

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 296**

51 Int. Cl.:

**C04B 40/00** (2006.01)

**C04B 28/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2013 PCT/EP2013/057231**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO13150145**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2013 E 13714310 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 2834207**

54 Título: **Aditivo para composiciones hidráulicas**

30 Prioridad:

**05.04.2012 FR 1253165**

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

**30.01.2020**

73 Titular/es:

**CHRYSO (100.0%)  
19 Place de la Résistance  
92440 Issy-Les-Moulineaux, FR**

72 Inventor/es:

**DARGUY, SANDRA y  
BABAYAN, DAVID**

74 Agente/Representante:

**SALVÀ FERRER, Joan**

ES 2 739 296 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

Aditivo para composiciones hidráulicas

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un aditivo, un procedimiento para su preparación y su utilización para acelerar el fraguado de composiciones hidráulicas.

### [Estado de la técnica]

- 10 **[0002]** Es habitual añadir aditivos a las composiciones hidráulicas para modular sus propiedades durante la aplicación y después del endurecimiento.

**[0003]** De este modo, se sabe que se modifican las características de fraguado hidráulico añadiendo aceleradores de fraguado y retardadores de fraguado.

15

**[0004]** El acelerador del fraguado resulta particularmente interesante desde el punto de vista económico, ya que permite aumentar el ritmo de producción y permite trabajar igualmente en condiciones invernales.

- 20 **[0005]** Algunas sales, principalmente las sales alcalinas como el cloruro de sodio o las sales alcalinotérreas como el cloruro de calcio, se utilizan ampliamente como aceleradores de fraguado y de endurecimiento para composiciones hidráulicas de cemento Portland.

25 **[0006]** Sin embargo, la capacidad de estas sales para mejorar las resistencias mecánicas en la compresión puede ser limitada en el caso de cementos con un bajo contenido de clinker, ya que estas sales aceleran más particularmente la hidratación de las fases del clinker.

30 **[0007]** También se sabe, por ejemplo del documento WO0198227, que las partículas minerales en forma coloidal pueden proporcionar una interesante resistencia mecánica y también tienen un efecto acelerador de fraguado. Sin embargo, el efecto sobre la resistencia mecánica aparece más tarde, aproximadamente 6 horas después del fraguado.

35 **[0008]** No obstante, por ejemplo del libro "Técnicas del ingeniero, Tratado de ingeniería de los procedimientos", J 2 185-1, sección 3.2.), se sabe que las dispersiones coloidales como los suelos se desestabilizan fácilmente, sobre todo en presencia de sales, lo que conduce a una agregación de partículas.

**[0009]** Según el documento WO 98/12149, la agregación coloidal de sílice puede provocar una encapsulación de partículas de cemento, lo que tiene como efecto la reducción de la resistencia a la compresión a largo plazo.

40 **[0010]** La solicitud WO 01/90024 describe la adición conjunta de un suelo de sílice y un superplastificante para prolongar la trabajabilidad y limitar el fenómeno de sangrado ("bleeding") de una composición de hormigón fluido.

45 **[0011]** La solicitud WO 2008/046831 describe unas dispersiones estables en un medio alcalino que comprenden un suelo de sílice precipitado y un plastificante para mejorar la resistencia a la compresión a una edad temprana.

### [Problema técnico]

50 **[0012]** El objetivo de la invención es ofrecer un aditivo basado en nanopartículas minerales con el fin de acelerar el fraguado de composiciones hidráulicas que sean más económicas.

**[0013]** Otro objetivo es ofrecer dicho aditivo en forma de una formulación estable.

### [Resumen de la invención]

55 **[0014]** Los objetivos mencionados anteriormente se alcanzan según la invención asociando en un aditivo unas nanopartículas minerales, un acelerador de fraguado y un polímero dispersante.

60 **[0015]** De hecho, la presencia de un acelerador de fraguado además de las nanopartículas minerales permite reducir la dosis de las nanopartículas y de este modo optimizar el coste. De forma inesperada, se ha descubierto que es posible obtener una formulación estable de tal aditivo incluso en presencia de un acelerador de fraguado en forma de sal, cuando el aditivo contiene además un polímero dispersante.

**[0016]** Ventajosamente, el polímero dispersante estabiliza las nanopartículas también después de la introducción en la composición del aglutinante hidráulico, y de este modo mejora su eficiencia.

65

**[0017]** Por último, la presencia de varios aceleradores de fraguado en el aditivo permite modular el desarrollo con el tiempo del efecto del acelerador. En particular, es posible obtener un efecto incluso antes de las 6 horas, y así mejorar las resistencias a la compresión a edades tempranas y muy tempranas.

5 **[0018]** También, según un primer aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición hidráulica a base de cemento que comprende la adición de una dosis apropiada de un aditivo en forma de dispersión acuosa, que comprende:

- nanopartículas minerales;
- 10 - un acelerador de fraguado de composiciones hidráulicas; y
- un polímero dispersante,

en el que el pH está comprendido entre 2 y 11,

15 en el que las nanopartículas minerales se seleccionan de entre las nanopartículas de sílice, aluminio y carbonato de calcio, eventualmente modificadas, a la composición hidráulica.

