

ACELERADOR

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La invención se refiere a aceleradores de endurecimiento para aglutinantes minerales, a composiciones correspondientes que
5 comprenden aglutinantes minerales y a cuerpos conformados producidos a partir de los mismos. Además, la invención se refiere a usos y métodos para acelerar el endurecimiento de un aglutinante mineral y para producir una composición que comprende al menos un aglutinante mineral. Además, la invención se refiere a los usos de sustancias
10 seleccionadas para reducir la influencia del carbonato de magnesio en mezclas aceleradas y para mejorar el efecto de una mezcla aceleradora en composiciones de aglutinantes minerales que comprenden carbonato de magnesio.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15 La producción de cemento genera una cantidad considerable de CO₂, que es relevante para el clima. Con el fin de reducir las emisiones de CO₂, el cemento en las composiciones de aglutinante puede ser parcialmente reemplazado por aditivos de cemento hidráulicos y/o puzolánicos latentes, como por ejemplo cenizas volantes, escorias o
20 polvo de sílice. Las mezclas de este tipo son subproductos de diversos procesos industriales y, por lo tanto, son ventajosas en relación con el balance del CO₂. Sin embargo, este ajuste de mezclas de cemento de este tipo, sin medidas adicionales, lleva mucho más tiempo que en el caso del cemento hidráulico. Esto es una desventaja
25 especialmente con respecto a las altas resistencias tempranas en las composiciones aglutinantes. Por lo tanto, es necesario acelerar el fraguado y el endurecimiento de las composiciones aglutinantes que comprenden mezclas latentes hidráulicas y/o puzolánicas.

Un problema similar surge en la producción de componentes
30 prefabricados hechos de hormigón no reforzado o reforzado con acero,

y también en obras de renovación de caminos o vías. En estas aplicaciones, por lo general, se requiere una alta resistencia inicial, de modo que los componentes prefabricados después de unas pocas horas pueden sacarse del encofrado, transportarse, apilarse o pretensarse, y los caminos o vías pueden ser conducidas por el tráfico o expuestas para cargar con ciertas aplicaciones, por lo tanto, también es deseable o necesaria una aceleración del proceso de endurecimiento.

Para lograr este objetivo en la práctica, junto con las formulaciones de concreto de alto rendimiento, con, por ejemplo, bajos niveles de w/c (agua/cemento) o altos contenidos de cemento, se usan sustancias especiales que aceleran el endurecimiento de los aglutinantes minerales, especialmente los aglutinantes cementosos. Ejemplos comunes son los aceleradores de endurecimiento basados en aminoalcoholes, haluros, pseudohaluros, nitritos, nitratos, sales de aluminio, glicoles, glicerol o ácidos α -hidroxicarboxílicos.

Muchos de los aceleradores de endurecimiento conocidos actualmente se refieren al hormigón proyectado. El efecto de estos aceleradores es que, después de la adición del acelerador, las mezclas de cemento o concreto se instalan muy rápidamente, algo que también suele ser deseable en el caso de las aplicaciones de hormigón proyectado. Pero si las composiciones aglutinantes minerales tienen que procesarse aún más después de que se hayan mezclado, los sistemas aceleradores conocidos de este tipo son, por lo tanto, poco adecuados.

El documento WO 2003/000617 A1 (Sika AG) describe, por ejemplo, un acelerador de endurecimiento para composiciones aglutinantes minerales que se basa en una alcanol amina, un nitrato inorgánico, un ácido carboxílico y un poliol.

También son conocidos los aceleradores del tipo descrito en el documento EP 2 128 110 A1 (Sika Technology AG). Los sistemas de este tipo se basan en ésteres de alcoholes polihídricos, que permiten una alta resistencia inicial sin un efecto adverso excesivo sobre el tiempo de trabajo o la resistencia máxima.

Los aceleradores conocidos, aunque en su mayoría son totalmente activos, a menudo tienen la desventaja de ser costosos, presentar un campo de uso limitado y, en algunos casos, tener un efecto muy adverso sobre el tiempo de trabajo y las resistencias finales del mortero y el hormigón. Se ha descubierto, además, que el efecto de los aceleradores del tipo descrito en el documento EP 2 128 110 A1, por ejemplo, puede depender de la calidad de los agregados en la composición aglutinante.

Por lo tanto, continúa existiendo la necesidad de soluciones nuevas y mejoradas que, en la medida de lo posible, superen las desventajas identificadas anteriormente.

RESUMEN DE LA INVENCION

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un acelerador de endurecimiento mejorado para aglutinantes minerales. Con relación a los aceleradores de endurecimiento conocidos, el acelerador de endurecimiento de la invención está destinado a permitir que las composiciones de mortero y/u hormigón tengan, en particular, mayores resistencias a la compresión temprana. Además, se pretende que el acelerador de endurecimiento tenga un efecto tan pequeño como sea posible sobre la manejabilidad de las composiciones aglutinantes minerales mixtas. Igualmente es deseable un acelerador de endurecimiento cuyo efecto es muy independiente de la calidad de los agregados en la composición de aglutinante. Además, la intención es proporcionar métodos y usos

correspondientes que permitan lograr estos objetivos de la manera más efectiva posible.

Sorprendentemente, se ha encontrado que el objeto de la invención se puede lograr, con respecto al acelerador de endurecimiento, mediante un acelerador de conformidad con la reivindicación 1.

Por consiguiente, el acelerador de endurecimiento de la invención comprende al menos un éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico y al menos un carbonato de metal alcalino.

