide por ultracentrifugación analítica tal como se describe en el siguiente capítulo. Para la medición, se utiliza la ultracentrífuga analítica disponible en el mercado "Beckman Model Optima XLI", de Beckman Coulter GmbH, 47807 Krefeld. Las muestras se diluyen con agua hasta una concentración adecuada. Esta concentración es generalmente entre 1 y 40 g/l de contenido de sólidos de la muestra. Preferiblemente se selecciona una dilución relativamente alta. La concentración que se va a seleccionar se adapta preferiblemente según el contenido de las partículas de hidrato de silicato de calcio en la muestra que se va a analizar. El experto en la materia puede encontrar fácilmente el intervalo adecuado y está particularmente determinado por los factores de transparencia de la muestra y la sensibilidad de medición. Normalmente, la velocidad de rotación de la ultracentrífuga se selecciona en el intervalo de 2.000 a 20.000 rotaciones por minuto (en los ejemplos de la figura 2, la velocidad de rotación fue de 10.000 rotaciones por minuto). La velocidad de rotación se puede seleccionar de acuerdo con las necesidades de la muestra específica, seleccionándose una velocidad más alta de la ultracentrífuga preferiblemente cuando se trate de partículas relativamente pequeñas y viceversa. La velocidad de sedimentación s de las partículas de hidrato de

silicato de calcio se mide con ópticas de interferencia a 25 °C y se extrae de los datos de interferencia mediante un software de evaluación adecuado, por ejemplo, Sedfit (<http://www.analyticalultracentrifugation.com/default.htm>).

De acuerdo con la ecuación de Stokes-Einstein

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

5 el diámetro de las partículas  $d$  puede calcularse con la velocidad de sedimentación medida  $s$ .

$\eta$  es la viscosidad dinámica del medio y se midió a 25 °C con un viscosímetro Brookfield LVDV-I a una velocidad de rotación de 5 rondas por minuto con el número de husillo 1.  $s$  es la velocidad de sedimentación de las partículas.

10  $\Delta\rho$  es la diferencia de densidad a 25 °C entre las partículas de hidrato de silicato de calcio y el medio. La densidad de las partículas de hidrato de silicato de calcio se estima en 2,1 g/cm<sup>3</sup> de acuerdo con una comparación con los datos de la literatura. Se estima que la densidad del medio es de 1 g/cm<sup>3</sup> (para una solución acuosa diluida). La influencia de  $\Delta\rho$  en los valores absolutos del diámetro de partícula  $d$  se supone que es pequeña y, por lo tanto, la influencia de la estimación de  $\Delta\rho$  también es pequeña.

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

### Ejemplos

20 Los polímeros de peine (muestras 1 a 13) y los polímeros de peine comparativos (muestras 14 (C) a 22 (C)) se produjeron de acuerdo con las siguientes instrucciones generales. Los pesos respectivos de cada monómero y otros agentes utilizados durante la polimerización se resumen en la Tabla 1.

Instrucciones generales para la polimerización de los polímeros de peine:

Procedimiento A:

25 Un reactor de vidrio se equipa con un agitador mecánico, un termómetro y bombas de dosificación. Luego se carga con la cantidad correspondiente de agua en la Tabla 1a y se calienta a 80 °C. Se dosifican tres alimentaciones simultáneamente en el reactor durante 60 minutos. La alimentación A contiene tanto el monómero MPEG-MA que a veces contiene ácido metacrílico, como se indica en la Tabla 1a, como el monómero de HEMA-fosfato en las cantidades relativas que figuran en la Tabla 2. La alimentación B contiene un 10 % de solución de peroxodisulfato de sodio en agua y la Alimentación C contiene un 20 % de 2-Mercaptoetanol en agua. Las tres alimentaciones se detienen después de 60 minutos, la temperatura se mantiene a 80 °C durante otros 30 minutos. Después, la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente y se neutraliza a pH 7 con NaOH. El contenido de sólidos se ajusta a los valores dados añadiendo las cantidades apropiadas de agua. El polímero P20C es una excepción a esta regla, ya que todos los monómeros, el peroxodisulfato de sodio de sodio y el 2-Mercaptoetanol se introducen en el reactor y luego la temperatura se mantiene a 80 °C durante una hora (reacción en un solo paso).