**[0019]** Preferentemente, se trata de nanopartículas de sílice o de aluminio. En particular, pueden estar contenidos en un suelo.

20 **[0020]** Las nanopartículas pueden tener una carga, principalmente una carga negativa, y por lo tanto ser aniónicas.

**[0021]** El aditivo puede contener en particular del 1 al 95 %, preferentemente del 5 al 50 % y especialmente del 5 al 20 % en peso de nanopartículas.

25

**[0022]** Preferentemente, el acelerador de fraguado se selecciona de entre glicerol, una sal de un metal alcalino, metal alcalinotérreo o de aluminio; una alcanolamina o combinaciones de las mismas.

30 **[0023]** El acelerador de fraguado puede ser, en particular, una sal de calcio seleccionada de entre cloruro de calcio, tiocianato de calcio, nitrito de calcio y nitrato de calcio.

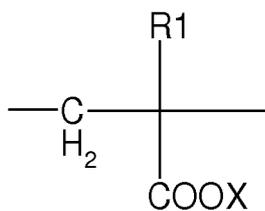
**[0024]** Alternativamente, el acelerador de fraguado puede ser una alcanolamina seleccionada de entre dietanolamina, metildietanolamina, trietanolamina, tetrahidroxietileno etileno diamina o triisopropanolamina.

35 **[0025]** Preferentemente, el polímero dispersante se selecciona de entre los polímeros que también tienen una función dispersante del cemento en los aglutinantes hidráulicos como polímeros policarboxílicos polialcoxilados, polímeros polifosfonatos polialcoxilados, sulfonatos de polinaftaleno (PNS) o los policondensados de formaldehído y de melamina sulfonada (PMS).

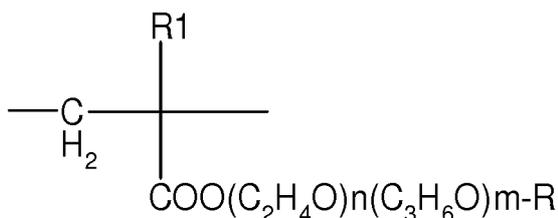
40 **[0026]** El polímero dispersante puede ser aniónico, por ejemplo, contener unos grupos con funciones carboxilato, sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato.

**[0027]** Ventajosamente, el polímero dispersante es un policarboxilato de polióxido de alquileo que comprende al menos 50 %, preferentemente al menos 75 % en número de una secuencia lineal aleatoria de unidades estructurales

45 (1) y (2) representadas por las fórmulas siguientes:



(1)



(2)

en las que X representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un amonio, dichas unidades estructurales (1) pueden ser idénticas o diferentes; R1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; n es un número entero que varía de 0 a 120, m es un número entero que varía de 0 a 100 con  $m < n$ , los grupos de óxido de propileno pueden estar o no distribuidos aleatoriamente entre los grupos de óxido de etileno, R representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo de 1 a 24, preferentemente de 1 a 18 átomos de carbono, dichas unidades estructurales (2) pueden ser idénticas o diferentes; la relación entre el número de unidades estructurales (2) y el número total de unidades estructurales (1) y (2), está comprendido entre el 5 y el 65 %, preferentemente entre el 40 y el 60 %.

**[0028]** Se prefiere particularmente un polímero según las fórmulas anteriores, en las que X es un átomo de hidrógeno o un catión alcalinotérreo, especialmente calcio.

15 **[0029]** Alternativamente, el polímero dispersante puede ser un polímero catiónico, por ejemplo, puede contener unos grupos que presentan uno o varios grupos aminas primarias, secundarias, terciarias y/o cuaternarias.

**[0030]** Según otra variante, el polímero dispersante puede ser un polímero anfótero.

20 **[0031]** Según una realización preferida, el polímero dispersante es un polímero policarboxílico polialcoxilado en el que al menos una parte de las funciones carboxílicas se presentan en forma de sal, en particular con un catión multivalente como el calcio. En efecto, la presencia de cationes multivalentes permite hacer compatible este polímero normalmente aniónico con unas nanopartículas minerales aniónicas, que son más baratas y más fácilmente disponibles, dándole una carga positiva.

25 **[0032]** Ventajosamente, el aditivo descrito tiene un pH comprendido entre 3 y 10.

**[0033]** También se describe un procedimiento para la preparación de un aditivo, que incluye, en este orden o en uno diferente, los pasos de:

- (1) suministro de una solución acuosa de nanopartículas minerales;
- (2) adición de un polímero dispersante;
- (3) adición de un acelerador de fraguado; y
- (4) si es necesario, ajuste del pH a un valor de 2 a 11.

