# COMPOSICIONES A BASE ÓXIDO DE CALCIO

## Campo técnico

La invención se refiere a composiciones que contienen óxido de calcio, en particular aceleradores del curado para aglutinantes minerales, composiciones aglutinantes correspondientes y moldeados producidos a partir de estos. Además, la invención se refiere a usos y procesos, incluidos aquellos para la aceleración del curado de una composición aglutinante mineral y para producir composiciones. La invención además se refiere a usos de sustancias seleccionadas para estabilizar una composición que contiene óxido de calcio y agua.

## Técnica previa

La producción de cemento genera una gran cantidad de $CO_2$, lo que es muy importante para el medio ambiente. Para reducir las emisiones de $CO_2$, el cemento en las composiciones de aglutinantes se puede remplazar en parte por aditivos de cemento puzolánicos y/o hidráulicos latentes, tales como, cenizas volantes, escorias o humo de sílice. Dichos aditivos se forman como subproductos de varios procesos industriales y por lo tanto son beneficiosas en lo concerniente al equilibrio de $CO_2$  Sin embargo, el fraguado de dichos aditivos del cemento lleva mucho más tiempo que el caso del cemento hidráulico sin medidas adicionales. Esto es una desventaja especialmente con respecto a las altas resistencias tempranas de las composiciones de aglutinantes. Por lo tanto es necesario acelerar el fraguado y curado de las composiciones aglutinantes que contienen aditivos puzolánicos y/o hidráulicos latentes.

Ocurren problemas similares en la producción de concreto terminado o partes del concreto reforzadas con acero y también en la renovación de carreteras y pasarelas. Aquí, normalmente se requiere una resistencia temprana mayor de modo que las partes terminadas puedan retirarse del encofrado, transportarse, apilarse o pretensarse o que se pueda conducir en las carreteras o pasarelas o cargarse después de solo unas pocas horas. Por esta razón, se desea o necesita la aceleración del proceso de curado también en el caso de dichas aplicaciones.

Para alcanzar este objetivo en la práctica, se usan no solo formulaciones de concreto de alto rendimiento con, por ejemplo, bajos valores de p/c o alto contenido de cemento sino también sustancias específicas que aceleran el curado de aglutinantes minerales, en particular aglutinantes

a base de cemento. Los aceleradores del curado a base de amino alcoholes, haluros, pseudohaluros, nitritos, nitratos, sales de aluminio, glicerol o ácidos $\alpha$-hidroxicarboxílicos, por ejemplo, son habituales.

Muchos de los aceleradores del curado conocidos hoy en día se refieren a concreto proyectado. Estos aceleradores tienen el efecto de hacer que el cemento o las mezclas de concreto se fragüen muy rápidamente después de la adición del acelerador, lo que es normalmente deseado en aplicaciones de concreto proyectado. Sin embargo, cuando las composiciones de aglutinante mineral tienen que ser procesadas después de la mezcla con agua, dichos sistemas de aceleradores conocidos no son muy adecuados.

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

Aunque dichos aceleradores conocidos normalmente son muy eficaces, con frecuencia tienen la desventaja de que son costosos, tienen un campo limitado de uso y algunas veces tienen una influencia fuertemente negativa sobre el tiempo de procesamiento y las resistencias finales de argamasa y concreto.

Los aceleradores como se describe en EP 2 128 110 A1 (Sika Technology AG) también son conocidos. Dichos sistemas se basan en ésteres de alcoholes polihídricos y permiten lograr una resistencia temprana alta sin tener demasiada influencia negativa sobre el tiempo de procesamiento o la resistencia final. Otro desarrollo de esto se describe en WO 2015/177232 A1 (Sika Technology AG), donde se usan adicionalmente compuestos de calcio. Sin embargo, se ha descubierto que el efecto de dichos aceleradores puede variar dependiendo del período de tiempo en el cual se agregan o el estado de los componentes de aglutinantes.

