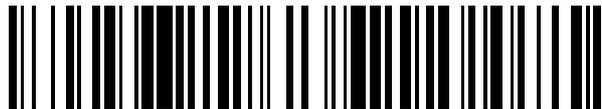


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 786**

51 Int. Cl.:

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 103/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.08.2010 PCT/EP2010/061762**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2011 WO11026720**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2010 E 10741982 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 2473462**

54 Título: **Composición aceleradora de endurecimiento que contiene policondensados fosfatados**

30 Prioridad:

02.09.2009 EP 09169294

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

04.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 764 786 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 policondensados fosfatados

La presente invención se refiere al uso de una composición aceleradora de endurecimiento.

5 Se sabe que los aditivos en la forma de dispersantes a menudo se adicionan a suspensiones acuosas de sustancias pulverulentas inorgánicas u orgánicas, como arcillas, polvos de silicato, tizas, negros de carbono, rocas en polvo y aglutinantes hidráulicos, para mejorar su facilidad de manejo, es decir, capacidad de amasado, capacidad de esparcimiento, pulverización, bombeabilidad o fluidez. Tales aditivos son capaces de romper aglomerados sólidos, dispersar las partículas formadas y, de esta manera, mejorar la fluidez. Este efecto también se utiliza de manera específica, en particular en la preparación de mezclas de materiales de construcción que contienen aglutinantes
10 hidráulicos, como cemento, cal, yeso, sulfato de calcio hemihidratado (basanita), sulfato de calcio anhidro (anhidrita) o aglutinantes hidráulicos latentes, como cenizas volantes, escorias de alto horno o puzolanas.

Para convertir estas mezclas de materiales de construcción basadas en dichos aglutinantes en una forma lista para usar, factible, por regla general se requiere sustancialmente más agua de mezcla de la que sería necesaria para el posterior proceso de hidratación y endurecimiento. La proporción de cavidades que se forman en el cuerpo de
15 concreto por el exceso de agua que posteriormente se evapora conduce a resistencias mecánicas y durabilidad significativamente más pobres.

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

Además, los aditivos para mezclas de materiales de construcción que comprenden aglutinantes hidráulicos típicamente también contienen aceleradores del endurecimiento que acortan el tiempo del aglutinante hidráulico. De acuerdo con el documento WO 02/070425, el silicato de calcio hidratado en particular presente en forma dispersa (finamente o particularmente finamente disperso), puede usarse como un 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 del endurecimiento que tienen poco efecto.
25

Los policondensados fosfatados se conocen en la técnica anterior (US 20080108732 A1) por ser eficaces como superplastificantes en composiciones cementosas. El documento US 20080108732 A1 describe los policondensados basados en un compuesto aromático o heteroaromático (A) que tiene de 5 a 10 átomos de C o heteroátomos, que tiene al menos un radical oxietileno u oxipropileno, y un aldehído (C) seleccionado del grupo que consiste en formaldehído, ácido glioxílico y benzaldehído o mezclas de los mismos, que dan como resultado un efecto plastificante mejorado de las suspensiones de aglutinante inorgánico en comparación con los policondensados usados convencionalmente y mantienen este efecto durante un período más largo ("retención de asentamiento"). En una realización particular, estos también pueden ser policondensados fosfatados. Sin embargo, dichos policondensados no se conocen en la literatura con respecto a fases inorgánicas como, por ejemplo, silicato de calcio hidratado.
30
35

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar una composición que actúe, en particular, como un acelerador del endurecimiento y que además funcione como un plastificante.

40 Este objeto se logra mediante el uso de una composición como un acelerador del endurecimiento para mezclas de materiales de construcción que comprenden cemento, escorias, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso calcinado, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, donde la composición se puede obtener haciendo reaccionar un compuesto de calcio soluble en agua con un compuesto de silicato soluble en agua en presencia de una solución acuosa de un policondensado, que contiene el policondensado
45

(I) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que porta una cadena lateral de poliéter y

(II) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que porta al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal.

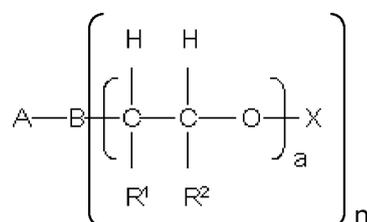
50 En principio, solo los compuestos relativamente poco solubles en agua son adecuados en cada caso como compuestos de calcio solubles en agua y compuestos de silicato solubles en agua, aunque en cada caso se prefieren los compuestos fácilmente solubles en agua (que se disuelven completamente o prácticamente completamente en agua). Sin embargo, debe asegurarse de 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). Se debe suponer que la reacción tiene lugar en solución acuosa, pero un compuesto inorgánico insoluble en agua (silicato de calcio hidratado) generalmente está presente como producto de la reacción.
55

Típicamente, el policondensado contiene (I) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que porta una cadena lateral de poliéter, preferentemente una cadena lateral de polialquilenglicol, con mayor preferencia una cadena lateral de polietilenglicol. La unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que porta una cadena lateral de poliéter, preferentemente una cadena lateral de polietilenglicol se selecciona preferentemente del grupo de aromáticos o heteroaromáticos alcoxilados, preferentemente etoxilados, funcionalizados con hidroxil (por ejemplo, los aromáticos se pueden seleccionar de fenoxietanol, fenoxipropanol, 2-alcóxifenoxietanoles, 4-alcóxifenoxietanoles, 2-alcóxifenoxietanoles, 4-alcóxifenoxietanoles) y/o aromáticos o heteroaromáticos alcoxilados, preferentemente etoxilados, funcionalizados con amino (por ejemplo, los aromáticos pueden seleccionarse de N,N-(Dihidroxietil)anilina, N,-(Hidroxietil)anilina, N,N-(Dihidroxipropil)anilina, N,-(Hidroxipropil)anilina). Más preferente son los derivados de fenol alcoxilados (por ejemplo, fenoxietanol o fenoxipropanol), los más preferentes son los derivados alcoxilados, especialmente los fenol etoxilados que presentan pesos moleculares promedio entre 300 g/mol y 10.000 g/mol (por ejemplo, monofeniléteres de polietilenglicol).

Típicamente, el policondensado contiene (II) al menos una unidad estructural fosfatada que consiste en un resto aromático o heteroaromático que porta al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico, que se selecciona preferentemente del grupo de aromáticos o heteroaromáticos funcionalizados con hidroxil alcoxilados (por ejemplo, fosfato de fenoxietanol, fosfatos de monofenil éter de polietilenglicol) y/o aromáticos o heteroaromáticos funcionalizados con amino alcoxilados (por ejemplo, N,N-(Dihidroxietil)difosfato de anilina, N, N-(Dihidroxietil)fosfato de anilina, N-(Hidroxipropil)fosfato de anilina), que contienen al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo, por esterificación con ácido fosfórico y adición opcional de bases). Más preferentes son los fenoles alcoxilados que portan al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo, fosfatos de monofenil éter de polietilenglicol con menos de 25 unidades de etilenglicol) y los más preferentes son los fenoles alcoxilados respectivos con peso molecular promedio entre 200 g/mol y 600 g/mol (por ejemplo, fosfato de fenoxietanol, fosfatos de monofeniléter de polietilenglicol con 2 a 10 unidades de etilenglicol), los fenoles alcoxilados que portan al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo por esterificación con ácido fosfórico y adición opcional de bases).

En otra realización de la invención, el proceso se caracteriza porque en el policondensado las unidades estructurales (I) y (II) están representadas por las siguientes fórmulas generales

(I)



donde

A son idénticos o diferentes y están representados por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C

donde

B son idénticos o diferentes y están representados por N, NH u O

donde

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

donde

R¹ y R², independientemente entre sí, son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo C₁ a C₁₀ de cadena ramificada o lineal, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H

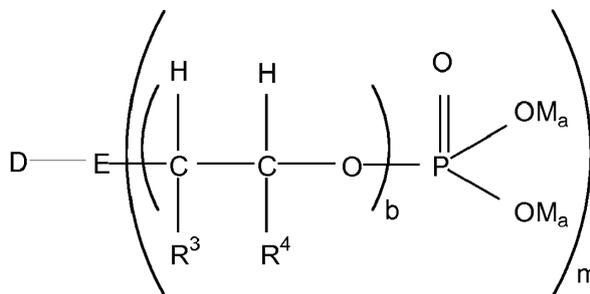
donde

a son idénticos o diferentes y están representados por un número entero de 1 a 300

donde

X son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo C₁ a C₁₀ de cadena ramificada o lineal, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H, preferentemente H,

(II)



donde

- 5 D son idénticos o diferentes y están representados por un compuesto heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C

donde

E son idénticos o diferentes y están representados por N, NH u O

donde

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

donde

R³ y R⁴, independientemente entre sí, son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo C₁ a C₁₀ de cadena ramificada o lineal, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H

donde

- 15 b son idénticos o diferentes y están representados por un número entero de 1 a 300

donde

M es independientemente entre sí un ion de metal alcalino, ion de metal alcalinotérreo, ion de amonio, ion de amonio orgánico y/o H, a es 1 o en el caso de iones de metal alcalinotérreo 1/2.

- 20 Los grupos A y D en las fórmulas generales (I) y (II) del policondensado están representados preferentemente por fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo, 4-metoxinaftilo, preferentemente fenilo, siendo posible que A y D se elijan independientemente entre sí y también en cada caso que consista en una mezcla de dichos compuestos. Los grupos B y E, independientemente entre sí, están representados preferentemente por O. Los radicales R¹, R², R³ y R⁴ pueden elegirse independientemente entre sí y están representados preferentemente por H, metilo, etilo o fenilo, particularmente preferentemente por H o metilo y especialmente preferentemente por H.

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

- 35 Con frecuencia, el policondensado fosfatado de acuerdo con la invención tiene un peso molecular promedio de 5.000 g/mol a 200.000 g/mol, preferentemente de 10.000 a 100.000 g/mol y particularmente preferentemente de 15.000 a 55.000 g/mol.

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

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

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



donde

Y, independientemente entre sí, son idénticos o diferentes y están representados por (I), (II) o constituyentes adicionales del policondensado

10 donde

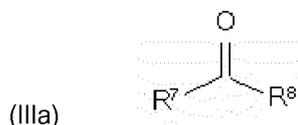
R⁵ son idénticos o diferentes y están representados por H, CH₃, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C, preferentemente H

donde

15 R⁶ son idénticos o diferentes y están representados por H, CH₃, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, preferentemente H.

Los policondensados típicamente se preparan mediante un proceso en el que

20 (I) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que porta una cadena lateral de poliéter (por ejemplo, poli(etilenglicol)monofenil éter) y (II) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que porta al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo, éster de ácido fosfórico de fenoxietanol) se hacen reaccionar con un monómero (IIIa) que tiene un grupo ceto. Preferentemente, el monómero que tiene un grupo ceto está representado por la fórmula general (IIIa),



25 donde R⁷ son idénticos o diferentes y están representados por H, CH₃, COOH y/o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C, preferentemente H,

30 donde R⁸ son idénticos o diferentes y están representados por H, CH₃, COOH y/o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C, preferentemente H. Preferentemente, el monómero que tiene un grupo ceto se selecciona del grupo de cetonas, siendo preferentemente un aldehído, con la máxima preferencia formaldehído. Los ejemplos de productos químicos de acuerdo con la estructura general (IIIa) son formaldehído, acetaldehído, acetona, ácido glioxílico y/o benzaldehído. El formaldehído es preferible.

Típicamente R⁵ y R⁶ en la unidad estructural (III), independientemente entre sí, son idénticos o diferentes y están representados por H, COOH y/o metilo. Lo más preferible es H.

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

40 Preferentemente, la policondensación se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido, siendo este catalizador preferentemente ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido para-toluenosulfónico o mezclas de los mismos. La policondensación y la fosfatación se llevan a cabo ventajosamente a una temperatura entre 20 y 150 °C y una presión entre 1 y 10 bar. En particular, un intervalo de temperatura entre 80 y 130 °C ha demostrado ser conveniente. La duración de la reacción puede ser entre 0,1 y 24 horas, en dependencia de la temperatura, la naturaleza química de los monómeros usados y el grado deseado de reticulación. La reticulación puede ocurrir preferentemente si se usan monómeros monosustituídos de la unidad estructural I y/o II porque la reacción de condensación puede ocurrir en las dos posiciones orto y la posición para. Una vez que se ha alcanzado el grado deseado de policondensación, que también se puede determinar, por ejemplo, al medir la viscosidad de la mezcla de reacción, la mezcla de reacción se enfría.

45

La mezcla de reacción puede someterse a un tratamiento térmico después del tratamiento a un pH entre 8 y 13 y una temperatura entre 60 y 130 °C después del final de la reacción de condensación y fosfatación. Como resultado del tratamiento térmico posterior, que dura ventajosamente entre 5 minutos y 5 horas, es posible reducir sustancialmente el contenido del aldehído, en particular el contenido del formaldehído, en la solución de reacción.

5 Alternativamente, la mezcla de reacción puede someterse a un tratamiento al vacío u otros procedimientos conocidos en la técnica anterior para reducir el contenido de (forma)aldehído.

Para obtener una mejor vida útil y mejores propiedades del producto, es ventajoso tratar las soluciones de reacción con compuestos básicos. Por lo tanto, debe considerarse que se prefiere hacer reaccionar la mezcla de reacción después del final de la reacción con un compuesto básico de sodio, potasio, amonio o calcio. El hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de amonio o el hidróxido de calcio ha demostrado ser particularmente conveniente aquí, ya que se considera que se prefiere neutralizar la mezcla de reacción. Sin embargo, otras sales de metales alcalinos y alcalinotérreos y sales de amina orgánica también son adecuadas como sales de los policondensados fosfatados.

10

Las sales mixtas de los policondensados fosfatados también se pueden preparar haciendo reaccionar los policondensados con al menos dos compuestos básicos.

15

El catalizador usado también se puede separar. Esto puede hacerse convenientemente a través de la sal formada durante la neutralización. Si se usa ácido sulfúrico como catalizador y la solución de reacción se trata con hidróxido de calcio, el sulfato de calcio formado se puede separar, por ejemplo, de manera simple mediante filtración.

Además, al ajustar el pH de la solución de reacción de 1,0 a 4,0, en particular 1,5 a 2,0, el policondensado fosfatado puede separarse de la solución de sal acuosa mediante separación de fases y puede aislarse. El policondensado fosfatado se puede absorber en la cantidad deseada de agua. Sin embargo, otros procedimientos conocidos por la persona experta en la técnica, tales como diálisis, ultrafiltración o el uso de un intercambiador iónico, también son adecuados para separar el catalizador.

20

Preferentemente, los policondensados de acuerdo con la presente invención cumplen los requisitos de la norma industrial EN 934-2 (Febrero de 2002).

25

En principio, el acelerador contiene un componente inorgánico y otro orgánico. El componente inorgánico puede considerarse como silicato de calcio hidratado modificado, finamente disperso, que puede contener iones extraños, como magnesio y aluminio. El silicato de calcio hidratado se prepara en presencia del policondensado de acuerdo con la presente invención (componente orgánico). Por lo general, se obtiene una suspensión que contiene el silicato de calcio hidratado en forma finamente dispersa, cuya suspensión acelera efectivamente el proceso de endurecimiento de los aglutinantes hidráulicos y puede actuar como plastificante.

30

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

a CaO, SiO₂, b Al₂O₃, c H₂O, d X, e W

35 X es un metal alcalino

W es un metal alcalinotérreo

0,1 ≤ a ≤ 2	preferentemente	0,66 ≤ a ≤ 1,8
0 ≤ b ≤ 1	preferentemente	0 ≤ b ≤ 0,1
1 ≤ c ≤ 6	preferentemente	1 ≤ c ≤ 6,0
0 ≤ d ≤ 1	preferentemente	0 ≤ d ≤ 0,4
0 ≤ e ≤ 2	preferentemente	0 ≤ e ≤ 0,1

En una realización preferente, la solución acuosa también contiene, 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 se pueden usar 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.

40

La ventaja de las sales de aluminio y las sales de magnesio es que se pueden crear defectos en el silicato de calcio hidratado mediante la introducción de iones diferentes al calcio y al silicio. Esto conduce a un efecto acelerador de endurecimiento mejorado. Preferentemente, la relación molar de aluminio y/o magnesio a calcio y silicio es pequeña. Con mayor preferencia, las relaciones molares se seleccionan de manera que en la fórmula empírica previa se cumplan los intervalos preferibles para a, b y e (0,66 ≤ a ≤ 1,8; 0 ≤ b ≤ 0,1; 0 ≤ e ≤ 0,1).

45

- 5 En una realización preferente de la invención, en una primera etapa, el compuesto de calcio soluble en agua se mezcla con la solución acuosa que contiene un policondensado de acuerdo con la presente invención, de modo 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 también puede contener el policondensado de acuerdo con la presente invención.
- 10 La solución acuosa también puede contener 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, con mayor preferencia menos del 10 % en peso y con la máxima preferencia menos del 5 % en peso. Sin embargo, los más preferibles son los sistemas acuosos sin ningún disolvente.
- 15 El intervalo de temperatura en el que se lleva a cabo el proceso no está especialmente limitado. Sin embargo, ciertos límites son impuestos por el estado físico del sistema. Es preferible trabajar en el intervalo de 0 a 100 °C, con mayor preferencia de 5 a 80 °C y aún más preferible de 15 a 35 °C. Se pueden alcanzar altas temperaturas, especialmente cuando se aplica un proceso de molienda. Es preferible no superar los 80 °C.
- Además, el proceso 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 preferible que el valor del pH sea superior a 8 al final de la síntesis, preferentemente en un intervalo entre 8 y 13,5.
- 20 En una realización preferente adicional (realización 1), la solución acuosa que contiene el policondensado tiene además el compuesto de calcio soluble en agua y el compuesto de silicato soluble en agua como componentes disueltos en él. Esto significa que la reacción del compuesto de calcio soluble en agua y el compuesto de silicato soluble en agua para precipitar el silicato de calcio hidratado se produce en presencia de una solución acuosa que contiene el policondensado de acuerdo con la presente invención.
- 25 Una realización preferente adicional (realización 2) se caracteriza porque 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 policondensado.
- 30 Para ilustrar cómo se puede llevar a cabo este aspecto de la invención, por ejemplo, se pueden preparar 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 policondensado de acuerdo con 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 factibilidad, que se pueden obtener tamaños de partícula relativamente pequeños.
- 35 En una realización preferente adicional de la invención, la realización permanente anterior 2 puede modificarse porque la solución de un compuesto de calcio soluble en agua y/o la solución de un compuesto de silicato soluble en agua contiene un policondensado. En este caso, el procedimiento se lleva a cabo en principio de la misma manera que se describió en la realización 2 anterior, pero la solución (I) y/o la solución (II) preferentemente contienen también el policondensado de acuerdo con la presente invención. En este caso, el experto en la técnica comprenderá que el policondensado de acuerdo con la presente invención se distribuye en al menos dos o tres soluciones. Es ventajoso que del 1 a 50 %, preferentemente del 10 a 25 % del total del policondensado de acuerdo con la presente invención estén contenidos en la solución de compuesto de calcio (por ejemplo, solución (I)) y/o solución de compuesto de silicato (por ejemplo, solución (II)). Este procedimiento de preparación tiene la ventaja de que el policondensado de acuerdo con la presente invención también está presente en la solución del compuesto de calcio soluble en agua y/o la solución del compuesto de silicato soluble en agua.
- 40
- 45 En una realización preferente adicional de la invención, la realización previa 2 puede modificarse porque la solución acuosa que contiene un policondensado de acuerdo con la presente invención contiene un compuesto de calcio soluble en agua o un compuesto de silicato soluble en agua.
- 50 En este caso, el procedimiento se lleva a cabo en principio de la misma manera que se describió en la realización 2 anterior, pero la solución (III) contendría un compuesto de calcio soluble en agua o un compuesto de silicato soluble en agua. En este caso, el experto en la técnica comprenderá que el compuesto de calcio soluble en agua o el compuesto de silicato soluble en agua se distribuye en al menos dos soluciones.
- 55 Preferentemente, la adición del compuesto de calcio soluble en agua y del compuesto de silicato soluble en agua a la solución acuosa que contiene un policondensado se lleva a cabo en un proceso cíclico semidiscontinuo con un primer y un segundo reactor en serie, el segundo reactor que contiene inicialmente una solución acuosa del policondensado, el primer reactor se alimenta con la solución del compuesto de silicato soluble en agua, la solución del compuesto de calcio soluble en agua y con los contenidos del segundo reactor y el flujo de salida del primer reactor se añade a el segundo reactor o caracterizado porque dicha adición se lleva a cabo en un proceso continuo en el que el compuesto de calcio soluble en agua, el compuesto de silicato soluble en agua y la solución acuosa que

contiene el policondensado se mezclan en el primer reactor y el flujo de salida resultante es alimentado a un reactor de flujo mixto o a un reactor de flujo de tapón.