35 **[0034]** Según un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición hidráulica, que comprende la adición de una dosis apropiada del aditivo según la invención a la composición hidráulica, preferentemente en el momento de la dilución.

40 **[0035]** La dosis del aditivo adecuado puede ser, en particular, de 500 a 10.000 ppm en peso seco, en función del peso del aglutinante hidráulico.

**[0036]** Finalmente, según un tercer aspecto la invención se refiere al uso del aditivo según la invención para acelerar el fraguado de una composición hidráulica.

45

**[Definiciones]**

- 5 **[0037]** En el marco de esta presentación, el término “nanopartículas” define unas partículas con un tamaño medio de partícula inferior a 100 nm, y preferentemente comprendido dentro del intervalo de 5 a 50 nm.
- [0038]** El término “suelo” define una dispersión estable de partículas coloidales dentro de un líquido. Por definición, las partículas coloidales tienen un tamaño entre 1 nm y 1 µm y de este modo engloban las nanopartículas. En el suelo, el tamaño de las partículas coloidales debe ser lo suficientemente pequeño para que el movimiento browniano contrarreste la gravedad y facilite el mantenimiento de las partículas en suspensión.
- 10 **[0039]** El término “dispersión” se refiere a un medio líquido en el que se dispersa un sólido, en este caso las nanopartículas minerales.
- [0040]** El término “polímero” se refiere a un compuesto resultante de la polimerización de al menos una especie de monómero. En la mayoría de los casos, cuando son el resultado de la polimerización de varios monómeros, los grupos pueden estar presentes en el copolímero con una secuencia aleatoria, alterna, estadística o secuencial. El polímero obtenido se puede modificar después de la polimerización, por ejemplo por esterificación o neutralización de los grupos carboxílicos.
- 15 **[0041]** El término “polímero dispersante” se refiere a un polímero que tiene el efecto de mejorar la dispersión de las partículas, en particular las nanopartículas minerales. Generalmente, pero no necesariamente, tiene una parte polar capaz de interactuar con la superficie de las nanopartículas, por interacción electrostática, injerto covalente, enlace de hidrógeno u otros, y una parte que, por impedimento estérico, limita el acercamiento de las partículas minerales entre ellas y con ello su aglomeración.
- 20 **[0042]** El término “polímero catiónico” se refiere a un polímero que contiene unos grupos catiónicos o unos grupos ionizables en grupos catiónicos.
- [0043]** El término “polímero aniónico” se refiere a un polímero que contiene unos grupos aniónicos o unos grupos ionizables en grupos aniónicos.
- 25 **[0044]** El término “composición hidráulica” se refiere a las composiciones que comprenden agua y al menos un aglutinante hidráulico.
- 30 **[0045]** El término “aglutinante hidráulico” se refiere a cualquier compuesto que tenga la propiedad de hidratarse en presencia de agua y cuya hidratación permita obtener un sólido con unas características mecánicas, en particular un cemento como el cemento Pórtland, el cemento aluminoso, el cemento puzolánico o incluso el sulfato de calcio anhidro o semihidratado. Los aglutinantes hidráulicos a base de cemento Pórtland descritos en la norma NF EN 197-2 también pueden contener materiales puzolánicos como escorias de altos hornos, cenizas volantes, puzolanas naturales y humos de sílice. El aglutinante hidráulico puede ser, en particular, un cemento según la norma EN 197-1 y, principalmente un cemento Pórtland, y en particular, un cemento de tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V según la norma NF EN 197-1 Cemento.
- 35 **[0046]** Los aglutinantes hidráulicos a base de cemento Pórtland también pueden contener aditivos minerales. El término “adiciones minerales” se refiere a las escorias (tal como se definen en la norma NF EN 197-1, Cemento apartado 5.2.2.2), escorias de acerería, materiales puzolánicos (tal como se definen en la norma NF EN 197-1, Cemento apartado 5.2.3), cenizas volantes (tal como se definen en la norma NF EN 197-1, Cemento apartado 5.2.4), esquistos y arcillas calcinadas (tal como se definen en la norma NF EN 197-1, Cemento apartado 5.2.5), calizas (tal como se definen en la norma NF EN 197-1, Cemento apartado 5.2.6) o humos de sílice (tal como se definen en la norma NF EN 197-1, Cemento apartado 5.2.7) o mezclas de las mismas. También se pueden utilizar otras adiciones, no reconocidas actualmente por la norma de NF EN 197-1 (2001) Cemento. Entre ellas se incluyen los metacaolines, como los metacaolines de tipo A según la norma NF P 18-513, y las adiciones silíceas, como las adiciones silíceas de mineralogía Qz según la norma NF P 18-509.
- 40 **[0047]** El término “acelerador de fraguado” se refiere a un compuesto cuya presencia en la composición hidráulica aumenta la velocidad de fraguado hidráulico de la composición, con la excepción de las nanopartículas minerales, designadas como tales. Sus rendimientos están indicados principalmente en la norma americana ASTM C494.
- 55 **[0048]** A continuación, y excepto que se indique lo contrario, las dosis de aditivo se expresan en peso seco, basadas en el peso del aglutinante hidráulico.
- 60

**[Descripción detallada de la invención]**

- 65 **[0049]** El aditivo según la invención permite la preparación de composiciones hidráulicas con un tiempo de

fraguado reducido y también una buena resistencia a la compresión a edad temprana, especialmente a los 1, 2, 7 y 28 días, así como a edades muy tempranas, especialmente de 4 a 16 horas, y al mismo tiempo es económico.