Como se ha encontrado, la combinación dal menos un éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico y al menos un carbonato de metal alcalino, de acuerdo con la invención, permite que la resistencia a la compresión de las composiciones de aglutinante mineral aumente significativamente, particularmente 4 - 8 horas después de la mezcla. Las sustancias usadas, de acuerdo con la invención, pueden interactuar funcionalmente como se indica en este documento, de modo que se consigue un efecto de aceleración más fuerte que con las sustancias individuales solas. Además, los aceleradores de endurecimiento de la invención son extremadamente interesantes en relación con la relación costo/rendimiento. Se ha encontrado además que los aceleradores de endurecimiento de la invención son mucho menos problemáticos que los aceleradores conocidos en relación con el comportamiento de rigidez no deseado de parte de aglutinantes minerales o composiciones de aglutinantes minerales, especialmente sistemas cementosos.

En comparación con las composiciones aglutinantes minerales no aceleradas, los aceleradores de la invención en la práctica permiten que los componentes prefabricados producidos sean sometidos a carga o deshumidificados mucho antes, por ejemplo. Sin embargo, al mismo tiempo, la manejabilidad de las composiciones aceleradas de

acuerdo con la invención se retiene durante un periodo relativamente largo a un nivel que es apropiado para la práctica.

Se ha encontrado, además, que en amplios intervalos, los aceleradores de endurecimiento de la invención son eficaces independientemente de la calidad de los agregados utilizados. En particular, ha surgido que incluso la presencia de carbonato de magnesio, que en rellenos de piedra caliza o arena, por ejemplo, puede ocurrir como un constituyente secundario con una fracción de hasta varios por ciento en peso, tiene poco efecto adverso o no tiene ningún efecto sobre los aceleradores de endurecimiento.

Con los aceleradores de endurecimiento de la invención, además, es posible hacerlo cuando sea necesario sin sustancias posiblemente problemáticas tales como cloruros, nitratos, nitritos y tiocianatos, y para hacerlo sin tener que aceptar detracciones significativas en relación con el efecto de aceleración.

Otros aspectos de la invención son sujetos de otras reivindicaciones independientes. Las modalidades particularmente preferidas de la invención son sujetos de las reivindicaciones dependientes.

Ciertas modalidades de la invención

En un primer aspecto, la invención se refiere a un acelerador de endurecimiento para aglutinantes minerales o composiciones aglutinantes minerales, más particularmente composiciones aglutinantes cementosas, que comprende al menos un éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico y al menos un carbonato de metal alcalino.

La expresión "aglutinante mineral" se refiere en particular a un aglutinante que reacciona en presencia de agua en una reacción de hidratación para formar hidratos sólidos o fases de hidratos. Este

aglutinante puede ser, por ejemplo, un aglutinante hidráulico (por ejemplo, cemento o cal hidráulica), un aglutinante hidráulico latente (por ejemplo, escoria), un aglutinante puzolánico (por ejemplo, ceniza volante) o un aglutinante no hidráulico (yeso o cal blanca).

- 5 Una "composición aglutinante mineral", en consecuencia, es una composición que comprende al menos un aglutinante mineral.

Un "aglutinante cementoso" o una "composición aglutinante cementosa" actualmente se refiere en particular a un aglutinante o una composición aglutinante que tiene una fracción de clínker de cemento de al menos 5% en peso, más particularmente al menos 20% en peso, preferiblemente al menos 35% en peso, especialmente al menos 65% en peso. El clínker de cemento es preferiblemente un clínker de cemento Portland. Por clínker de cemento en el presente contexto se entiende, en particular, clínker de cemento triturado.

15 El aglutinante mineral o la composición aglutinante comprende más particularmente un aglutinante hidráulico, preferiblemente cemento. Particularmente se prefiere un cemento que tiene una fracción de clínker de cemento de $\geq 35\%$ en peso, en particular, el cemento es de tipo CEM I, II o III, preferiblemente
20 cemento de tipo CEM I (según la norma EN 197-1). Una fracción del aglutinante hidráulico dentro del aglutinante mineral total presenta una ventaja de al menos 5% en peso, más particularmente al menos 20% en peso, preferiblemente al menos 35% en peso, especialmente al menos 65% en peso. De acuerdo con una modalidad ventajosa adicional, el
25 aglutinante mineral consiste en al menos 95% en peso de aglutinante hidráulico, más particularmente de clínker de cemento.

Sin embargo, también puede ser ventajoso que la composición aglutinante comprenda otros aglutinantes adicionales o en lugar de un aglutinante hidráulico. Dichos otros aglutinantes son, en particular,
30 aglutinantes hidráulicos latentes y/o aglutinantes puzolánicos. Los

aglutinantes hidráulicos y/o puzolánicos latentes adecuados son, por ejemplo, escoria, cenizas volantes y/o polvo de sílice. La composición aglutinante también puede incluir sustancias inertes tales como la caliza finamente triturada, cuarzo finamente triturado y/o pigmentos, por ejemplo. En una modalidad ventajosa, el aglutinante mineral comprende de 5 - 95% en peso, más particularmente 5 - 65% en peso, especialmente 15 - 35% en peso de aglutinantes hidráulicos y/o puzolánicos latentes.

En particular, la composición aglutinante mineral, basada en cada caso en el contenido de aglutinante, comprende de 0.001 - 3% en peso, más particularmente de 0.01 - 1% en peso, especialmente de 0.1 - 0.5% en peso de carbonato de magnesio.

El término "acelerador de endurecimiento" se usa en particular para una sustancia que, si se agrega a un aglutinante mineral y se compara con una muestra de referencia sin sustancia añadida y/o sin acelerador de endurecimiento, conduce a un aumento en la resistencia a la compresión del aglutinante mineral después un punto definido en el tiempo después de la mezcla, especialmente después de 4 - 8 horas, en particular después de 6 - 8 horas. Las resistencias a la compresión se determinan en particular de acuerdo con la norma EN 12390-3.