Además de las aplicaciones antes mencionadas, también se debe cumplir con los requisitos específicos, por ejemplo, en la producción, sellado, revestimiento y/o reparación de pozos de sondeo, por ejemplo, en pozos de sondeo subterráneos en la construcción de pozos de petróleo y gas natural. Aquí con frecuencia prevalecen las altas temperaturas y/o presiones lo que produce por ejemplo que el cementado o sellado en dichas regiones sea particularmente exigente. Además, las suspensiones de cemento o cementos de pozo de sondeo normalmente tienen composiciones

específicas que no se pueden comparar directamente con las composiciones de argamasa o concreto convencionales. Las mezclas convencionales, por ejemplo los aceleradores del curado, por lo tanto, algunas veces solo tienen eficacia limitada bajo dichas condiciones específicas.

Entonces también se necesitan nuevas y mejores soluciones que de ser posible superen las desventajas antes mencionadas y en particular hagan que la construcción o provisión de edificios, partes estructurales, partes terminadas, sellamientos, revestimientos y similares en el sector de la construcción, sea más simple y/o eficaz.

Descripción de la invención

Por lo tanto es un objeto de la presente invención hacer que la construcción o provisión de edificios, partes estructurales, partes terminadas, sellamientos, revestimientos y similares en el sector de la construcción, sea más simple y/o eficaz. Con este propósito, se deberían proporcionar agentes o composiciones apropiados que ventajosamente serían eficaces en condiciones exigentes, por ejemplo a presiones y/o temperaturas altas, junto con los aglutinantes minerales y que se puedan usar de forma muy flexible para variadas y diferentes aplicaciones. Específicamente, se debería proporcionar un acelerador del curado mejorado para aglutinantes minerales. El acelerador del curado de la invención debería proporcionar, en particular, mayores resistencias tempranas de las composiciones de cemento, argamasa y/o concreto en comparación con aceleradores del curado conocidos y poder usarse de forma flexible. Además, el acelerador del curado debería tener pocos efectos adversos o ninguno en la procesabilidad de las composiciones de aglutinante mineral que fueron mezcladas con agua. También es conveniente un acelerador del curado que donde fuera posible se puede usar de forma flexible sin perjuicio del estado o la calidad de los componentes de aglutinantes. En particular, el efecto del acelerador del curado debería permanecer muy constante independientemente del período del tiempo en el que se agrega. Además, se deberían proporcionar los procesos y usos adecuados que efectivamente permiten alcanzar estos objetivos.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el objeto de la invención se puede lograr por medio de una composición como se reivindica en la reivindicación 1.

La composición de la invención, en particular un acelerador del curado para aglutinantes minerales, por consiguiente comprende o consiste en:

a) óxido de calcio en forma de partícula,

b) un inhibidor para la reacción de óxido de calcio con agua y

c) opcionalmente agua.

Se ha descubierto que la combinación inventiva de óxido de calcio en forma de partícula y un inhibidor para la reacción de óxido de calcio con agua hace posible producir composiciones que se pueden premezclar con agua antes de mezclar una composición de aglutinante mineral y permanecer estable en esta forma por un período de tiempo prolongado, en particular hasta una cantidad de horas.

Además, las composiciones de la invención muestran un efecto constante esencial independientemente del período de tiempo de adición cuando se usan como aceleradores del curado. En particular, dichas composiciones permanecen eficaces durante un período de tiempo prolongado cuando se agregan a un componente de la composición, por ejemplo, un aglutinante y/o los agregados, antes de mezclar una composición de aglutinante mineral con agua. Esto es en particular verdadero cuando el componente de la composición de aglutinante contiene humedad residual, como es normalmente el caso de agregados, por ejemplo. En general, se logró entonces una mejor flexibilidad en el uso de composiciones o de los aceleradores.

Además, las resistencias compresoras de las composiciones de aglutinantes minerales pueden aumentar considerablemente mediante las composiciones de la invención, en particular 4-8 horas después de mezclar con agua. Además, las composiciones de la invención son de extremo interés con respecto a la relación de costo/rendimiento. También se ha descubierto que las composiciones de la invención son considerablemente menos problemáticas que los aceleradores conocidos con respecto al comportamiento de anquilosamiento no deseado de aglutinantes minerales o composiciones de aglutinantes minerales, en particular sistemas a base de cemento.