5 **[0050]** El aditivo según la invención primero contiene nanopartículas minerales. Estas nanopartículas minerales actúan acelerando la reacción de hidratación en la composición hidráulica, lo que se traduce en un tiempo de fraguado reducido. Paralelamente, las nanopartículas permiten obtener resistencias a la compresión muy interesantes a edad temprana, especialmente a 1 día y antes.

10 **[0051]** Aunque el mecanismo de acción aceleradora del fraguado de las composiciones hidráulicas de las nanopartículas no se ha dilucidado por completo, actualmente se supone que las nanopartículas sirven como sitios de nucleación que permiten el crecimiento de los hidratos, en particular el CSH (acrónimo en inglés de "Calcium Silicate Hydrate").

15 **[0052]** Las nanopartículas minerales son preferentemente óxidos, y principalmente de sílice, de aluminio o de carbonato de calcio. Estas nanopartículas pueden ser eventualmente modificadas por inclusión de otros cationes.

**[0053]** La sílice puede incluir principalmente sílice precipitada, pero también puede incluir sílice pirogénica.

20 **[0054]** El tamaño medio de las nanopartículas minerales está preferentemente comprendido entre 5 y 200 nm, preferentemente entre 10 y 50 nm. Según una realización, las nanopartículas son monodispersas.

**[0055]** Debido a su pequeño tamaño, la superficie específica de las nanopartículas es bastante elevada. Preferentemente, está comprendida entre 10 y 700, y en particular entre 50 y 500 m<sup>2</sup>/g.

25 **[0056]** Preferentemente, las nanopartículas añadidas se presentan en forma de suelo.

**[0057]** Estos suelos están disponibles comercialmente, y en cuanto a las sílices precipitadas, se venden con el nombre de BINDZIL (por EKA) o KLEBOSOL (por AZEM).

30 **[0058]** La mayoría de los suelos de sílice disponibles son sílices aniónicos, debido a la presencia de grupos Si-OH en su superficie, estabilizados por cationes como sodio, aluminio, amonio o hidrógeno.

35 **[0059]** Sin embargo, también existen sílices catiónicos, que pueden obtenerse principalmente por recubrimiento superficial con aluminio, que son estabilizadas por unos aniones, normalmente cloruro.

**[0060]** La carga superficial de las nanopartículas minerales se puede determinar midiendo su potencial superficial  $\xi$ .

40 **[0061]** El aditivo contiene preferentemente del 1 al 95, ventajosamente del 5 al 50, preferentemente entre el 5 y el 20 % en peso seco de nanopartículas minerales.

**[0062]** El aditivo según la invención comprende en segundo lugar un polímero dispersante.

45 **[0063]** La presencia en el aditivo de un polímero dispersante permite estabilizar las nanopartículas en la composición hidráulica y de este modo optimiza su eficiencia. Además, permite estabilizar nanopartículas en la formulación, particularmente en relación con las interacciones iónicas con unas sales aceleradoras del fraguado, con el fin de ampliar las posibilidades de formulación para el aditivo según la invención.

50 **[0064]** Para optimizar su afinidad con las nanopartículas, el polímero dispersante se selecciona ventajosamente de tipo catiónico cuando las nanopartículas son aniónicas y viceversa.

55 **[0065]** Es interesante en este contexto poder invertir localmente la carga de un polímero, formando un complejo con un ion multivalente de carga opuesta a la suya. Esta inversión local puede ser suficiente para permitir su adsorción en una partícula con la misma carga que la carga original del polímero.

60 **[0066]** Preferentemente, el polímero dispersante es un polímero que también tiene una función dispersante del cemento en los aglutinantes hidráulicos como polímeros policarboxílicos polialcoxilados, polímeros polifosfonatos polialcoxilados, sulfonatos de polinaftaleno (PNS) o los policondensados de formaldehído y de melamina sulfonada (PMS).

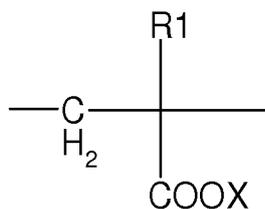
**[0067]** El polímero dispersante puede ser aniónico, por ejemplo, contener unos grupos con funciones carboxilato, sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato. Estos grupos pueden formar parte de la cadena principal o estar en un sustituyente lateral.

