(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 743 684**

(51) Int. Cl.:

C04B 40/00 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)
C04B 103/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2011 PCT/EP2011/052822**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2011 WO11104347**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2011 E 11704641 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 2539298**

(54) Título: **Composición aceleradora de endurecimiento que contiene dispersantes**

(30) Prioridad:

25.02.2010 EP 10154728

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

NICOLEAU, LUC y
ALBRECHT, GERHARD

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 743 684 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición aceleradora de endurecimiento que contiene dispersantes

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición aceleradora de endurecimiento, a la composición aceleradora de endurecimiento y al uso de la composición aceleradora de endurecimiento.

Se conoce que aditivos en forma de dispersantes se añaden frecuentemente a suspensiones acuosas de sustancias inorgánicas u orgánicas pulverulentas, tales como arcillas, polvos de silicato, cretas, negros de humo, rocas en polvo y aglutinantes hidráulicos, para mejorar su trabajabilidad, es decir, capacidad de amasado, capacidad de esparcimiento, capacidad de pulverización, capacidad de bombeo o fluidez. Dichos aditivos son capaces de romper aglomerados sólidos, dispersar las partículas formadas y mejorar de esta manera la fluidez. Este efecto se utiliza también 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 hemihidratado (bassanita), sulfato de calcio anhidro (anhidrita) o aglutinantes hidráulicos latentes, tales como cenizas volantes, escorias de altos hornos o puzolanas.

Con el fin de convertir estas mezclas de materiales de construcción basadas en dichos aglutinantes en una forma trabajable, lista para usar, por regla general, se requiere sustancialmente más agua de mezcla de la que sería necesaria para el posterior procedimiento de hidratación y endurecimiento. La proporción de cavidades que se forman en el cuerpo de hormigón por el exceso de agua que se evapora posteriormente conduce a resistencias mecánicas y durabilidades significativamente peores.

Con el fin de reducir esta proporción de exceso de agua a una consistencia de procesamiento predeterminada y/o mejorar la trabajabilidad a una relación agua/aglutinante predeterminada, se usan aditivos a los que se hace referencia generalmente como composiciones reductoras de agua o plastificantes. En particular, como dichas composiciones se usan copolímeros que se preparan mediante copolimerización por radicales libres de monómeros ácidos con macromonómeros de poliéter. Se conocen también dispersantes que muestran básicamente una estructura en la que un denominado grupo de anclaje o varios grupos de anclaje, que son capaces de interactuar con la superficie de las partículas de cemento, están fijados a una cadena de polímero de polialquilenglicol. Los dispersantes respectivos se describen, por ejemplo, en las solicitudes de patente. US 2003 0181 579 A1, WO 0104 185 A1, US 6.451.881 B1 y US 6.492.461 B1. Se describen diversas químicas dispersantes con grupos de anclaje basados en radicales aniónicos, radical o radicales de alcoxisilano y radicales polihidroxi (especialmente residuos de azúcar). Los dispersantes se usan en formulaciones cementosas, tales como hormigón, lechadas y morteros.

Además, los aditivos para mezclas de materiales de construcción que comprenden aglutinantes hidráulicos contienen también típicamente aceleradores de endurecimiento que acortan el tiempo de fraguado del aglutinante hidráulico. Según el documento WO 02/070425, el silicato de calcio hidratado presente en particular en forma dispersa (dispersado finamente o de manera particularmente fina), puede usarse como dicho acelerador de endurecimiento. Sin embargo, el silicato de calcio hidratado disponible comercialmente o las dispersiones de silicato de calcio hidratado correspondientes pueden considerarse solo como aceleradores de endurecimiento que tienen poco efecto.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar una composición que actúe en particular como un acelerador de endurecimiento.

Este objeto se consigue mediante un procedimiento para la preparación de una composición aceleradora de endurecimiento en ausencia de cemento, haciendo reaccionar un compuesto de calcio soluble en agua con un compuesto de silicato soluble en agua, en el que el compuesto de calcio soluble en agua no es un silicato de calcio, 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 dispersante soluble en agua que comprende al menos una unidad estructural de polialquilenglicol con un grupo funcional en un extremo del polialquilenglicol, siendo capaz dicho grupo funcional de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento, en el que el grupo funcional comprende radicales aniónicos, radicales silano y/o radicales polihidroxi, y el dispersante soluble en agua no contiene otras estructuras poliméricas aparte de la unidad estructural de polialquileno. El procedimiento para la preparación de la composición aceleradora de endurecimiento se realiza en ausencia de cemento y los productos obtenidos no contienen cemento ni ninguno de sus productos de hidratación. Preferentemente, la composición aceleradora de endurecimiento es una dispersión acuosa líquida estable, que no se segrega ni endurece en ausencia de aglutinantes hidráulicos como, por ejemplo, cemento.

Este objeto se consigue también mediante un procedimiento para la preparación de una composición aceleradora de endurecimiento en ausencia de cemento, haciendo reaccionar un compuesto de calcio, en el que el compuesto de calcio soluble en agua no es un silicato de calcio, preferentemente una sal de calcio, más preferentemente un sal de calcio soluble en agua con un componente que contiene dióxido de silicio en condiciones alcalinas, caracterizada porque la reacción se lleva a cabo en presencia de una solución acuosa de un dispersante soluble en agua que comprende al menos una unidad estructural de polialquilenglicol con un grupo funcional en un extremo del polialquilenglicol, siendo capaz dicho grupo funcional de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento, en el que el grupo funcional comprende radicales aniónicos, radicales silano y/o radicales polihidroxi, y el dispersante soluble en agua no contiene otras estructuras poliméricas aparte de la unidad estructural de polialquileno. Preferentemente, el procedimiento para la preparación de la composición aceleradora de endurecimiento se realiza en ausencia de cemento y preferentemente los productos obtenidos no contienen cemento ni ninguno de sus productos de hidratación. Preferentemente, la composición aceleradora de endurecimiento es una dispersión acuosa líquida estable, que no se segrega ni endurece en ausencia de aglutinantes hidráulicos como, por ejemplo, cemento. Preferentemente dicho dispersante es adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos.

El objeto también se consigue mediante una composición, que está libre de cemento, preferentemente una suspensión aceleradora de endurecimiento acuosa, que contiene silicato de calcio hidratado y un dispersante soluble en agua que comprende al menos una unidad estructural de polialquilenglicol con un grupo funcional en un extremo del polialquilenglicol, siendo capaz dicho grupo funcional de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento y en el que el grupo funcional comprende radicales aniónicos, radicales silano y/o radicales polihidroxi, y el dispersante soluble en agua no contiene otras estructuras poliméricas distintas de la unidad estructural de polialquileno. El objeto de la presente invención se consigue también mediante el uso de dicha composición como acelerador de endurecimiento en mezclas de materiales de construcción que contienen cemento, yeso, anhidrita, escoria, preferentemente escoria granulada, molida, de alto horno, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, pizarra bituminosa calcinada, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, preferentemente en mezclas de materiales de construcción que contienen sustancialmente cemento como aglutinante hidráulico.

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 son preferentes los compuestos fácilmente solubles en agua (que se disuelven completa o prácticamente completamente en agua). Sin embargo, debe garantizarse que haya una reactividad suficiente para la reacción en el entorno acuoso con el reactivo correspondiente (compuesto de calcio soluble en agua o compuesto de silicato soluble en agua). Debe suponerse que la reacción tiene lugar en solución acuosa, pero normalmente hay un compuesto inorgánico insoluble en agua (silicato de calcio hidratado) presente como un producto de la reacción.

El dispersante soluble en agua comprende al menos una unidad estructural de polialquilenglicol, preferentemente una unidad estructural de polialquilenglicol, con un grupo funcional en un extremo del polialquilenglicol, siendo capaz dicho grupo funcional de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento. El dispersante es preferentemente adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos, más preferentemente los plastificantes cumplen los requisitos de la norma industrial EN 934-2 (Febrero de 2002). Se cree que los dispersantes según la presente invención con capaces también de interactuar con la superficie de las partículas de silicato de calcio hidratado.

El dispersante de la presente invención es diferente del denominado tipo de dispersantes de éter de policarboxilato (PCE). Los PCEs son polímeros, caracterizados por múltiples unidades repetitivas que presentan un grupo de ácido carboxílico en la cadena principal del polímero y múltiples unidades repetitivas que presentan cadenas laterales, comprendiendo típicamente las cadenas laterales unidades de polialquilenglicol.

Los dispersantes según la presente invención no son una estructura polimérica, con la excepción de la parte de polialquilenglicol, que puede considerarse como un polímero. El dispersante de la presente invención no contiene estructuras poliméricas distintas de la unidad estructural de polialquilenglicol. En particular, el dispersante de la presente invención no se obtiene mediante una polimerización por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados, por ejemplo, ácido (met)acrílico y ésteres de ácido(met)acrílico con polialquilenglicoles monohidroxifuncionales. El dispersante de la presente invención tampoco se obtiene mediante una esterificación de un polímero de cadena principal poliacrílica con polialquilenglicoles monohidroxifuncionales.

Preferentemente, la parte de polialquilenglicol del dispersante es un polialquilenglicol de cadena lineal. Preferentemente, el polialquilenglicol es un polialquilenglicol C2 a C18, más preferentemente un C2 y/o C3, más preferentemente un polialquilenglicol C2. La ventaja del polialquilenglicol C2 (polietilenglicol) es su buena solubilidad en agua.