El término "alcohol polihídrico" se refiere a un compuesto hidroxifuncional con más de un grupo hidroxilo, por ejemplo, que tiene dos, tres, cuatro o cinco grupos hidroxilo. Particularmente preferido es un alcohol que tiene tres grupos hidroxilo, que es un alcohol trihídrico. Los ejemplos de alcoholes adecuados son alcoholes alquílicos polihídricos tales como propanodiol, butanodiol, glicerol, diglicerol, poliglicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,3,5-pentanotriol, eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol,

sorbitán, glucosa, fructosa, sorbosa o isosorbida. Particularmente se prefiere el glicerol.

El éster de ácido fosfórico indicado anteriormente de un alcohol polihídrico se obtiene por esterificación de un alcohol polihídrico con ácido fosfórico y/o con una sal de ácido fosfórico. El éster es preferiblemente un éster parcial o éster parcial de un alcohol polihídrico, preferiblemente de un alcohol trihídrico. El término "éster parcial o éster parcial de un alcohol polihídrico" se entiende que significa que además de uno o más enlaces éster, el alcohol polihídrico también tiene uno o más grupos hidroxilo libres. El éster puede ser un mono-, di- o triéster. Se prefiere un monoéster, preferiblemente un monoéster de un alcohol dihídrico o trihídrico, más preferiblemente de un alcohol trihídrico, especialmente se prefiere que sea de glicerol.

El ácido fosfórico para preparar el éster puede estar presente en forma de ácido libre o también como sal o sal parcial, con el término "sal" aquí y en lo sucesivo se hace referencia al producto de una reacción de neutralización del ácido fosfórico con una base y a los fosfatos que se forman después del secado. "Sal parcial" significa que no todas las funciones ácidas del ácido fosfórico han sido neutralizadas.

Cualquier grupo de ácido libre restante del éster de ácido fosfórico se neutraliza total o parcialmente, de modo que existe una sal de metal, más particularmente una sal de metal alcalino y/o alcalinotérreo. La sal especialmente es una sal de un catión monovalente o polivalente, preferiblemente una sal de sodio, potasio, calcio, magnesio, zinc y/o aluminio, más preferiblemente una sal de sodio y/o aluminio. En un medio acuoso básico, los grupos ácidos libres también pueden estar presentes, por supuesto, en una forma aniónica desprotonada.

Los ejemplos de ésteres de ácido fosfórico adecuados para el acelerador de endurecimiento de la invención son los fosfatos de glicerol. Se prefiere el monofosfato de glicerol; se da particular preferencia a 2-fosfato de glicerol, 3-fosfato de glicerol y/o hidratos de los mismos.

El término "carbonato" actualmente se refiere a sales y/o ésteres de ácido carbónico (H_2CO_3). La especie en cuestión más particularmente son sales. Derivado del ácido carbónico de dos protones (dibásico), hay dos series de sales: (i) los hidrogenocarbonatos, que también se llaman carbonatos primarios (MHCO_3 , basado en el anión carbonato de hidrógeno HCO_3^-) y (ii) los carbonatos secundarios (M_2CO_3 , basado en el anión carbonato CO_3^{2-}). "M" aquí es un ion metálico o una mezcla de diferentes iones metálicos, actualmente un ion de metal alcalino o una mezcla de diferentes iones de metal alcalino.

En el presente contexto, los carbonatos secundarios (M_2CO_3) se han convertido en los preferidos. Por consiguiente, el carbonato de metal alcalino es preferiblemente un carbonato secundario o un compuesto de la fórmula M_2CO_3 .

Más particularmente, el metal alcalino de al menos un carbonato de metal alcalino comprende sodio y/o potasio. En particular, al menos un carbonato de metal alcalino comprende carbonato de sodio (Na_2CO_3) y/o carbonato de potasio (K_2CO_3). Especialmente se prefiere el carbonato de sodio (Na_2CO_3).

Según una modalidad ventajosa, al menos un éster de ácido fosfórico comprende fosfato de glicerol, fosfato de glicerol disódico y/o un hidrato del mismo, y al menos un carbonato de metal alcalino comprende carbonato de sodio (Na_2CO_3) y/o carbonato de potasio (K_2CO_3). Con una preferencia muy particular, el compuesto en cuestión es carbonato de sodio (Na_2CO_3). Los aceleradores de estos tipos han

demostrado ser particularmente efectivos sin perjudicar substancialmente la manejabilidad de las composiciones aglutinantes minerales.

En el caso del acelerador de endurecimiento de la invención o en el caso del uso del mismo, preferiblemente existe una relación en peso de al menos un éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico al menos un carbonato de metal alcalino dentro del intervalo de 1:1 - 10:1, preferiblemente 1.5 1 - 5:1, más particularmente 2:1 - 3:1. Esto da como resultado los aceleraciones de endurecimiento particularmente fuertes, especialmente después de 4 - 8 días, y al mismo tiempo, la manejabilidad de las composiciones aglutinantes puede mantenerse dentro de un intervalo que sea relevante para la práctica.

Además, se ha revelado como ventaja que el acelerador de endurecimiento comprende adicionalmente al menos un compuesto de calcio. El compuesto de calcio es preferiblemente una sal de calcio inorgánico, una sal de calcio orgánico y/o una mezcla de sales de calcio inorgánico y orgánico.

La sal en cuestión es, por ejemplo, una sal de calcio basada en los aniones óxido, hidróxido, sulfato, sulfuro, carbonato, hidrogenocarbonato, cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, carburo, nitrato, nitrito, bromato, yodato, fosfato, fosfito, lactato, acetato, gluconato, estearato, citrato, propionato, mezclas de los mismos y/o hidratos de estas sales. Particularmente preferidos son el óxido de calcio, hidróxido de calcio y/o hidratos de los mismos. Más particularmente, el compuesto de calcio comprende óxido de calcio.