5 Preferentemente, la relación de los volúmenes del primer y segundo reactor es de 1/10 a 1/20.000. Preferentemente, la velocidad de flujo de masa de los compuestos de silicato solubles en agua y calcio solubles en agua es pequeña en comparación con el flujo de masa que sale del segundo y entra en el primer reactor, preferentemente la relación es de 1/5 a 1/1.000. Típicamente, el primer reactor puede ser una unidad de mezcla estática o dinámica, preferentemente la mezcla en el primer reactor debería ser efectiva.

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

- 10 i) 0,01 a 75, preferentemente 0,01 a 51, con la máxima preferencia 0,01 a 15 % en peso de compuesto de calcio soluble en agua,
- ii) 0,01 a 75, preferentemente 0,01 a 55, con la máxima preferencia 0,01 a 10 % en peso de compuesto de silicato soluble en agua,
- iii) 0,001 a 60, preferentemente 0,1 a 30, con la máxima preferencia 0,1 a 10 % en peso del policondensado,
- iv) 24 a 99, preferentemente 50 a 99, con la máxima preferencia 70 a 99 % en peso de agua.

15 Preferentemente, la composición de acelerador de endurecimiento se dosifica a 0,01 a 10 % en peso, con la máxima preferencia a 0,1 a 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.

20 A menudo, el compuesto de calcio soluble en agua se selecciona de cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, bicarbonato de calcio, bromuro de calcio, carbonato de calcio, citrato de calcio, clorato de calcio, fluoruro de calcio, gluconato de calcio, hidróxido de calcio, hipocloruro de calcio, yodato de calcio, yoduro de calcio, lactato de calcio, nitrito de calcio, oxalato de calcio, fosfato de calcio, propionato de calcio, silicato de calcio, estearato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de calcio hemihidratado, sulfato de calcio dihidratado, sulfuro de calcio, tartrato de calcio, aluminato de calcio, silicato tricálcico y/o silicato dicálcico. Preferentemente, el compuesto de

25 calcio soluble en agua no es un silicato de calcio. Los silicatos de silicato de calcio, silicato dicálcico y/o silicato tricálcico son menos preferidos debido a su baja solubilidad (especialmente en el caso del silicato de calcio) y por razones económicas (precio) (especialmente en el caso del silicato dicálcico y el silicato tricálcico).

30 El compuesto de calcio soluble en agua se selecciona preferentemente de 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 retardador de estos aniones cuando se usan en altas concentraciones.

En una realización adicional de la invención, el compuesto de calcio se selecciona de 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.

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

El compuesto de silicato soluble en agua se selecciona preferentemente de metasilicato de sodio, metasilicato de potasio y/o vidrio soluble. La ventaja de estos compuestos de silicato es su muy buena solubilidad en agua.

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

45 Preferentemente, los iones de metales alcalinos solubles en agua (por ejemplo, litio, sodio, potasio...) se eliminan de la composición del acelerador de endurecimiento mediante intercambiadores catiónicos y/o los iones nitrato y/o cloruro solubles en agua se eliminan de la composición del acelerador de endurecimiento mediante intercambiadores aniónicos. Preferentemente, la eliminación de dichos cationes y/o aniones se lleva a cabo en una segunda etapa del proceso después de la preparación de la composición del acelerador de endurecimiento mediante el uso de intercambiadores de iones. Los intercambiadores de iones ácidos adecuados como intercambiadores catiónicos se basan, por ejemplo, en poliestirenosulfonato de sodio o ácido poli-2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (poli AMPS). Los intercambiadores de iones básicos se basan, por ejemplo, en grupos amino, como por

50 ejemplo poli (cloruro de acrilamida-N-propiltrimetilamonio) (poli APTAC).

La invención también se refiere al uso de una composición como acelerador de endurecimiento para mezclas de materiales de construcción que comprenden cemento, escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquistos bituminosos calcinados, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, donde la composición se puede obtener haciendo reaccionar un compuesto de calcio con un componente

que contiene dióxido de silicio en condiciones alcalinas y en presencia de una solución acuosa de un policondensado, el policondensado que contiene (I) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que porta un poliéter cadena lateral y (II) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que porta al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal.

- 5 Típicamente, los compuestos de calcio son sales de calcio (por ejemplo, sales de calcio de ácidos carboxílicos). La sal de calcio puede ser, por ejemplo, cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, bicarbonato de calcio, bromuro de calcio, carbonato de calcio, citrato de calcio, clorato de calcio, fluoruro de calcio, gluconato de calcio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, hipocloruro de calcio, calcio yodato, yoduro de calcio, lactato de calcio, nitrito de calcio, oxalato de calcio, fosfato de calcio, propionato de calcio, silicato de calcio, 10 estearato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de calcio hemihidratado, sulfato de calcio dihidratado, sulfuro de calcio, tartrato de calcio, aluminato de calcio, silicato tricálcico y/o silicato dicálcico. Se prefieren hidróxido de calcio y/u óxido de calcio debido a sus fuertes propiedades alcalinas. Preferentemente, el compuesto de calcio soluble en agua no es un silicato de calcio. Los silicatos de silicato de calcio, silicato dicálcico y/o silicato tricálcico son menos preferidos debido a su baja solubilidad (especialmente en el caso del silicato de calcio) y por razones económicas (precio) (especialmente en el caso del silicato dicálcico y el silicato tricálcico). Menos preferibles son también las sales de calcio solubles no tan buenas como, por ejemplo, el carbonato de calcio y también las sales de calcio con aniones retardantes (por ejemplo, citrato, gluconato, 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 preferible usar una base adecuada para ajustar el valor del pH a condiciones alcalinas (por ejemplo, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoniaco, hidróxido de magnesio o cualquier otro hidróxido alcalinotérreo). Preferible es un valor de pH superior a 8, más preferible superior a 9 y aún más preferible superior a 11. El valor de pH se mide preferentemente a 25 °C y con un contenido sólido de la suspensión de 1 % en peso.

Es posible usar cualquier material que contenga dióxido de silicio, por ejemplo, microsílíce, sílice pirogénica, sílice precipitada, escoria de alto horno y/o arena de cuarzo. Se prefieren 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 puedan reaccionar en un ambiente alcalino acuoso con el dióxido de silicio como, por ejemplo, compuestos de tetraalcoxilicio de fórmula general $\text{Si}(\text{OR})_4$. 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, especialmente preferentemente etilo.

30 En una realización preferente, el compuesto que contiene dióxido de silicio se selecciona del grupo de microsílíce, sílice pirogénica, sílice precipitada, escoria de alto horno y/o arena de cuarzo. Preferibles son microsílíce, sílice pirogénica y/o sílice precipitada, especialmente sílice precipitada y/o sílice pirogénica. Los tipos de sílice, que se enumeran anteriormente, se definen en la Enciclopedia de Ullmann de Química Industrial, Wiley-VCH, Release 2009, 7ma Edición, DOI 10.1002/14356007.a23_583.pub3.

35 Es preferible aplicar energía mecánica, preferentemente por molienda, a la mezcla de reacción para 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 también es ventajosa para alcanzar los tamaños de partícula pequeños deseados de los silicatos de calcio hidratados. La expresión "molienda" significa en esta solicitud de patente cualquier proceso en el que se ejercen altas fuerzas de cizallamiento sobre la mezcla de reacción para acelerar la reacción y obtener un tamaño de partícula adecuado. Por ejemplo, la molienda se puede realizar en un molino de bolas planetario en un modo de operación continua o discontinua. Alternativamente, un ultradispersor, preferentemente se puede usar con un número de revoluciones superior a 5.000 rpm. También es posible aplicar un denominado equipo agitador en el que pequeños cuerpos de molienda, preferentemente de menos de 1 mm de diámetro, se juntan con la mezcla de reacción en un recipiente y se agitan. El respectivo equipo agitador está disponible, por ejemplo, de la compañía Skandex.

Por lo general, el valor de pH del proceso para la preparación de un acelerador de endurecimiento es superior a 9.

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

50 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, con la máxima preferencia de 4 a 6.

En este contexto, el agua significa el agua en la mezcla de reacción, en la cual se lleva a cabo el proceso. Es preferible llevar a cabo el proceso con contenidos de agua relativamente bajos para aumentar el rendimiento del proceso. También es posible obtener productos secos relativamente convenientes de los productos húmedos porque no se tiene que eliminar tanta agua. Se prefiere especialmente una relación de 2 a 10, respectivamente de 4 a 6, porque se puede obtener una consistencia similar a la pasta de los productos, que es preferible para el proceso de molienda.

Se prefiere que el proceso de acuerdo con la presente invención se lleve a cabo en un sitio de producción de concreto (por ejemplo, una planta de cemento premezclado, concreto prefabricado o cualquier otra planta donde se

5 produzca argamasa, concreto o cualquier otro producto cementoso), caracterizado porque la composición aceleradora de endurecimiento obtenida se usa como agua de dosificación. La composición de acelerador 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 de acuerdo con las necesidades específicas de un sitio de trabajo.

10 El agua de dosificación en este contexto es el agua, que se usa en la producción de concreto o la producción de materiales cementosos similares. Típicamente, el agua de dosificación se mezcla con cemento y, por ejemplo, se agregada en una planta de concreto premezclado o planta de concreto prefabricado, en un sitio de construcción o en cualquier otro lugar donde se produce concreto u otros materiales cementosos. Por lo general, el agua de dosificación puede contener un amplio intervalo de aditivos, como por ejemplo, plastificantes, aceleradores de endurecimiento, retardadores, aditivos reductores de contracción, atrapadores de aire y/o antiespumantes. Es ventajoso producir los aceleradores de endurecimiento de acuerdo con la presente invención en el agua de dosificación destinada a la producción de concreto o materiales similares, porque no hay necesidad de transportar los aditivos respectivos.

15 Una realización preferente adicional de la invención, llevada a cabo preferentemente en un sitio de producción de concreto (por ejemplo, una planta de concreto premezclado o de concreto prefabricado) se caracteriza porque la relación en peso de la suma del compuesto de calcio soluble en agua, el compuesto de silicato soluble en agua y el policondensado de acuerdo con la presente invención al agua, preferentemente al agua de dosificación, está entre 1/1.000 y 1/10, con mayor preferencia entre 1/500 y 1/100. Una alta dilución de las suspensiones es ventajosa para la eficiencia de los aceleradores de endurecimiento.

20 Preferentemente, los polímeros de peine solubles en agua adecuados como plastificantes para aglutinantes hidráulicos, preferentemente un polímero de peine obtenible por polimerización radical de monómeros insaturados, están presentes en la solución acuosa, que contiene un policondensado, que contiene el policondensado.

25 (I) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que porta una cadena lateral de poliéter y

(II) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que porta al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal.

30 Preferentemente, la solución acuosa en la que se lleva a cabo la reacción contiene además del policondensado un segundo polímero. El segundo polímero es un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos, preferentemente un polímero de peine obtenido por polimerización radical de monómeros insaturados.

35 En el contexto de la presente invención, los polímeros de peine deben entenderse como polímeros que tienen cadenas laterales relativamente largas (que tienen un peso molecular de al menos 200 g/mol, particularmente preferible al menos 400 g/mol) en una cadena principal lineal a intervalos más o menos regulares. Las longitudes de estas cadenas laterales son con frecuencia aproximadamente iguales, pero también pueden diferir mucho entre sí (por ejemplo, cuando se incorporan macromonómeros de poliéter que tienen cadenas laterales de diferente longitud en forma de unidades polimerizadas). Tales polímeros se pueden obtener, por ejemplo, mediante una polimerización radical de monómeros ácidos y macromonómeros de poliéter. La esterificación y/o la amidación del ácido poli(met)acrílico con polialquilenglicoles funcionales monohidroxifuncionales adecuados, respectivamente monoamino funcionales, preferentemente alquil polietilenglicoles es una ruta alternativa a tales polímeros de peine. Los polímeros de peine obtenidos por esterificación y/o amidación de ácido poli(met)acrílico se describen, por ejemplo, en el documento EP 1138697B1.

40 Preferentemente el peso molecular promedio P_m según lo determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) del de soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos es de 5.000 a 200.000 g/mol, con mayor preferencia de 10.000 a 80.000 g/mol, con la máxima preferencia de 20.000 a 70.000 g/mol. Los polímeros se analizaron mediante cromatografía de exclusión por tamaño con respecto a la masa molar media y la conversión (combinación de columnas: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802,5 HQ de Shodex, Japón; Eluyente: 80 % en volumen de solución acuosa de HCO_2NH_4 (0,05 mol/l) y 20% en volumen de acetonitrilo; volumen de inyección 100 μl ; flujo 0,5 ml/min). La calibración para determinar la masa molar promedio se realizó mediante el uso de estándares lineales de poli(óxido de etileno) y polietilenglicol. Como medida de la conversión, el pico del copolímero se estandariza a una altura relativa de 1 y la altura del pico del oligómero no convertido que contiene macromonómero/oligómero que contiene PEG se usa como una medida del contenido de monómero residual.

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

50 En una realización preferente, el polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos está presente como un copolímero que se produce por polimerización por radicales libres en presencia

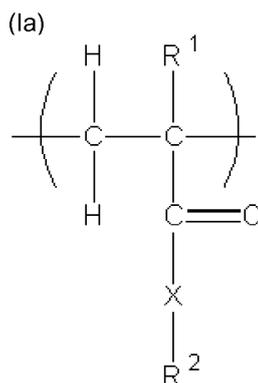
de monómero ácido, preferentemente monómero de ácido carboxílico y macromonómero de poliéter, de modo que en conjunto al menos 45 % en moles, preferentemente al menos 80 % en moles, de todas las unidades estructurales del copolímero se producen mediante la incorporación de monómero ácido, preferentemente monómero de ácido carboxílico y macromonómero de poliéter en forma de unidades polimerizadas. Debe entenderse que monómero ácido significa monómeros que son capaces de copolimerizar radicales libres, que tienen al menos un doble enlace de carbono, contienen al menos una función ácida, preferentemente una función de ácido carboxílico, y reaccionan como un ácido en un medio acuoso. Además, debe entenderse que monómero ácido significa monómeros que son capaces de copolimerización por radicales libres, tienen al menos un doble enlace de carbono, forman al menos una función ácida, preferentemente una función de ácido carboxílico, en un medio acuoso como resultado de una reacción de hidrólisis y reacción como un ácido en un medio acuoso (por ejemplo: maleico anhídrido o ésteres hidrolizables de ácido (met)acrílico).

En el contexto de la presente invención, los macromonómeros de poliéter son compuestos que son capaces de copolimerizar radicales libres, tienen al menos un doble enlace de carbono y tienen al menos dos átomos de éter y oxígeno, con la condición de que las unidades estructurales de macromonómero de poliéter estén presentes en el copolímero, tienen cadenas laterales que contienen al menos dos átomos de éter de oxígeno, preferentemente al menos 4 átomos de éter de oxígeno, con mayor preferencia al menos 8 átomos de éter de oxígeno, aún con mayor preferencia al menos 15 átomos de éter de oxígeno.

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

En una realización preferente de la invención, el polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos es un copolímero de estireno y medio éster de ácido maleico con un polialquilenglicol monofuncional. Preferentemente, dicho copolímero puede producirse mediante polimerización por radicales libres de los monómeros de estireno y anhídrido maleico (o ácido maleico) en un primer paso. En la segunda etapa, los polialquilenglicoles, preferentemente los alquil polialquilenglicoles (preferentemente los alquil polietilenglicoles, aún con mayor preferencia el metil polietilenglicol) se hacen reaccionar con el copolímero de estireno y anhídrido maleico para lograr una esterificación de los grupos ácidos. El estireno se puede reemplazar total o parcialmente por derivados de estireno, por ejemplo, derivados metil sustituidos. Los copolímeros de esta realización preferente se describen en el documento US 5,158,996.