En comparación con las composiciones de aglutinantes minerales, las composiciones de la invención cuando se puedan como aceleradores en la práctica permiten, por ejemplo, una remoción considerablemente más temprana del encofrado o carga de las partes terminadas producidas. Sin embargo, al mismo tiempo, la procesabilidad de las composiciones que se aceleraron de acuerdo con la invención se mantiene en un nivel práctico adecuado durante un período de tiempo comparativamente largo.

Además, se ha descubierto que las composiciones de la invención son eficaces como aceleradores del curado en grandes rangos sin perjuicio de la calidad de los agregados usados. En particular, se ha descubierto que es posible producir aceleradores cuyo efecto se vea poco afectado o no se vea afectado por la presencia de carbonato de potasio que puede ocurrir, por ejemplo, como componente secundario en una proporción de hasta un pequeño porcentaje en peso de rellenos de caliza o arenas.

Además, se puede prescindir de las sustancias posiblemente problemáticas tales como cloruros, nitratos, nitritos y tiocianatos cuando las composiciones de la invención se usan como aceleradores del curado. Esto puede ser sin tener que aceptar un deterioro considerable en el efecto de aceleración.

Otras ventajas de las composiciones de la invención son que su estabilidad con el paso del tiempo se puede establecer de forma dirigida, por ejemplo mediante la cantidad del inhibidor usado. Esto hace posible usar las composiciones para una variedad de aplicaciones. Entonces, las composiciones, por ejemplo, se pueden usar como aditivos de aceleración en varias composiciones de aglutinantes minerales, por ejemplo, composiciones de concreto proyectado, composiciones de cemento de pozo de sondeo, composiciones de suspensión de cemento, composiciones de argamasa y/o composiciones de concreto.

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

Formas de llevar a cabo la invención

En un primer aspecto, la invención proporciona una composición, en particular un acelerador del curado, que contiene o consiste en:

a) óxido de calcio en forma de partícula,
b) un inhibidor para la reacción de óxido de calcio con agua y
c) opcionalmente agua.

Para el presente propósito, un “inhibidor” es una sustancia que influye en una o más reacciones químicas de modo que estas se enlentecen, inhiben y/o evitan. El inhibidor de acuerdo con las

reivindicaciones actúa predominantemente sobre la reacción de óxido de calcio con agua, en donde el óxido de calcio o CaO reacciona para formar hidróxido de calcio o $Ca(OH)_2$. El inhibidor de acuerdo con las reivindicaciones entonces es adecuado para enlentecer, inhibir o evitar esta reacción. El inhibidor usado es, en particular, capaz de estabilizar una lechada o suspensión acuosa del óxido de calcio por al menos 15 minutos, preferentemente por al menos 30 minutos, favorablemente por al menos 60 minutos, especialmente por al menos 120 minutos, de modo que la cantidad del óxido de calcio usado en la composición se reduce en no más de 10% en peso, en particular no más de 5% en peso o no más de 1% en peso, durante este tiempo en condiciones estándar (temperatura ambiente de 25°C; presión atmosférica 1 atm).

El término "partícula" o "forma de partícula" se refiere para el presente propósito a sólidos con un tamaño de partícula promedio menor que 1000 µm, en particular menor que 500 µm, preferentemente menor que 100 µm. El tamaño de partícula, la distribución de este o el tamaño de partícula promedio, en particular, se puede determinar por dispersión de luz láser, preferentemente de acuerdo con la norma ISO 13320:2009. En particular, se usa con este fin un instrumento Mastersizer 2000 con una unidad dispersora Hydro 2000G y el software Mastersizer 2000 de Instruments GmbH (Alemania). Isopropanol, por ejemplo, es adecuado como medio de medición. El tamaño de partícula promedio para el presente propósito corresponde en particular al valor D50 (el 50% de las partículas es menor que el valor indicado, el 50% es correspondiente mayor).

La expresión “aglutinante mineral” hace referencia particular a un aglutinante que reacciona en presencia de agua en una reacción de hidratación para formar hidratos sólidos o fases hidrato. Por ejemplo, este puede ser 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). Una “composición de aglutinante mineral” es por lo tanto una composición que contiene al menos un aglutinante mineral.