65 **[0068]** Se prefieren especialmente los homo- o copolímeros de ácidos carboxílicos como el ácido poliacrílico o

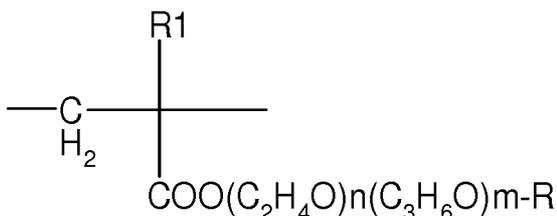
los polímeros peine descritos en el documento FR 2 776 285, homo- o copolímeros de monómeros sulfonados como el AMPS de sodio, el vinilsulfonato sódico o el estirenosulfonato sódico, los polímeros portadores de funciones fosfonatos como los descritos en el documento PE 0 663 892, o incluso los polímeros aniónicos de origen natural o derivados de materias primas naturales como el lignosulfonato de calcio o de sodio, en particular los lignosulfonatos de bajo contenido en azúcar. Se pueden mencionar particularmente las resinas obtenidas a partir de formaldehído y de naftaleno o melanina sulfonados, o a partir de formaldehído, urea y melanina sulfonados, o incluso los polímeros derivados de los lignosulfonatos así como los polifosfonatos polialcoxilados.

**[0069]** Los policarboxilatos polialcoxilados (también denominados policarboxilatos de polióxido de alquileo) son particularmente preferidos porque tienen un excelente poder dispersante, incluso en la composición hidráulica.

**[0070]** Particularmente, el polímero preferido como polímero dispersante es un policarboxilato de polióxido del alquileo que comprende al menos 50 %, preferentemente al menos 75 % en número de una secuencia lineal aleatoria de unidades estructurales (1) y (2) representadas por las fórmulas siguientes:



(1)



(2)

en las que X representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un amonio, dichas unidades estructurales (1) pueden ser idénticas o diferentes; R1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; n es un número entero que varía de 0 a 120, m es un número entero que varía de 0 a 100 con  $m < n$ , los grupos de óxido de propileno pueden estar o no distribuidos aleatoriamente entre los grupos de óxido de etileno, R representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenido de 1 a 24, preferentemente de 1 a 18 átomos de carbono, dichas unidades estructurales (2) pueden ser idénticas o diferentes; la relación entre el número de unidades estructurales (2) y el número total de unidades estructurales (1) y (2), está comprendido entre el 5 y el 65 %, preferentemente entre el 40 y el 60 %.

**[0071]** A modo de ejemplo de otras unidades estructurales que pueden estar presentes, se pueden citar unidades formadas a partir de monómeros insaturados que comprenden unos grupos sulfonados, fosfonados o unos grupos de ésteres alquilo.

**[0072]** Según una variante preferencial, el dispersante de tipo policarboxílico comprende al menos el 90 % en número de unidades estructurales (1) y (2), más preferentemente el 100 % en número de unidades estructurales (1) y (2), sin tener en cuenta las unidades que sirven como terminaciones de cadena vinculadas con los procedimientos de cebado de la polimerización y de control de longitud de la cadena.

**[0073]** Según una realización preferida, el polímero dispersante es un polímero policarboxílico polialcoxilado de la fórmula anterior en la que  $X = \text{H}$  o un metal alcalinotérreo y, en particular, Ca.

**[0074]** De hecho, como ya se ha mencionado, la presencia de cationes multivalentes confiere a este polímero aniónico una carga positiva, lo que lo hace particularmente interesante para las nanopartículas minerales aniónicas, que son más baratas y más fácilmente disponibles.

**[0075]** En una variante, el polímero dispersante puede ser un polímero catiónico, por ejemplo, puede contener unos grupos que presentan uno o varios grupos aminas primarias, secundarias, terciarias y/o cuaternarias. Estos grupos pueden formar parte de la cadena de polímero o estar en un sustituyente lateral.