La longitud de la cadena de la estructura de polialquilenglicol se define por el número de unidades repetitivas de óxido de alquileno. El polialquilenglicol comprende al menos 5 unidades repetitivas de óxido de alquileno, preferentemente de 10 a 500 unidades repetitivas de óxido de alquileno, más preferentemente de 10 a 200 unidades repetitivas de óxido de alquileno, y contiene más del 80% en moles de unidades de etilenglicol, preferentemente más de 90% en moles de unidades de etilenglicol.

El grupo funcional que es capaz de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento comprende radicales aniónicos, radicales silano y/o radicales polihidroxi.

La expresión "radicales aniónicos" incluye también radicales, que pueden formarse bajo condiciones de pH alcalino (tal como están presentes generalmente en sistemas cementosos) radicales aniónicos (por ejemplo, a partir de la forma ácida respectiva). Pueden seleccionarse preferentemente uno o varios radicales aniónicos de entre el grupo de fosfatos, fosfonatos, fosfinatos, hipofosfitos, sulfatos, sulfonatos, sulfonatos, boratos, boronatos y/o carboxilatos, incluyendo la forma ácida de dichos radicales aniónicos. Preferentemente, el radical aniónico comprende fosfonatos y/o carboxilatos.

Los dispersantes basados en la química del fosfonato se describen en el documento WO 94/08913 A1. Todos los dispersantes basados en la química del grupo de anclaje fosfonato según dicha solicitud de patente pueden usarse como dispersantes en el procedimiento, el producto y el uso según la presente invención. Los ejemplos de dispersantes con uno a tres grupos de anclaje (radicales fosfonato) son las siguientes estructuras:

$H\text{-}O\text{-}(C_2H_4O)_{50}\text{-}CH_2CH_2\text{-}N(Me)\text{-}CH_2\text{-}PO(OH)_2$ (1 fosfonato)

$Me\text{-}O\text{-}(C_2H_4O)_{20}\text{-}CH_2CH(Me)\text{-}N\text{-}[CH_2\text{-}PO(ONa)_2]_2$ (2 fosfonatos)

$H\text{-}O\text{-}(C_2H_4O)_{50}\text{-}CH_2CH_2\text{-}N(CH_2\text{-}PO(OH)_2)\text{-}CH_2CH_2\text{-}N\text{-}[CH_2\text{-}PO(OH)_2]_2$ (3 fosfonatos)

Especialmente preferentes son los dispersantes basados en fosfonato, caracterizados porque el grupo funcional que es capaz de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento contiene dos radicales fosfonato y está caracterizado por la siguiente estructura general (I),

(I) $R\text{-}O\text{-}(AO)_n\text{-}CH_2CH_2\text{-}N\text{-}[CH_2\text{-}PO(OM)_2]_2$

en la que

A es igual o diferente y es, independientemente uno del otro, un alquileno con de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente etileno y/o propileno, más preferentemente etileno,

n es un número entero de 5 a 500, preferentemente de 10 a 200, más preferentemente de 10 a 100,

R es H o un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, preferentemente un radical alquilo C1 a C15, más preferentemente un radical alquilo C1 a C3, más preferentemente H,

M es H, un metal alcalino, 1/2 metal alcalino térreo, una amina y/o un resto de amina orgánica.

La expresión resto de amina orgánica comprende también aminas orgánicas como aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias. Debe entenderse que los respectivos metales alcalinos (térreos) y aminas estarán presentes principalmente en forma de cationes respectivos, respectivamente como cationes de metales alcalinos o iones de amonio y los grupos fosfonato en la forma desprotonada. La síntesis de dispersantes según la fórmula general (I) se describe en detalle en la solicitud de patente WO94/08913. Un ejemplo para este grupo de dispersantes es el siguiente producto químico:

$H\text{-}O\text{-}(C_2H_4O)_{50}\text{-}CH_2CH_2\text{-}N\text{-}[CH_2\text{-}PO(OH)_2]_2$

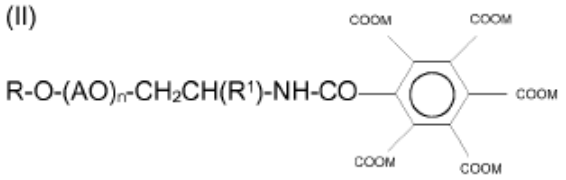
Los dispersantes basados en radicales fosfato, fosfinato e hipofosfinato, sulfatos, sulfonatos, sulfinatos, boratos y boronatos como grupos de anclaje se describen en el documento WO 01/04185 A1.

Los radicales carboxilato son especialmente adecuados como grupos de anclaje, debido a su alta afinidad por las partículas de cemento. Son preferentes múltiples radicales carboxilato como grupo de anclaje, más preferentemente al menos tres radicales carboxilato. Los dispersantes adecuados se divulgan en el documento WO 01/04185 A1 (Ejemplo de Síntesis 1) como el producto de reacción (formación de amida) de ácido 1,2,3,4,5,6-ciclohexan hexacarboxílico con un exceso molar de aproximadamente el 10% de metoxi polioxialquilen amina (Jeffamine M-2070 (XTJ-508)). Se supone que el producto de reacción tiene 5 funcionalidades carboxílicas.

Preferentemente, el dispersante según la presente invención es un producto de reacción de ácido 1,2,3,4,5,6-ciclohexan hexacarboxílico y una alcoxi polioxialquilen amina con un número de unidades repetitivas de óxido de

alquileno comprendido entre 5 y 500, preferentemente el polioxialquileno es polioxietileno. Preferentemente, la estructura del dispersante está según la siguiente fórmula general (II):

(II)



A es igual o diferente y es, independientemente uno del otro, un alquileno con de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente etileno y/o propileno, más preferentemente etileno, n es un número entero de 5 a 500, preferentemente de 10 a 200, más preferentemente de 10 a 100, R es H o un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, preferentemente un radical alquilo C1 a C15, más preferentemente un radical alquilo C1 a C3, R^1 es independientemente uno del otro un radical alquilo C1-C18 o un radical fenilo M es H, un metal alcalino, 1/2 metal alcalino térreo, una amina y/o un resto de amina orgánica. El término resto de amina orgánica comprende también aminas orgánicas tales como aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias. Debe entenderse que los respectivos metales alcalinos(térreos) y aminas estarán presentes principalmente en forma de los cationes respectivos, respectivamente como cationes de metales alcalinos o iones de amonio y los grupos carboxílicos en la forma desprotonada.

Los dispersantes solubles en agua que comprenden una unidad estructural de polialquilenglicol y tres radicales carboxilato pueden obtenerse de la siguiente lista de ácidos tetracarboxílicos, ácido 2,5-dihidroxi-tetrahidrofuran-2,3,4,5-tetracarboxílico, ácido 5-hidroxi-ciclohexan-1,2,3,4-tetracarboxílico, ácido 6-hidroxi-tetrahidropiran-2,3,4,5-tetracarboxílico, ácido 1,4-dihidroxi-butano-1,1',4,4'-tetracarboxílico, ácido 1,3-dihidroxipropan-1,1',3,3'-tetracarboxílico y ácido 2-(4-hidroxifenil)-propan-1,1',3,3'-tetracarboxílico haciendo reaccionar los ácidos tetracarboxílicos respectivos con una alcoxi polioxialquilen amina con un número de unidades repetitivas de óxido de alquileno comprendido entre 5 y 500, preferentemente el polioxialquileno es polioxietileno.

La síntesis puede realizarse de manera análoga al Ejemplo de Síntesis 1 en el documento WO 01/04185 A1, sustituyendo de la cantidad respectiva de ácido 1,2,3,4,5,6-ciclohexan hexacarboxílico por los ácidos tetracarboxílicos respectivos. La reacción es una formación de amida, que conduce principalmente a un producto final tricarboxílico.

Puede obtenerse un producto alternativo haciendo reaccionar uno de los ácidos policarboxílicos indicados en el texto anterior, preferentemente ácidos hexacarboxílicos o tetracarboxílicos, con un producto de uretano intermedio con funcionalidad amino a un dispersante de agua soluble en agua que tiene una amida y una unidad de uretano en su estructura. Dicha reacción es una formación de amida entre el ácido policarboxílico y el producto de uretano intermedio con función amino. Son preferentes los reductores de agua que tienen una amida y una unidad de uretano en su estructura según la siguiente fórmula general (II'):

(II') $R\text{-}O\text{-}(AO)_n\text{-}CO\text{-}NH\text{-}Y\text{-}NH\text{-}CO\text{-}X$,

en la que

A es igual o diferente y es, independientemente uno del otro, un alquileno con 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente etileno y/o propileno, más preferentemente etileno,

n es un número entero de 5 a 500, preferentemente de 10 a 200, más preferentemente de 10 a 100,

R es H o un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, preferentemente un radical alquilo C1 a C15, más preferentemente un radical alquilo C1 a C3,

Y es el resto de un diisocianato sin los dos grupos de diisocianato y

X es el resto de un ácido policarboxílico o su sal sin un grupo de ácido carboxílico.

Y puede ser, por ejemplo, un radical tolueno si se usó TDI como diisocianato asimétrico. X puede ser, por ejemplo, un resto fenilo sustituido con 5 grupos de ácido carboxílico si se usó 1,2,3,4,5,6-ciclohexan hexacarboxílico como ácido policarboxílico.