35 Visiomer MPEG 5005 MA W es comercializado por la compañía Evonik Industries AG. Es un éster de ácido metacrílico y metil polietilenglicol con un peso molecular de 5.000 g/mol. Visiomer MA 5005 W purificado significa que el ácido metacrílico (subproducto) se eliminó por filtración sobre óxido de aluminio de una solución diluida de Visiomer MA 5005 W.

40 Tabla 1a: Detalles de las condiciones de polimerización (procedimiento A)

Polímero	H <sub>2</sub> O en el reactor (g)	MPEG-MA y H <sub>2</sub> O (g)	HEMA-Fostato (g)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (g)	2-Mercaptoetanol (g)
P1	30	809,7 (24,7 % de Visiomer MA 5005 W purificado)	49,6	2,2	3,2
P2	30	400 (50 % de Visiomer MA 5005 W)	49,6	2,2	3,2
P3	30	800 (2 5% de Visiomer MA 5005 W purificado)	39,7	1,9	2,5

(continuación)

Polímero	H <sub>2</sub> O en el reactor (g)	MPEG-MA y H <sub>2</sub> O (g)	HEMA-Fostato (g)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (g)	2-Mercaptoetanol (g)
P4	30	800 (25 % de Visiomer MA 5005 W purificado)	59,6	2,7	2,5
P5	36	516 (46,5 % de Visiomer MA 5005 W)	47,6	2,3	3,8
P6	36	516 (46,5 % de Visiomer MA 5005 W)	71,5	3,2	4,5
P7	300	4301 (46,5 % de Visiomer MA 5005)	496	22,9	28
P8 (C)	90	200 (50 % de MPEG1000-MA purificado)	74,4	3,8	3,0
P14C	40	250 (50 % de MPEG500-MA purificado)	31	3,6	2,0
P15C	90	200 (50 % de MPEG1000-MA purificado)	74,5	3,8	3,0
P16C	120	400 (50 % de MPEG1100-MA purificado)	45	3,5	4,0
P17C	120	400 (50 % de MPEG1100-MA purificado)	90	5,2	4,0
P18C	120	400 (50 % de MPEG1100-MA purificado)	135	6,9	6,0
P19C	100	610 (47,2 % de MPEG2000-MA)	107,2	5,5	6,0
P20C	Un solo paso	322 (47,2 % de MPEG2000-MA)	37,2	2,5	3,0
P21C	50	305 (47,2 % de MPEG2000-MA)	35,7	2,1	2,4
P22C	50	305 (47,2 % de MPEG2000-MA)	71,5	3,4	4,0

Procedimiento B:

- 5 Un reactor de vidrio se equipa con un agitador mecánico y un termómetro. Se carga con todos los monómeros, FeSO<sub>4</sub>x7H<sub>2</sub>O, Brüggolit FF06 (comercializado por Brüggemann) y ácido 3-mercaptopropiónico. La polimerización se inicia añadiendo una solución de peróxido de hidrógeno al 30 %. Después de 15 minutos, el pH se ajusta a 7 usando NaOH y se añade agua para ajustar el contenido de sólidos.

Tabla 1b: Detalles de las condiciones de polimerización (procedimiento B)

Pólímero	Brüggolit FF06	MPEG-MA y H <sub>2</sub> O (g)	HEMA-Fostato (g)	3-cido mercaptopropiónico (g)	FeSO <sub>4</sub> x7H <sub>2</sub> O (g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30 % (g)
P9	5,7	626 (47,9 % de Visomer MA 5005 W)	84	10	0,2	4,8
P10	5,7	626 (47,9 % de Visiomer MA 5005 W)	67,8	10	0,2	4,8
P11	5,7	626 (47,9 % de Visiomer MA 5005 W)	94,9	10	0,2	4,8
P12	5,7	626 (47,9 % de Visiomer MA 5005 W)	75,6	10	0,2	4,8
P13	5,7	626 (47,9 % de Visiomer MA 5005 W)	67	10	0,2	4,8

- 10 La Tabla 2 proporciona una visión general de las composiciones de monómeros de todos los polímeros de peine de acuerdo con la presente invención y los ejemplos comparativos (identificados como (C)) y los datos adicionales tales como el peso molecular medio en peso PM y el contenido de sólidos de cada polímero de peine.