Con frecuencia, se produce una unidad estructural en el copolímero mediante la incorporación del monómero ácido en forma de unidades polimerizadas, unidad estructural que es de acuerdo con las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id)



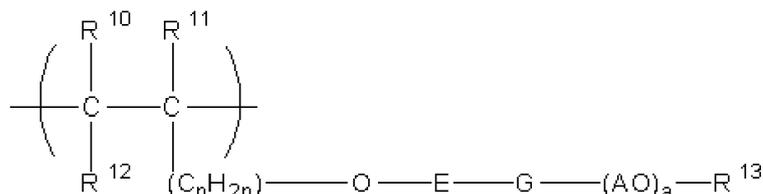
donde

R¹ son idénticos o diferentes y están representados por H y/o grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o de cadena no ramificada;

X son idénticos o diferentes y están representados por NH-(C_nH_{2n}) donde n = 1, 2, 3 o 4 y/o O-(C_nH_{2n}) donde n = 1, 2, 3 o 4 y/o por una unidad no presente;

R² son idénticos o diferentes y están representados por OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H para-sustituido, con la condición de que, si X es una unidad no presente, R² está representado por OH;

(IIa)



donde

R¹⁰, R¹¹ y R¹² en cada caso son idénticos o diferentes e, independientemente entre sí, están representados por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o de cadena no ramificada;

5 E son idénticos o diferentes y están representados por un grupo alqueno C₁ - C₆ ramificado o de cadena no ramificada, preferentemente grupo alqueno C₂ - C₆, un grupo ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, C₆H₄ orto, meta o para-sustituido y/o una unidad no presente;

G son idénticos o diferentes y están representados por O, NH y/o CO-NH, con la condición de que, si E es una unidad no presente, G también está presente como una unidad no presente;

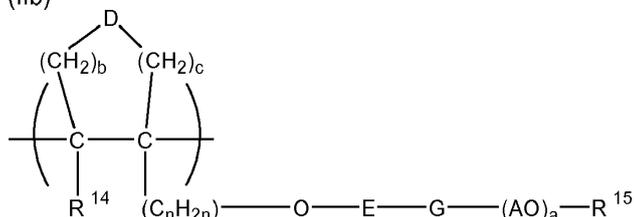
10 A son idénticos o diferentes y están representados por C_xH_{2x} donde x = 2, 3, 4 y/o 5 (preferentemente x = 2) y/o CH₂CH(C₆H₅);

n son idénticos o diferentes y están representados por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

a son idénticos o diferentes y están representados por un número entero de 2 a 350 (preferentemente de 10-200);

15 R¹³ son idénticos o diferentes y están representados por H, un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o de cadena no ramificada, CO-NH₂ y/o COCH₃;

(IIb)



donde

20 R¹⁴ son idénticos o diferentes y están representados por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o de cadena no ramificada;

E son idénticos o diferentes y están representados por un grupo alqueno C₁ - C₆ ramificado o de cadena no ramificada, preferentemente un grupo alqueno C₂ - C₆, un grupo ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, C₆H₄ orto, meta o para-sustituido y/o por una unidad no presente;

25 G son idénticos o diferentes y están representados por una unidad no presente, O, NH y/o CO-NH, con la condición de que, si E es una unidad no presente, G también está presente como una unidad no presente;

A son idénticos o diferentes y están representados por C_xH_{2x} donde x = 2, 3, 4 y/o 5 y/o CH₂CH(C₆H₅);

n son idénticos o diferentes y están representados por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5

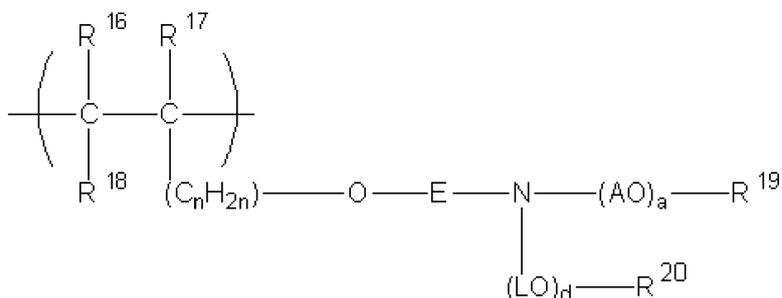
a son idénticos o diferentes y están representados por un número entero de 2 a 350;

30 D son idénticos o diferentes y están representados por una unidad no presente, NH y/o O, con la condición de que si D es una unidad no presente: b = 0, 1, 2, 3 o 4 y c = 0, 1, 2, 3 o 4, donde b + c = 3 o 4, y

con la condición de que si D es NH y/o O, b = 0, 1, 2 o 3, c = 0, 1, 2 o 3, donde b + c = 2 o 3;

R¹⁵ son idénticos o diferentes y están representados por H, o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o de cadena no ramificada, CO-NH₂ y/o COCH₃;

(IIc)



donde

R¹⁶, R¹⁷ y R¹⁸ en cada caso son idénticos o diferentes e, independientemente entre sí, están representados por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o de cadena no ramificada;

5 E son idénticos o diferentes y están representados por un grupo alquileo C₁ - C₆ ramificado o de cadena no ramificada, preferentemente un C₂-DO₆ con grupo alquileo, un grupo ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, C₆H₄ orto, meta o para-sustituido y/o por una unidad no presente; preferentemente E no es una unidad no presente;

A son idénticos o diferentes y están representados por C_xH_{2x} donde x = 2, 3, 4 y/o 5 y/o CH₂CH(C₆H₅);

n son idénticos o diferentes y están representados por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

10 L son idénticos o diferentes y están representados por C_xH_{2x} donde x = 2, 3, 4 y/o 5 y/o CH₂-CH(C₆H₅);

a son idénticos o diferentes y están representados por un número entero de 2 a 350;

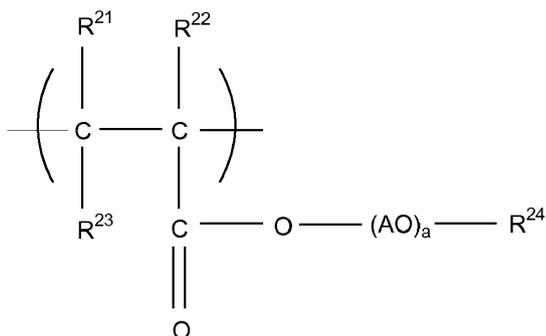
d son idénticos o diferentes y están representados por un número entero de 1 a 350;

R¹⁹ son idénticos o diferentes y están representados por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o de cadena no ramificada,

15 R²⁰ son idénticos o diferentes y están representados por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ de cadena no ramificada.

En una realización adicional de la invención, se produce una unidad estructural en el copolímero mediante la incorporación del macromonómero de poliéter en forma de unidades polimerizadas, unidad estructural que es de acuerdo con la fórmula general (II d)

(II d)



20 donde

R²¹, R²² y R²³ en cada caso son idénticos o diferentes e, independientemente entre sí, están representados por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o de cadena no ramificada;

A son idénticos o diferentes y están representados por C_xH_{2x} donde x = 2, 3, 4 y/o 5 y/o CH₂CH(C₆H₅);

a son idénticos o diferentes y están representados por un número entero de 2 a 350;

25 R²⁴ son idénticos o diferentes y están representados por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ ramificado o de cadena no ramificada, preferentemente un grupo alquilo C₁ - C₄.

El isoprenol alcoxilado y/o el hidroxibutil vinil éter alcoxilado y/o el alcohol (met)alílico alcoxilado y/o el metilpolialquilenglicol vinilado que tiene preferentemente en cada caso un número medio aritmético de 4 a 340 grupos oxialquileno se usa preferentemente como el macromonómero de poliéter. El ácido metacrílico, el ácido acrílico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, un monoéster de ácido maleico o una mezcla de una pluralidad de estos componentes se usa preferentemente como el monómero ácido.

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 del grupo de derivados de polisacáridos y/o (co)polímeros con un peso molecular promedio P_m superior a 500.000 g/mol, con mayor preferencia superior a 1.000.000 g/mol, los (co)polímeros que contienen unidades estructurales derivadas (preferentemente por polimerización por radicales libres) a partir de derivados de monómero de (met)acrilamida no iónicos y/o derivados del monómero de ácido sulfónico. Es posible que el polímero potenciador de la viscosidad se añada al principio, durante el proceso o al final del proceso. Por ejemplo, se puede añadir a la solución acuosa del polímero de peine, al compuesto de calcio y/o al compuesto de silicato. El polímero potenciador de la viscosidad también se puede usar durante el proceso de preparación de una composición aceleradora de endurecimiento haciendo reaccionar un compuesto de calcio, preferentemente una sal de calcio, con la máxima preferencia 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) para evitar que las partículas se desestabilicen y mantener la mejor estabilidad. El potenciador de la viscosidad tiene una función estabilizadora, ya que puede evitarse 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, con mayor preferencia del 0,001 al 1 % en peso con respecto al peso de la suspensión del acelerador de endurecimiento. El polímero potenciador de la viscosidad se debe dosificar preferentemente de manera que se obtenga una viscosidad plástica de las suspensiones de aceleración de endurecimiento superiores a 80 mPa·s.

Como derivado polisacárido preferido se dan los éteres de celulosa, por ejemplo, alquilcelulosas como metilcelulosa, etilcelulosa, propilcelulosa y metilcelulosa, hidroxialquilcelulosas como la hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC) e hidroxietilhidroxipropilcelulosa, alquilhidroxialquilcelulosa 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 mencionados anteriormente, que pueden obtenerse en cada caso 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, también se da preferencia al uso de derivados de éter de almidón no iónicos tales como hidroxipropil almidón, hidroxietil almidón y metilhidroxipropil almidón. Se da preferencia al hidroxipropil almidón. También son preferibles los polisacáridos producidos microbianamente, como la goma de welan y/o las xantanas, y los polisacáridos de origen natural, como los alginatos, carragenanos y galactomananos. Estos pueden obtenerse a partir de productos naturales apropiados mediante procesos extractivos, por ejemplo, en el caso de alginatos y carragenanos, de algas, y en el caso de galactomananos, de semillas de algarroba.

Los (co)polímeros potenciadores de la viscosidad con un peso molecular promedio en peso P_m pueden producirse más de 500,000 g/mol, con mayor preferencia más de 1,000,000 g/mol (preferentemente por 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, del grupo de acrilamida, preferentemente acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmacrilamida, N, N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N, N-dietilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, bencilamida, bencilamida, N, N-dimetilaminopropilacrilamida, N, N-dimetilaminoetilacrilamida y/o N-terc-butilacrilamida y/o derivados de monómero de ácido sulfónico seleccionados del grupo de ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-ácido metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico y/o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico o las sales de los ácidos mencionados. Es preferible que el potenciador de la viscosidad contenga más del 50 % en moles, con mayor preferencia más del 70 % en moles de unidades estructurales derivadas de derivados monoméricos (met)acrilamida no iónicos y/o derivados monoméricos de ácido sulfónico. Otras unidades estructurales que están contenidas preferentemente en los copolímeros pueden derivarse, por ejemplo, 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.

En una realización adicional de la invención, el polímero potenciador de la viscosidad es un derivado de polisacárido seleccionado del grupo de metilcelulosa, hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC), metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) y/o (co)polímeros con un peso molecular promedio P_m superior a 500.000 g/mol, con mayor preferencia superior a 1.000.000 g/mol, los (co)polímeros que contienen unidades estructurales derivadas (preferentemente por polimerización por radicales libres) a partir de derivados de monómeros de (met)acrilamida no iónicos seleccionados del grupo de acrilamida, preferentemente acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmacrilamida, N, N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N,N-dimetilaminopropilacrilamida, N,N-dimetilaminoetilacrilamida y/o N-terc-butilacrilamida y/o derivados de monómero de ácido sulfónico seleccionados del grupo de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-

acrilamidobutanosulfónico y/o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico o las sales de los ácidos mencionados.

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

10 En una realización adicional de la invención, la reacción se lleva a cabo total o parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene aceleradores de endurecimiento seleccionados del grupo de alcanolaminas, preferentemente triisopropanolamina y/o tetrahidroxietilendiamina (THEED). Preferentemente, las alcanolaminas se usan en una dosificación de 0,01 a 2,5 % en peso con respecto al peso del aglutinante hidráulico, preferentemente cemento. Se pueden encontrar efectos sinérgicos cuando se usan aminas, especialmente triisopropanolamina y tetrahidroxietilendiamina, con respecto al desarrollo temprano de resistencia de los sistemas de aglutinantes hidráulicos, especialmente los sistemas cementosos. Preferentemente, la amina se añade al final de la reacción.

15 En otra realización, la reacción se lleva a cabo total o parcialmente en presencia de una solución acuosa que contiene retardadores de fraguado seleccionados del grupo de ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido fosfónico, ácido amino-trimetilfosfónico, ácido etilendiaminotetra (metilfosfónico), ácido dietilentriaminopenta (metilfosfónico), incluyendo en cada caso las sales respectivas de los ácidos, pirofosfatos, pentaboratos, metaboratos y/o azúcares (por ejemplo glucosa, melaza). La ventaja de la adición de retardadores de fraguado es que el tiempo abierto puede controlarse y, en particular, si es necesario, puede prolongarse. El experto en la técnica entiende el término "tiempo abierto" como el intervalo de tiempo después de preparar la mezcla de aglutinante hidráulico hasta el momento en que la fluidez ya no se considera suficiente para permitir una adecuada facilidad de manejo y la colocación de la mezcla aglutinante hidráulica. 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 concreto premezclado requiere aproximadamente 90 minutos de tiempo abierto. Preferentemente, los retardadores de fraguado se usan en una dosificación de 0,01 a 0,5 % en peso con respecto al peso del aglutinante hidráulico, preferentemente cemento. Los retardadores se pueden añadir al comienzo del proceso o en cualquier otro momento.

30 En una realización preferente, la composición de acelerador de endurecimiento obtenida de acuerdo con cualquiera de las realizaciones mencionadas anteriormente se seca, preferentemente mediante un proceso 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, aunque solo sea en pequeñas cantidades, es perjudicial para muchos aglutinantes, especialmente cemento, debido a los procesos 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 porque es posible mezclarlos en cemento y/u otros aglutinantes como yeso, hemihidrato de sulfato de calcio hemihidratado (bassanita), sulfato de calcio anhidro, escorias, preferentemente escoria granulada de alto horno molida, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolana natural, esquisto bituminoso calcinado, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio.

40 El análisis del silicato de calcio hidratado es posible por difracción de rayos X (XRD) ya que la fase de silicato de calcio hidratado del producto se caracteriza por reflejos típicos de difracción de rayos X (XRD) en el patrón de difracción. En dependencia de la fase de silicato de calcio hidratado formada, los picos varían de acuerdo con Saito, F.; Mi, G., Hanada, M.: Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding, Solid State Ionics, 1997, 101-103, páginas 37- 43. Los reflejos típicos tienen valores d de 11-14 Å, 5,0-5,6 Å, 3,0-3,1 Å y 2,76-2,83 Å de acuerdo con una mezcla de diferentes fases de silicato de calcio hidratado como tobermorita y xonotlita con un tamaño de cristalito menor a 20 nm (comparar con el ejemplo en la figura 1).

50 La Figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X (XRD) de una muestra de silicato de calcio hidratado, sintetizado a partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y microsílíce en suspensión líquida con el polímero de peine Melflux® 267L y el policondensado fosfatado P1 (comparar con la tabla 1 para la estructura de P1) moliendo en un molino de bolas planetario durante 80 minutos (Acc. M3 de la tabla 3). La curva medida (2) se compara con una curva calculada (1) a partir de la estructura de la tobermorita (ICSD: 100405) y muestra la similitud entre tobermorita y la muestra de silicato de calcio hidratado sintetizado. El cálculo se realizó mediante el refinamiento de Rietveld con el software Topas 4.2 (Bruker).

Figura 1: Comparación de patrones de difracción de tobermorita (calculado 1)) y una composición aceleradora medida de acuerdo con la presente invención (2))

55 Preferentemente, el diámetro de partícula del silicato de calcio hidratado es menor de 1.000 nm, preferentemente menor de 300 nm, con mayor preferencia menor de 200 nm, midiéndose el tamaño de partícula del silicato de calcio hidratado por ultracentrifugación analítica.

Preferentemente, la medición del diámetro de partícula se realiza a una temperatura de 25 °C a través de la ultracentrífuga analítica Beckman Model Optima XLI de Beckman Coulter GmbH. Se eligió el procedimiento analítico de ultracentrifugación porque los métodos como la dispersión de la luz no son adecuados para las partículas particularmente pequeñas de la presente invención (particularmente para diámetros por debajo de aproximadamente 100 nm).

De acuerdo con la descripción en H. Cölfen, 'Analytical Ultracentrifugation of Nanoparticles', en la Enciclopedia de nanociencia y nanotecnología, (American Scientific Publishers, 2004), páginas 67-88, la distribución del tamaño de partícula se mide mediante ultracentrifugación analítica como se describe en el siguiente capítulo. Para la medición se usa la ultracentrífuga analítica comercialmente disponible "Beckman Model Optima XLI", de Beckman Coulter GmbH, 47807 Krefeld.

Las muestras se diluyen con agua a una concentración adecuada. Esta concentración está típicamente entre 1 y 40 g/l de contenido sólido de la muestra (las muestras en la figura 2 se diluyeron a una concentración de 30 g/l). Preferentemente se elige una dilución relativamente alta. La concentración a elegir se adapta preferentemente de acuerdo con el contenido de las partículas de silicato de calcio hidratado en la muestra a analizar. El experto en la técnica puede encontrar fácilmente el intervalo adecuado y está particularmente determinado por los factores de transparencia de la muestra y la sensibilidad de medición. Típicamente, la velocidad de rotación de la ultracentrífuga se selecciona en el intervalo de 2.000 a 20.000 rotaciones por minuto (en los ejemplos de la figura 2, la velocidad de rotación fue de 10.000 rotaciones por minuto). La velocidad de rotación se puede elegir de acuerdo con las necesidades de la muestra específica, se elegirá una velocidad más alta de la ultracentrífuga cuando estén involucradas partículas relativamente pequeñas y viceversa. La velocidad de sedimentación s de las partículas de silicato de calcio hidratado se mide con una interferencia óptica a 25 °C y se extrae de los datos de interferencia mediante un software de evaluación adecuado, por ejemplo, Sedfit (<http://www.analyticalultracentrifugation.com/default.htm>).

De acuerdo con la ecuación de Stokes-Einstein

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

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

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

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

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

Las condiciones de la medición fueron las siguientes: 30 g/l de contenido sólido de Acc.1, que equivale a un contenido sólido activo de aproximadamente 10 g/l), velocidad de rotación de la ultracentrífuga de 10.000 rpm, temperatura de la medición de 25 °C, se estimó que la densidad del silicato de calcio hidratado era 2,1 g/cm³ y la densidad del medio se estimó en 1 g/cm³ (para un sistema acuoso diluido). La viscosidad dinámica de la solución diluida fue de 8,9 · 10⁻⁴ Pa s a 25 °C, correspondiente a un sistema acuoso diluido.

La figura 2 muestra la distribución del tamaño (señal ponderada en masa (g(D)) de las partículas de silicato de calcio hidratado en función del diámetro de las partículas (bajo el supuesto de que las partículas son esféricas). Mediante la síntesis de acuerdo con la presente invención (partículas de silicato de calcio hidratado sintetizadas en presencia de un policondensado (aquí el Acc. 1 de la tabla 2)) es posible alcanzar un tamaño de partícula inferior a 1.000 nm, preferentemente inferior a 300 nm y 200 nm. No se encontraron partículas con un diámetro mayor que aproximadamente 130 nm en la medición. La integral en la región de 0 a 150 nm es igual al 100 %. A modo de comparación, las partículas de silicato de calcio hidratado de última generación (Acc. 20 en la tabla 2) no muestran partículas detectables en esta región. Las partículas detectadas fueron mayores de 1.000 nm.

Ejemplos

Preparación de policondensados fosfatados (procedimiento general)

Un reactor, equipado con calentamiento y agitación, se carga con un compuesto de acuerdo con la unidad estructural (I), por ejemplo, polietilenglicol monofeniléter (en lo sucesivo denominado PEG-F), un compuesto de acuerdo con la unidad estructural (II), por ejemplo polietilenglicol monofeniléter éter fosfato o fenoxietanol fosfato (en

lo siguiente llamado "fosfato") y un compuesto de cetona (IIIa), por ejemplo, formaldehído (se puede usar paraformaldehído, así como formaldehído o trioxano acuoso). La mezcla de reacción se calienta a temperaturas típicamente entre 90 °C y 120 °C y la policondensación se inicia mediante la adición del catalizador ácido (típicamente ácido sulfúrico o ácido metanosulfónico). Típicamente, la mezcla de reacción se agita durante 1 a 6 horas hasta que se alcanza el intervalo de peso molecular deseado. El policondensado se diluye con agua y se neutraliza para obtener una solución con 25 - 80 % en peso de contenido sólido.