El producto intermedio de uretano indicado en el texto anterior puede obtenerse en una reacción de dos etapas. La primera etapa es la reacción de cantidades molares aproximadamente iguales de un alquilpolialquilenglicol con un

diisocianato, preferentemente un disocianato no simétrico, más preferentemente diisocianato de tolueno, al uretano respectivo que tiene un grupo isocianato ($R\text{-}O\text{-}(AO)_n\text{-}CO\text{-}NH\text{-}Y\text{-}NCO$). En la segunda etapa, el producto de uretano intermedio con funcionalidad amino ($R\text{-}O\text{-}(AO)_n\text{-}CO\text{-}NH\text{-}Y\text{-}NH_2$) se obtiene mediante hidrólisis de dicho monoisocianato ($R\text{-}O\text{-}(AO)_n\text{-}CO\text{-}NH\text{-}Y\text{-}NCO$).

Otros grupos aniónicos preferentes se describen en las reivindicaciones dependientes. Se cree que los grupos aniónicos pueden interactuar sustancialmente con la superficie de la superficie básicamente cargada positivamente de las partículas de cemento en sistemas acuosos. De manera similar, se cree que se produce una interacción entre las partículas de silicato de calcio hidratado (C-S-H) formadas durante el procedimiento según la presente invención y los dispersantes según la presente invención.

Los radicales silano son otro tipo de grupo de anclaje, que puede usarse según la presente invención. Los radicales silano adecuados deberían ser capaces de reaccionar con agua en condiciones alcalinas (condición habitual en los sistemas cementosos acuosos) a un intermedio de silanol que comprende al menos una unidad Si-OH estructural. Se supone que la unidad Si-OH es capaz de reaccionar con Si-OH (tal como está presente en la superficie de las partículas de cemento o las partículas de silicato de calcio hidratado) en una condensación.

Preferentemente, el radical silano se selecciona de entre el grupo de mono-, di- y tri-alcoxisilanos, preferentemente un alcoxisilano C1 a C10. Más preferentes son, en cada caso, los trialcoxisilanos. Especialmente preferentes son los radicales $\text{-}Si(OMe)_3$ y/o $\text{-}Si(OCH_2CH_3)_3$. Pueden usarse también aciloxisilanos, preferentemente triaciloxisilanos. Es preferente que al menos 2 radicales silano, siendo los radicales silano capaces de reaccionar con agua en condiciones alcalinas a un intermedio de silanol, estén presentes en el dispersante. Ejemplos de los dispersantes respectivos con uno o más grupos silano pueden encontrarse en la solicitud de patente WO 01/04185 A1.

Son preferentes los dispersantes con dos radicales trialcoxisilano según la siguiente estructura general (III). La síntesis de un representante de esta clase de compuestos se describe en detalle en el documento WO 01/04185 A1 (Ejemplo de Síntesis 4).

$$\text{(III)} \qquad R\text{-}O\text{-}(AO)_n\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}N\text{-}[CH_2CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}(CH_2)_3\text{-}Si\,(O^1)_3]_2$$

en la que

R es H, preferentemente un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, más preferentemente un radical alquilo C1 a C15, más preferentemente un radical alquilo C1 a C3,

A es un grupo alquileno, que comprende preferentemente más del 90% en moles de grupos etileno

n es un número entero de 5 a 500, preferentemente de 10 a 200,

R^1 es un grupo alquilo C1 a C18, preferentemente un grupo metilo.

Los dispersantes con un radical trialcoxisilano pueden obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar 3-(trialcoxisilil)propil isocianatos con derivados de polialquilenglicol tales como alcoxi polioxialquilen aminas o alcoxi polioxialquilen alcoholes. La reacción entre el grupo isocianato y el grupo amina/hidroxi resultará en la formación de los derivados de urea y uretano respectivos.

Los radicales polihidroxi son una posibilidad adicional para grupos de anclaje según la presente invención. Preferentemente, los radicales polihidroxi comprenden al menos tres radicales hidroxi, más preferentemente al menos 5 radicales hidroxi, más preferentemente los radicales polihidroxi se derivan a partir de un compuesto de azúcar, más preferentemente a partir de una lactona de azúcar. Por ejemplo, la lactona glucoheptónica o la lactona glucónica pueden hacerse reaccionar con aminas de polialquilenglicol bajo formación de amida tal como se describe en el documento WO 01/04185 A1 (Ejemplos de Síntesis 3 y 5). Los dispersantes basados en una química de radicales polihidroxi se describen en la solicitud de patente WO 01/04185 A1.

Son preferentes los dispersantes según la siguiente estructura general (IV):

$$\text{(IV)} \qquad R\text{-}O\text{-}(AO)_n\text{-}CH_2CH(R^1)\text{-}NH\text{-}CO\text{-}(CH(OH))_m\text{-}CH_2\text{-}OH$$

A es igual o diferente y es, independientemente uno del otro, un alquileno con 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente etileno y/o propileno, más preferentemente etileno,

n es un número entero de 5 a 500, preferentemente de 10 a 200, más preferentemente de 10 a 100,

m es un número entero de 4 a 6, preferentemente 4 o 5, más preferentemente 5,

R es H o un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, preferentemente un radical alquilo C1 a C15, más preferentemente un radical alquilo C1 a C3, más preferentemente un radical alquilo C1 a C15,

R^1 es un grupo alquilo C1 a C18, preferentemente un grupo metilo.

Los derivados aniónicos de compuestos polihidroxílicos, más preferentemente derivados aniónicos de derivados de azúcar, tales como por ejemplo los ésteres de azúcares de fosfato pueden usarse también como dispersantes solubles en agua. Los compuestos pueden obtenerse mediante fosfatación de dispersantes respectivos que comprenden un residuo procedente de un ácido de azúcar (por ejemplo, la fosfatación de productos de los Ejemplos de Síntesis 3 y 5 en el documento WO 01/04185 A1).

Un procedimiento preferente se caracteriza en que el grupo funcional (en el dispersante soluble en agua) es capaz de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento, comprende radicales carboxilato, radicales fosfato, radicales fosfonato, radicales silano, siendo capaces los radicales silano de reaccionar con agua a un compuesto de silanol en condiciones alcalinas y/o al menos 3 radicales hidroxi, preferentemente derivados de un compuesto de azúcar. Se incluyen las formas ácidas de las sales indicadas. Preferentemente, el grupo funcional que es capaz de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento comprende solo un tipo de química, por ejemplo, solo radicales hidroxi, radicales carboxilato, radicales fosfato, radicales fosfonato o radicales silano.

Un procedimiento preferente se caracteriza en que el grupo funcional que es capaz de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento comprende al menos 5 radicales hidroxi, más preferentemente al menos 6 radicales hidroxi, preferentemente derivándose preferentemente los radicales hidroxi de un compuesto de azúcar, más preferentemente una lactona de azúcar, al menos 3 radicales carboxilato, al menos 2 radicales fosfato, al menos 2 radicales fosfonato o al menos 2 radicales silano, siendo capaces los radicales silano de reaccionar con agua a un compuesto de silanol en condiciones alcalinas. Preferentemente, el grupo funcional que es capaz de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento comprende solo un tipo de química.

Preferentemente, el procedimiento se caracteriza en que el polialquilenglicol comprende al menos 5 unidades repetitivas de óxido de alquileno, preferentemente de 10 a 500 unidades repetitivas de óxido de alquileno, más preferentemente de 10 a 200 unidades repetitivas de óxido de alquileno, y contiene más del 80% en moles de unidades de etilenglicol, preferentemente más del 90% en moles de unidades de etilenglicol. Preferentemente, el polialquilenglicol es polietilenglicol.

Es preferente un procedimiento en el que, en el otro extremo de la unidad estructural de polialquilenglicol, no haya ningún grupo presente que pueda interactuar sustancialmente como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento. Los grupos que no pueden interactuar sustancialmente como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento son preferentemente no iónicos, más preferentemente no aniónicos, no son un silano y/o no son un compuesto polihidroxi con más de dos radicales hidroxi. Los grupos que no son capaces de interactuar sustancialmente como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento, preferentemente no comprenden radicales hidroxi, particularmente no más de dos radicales hidroxi, radicales carboxilato, radicales fosfato, radicales fosfonato o radicales silano. Sin embargo, es posible que puedan unirse solo uno o dos radicales hidroxi, debido a que solo uno o dos radicales hidroxi no interactúan sustancialmente con la superficie de las partículas de cemento. Los grupos típicos que sustancialmente no interactuarían con la superficie de las partículas de cemento son los hidrocarburos saturados o insaturados, tales como por ejemplo hidrocarburos alifáticos de cadena ramificada o lineal (por ejemplo, radicales metilo), olefinas y/o alquinos. Se esperaría también que los compuestos aromáticos no interactúen sustancialmente con la superficie de las partículas de cemento o que muestren solo una interacción muy baja.

En principio, el acelerador contiene un componente inorgánico y uno orgánico, siendo el componente orgánico el dispersante soluble en agua, tal como se ha descrito en el texto anterior. El componente inorgánico puede considerarse como silicato de calcio hidratado modificado, dispersado finamente, que puede contener iones extraños, tales como magnesio y aluminio. El silicato de calcio hidratado se prepara en presencia del dispersante soluble en agua de la presente invención, que es un dispersante soluble en agua que comprende al menos una unidad estructural de polialquilenglicol con un grupo funcional en un extremo del polialquilenglicol, siendo capaz dicho grupo funcional de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento, en el que el grupo funcional comprende radicales aniónicos, radicales silano y/o radicales polihidroxi, y el dispersante soluble en agua no contiene otras estructuras poliméricas distintas de la unidad estructural de polialquileno y siendo dicho dispersante preferentemente adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos. Normalmente, se obtiene una suspensión que contiene el silicato de calcio hidratado en forma dispersada finamente, cuya suspensión acelera efectivamente el procedimiento de endurecimiento de los aglutinantes hidráulicos.