Tabla 2: Detalles de las relaciones molares de los polímeros, Pm y contenido sólido

Polímero	HEMA-Fosfato	MPEG-2000 MA	MPEG-5000MA	MPEG-1000MA	MPEG-500MA	Ácido metacrílico	Pm (g/mol)	Contenido de sólidos (%)
P 1	5		1				36600	0,29
P 2	5,0		1			1,30	41600	0,29
P 3	4,0		1				36400	0,28
P 4	6,0		1				41500	0,27
P 5	4		1			1,3	26000	0,445
P 6	6,0		1			1,3	31000	0,454
P 7	5		1			1,3	33000	0,425
P 8 (C)	3			1			25300	0,369
P 9	5,3		1			1,3	33747	0,409
P 10	4,3		1				30877	0,414
P 11	6,2		1			1,3	36088	0,412
P 12	5,3		1			1,3	35152	0,414
P 13	4,5		1			1,3	29026	0,407
P 14 (C)	0,5				1		27000	0,22
P 15 (C)	3			1			32100	0,333
P 16 (C)	1			1			16500	0,30
P 17 (C)	2			1			22500	0,28
P 18 (C)	3			1			23900	0,29
P 19 (C)	3,0	1				1,6	23330	0,44
P 20 (C)	5	1				1,6	33544	0,449
P 21 (C)	2,0	1				1,6	25986	0,393
P 22 (C)	4,0	1				1,6	27902	0,38

5 En la Tabla 2, la abreviatura HEMA-Fosfato significa éster del ácido fosfórico hidroxietilmetacrilato, MPEG # MA significa en cada caso el éster del ácido metacrílico de metilpolietilenglicol con el número (#) que indica el peso molecular respectivo del monómero.

Los ejemplos comparativos difieren en particular en el tipo de grupo de anclaje (grupo de anclaje no fosfato, como por ejemplo en el éter de policarboxilato Glenium® ACE30) y en la longitud de la cadena lateral del macromonómero de poliéter.

10 El polímero de tipo peine Glenium® ACE30 es un éter de policarboxilato comercializado (que se puede obtener de BASF Italia SpA) basado en los monómeros de ácido maleico, ácido acrílico, viniloxibutil-polietilenglicol - 5800 (Pm = 40.000 g/mol (medido por GPC); el contenido de sólidos de la muestra es del 45 % en peso).

#### Síntesis de los aceleradores de endurecimiento

15 Se prepara una solución de nitrato de calcio, etiquetada como A, de la siguiente manera: 40,69 g de polvo de nitrato de calcio anhidro se agitan con 39,1 g de agua a 20 °C hasta su completa disolución. Una solución de silicato de sodio, etiquetada como B, se prepara de la siguiente manera: 26,91 g de polvo de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> anhidro se mezclan con 70,1 g de agua a 20 °C hasta su completa disolución.

Se prepara una tercera solución (etiquetada como C) del polímero respectivo (compárense la Tabla 2 para los polímeros; en el caso de Ac.23 (C) Glenium®ACE30) de la siguiente manera: 16,2 g (calculado como 100 % de polímero) del respectivo polímero de peine se dispersa en 16,6 g de agua.

20 Después de la preparación de las soluciones A, B y C (para alimentación), 22,96 g (calculado como 100 % de

polímero) del respectivo polímero de peine (compárese la Tabla 2), se dispersan en 310 g de agua y esta dispersión se introduce en el reactor.

5 Bajo agitación, las soluciones A (81,42 g/h), B (98,45 g/h) y C (32,78 g/h) se introducen en el reactor, las velocidades de alimentación de cada solución se indican entre paréntesis. La síntesis se lleva a cabo a 20 °C en condiciones de agitación eficaces. Una vez terminada la adición, se agita durante otros 30 minutos.

El contenido de sólidos de las suspensiones de acelerador se mide secando 3 g +/- 0,1 g de la suspensión en un crisol en porcelana durante 24 horas en un horno a 60 °C.

10 El contenido de sólidos activos se calcula con el siguiente procedimiento. 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 de sodio y menos los iones de nitrato. La parte orgánica, los iones de sodio y nitrato simplemente se deducen de las síntesis. El contenido de sólidos de las muestras y el contenido de C-S-H se detallan en la Tabla 3.