Son especialmente preferidos los compuestos de calcio que en forma de sólidos tienen un área superficial específica alta, tales como por ejemplo, los polvos. Esto significa en el presente caso una superficie específica preferida, medida por el método BET (adsorción

de N_2 , medida según DIN ISO 9277), de entre 1 y 50 m^2/g de compuesto de calcio, preferiblemente entre 1.5 y 30 m^2/g , más particularmente entre 1.9 y 10 m^2/g de compuesto de calcio.

En una modalidad preferida, el compuesto de calcio se usa en forma sólida. En este caso, es ventajoso, como se describió anteriormente, usar un sólido que tenga un área superficial específica alta. Un área de superficie específica alta da como resultado una mejora en el efecto del acelerador. Con el fin de obtener el mismo efecto de aceleración, es posible usar proporcionalmente menos de un compuesto de calcio que tenga un área superficial específica alta en comparación con un compuesto de calcio que tiene un área superficial específica baja. Por lo tanto, para los fines de la presente invención, se prefiere usar el compuesto de calcio en una cantidad tal que dé como resultado una relación del área superficial total del compuesto de calcio a la cantidad de aglutinante mineral de aproximadamente 50 a 70 m^2/kg de aglutinante, preferiblemente aproximadamente 55 a 65 m^2/kg de aglutinante, más preferiblemente aproximadamente 57 a 63 m^2/kg de aglutinante. La superficie total del compuesto de calcio en este contexto se refiere al producto matemático de la superficie específica (en m^2/g , según BET (adsorción de N_2 , medida según DIN ISO 9277)) y la cantidad utilizada (en gramos por kg de aglutinante mineral).

En esta modalidad, la cantidad del éster de ácido fosfórico a la cantidad del compuesto de calcio se adapta preferiblemente de modo que se use de 0.001 a 0.05, preferiblemente de 0.005 a 0.04, más preferiblemente de 0.008 a 0.02 g de éster de ácido fosfórico por m^2 de compuesto de calcio.

Una relación en peso de al menos un compuesto de calcio con al menos un éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico tiene, con ventaja, dentro del intervalo de 100:1 - 1:1, preferiblemente

50:1 - 5:1, más particularmente 30:1 - 10:1. Las relaciones de este tipo dan como resultado efectos de aceleración óptimos junto con una buena manejabilidad de las composiciones aglutinantes.

De acuerdo con una modalidad ventajosa adicional, el
5 acelerador de endurecimiento de la invención se usa en combinación con, o comprende, al menos otra sustancia aceleradora de endurecimiento. En principio, es posible en este caso emplear una multiplicidad de sustancias conocidas por los expertos en la técnica. Sin embargo, con una ventaja particular, la sustancia que acelera el
10 endurecimiento adicional comprende uno o más de los siguientes representantes:

a) uno o más aminoalcoholes adicionales y/o sus sales

b) uno o más nitratos de metales alcalinos y/o
alcalinotérreos

15 c) uno o más nitritos de metales alcalinos y/o
alcalinotérreos

d) uno o más tiocianatos de metales alcalinos y/o
alcalinotérreos

e) uno o más ácidos α -hidroxicarboxílicos

20 f) uno o más haluros de metales alcalinos y/o
alcalinotérreos

g) glicerol y/o derivados de glicerol

h) uno o más glicoles y/o derivados de glicol

i) una o más sales de aluminio

25 j) uno o más hidróxidos de metales alcalinos y/o
alcalinotérreos

Como se ha encontrado, los aceleradores de endurecimiento de la invención son generalmente muy compatibles con estos representantes de otras sustancias aceleradoras de endurecimiento. En consecuencia, es posible, por ejemplo, realizar una adaptación flexible a usos específicos.

También puede ser una ventaja que el acelerador de endurecimiento se use en combinación con al menos una mezcla, como por ejemplo una mezcla de hormigón y/o una mezcla de mortero, o productos químicos de proceso. Al menos una mezcla comprende en particular un antiespumante, un tinte, un conservante, un plastificante, un retardante, un agente de arrastre de aire, un reductor de la contracción y/o un inhibidor de la corrosión o combinaciones de los mismos.

Como ventaja, el acelerador de endurecimiento se usa junto con o comprende un plastificante o superplastificante. Los ejemplos de plastificantes adecuados incluyen lignosulfonatos, condensados de naftaleno-formaldehído sulfonado, condensados de melamina-formaldehído sulfonados, copolímeros de vinilo sulfonados, policarboxilatos, superplastificantes de policarboxilato o mezclas de los mismos.

El plastificante comprende especialmente un policarboxilato, en particular un éter de policarboxilato. El plastificante más particularmente es un polímero tipo peine que comprende una cadena principal de policarboxilato con cadenas laterales de poliéter unidas a él. En este caso, las cadenas laterales están unidas a la cadena principal de policarboxilato en particular a través de grupos éster, éter, imida y/o amida.

Los plastificantes ventajosos son, por ejemplo, copolímeros de monómeros de ácido (met)acrílico y/o monómeros de ácido maleico y también monómeros seleccionados de polialquilenglicol vinil éteres,

polialquilenglicol (met)alil éteres o polialquilenglicol isoprenil éteres. Son particularmente adecuados, por ejemplo, los copolímeros de ácido maleico o sus derivados, alil éteres, especialmente alil polietilenglicoles, y acetato de vinilo. Los copolímeros correspondientes y su preparación se describen, por ejemplo, en el documento EP 2 468 696 A1 (Sika Technology AG). Por ejemplo, son especialmente adecuados los copolímeros P-1 a P-4 como se describe en los párrafos 0058 a 0061 y la tabla 1 del documento EP 2 468 696 A1.