En la mayoría de los casos, el componente inorgánico puede describirse con respecto a su composición mediante la siguiente fórmula empírica:

a CaO, SiO_2, b Al_2O_3, c H_2O, d X, e W

X es un metal alcalino

W es un metal alcalinotérreo

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

En una realización preferente, la solución acuosa contiene también, además de iones de silicato y calcio, iones disueltos adicionales que se proporcionan preferentemente en forma de sales de aluminio disueltas y/o sales de magnesio disueltas. Como sales de aluminio, preferentemente pueden usarse halógenos de aluminio, nitrato de aluminio, hidróxido de aluminio y/o sulfato de aluminio. Más preferente dentro del grupo de halógenos de aluminio está el cloruro de aluminio. Las sales de magnesio pueden ser preferentemente nitrato de magnesio, cloruro de magnesio y/o sulfato de magnesio.

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

Preferentemente, en una primera etapa, el compuesto de calcio soluble en agua se mezcla con la solución acuosa del dispersante según la presente invención, de manera que se obtiene una mezcla preferentemente presente como una solución, a la que se añade el compuesto de silicato soluble en agua en una segunda etapa posterior. El compuesto de silicato soluble en agua de la segunda etapa puede contener también el dispersante según la presente invención.

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

El intervalo de temperaturas en el que se lleva a cabo el procedimiento no está especialmente limitado. Sin embargo, el estado físico del sistema impone ciertos límites. Es preferente trabajar en el intervalo de 0 a 100°C, más preferentemente de 5 a 80°C y más preferente de 15 a 35°C. Pueden alcanzarse altas temperaturas, especialmente cuando se aplica un procedimiento de molienda. Es preferente no superar los 80°C.

Además, el procedimiento puede llevarse a cabo a diferentes presiones, preferentemente 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 silicato de calcio hidratado precipitado. Es preferente que el valor del pH sea superior a 8 al final de la síntesis, preferentemente en un intervalo entre 8 y 13,5.

Preferentemente, la solución acuosa que contiene el dispersante según la presente invención tiene 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 con el fin de precipitar el silicato de calcio hidratado se produce en presencia de una solución acuosa que contiene el dispersante según la presente invención.

Preferentemente, el procedimiento se caracteriza en que una solución de un compuesto de calcio soluble en agua y una solución de un compuesto de silicato soluble en agua se añaden preferentemente por separado a la solución acuosa que contiene el dispersante según la presente invención. Para ilustrar cómo puede llevarse a cabo este

aspecto de la invención, por ejemplo, pueden prepararse tres soluciones por separado (solución (I) de un compuesto de calcio soluble en agua, solución (II) de un compuesto de silicato soluble en agua y una solución (III) del dispersante según la presente invención. Las soluciones (I) y (II) se añaden preferentemente por separado y simultáneamente a la solución (III). La ventaja de este procedimiento de preparación es, además de su buena viabilidad, que pueden obtenerse tamaños de partículas relativamente pequeños.

En un modo de implementación preferente adicional de la invención, la realización anterior puede ser modificada de manera que la solución de un compuesto de calcio soluble en agua y/o la solución de un compuesto de silicato soluble en agua contenga un dispersante según la presente invención. En este caso, el procedimiento se lleva a cabo en principio de la misma manera que se ha descrito en la realización anterior), pero la solución (I) y/o la solución (II) contienen también preferentemente el dispersante según la presente invención. En este caso, la persona experta en la materia comprenderá que el dispersante según la presente invención se distribuye a al menos dos o tres soluciones. Es ventajoso que del 1 al 50%, preferentemente del 10 al 25% del total del dispersante según la presente invención esté contenido en la solución de compuesto de calcio (por ejemplo, solución (I)) y/o en la solución de compuesto de silicato (por ejemplo, solución (II)). Este procedimiento de preparación tiene la ventaja de que el dispersante según la presente invención está presente también en la solución del compuesto de calcio soluble en agua y/o la solución del compuesto de silicato soluble en agua.

En una realización preferente adicional de la invención, la realización anterior puede ser modificada de manera que la solución acuosa que contiene un dispersante según la presente invención contenga un compuesto de calcio soluble en agua o un compuesto de silicato soluble en agua.

En este caso, el procedimiento se lleva a cabo en principio de la misma manera que se ha descrito en la realización anterior, pero la solución (III) contendría un compuesto de calcio soluble en agua o un compuesto de silicato soluble en agua. En este caso, la persona experta en la materia comprenderá que el compuesto de calcio soluble en agua o el compuesto de silicato soluble en agua se distribuye a al menos dos soluciones.

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

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

ii) del 0,01 al 75, preferentemente del 0,01 al 55, más preferentemente del 0,01 al 10% en peso de compuesto de silicato soluble en agua,

iii) del 0,001 al 60, preferentemente del 0,1 al 30, más preferentemente del 0,1 al 10% en peso del dispersante según la presente invención,

iv) del 24 al 99, preferentemente del 50 al 99, más preferentemente del 70 al 99% en peso de agua.

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

Frecuentemente, el compuesto de calcio soluble en agua está presente como cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, bicarbonato de calcio, bromuro de calcio, carbonato de calcio, citrato de calcio, clorato de calcio, fluoruro de calcio, gluconato de calcio, hidróxido de calcio, hipocloruro de calcio, yodato de calcio, yoduro de calcio, lactato de calcio, nitrito de calcio, oxalato de calcio, fosfato de calcio, propionato de calcio, estearato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de calcio hemihidratado, sulfato de calcio dihidratado, sulfuro de calcio, tartrato de calcio y/o aluminato de calcio. El compuesto de calcio soluble en agua no es un silicato de calcio.

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

Preferentemente, el compuesto de calcio está presente como cloruro de calcio y/o nitrato de calcio. La ventaja de estos compuestos de calcio es su buena solubilidad en agua, bajo precio y buena disponibilidad.

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

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

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

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

La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de una composición aceleradora de endurecimiento en ausencia de cemento, haciendo reaccionar un compuesto de calcio, en el que el compuesto de calcio soluble en agua no es un silicato de calcio, preferentemente una sal de calcio, más preferentemente una sal de calcio soluble en agua, con un componente que contiene dióxido de silicio en condiciones alcalinas, caracterizada porque la reacción se lleva a cabo en presencia de una solución acuosa que contiene un dispersante soluble en agua que comprende al menos una unidad estructural de polialquilenglicol con un grupo funcional en un extremo del polialquilenglicol, siendo capaz dicho grupo funcional de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento, en el que el grupo funcional comprende radicales aniónicos, radicales silano y/o radicales polihidroxi, y el dispersante soluble en agua no contiene otras estructuras poliméricas distintas de la unidad estructural de polialquileno, siendo dicho dispersante preferentemente adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos.

Típicamente, los compuestos de calcio son sales de calcio (por ejemplo, sales de calcio de ácidos carboxílicos). La sal de calcio pueden ser, por ejemplo, cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, bicarbonato de calcio, bromuro de calcio, carbonato de calcio, citrato de calcio, clorato de calcio, fluoruro de calcio, gluconato de calcio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, hipocloruro de calcio, yodato de calcio, yoduro de calcio, lactato de calcio, nitrito de calcio, oxalato de calcio, fosfato de calcio, propionato de calcio, estearato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de calcio hemihidratado, sulfato de calcio dihidratado, sulfuro de calcio, tartrato de calcio y/o aluminato de calcio. Son preferentes el hidróxido de calcio y/u el óxido de calcio debido a sus fuertes propiedades alcalinas. El compuesto de calcio soluble en agua no es un silicato de calcio. Los menos preferentes tampoco son sales de calcio solubles tan buenas, tales como, por ejemplo, el carbonato de calcio y también las sales de calcio con aniones retardantes (por ejemplo, el citrato, el gluconato, el tartrato pueden retrasar el endurecimiento de los aglutinantes hidráulicos). En el caso de sales de calcio neutras o ácidas (por ejemplo, cloruro de calcio o nitrato de calcio) es preferente usar una base adecuada para ajustar el valor del pH a condiciones alcalinas (por ejemplo, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, hidróxido de magnesio o cualquier otro hidróxido alcalinotérreo). Es preferente un valor de pH superior a 8, más preferente superior a 9 y más preferente superior a 11. El valor de pH se mide preferentemente a 25°C y con un contenido sólido de la suspensión del 1% en peso.

Es posible usar cualquier material que contenga dióxido de silicio, por ejemplo, microsílice, sílice pirogénica, sílice precipitada, escoria de alto horno y/o arena de cuarzo. Son preferentes los pequeños tamaños de partículas del material que contiene dióxido de silicio, especialmente tamaños de partículas por debajo de 1 µm. Además, es posible usar compuestos que son capaces de reaccionar en un entorno alcalino acuoso a dióxido de silicio, tales como, por ejemplo, compuestos de tetraalcoxi silicio de fórmula general $Si(OR)_4$. R puede ser igual o diferente y puede seleccionarse, por ejemplo, de un grupo alquilo C1 a C10 ramificado o no ramificado. Preferentemente R es metilo, de manera especialmente preferentemente etilo.

En una realización preferente, el compuesto que contiene dióxido de silicio se selecciona de entre el grupo de microsílice, sílice pirogénica, sílice precipitada, escoria de alto horno y/o arena de cuarzo. Son preferentes la microsílice, la sílice pirogénica y/o la sílice precipitada, especialmente sílice precipitada y/o pirogénica. Los tipos de sílice, que se han enumerado anteriormente, se definen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Versión 2009, 7ª edición, DOI 10.1 002/14356007.a23_583.pub3.