#### Experimentos calorimétricos

15 Se sabe que el endurecimiento del cemento proviene principalmente de la hidratación de las fases de silicato anhidro (H.F: W. Taylor, *The cement chemistry*, 2ª edición, 1997). La hidratación puede controlarse mediante calorimetría isotérmica tal como se representa en la Figura 1.

20 A continuación, se explica el procedimiento de medición calorimétrica. En los experimentos se probó la evolución del calor de una muestra de cemento sin acelerador de endurecimiento y con un acelerador de endurecimiento (patrón). La dosificación de la composición de acelerador de endurecimiento (Tabla 3) fue del 0,35 % en peso de C-S-H con respecto al peso del cemento. La relación agua a cemento es en cada caso de 0,5. La Figura 1 representa un ejemplo de la evolución del flujo de calor a lo largo del tiempo.

Figura 1: Evolución del flujo de calor de una pasta de cemento (ejemplo)

25 El flujo de calor liberado durante la hidratación se mide por calorimetría y es proporcional a la velocidad de hidratación del cemento. La aceleración de la hidratación se puede describir, por lo tanto, mediante el primer derivado del flujo de calor con el tiempo. Los rendimientos de las suspensiones de acelerador de endurecimiento se estiman con la relación:

$$A = \frac{Ac_{\text{con CSH}}}{Ac_{\text{ref}}}$$

Los valores de aceleración, que son característicos del efecto de aceleración proporcionado por las composiciones de acelerador de endurecimiento, se enumeran en la Tabla 3.

Tabla 3: Detalles de los aceleradores de endurecimiento y aceleración

Muestra de acelerador	Polímero	Contenido total de sólidos	Contenido de sólidos de CSH	Aceleración (A)
Ac. 1	P 1	19,81 %	5,77 %	3,74
Ac. 2	P 2	19,94 %	5,90 %	3,15
Ac. 3	P 3	19,93 %	5,84 %	3,33
Ac. 4	P 4	19,97 %	5,89 %	3,35
Ac. 5	P 5	19,96 %	5,87 %	3,5
Ac. 6	P 6	20,43 %	6,34 %	3,1
Ac. 7	P 7	20,29 %	6,20 %	3,08
Ac. 8 (C)	P 8 (C)	20,38 %	6,29 %	1,6
Ac. 9	P 9	20,33 %	5,92 %	3,18
Ac. 10	P 10	20,37 %	5,95 %	3,15
Ac. 11	P 11	20,27 %	6,06 %	3,04
Ac. 12	P 12	20,34 %	5,93 %	3,2
Ac. 13	P 13	20,38 %	5,97 %	3,43
Ac. 14 (C)	P 14 (C)	19,96 %	5,87 %	1,31
Ac. 15 (C)	P 15 (C)	20,23 %	6,14 %	1,4
Ac. 16 (C)	P 16 (C)	20,34 %	6,26 %	0,88
Ac. 17 (C)	P 17 (C)	20,12 %	6,04 %	1,38

30

(continuación)

Muestra de acelerador	Polímero	Contenido total de sólidos	Contenido de sólidos de CSH	Aceleración (A)
Ac. 18 (C)	P 18 (C)	20,14 %	6,05 %	1,49
Ac. 19 (C)	P 19 (C)	20,37 %	6,28 %	1,6
Ac. 20 (C)	P 20 (C)	20,27 %	6,19 %	1,58
Ac. 21 (C)	P 21 (C)	20,29 %	6,20 %	1,9
Ac.22 (C)	P 22 (C)	20,25 %	6,16 %	1,54
AC. 23 (C)	Glenium® ACE30	20,27 %	6,20 %	2,43

5 La relación de agua a cemento se mantiene constante a 0,5 para todos los experimentos, así como la dosificación de la composición de acelerador de endurecimiento. La dosificación es de 0,35 % en peso de C-S-H con respecto al peso del cemento. La temperatura es de 20 °C. Una aceleración de 1 no ofrece ninguna mejora en comparación con la referencia (patrón sin aditivo acelerador), una aceleración de 2 duplica la velocidad de hidratación en las primeras horas en comparación con la referencia. En la Tabla 3, se muestran las aceleraciones obtenidas con las diferentes composiciones de acelerador. Queda claro que, en comparación con las referencias, los valores de aceleración son considerablemente más altos, lo que significa también una mejor eficacia de dosificación.