A los efectos de la presente, un “aglutinante a base de cemento” o una “composición de aglutinante a base de cemento” es, en particular, un aglutinante o una composición aglutinante con una proporción de al menos 5 % en peso, en particular, al menos 20 % en peso, preferentemente al menos 35 % en peso, especialmente al menos 65 % en peso de clínker de cemento. El clínker de cemento es preferentemente un clínker de cemento Portland. En el presente contexto, el clínker de cemento es en particular clínker de cemento molido.

En particular, el aglutinante mineral o la composición aglutinante contiene un aglutinante hidráulico, preferentemente cemento. Se hace particular referencia a un cemento con un contenido de clínker de cemento de ≥ 35% en peso; en particular el cemento es del tipo CEM I, II o III, preferentemente cemento del tipo CEM I (de acuerdo con la norma EN 197-1). Una proporción del aglutinante hidráulico en el total de aglutinante mineral es, de manera favorable, de al menos 5 % en peso, en particular al menos 20 % en peso, preferentemente al menos 35 % en peso, especialmente al menos 65 % en peso. En una modalidad favorable adicional, el aglutinante mineral consiste en un grado de al menos 95 % en peso en aglutinante hidráulico, en particular clínker de cemento.

Sin embargo, también puede ser favorable que la composición de aglutinante contenga otros aglutinantes además de un aglutinante hidráulico, o en lugar de este. En particular, estos son aglutinantes hidráulicos latentes y/o aglutinantes puzolánicos. Los aglutinantes hidráulicos latentes y/o puzolánicos adecuados son, por ejemplo, escoria, ceniza volante y/o sílice en polvo. Asimismo, la composición aglutinante puede contener materiales inertes tales como caliza molida, cuarzo en polvo y/o pigmentos. En una modalidad favorable, el aglutinante mineral contiene 5-95% en peso, en particular 5-65% en peso, especialmente 15-35% en peso de aglutinantes hidráulicos latentes y/o puzolánicos.

En particular, la composición de aglutinantes minerales contiene, en cada caso en función del contenido de aglutinante, 0.001-3% en peso, en particular 0.01-1% en peso, especialmente 0.1-0.5% en peso, de carbonato de magnesio.

El término “acelerador del curado” se refiere en particular a una sustancia que, cuando se agrega a un aglutinante mineral y se compara con un vacío sin sustancia agregada o sin acelerador del curado, lleva a un aumento en la resistencia compresora del aglutinante mineral después de un punto definido en el tiempo después de mezclar con agua. Esto puede ser, en particular, 4-8 horas, especialmente después de 6-8 horas. La determinación de las resistencias compresoras en particular se lleva a cabo de acuerdo con la norma EN 12390-3:2009-07.

En particular, la composición tiene la forma de una lechada o suspensión acuosa, y el óxido de calcio en particular está presente en la forma de partículas suspendidas. Dichas suspensiones por ejemplo pueden ser producidas hasta varias horas antes del uso real de la composición, por ejemplo, como acelerador del curado, o adición a una composición de aglutinante, y permanecer esencialmente estable durante este tiempo.

La lechada o suspensión es en particular estable en almacenamiento durante al menos 5 minutos, en particular durante al menos 15 minutos, preferentemente durante al menos 30 minutos, favorablemente durante al menos 60 minutos, especialmente durante al menos 120 minutos. "Estable en almacenamiento" en el presente contexto se refiere a que la cantidad de óxido de calcio usada en la composición se reduce en no más de 10% en peso, en particular no más de 5% en peso o no más de 1% en peso, durante el período de tiempo bajo consideración en condiciones estándar (temperatura ambiente de 25°C; presión atmosférica 1 atm).

La composición, en particular un acelerador del curado, particular y preferentemente contiene o en:
a) 3-98% en peso, en particular 25-75% en peso, de óxido de calcio y
b) 0.1-70% en peso, en particular 0.5-10% en peso, del inhibidor y
c) 1-95% en peso, en particular 25-75% en peso, de agua,
en cada caso en función del peso total del acelerador del curado.

La composición particular y preferentemente contiene o consiste en:
a) 25-75% en peso, en particular 40-60% en peso, de óxido de calcio;
b) 0.1-15% en peso, en particular 0.1-10% en peso, preferentemente 0.2-5% en peso, especialmente 0.3-2% en peso, del inhibidor para la reacción de óxido de calcio con agua; y
c) opcionalmente 25-75% en peso, en particular 40-60% en peso, de agua;
en cada caso en función del peso total de la composición, donde la composición está en particular presente como lechada o suspensión.