Es preferente aplicar energía mecánica, preferentemente mediante molienda, a la mezcla de reacción con el fin de activar y/o acelerar la reacción de la sal de calcio con el componente que contiene dióxido de silicio, generalmente poco soluble en agua. La energía mecánica es también ventajosa para conseguir los tamaños de partícula

pequeños deseados de los hidratos de silicato de calcio. En la presente solicitud de patente, la expresión "molienda" significa cualquier procedimiento en el que se ejercen altas fuerzas de cizallamiento sobre la mezcla de reacción con el fin de acelerar la reacción y obtener un tamaño de partícula adecuado. Por ejemplo, la molienda puede realizarse en un molino de bolas planetario en un modo de operación continua o por lotes. De manera alternativa, puede usarse un ultradispersor, preferentemente con un número de revoluciones superiores a 5.000 r.p.m. También es posible aplicar un denominado equipo agitador en el que pequeños cuerpos de molienda, preferentemente de menos de 1 mm de diámetro, se colocan juntos con la mezcla de reacción en un recipiente y se agitan. El equipo agitador respectivo está disponible, por ejemplo, en la compañía Skandex.

Típicamente, el valor de pH del procedimiento para la preparación de un acelerador de endurecimiento es superior a 9.

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

Típicamente, la relación en peso de agua a la suma de compuesto que contiene calcio y componente que contiene dióxido de silicio es de 0,2 a 50, preferentemente de 2 a 10, más preferentemente de 4 a 6.

En este contexto, agua significa el agua en la mezcla de reacción, en la que se lleva a cabo el procedimiento. Es preferente llevar a cabo el procedimiento con contenidos de agua relativamente bajos para aumentar el rendimiento del procedimiento. También es posible obtener productos relativa y convenientemente secos a partir de productos húmedos, ya que no debe eliminarse tanta agua. Es especialmente preferente una proporción de 2 a 10, respectivamente de 4 a 6, ya que puede obtenerse una consistencia similar a una pasta de los productos, lo cual es preferente para el procedimiento de molienda.

Es preferente que el procedimiento según la presente invención se lleve a cabo en un sitio de producción de hormigón (por ejemplo, una planta de hormigón premezclado u hormigón prefabricado o cualquier otra planta en la que se produzca mortero, hormigón o cualquier otro producto cementoso), caracterizado porque la composición aceleradora de endurecimiento obtenida se usa como agua de procesamiento por lotes. La composición aceleradora de endurecimiento obtenida es un sistema acuoso y puede usarse directamente como agua de procesamiento por lotes, especialmente cuando se diseñan los aceleradores de endurecimiento según las necesidades específicas de un sitio de trabajo.

El agua para procesamiento por lotes en este contexto es el agua que se usa en la producción de hormigón o en la producción de materiales cementosos similares. Típicamente, el agua de procesamiento por lotes se mezcla con cemento y, por ejemplo, agregados en una planta de hormigón premezclado o una planta de hormigón prefabricado, en un sitio de construcción o en cualquier otra ubicación en la que se produce hormigón u otros materiales cementosos. Normalmente, el agua de procesamiento por lotes puede contener una amplia gama de aditivos, tales como por ejemplo plastificantes, aceleradores de endurecimiento, retardantes, aditivos reductores de contracción, transportadores de aire y/o antiespumantes. Es ventajoso producir los aceleradores de endurecimiento según la presente invención en el agua para procesamiento por lotes destinada a la producción de hormigón o materiales similares, ya que no hay necesidad de transportar los aditivos respectivos.

Una realización preferente adicional de la invención, realizada preferentemente en un sitio de producción de hormigón (por ejemplo, una planta de hormigón premezclado o de hormigón prefabricado) se caracteriza en que la relación en peso de la suma de compuesto de calcio soluble en agua, compuesto de silicato soluble en agua y dispersante según la presente invención a agua, preferentemente agua para procesamiento por lotes, está comprendida entre 1/1.000 y 1/10, más preferentemente entre 1/500 y 1/100. Una alta dilución de las suspensiones es ventajosa para la eficiencia de los aceleradores de endurecimiento.

En una realización adicional de la invención, la reacción se lleva a cabo total o parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero potenciador de la viscosidad, seleccionado de entre el grupo de derivados de polisacáridos y/o (co)polímeros con un peso M_w molecular promedio superior a 500.000 g/mol, más preferentemente superior a 1.000.000 g/mol, conteniendo los (co)polímeros unidades estructurales derivadas (preferentemente mediante polimerización por radicales libres) a partir de derivados de monómero de (met)acrilamida no iónicos y/o derivados de monómero 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, puede añadirse a la solución acuosa del polímero de tipo peine, al compuesto de calcio y/o al compuesto de silicato. El polímero potenciador de la viscosidad puede usarse también durante el procedimiento de preparación de una composición aceleradora de endurecimiento haciendo reaccionar un compuesto de calcio, preferentemente una sal de calcio, más preferentemente una sal de calcio soluble en agua, con un componente que contiene dióxido de silicio. Preferentemente, el polímero potenciador de la viscosidad se añade al final de la reacción (al final de la adición de los reactivos) con el fin de prevenir que las partículas se desestabilicen y para mantener la mejor

estabilidad. El potenciador de la viscosidad tiene una función estabilizadora en el sentido de que puede prevenirse la segregación (agregación y sedimentación) de, por ejemplo, silicato de calcio hidratado. Preferentemente, los potenciadores de la viscosidad se usan en una dosificación del 0,001 al 10% en peso, más preferentemente del 0,001 al 1% en peso con respecto al peso de la suspensión del acelerador de endurecimiento. El polímero potenciador de la viscosidad debería dosificarse preferentemente de manera que se obtenga una viscosidad plástica de las suspensiones de acelerador de endurecimiento superiores a 80 mPa·s.

Como derivado de polisacárido, se da preferencia a los éteres de celulosa, por ejemplo, alquilcelulosas tales como metilcelulosa, etilcelulosa, propilcelulosa y metiletilcelulosa, hidroxialquilcelulosas tales como hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC) e hidroxietilhidroxipropilcelulosa, alquilhidroxialquilcelulosas tales como metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) y propilhidroxipropilcelulosa. Se da preferencia a los derivados de éter de celulosa metilcelulosa (MC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilcelulosa (HEC) y etilhidroxietilcelulosa (EHEC), y se da preferencia particular a metilhidroxietilcelulosa (MHEC) y metilhidroxipropilcelulosa (MHPC). Los derivados de éter de celulosa indicados anteriormente, que en cada caso pueden obtenerse mediante alquilación o alcoxilación apropiada de celulosa, están presentes preferentemente como estructuras no iónicas, sin embargo, sería posible usar, por ejemplo, también carboximetilcelulosa (CMC). Además, se da preferencia también al uso de derivados de éter de almidón no iónicos tales como hidroxipropilalmidón, hidroxietilalmidón y metilhidroxipropilalmidón. Se da preferencia al hidroxipropilalmidón. Son también preferentes los polisacáridos producidos microbianamente, tales como la goma de welan y/o los xantanos, y los polisacáridos naturales tales como alginatos, carregenanos y galactomananos. Estos pueden obtenerse a partir de productos naturales apropiados mediante procedimientos de extracción, por ejemplo, en el caso de alginatos y carregenanos a partir de algas, en el caso de galactomananos a partir de semillas de algarroba.

Los (co)polímeros potenciadores de la viscosidad con un peso M_w molecular promedio en peso superior a 500.000 g/mol, más preferentemente superior a 1.000.000 g/mol (preferentemente pueden producirse 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 monómeros respectivos pueden seleccionarse, por ejemplo, de entre el grupo de acrilamida, preferentemente acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N,N-dimetilaminopropilacrilamida, N,N-dimetilaminoetilacrilamida y/o N-tert-butilacrilamida y/o derivados de monómero de ácido sulfónico seleccionados de entre el grupo de ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropan sulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropan sulfónico, ácido 2-acrilamidobutan sulfónico y/o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentan sulfónico o las sales de los ácidos indicados. Es preferente que el potenciador de la viscosidad contenga más del 50% en moles, más preferentemente más del 70% en moles de unidades estructurales derivadas a partir de derivados de monómero de (met)acrilamida no iónicos y/o derivados de monómeros de ácido sulfónico. Otras unidades estructurales contenidas preferentemente en los copolímeros pueden derivarse, por ejemplo, a partir de los monómeros 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.

Preferentemente, 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 M_w molecular promedio superior a 500.000 g/mol, más preferentemente superior a 1.000.000 g/mol, conteniendo los (co)polímeros unidades estructurales derivadas (preferentemente mediante polimerización por radicales libres) a partir de derivados de monómero de (met)acrilamida no iónico seleccionado de entre el grupo de acrilamida, preferentemente acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N,N-dimetilaminopropilacrilamida, N,N-dimetiaminoetilacrilamida y/o N-tert-butilacrilamida y/o derivados de monómero de ácido sulfónico seleccionados de entre el grupo de ácido 2-acrilamido-2-metilpropan sulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropan sulfónico, ácido 2-acrilamidobutan sulfónico y/o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentan sulfónico o las sales de los ácidos indicados.

Dentro del grupo de los derivados de monómero de (met)acrilamida no iónicos se da preferencia a metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y/o metacrilamida, y en particular se da preferencia a acrilamida. Dentro del grupo de monómeros de ácido sulfónico, son preferentes el ácido 2-acrilamido-2-metilpropan sulfónico (AMPS) y sus sales. Las aminas pueden añadirse al comienzo del procedimiento o en cualquier otro momento.