- 5 **[0076]** De entre estos polímeros dispersantes catiónicos, se pueden citar en particular las proteínas cuaternizadas, los polisiloxanos cuaternizados, los polímeros de tipo poliamina, poliaminoamida y poliamonio cuaternario, los copolímeros de acrilato de vinilpirrolidona o metacrilato de dialquilaminoalquilo, los copolímeros de acrilamida y de acrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) y sus derivados, los PoliDADMAC (cloruro de dialildimetil amonio) y sus derivados, los polisacáridos catiónicos como los derivados de éteres de celulosa o de almidón que presentan unos grupos de amonio cuaternarios, las polialquilenos iminas en particular los polietilenoiminas, los polímeros que contienen unos grupos vinilpiridina o vinilpiridinio, los condensados de poliaminas y de epiclorhidrina, los poliureileno cuaternarios y los derivados de la chitina.
- 10 **[0077]** Según otra variante, el polímero dispersante puede ser un polímero anfótero o zwitteriónico. De entre estos polímeros dispersantes anfóteros o zwitteriónicos, se pueden citar los polímeros portadores de función de tipo aminoácido, betaína, sulfobetaína o carboxibetaína.
- 15 **[0078]** Preferentemente, los polímeros dispersantes tienen una masa molar media en número comprendida entre 1 000 y 100 000 g/mol, preferentemente entre 7 000 y 50 000 g/mol.
- [0079]** El aditivo contiene preferentemente del 0,1 al 80, ventajosamente del 0,5 al 60, preferentemente entre el 1 y el 30 % en peso seco de polímero dispersante.
- 20 **[0080]** El aditivo según la comprende por último un acelerador de fraguado.
- [0081]** Preferentemente, el acelerador de fraguado se selecciona de entre las sales, el glicerol y las alcanolaminas.
- 25 **[0082]** De entre los aceleradores de fraguado en forma de sales particularmente preferidos se encuentran los nitrados de un metal alcalino, de un metal alcalinotérreo, o de aluminio, principalmente el nitrato de sodio y de calcio; el nitrito de un metal alcalino, alcalino térreo o de aluminio, principalmente el nitrito de sodio y de calcio; el tiocianato de un metal alcalino, alcalinotérreo o de aluminio principalmente de tiocianato de sodio y de calcio; el tiosulfato de metal alcalino, alcalinotérreo o de aluminio; el hidróxido de un metal alcalino, alcalinotérreo o de aluminio principalmente el hidróxido de sodio y de calcio; una sal de ácido carboxílico de un metal alcalino, alcalinotérreo, de aluminio (por ejemplo el formiato de calcio); un haluro de un metal alcalino, alcalinotérreo principalmente el bromuro y cloruro de sodio y de calcio, y sus combinaciones.
- 30 **[0083]** De entre las sales alcalinas o alcalinotérreas, las sales de sodio y de calcio son preferidas debido a su buena compatibilidad con la composición hidráulica.
- [0084]** De entre estas sales, el cloruro, el tiocianato, el nitrito y el nitrato de calcio y el tiocianato de sodio son particularmente preferidos.
- 40 **[0085]** Se prefieren las sales que tienen una solubilidad en agua superior a 1 g/l.
- [0086]** El glicerol representa otro acelerador eficaz.
- 45 **[0087]** Alternativamente, el acelerador de fraguado puede ser una alcanolamina seleccionada de entre las dialcanolaminas, las alquildialcanolaminas, trialcanolaminas y las tetraalcanoldiaminas. Estas aminas presentan preferentemente un grupo alquilo o alcohol lineal o ramificado y que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y preferentemente de 2 a 3 átomos de carbono.
- 50 **[0088]** De entre las alcanolaminas se prefieren particularmente la dietanoalmina, la medildietanolamina, la trieranolamina (TEA), la tetrahidroxietileno etilendiamina (THEED) o la triisopropanolamina (TIPA).
- [0089]** El aditivo contiene preferentemente del 0,1 al 80, ventajosamente del 0,5 al 70, preferentemente entre el 1 y el 60 % en peso seco de un acelerador del fraguado.
- 55 **[0090]** El aditivo según la invención se presenta en forma de dispersión acuosa que presenta un pH comprendido ente 2 y 11, y en particular comprendido entre 3 y 10. Se prefiere este pH con el fin de asegurar la compatibilidad de las cargas de polímero dispersante y de las nanopartículas.
- 60 **[0091]** De hecho, la carga superficial de las nanopartículas depende del pH, puesto que implica la reacción de los grupos en superficie de las nanopartículas con unas especies H<sup>+</sup> u OH<sup>-</sup>.
- [0092]** El pH adaptado para el aditivo según la invención depende entonces en particular del punto isoeléctrico, que se define como el pH al cual las cargas de las nanopartículas se compensan. No obstante el punto isoeléctrico es propio de cada especie química, puesto que tiene un valor de 3 para la sílice, pero aproximadamente 9 para el aluminio.
- 65

**[0093]** El aditivo según la invención pueda además contener otros aditivos habituales, como los agentes desgasificantes, los agentes anti-espuma o los inhibidores de corrosión

5 **[0094]** También se describe un procedimiento para la preparación de un aditivo acelerador para composiciones hidráulicas, que incluye, en este orden o en uno diferente, los pasos de:

- (1) suministro de una solución acuosa de nanopartículas minerales;
- (2) adición de un polímero dispersante;
- 10 (3) adición de un acelerador de fraguado; y
- (4) si es necesario, ajuste del pH a un valor de 2 a 11.

**[0095]** Según un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición hidráulica, que comprende la etapa de adición de un aditivo según la invención al aglutinante hidráulico en el momento de la mezcla.

**[0096]** El aditivo se utiliza preferentemente en el momento de la preparación de la composición hidráulica, por ejemplo por adición del agua de mezcla.

20 **[0097]** Preferentemente, este procedimiento se pone en práctica cuando se añade el adyuvante a una dosis de 500 a 10 000 pp en peso en relación con el peso del aglutinante hidráulico.