10 Ensayos de hormigón-Resistencia a la compresión

Preparación y formulación de hormigón

Según la norma DIN-EN 12390, se prepararon mezclas de hormigón (dadas para 1 m<sup>3</sup>):

15 380 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)  
159,6 litros de agua  
20 la relación de agua a cemento (A/C) es de 0,42;  
y aditivos como, por ejemplo, plastificantes y aceleradores.

Se usaron dos tipos de cemento tal como se indica en la Tabla 4. La cantidad de superplastificante se adapta para tener inicialmente el mismo flujo de asentamiento a +/- 2 cm.

La dosificación de acelerador se da en porcentaje del peso total de sólidos con respecto al peso del cemento.

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

Se añadió Glenium® ACE30 como superplastificante al final del procedimiento de mezcla, la dosificación se expresa como porcentaje en peso del contenido de sólidos con respecto al peso del cemento.

30 Las composiciones de acelerador que se van a ensayar se añaden al agua de mezclado antes de mezclarse con el cemento. La cantidad de aceleradores añadidos se da en porcentaje de peso de suspensión (incluida el agua) con respecto al peso del cemento (compárese con las dosificaciones de la Tabla 4).

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

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

Tabla 4: Resultados de los ensayos de hormigón

Número de ensayo	Cemento	Dosificación de Glenium ACE 30	Tipo de acelerador	Dosificación	Flujo de asentamiento [cm]			Resistencia a la compresión [MPa]		
					0 min	10 min	30 min	6 h	9 h	24 h
Mezcla 1 (ref.)	K 42,5R	0,22 %	-	-	68	67	56,5	<2	<2	34
Mezcla 2 (C)	K 42,5R	0,20 %	X-SEED®100	4 %	67	68	60,5	2,5	13	39,5
Mezcla 3	K 42,5R	0,23 %	Ac. 13	2,50 %	69,5	67	65	2,5	14,5	40
Mezcla 4 (ref.)	B 42,5R	0,15 %	-	-	60	52,5	40	< 2	3,66	33
Mezcla 5 (C)	B 42,5R	0,14 %	X-SEED®100	4 %	60,5	58	44	5	18	37,5
Mezcla 6 (C)	B 42,5R	0,14 %	X-SEED®100	3 %	60,5	59	46	4	16	36,5
Mezcla 7	B 42,5R	0,14 %	Ac. 13	2,50 %	59	56	47	5	17	37,5

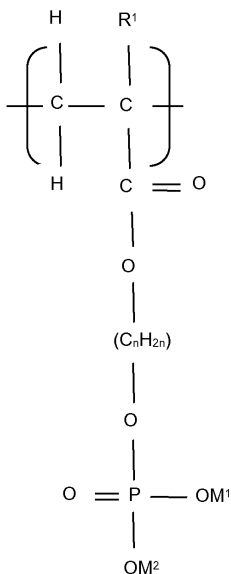
K 42,5R es la abreviatura del cemento Karlstadt 42,5R y B 42,5R es la abreviatura del cemento Bernburg 42,5R.

5 Los resultados de los ensayos de hormigón de la Tabla 4 se analizan en el siguiente capítulo. Se observó que, en comparación con el producto X-SEED®100 disponible comercialmente, se necesitaba una dosificación considerablemente menor para ambos tipos de cemento para lograr aproximadamente los mismos efectos de aceleración, especialmente la eficacia de la dosificación (resistencia a la compresión) después de 6 horas y 9 horas se ve influenciada significativamente de manera positiva.