En una realización adicional de la invención, la reacción se lleva a cabo completa o parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene aceleradores de endurecimiento seleccionados de entre el grupo de alcanolaminas, preferentemente triisopropanolamina y/o tetrahidroxietil etilendiamina (THEED). Preferentemente, las alcanolaminas se usan en una dosificación del 0,01 al 2,5% en peso con respecto al peso del aglutinante hidráulico, preferentemente cemento. Se pudieron observar efectos sinérgicos cuando se usaron aminas, especialmente triisopropanolamina y tetrahidroxietil etilendiamina, con respecto al desarrollo temprano de

resistencia de los sistemas de aglutinante hidráulico, especialmente sistemas cementosos. Preferentemente, la amina se añade al final de la reacción.

En otra realización, la reacción se lleva a cabo completa o parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene retardantes de fraguado seleccionados de entre el grupo de ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido fosfónico, ácido amino trimetilenfosfónico, ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico), ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico), en cada caso incluyendo las sales respectivas de los ácidos, pirofosfatos, pentaboratos, metaboratos y/o azúcares (por ejemplo, glucosa, melazas). La ventaja de la adición de retardantes de fraguado es que puede controlarse el tiempo abierto y, en particular, si es necesario, puede ser prolongado. La persona experta en la materia entiende el término "tiempo abierto" como el intervalo de tiempo después de preparar la mezcla de aglutinante hidráulico hasta el momento en el que la fluidez ya no se considera suficiente para permitir una trabajabilidad y colocación apropiada 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 del hormigón premezclado requiere aproximadamente 90 minutos de tiempo abierto. Preferentemente, los retardantes de fraguado se usan en una dosificación del 0,01 al 0,5% en peso con respecto al peso del aglutinante hidráulico, preferentemente cemento. Los retardantes pueden añadirse al comienzo del procedimiento o en cualquier otro momento.

En una realización preferente, la composición aceleradora de endurecimiento obtenida según cualquiera de las realizaciones indicadas anteriormente se seca, preferentemente mediante un procedimiento de secado por pulverización. El procedimiento de secado no está especialmente limitado, otro posible procedimiento de secado es, por ejemplo, el uso de un secador de lecho fluido. En general, se sabe que el agua, incluso en pequeñas cantidades, es perjudicial para muchos aglutinantes, especialmente el cemento, debido a procedimientos de hidratación prematura no deseados. Los productos en polvo con su contenido de agua típicamente muy bajo son ventajosos en comparación con los sistemas acuosos, ya que es posible mezclarlos en cemento y/u otros aglutinantes, tales como yeso, sulfato de calcio hemihidratado (bassanita), sulfato de calcio anhidro, escorias, preferentemente escoria de alto horno granulada molida, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolana natural, pizarra bituminosa calcinada, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona una composición que está libre de cemento, preferentemente una suspensión aceleradora de endurecimiento acuosa, que contiene silicato de calcio hidratado y un dispersante soluble en agua que comprende al menos una unidad estructural de polialquilenglicol con un grupo funcional en un extremo del polialquilenglicol, siendo capaz dicho grupo funcional de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento y en el que el grupo funcional comprende radicales aniónicos, radicales silano y/o radicales polihidroxi, y el dispersante soluble en agua no contiene estructuras poliméricas distintas de la unidad estructural de polialquileno, siendo dicho dispersante preferentemente adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos.

En una realización adicional de la invención, la composición se caracteriza en que el diámetro de partícula del silicato de calcio hidratado es menor de 1.000 nm, más preferentemente menor de 500 nm, midiéndose el tamaño de partícula del silicato de calcio hidratado mediante ultracentrifugación analítica.

La composición está libre de aglutinantes hidráulicos, especialmente libres de cemento. No se usa cemento durante el procedimiento de producción de los aceleradores de endurecimiento según la presente invención.

Preferentemente, el diámetro de partícula del silicato de calcio hidratado es menor de 1.000 nm, preferentemente menor de 300 nm, midiéndose el tamaño de partícula del silicato de calcio hidratado mediante dispersión lumínica con un dispositivo MasterSizer® 2000 de la compañía Malvern.

En la composición que contiene silicato de calcio hidratado y un dispersante soluble en agua, el grupo funcional en el dispersante que es capaz de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento comprende preferentemente radicales carboxilato, radicales fosfato, radicales fosfonato, radicales silano, siendo capaces los radicales silano de reaccionar con agua a un compuesto de silanol en condiciones alcalinas y/o al menos 3 radicales hidroxi, preferentemente derivados a partir de un compuesto de azúcar. Se incluyen las formas ácidas de las sales anteriores. Preferentemente, el grupo funcional que es capaz de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento comprende solo un tipo de química, por ejemplo, solo radicales hidroxi, radicales carboxilato, radicales fosfato, radicales fosfonato o radicales silano. En el texto anterior, se han proporcionado ejemplos para cada tipo de dispersante.

Además, es preferente que el grupo funcional que es capaz de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento comprenda al menos 5 radicales hidroxi, más preferentemente al menos 6 radicales hidroxi, siendo derivados preferentemente los radicales hidroxi a partir de un compuesto de azúcar, más preferentemente una lactona de azúcar, al menos 3 radicales carboxilato, al menos 2 radicales fosfato, al menos 2

radicales fosfonato o al menos 2 radicales silano. Preferentemente, el grupo funcional que es capaz de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento comprende solo un tipo de química, por ejemplo, solo radicales hidroxi, radicales carboxilato, radicales fosfato, radicales fosfonato o radicales silano. En el texto anterior, se proporcionaron ejemplos para cada tipo de dispersante.

Es preferente que el grupo funcional que es capaz de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento contenga al menos 2 radicales fosfonato y se caracterice por la siguiente estructura general (I),

$$\text{(I)} \qquad R\text{-}O\text{-}(AO)_n\text{-}CH_2CH_2\text{-}N\text{-}[CH_2\text{-}PO(OM)_2]_2$$

en la que

R, A, n y M tienen el mismo significado que se ha descrito en detalle en el texto anterior para la estructura general (I).

Es preferente que el polialquilenglicol comprenda al menos 5 unidades repetitivas, preferentemente de 10 unidades repetitivas a 500 unidades repetitivas, más preferentemente de 10 a 200 unidades repetitivas, y que contenga más del 80% en moles de unidades de etilenglicol, preferentemente más del 90% en moles de unidades de etilenglicol. Más preferentemente, el polialquilenglicol es polietilenglicol.

Es preferente que en el otro extremo de la unidad estructural de polialquilenglicol no haya ningún grupo presente que sea capaz de interactuar sustancialmente como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento. Los grupos que sustancialmente no capaces de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento se han indicado en el texto anterior.

Preferentemente, la composición acuosa aceleradora de endurecimiento contiene

i) del 0,1 al 75, preferentemente del 0,1 al 50, más preferentemente del 0,1 al 10% en peso de silicato de calcio hidratado,

ii) del 0,001 al 60, preferentemente del 0,1 al 30, más preferentemente del 0,1 al 10% en peso de dispersante según la presente invención,

iii) del 24 al 99, más preferentemente del 50 al 99, más preferentemente del 70 al 99% en peso de agua.

Típicamente, el silicato de calcio hidratado en la composición, preferentemente suspensión aceleradora de endurecimiento acuosa, es foshagita, hillebrandita, xonotlita, nekoita, clinotobermorita, 9Å-tobermorita (riversiderita), 11Å-tobermorita, 14 Å-tobermorita (plombierita), jennita, metajennita, condrodita de calcio, afwillita, α-C_2SH, dellaita, jaffeita, rosenhahnita, killalaita y/o suolunita.

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

En una realización preferente de la invención, la relación molar de calcio a silicio en el silicato de calcio hidratado en la composición, preferentemente una suspensión acuosa de acelerador de endurecimiento, es de 0,6 a 2, preferentemente de 1,1 a 1,8.

Preferentemente, la relación molar de calcio a agua en el silicato de calcio hidratado es de 0,6 a 6, preferentemente de 0,6 a 2, más preferentemente de 0,8 a 2. Dichos intervalos son similares a los encontrados, por ejemplo, en las fases de silicato de calcio hidratado, que se forman durante la hidratación de cemento. La ventaja es un buen efecto de aceleración para aglutinantes hidráulicos.

Preferentemente, la suspensión aceleradora de endurecimiento contiene un polímero potenciador de la viscosidad, seleccionado de entre el grupo de derivados de polisacárido y/o (co)polímeros con un peso M_w molecular promedio superior a 500.000 g/mol, más preferentemente superior a 1.000.000 g/mol, conteniendo los (co)polímeros unidades estructurales derivadas (preferentemente mediante polimerización por radicales libres) a partir de derivados de monómero de (met)acrilamida no iónicos y/o derivados de monómero de ácido sulfónico. Preferentemente, los potenciadores de la viscosidad se usan en una dosificación del 0,001 al 10% en peso, más preferentemente del 0,001 al 1% en peso con respecto al peso de la suspensión del acelerador de endurecimiento. El polímero potenciador de la viscosidad debería dosificarse preferentemente de manera que se obtenga una viscosidad plástica de las suspensiones de acelerador de endurecimiento superiores a 80 mPa·s. Los detalles de los polímeros potenciadores de la viscosidad se han proporcionado en el texto anterior (en la descripción del procedimiento), que se incorpora aquí.