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

Tabla 1: Composición polimérica de policondensados fosfatados.

Ejemplo	PhPEG Mn [g/mol][g]	Tipo de "Fosfato" [g]	Fuente de CH ₂ O [g]	Tipo de Ácido [g]	Temperatura de reacción [°C]	Tiempo de Reacción [min]	Contenido Sólido [%]	Mol. Peso P _m [g/mol]
P1	5.000 800	B 140	PF 58	S 32	110	300	47,2	34.200
P2	3.500 175	B 36,8	PF 6,3	M 14	100	360	43,4	27.680

Preparación de Composiciones Aceleradoras (reacción del compuesto de calcio y el compuesto de silicato)

La Tabla 2 muestra los detalles de diferentes recetas y condiciones de síntesis usadas para cada composición aceleradora. Para preparar las composiciones aceleradoras es posible trabajar con dos soluciones. En este caso, los reactivos respectivos (la solución 1 contiene el compuesto de silicato y la solución 2 contiene el compuesto de calcio y al menos una de las soluciones 1 o 2 contiene el policondensado y, opcionalmente, los polímeros de peine) se mezclan. Alternativamente, se puede usar una tercera solución (la solución 3 contiene polímeros, especialmente un policondensado de acuerdo con la presente invención, opcionalmente también en combinación con un polímero de peine). También es posible que los polímeros se distribuyan a las soluciones 1, 2 y 3 de acuerdo con los porcentajes en peso dados en la tabla 2. Estas soluciones se preparan antes de comenzar la reacción disolviendo las sales solubles en agua y mezclando los polímeros en agua a temperatura ambiente hasta la disolución completa. La reacción se inicia alimentando las soluciones respectivas de acuerdo con las indicaciones del procedimiento de mezcla en la tabla 2 a una cierta velocidad de adición bajo agitación mecánica. La(s) velocidad(es) 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 luego se recoge y almacena. Las cantidades se ajustan para lograr alrededor de 1 kg de suspensión al final de la síntesis.

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

El contenido sólido activo se calcula con el siguiente procedimiento. Consideramos que el contenido activo es el peso sólido total (dado por el contenido sólido medido) menos la parte orgánica, menos los iones de sodio y menos los iones de nitrato. La parte orgánica, los iones de sodio y nitrato simplemente se deducen de las síntesis.

El polímero tipo peine Glenium® ACE30 es un éter de policarboxilato comercializado (que se puede obtener de BASF Italia SpA) basado en los monómeros ácido maleico, ácido acrílico, viniloxibutil-polietilenglicol - 5800 (P_m = 40.000 g/mol (medido por G.P.C); el contenido sólido de la muestra es del 45 % en peso). En las tablas, las cantidades de policondensados fosfatados y plastificantes de tipo peine siempre se expresan en g de solución total.

DF93 es un antiespumante comercial (que se puede obtener de BASF Construction Polymers GmbH). Las cantidades de DF93 usadas durante las síntesis se expresan en peso de sólido seco. Con respecto a la composición aceleradora 31, se añaden muy lentamente 2 g de VM1 en polvo después de la adición de nitrato de calcio y silicato de sodio. El modificador de viscosidad VM1 es un copolímero (P_m = 500.000 g/mol) hecho de 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico y N,N-dimetilacrilamida con una relación molar de 1. Después de la adición de VM1, la suspensión se agitó 12 horas.

Síntesis de ejemplos de comparación

Las composiciones aceleradoras 19, 20 y 21 se sintetizan aquí como ejemplos de comparación y no contienen ningún policondensado, polímero de peine u otros aditivos orgánicos. Los precipitados obtenidos son silicatos de calcio hidratados libres de polímeros. Con respecto al acelerador 21, después de la síntesis acuosa, la suspensión se filtra a una presión de 8 bares de gas nitrógeno y con un filtro que tiene poros de 0,1 micrómetros. Luego, se

ES 2 764 786 T3

obtiene un producto húmedo y se lava con 1 litro de solución saturada de hidróxido de calcio, siempre bajo filtración. Después de la filtración, el producto se recoge y se seca más durante 24 horas a 60 °C en un horno. Después de esta etapa de secado, el polvo finalmente se tritura manualmente en un mortero con una mano de mortero. El acelerador 21 es un polvo de silicato de calcio hidratado libre de polímeros.

5

Tabla 2: Preparación de muestras de aceleradores

ID	Cantidad y tipo de polimeros usados	Composición de la Solución 1	Composición de la Solución 2	Composición de la Solución 3	Procedimiento de Mezcla con tasas de alimentación		T °C	Velocidad de agitación (rpm)	Contenido sólido total
Acc. 1	53,84 g de Glenium ACE30 + 20,63 g de EPPR2	93,72 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 263,3 g de Agua	117,3 g de Ca(NO ₃) ₂ + 108,11 g de Agua	Polimeros + 343,1 g de Agua	1 en 3 a 45 ml/hora	2 en 3 a 91,8 ml/hora	20°	300	21,50 %
Acc. 2	30,3 g de Glenium ACE30 + 10,5 g de EPPR2	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 111,6 g de Agua	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de Agua	Polimeros + 712,5g de Agua	1 en 3 a 103,8 ml/hora	2 en 3 a 51 ml/hora	20°	300	9,90 %
Acc. 3	13 g de Glenium ACE30 + 0,96 g de DF93	10,66 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 29,99 g de Agua	12,03g de Ca(NO ₃) ₂ + 11,09 g de Agua	Polimeros + 922,76 g de Agua	1 en 3 a 69,6ml/hora	2 en 3 a 31,2 ml/hora	20°	300	2,40 %
Acc. 4	30,36 g de Glenium ACE30 + 5,26 g de EPPR2	39,8 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 111,83 g de Agua	49,77 g de Ca(NO ₃) ₂ + 84,49 g de Agua	Polimeros + 678,49 g de Agua	1 en 3 a 103,8 ml/hora	2 en 3 a 81 ml/hora	20°	300	9,50 %
Acc. 5	30,36 g de Glenium ACE30 + 5,26 g de EPPR2	39,8 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 111,83 g de Agua	49,77 g de Ca(NO ₃) ₂ + 136,75g de Agua	Polimeros + 626,23 g de Agua	1 en 3 a 103,8 ml/hora	2 en 3 a 121,2 ml/hora	20°	300	9,50 %
Acc. 6	30,36 g de Glenium ACE30 + 5,26 g de EPPR2	39,80 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 164,36 g de Agua	49,77 g de Ca(NO ₃) ₂ + 66,85 g de Agua	Polimeros + 643,6 g de Agua	1 en 3 a 145,8 ml/hora	2 en 3 a 60,6 ml/hora	20°	300	9,50 %
Acc. 7	30,36 g de Glenium ACE30 + 5,26 g de EPPR2	39,80 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 286,246 g de Agua	49,77 g de Ca(NO ₃) ₂ + 66,85 g de Agua	Polimeros + 521,71 g de Agua	1 en 3 a 243 ml/hora	2 en 3 a 60,6 ml/hora	20°	300	9,50 %
Acc. 8	30,3 g de Glenium ACE30 + 10,5 g de EPPR2	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 111,6 g de Agua	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de Agua + 10 % de EPPR2	100 % de Glenium ACE30 + 90 % de EPPR2 + 712,5 g de Agua	1 en 3 a 103,8 ml/hora	2 en 3 a 51,6 ml/hora	20°	300	9,80 %
Acc. 9	30,3 g de Glenium ACE30 + 10,5 g de EPPR2	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 111,6 g de Agua + 10 % de Polimeros	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de Agua	90 % de Polimeros + 712,5 g de Agua	1 en 3 a 107,1 ml/hora	2 en 3 a 51 ml/hora	20°	300	9,40 %
Acc. 10	30,3 g de Glenium ACE30 + 10,5 g de EPPR2	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 111,6 g de Agua + 50 % de Polimeros	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de Agua	50 % de Polimeros + 712,5 g de Agua	1 en 3 a 117,8 ml/hora	2 en 3 a 51 ml/hora	20°	300	9,20 %

ID	Cantidad y tipo de polímeros usados	Composición de la Solución 1	Composición de la Solución 2	Composición de la Solución 3	Procedimiento de Mezcla con tasas de alimentación	T °C	Velocidad de agitación (rpm)	Contenido sólido total
Acc. 11	30,3 g de Glenium ACE30 + 10,5 g de EPPR2	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 111,6 g de Agua	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de Agua + 10 % de los Polímeros	100 % de Glenium ACE30 + 90 % de Polímeros + 712,5 g de Agua	1 en 3 a 103,8 ml/hora 2 en 3 a 53,2 ml/hora	20°	300	9,60 %
Acc. 12	30,3 g de Glenium ACE30 + 10,5 g de EPPR2	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 111,6 g de Agua + 10 % de Glenium ACE30	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de Agua	90 % de Glenium Ace30 + 712,5 g de Agua	1 en 3 a 105,9 ml/hora 2 en 3 a 51 ml/hora	20°	300	9,60 %
Acc. 13	30,3 g de Glenium ACE30 + 10,5 g de EPPR2	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 111,6 g de Agua + 10 % de EPPR2	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de Agua	90 % de EPPR2 + 712,5 g de Agua	1 en 3 a 104,5 ml/hora 2 en 3 a 51 ml/hora	20°	300	9,40 %
Acc. 14	68,79 g de Glenium ACE30 + 27,77 g de EPPR2	106,89 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 301,05 g de Agua	133,79 g de Ca(NO ₃) ₂ + 123,30 g de Agua	Polímero + 233,16 de Agua	adición inmediata	20°	300	25,90 %
Acc. 15	15,68 g de EPPR2 + 0,96 g de DF93	10,64 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 29,98 g de Agua	11,99 g de Ca(NO ₃) ₂ + 11,05 g de Agua	Polímeros + 920,2 g de Agua	1 en 3 a 69,6 ml/hora 2 en 3 a 31,2 ml/hora	20°	300	27,90 %
Acc. 16	53,84 g de Glenium ACE30 + 20,64 g de EPPR2	93,73 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 263,32 g de Agua	117,3 g de Ca(NO ₃) ₂ + 153,25 g de Agua	Polímeros + 297,92 g de Agua	1 en 3 a 91,8 ml/hora 2 en 3 a 53,4 ml/hora	20°	300	21,50 %
Acc. 17	53,84 g de Glenium ACE30 + 20,64 g de EPPR2	93,73 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 263,32 g de Agua	117,3 g de Ca(NO ₃) ₂ + 153,25 g de Agua	Polímeros + 297,92 g de Agua	1 en 3 a 91,8 ml/hora 2 en 3 a 53,4 ml/hora	15°	300	21,60 %
Acc. 18	53,84 g de Glenium ACE30 + 20,64 g de EPPR2	93,73 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 263,32 g de Agua	117,3 g de Ca(NO ₃) ₂ + 153,25 g de Agua	Polímeros + 297,92 g de Agua	1 en 3 a 91,8 ml/hora 2 en 3 a 53,4 ml/hora	1°	300	21,50 %
Acc. 19	Sin polímero	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 111,6 g de Agua	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de Agua	732,4 g de Agua	1 en 3 a 103,8 ml/hora 2 en 3 a 51 ml/hora	20°	300	7,90 %
Acc. 20	Sin polímero	93,72 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 263,3 g de Agua	117,3 g de Ca(NO ₃) ₂ + 108,11 g de Agua	380,2 g de Agua	1 en 3 a 45 ml/hora 2 en 3 a 91,8 ml/hora	20°	300	18,90 %
Acc. 21	Sin polímero	39,71 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 111,6 g de Agua	49,65 g de Ca(NO ₃) ₂ + 45,76 g de Agua	732,4 g de Agua	1 en 3 a 103,8 ml/hora 2 en 3 a 51 ml/hora	20°	300	100 %

ID	Cantidad y tipo de polimeros usados	Composición de la Solución 1	Composición de la Solución 2	Composición de la Solución 3	Procedimiento de Mezcla con tasas de alimentación		T °C	Velocidad de agitación (rpm)	Contenido sólido total
Acc. 22	29,76 g de Glenium ACE30 + 10,25 g de EPPR2	52,01 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 135,33 g de Agua	58,6 g de CaCl ₂ + 90,38 g de Agua	Polimeros + 623,6 g de Agua	1 en 3 a 91,14 ml/hora	2 en 3 a 59,4 ml/hora	20°	200	9,25 %
Acc. 23	29,66 g de Glenium ACE30 + 12,39 g de EPPR2	63,28 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 164,63 g de Agua	71,35 g CaCl ₂ + 110,03 g Agua	Polimeros + 541,9 g de Agua	1 en 3 a 79,2ml/hora	2 en 3 a 54,6 ml/hora	20°	200	11,30 %
Acc. 24	35,89 g de Glenium ACE30 + 14,66 g de EPPR2	74,29 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 193,29 g de Agua	83,69 g de CaCl ₂ + 129,06 g de Agua	Polimeros + 469,1 g de Agua	1 en 3 a 90,6 ml/hora	2 en 3 a 67,8 ml/hora	20°	200	13,86 %
Acc. 25	37,67 g de Glenium ACE30 + 19,49 g de EPPR2	74,07 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 192,72 g de Agua	83,43 g de CaCl ₂ + 28,676 g de Agua	Polimeros + 463,86 g de Agua	1 en 3 a 90,6 ml/hora	2 en 3 a 67,8 ml/hora	20°	200	13,20 %
Acc. 26	53,84 g de Glenium ACE30 + 20,64 g de EPPR2 + 1,32 g de DF93	93,72 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 263,3 g de Agua	117,3 g de Ca(NO ₃) ₂ + 108,11 g de Agua	Polimeros + 342,4 g de Agua	1 en 3 a 45 ml/hora	2 en 3 a 91,8 ml/hora	20°	300	21,50 %
Acc. 27	53,84 g de Glenium ACE30 + 20,64 g de EPPR2 + 1,02 g de DF93	93,72 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 263,3 g de Agua	117,3 g de Ca(NO ₃) ₂ + 108,11 g de Agua	Polimeros + 342,7 g de Agua	1 en 3 a 45 ml/hora	2 en 3 a 91,8 ml/hora	20°	300	21,20 %
Acc. 28	68,79 g de Glenium ACE30 + 27,9 g de EPPR2 + 3,8 g de DF93	106,9 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 300,81 g de Agua	133,79 g de Ca(NO ₃) ₂ + 123,3 g de Agua	Polimeros + 230,74 g de Agua	1 en 3 a 105 ml/hora	2 en 3 a 52,2 ml/hora	20°	300	25,00 %
Acc. 29	68,79 g de Glenium ACE30 + 27,77 g de EPPR2	106,9 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 300,05 g de Agua	133,79 g de Ca(NO ₃) ₂ + 123,3 g de Agua	Polimeros + 233,16 g de Agua	1 en 3 a 87,6 ml/hora	2 en 3 a 43,8 ml/hora	20°	150	25,30 %
Acc. 30	68,79 g de Glenium ACE30 + 27,77 g de EPPR2	106,9 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 300,05 g de Agua	133,79 g de Ca(NO ₃) ₂ + 123,3 g de Agua	Polimeros + 233,16 g de Agua	1 en 3 a 87,6 ml/hora	2 en 3 a 43,8 ml/hora	20°	50	25,70 %
Acc. 31	68,79 g de Glenium ACE30 + 27,9 g de EPPR2 + 3,8 g de DF93	106,9 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 300,81 g de Agua	133,79 g de Ca(NO ₃) ₂ + 123,3 g de Agua	Polimeros + 230,74c de Agua	1 en 3 a 105 ml/hora	2 en 3 a 52,2 ml/hora	20°	300	24,98 %
Al final de la adición de los reactivos, se añaden 2 g de VM1 a la mezcla.									

ID	Cantidad y tipo de polímeros usados	Composición de la Solución 1	Composición de la Solución 2	Composición de la Solución 3	Procedimiento de Mezcla con tasas de alimentación	T °C	Velocidad de agitación (rpm)	Contenido sólido total
Acc. 32	13,52 g de EPPR2	10,66 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 29,95 g de Agua	12 g de Ca(NO ₃) ₂ + 11,06 g de Agua	Polímeros + 919,76 g de Agua	1 en 3 a 69,6ml/hor a 2 en 3 a 31,2 ml/hora	20°	300	2,40 %
Acc. 33	15,75 g de EPPR2	10,65 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 29,96 g de Agua	11,99 g de Ca(NO ₃) ₂ + 11,05 g de Agua	Polímero + 920,1 g de Agua	1 en 3 a 69,6ml/hor a 2 en 3 a 31,2 ml/hora	20°	300	2,40 %
Acc. 34	15,75 g de EPPR2 + 0,192 g de DF93	10,65 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 29,96 g de Agua	11,99 g de Ca(NO ₃) ₂ + 11,05 g de Agua	Polímero + 920,1 g de Agua	1 en 3 a 69,6ml/hor a 2 en 3 a 31,2 ml/hora	20°	300	2,70 %
Acc. 35	15,75 g de EPPR2 + 0,96 g de DF93	10,65 g de Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O + 29,96 g de Agua	11,99 g de Ca(NO ₃) ₂ + 11,05 g de Agua	Polímero + 920,1 g de Agua	1 en 3 a 69,6ml/hor a 2 en 3 a 31,2 ml/hora	20°	300	2,80 %

Preparación de composiciones aceleradoras (reacción del compuesto de calcio y el compuesto que contiene dióxido de silicio)

5 Se usaron $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en polvo y sílice ahumada (Sigma Aldrich) como materiales de partida para la síntesis. 14,83 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se mezcló con 153 g de CO_2 libre de agua en el que se disolvieron 5,37 g del polímero usado. 12,01 g de SiO_2 ahumado (Sigma Aldrich) se mezcló con la suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La suspensión resultante se puso en un molino de bolas planetario (Fritsch Pulverisette 4) equipado con ZrO_2 con herramientas de molienda de 250 ml de volumen. Se usaron 100 cuerpos de molienda con 10 mm de diámetro. La relación relativa de las rotaciones durante el proceso de molienda fue de -2,18. El tiempo total de molienda fue de 80 minutos, se detuvo después de cada 20 minutos para mantener la temperatura en la pasta por debajo de 70 °C. Los cuerpos de molienda se separaron después del proceso de molienda tamizando la pasta y enjuagando con CO_2 libre de agua. La suspensión resultante tiene un contenido sólido de 13,5 % en peso determinado después de calentar la suspensión durante 14 horas a 45 °C y alcanzar un peso constante.

Como polímeros se usaron:

- 15 (i) polímero de tipo peine Melflux® PCE 267L/40% ND (éter de policarboxilato comercial, $P_m = 70.000$ g/mol medido por GPC)
- (ii) policondensado, de acuerdo con el ejemplo 1 de la invención (indicado como P1)

En la tabla 3 se resumen los diferentes tipos de aceleradores sintetizados por el procedimiento descrito anteriormente. El peso de los polímeros es de acuerdo con el contenido sólido de las suspensiones de polímeros.