Se prefiere en especial una composición o un acelerador del curado que comprende 40-60% en peso del óxido de calcio, 0.2-5% en peso, en particular 1-5% en peso, del inhibidor y 40-60% en peso de agua, en cada caso en función del peso total de la composición o del acelerador del curado. La composición, en particular el acelerador del curado, está en este caso particularmente en la forma de una suspensión.

El inhibidor favorablemente se selecciona de entre un éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico y/o de carbohidratos. Se descubrieron estas sustancias presentes favorablemente en el presente caso dado que en primer lugar tienen buena acción inhibidora y en segundo lugar no afectan el efecto de CaO o incluso lo mejoran.

En una modalidad particularmente preferida, el inhibidor comprende un éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico. Como se descubrió, los ésteres de ácido fosfórico de alcoholes polihídricos no solo actúan como inhibidores sino en combinación con el óxido de calcio también refuerzan la acción de aceleración de estos desproporcionadamente. Estas sustancias entonces pueden funcionar de forma sinérgica de modo de alcanzar un efecto acelerador mucho mayor que con las sustancias individuales solas.

Los ésteres de ácido fosfórico de alcoholes polihídricos, en particular gliceril fosfato, disodio gliceril fosfato y/o un hidrato de estos también actúan como aceleradores y/o co-aceleradores para el óxido de calcio en el presente contexto.

Los ésteres de ácido fosfórico de alcoholes polihídricos por lo tanto son bifuncionales dado que tienen un efecto inhibidor sobre la reacción de agua con óxido de calcio pero al mismo tiempo tienen un efecto acelerador en los aglutinantes minerales. Esto es sorprendente y no se esperaba así.

El término “alcohol polihídrico” se refiere a un compuesto funcional hidroxi con más de un grupo hidroxilo, por ejemplo con dos, tres, cuatro o cinco grupos hidroxilo. Se prefiere particularmente un alcohol con tres grupos hidroxilo, es decir, un alcohol trihídrico. Alcoholes adecuados son por ejemplo alcoholes de alquilo polihídrico tales como propanodiol, butanodiol, glicerol, diglicerol, poliglicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,3,5-pentanotriol, eritritol, pentaeritritol, dipentaneritritol, sorbitol, sorbitán, glucosa, fructosa, sorbosa o isosorbida. Se da preferencia particular a glicerol.

El éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico se puede obtener a partir de un alcohol polihídrico por esterificación con ácido fosfórico y/o una sal de ácido fosfórico. El éster es preferentemente una parte de éster o éster parcial de un alcohol polihídrico, preferentemente de un alcohol trihídrico. El término “parte de éster o éster parcial de un alcohol polihídrico” se refiere a que el alcohol polihídrico todavía tiene uno o más grupos hidroxilo libres además de uno o más enlaces éster. El éster puede ser un monoéster, diéster o triéster. Se prefiere un monoéster, preferentemente un monoéster de alcohol dihídrico o trihídrico, particularmente se prefiere un alcohol trihídrico, especialmente se prefiere glicerol.

El ácido fosfórico para preparar el éster puede estar presente como ácido libre o como sal o sal parcial; el término “sal” se refiere aquí y más adelante al producto de una reacción de neutralización de ácido fosfórico con una base y los fosfatos formados después del secado. “Sal parcial” se refiere a que no todas las funciones ácidas del ácido fosfórico fueron neutralizadas.

Después de que los grupos de ácido libre restantes del éster del ácido fosfórico están preferentemente completa o parcialmente neutralizados de modo de proporcionar una sal metálica, en particular una sal de metal alcalino y/o sal de metal alcalinotérreo. En particular, la sal es una sal de un catión monovalente o polivalente, preferentemente una sal de sodio, potasio, calcio, magnesio, zinc y/o aluminio, particularmente se prefiere una sal de sodio y/o aluminio. En un medio básico y acuoso, los grupos de ácido libre pueden por supuesto estar desprotonados y estar presentes en forma aniónica.