Es particularmente ventajoso el uso de los aceleradores de endurecimiento según la presente invención en combinación con cementos que contienen un contenido relativamente alto de sulfatos solubles (del 0,1 al 5% en peso con respecto al cemento). Dichos cementos están disponibles comercialmente o la sal de sulfato soluble en agua puede ser añadido al cemento. Dicho cemento es preferentemente rico en fases de aluminato anhidro. Preferentemente, el sulfato soluble en agua se selecciona de sulfato de sodio y/o potasio. La combinación de los sulfatos solubles y los aceleradores de endurecimiento según la presente invención resulta en un efecto de aceleración de endurecimiento sinérgico del cemento.

La composición, preferentemente una suspensión de acelerador de endurecimiento, contiene preferentemente aceleradores de endurecimiento seleccionados de entre el grupo de alcanolaminas, preferentemente triisopropanolamina y/o tetrahidroxietil etilendiamina (THEED). Preferentemente, las alcanolaminas se usan en una dosificación del 0,01 al 2,5% en peso con respecto al peso del aglutinante hidráulico, preferentemente cemento. Podrían encontrarse efectos sinérgicos cuando se usan aminas, especialmente triisopropanolamina y tetrahidroxietil etilendiamina, con respecto al desarrollo temprano de resistencia de los sistemas de aglutinante hidráulico, especialmente sistemas cementosos.

La composición, preferentemente una suspensión aceleradora de endurecimiento acuosa, contiene preferentemente retardantes de fraguado seleccionados de entre el grupo de ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido fosfónico, ácido amino-trimetilenfosfónico, ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico), ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico), en cada caso incluyendo las sales respectivas de los ácidos, pirofosfatos, pentaboratos, metaboratos y/o azúcares (por ejemplo, glucosa, melaza). La ventaja de la adición de retardantes de fraguado es que el tiempo abierto puede ser controlado y, en particular, si es necesario, puede ser prolongado. Preferentemente, los retardantes de fraguado se usan a una dosificación del 0,01 al 0,5% en peso con respecto al peso del aglutinante hidráulico, preferentemente cemento. Las composiciones, preferentemente las suspensiones aceleradoras de endurecimiento acuosas, pueden contener también cualquier componente de formulación usado típicamente en el campo de los productos químicos para la construcción, preferentemente antiespumantes, agentes de transporte de aire, retardantes, reductores de contracción, polvos redispersables, otros aceleradores de endurecimiento, agentes anticongelantes y/o agentes de eflorescencia.

Es posible reemplazar parcialmente los dispersantes de la presente invención por otros dispersantes, que son bien conocidos como reductores de agua para aglutinantes hidráulicos, particularmente cemento. Esos dispersantes pueden seleccionarse de entre el grupo de éteres de policarboxilato (PCE), lignosulfonatos, sulfonatos de naftaleno, productos de policondensación fosfatados tal como se describe en el documento WO 2010/040611 publicado el 15/04/2010 y/o sulfonatos de melamina formaldehído.

En una realización preferente de la invención, la composición está en forma de polvo. El producto en polvo puede obtenerse a partir del producto acuoso, por ejemplo, mediante secado por pulverización o secado en un secador de lecho fluido.

La invención comprende el uso de una composición aceleradora de endurecimiento obtenible según cualquiera de los procedimientos de la presente invención o de una composición según la presente invención, preferentemente una suspensión acuosa de acelerador de endurecimiento, en mezclas de materiales de construcción que contienen cemento, yeso, anhidrita, escoria, preferentemente escoria de alto horno granulada molida, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, pizarra bituminosa calcinada, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, preferentemente en mezclas de materiales de construcción que contienen sustancialmente cemento como aglutinante hidráulico. En este contexto, el yeso comprende todos los posibles portadores de sulfato de calcio con diferentes cantidades de moléculas de agua cristalina, tal como por ejemplo también sulfato de calcio hemihidratado.

Ejemplos

Preparación de las composiciones aceleradoras de endurecimiento

Es posible preparar las composiciones de acelerador de endurecimiento según los procedimientos descritos en el documento WO2010/026155, reemplazando los éteres de policarboxilato mediante los dispersantes de la presente invención. Aquí, se usó Optima®100, que es un dispersante comercial para composiciones cementosas que puede obtenerse de la empresa Chryso. Optima®100 es una solución al 29,9% en peso de una estructura de polietilenglicol con un grupo de anclaje difosfonato.

Las soluciones 1, 2 y 3 se prepararon según los porcentajes en peso proporcionados en la tabla 1.

Tabla 1: preparación de los aceleradores de endurecimiento 1, 2 y 3

ID	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Procedimiento de mezclado con tasas de alimentación		Temp.	Velocidad de agitación (rpm)	Contenido sólido total (% en peso)
Acc1	51,95 g de CN51	20,83g de Metso + 21,74 g de agua	25,5 g de Optima®100 + 880 g de agua	1 en 3 a 41,56 ml/h	2 en 3 a 38,12 ml/h	20° C	400	4,88%
Acc2	51,74 g de CN51	20,75g de Metso + 21,66 g de agua	38,11 g de Optima®100 + 867,7g de agua	1 en 3 a 41,40 ml/h	2 en 3 a 38 ml/h	20° C	400	5,25%
Acc3	51,46 g de CN51	20,67g de Metso + 21,58 g de agua	5 de Optima®100 + 856g de agua	1 en 3 a 41,25 ml/h	2 en 3 a 37,8 ml/h	20° C	400	5,63%

CN 51 es una solución de nitrato de calcio al 51% en peso, Metso es polvo de pentahidrato de metasilicato de sodio a partir de PQ Corporation. Se usó Optima®100 como una solución al 29,9 en peso del dispersante.

Las soluciones 1, 2 y 3 se preparan antes de comenzar la reacción disolviendo las sales solubles en agua y mezclando Optima®100 en agua a temperatura ambiente hasta la disolución completa. La reacción se inicia alimentando las soluciones respectivas según las indicaciones del procedimiento de mezcla en la tabla 1 a las tasas de adición proporcionadas bajo agitación mecánica. La tasa o las tasas de agitación y la temperatura se controlan durante toda la síntesis. Después de la adición de los reactivos, la suspensión se mezcla adicionalmente durante 30 minutos y posteriormente se recoge y almacena. El contenido sólido de la suspensión se mide secando 3 g +/- 0,1 g de la suspensión en un crisol en porcelana durante 24 horas en un horno a 60°C. El contenido sólido se proporciona en la tabla 1.

Mediciones calorimétricas

La influencia de los aceleradores de endurecimiento se ensayó en el cemento Bernburg 42.5 R mediante la medición del calor liberado en mediciones calorimétricas de flujo de calor. La suspensión de acelerador se mezcló con el agua para procesamiento por lotes y la suspensión resultante se mezcló con 25 g del cemento. La relación de agua a cemento (p/c) se ajustó a 0,5.

La dosificación de los aceleradores a ensayar se expresa como porcentaje en peso del contenido sólido con respecto al peso del cemento. La dosificación en % en peso del contenido sólido fue del 1,0% en peso para Acc1, del 1,10% en peso para Acc 2 y del 1,14% en peso para Acc 3. Para cada ensayo, la dosificación en "activos" es de aproximadamente el 0,35% en peso con respecto al cemento. Los "activos" significan aquí el contenido sólido de las muestras menos la porción del dispersante Optima®100, en otras palabras, la parte inorgánica del contenido de sólidos.

Figura 1: Mediciones calorimétricas

La adición del acelerador de endurecimiento descrito en la invención acelera el período de aceleración, que se define en H. F. W. Taylor (1997): Cement Chemistry, 2ª edición, p. 212ff. El ejemplo de comparación sin acelerador muestra el menor desarrollo de calor de las muestras sin acelerador. Los aceleradores Acc1, Acc2 y Acc3 de la presente invención son superiores al ejemplo de comparación. Las muestras de aceleradores de endurecimiento preparadas en ausencia del dispersante Optima®100 resultaron básicamente en ningún efecto de aceleración en las mediciones calorimétricas y también en mediciones de resistencia temprana tal como muestran los resultados comparativos respectivos en el documento WO2010/026155.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una composición aceleradora de endurecimiento en ausencia de cemento, mediante la reacción de un compuesto de calcio soluble en agua con un compuesto de silicato soluble en agua, en el que el compuesto de calcio soluble en agua no es un silicato de calcio, 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 dispersante soluble en agua que comprende al menos una unidad estructural de polialquilenglicol con un grupo funcional en un extremo del polialquilenglicol, siendo capaz dicho grupo funcional de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento, en el que el grupo funcional comprende radicales aniónicos, radicales silano y/o radicales polihidroxi, y el dispersante soluble en agua no contiene estructuras poliméricas distintas de la unidad estructural de polialquilenglicol.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los componentes se usan en las siguientes proporciones:

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

ii) del 0,01 al 75, preferentemente del 0,01 al 55, más preferentemente del 0,01 al 10% en peso de compuesto de silicato soluble en agua,

iii) del 0,001 al 60, preferentemente del 0,1 al 30, más preferentemente del 0,1 al 10% en peso de dispersante soluble en agua,

iv) del 24 al 99, preferentemente del 50 al 99, más preferentemente del 70 al 99% en peso de agua.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **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, estearato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de calcio hemihidratado, sulfato de calcio dihidratado, sulfuro de calcio, tartrato de calcio y/o aluminato de calcio.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el compuesto de silicato soluble en agua está presente como silicato de sodio, silicato de potasio, silicato de sodio, silicato de aluminio, ácido silícico, metasilicato de sodio y/o metasilicato de potasio.