REIVINDICACIONES

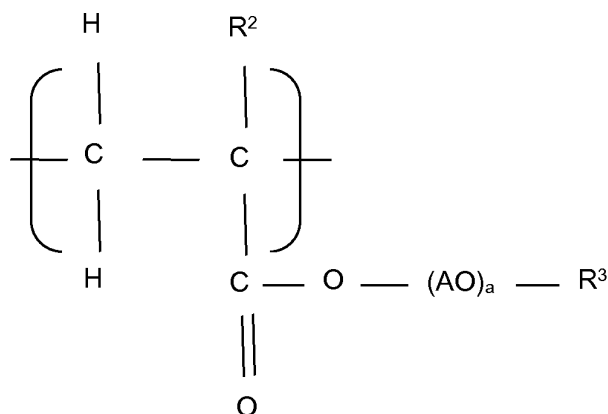
1. Procedimiento de preparación de una composición de acelerador de endurecimiento haciendo reaccionar un compuesto de calcio soluble en agua con un compuesto de silicato soluble en agua, llevándose a cabo la reacción del compuesto de calcio soluble en agua con el compuesto de silicato soluble en agua en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos, en el que el polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos está presente como copolímero que se produce mediante polimerización por radicales libres en presencia de un monómero fosforilado y un macromonómero de poliéter basado en éster de ácido (met) acrílico, de modo que se produce una unidad estructural en el polímero de peine mediante la incorporación del monómero de ácido fosforilado en forma de unidades polimerizadas, estando tal unidad estructural de acuerdo con la fórmula general (I)



en la que

15 los R<sup>1</sup> son idénticos o diferentes y están representados, independientemente uno del otro, por H y/o una cadena no ramificada o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado, siendo R<sup>1</sup> preferiblemente metilo, donde n = 2, 3 o 4, preferiblemente 2, M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> son idénticos o diferentes e independientemente uno del otro son H y/o un equivalente catión, y en el que se produce una unidad estructural en el polímero de peine por incorporación del macromonómero de poliéter basado en éster del ácido (met) acrílico en forma de unidades polimerizadas, estando tal unidad

20 estructural de acuerdo con la fórmula general (II)



en la que

25 R<sup>2</sup> es idéntico o diferente e está representado, independientemente uno del otro, por H y/o una cadena no ramificada o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado, siendo R<sup>2</sup> preferiblemente metilo, los A son idénticos o diferentes y están representados por C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub> en la que x = 2, 3, 4 y/o 5, preferiblemente 2, con la condición de que al menos el 85 % en moles de A sean C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, los a son idénticos o diferentes y están representados por un número entero de 65 a 160, preferiblemente de 90 a 140,

Los R<sup>3</sup> son idénticos o diferentes y están representados, independientemente uno del otro, por H y/o una cadena no ramificada o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la fórmula (I) R<sup>1</sup> es metilo.
- 5 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** en la fórmula (II) R<sup>2</sup> es metilo, x = 2 y/o = 3, preferiblemente R<sup>3</sup> es H.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en la fórmula (II), R<sup>3</sup> es metilo y x = 2.
- 10 5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la relación molar de unidades estructurales de monómeros ácidos según la fórmula (I) a unidades estructurales de macromonómeros de poliéter según la fórmula (II) en el polímero de peine es de 3/1 a 7/1, preferiblemente de 3,5/1 a 5,5/1.
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** se producen unidades estructurales en el polímero de peine por incorporación de monómeros de ácido carboxílico, preferiblemente ácido (met) acrílico.
- 15 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos contiene además el compuesto de calcio soluble en agua y el compuesto de silicato soluble en agua como componentes disueltos en la misma.
- 20 8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** se añaden una solución de un compuesto de calcio soluble en agua y una solución de un compuesto de silicato soluble en agua a la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** 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 plastificante para aglutinantes hidráulicos.
- 25 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos contiene un compuesto de calcio soluble en agua o un compuesto de silicato soluble en agua.
11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** los componentes se utilizan en las siguientes proporciones:
- 30 i) de 0,01 a 75, preferiblemente de 0,01 a 51, más preferiblemente de 0,01 a 15 % en peso de compuesto de calcio soluble en agua,  
 ii) de 0,01 a 75, preferiblemente de 0,01 a 55, más preferiblemente de 0,01 a 10 % en peso de compuesto de silicato soluble en agua,  
 35 iii) de 0,001 a 60, preferiblemente de 0,1 a 30, más preferiblemente de 0,1 a 10 % en peso de polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos,  
 iv) de 50 a 99, más preferiblemente de 70 a 99 % en peso de agua.
- 40 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** 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, óxido de calcio, hipocloruro de calcio, yodato de calcio, yoduro de calcio, lactato de calcio, nitrito de calcio, oxalato de calcio, fosfato de calcio, propionato de calcio, silicato de calcio, estearato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de calcio hemihidratado, sulfato de calcio dihidratado, sulfuro de calcio, tartrato de calcio, aluminato de calcio, silicato tricálcico y/o silicato dicálcico.
- 45 13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el compuesto de silicato soluble en agua está presente en forma de silicato de sodio, silicato de potasio, vidrio soluble, silicato de aluminio, silicato tricálcico, silicato dicálcico, silicato de calcio, ácido silícico, metasilicato de sodio y/o metasilicato de potasio.
- 50 14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** la composición de acelerador de endurecimiento no contiene cemento (Portland) o contiene menos del 20 % en peso de cemento (Portland) con respecto al peso total de la composición de acelerador de endurecimiento.
15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, seguido de una etapa de procedimiento en la que la composición de acelerador de endurecimiento se seca, preferiblemente mediante un procedimiento de secado por pulverización.