También son adecuados, por ejemplo, los copolímeros de ácido maleico o sus derivados, los éteres alílicos, especialmente los polietilenglicoles alílicos, y el ácido (met)acrílico. Los copolímeros de este tipo y su preparación se describen en el documento EP 2 522 680 A1 (Sika Technology AG). Copolímeros ventajosos, por ejemplo, son los copolímeros P-1 a P-4 como se describe en los párrafos 0063 a 0070 y la tabla 1 de EP 2 522 680 A1.

Además, los éteres de policarboxilato adecuados y los procesos de preparación se describen, por ejemplo, en el documento EP 1 138 697 B1 en la página 7 línea 20 a la página 8 línea 50, y también en los ejemplos del mismo, o en el documento EP 1 061 089 B1 en la página 4, línea 54 para página 5 línea 38, y también en los ejemplos de la misma. En una modificación de los mismos, como se describe en el documento EP 1 348 729 A1 en la página 3 a la página 5 y también en los ejemplos de los mismos, el polímero tipo peine se puede preparar en el estado de agregado sólido.

Los contenidos de divulgación de las especificaciones de patente identificadas en relación con los plastificantes se incorporan en este documento en particular como referencia.

Los polímeros de peine correspondientes también se venden comercialmente con Sika Schweiz AG bajo la serie de nombre comercial de ViscoCrete®.

En particular, una relación en peso de al menos un plastificante con al menos un éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico está dentro del intervalo de 1:1 - 10:1, preferiblemente de 1.5:1 - 5:1, más particularmente 2:1 - 3:1. Esto permite lograr
5 buenos efectos plastificantes junto con la aceleración efectiva del endurecimiento. El plastificante de la invención apenas tiene un efecto adverso o ninguno en absoluto, sobre el efecto del acelerador de endurecimiento.

El acelerador de endurecimiento puede, en principio,
10 encontrarse en cualquiera de una amplia variedad de formas diferentes. En particular, los componentes individuales del acelerador de endurecimiento pueden estar presentes físicamente uno junto al otro como componentes individuales, más particularmente como lo que se denomina un "kit de partes". Sin embargo, también es
15 posible que algunos o todos los componentes del acelerador se mezclen previamente en forma sólida y/o líquida.

Si el acelerador de endurecimiento comprende un compuesto de calcio, especialmente óxido de calcio y/o hidróxido de calcio, el acelerador de endurecimiento tiene la ventaja de presentar la forma
20 de un acelerador de endurecimiento de al menos dos componentes. En este caso, el compuesto de calcio está en un primer componente, mientras que al menos un éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico y al menos un carbonato de metal alcalino están presentes juntos en un segundo componente o están presentes uno del otro como
25 componentes individuales adicionales. De este modo, es posible mejorar la estabilidad de almacenamiento, por ejemplo.

En particular, los componentes del acelerador de al menos dos componentes están físicamente separados, por ejemplo, en al menos dos contenedores individuales o en un contenedor que tiene al menos
30 dos áreas separadas físicamente.

Cualquier otro componente, tal como un plastificante, por ejemplo, puede estar en el primer componente y/o en un segundo componente, y/o en otro componente separado físicamente. El otro componente puede estar, por ejemplo, en un contenedor individual
5 adicional o en un área separada físicamente adicional de un contenedor que tiene una pluralidad de áreas separadas físicamente.

El acelerador de endurecimiento o uno o más de los componentes del acelerador pueden estar presentes en forma líquida y/o sólida. Si el acelerador de endurecimiento o los componentes del
10 acelerador están presentes en forma líquida, las formas en cuestión son, en particular, soluciones acuosas o dispersiones acuosas. Cuando el acelerador de endurecimiento o uno o más de los componentes del acelerador se encuentra o está presente en forma sólida, se emplean, por ejemplo, como polvos, gránulos, escamas y/o se aplican sobre un
15 material de soporte sólido.

De acuerdo con una modalidad ventajosa, el éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico y el carbonato de metal alcalino están en forma líquida, más particularmente como una solución acuosa o dispersión acuosa. Esto simplifica la adición, la dosificación y la
20 mezcla cuando se combina la composición aglutinante. Una fracción del éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico y una fracción del carbonato de metal alcalino en soluciones acuosas o dispersiones son más particulares en cada caso de 1 - 50% en peso, preferiblemente de 2 - 25% en peso o de 5 - 15% en peso, basado en el peso total de la
25 solución acuosa o de la dispersión. Más particularmente, el éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico y el carbonato de metal alcalino están presentes en una solución o dispersión acuosa. Si está presente, el compuesto de calcio aquí está presente como un componente separado y, como se describió anteriormente, en forma de
30 un sólido. Por lo tanto, el compuesto de calcio puede añadirse a una

composición de aglutinante mineral, en particular incluso antes de la adición de agua para mezclar.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una composición que comprende un aglutinante mineral y un acelerador de endurecimiento como se describió anteriormente. El aglutinante mineral de esta invención es como se definió anteriormente. La composición puede tomar la forma, por ejemplo, de una composición seca o de una composición aglutinante fluida o rigidizada mezclada con agua. La composición también puede tomar la forma de una composición aglutinante totalmente curada, por ejemplo, un cuerpo conformado.

Esta composición comprende preferiblemente, con base en el peso del aglutinante:

a) el éster de ácido fosfórico en una cantidad de 0.001 a 2% en peso, preferiblemente de 0.005 a 1% en peso, más preferiblemente de 0.01 a 0.6% en peso o de 0.1 a 0.3% en peso;

b) el carbonato de metal alcalino en una cantidad de 0.001 a 6% en peso, preferiblemente de 0.01 a 2% en peso, más preferiblemente de 0.02 a 0.1% en peso o de 0.04 a 0.08% en peso;

c) opcionalmente el compuesto de calcio con una fracción de 0.001 a 10% en peso, preferiblemente de 0.1 a 5% en peso, más preferiblemente de 1 a 4% en peso.