Tabla 3: composición de los aceleradores de endurecimiento

ID	Polímero	Peso del polímero [g]	Contenido sólido de la suspensión (%)
Acc. M1	-	-	5,5
Acc. M2	P1	5,37	11,5
Acc. M3	Melflux®267L/40% P1	0,51 4,65	26,9

20 El acelerador M1 es el acelerador de referencia que se sintetizó sin polímero de acuerdo con el proceso descrito anteriormente.

Pruebas de concreto - resistencia a la compresión

Preparación y formulación de concreto

25 De acuerdo con la DIN-EN 12390, las mezclas de concreto consisten en (dado por 1 m³):

320 kg de cemento

123 kg de arena de cuarzo 0/0,5

78 kg de arena de cuarzo 0/1

715 kg de arena 0/4

30 424 kg de grava (4/8)

612 kg de grava (8/16)

150 litros de agua

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

o

35 400 kg de cemento

78 kg de arena de cuarzo 0/0,5

97 kg de arena de cuarzo 0/1

732 kg de arena 0/4

301 kg de grava (4/8)

681 kg de grava (8/16)

148 litros de agua

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

5 y aditivos como por ejemplo plastificante y acelerador.

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

Glenium® ACE30 generalmente se añade como superplastificante al final del proceso de mezcla, la dosis se expresa como porcentaje en peso del contenido sólido con respecto al peso del cemento.

10 Las composiciones aceleradoras a probar se añaden al agua de mezcla antes de la mezcla con el cemento. La cantidad de aceleradores añadidos se da en porcentaje del peso de la suspensión (incluyendo agua) con respecto al peso del cemento y entre paréntesis en porcentaje del peso del contenido sólido activo con respecto al peso del cemento. Esta notación se adopta en todo el documento cuando se usa un acelerador en una formulación con cemento.

15 La tetrahidroetil etilendiamina (THEED) y la trisopropanolamina (TIPA) se dosifican en porcentaje de contenido sólido con respecto al peso del cemento.

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

20 Las composiciones aceleradoras se comparan con aceleradores conocidos como cloruro de calcio y nitrato de calcio. Los aceleradores de comparación también se dosifican en porcentaje de contenido sólido con respecto al peso del cemento. También se mezclan directamente en el agua de mezcla.

25 Se usaron cuatro cementos diferentes (C1 a C4) o diferentes lotes del mismo cemento. Todos los cementos son comercializados por la empresa Schwenk.

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

30 Las mezclas de referencia de concreto (consulte la Tabla 4) que no contienen ningún acelerador son las mezclas Núm. 1, 7 y 15. Las mezclas de concreto que contienen aceleradores habituales (aceleradores de última generación como cloruro de calcio, nitrato de calcio o aminas), usados aquí como ejemplos de comparación, son las mezclas Núm. 2-4, 8-10, 16-19, 24, 25, 31 y 32. De acuerdo con la presente invención son las mezclas Núm. 5, 6, 11-14, 20-23, 26-30 y 33-36.

Tabla 4: Resultados de las pruebas de concreto

C1: Karlstadt CEM I 52,5 R 18.04.2008 C2: Bernburg CEM I 42,5 R 07.07.2008 C3: Bernburg CEM I 42,5 R 17.10.2008 C4: Karlstadt CEM I 52,5 R 15.10.2008						Resistencia a la Compresión (MPa)			
Núm. de Mezcla	CEM [kg]	a/c	Plastificante	Acelerador usado	Temp. de Curado [°C]	Después de 6 horas	Después de 8 horas	Después de 10 horas	Después de 28 días
1	320 kg de C1	0,47	0,14 % de Glenium ACE30		20 °C	n.p.	1,7	4,3	77,8
2	320 kg de C1	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	1 % de Ca(NO ₃) ₂	20 °C	1,4	4,8	10,6	79,7
3	320 kg de C1	0,47	0,11 % de Glenium ACE30	2 % de Ca(NO ₃) ₂	20 °C	3,8	7,2	8,3	80,6
4	320 kg	0,47	0,11 % de	1 % de CaCl ₂	20 °C	1,4	5,1	10	79,2

ES 2 764 786 T3

C1: Karlstadt CEM I 52,5 R 18.04.2008 C2: Bernburg CEM I 42,5 R 07.07.2008 C3: Bernburg CEM I 42,5 R 17.10.2008 C4: Karlstadt CEM I 52,5 R 15.10.2008						Resistencia a la Compresión (MPa)			
Núm. de Mezcla	CEM [kg]	a/c	Plastificante	Acelerador usado	Temp. de Curado [°C]	Después de 6 horas	Después de 8 horas	Después de 10 horas	Después de 28 días
	de C1		Glenium ACE30						
5	320 kg de C1	0,47	0,12 % de Glenium ACE30	6,4% de Acc. 25 (0,35 %)	20 °C	4	9,6	17,7	78,9
6	320 kg de C1	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	4,5 % de Acc. 27 (0,35 %)	20 °C	7,3	17,5	26,8	81,7
7	320 kg de C2	0,47	0,14 % de Glenium ACE30		20 °C	1,2	3,5	7,7	
8	320 kg de C2	0,47	0,12 % de Glenium ACE30	1 % de CaCl ₂	20 °C	6,2	12,8	19,9	
9	320 kg de C2	0,47	0,12 % de Glenium ACE30	1 % de Ca(NO ₃) ₂	20 °C	2,5	5,9	12,7	
10	320 kg de C2	0,47	0,11 % de Glenium ACE30	2 % de Ca(NO ₃) ₂	20 °C	4,2	9,6	14,2	
11	320 kg de C2	0,47	0,12 % de Glenium ACE30	6,4% de Acc. 25 (0,35 %)	20 °C	4	8,3	14,7	71,8
12	320 kg de C2	0,47	0,125 % de Glenium ACE30	4,5 % de Acc. 27 (0,35 %)	20 °C	9,2	18,5	24,2	72
13	320 kg de C2	0,47	0,12 % de Glenium ACE30	0,35 % ac de Acc. 24	20 °C	5,3	10,7	17,1	73,5
14	320 kg de C2	0,47	0,12 % de Glenium ACE30	8 % de Acc. 24 (0,35 %) + 0,1 % de THEED	20 °C	5,1	13	19,9	75,9
15	320 kg de C3	0,47	0,14 % de Glenium ACE30		20 °C	~0	1,9	4,3	68,5
16	320 kg de C3	0,47	0,115 % de Glenium ACE30	1 % de Ca(NO ₃) ₂	20 °C	1,5	4	7,7	74
17	320 kg de C3	0,47	0,11 % de Glenium ACE30	2 % de Ca(NO ₃) ₂	20 °C	2,8	6,7	9,3	76
18	320 kg de C3	0,47	0,115 % de Glenium ACE30	1 % de CaCl ₂	20 °C	3,1	6,2	9,3	74,9
19	320 kg de C3	0,47	0,115 % de Glenium ACE30	2 % de CaCl ₂	20 °C	8,1	12,1	15,7	78,8
20	320 kg	0,47	0,125 % de	4,3 % de Acc. 26	20 °C	4,2	10,8	17,3	68

ES 2 764 786 T3

C1: Karlstadt CEM I 52,5 R 18.04.2008 C2: Bernburg CEM I 42,5 R 07.07.2008 C3: Bernburg CEM I 42,5 R 17.10.2008 C4: Karlstadt CEM I 52,5 R 15.10.2008						Resistencia a la Compresión (MPa)			
Núm. de Mezcla	CEM [kg]	a/c	Plastificante	Acelerador usado	Temp. de Curado [°C]	Después de 6 horas	Después de 8 horas	Después de 10 horas	Después de 28 días
	de C3		Glenium ACE30	(0,35 %)					
21	320 kg de C3	0,47	0,125 % de Glenium ACE30	4,3 % de Acc. 26 (0,35 %) + 0,1 % de THEED	20 °C	4,4	13,3	20,1	76,3
22	320 kg de C3	0,47	0,125 % de Glenium ACE30	Acc. 26 + 0,05 % de THEED	20 °C	4,3	12,6	19,3	75,7
23	320 kg de C3	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	4,3 % de Acc. 1 (0,35 %)	20 °C	2,6	6,5	12,3	65
24	320 kg de C3	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	0,05 % de THEE D	20 °C	n.p.	1,6	3,7	68,6
25	320 kg de C3	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	0,05 % de TIPA	20 °C	n.p.	1,7	4	71,4
26	320 kg de C3	0,47	0,21 % de Glenium ACE30	(0,35 %) + 0,025 % de THEED	20 °C	2,4	5,1	11	67,9
27	320 kg de C3	0,47	0,21 % de Glenium ACE30	(0,35 %) + 0,05 % de THEED	20 °C	2,2	5,3	12,3	70
28	320 kg de C3	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	4,3 % de Acc. 1 (0,35 %) + 0,025 % de TIPA	20 °C	2,7	5,9	12,4	73,9
29	320 kg de C3	0,47	0,13 % de Glenium ACE30	4,3 % de Acc. 1 (0,35 %) + 0,05 % de TIPA	20 °C	2,7	6,9	15	73,2
30	320 kg de C4	0,47	0,21 % de Glenium ACE30	4,3 % de Acc. 1 (0,35 %)	20 °C	1,8	6,6	16,6	76,1
31	320 kg de C4	0,47	0,21 % de Glenium ACE30	0,05 % de THEE D	20 °C	-0	~0	2,6	78
32	320 kg de C4	0,47	0,21 % de Glenium ACE30	0,05 % de TIPA	20 °C	-0	~0	2,9	78,6
33	320 kg de C4	0,47	0,21 % de Glenium ACE30	(0,35 %) + 0,025 % de THEED	20 °C	1,9	6,8	16,8	78,3
34	320 kg de C4	0,47	0,21 % de Glenium ACE30	(0,35 %) + 0,05 % de THEED	20 °C	2,1	7,1	18,7	78,5
35	320 kg de C4	0,47	0,21 % de Glenium ACE30	4,3 % de Acc. 1 (0,35 %) + 0,025 % de TIPA	20 °C	1,8	6,8	18,8	80,7
36	320 kg	0,47	0,21 % de	4,3 % de Acc. 1	20 °C	1,9	7,2	19	79,8

C1: Karlstadt CEM I 52,5 R 18.04.2008 C2: Bernburg CEM I 42,5 R 07.07.2008 C3: Bernburg CEM I 42,5 R 17.10.2008 C4: Karlstadt CEM I 52,5 R 15.10.2008						Resistencia a la Compresión (MPa)			
Núm. de Mezcla	CEM [kg]	a/c	Plastificante	Acelerador usado	Temp. de Curado [°C]	Después de 6 horas	Después de 8 horas	Después de 10 horas	Después de 28 días
	de C4		Glenium ACE30	(0,35 %) + 0,05 % de TIPA					

Los resultados de las pruebas de concreto en la Tabla 4 se discuten en el siguiente capítulo.

Las mezclas de concreto Núm. 1 a 6 (con cemento C1, A/C = 0,47 y curado a 20 °C)

5 Las mezclas de acuerdo con la presente invención 5 y 6 muestran una mejora significativa del desarrollo temprano de resistencia a las 6, 8 y 10 horas en comparación con la referencia (mezcla 1) y los ejemplos de comparación 2 a 4 (incluso con un contenido mucho menor de material activo en comparación con los ejemplos 2 a 4). Esto muestra la sorprendente eficiencia de los aceleradores de acuerdo con la presente invención en comparación con los aceleradores de última generación.

10 Los resultados en la tabla 4 muestran que la mejora de la resistencia a la compresión a temprana edad (6, 8 y 10 horas) también podrían lograrse para diferentes tipos de cemento (C2, C3 y C4) a la temperatura de 20 °C. Los aceleradores de acuerdo con la presente invención son, por lo tanto, robustos con respecto a las variaciones del tipo de cemento. Esta es una característica muy apreciada en la industria de concreto.

15 También se probaron varias muestras de acuerdo con la presente invención que contenían aminas (por ejemplo, TIPA y THEED). Los ejemplos 14, 21, 22, 26-29 y 33-36 muestran una mejora adicional de la resistencia temprana, que se debe a los sorprendentes efectos sinérgicos de las aminas (TIPA y THEED) con el silicato de calcio hidratado de acuerdo con la presente invención en comparación con aceleradores de acuerdo con la presente invención sin aminas. El uso de las aminas solo dio como resultado valores de resistencia a la compresión temprana relativamente pobres (comparar con los ejemplos 24, 25, 31 y 32).

Pruebas de concreto - Tipo prefabricado con y sin curado a vapor.

20 En las plantas prefabricadas, las formas de concreto se funden de acuerdo con un ciclo que se controla por el tiempo necesario para alcanzar una cierta resistencia a la compresión (los valores dependen de los requisitos de la planta). Para acelerar este ciclo, los prefabricantes curan generalmente las formas de concreto de acuerdo con un determinado ciclo de temperatura a temperaturas elevadas, especialmente durante los tiempos de invierno, cuando el proceso de endurecimiento es particularmente bajo. Una aceleración del proceso de endurecimiento puede permitir aumentar el número de ventas por día y, por lo tanto, aumentar mucho la productividad de la planta. Por otro lado, el uso de un acelerador permite a los prefabricantes limitar el uso de altas temperaturas de curado y, por lo tanto, ahorrar energía y costos.

Preparación

30 Se usaron dos diseños diferentes de mezcla de concreto relevantes para la industria de prefabricados: un tipo S5 y un tipo de concreto autocompactante (SCC).

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

400 kg de cemento Monselice CEM I 52,5

970 kg de arena 0/4

900 kg de grava (8/12)

35 2,8 kg de Glenium® ACE 30

190 litros de agua total

La relación agua a cemento es constante e igual a 0,48.

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

400 kg de cemento Monselice CEM I 52,5

910 kg de arena 0/4

800 kg de grava (8/12)

150 kg de relleno de piedra caliza

3,4 kg de Glenium® ACE 30

5 190 litros de agua total

La relación agua a cemento es constante e igual a 0,48.

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

10 Para ambos tipos de diseños de mezcla de concreto, se probaron dos curas representativas de una planta prefabricada. La primera es simplemente almacenar las formas de concreto a 20 °C durante todo el endurecimiento. La segunda (curado al vapor) sigue un ciclo de temperatura, en el que después del colado del concreto, las formas se someten a un preacondicionamiento a 20 °C, luego se calienta durante 2 horas de 20 °C a 60 °C (tasa: 20 °C /hora), luego 1 hora a 60 °C y finalmente las formas se enfrían naturalmente a 20 °C.

Resultados

15 Tabla 5: Resultados de la prueba de concreto en concretos S5:

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

20 Para ambas curas, la resistencia a la compresión alcanzada a una edad temprana (aquí hasta 7 días) siempre es mayor cuando se usa la composición de acelerador de la invención (mezclas 202 y 203) en comparación con las mezclas de referencia (200 y 201). Se puede ver aquí que la resistencia muy temprana (primeras 6 horas), que es la propiedad principal buscada por los prefabricantes, sin curado con vapor (202) pero con la adición de la composición aceleradora 1 es comparable con la mezcla de concreto solo con vapor curado (201). Significa que la composición aceleradora permite un alto ahorro de energía ya que los prefabricantes pueden fundir sin curar con vapor sin ningún inconveniente en la resistencia inicial. Además de las reducciones de costo debido al ahorro de energía, se pueden reducir las emisiones de dióxido de carbono.

25 Tabla 6: Resultados de la prueba de concreto en concretos SCC:

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

30 Las conclusiones para el segundo tipo de mezclas de concreto (Concreto Autocompactante) son las mismas que se explicaron previamente para el tipo de concreto S5. La composición aceleradora aumenta mucho la resistencia inicial con o sin curado con vapor y puede permitir una disminución o incluso una eliminación completa del curado con vapor sin ningún inconveniente en la resistencia de las formas de concreto a una edad temprana. Como el comportamiento de la composición aceleradora es muy similar en ambos tipos de cura, también aporta robustez en el proceso y es muy beneficioso en una planta prefabricada.

Pruebas de mortero: resistencia a la compresión y a la tracción

35 En el estado de la técnica se sabe que las pruebas de mortero son cualitativamente representativas del rendimiento en concretos. Por lo tanto, las pruebas de morteros se usan para comparar las eficiencias de las diferentes

composiciones aceleradoras con la mezcla de mortero de referencia (sin ningún acelerador) y los aceleradores habituales conocidos por el experto.

Preparación

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

5 Los ingredientes son los siguientes:

225 g de agua total

450 g de cemento

1.350 g de arena normal

10 La dosificación de las composiciones aceleradoras a probar se expresa como porcentaje en peso de la suspensión con respecto al peso del cemento y los porcentajes correspondientes de contenido activo se indican entre paréntesis (consulte la tabla 3).

Se usaron dos cementos diferentes:

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

15 Las pruebas de mortero se realizaron a una relación constante de agua y cemento (A/C) de 0,5. Como de costumbre, el agua contenida en el acelerador debe deducirse del agua de dosificación.

El acelerador se mezcla con el agua de dosificación.

En algunos ejemplos se usa un polvo de sulfato de sodio anhidro y se dosifica en porcentaje en peso con respecto al peso del cemento y se disuelve en el agua de dosificación hasta la disolución completa.

20 Como ejemplos de comparación (10, 11), la sílice fina (SiO₂) y el óxido de calcio (CaO) se mezclaron entre sí. La sílice es una sílice precipitada muy reactiva y muy fina Aerosil 200® de Degussa. El óxido de calcio se sintetizó recientemente antes de mezclar el mortero mediante la descarbonización de un polvo de carbonato de calcio ultra puro de la compañía VWR durante 12 horas a 1.400 °C en un horno.

25 También para el ejemplo de comparación, se probó una sílice de tamaño nano. Esta sílice de tamaño nano es el producto Cembinder C50® (conocido como C50) comercializado por la empresa Eka.

Las formas de acero se rellenan con la mezcla de mortero y luego se curan a 20 °C. Las fuerzas de compresión y flexión se miden a las 6, 10 y 24 horas.

Los resultados de las pruebas de mortero se representan en las tablas 7 y 8.

30 Las mezclas de mortero de referencia en las tablas 7 y 8, que no contienen ningún acelerador son las mezclas 1 y b-1, 46, 49-51, 58-60, 67, 70-72, 79-81, 88-90 y 94-96. Las mezclas de mortero que contienen aceleradores de última generación, usados aquí como ejemplos de comparación, son las mezclas 2 a 12 y b-3. Las mezclas de mortero que usan composiciones aceleradoras de acuerdo con la presente invención están en la tabla 7, las mezclas 13 a 39, b-2 y b4 y en la tabla 8 todas las muestras con el acelerador 24.