**[0098]** El procedimiento de preparación de una composición hidráulica según la invención resulta particularmente útil para unos aglutinantes hidráulicos, principalmente los que son a base de cemento que presente una tasa baja de C3A, para los cuales los aceleradores convencionales tienen poco efecto, la sílice tiene un efecto sobre la fase C3S.

**[0099]** Según un tercer aspecto la invención se refiere por último al uso del aditivo según la invención para acelerar el fraguado de una composición hidráulica.

30 **[0100]** La invención se explicará mejor en referencia a unos ejemplos siguientes, que no son limitativos.

### **EJEMPLOS**

#### 35 EJEMPLO 1

**[0101]** Se prepara en un frasco adaptado una pasta de cemento del tipo CEM I 52.5N PMES (El Havre) con una relación másica agua sobre cemento (A/C) de 0,5, añadiendo al agua de la mezcla 1600 ppm de nanopartículas de sílice (comercializado con la referencia BINDZIL 515), 500 ppm de glicerol a modo de aditivo acelerador de fraguado y 2400 ppm de polímero dispersante P parcialmente neutralizado con NaOH, como se indica en la tabla 1 siguiente. El polímero P es un polímero policarboxílico poliacoilado que presenta 80 % de grupos de fórmula (1) para los cuales R1 es un metilo y 80 % de grupos de fórmula (2) para los cuales R1 es un metilo también, n tiene un valor de 45 y m tiene un valor de 0.

#### 45 EJEMPLO 2

**[0102]** Se prepara en un frasco adaptado una pasta de cemento del tipo CEM I 52 (5N PMES El Havre) con una relación másica agua sobre cemento (A/C) de 0,5, añadiendo al agua de la mezcla 1600 ppm de nanopartículas de sílice (comercializado con la referencia BINDZIL 515), 500 ppm de tiocianato de sodio a modo de aditivo acelerador de fraguado y 2400 ppm de polímero dispersante P (en forma de solución, parcialmente neutralizado con NaOH), como se indica en la tabla 1 siguiente.

#### EJEMPLO 3

55 **[0103]** Se prepara en un frasco adaptado una pasta de cemento del tipo CEM I 52 (5N PMES El Havre) con una relación másica agua sobre cemento (A/C) de 0,5, añadiendo al agua de la mezcla 1600 ppm de nanopartículas de sílice (comercializado con la referencia BINDZIL 515), 500 ppm de tiocianato de sodio y 500 ppm de glicerol a modo de aditivos aceleradores de fraguado y 2400 ppm de polímero dispersante P parcialmente neutralizado con NaOH), como se indica en la tabla 1 siguiente.

#### 60 EJEMPLOS 4 a 6

**[0104]** Se repiten los ejemplos 1 a 3 salvo que se sustituye el polímero dispersante por un polímero dispersante P parcialmente neutralizado con Ca(OH)<sub>2</sub>,

65

EJEMPLO 7 (EJEMPLO DE COMPARACIÓN)

**[0105]** Se repite el ejemplo 1 salvo que no se añade el acelerador de fraguado.

5 EJEMPLO 8 (EJEMPLO DE COMPARACIÓN)

**[0106]** Se repite el ejemplo 4 salvo que no se añade el acelerador de fraguado.

Tabla 1: Composición del aditivo

EJEMPLO	Nanopartículas de sílice	Polímero dispersante	Acelerador de fraguado
1	BINDZIL 515	P-NaOH	Glicerol
2	BINDZIL 515	P-NaOH	NaSCN
3	BINDZIL 515	P-NaOH	Glicerol + NaSCN
4	BINDZIL 515	P-Ca(OH) <sub>2</sub>	Glicerol
5	BINDZIL 515	P-Ca(OH) <sub>2</sub>	NaSCN
6	BINDZIL 515	P-Ca(OH) <sub>2</sub>	Glicerol + NaSCN
7	BINDZIL 515	P-NaOH	-
8	BINDZIL 515	P-Ca(OH) <sub>2</sub>	-

10

Estudio por calorimetría isotérmica

**[0107]** Se han realizado unas mediciones de calorimetría isotérmica sobre las muestras preparadas en los 15 ejemplos anteriores con el fin de estudiar el efecto del aditivo según la invención sobre el procedimiento de fraguado hidráulico. La calorimetría isotérmica permite medir el calor emitido en función de tiempo durante las primeras horas de fraguado de un aglutinante hidráulico.

**[0108]** Inmediatamente después de la preparación, se introduce el frasco con la pasta en un dispositivo de 20 calorimetría isotérmica ajustado a una temperatura de 20 °C y después se registra el calor emitido durante un periodo de 65 horas.

**[0109]** Los resultados de la medición se reúnen en la tabla 2 siguiente.

25 **[0110]** Ponen en evidencia que el calor total en función del tiempo es superior para la pasta que presenta el aditivo según la invención, en comparación con unos aditivos que comprenden las nanopartículas con el acelerador solo o con el polímero dispersante solo.