Los ésteres de ácido fosfórico adecuados para el acelerador del curado de la invención son, por ejemplo, gliceril fosfatos. Se prefiere gliceril monofosfato, y se prefiere particularmente gliceril 2-fosfato, gliceril 3-fosfato y/o hidratos de estos.

El al menos un éster del ácido fosfórico preferente y particularmente comprende gliceril fosfato, disodio gliceril fosfato y/o un hidrato de estos.

En una modalidad favorable adicional, el inhibidor comprende al menos un carbohidrato. Para el presente propósito, el término carbohidrato también comprende en particular, derivados.

El carbohidrato comprende, en particular, al menos un representante del grupo que consiste en fructosa, sucrosa, glucosa, lactosa, manosa, ribosa, galactosa, fucosa, ramnosa, lactulosa, maltosa, trehalosa, melecitosa, rafinosa, melazas, caramelo y umbeliferona. Asimismo es posible usar, por ejemplo, glicerol, gluconato, en particular gluconato de sodio, almidón hidrolizado y/o melazas comestibles.

El al menos un carbohidrato particularmente preferido comprende un monosacárido y/o un disacárido. El al menos un carbohidrato muy particularmente preferido comprende melazas, glucosa, fructosa y/o sucrosa. Se prefiere particularmente glucosa, fructosa y/o sucrosa, especialmente glucosa.

Es posible también usar, por ejemplo, una combinación de un éster del ácido fosfórico de un alcohol polihídrico y un carbohidrato como inhibidor. Esta combinación se forma favorablemente con los representantes anteriores que fueron descritos como favorables, en particular una combinación de gliceril fosfato, disodio gliceril fosfato y/o un hidrato de estos junto con melazas, glucosa, fructosa y/o sucrosa.

El óxido de calcio muy particular y preferentemente tiene un área de superficie específica de 1-50 $m^2/g$, preferentemente 1.5-30 $m^2/g$, en particular 1.9-10 $m^2/g$ de óxido de calcio. La determinación del área de superficie específica se realiza en particular mediante el método BET (absorción de $N_2$, medida de acuerdo con DIN ISO 9277:2003-05). Un área de superficie específica alta lleva a una mejora en el efecto de aceleración. Para alcanzar el mismo efecto de aceleración, es posible usar una menor porción del óxido de calcio con un área de superficie específica alta en comparación con el óxido de calcio con un área de superficie específica baja.

Si el inhibidor comprende un éster del ácido fosfórico de un alcohol polihídrico, la cantidad de éster del ácido fosfórico con relación a la cantidad del óxido de calcio se adapta preferentemente de modo que de 0.001 a 0.05 g, preferentemente de 0.005 a 0.04 g, particular y preferentemente de 0.008 a 0.02 g, del éster del ácido fosfórico esté presente por $m^2$ de óxido de calcio.

Una relación de peso entre el óxido de calcio y el al menos un éster del ácido fosfórico de un alcohol polihídrico está favorablemente en el intervalo de 100:1-1:1, preferentemente 50:1-5:1, en particular 30:1-10:1. Dichas relaciones proporcionan efectos de aceleración óptimos combinados con buena procesabilidad de las composiciones de aglutinante.

La composición, en particular un acelerador del curado, se prefiere particularmente en la forma de suspensión o lechada y contiene o consiste en, en cada caso basado en el peso total de la composición:

a) 25-75% en peso, en particular 40-60% en peso, de óxido de calcio;

b) 0.5-10% en peso, en particular 1-5% en peso, de un éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico, en particular gliceril fosfato, disodio gliceril fosfato y/o un hidrato; y

c) 25-75% en peso, en particular 40-60% en peso, de agua.

En una modalidad favorable adicional, la composición de la invención, en particular un acelerador del curado, contiene al menos un carbonato de metal alcalino.

Para el presente propósito, el término "carbonato" se refiere a sales y/o ésteres de ácido carbónico ($H_2CO_3$). En particular, los carbonatos en cuestión son sales. Dos series de sales derivan del ácido carbónico diprotónico (dibásico). (i) los hidrogenocarbonatos, también denominados carbonatos primarios ($MHCO_3$; en función del anión de hidrogenocarbonato $HCO_3^-$) y (ii) los carbonatos secundarios ($M_2CO_3$; en función del anión de carbonato $CO_3^{2-}$). Aquí, “M” representa un ion metálico o una mezcla de diferentes iones metálicos, en el presente caso un ion de metal alcalino o una mezcla de diferentes iones de metal alcalino.