Tabla 7: Resultados de la prueba de mortero

ID de Mezcla	Cemento	Acelerador	Resistencia a la compresión [MPa]			Resistencia a la flexión [MPa]		
			6 horas	10 horas	24 horas	6 horas	10 horas	24 horas
1	BB425,5		0,6	3	18,1	~ 0	0,78	4,25
2	BB42,5R	0,5 % de Ca(NO ₃) ₂	1	3,5	16,9	0,22	0,97	4,13
3	BB42,5R	1 % de Ca(NO ₃) ₂	1	3,6	15,1	0,24	0,91	3,51
4	BB42,5R	2 % de Ca(NO ₃) ₂	1,2	3,3	13,3	0,36	0,89	3,18
5	BB42,5R	0,5 % de CaCl ₂	1,2	3,6	19,6	0,28	1,01	4,53
6	BB42,5R	1 % de CaCl ₂	1,9	4,3	18,9	0,46	1,39	4,17
7	BB42,5R	7,8 % de Acc.19 (0,35 %)	1	3,5	17	0,28	0,95	4,04

ES 2 764 786 T3

ID de Mezcla	Cemento	Acelerador	Resistencia a la compresión [MPa]			Resistencia a la flexión [MPa]		
			6 horas	10 horas	24 horas	6 horas	10 horas	24 horas
8	BB42,5R	3,6 % de Acc.20 (0,35 %)	0,9	3,9	18,3	0,2	1,07	4,14
9	BB42,5R	0,35 % de Acc. 21	0,9	2,9	18,4	~ 0	0,95	3,92
10	BB42,5R	1,5 % de SiO ₂ + 2,5 % de CaO	1,7	5,8	21,3	0,44	1,46	4,8
11	BB42,5R	0,5 % de SiO ₂ + 0,83 % de CaO	0,8	3,4	16	- 0	1,07	4,01
12	BB42,5R	1 % de C50	0,9	2,7	18	0,24	0,92	4,44
13	BB42,5R	2,5 % de Acc.1 (0,2 %)	1,2	4,8	17,4	0,35	1,26	4,24
14	BB42,5R	4,3 % de Acc.1 (0,35 %)	1,7	6,2	18,3	0,57	1,75	4,12
15	BB42,5R	4,4 % de Acc.2 (0,2 %)	1,4	5,1	19,6	0,43	1,46	4,39
16	BB42,5R	7,8 % de Acc.2 (0,35 %)	2	6,6	19,8	0,67	1,84	4,48
17	BB42,5R	8 % de Acc.4 (0,35 %)	1,9	6,2	19,5	0,57	1,66	4,44
18	BB42,5R	8 % de Acc.5 (0,35 %)	2	6,5	19,1	0,61	1,77	4,21
19	BB42,5R	8,1% de Acc.6 (0,35 %)	1,8	6	16,8	0,54	1,69	4,14
20	BB42,5R	8 % de Acc.7 (0,35 %)	1,8	5,8	17,9	0,51	1,75	3,94
21	BB42,5R	8 % de Acc.8 (0,35 %)	2	6	17,8	0,6	1,65	4,06
22	BB42,5R	8,8 % de Acc.9 (0,35 %)	2	6,4	17,3	0,59	1,61	3,82
23	BB42,5R	9,2 % de Acc.10 (0,35 %)	1,5	4,9	17,3	0,43	1,3	4,03
24	BB42,5R	8,3 % de Acc.11 (0,35 %)	2,1	6,2	18,1	0,62	1,72	3,8
25	BB42,5R	8,3 % de Acc.12 (0,35 %)	2	6,8	18,1	0,63	1,85	4,01
26	BB42,5R	8,8 % de Acc.13 (0,35 %)	2,1	6,6	18,6	0,62	1,98	3,94
27	BB42,5R	4,3 % de Acc.16 (0,35 %)	1,6	6	18,7	0,54	1,66	4,22
28	BB42,5R	4,3 % de Acc.17 (0,35 %)	1,8	6,1	19,3	0,56	1,6	4,15
29	BB42,5R	4,3 % de Acc.18 (0,35 %)	1,7	5,6	17,7	0,51	1,65	4,36
30	BB42,5R	4,3 % de Acc.26 (0,35 %)	2	6,4	20,6	0,6	1,69	4,78
31	BB42,5R	4,5 % de Acc.27 (0,35 %)	2	6,2	20,2	0,57	1,67	4,52
32	BB42,5R	3,7 % de Acc.28 (0,35 %)	1,8	9,5	22,8	0,54	2,47	4,46

			Resistencia a la compresión [MPa]			Resistencia a la flexión [MPa]		
ID de Mezcla	Cemento	Acelerador	6 horas	10 horas	24 horas	6 horas	10 horas	24 horas
33	BB42,5R	4,1 % de Acc.29 (0,35 %)	1,2	5,9	18,1	0,48	1,72	4,14
34	BB42,5R	3,9 % de Acc.30 (0,35 %)	1,3	5,5	18,8	0,36	1,58	4,48
35	BB42,5R	3,7 % de Acc.31 (0,3 %)	2,1	9,8	23,2	0,55	2,49	4,51
36	BB42,5R	45,5 % de Acc.32 (0,3 %)	2,5	7,7	16,3	0,71	2,098	3,69
37	BB42,5R	48,4 % de Acc.33 (0,3 %)	1,9	7,4	14,6	0,676	2,121	3,71
38	BB42,5R	33,3 % de Acc.34 (0,3 %)	2,2	10,2	21,1	0,493	2,51	4,24
39	BB42,5R	32,6 % de Acc.35 (0,3 %)	3,2	11,1	23,1	0,81	2,95	4,95
b-1	AA		2,2	7,3	18,4	0,63	1,84	3,97
b-2	AA	4,3 % de Acc.1 (0,35 %)	3	10,9	27,7	0,89	2,74	4,55
b-3	AA	1 % de Na ₂ SO ₄	1,5	8,7	21,4	0,55	2,14	3,89
b-4	AA	4,3 % de Acc.1 (0,35 %) + 1 % de Na ₂ SO ₄	7,1	17,2	30	1,92	4,12	5,16

Los resultados de las pruebas de mortero en la Tabla 7 se analizan en el siguiente capítulo.

Las mezclas de mortero Números 13 a 39 (con cemento Bernburg 42,5R)

- 5 Las mezclas de acuerdo con la presente invención 13 a 39 muestran una mejora significativa del desarrollo temprano de la resistencia (resistencia a la compresión y a la flexión) a las 6, 10 y 24 horas en comparación con la referencia (mezcla 1) y los ejemplos de comparación 2 a 6 (aceleradores de endurecimiento de la técnica anterior) Las mezclas de acuerdo con la invención (13 a 39) también son considerablemente más eficientes que los aceleradores de silicato de calcio hidratado de última generación (mezcla 7, 8 y 9). De acuerdo con otros ejemplos de comparación (mezcla 10, 11 y 12), solo la mezcla 10 ha alcanzado una resistencia relativamente comparable a la de los aceleradores de la invención, pero con un contenido sólido 10 veces más activo. De lo contrario, las mezclas 11 y 12 actúan de manera mucho menos eficiente que las composiciones aceleradoras de la invención. Esto confirma el efecto acelerador visto previamente en mezclas de concreto.

Las mezclas de mortero Número b-1 a b-4 (con cemento Aalborg White)

- 15 La mezcla de mortero b-4 (mezcla de composición aceleradora 1 y sulfato de sodio) muestra el mejor desarrollo de resistencia en comparación con la referencia de mezcla b-1 y también un fuerte efecto sinérgico en comparación con el ejemplo de comparación b-3 (solo sulfato de sodio) y la mezcla b-2 (solo la composición del acelerador 1).

Resultados de la prueba de mortero con materiales cementosos suplementarios (SCM)

- 20 Debido al ahorro de energía y a los costos, los productores de cemento y concreto reemplazan cada vez más el cemento por algunos materiales cementosos suplementarios. El inconveniente de este reemplazo es el desarrollo de resistencia muy lenta de tales mezclas de concreto y especialmente a la edad muy temprana (< 1 día) de concreto o morteros. Por lo tanto, es particularmente ventajoso acelerar el endurecimiento de estas mezclas. Los principales materiales cementosos suplementarios que tienen una reactividad latente (que puede contribuir al endurecimiento) son las cenizas volantes y las escorias de alto horno.

- 25 El procedimiento de preparación y la composición del mortero son los mismos que se describieron previamente para la prueba de mortero con cemento Portland, excepto por la sustitución parcial del cemento Portland por los materiales cementosos suplementarios (SCM señalados). Los detalles de las composiciones y el grado de reemplazo de cemento por SCM se resumen en la tabla 8. La relación agua a aglutinante (W/B) es 0,5. Por

ES 2 764 786 T3

aglutinante se entiende la cantidad de cemento más el SCMI considerado. Se probaron tres SCM diferentes, dos escorias de alto horno y una ceniza volante. Los aglutinantes y acrónimos usados son los siguientes:

C7 Karlstadt CEM I 42,5R 03.12.08

C8: Mergelstetten CEM I 42,5R 03.07.08

5

HSM 1: Escoria Schwelgern HSM 4000

HSM 2: Escoria Huckingen HSM 3000

F1: Ceniza volante STEAG

Tabla 8: Resultados de la prueba de mortero con materiales cementosos suplementarios.

ID de Mezcla	Diseño de la mezcla			Resistencia a la compresión [MPa]			Resistencia a la flexión [MPa]		
	Cemento	SCM	Acelerador	8 horas	10 horas	24 horas	8 horas	10 horas	24 horas
46	100 % de C8			0,5		14,7	0,31		3,63
47	100 % de C8		13,6 % de Acc.24 (0,6 %)	2,3		16,3	0,69		3,83
48	100 % de C8		18,2 % de Acc.24 (0,8 %)	2,7		15,7	0,92		3,64
49	80 % de C8	20 % de HSM1		~0		9,2	~0		2,41
50	60 % de C8	40 % de HSM1		~0		6,2	~0		1,82
51	30 % de C8	70 % de HSM1		-0		2,4	~0		0,75
52	80 % de C8	20 % de HSM1	13,6 de Acc.24 (0,6 %)	1,7		11,8	0,48		3,09
53	60 % de C8	40 % de HSM1	13,6 % de Acc.24 (0,6 %)	0,7		7,4	0,35		2,13
54	30 % de C8	70 % de HSM1	13,6 % de Acc.24 (0,6 %)	~0		3	~0		0,93
55	80 % de C8	20 % de HSM1	18,2 % de Acc.24 (0,8 %)	1,9		11,2	0,61		2,84
56	60 % de C8	40 % de HSM1	18,2 % de Acc.24 (0,8 %)	1,3		8,4	0,42		2,25
57	30 % de C8	70 % de HSM1	18,2 % de Acc.24 (0,8 %)	~0		3,6	0,2		1,06
58	80 % de C8	20 % de HSM2		~0		9	~0		2,33
59	60 % de C8	40 % de HSM2		~0		5,8	~0		1,51
60	30 % de C8	70 % de HSM2		-0		2,4	~0		0,63
61	80 % de C8	20 % de HSM2	13,6 % de Acc.24 (0,6 %)	1,6		11,3	0,48		2,81
62	60 % de C8	40 % de HSM2	13,6 % de Acc.24 (0,6 %)	0,6		6,8	0,32		1,82
63	30 % de C8	70 % de HSM2	13,6 % de Acc.24 (0,6 %)	~0		2,4	~0		0,75
64	80 % de C8	20 % de	18,2 % de	1,9		11,3	0,58		2,76

ES 2 764 786 T3

ID de Mezcla	Diseño de la mezcla			Resistencia a la compresión [MPa]			Resistencia a la flexión [MPa]		
	Cemento	SCM	Acelerador	8 horas	10 horas	24 horas	8 horas	10 horas	24 horas
		HSM2	Acc.24 (0,8 %)						
65	60 % de C8	40 % de HSM2	18,2 % de Acc.24 (0,8 %)	1		7,1	0,37		1,96
66	30 % de C8	70 % de HSM2	18,2 % de Acc.24 (0,8 %)	~0		3,5	~0		1,06
67	100 % de C7			0,7		15,4	0,33		3,48
68	100 % de C7		13,6 % de Acc.24 (0,6 %)	4,5		18,2	1,37		4,02
69	100 % de C7		18,2 % de Acc.24 (0,8 %)	5,6		22,6	1,64		4,76
70	80 % de C7	20 % de HSM1		~0		10	~0		2,48
71	60 % de C7	40 % de HSM1		~0		5,8	~0		1,62
72	30 % de C7	70 % de HSM1		-0		2,1	~0		0,59
73	80 % de C7	20 % de HSM1	13,6 % de Acc.24 (0,6 %)	2,8		12	0,91		3,15
74	60 % de C7	40 % de HSM1	13,6 % de Acc.24 (0,6 %)	1,5		7,8	0,5		2,05
75	30 % de C7	70 % de HSM1	13,6 % de Acc.24 (0,6 %)	~0		2,4	~0		0,7
76	80 % de C7	20 % de HSM1	18,2 % de Acc.24 (0,8 %)	3,6		14,7	1,11		3,69
77	60 % de C7	40 % de HSM1	18,2 % de Acc.24 (0,8 %)	1,9		8,4	0,64		2,3
78	30 % de C7	70 % de HSM1	18,2 % de Acc.24 (0,8 %)	~0		3,8	0,23		1,21
79	80 % de C7	20 % de HSM2		~0		13,1	~0		3,29
80	60 % de C7	40 % de HSM2		~0		7,6	~0		2,03
81	30 % de C7	70 % de HSM2		-0		2,3	~0		0,61
82	80 % de C7	20 % de HSM2	13,6 % de Acc.24 (0,6 %)	2,2		14,2	0,7		3,43
83	60 % de C7	40 % de HSM2	13,6 % de Acc.24 (0,6 %)	1,3		7,6	0,4		2,24
84	30 % de C7	70 % de HSM2	13,6 % de Acc.24 (0,6 %)	~0		2,6	~0		0,88
85	80 % de C7	20 % de HSM2	18,2 % de Acc.24 (0,8 %)	2,8		14	2,8		3,5
86	60 % de C7	40 % de HSM2	18,2 % de Acc.24 (0,8 %)	1,5		8,3	1,5		2,39
87	30 % de C7	70 % de HSM2	18,2 % de Acc.24 (0,8 %)	~0		3,1	~0		1,01

ID de Mezcla	Diseño de la mezcla			Resistencia a la compresión [MPa]			Resistencia a la flexión [MPa]		
	Cemento	SCM	Acelerador	8 horas	10 horas	24 horas	8 horas	10 horas	24 horas
88	100 % de C8				4,9	19,9			
89	80 % de C8	20 % de F1			~0	12,4			
90	50 % de C8	50 % de F1			~0	4,3			
91	100 % de C8		6,82 % de Acc.24 (0,3 %)		9,6	20,8			
92	80 % de C8	20 % de F1	6,82 % de Acc.24 (0,3 %)		2,5	11,2			
93	50 % de C8	50 % de F1	6,82 % de Acc.24 (0,3 %)		~0	5,4			
94	100 % de C7				6,8	19,9			
95	80 % de C7	20 % de F1			1,7	15,8			
96	50 % de C7	50 % de F1			~0	6,9			
97	100 % de C7		6,82 % de Acc.24 (0,3 %)		13,2	22,4			
98	80 % de C7	20 % de F1	6,82 % de Acc.24 (0,3 %)		4,9	14,2			
99	50 % de C7	50 % de F1	6,82 % de Acc.24 (0,3 %)		2,7	6,6			

Los resultados de las pruebas de mortero en la Tabla 8 se analizan en el siguiente capítulo.

5 Aquí solo se probó una composición aceleradora (Acc. 24). Para ambos cementos probados aquí, para cualquier grado de reemplazo de cemento (0 %, 20 %, 30 %, 50 %) y para todos los SCM probados aquí (escorias y cenizas volantes), el desarrollo de resistencia después de 8 y 10 horas se obtuvo cuando se adiciona la composición aceleradora 24, siempre es mejor que la mezcla correspondiente sin la composición aceleradora. Del mismo modo, el desarrollo de la fuerza después de 24 horas es comparable o mejor. Debe entenderse que solo las mezclas de mortero con el mismo factor de cemento pueden compararse entre sí. Por ejemplo, solo se pueden comparar las mezclas de mortero 49, 52 y 55. En este caso, las mezclas de mortero 55 y 52 (con composiciones aceleradoras inventivas) muestran un desarrollo de resistencia más rápido que la mezcla de mortero de referencia 49.

10 Establecer aceleradores en mezclas tipo mortero para azulejos

15 En tales mezclas, el mortero contiene una cierta cantidad de cemento con alto contenido de alúmina (CAC). Generalmente, la reactividad extremadamente alta del cemento de alúmina tan pronto como se mezcla con agua evita que los trabajadores manipulen fácilmente tales mezclas de mortero. Para resolver este problema, los usuarios agregan una baja cantidad de retardador a las mezclas para aumentar el período de facilidad de manejo. Los retardadores también tienen desventajas, como las pobres propiedades mecánicas de los morteros y, por lo tanto, se combinan con algunos aceleradores. Típicamente, el acelerador en tales mezclas de la técnica anterior es Li_2CO_3 .

Preparación de morteros para azulejos

20 Los ingredientes son los siguientes:

800 g de Cemento

1.200 g de arena normal

Los aceleradores se dosifican en porcentaje de sólidos con respecto al peso del cemento.

Los retardadores se dosifican en porcentaje con respecto al peso del cemento.

La relación agua a cemento es 0,46 o 0,5 y constante dentro de la misma serie. El agua añadida con el acelerador debe deducirse del agua de dosificación. El acelerador y el retardador se mezclan en el agua de dosificación. Se probaron tres cementos Portland diferentes en combinación con un cemento con alto contenido de alúmina. El tiempo de fraguado se midió de acuerdo con la norma DIN EN 196-3.

Resultados

La Tabla 9 resume los resultados de las pruebas de mortero para azulejos. Las mezclas de mortero de referencia (en la tabla 9) que no contienen ningún acelerador son 100, 104 y 108. Las mezclas de mortero (ejemplos de comparación) que contienen aceleradores de la técnica anterior son 101, 105, 109. Las mezclas de mortero que usan las composiciones aceleradoras inventivas reivindicadas en esta patente son 102, 103, 106, 107, 110 y 111.