5. Procedimiento de preparación de una composición aceleradora de endurecimiento en ausencia de cemento, haciendo reaccionar un compuesto de calcio, en el que el compuesto de calcio no es un silicato de calcio, preferentemente una sal de calcio, más preferentemente una sal de calcio soluble en agua con un componente que contiene dióxido de silicio en condiciones alcalinas, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo en presencia de una solución acuosa de un dispersante soluble en agua que comprende al menos una unidad estructural de polialquilenglicol con un grupo funcional en un extremo del polialquilenglicol, siendo capaz dicho grupo funcional de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento, en el que el grupo funcional comprende radicales aniónicos, radicales silano y/o radicales polihidroxi, y el dispersante soluble en agua no contiene estructuras poliméricas distintas de la unidad estructural de polialquilenglicol.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la relación molar de calcio del compuesto de calcio al silicio del componente que contiene dióxido de silicio es de 0,6 a 2, preferentemente de 1,1 a 1,8.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el grupo funcional que es capaz de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento comprende radicales carboxilato, radicales fosfato, radicales fosfonato, radicales silano, siendo capaces los radicales silano de reaccionar con agua a un compuesto de silanol en condiciones alcalinas y/o en al menos 3 radicales hidroxi, preferentemente derivados a partir de un compuesto de azúcar.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el grupo funcional que es capaz de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento comprende al menos 5 radicales hidroxi, al menos 3 radicales carboxilato, al menos 2 radicales fosfonato o al menos 2 radicales silano, siendo capaces los radicales silano de reaccionar con agua a un compuesto de silanol en condiciones alcalinas.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el grupo funcional que es capaz de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento contiene dos radicales fosfonato y está **caracterizado por** la siguiente estructura general (I),

(I) $R\text{-}O\text{-}(AO)_n\text{-}CH_2CH_2\text{-}N\text{-}[CH_2\text{-}PO(OM)_2]_2$

en la que

A es igual o diferente y es, independientemente uno del otro, un alquileno con dos a 18 átomos de carbono, preferentemente etileno y/o propileno, más preferentemente etileno,

n es un número entero de 5 a 500, preferentemente de 10 a 200, más preferentemente de 10 a 100 y

M es H, un metal alcalino, 1/2 metal alcalino térreo y/o una amina,

R es H o un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, preferentemente un radical alquilo C1 a C15.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el polialquilenglicol comprende al menos 5 unidades repetitivas, preferentemente de 10 unidades repetitivas a 500 unidades repetitivas, más preferentemente de 10 a 200 unidades repetitivas, y contiene más del 80% en moles de unidades de etilenglicol, preferentemente más del 90% en moles de unidades de etilenglicol.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** en el otro extremo de la unidad estructural de polialquilenglicol, no hay ningún grupo presente que sea capaz de interactuar sustancialmente como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo completa o parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero potenciador de la viscosidad, seleccionado de entre el grupo de derivados de polisacárido y/o (co)polímeros con un peso M_w molecular promedio superior a 500.000 g/mol, más preferentemente superior a 1.000.000 g/mol, conteniendo los (co)polímeros unidades estructurales derivadas (preferentemente mediante polimerización por radicales libres) a partir de derivados de monómero de (met)acrilamida no iónicos y/o derivados de monómero de ácido sulfónico.

13. Composición, que está libre de cemento, preferentemente una suspensión acuosa aceleradora de endurecimiento, que contiene silicato de calcio hidratado y un dispersante soluble en agua que comprende al menos una unidad estructural de polialquilenglicol con un grupo funcional en un extremo del polialquilenglicol, siendo capaz dicho grupo funcional de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de partículas de cemento y en el que el grupo funcional comprende radicales aniónicos, radicales silano y/o radicales polihidroxi, y el dispersante soluble en agua no contiene estructuras poliméricas distintas de la unidad estructural de polialquilenglicol.

14. Composición según la reivindicación 13, preferentemente una suspensión acuosa de acelerador de endurecimiento, **caracterizada porque** el diámetro de partícula del silicato de calcio hidratado es menor de 1.000 nm, medido mediante dispersión lumínica con un dispositivo MasterSizer® 2000 de la compañía Malvern.

15. Composición, preferentemente una suspensión aceleradora de endurecimiento acuosa, según la reivindicación 13 o 14, en la que la relación molar de calcio a silicio en el silicato de calcio hidratado es de 0,6 a 2, preferentemente de 1,1 a 1,8.

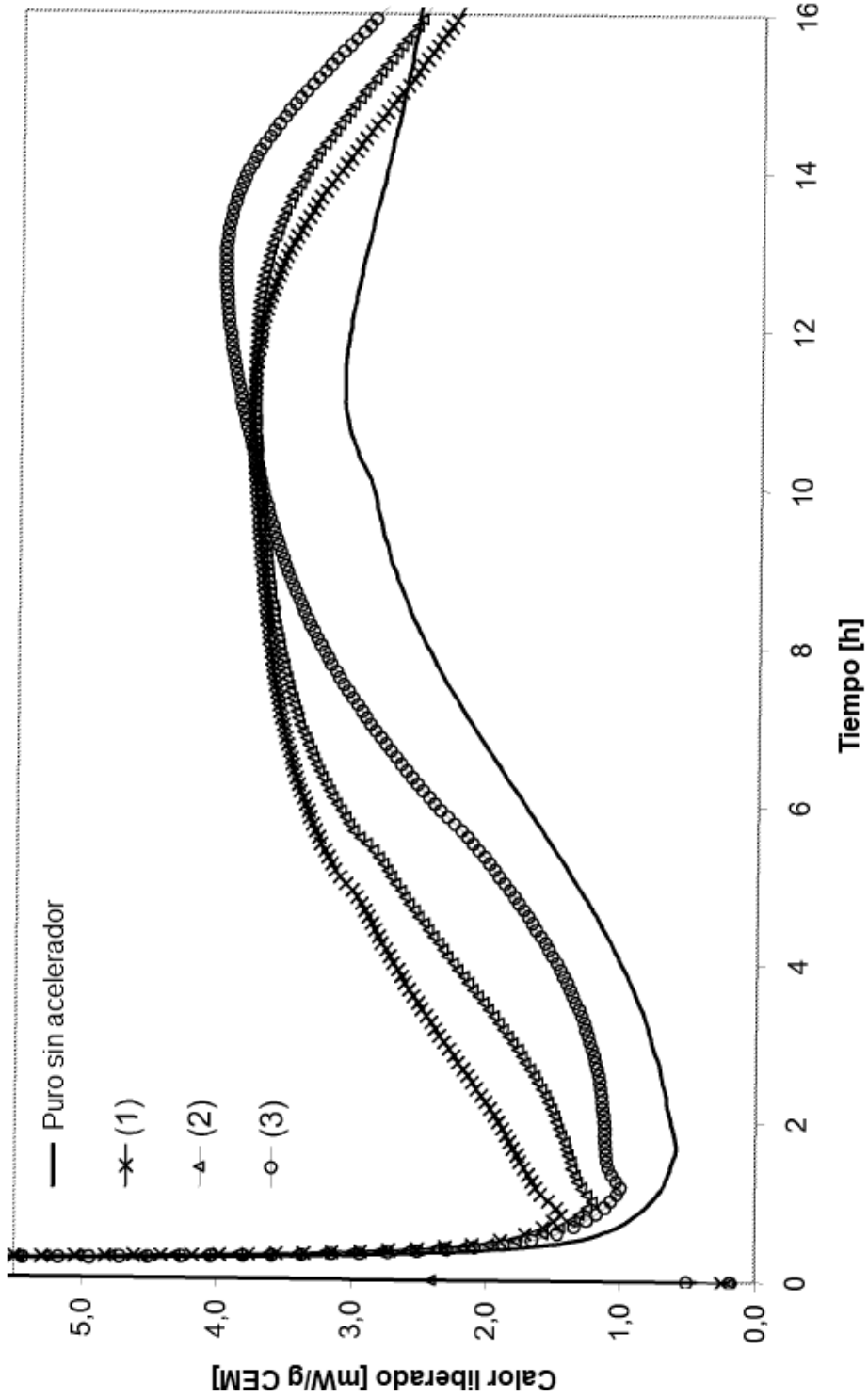
16. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, **caracterizada porque** el grupo funcional que es capaz de interactuar como un grupo de anclaje con la superficie de las partículas de cemento comprende radicales carboxilato, radicales fosfato, radicales fosfonato, radicales silano, siendo capaces los radicales silano de reaccionar con agua a un compuesto de silanol en condiciones alcalinas y/o al menos 3 radicales hidroxi, preferentemente derivados a partir de un compuesto de azúcar.

17. Composición, preferentemente una suspensión acuosa aceleradora de endurecimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, que contiene un polímero potenciador de la viscosidad, seleccionado de entre el grupo de derivados de polisacárido y/o (co)polímeros con un peso M_w molecular promedio superior a 500.000 g/mol, más preferentemente superior a 1.000.000 g/mol, conteniendo más preferentemente los (co)polímeros unidades estructurales derivadas (preferentemente mediante polimerización por radicales libres) a partir de derivados de monómero de (met)acrilamida no iónicos y/o derivados de monómero de ácido sulfónico.

18. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, que está en forma de polvo.

19. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18 en mezclas de materiales de construcción que contienen cemento, yeso, anhidrita, escoria, preferentemente escoria de alto horno granulada molida, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, pizarra bituminosa calcinada, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, preferentemente en mezclas de materiales de construcción que contienen sustancialmente cemento como aglutinante hidráulico.

Fig. 1


Puro sin acelerador
(1)
(2)
(3)
Calor liberado [mW/g CEM]
5,0
4,0
3,0
2,0
1,0
0,0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
Tiempo [h]