En el presente contexto, se descubrió que se prefieren carbonatos secundarios ($M_2CO_3$). Por lo tanto, el carbonato de metal alcalino es preferentemente un carbonato secundario o un compuesto de la fórmula $M_2CO_3$.

En particular, el metal alcalino del al menos un carbonato de metal alcalino comprende sodio y/o potasio. El al menos un carbonato de metal alcalino más particularmente comprende carbonato de sodio ($Na_2CO_3$) y/o carbonato de potasio ($K_2CO_3$). Se prefiere particularmente carbonato de sodio ($Na_2CO_3$).

Si el inhibidor comprende un éster del ácido fosfórico de un alcohol polihídrico, la relación de peso de al menos un éster del ácido fosfórico de un alcohol polihídrico con el al menos un carbonato de metal alcalino en la composición o en el uso de este está favorablemente en el intervalo de 1:1-10:1, preferentemente 1.5:1-5:1, en particular 2:1-3:1. Las aceleraciones del curado particularmente fuertes se logran con ello, especialmente después de 4-8 días, y la procesabilidad de las composiciones de aglutinante pueden al mismo tiempo mantenerse en un intervalo que tiene relevancia práctica.

En una modalidad favorable, el al menos un éster del ácido fosfórico comprende gliceril fosfato, disodio gliceril fosfato y/o un hidrato de estos y el al menos un carbonato de metal alcalino comprende carbonato de sodio ($Na_2CO_3$) y/o carbonato de potasio ($K_2CO_3$). Se prefiere aquí particularmente carbonato de sodio ($Na_2CO_3$). Se ha descubierto que dichas composiciones son particularmente eficaces sin afectar considerablemente la procesabilidad de composiciones de aglutinantes minerales.

En una modalidad favorable adicional, la composición de la invención, en particular se usa un acelerador del curado en combinación con al menos otra sustancia aceleradora del curado o lo contiene. En principio, en este caso es posible usar muchas sustancias conocidas por un experto en la técnica. Sin embargo, las sustancias aceleradoras del curado adicionales particularmente favorables comprenden uno o más de los siguientes representantes:

a) uno o más amino alcoholes adicionales y/o sales de estos
b) uno o más nitratos de metal alcalino y/o nitratos de metal alcalinotérreo
c) uno o más nitritos de metal alcalino y/o nitritos de metal alcalinotérreo
d) uno o más tiocianatos de metal alcalino y/o tiocianatos de metal alcalinotérreo
e) uno o más ácidos α-hidroxicarboxílicos
f) uno o más haluros de metal alcalino y/o haluros de metal alcalinotérreo
g) glicerol y/o derivados de glicerol
h) uno o más glicoles y/o derivados de glicoles
i) una o más sales de aluminio
j) uno o más hidróxidos de metal alcalino y/o hidróxidos de metal alcalinotérreo

Como se ha descubierto, las composiciones inventivas o aceleradores del curado generalmente son compatibles fácilmente con estos representantes de otras sustancias aceleradoras del curado. Se puede llevar a cabo, por ejemplo, una adaptación flexible a usos específicos.

También puede ser favorable para la composición, en particular un acelerador del curado, usarse en combinación con al menos una mezcla, por ejemplo una mezcla de concreto y/o una mezcla de argamasa y/o procesos químicos. La al menos una mezcla comprende, en particular, un antiespumante, un tinte, un conservante, un plastificante, un inhibidor, un agente formador de poros de aire, un reductor de contracción y/o un inhibidor de corrosión y/o combinaciones de estos.

La composición, en particular un acelerador del curado, se usa favorablemente junto con un plastificante o fluidificante o contiene un agente tal. Plastificantes posibles son por ejemplo, lignosulfonatos, condensados de naftalina-formaldehído sulfonados, condensados de melamina-formaldehído sulfonados, copolímeros de vinil sulfonado, policarboxilatos, plastificantes de policarboxilato o mezclas de estos.