Tabla 9: Resultados de la prueba de mortero en mezclas de tipo mortero para azulejo:

C 52.5R A: HeidelbergCement Milke Dyckerhoff C 52.5R B: Geseke C 42.5 R: Dyckerhoff Weiß CAC: Kerneos Secar 51							
ID de Mezcla	Mezcla de Cemento	Retardante	Acelerador	A/C	Ajuste de Inicio [min]	Ajuste Final [min]	Ajuste de Tiempo [min]
100	90 % de C 52.5R A + 10 % de CAC	0,33 % de Ácido tártrico		0,46	88	99	11
101	90 % de C 52.5R A + 10 % de CAC	0,33 % de Ácido tártrico	0,14 % de Li ₂ CO ₃	0,46	94	113	19
102	90 % de C 52.5R A + 10 % de CAC	0,33 % de Ácido tártrico	2,5 % de Acc.1 (0,2 %)	0,46	49	57	8
103	90 % de C 52.5R A + 10 % de CAC	0,33 % de Ácido tártrico	4,3 % de Acc.1 (0,35 %)	0,46	33	39	6
104	90 % de C 52.5R B + 10 % de CAC	0,33 % de Ácido tártrico		0,46	52	61	9
105	90 % de C 52.5R B + 10 % de CAC	0,33 % de Ácido tártrico	0,14 % de Li ₂ CO ₃	0,46	90	132	42
106	90 % de C 52.5R B + 10 % de CAC	0,33 % de Ácido tártrico	2,5 % de Acc.1 (0,2 %)	0,46	50	55	5
107	90 % de C 52.5R B + 10 % de CAC	0,33 % de Ácido tártrico	4,3 % de Acc.1 (0,35 %)	0,46	35	42	7
108	90 % de C 42.5R + 10 % de CAC	0,38 % de Ácido cítrico		0,5	49	55	6
109	90 % de C 42.5R + 10 % de CAC	0,38 % de Ácido cítrico	0,155 % de Li ₂ CO ₃	0,5	39	46	7
110	90 % de C 42.5R + 10 % de CAC	0,38 % de Ácido cítrico	2,5 % de Acc.1 (0,2 %)	0,5	32	39	7
111	90 % de C 42.5R + 10 % de CAC	0,38 % de Ácido cítrico	4,3 % de Acc.1 (0,35 %)	0,5	45	51	6

Las mezclas de mortero Número 100 a 103 (con cemento Milke Portland, retardado con ácido tártrico, A/C = 0,46)

Las mezclas 102 y 103 de acuerdo con la presente invención muestran una disminución del tiempo de fraguado en comparación con las mezclas de referencia (100) y también en comparación con la mezcla de mortero acelerada con el acelerador de endurecimiento de última generación (Li₂CO₃) (Mezcla de mortero 101). Observamos también que la aparición del ajuste de inicio ocurre mucho antes con la composición aceleradora inventiva Acc. 1. La composición aceleradora de la invención actúa también como un acelerador de fraguado. Esta es una gran ventaja en los morteros adhesivos para azulejos porque un fraguado rápido permite que el azulejo se adhiera a la pared también en aplicaciones verticales (aplicaciones de pared).

Las mezclas de mortero Número 104 a 107 (con cemento Portland Geseke, retardado con ácido tártrico, A/C = 0,46)

5 Se pueden sacar las mismas conclusiones que anteriormente para un cemento diferente. Se puede concluir que la composición del acelerador de la invención es robusta con respecto al tipo de cemento, que es una calidad apreciada. En detalle, la composición aceleradora de la invención (mezclas 109, 107) acelera el tiempo de fraguado y el comienzo del fraguado en comparación con la referencia (104) y en comparación con la formulación con el acelerador de endurecimiento (105) de última generación.

Las Mezclas de mortero Número 108 a 111 (con cemento Portland cemento Dyckerhoff Weiß, retardado con ácido cítrico, W / C = 0,5)

10 Aquí, los valores de los tiempos de ajuste son muy cercanos para todas las mezclas. Sin embargo, parece ventajoso usar la composición aceleradora de endurecimiento de la invención en comparación con el acelerador de última generación con respecto al costo del Li_2CO_3 .

15 El efecto acelerador establecido dado por la composición aceleradora de la invención se mantiene constante contrario a las mezclas de referencia y también a las mezclas con Li_2CO_3 . De hecho, los valores de los tiempos de ajuste aquí no dependen relativamente del tipo de cemento o del retardador elegido cuando comparamos las mezclas con la composición aceleradora de la invención (103, 107 y 111), lo que también aporta una ventaja de robustez con respecto a toda la formulación del mortero.

Morteros especiales

20 Estos son típicamente diseños de mezclas de mortero donde la formulación es compleja debido a la complejidad de todas las propiedades que se requieren. Algunos componentes necesarios para esta formulación generalmente tienen inconvenientes en el fraguado y en el desarrollo de resistencia de estas mezclas de mortero.

Preparación N° 1 (adhesivo de azulejos livianos).

Se prepara el siguiente mortero seco (polvo):

- 70 % en peso CEM I 52,5R acc. EN 197,
- 20 % de peso corporal relleno de vidrio espumado "Poraver" Poraver
- 25 4 % en peso de piedra de cal en polvo "Omyacarb 5 GU", Omya
- Copolímero acrílico de estireno al 4 % en peso "Acronal® 6029", BASF
- 1 % en peso Metilhidroxietilcelulosa, 10.000 cps "Walocel® MM 10.000 PF 40" Wolff
- 0,5 % en peso de fibra de celulosa "Arbocel® ZZC 500", Rettenmaier
- 0,5 % en peso de arcilla de bentonita "Optibent CP", Südchemie

30 El polvo se mezcla con la cantidad adecuada de agua para alcanzar una relación total de agua/polvo de 0,5 para todas las mezclas y, finalmente, un acelerador.

Resultados

35 En una preparación de adhesivo para azulejos tan liviana, sin ningún acelerador (mezcla de referencia), el ajuste se observa 23 horas después de la mezcla con agua y dura 5 horas. Al agregar un acelerador de fraguado de última generación que es formiato de calcio en un 2,85 % en peso con respecto al peso del cemento, el fraguado comienza 8 horas después de la mezcla y dura 4,5 horas. Al mezclar con 12,3 % en peso del acelerador 5 (1 % del contenido sólido activo), el ajuste comienza solo después de 4 horas y dura 4,5 horas. Al mezclar con 24,6 % en peso del acelerador 1 (2 % del contenido activo), el ajuste comienza después de 3 horas y dura 1,5 horas. La composición aceleradora de endurecimiento de la invención muestra una mejora del tiempo de fraguado en comparación con la referencia y en comparación con una mayor cantidad de formiato de calcio (basado en el contenido sólido activo), en mezclas de mortero de tipo adhesivo para azulejos de peso ligero.

Preparación N° 2 (mortero de reparación ligera)

El siguiente mortero seco se prepara y constituye el polvo:

- 45 45 % en peso CEM I 42,5R acc. a EN 197
- 35 % en peso de arena de cuarzo 0,5 - 1 mm, Euroquarz
- 8 % en peso de peso ligero de relleno "Fillite 500", Trelleborg

ES 2 764 786 T3

5 % en peso de sílice amorfa, Elkem

4 % en peso de piedra de cal en polvo "Omyacarb 10 AL", Omya

2 % en peso de copolímero acrílico de estireno "Acronal 6095", BASF

0,5 % en peso de sulfonato de melamina "Melment F 10", BASF

5 0,5 % en peso de arcilla de bentonita "Bentone LT", Rockwood

El polvo se mezcla con la cantidad adecuada de agua para alcanzar una relación total de agua a polvo de 0,2 para todas las mezclas y eventualmente un acelerador.

Resultados

10 En una preparación de mortero de reparación ligera, sin ningún acelerador (mezcla de referencia) las resistencias a la compresión son 3,4 MPa y 18,4 MPa, respectivamente 10 y 24 horas después de la mezcla con agua. Al mismo tiempo, las resistencias a la flexión son 0,9 y 3,9 MPa. El fraguado comienza después de 245 minutos y dura 70 minutos. Al añadir 15,1 % en peso de la composición del acelerador 1 (1,22 % del contenido sólido activo), las resistencias a la compresión son 5,7 MPa y 20,1 MPa, respectivamente 10 y 24 horas después de la mezcla con agua. Al mismo tiempo, las resistencias a la flexión son 1,4 y 3,8 MPa. El fraguado comienza después de 220 minutos y dura 70 minutos. En las mezclas de mortero de reparación ligera se muestra claramente que la composición del acelerador de la invención puede mejorar tanto el fraguado como el desarrollo de la resistencia.

Preparación N° 3 (Mortero de reparación de concreto de alta resistencia).

Se prepara el siguiente mortero seco:

35 % en peso CEM I 42,5R acc. a EN 197

20 55 % en peso de arena de cuarzo 0,1 - 1,4 mm, Sibelco

4 % en peso de sílice amorfa, Elkem

3 % en peso de piedra de cal en polvo "Omyacarb 10 AL", Omya

Copolímero acrílico de estireno al 1 % en peso "Acronal® 6031", BASF

0,5 % en peso de policarboxilato "Melflux" BASF

25 0,5 % en peso de arcilla "Pansil", Omya

El polvo se mezcla con la cantidad adecuada de agua para alcanzar una relación total de agua a polvo de 0,15 para todas las mezclas y, opcionalmente, un acelerador.

Resultados

30 En una preparación de mortero de reparación de concreto de tan alta resistencia, sin ningún acelerador (mezcla de referencia), las resistencias a la compresión son 6 MPa y 35,2 MPa, respectivamente 12 horas y 3 días después de la mezcla con agua. Al mismo tiempo, las resistencias a la flexión son 1,6 y 4,4 MPa. El fraguado comienza después de 200 minutos y dura 80 minutos. Al añadir 10,9 % en peso de la composición aceleradora 1 (0,88 % del contenido sólido activo), las resistencias a la compresión son 21,3 MPa y 45,5 MPa, respectivamente 12 horas y 3 días después de la mezcla con agua. Al mismo tiempo, las resistencias a la flexión son 4 y 4,9 MPa. El fraguado comienza después de 70 minutos y dura 25 minutos. En las mezclas de mortero de reparación de concreto de alta resistencia se muestra claramente que la composición aceleradora de la invención puede mejorar tanto el fraguado como el desarrollo de la resistencia.

Pruebas de mortero "Mejora de la resistencia retardada" (para concreto premezclado)

40 Las aplicaciones como los concretos premezclados requieren un cierto tiempo de facilidad de manejo, principalmente dependiendo del tiempo para transportar el concreto fresco al sitio de trabajo. El uso de la composición aceleradora se puede combinar ventajosamente con algunos retardadores para alargar el período de facilidad de manejo y, por lo tanto, posponer el aumento de las propiedades mecánicas del concreto como se desee. Por lo general, la facilidad de manejo se estima mediante la medición del flujo de asentamiento. Para una facilidad de manejo aceptable, el flujo de asentamiento debe mantenerse en el intervalo de aproximadamente 22-18 centímetros durante 1,5 - 2 horas después de mezclar agua y cemento.

Preparación

Los ingredientes son los siguientes:

211,5 g de agua total

450 g de Cemento

1.350 g de arena normal.

5 Acelerador dosificado en porcentaje de sólido seco con respecto al peso del cemento. Se usó un superplastificante Glenium® SKY519 (obtenido de BASF Construction Chemicals GmbH); la dosis se adapta a cada mezcla de mortero para tener un asentamiento de alrededor de 20 cm. La dosificación en Glenium® SKY519 se expresa en porcentaje de solución con respecto al peso del cemento.

10 Se usó un retardador Delvo® Crete T (VZ) (que se puede obtener de BASF Construction Polymers GmbH) en combinación con el acelerador para mantener el asentamiento de alrededor de 20 cm durante 2 horas. La dosificación se expresa en porcentaje de solución con respecto al peso del cemento. Delvo® Crete T es un retardador que contiene como componentes principales 1,3 % en peso de ácido cítrico y 4,7 % en peso de H_3PO_3 .

Aquí se usaron dos cementos diferentes:

Bernburg CEM I 42,5R (17.10.2008), Schwenk

Le Havre 52,5N (11.06.2007), Lafarge

15 La relación agua/cemento es siempre constante, $A/C = 0,47$. Esto significa que el agua añadida opcionalmente con la composición del acelerador, opcionalmente con el retardador y con el superplastificante tiene que deducirse del agua de dosificación. La composición aceleradora, los superplastificantes y, finalmente, el retardador se mezclan con el agua de dosificación. La composición aceleradora se dosifica como de costumbre en % en peso de la solución con respecto al peso del cemento. El polvo de nitrato de calcio tetrahidratado de la compañía VWR (pureza 20 99,5 %) (acelerador de última generación) se dosifica en porcentaje de nitrato de calcio anhidro sólido con respecto al peso del cemento.

Los flujos de asentamiento se midieron con un cono que tenía un diámetro máximo de 10 cm, un diámetro mínimo de 7 cm y una altura de 6 cm, como se describe en la Norma EN 1015-3.

Resultados

25 Las mezclas de mortero de referencia que no contienen ningún acelerador (mezclas de referencia) son las mezclas 114, 117 (Tabla 10). Las mezclas de concreto que contienen aceleradores de última generación (nitrato de calcio), utilizados aquí como ejemplos de comparación, son las mezclas 116, 119. Las mezclas de mortero que usan las composiciones aceleradoras reivindicadas en esta patente son las mezclas 115, 118.

30

35

40

Tabla 10: Composiciones de mezcla de morteros y resultados de la prueba de morteros:

ID de Mezcla	114	115	116	117	118	119	
	Referencia	Con 4,3 % de Acc1.	1 % de Ca(NO ₃) ₂	Referencia	Con 4,3 % de Acc1.	1 % de Ca(NO ₃) ₂	
Arena Normal	1350	1350	1350	1350	1350	1350	Composiciones de Mortero [g]
Cemento Bernburg CEM I 42,5R	450	450	450				
Cemento Le Havre CEM I 52,5N AGUA	208,13	191,16	206,76	450 209,48	450 193,62	450 208,45	
Glenium SkY 519 (25 % s.c.) Acelerador 5	4,50 -	3,06 21,28	3,60 -	2,70 -	0,54 21,28	1,35 -	
DELVOCRETE (19 % s.c.) Ca(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	- -	1,66	- 6,54	- -	0,95 -	- 6,54	
Asentamiento a 0 min	19,6	17,6	20,1	22,1	21,8	21,8	
Asentamiento a 30 min	20,2	21,5	23,5	21,8	20,9	20,7	
Asentamiento a 60 min	20,4	22,9	21,4	20,0	19,5	18,1	
Asentamiento a 120 min	20,7	21,9	16,8	18,5	17,3	14,9	
Resistencia a la Flexión 8h	~0	0,451	0,546	~0	1,506	0,951	Desempeño Mecánico [MPa]
Resistencia a la Flexión 10h	0,315	0,969	0,986	0,704	2,375	1,708	
Resistencia a la Flexión 16h	1,631	3,67	3,06	3,54	4,97	3,90	
Resistencia a la Flexión 24h	1,717	4,95	5,49	5,21	4,96	5,09	
Resistencia a la Flexión 48h	6,49	5,9	6,85	6,63	6,21	6,49	
Resistencia a la Compresión 8h	~0	1,37	1,65	~0	5,00	3,17	
Resistencia a la Compresión 10h	1,13	3,33	3,49	1,73	9,39	6,36	

Cemento Bernburg, mezclas 114, 115 y 116:

- 5 Para las tres mezclas, los valores de asentamiento se mantienen en una meseta aceptable durante las 1,5 horas - 2 horas, como generalmente se requiere. Las resistencias a la flexión y a la compresión se mejoran mediante la adición de la composición aceleradora 1 de la invención (mezcla 115) en comparación con la mezcla de referencia (114) y la mezcla acelerada (116) de última generación, especialmente después de 16 horas. Este resultado significa que podemos combinar ventajosamente la composición aceleradora de la invención con un retardador para posponer el aumento de las propiedades mecánicas.
- 10 También es de gran importancia ventajosa que el uso de la composición aceleradora de la invención no obstaculice las propiedades de facilidad de manejo de los concretos frescos a una edad muy temprana (< 2 horas), lo cual es una necesidad absoluta en algunas aplicaciones de mezcla preparada.

Cemento Le Havre, mezclas 117, 118 y 119:

- 15 Las conclusiones aquí son las mismas que anteriormente, el cambio de cemento no tiene una influencia importante en el comportamiento del acelerador de endurecimiento de la invención, la mezcla 118 muestra las mejores propiedades mecánicas. El efecto debido a la composición aceleradora es robusto con respecto al cemento. Se observa que el aumento de la fuerza ocurre solo después de 8 horas y ya es mucho mejor que el rendimiento del acelerador de última generación (119).

Efecto sobre la hidratación del cemento medida por calorimetría de flujo de calor (muestras M1 a M3 de la tabla 3; las muestras se obtuvieron de un compuesto de calcio y un componente que contiene dióxido de silicio)

Los detalles de síntesis de las muestras M1 a M3 (M2 y M3 son de acuerdo con la presente invención, M1 es un ejemplo de comparación sin polímero) se resumen en la tabla 3.

- 5 La influencia de los aceleradores de endurecimiento se probó en el cemento Karlstadt 42.5 R mediante la medición de la liberación de calor por calorimetría de flujo de calor. La suspensión del acelerador se mezcló con el agua de dosificación y la suspensión resultante se mezcló con 20 g de cemento. La relación de agua/cemento (a/c) se ajustó a 0,32. La dosificación de los aceleradores a probar se expresa como porcentaje en peso del contenido sólido con respecto al peso del cemento. Las curvas de flujo de calor se presentan en la Figura 3. La adición del acelerador de endurecimiento descrito en la invención acelera el período de aceleración (definido en H. F. W. Taylor (1997): Cement Chemistry, 2da edición, p. 212ff) El efecto se resume en la Tabla 11.
- 10

Figura 3: Curva de flujo de calor de la hidratación del cemento Karlstadt

- 15 La curva 1 de flujo de calor representa el blanco (solo cemento Karlstadt), las curvas 2 a 4 muestran los resultados para el cemento Karlstadt con la adición de 0,6 % en peso del acelerador respectivo (curva 2: Acc. M1 no de acuerdo con la presente invención, curva 3: Acc M2 y curva 4: Acc. M3).

Tabla 11: Tiempo de flujo de calor mínimo y 1^{er} flujo de calor máximo en el período principal de hidratación de acuerdo con la figura 3.

Muestra	Min [h]	1. Max [h]	Δ [h]	Aceleración [%]
Karlstadt sin Acc.	1,7	9,4	7,7	± 0
+ 0,6 en peso -% Acc. M1	1,2	8,3	7,1	- 8
+ 0,6 en peso -% Acc. M2	1,1	6,7	5,6	- 27
+ 0,6 en peso -% Acc. M3	1,1	6,7	5,6	- 27

Prueba de mortero: resistencia a la compresión y a la tracción

- 20 La resistencia a la compresión y a la tracción se midió en morteros preparados a partir de los siguientes ingredientes de acuerdo con la EN 196-1:

225 g de agua total

450 g de cemento

1.350 g de arena normal

- 25 El acelerador de acuerdo con la invención se mezcló con el agua de dosificación antes de la adición al cemento. El agua de la suspensión del acelerador está incluida en el contenido total de agua.

La adición del acelerador se da en contenido sólido activo (silicato de calcio hidratado) en la suspensión de aceleración con respecto al contenido de cemento del mortero.

Las formas de acero se rellenan con la mezcla de mortero y luego se curan a 20 °C.

- 30 Las mediciones de resistencia a la compresión y a la flexión se realizaron después de 6 h, 10 h y 24 horas.