En particular, además, la composición comprende un plastificante como se describió anteriormente. Si está presente, el plastificante, basado en el aglutinante mineral, tiene ventajosamente una proporción de 0.01 - 6% en peso, más particularmente de 0.1 - 4% en peso, más preferiblemente de 0.5 - 3% en peso. Sobre la base de la combinación con el plastificante, es posible mejorar la manejabilidad de la composición de aglutinante y al mismo tiempo se logran mayores

resistencias a la compresión, esta última en particular también en momentos tardíos, por ejemplo, después de 28 días.

Además, de forma opcional, en la composición está presente una mezcla, tal como se describió con anterioridad, particularmente una mezcla de hormigón y/o una mezcla de mortero y/o una sustancia
5 que acelera el endurecimiento adicional.

Aparte de usos específicos, en general es particularmente ventajoso si los aceleradores de endurecimiento de la invención no se combinan con ciertas sustancias. En particular, los aceleradores de endurecimiento de la invención no incluyen nitratos y/o nitritos
10 adicionales, debido en particular a la toxicidad y corrosividad de tales compuestos. De manera similar, los aceleradores de endurecimiento de la invención tienen la ventaja de no contener tiocianatos adicionales. Los tiocianatos son un peligro para la salud y también son problemáticos desde el punto de vista de la corrosión.
15 Además, en particular también puede ser ventajoso que los aceleradores de endurecimiento de la invención no contengan haluros adicionales, hidróxidos de metales alcalinos, sales de aluminio, glicerol y/o ácidos α -hidroxicarboxílicos. Sin embargo, para una aplicación específica, el acelerador de endurecimiento puede
20 combinarse con tales sustancias.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a un método para acelerar el endurecimiento de una composición aglutinante mineral, particularmente después de 4-8 horas, y/o para producir una
25 composición que comprende al menos un aglutinante mineral, donde un éster de ácido fosfórico de un polihídrico el alcohol y un carbonato de metal alcalino se añaden juntos y/o por separado uno del otro a un aglutinante mineral.

El éster de ácido fosfórico del alcohol polihídrico y el
30 carbonato de metal alcalino se definen en este documento como

anteriormente y están presentes en particular en forma de un acelerador de endurecimiento como se describió anteriormente.

5 Aquí, el éster de ácido fosfórico, basado en el contenido de aglutinante mineral, se usa en particular en una cantidad de 0.001 a 2% en peso, preferiblemente de 0.01 a 1% en peso, más preferiblemente de 0.02 a 0.6% en peso. El carbonato de metal alcalino, basado en un contenido de aglutinante mineral, se usa ventajosamente en una cantidad de 0.001 a 10% en peso, preferiblemente de 0.1 a 5% en peso, más preferiblemente de 0.5 a 3% en peso.

10 Se añadió un compuesto opcional de calcio como se describió anteriormente, con una fracción de 0.001 a 10% en peso, preferiblemente de 0.1 a 5% en peso, más preferiblemente de 0.5 a 3% en peso, basado en el contenido de aglutinante mineral.

15 Además, se mezcla particularmente un plastificante como se describe con anterioridad, en particular con una fracción de 0.01 - 6% en peso, especialmente de 0.1 - 4% en peso, más preferiblemente de 0.5 - 3% en peso, basado en el contenido de aglutinante mineral.

20 Opcionalmente, además, es posible añadir una mezcla tal como se describió con anterioridad, más particularmente una mezcla de hormigón y/o una mezcla de mortero y/o una sustancia adicional que acelere el endurecimiento.

25 El éster de ácido fosfórico del alcohol polihídrico y el carbonato de metal alcalino o el acelerador de endurecimiento en principio pueden ser añadidos al aglutinante mineral en cualquier punto en el tiempo antes o durante la mezcla.

Por ejemplo, el éster de ácido fosfórico del alcohol polihídrico y el carbonato de metal alcalino o el acelerador de endurecimiento se pueden mezclar al menos de forma parcial, más particularmente de forma completa, con el agua de mezcla y añadir al

agua con esta agua al aglutinante mineral al mezclar. También es posible mezclar el éster de ácido fosfórico del alcohol polihídrico y el carbonato de metal alcalino o el acelerador de endurecimiento al menos de forma parcial, más particularmente, de forma completa, con el aglutinante mineral directamente, antes del mezclado, y solo entonces para que se agregue la mezcla de agua. La adición de mezcla de agua también puede tener lugar con un retraso de tiempo, por ejemplo, horas, días o incluso meses después.

Según una variante adicional, el éster de ácido fosfórico del alcohol polihídrico y el carbonato de metal alcalino o el acelerador de endurecimiento pueden añadirse al menos de forma parcial, más particularmente, de forma completa, al aglutinante mineral antes y/o durante una operación de trituración del aglutinante mineral. De este modo, las sustancias se mezclan particularmente bien con el aglutinante mineral y no hay necesidad de una operación de mezclado adicional. Es sorprendente que se ha encontrado que el efecto del éster de ácido fosfórico del alcohol polihídrico y del carbonato de metal alcalino, o del acelerador de endurecimiento, respectivamente, no se ve afectado de forma adversa por la operación de molienda.