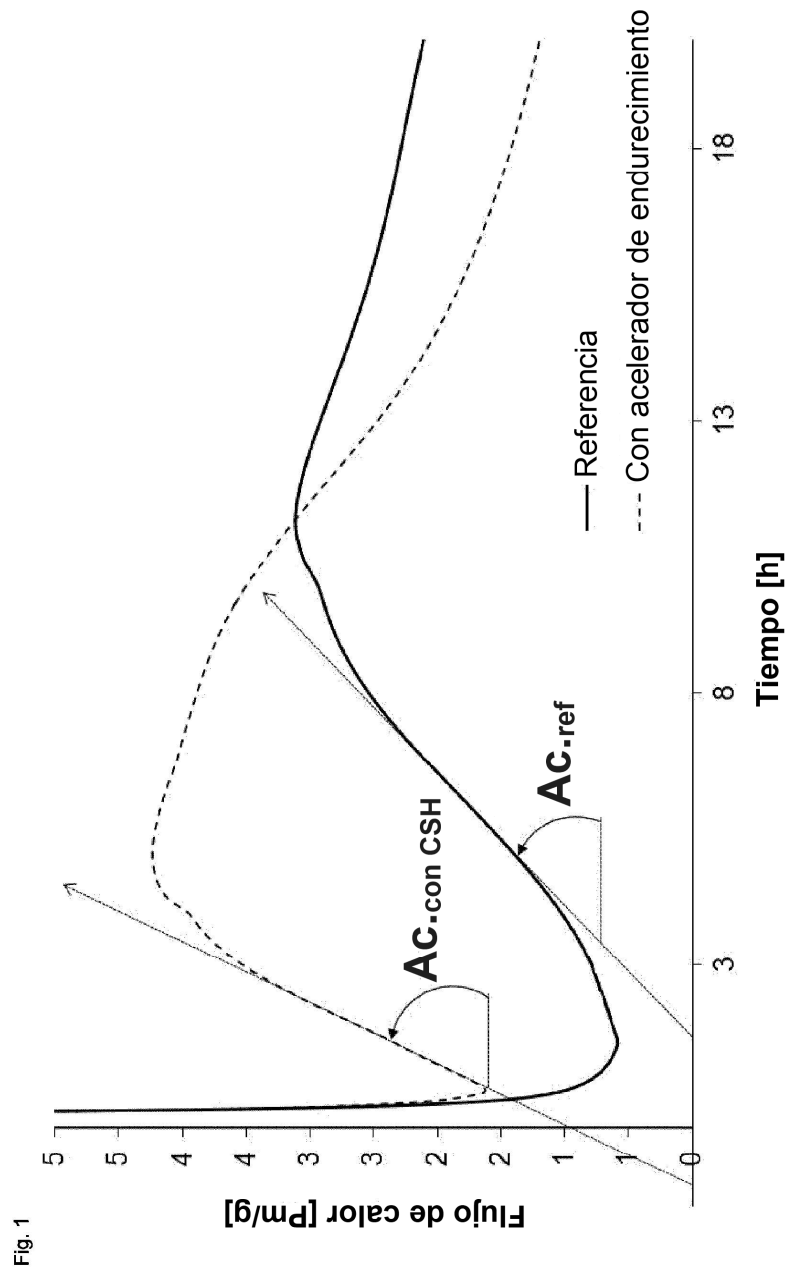


Fig. 1