Tabla 12: Resultados de la prueba de mortero

ID	Acelerador	Resistencia a la Compresión [N/mm ²]			Resistencia a la flexión [N/mm ²]		
		6 h	10 h	24 h	6 h	10 h	24 h
1	-	~0	3,0	18,1	~0	0,78	4,25
2	+ 0,35 en peso -% Acc. M1	1,0	3,1	18,7	0,24	0,83	4,23
3	+ 0,35 en peso -% Acc. M2	1,9	4,5	18,8	0,31	1,15	4,23
4	+ 0,35 en peso -% Acc. M3	~0	4,0	19,5	0,20	1,17	4,51

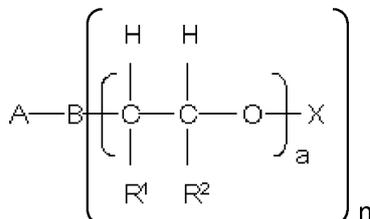
Los resultados de la prueba de mortero muestran que se podría obtener una mejora significativa de la resistencia temprana tanto a la compresión como a la flexión.

REIVINDICACIONES

- 5 1. El uso de una composición como acelerador de endurecimiento para mezclas de materiales de construcción que comprenden cemento, escoria, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso calcinado, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, en el que la composición se puede obtener haciendo reaccionar un compuesto de calcio soluble en agua con un compuesto de silicato soluble en agua en presencia de una solución acuosa de un policondensado, conteniendo el policondensado:
- (I) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que porta una cadena lateral de poliéter y
- 10 (II) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que porta al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal.
2. El uso de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que los componentes se usan en las siguientes relaciones:
- i) 0,01 a 75, preferentemente 0,01 a 51, con la máxima preferencia 0,01 a 15 % en peso de compuesto de calcio soluble en agua,
- 15 ii) 0,01 a 75, preferentemente 0,01 a 55, con la máxima preferencia 0,01 a 10 % en peso de compuesto de silicato soluble en agua,
- iii) 0,001 a 60, preferentemente 0,1 a 30, con la máxima preferencia 0,1 a 10 % en peso del policondensado,
- iv) 24 a 99, preferentemente 50 a 99, con la máxima preferencia 70 a 99 % en peso de agua.
- 20 3. El uso de acuerdo con la Reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto de calcio soluble en agua se selecciona de cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, bicarbonato de calcio, bromuro de calcio, carbonato de calcio, citrato de calcio, clorato de calcio, fluoruro de calcio, gluconato de calcio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, hipoclorito de calcio, yodato de calcio, yoduro de calcio, lactato de calcio, nitrito de calcio, oxalato de calcio, fosfato de calcio, propionato de calcio, silicato de calcio, estearato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de calcio hemihidratado, sulfato de calcio dihidratado, sulfuro de calcio, tartrato de calcio, aluminato de calcio, silicato tricálcico y/o silicato dicálcico.
- 25 4. El uso de acuerdo con la Reivindicación 3, en el que el compuesto de calcio soluble en agua se selecciona de citrato de calcio, tartrato de calcio, formiato de calcio y/o sulfato de calcio.
5. El uso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto de silicato soluble en agua se selecciona de silicato de sodio, silicato de potasio, vidrio soluble, silicato de aluminio, silicato tricálcico, silicato dicálcico, silicato de calcio, ácido silícico, metasilicato sódico y/o metasilicato de potasio.
- 30 6. El uso de acuerdo con la Reivindicación 6, en el que el compuesto de silicato soluble en agua se selecciona de metasilicato de sodio, metasilicato de potasio y/o vidrio soluble.
7. El uso de una composición como acelerador de endurecimiento para mezclas de materiales de construcción que comprenden cemento, escorias, cenizas volantes, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales, esquisto bituminoso calcinado, cemento de sulfoaluminato de calcio y/o cemento de aluminato de calcio, en el que la composición se puede obtener haciendo reaccionar un compuesto de calcio con un componente que contiene dióxido de silicio en condiciones alcalinas y en presencia de una solución acuosa de un policondensado, el policondensado que contiene
- 35 (I) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que porta una cadena lateral de poliéter y
- 40 (II) al menos una unidad estructural que consiste en un resto aromático o heteroaromático que porta al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal.
8. El uso de acuerdo con la Reivindicación 7, en el que el compuesto de calcio es hidróxido de calcio y/u óxido de calcio.
9. El uso de acuerdo con la Reivindicación 7 u 8, en el que el compuesto que contiene dióxido de silicio se selecciona del grupo de microsilíce, sílice pirogénica, sílice precipitada, escoria de alto horno y/o arena de cuarzo.
- 45 10. El uso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 7 a 9, en el que el valor de pH es superior a 9.
11. El uso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 7 a 10, en el que la relación molar de calcio del compuesto de calcio a silicio del componente que contiene dióxido de silicio es de 0,6 a 2, preferentemente de 1,1 a 1,8.

12. El uso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 7 a 11, en el que la relación en peso de agua a la suma de compuesto de calcio y componente que contiene dióxido de silicio es de 0,2 a 50.

13. El uso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 12, en el que en el policondensado las unidades estructurales (I) y (II) están representadas por la siguientes fórmula general (I)

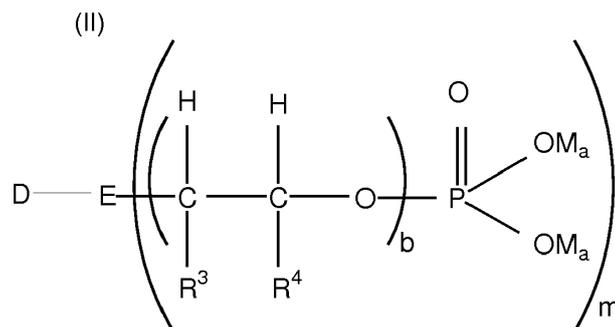


5 en la que
A son idénticos o diferentes y están representados por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C

10 en la que
B son idénticos o diferentes y están representados por N, NH u O
en la que
n es 2 si B es N y n es 1 si B es NH u O

15 en la que
R¹ y R², independientemente entre sí, son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo C₁ a C₁₀ de cadena ramificada o lineal, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H

20 en la que
a son idénticos o diferentes y están representados por un número entero de 1 a 300
en la que
X son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo C₁ a C₁₀ de cadena ramificada o lineal, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H



25 en la que
D son idénticos o diferentes y están representados por un compuesto heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C

en la que
E son idénticos o diferentes y están representados por N, NH u O
en la que
m es 2 si E es N y m es 1 si E es NH u O
en la que

R³ y R⁴, independientemente entre sí, son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo C₁ a C₁₀ de cadena ramificada o lineal, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H

en la que

b son idénticos o diferentes y están representados por un número entero de 1 a 300

5 en la que

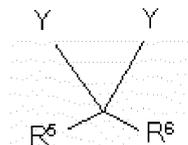
M es independientemente uno de otro un ion de metal alcalino, ion de metal alcalinotérreo, ion de amonio, ion de amonio orgánico y/o H,

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

10 14. El uso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 13, en el que la relación molar de las unidades estructurales (I):(II) es de 1:10 a 10:1.

15. El uso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 14, en el que el policondensado contiene una unidad estructural adicional (III) que está representada por la siguiente fórmula

(III)



en la que

15 Y, independientemente entre sí, son idénticos o diferentes y están representados por (I), (II) o constituyentes adicionales del policondensado

en la que

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

20 en la que

R⁶ son idénticos o diferentes y están representados por H, CH₃, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C.

16. El uso de acuerdo con la Reivindicación 15, en el que R⁵ y R⁶ en la unidad estructural (III), independientemente entre sí, son idénticos o diferentes y están representados por H, COOH y/o metilo.

25 17. El uso de acuerdo con la Reivindicación 15 o la Reivindicación 16, en el que la relación molar de las unidades estructurales [(I) + (II)]:(III) es de 1:0,8 a 1:3 en el policondensado.

18. El uso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 17, en el que los polímeros de peine solubles en agua adecuados como plastificantes para aglutinantes hidráulicos, preferentemente un polímero de peine obtenible por polimerización radical de monómeros insaturados, están presentes en la solución acuosa, que contiene el policondensado.

30

19. El uso de acuerdo con la Reivindicación 18, en el que el polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos está presente como un copolímero que contiene, en la cadena principal, cadenas laterales que tienen funciones éter y funciones ácidas.

20. El uso de acuerdo con la Reivindicación 18 o 19, en el que el polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinantes hidráulicos está presente como un copolímero que se produce por polimerización por radicales libres en presencia de monómero ácido y macromonómero de poliéter, de modo que al menos en total 45 % en moles, preferentemente al menos 80 % en moles, de todas las unidades estructurales del copolímero se producen mediante la incorporación de monómero ácido y macromonómero de poliéter en forma de unidades polimerizadas.

35

40 21. El uso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 20, en el que sigue una etapa del proceso en la que la composición del acelerador de endurecimiento se seca, preferentemente un proceso de secado por pulverización.

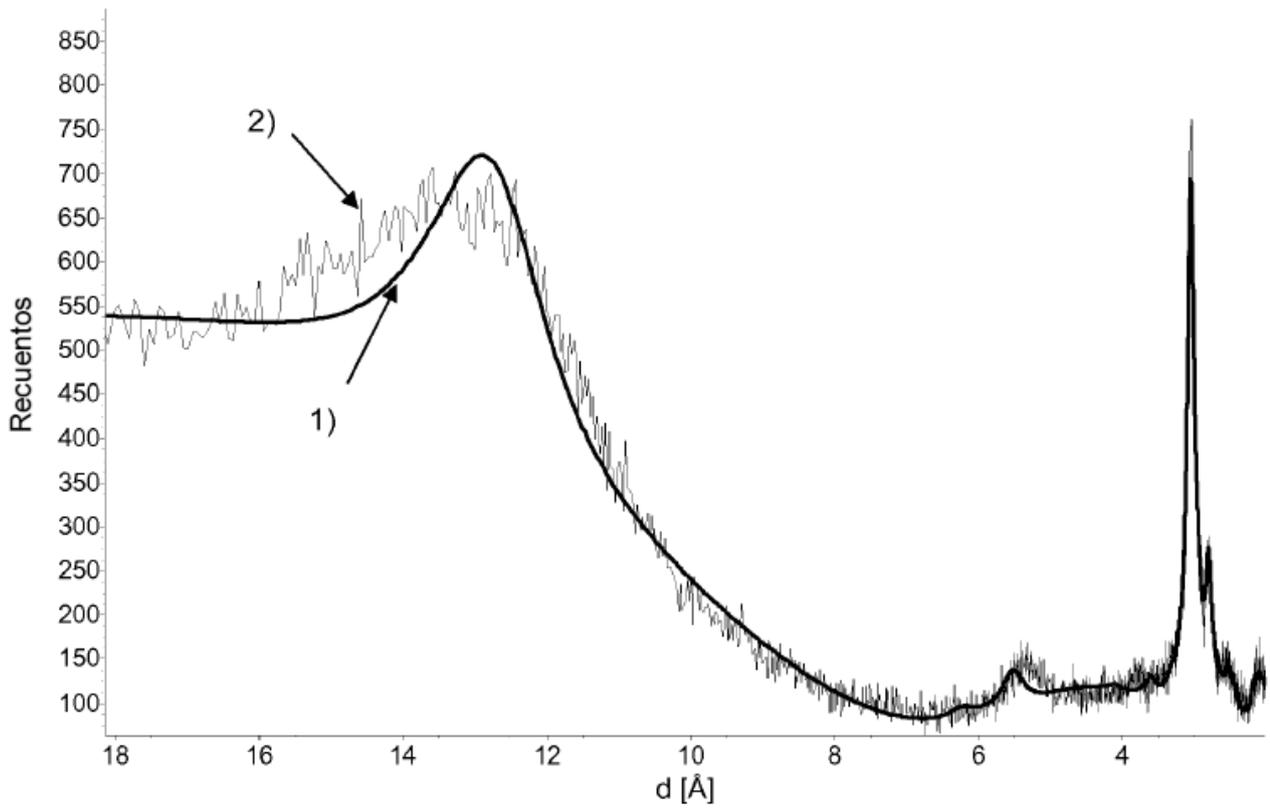


Figura 1: Comparación de los padrones de difracción de la tobermorita (calculado en 1) y la composición aceleradora medida de acuerdo con esta invención (2)

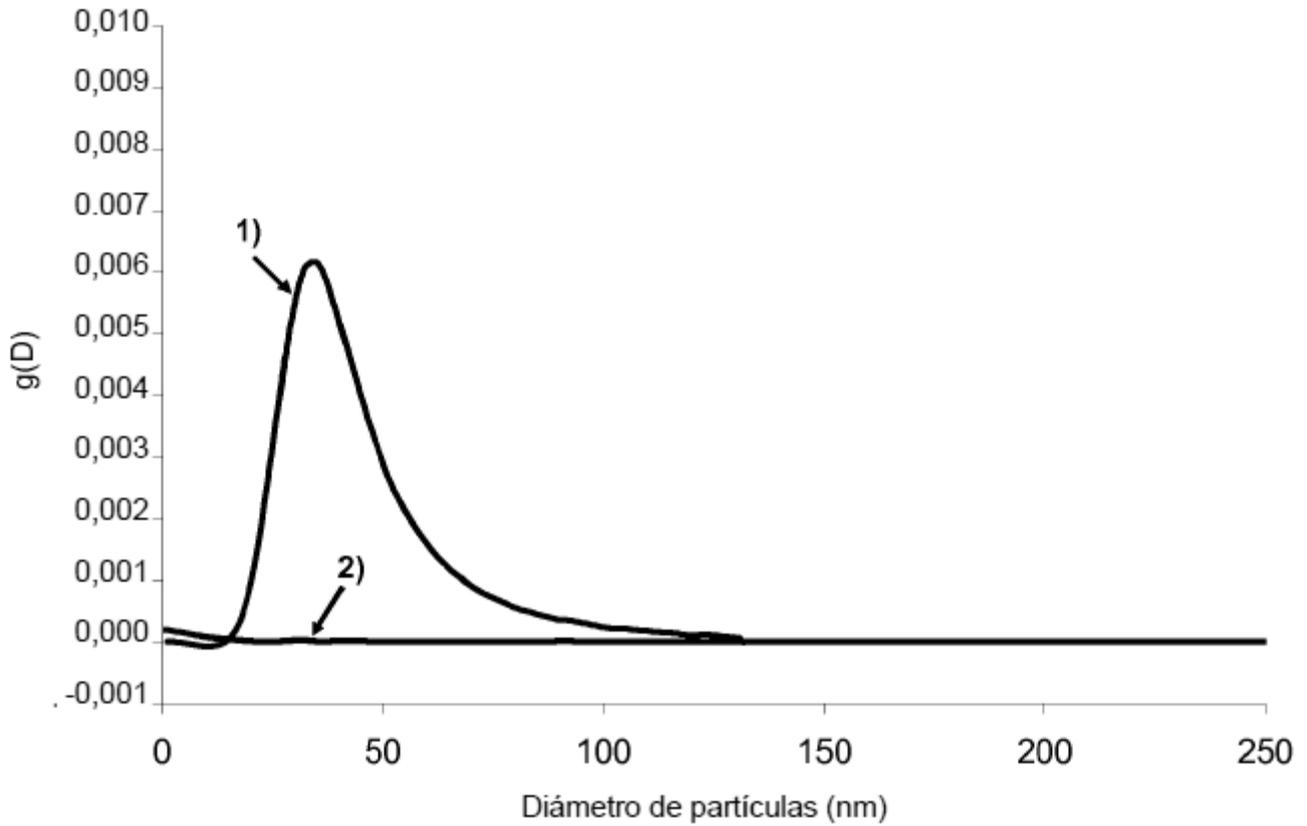


Figura 2: Distribución del tamaño de las partículas de silicato de calcio hidratado, sintetizado de acuerdo con la presente invención (1) y de acuerdo con el estado de la técnica (2)

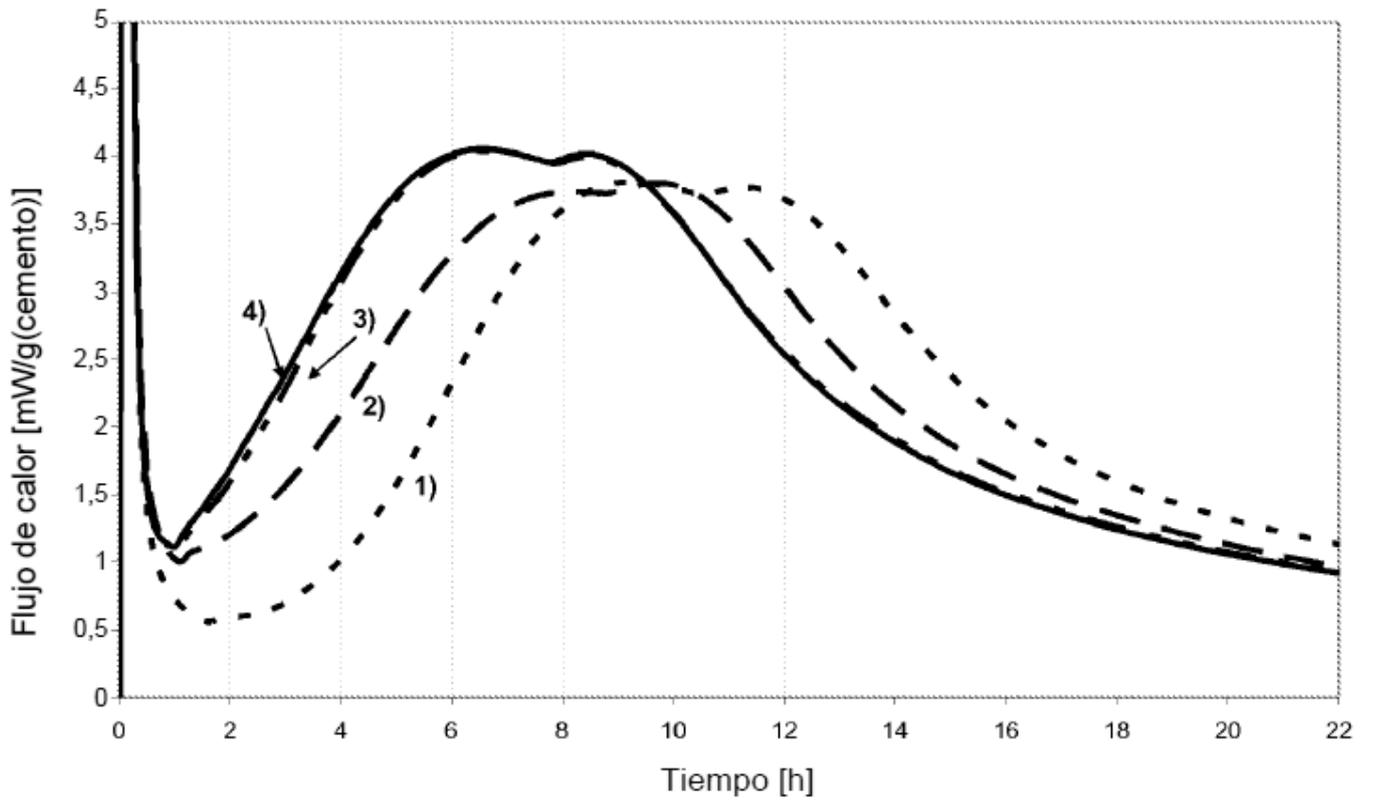


Figura 3: Curva de flujo de calor de la hidratación del cemento Karlstadt