Como ya se ha mencionado anteriormente, en general es particularmente ventajoso, dejando de lado usos específicos, si los aceleradores de endurecimiento de la invención no se combinan con ciertas sustancias. En particular, los aceleradores de endurecimiento de la invención se usan sin nitratos y/o nitritos adicionales. De manera similar, los aceleradores de endurecimiento de la invención tienen la ventaja de utilizarse sin tiocianatos adicionales. En particular, también puede ser ventajoso, además, que los aceleradores de endurecimiento de la invención estén destinados a ser utilizados sin halogenuros adicionales, hidróxidos de metales alcalinos, sales de aluminio, glicerol y/o ácidos α -hidroxicarboxílicos.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un cuerpo conformado que se puede obtener mediante el curado de una composición como se describió anteriormente, que comprende al menos un aglutinante mineral, después de la adición de agua. El cuerpo conformado así producido puede tener prácticamente cualquier forma deseada y, por ejemplo, puede ser parte de un edificio, tal como un edificio, una construcción de mampostería o un puente, por ejemplo.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de un éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico en combinación con un carbonato de metal alcalino, más particularmente en forma de un acelerador de endurecimiento como se describió anteriormente, para acelerar el endurecimiento de aglutinantes minerales y/o composiciones aglutinantes, más particularmente composiciones de mortero y/u hormigón.

La invención se refiere además al uso de un carbonato de metal alcalino para reducir el efecto del carbonato de magnesio sobre aditivos acelerantes, más particularmente ésteres de ácido fosfórico de los alcoholes polihídricos, en una composición de aglutinante mineral que comprende carbonato de magnesio. Como se ha encontrado, los carbonatos de metal alcalino, más particularmente carbonato de sodio (Na_2CO_3) y/o carbonato de potasio (K_2CO_3), se pueden usar específicamente para reducir o neutralizar completamente el efecto indeseable del carbonato de magnesio que consiste en al menos deteriorar o eliminar al menos de forma parcial el efecto de la aceleración de las mezclas en las composiciones de aglutinante mineral.

La invención también se refiere al uso de un carbonato de metal alcalino para mejorar el efecto de una mezcla de aceleración, más particularmente de un éster de ácido fosfórico de alcoholes

polihídricos, en una composición de aglutinante mineral que comprende carbonato de magnesio.

Los ésteres de ácido fosfórico de alcoholes polihídricos y carbonatos de metales alcalinos que se usan están definidos en este caso como se describió anteriormente. Aquí se da preferencia particular al uso de fosfato de glicerol, fosfato de glicerol disódico y/o un hidrato como ésteres de ácido fosfórico de alcoholes polihídricos. Los carbonatos de metal alcalino particularmente adecuados que se abarcan son el carbonato de sodio (Na_2CO_3) y/o carbonato de potasio (K_2CO_3), en particular carbonato de sodio (Na_2CO_3).

Los ejemplos de trabajo a continuación proporcionan una ilustración adicional de la invención.

Ejemplos de trabajo

1. Sustancias y métodos

1.1. Sustancias

Las sustancias utilizadas para los ejemplos de trabajo fueron las siguientes:

Table 1: Sustancias utilizadas

Abreviatura	Sustancia
PCE	Plastificante de éter de policarboxilato (por ejemplo, Sika® Viscocrete® 20 HE, disponible de Sika Schweiz AG); contenido de sólidos: 40% en peso
GPD	Fosfato de glicerol, sal disódica, pentahidrato (disponible en Sigma Aldrich Schweiz); 10% en peso en H_2O

NaCt	Carbonato de sodio; 10 % en peso en H ₂ O
KCt	Carbonato de potasio; 10 % en peso en H ₂ O
MgCt	Carbonato de magnesio; 10 % en peso en H ₂ O
CaOx	Óxido de calcio (Nekafin® 2 de Kalkfabrik Netstal AG, Suiza, con una superficie específica (BET) de 1.9 m ² /g)

El carbonato de sodio, el carbonato de potasio y el carbonato de magnesio están disponibles comercialmente con diversos proveedores en forma pura (pureza > 97%). Cada uno de ellos se disolvió en agua en la cantidad especificada en la Tabla 1 y se usó en forma de soluciones acuosas.

1.2 Mezclas de mortero

La mezcla de mortero **M1** utilizada tiene las composiciones secas descritas en la Tabla 2.

Tabla 2: Composición seca de la mezcla de mortero

Componente	M1
Cemento Portland de tipo CEM I 52.5 N (Normo 5R; disponible con Holcim Schweiz)	750 g
Relleno de piedra caliza	141 g
Arena 0-1 mm	738 g
Arena 1-4 mm	1107 g
Arena 4-8 mm	1154 g

Para preparar las mezclas de mortero, las arenas, el relleno de piedra caliza, el cemento y opcionalmente el óxido de calcio (**CaOx**) se mezclaron en seco en un mezclador Hobart a una temperatura de 20°C durante 1 minuto. En el transcurso de 30 segundos, el agua de mezcla (relación agua/cemento o w/c = 0.4), mezclada de anteriormente con el plastificante de éter de policarboxilato (PCE; 1% en peso basado en cemento) y opcionalmente otras sustancias (**GPD**, **NaCt**, **KCt**, **MgCt**), y se continuó mezclando durante 2.5 minutos más. El tiempo total de mezcla en húmedo duró 3 minutos en cada caso.

1.3 Métodos de prueba

Para determinar la actividad de los aceleradores de endurecimiento de la invención, se realizó una determinación de las resistencias a la compresión de diferentes mezclas de mortero en diferentes momentos después de la preparación de las mezclas de mortero. La prueba para determinar la resistencia a la compresión (en N/mm²) tuvo lugar en prismas (40 x 40 x 160 mm) de acuerdo con las normas EN 12390-1 a 12390-4.

Inmediatamente después de la preparación de las mezclas de mortero, también se realizaron mediciones de la disminución respectiva (ABM). La disminución (ABM) de las mezclas de mortero se midió de acuerdo con EN 1015-3.

2. Prueba de mortero

La Tabla 3 muestra la influencia negativa del carbonato de magnesio sobre el efecto de los aceleradores de endurecimiento. Cuanto mayor sea la cantidad de carbonato de magnesio presente, menores serán las resistencias a la compresión después de 6 y 8 horas y menor será el efecto acelerador de **GPD** y **CaOx**.