30 **[0111]** La asociación de las nanopartículas de sílice con un polímero dispersante y un acelerador de fraguado permite por lo tanto aumentar el efecto acelerador a igual dosis de sílice.

Tabla 2: Flujo de calor acumulado a las 6 horas y 8 horas

EJEMPLO	Q (6h) [J/g]	Q (8h) [J/g]
1	16,6	19,8
2	14,7	17,5
3	16,8	19,9
4	14,1	16,7
5	18,1	22,3
6	15,6	18,0
7	13,3	15,8
8	13,6	16,0

**[0112]** Los resultados obtenidos anteriormente demuestran que la presencia de los tres componentes del aditivo según la invención permite aumentar claramente el efecto de aceleración de fraguado en comparación con un aditivo que comprende las nanopartículas en asociación con un acelerador de fraguado o con un polímero dispersante solo.

5

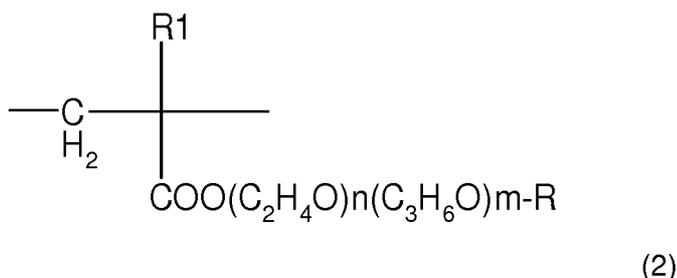
**[0113]** De forma general, las resistencias a la compresión se encuentran en el mismo orden que el calor desprendido. Se debe concluir que las resistencias a la compresión se han mejorado, principalmente a edad muy temprana, es decir antes de las 8 horas.

10 **[0114]** Los datos experimentales anteriores confirman también el interés de la asociación de nanopartículas de sílice, de un acelerador de fraguado y de un polímero dispersante en el aditivo según la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de una composición hidráulica a base de cemento, que comprende la adición de una dosis apropiada de un aditivo en forma de dispersión acuosa, que comprende:
- 5
- nanopartículas minerales;
  - un acelerador de fraguado de las composiciones hidráulicas; y
  - un polímero dispersante,
- 10 en el que el pH está comprendido entre 2 y 11, y en el que las nanopartículas minerales se seleccionan de entre unas nanopartículas de sílice, aluminio y carbonato de calcio, eventualmente modificadas, a la composición hidráulica.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las nanopartículas están contenidas en un suelo.
- 15
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que las nanopartículas minerales son aniónicas.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el acelerador de fraguado se selecciona de entre glicerol, una sal de un metal alcalino, metal alcalinotérreo o de aluminio; una alcanolamina o combinaciones de las mismas.
- 20
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que acelerador de fraguado es una sal de calcio seleccionada de entre el cloruro de calcio, el tiocianato de calcio, el nitrito de calcio y el nitrato de calcio.
- 25
6. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el acelerador de fraguado puede ser una alcanolamina seleccionada de entre dietanolamina, metildietanolamina, trietanolamina, tetrahidroxietileno etileno diamina o triisopropanolamina.
- 30
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero dispersante se selecciona de entre los polímeros policarboxílicos polialcoxilados, los polímeros polifosfonatos polialcoxilados, los polinaftalenos sulfonatos (PNS) o los policondensados de formaldehído y de melamina sulfonada (PMS).
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el polímero dispersante es un polímero
- 35 aniónico.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el polímero dispersante es un policarboxilato de polióxido de alquileo que comprende al menos 50 %, preferentemente al menos 75 % en número de una secuencia lineal aleatoria de unidades estructurales (1) y (2) representadas por las fórmulas siguientes:

40



en las que X representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un amonio, dichas unidades estructurales (1) pueden ser idénticas o diferentes; R1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; n es un

45 número entero que varía de 0 a 120, m es un número entero que varía de 0 a 100 con m<n, los grupos de óxido de

propileno pueden estar o no distribuidos aleatoriamente entre los grupos de óxido de etileno, R representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alqueno de 1 a 24, preferentemente de 1 a 18 átomos de carbono, dichas unidades estructurales (2) pueden ser idénticas o diferentes; la relación entre el número de unidades estructurales (2) y el número total de unidades estructurales (1) y (2), está comprendido entre el 5 y el 65 %, preferentemente entre el 40 y el 60 %.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que en las fórmulas (1) y (2) del polímero dispersante, X es un átomo de hidrógeno o un catión alcalinotérreo, principalmente calcio.
- 10 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el aditivo presenta un pH comprendido entre 3 y 10.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se añade el aditivo a una dosis de 500 a 10 000 ppm en peso seco en relación con el peso de un aglutinante hidráulico.
- 15 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el aditivo comprende del 1 al 95 % en peso de nanopartículas.