Tabla 3: Efecto del carbonato de magnesio

No.	CaOx*	GPD*	MgCt*	ABM ⁺ [mm]	Fuerza de compresión [MPa]	
					6h	8h
A1	3.00	1.50	–	192	4.0	10.3
A2	3.00	1.50	0.27	187	1.8	5.7
A3	3.00	1.50	0.53	180	1.3	4.1
A4	3.00	1.50	0.80	175	1.3	4.1
A5	3.00	1.50	1.07	142	1.1	2.3

*% en peso basado en el contenido de cemento

+ disminución inmediatamente después de la preparación

En el caso de los experimentos **B1 - B6**, mostrados en la tabla 4, se investigó el efecto del carbonato de sodio en composiciones aglutinantes que comprenden carbonato de magnesio.

Tabla 4: Efecto del carbonato de sodio

No.	CaOx*	GPD*	MgCt*	NaCt*	ABM ⁺ [mm]	Fuerza de compresión [MPa]	
						6h	8h
B1	3.00	1.50	–	–	196	9.9	19.8
B2	3.00	1.50	0.26	–	225	4.8	11.7
B3	3.00	1.50	0.26	0.60	196	8.2	19.2
B4	3.00	1.50	0.26	0.70	168	9.9	20.3
B5	3.00	1.50	0.26	0.80	151	8.9	19.0
B6	3.00	1.50	0.26	0.90	122	8.8	20.6

*% en peso basado en el contenido de cemento

+ disminución inmediatamente después de la preparación

En la Tabla 4 es evidente que el uso de carbonato de sodio (**NaCt**) puede eliminar y/o neutralizar los efectos negativos del

carbonato de magnesio (**MgCt**). Es una ventaja particular que en este caso son las concentraciones de 0.06 y 0.07% en peso de carbonato de sodio (o 0.6 y 0.7% en peso de las soluciones de **NaCt** al 10%) (véanse los experimentos **B3** y **B4**). Aquí, por un lado, se logran altas resistencias a la compresión y, al mismo tiempo, buenas capacidades de trabajo (alto valor de asentamiento).

En el caso de los experimentos **C1 - C6**, presentados en la tabla 5, se investigó el efecto del carbonato de sodio en composiciones aglutinantes que comprenden carbonato de magnesio.

10 *Tabla 5: Efecto del carbonato de potasio*

No.	CaOx*	GPD*	MgCt*	KCt*	ABM ⁺ [mm]	Fuerza de compresión [MPa]		
						4h	6h	8h
C1	3.00	-	-	-	234	0.7	2.5	6.1
C2	3.00	1.50	-	-	211	2.8	10.2	20.4
C3	3.00	1.50	0.26	-	218	1.1	3.0	8.5
C4	3.00	1.50	0.26	0.30	185	1.7	7.7	18.0
C5	3.00	1.50	0.26	0.60	187	1.9	7.6	18.3
C6	3.00	1.50	0.26	1.20	144	2.4	10.4	21.8

*% en peso basado en el contenido de cemento

+ disminución inmediatamente después de la preparación

La Tabla 5 muestra que el carbonato de potasio también es capaz de eliminar en gran medida o neutralizar los efectos negativos del carbonato de magnesio (**MgCt**). Presentan una ventaja particular las concentraciones de 0.06% en peso de carbonato de potasio (o 0.6% en peso de las soluciones de **KCt** al 10%) (véase el experimento **C5**). Las concentraciones más elevadas en el experimento **C6** producen mejores resistencias a la compresión, pero dan como resultado una

manejabilidad menos efectiva (disminución de 144 mm). Una comparación de los experimentos **C1** y **C2** demuestra además el efecto acelerador de **GPD**.

Los experimentos D1 - D4, presentados en la tabla 6, se llevaron a cabo todos sin carbonato de magnesio, e ilustran la interacción de carbonatos de metales alcalinos y ésteres de ácido fosfórico de alcoholes polihídricos.

Tabla 6: Interacción del carbonato de sodio con GPD

No.	CaOx [*]	GPD [*]	MgCt [*]	NaCt [*]	ABM ⁺ [mm]	Fuerza de compresión [MPa]	
						6h	8h
D1	3.00	-	-	-	234	0.5	0.6
D2	3.00	1.50	-	-	165	0.9	1.5
D3	3.00	-	-	0.60	232	0.5	0.6
D4	3.00	1.50	-	0.60	190	1.6	4.5

*% en peso basado en el contenido de cemento

+ disminución inmediatamente después de la preparación

Lo que la tabla 6 muestra, entre otras cosas, es que el carbonato de sodio como tal no tiene efecto acelerador (compare el experimento D3 contra el experimento D1). Sin embargo, a partir de una comparación de los experimentos D2 y D3, es evidente que a través de la interacción de carbonato sódico y GPD, el efecto acelerador de GPD aumenta aún más. Esto muestra que los carbonatos de metal alcalino y los ésteres de ácido fosfórico de alcoholes polihídricos interactúan sinérgicamente.

Sin embargo, las modalidades descritas anteriormente deben entenderse simplemente como ejemplos ilustrativos, que pueden modificarse según se desee dentro de los límites de la invención.

Por lo tanto, en los ejemplos es posible, por ejemplo, excluir el óxido de calcio (CaOx) como componente adicional. Esto da como resultado menores resistencias a la compresión. En términos cualitativos, sin embargo, no hay cambios en las actividades y los efectos descritos.

También es posible, por ejemplo, reemplazar el cemento al menos parcialmente por un aglutinante hidráulico y/o puzolánico latente. También es posible, de forma adicional o en lugar de los agregados descritos (arena, relleno de piedra caliza), usar agregados más grandes, para obtener una composición de hormigón, por ejemplo. Esto no produce ningún cambio en las actividades y los efectos descritos anteriormente.