El plastificante comprende en particular un policarboxilato, especialmente un éter depolicarboxilato. En particular, el plastificante es un polímero de peine que comprende una estructura de policarboxilato con cadenas laterales de poliéter unidas a esta. En particular, las cadenas laterales se unen a través de grupos de éster, éter, imida y/o amida a la estructura principal de policarboxilato.

Los plastificantes favorables son por ejemplo copolímeros de ácido (met)acrílico y/o monómeros de ácido maleico y monómeros seleccionados de entre vinil éter de polialquilen glicol, éteres de polialquilen glicol (met)alil o éteres de polialquilen glicol isoprenil. Plastificantes particularmente adecuados son por ejemplo copolímeros de ácido maleico o derivados de estos, éteres de alilo, en particular polietilen glicoles de alilo y acetato de vinilo. Dichos copolímeros y su preparación se describen, por ejemplo, en EP 2 468 696 A1 (Sika Technology AG). Plastificantes especialmente adecuados, por ejemplo los copolímeros P-1 a P-4, son como se describe en los párrafos 0058 a 0061 y la tabla 1 de EP 2 468 696 A1.

Plastificantes que asimismo son adecuados son por ejemplo copolímeros de ácido maleico o derivados de estos, éteres de alilo, en particular polietilen glicoles de alilo y ácido (met)acrílico. Dichos copolímeros y su preparación se describen, en EP 2 522 680 A1 (Sika Technology AG). Plastificantes favorables son, por ejemplo los copolímeros P-1 a P-4, son como se describe en los párrafos 0063 a 0070 y la tabla 1 de EP 2 522 680 A1.

Otros éteres de policarboxilato adecuados y procesos para prepararlos se describen, por ejemplo, en EP 1 138 697 B1 desde la página 7, línea 20 hasta la página 8, línea 50, y también en sus ejemplos, o en EP 1 061 089 B1 desde la página 4, línea 54 hasta la página 5, línea 38 y también en sus ejemplos. En una variante, tal como se describe en EP 1 348 729 A1 desde la página 3 hasta la página 5 y también en sus ejemplos, el polímero tipo peine puede prepararse en estado de agregado sólido.

Las descripciones de los textos de patentes mencionadas con relación a los plastificantes, en particular se incorporan a la presente mediante esta referencia.

Los polímeros tipo peine adecuados también están comercialmente disponibles en Sika Schweiz AG con la serie de nombre comercial ViscoCrete®.

En particular, una relación de peso entre el al menos un plastificante y el al menos un éster del ácido fosfórico de un alcohol polihídrico está en el intervalo de 1:1-10:1, preferentemente 1.5:1-5:1, en particular 2:1-3:1. Es posible lograr, por ejemplo, buenos efectos plastificantes al mismo tiempo que una acelerador del curado por lo tanto eficaz. El plastificante apenas afecta, en todo caso, el efecto del acelerador del curado.

La composición, en particular un acelerador del curado, puede en principio estar presente en una variedad de formas. En particular, los componentes individuales de la composición pueden estar presentes separados espacialmente entre sí como componentes individuales, en particular como un “kit de partes”. Sin embargo, también es posible premezclar componentes individuales o todos los componentes del acelerador en una forma sólida y/o líquida.

En particular, la composición de la invención, en particular un acelerador del curado, está en la forma de una composición de al menos dos componentes, con óxido de calcio, inhibidor y opcionalmente agua presentes en un primer componente mientras que otros componentes de la composición están presentes juntos en al menos un segundo componente o están presentes por separado como componentes individuales adicionales. Es posible, por ejemplo, mejorar la estabilidad del almacenamiento y/o por tanto su efectividad. En este caso, el primer componente preferentemente no contiene agua.

Los componentes de la composición de al menos dos componentes están, en particular, presentes separados espacialmente, por ejemplo, en al menos dos recipientes individuales o en un recipiente con al menos dos regiones separadas espacialmente.

Por ejemplo, es particularmente adecuada una composición, en particular un acelerador del curado, en la forma de una composición de dos componentes con un primer componente que contienen 3-98% en peso, en particular 25-75% en peso, de óxido de calcio, 0.1-70% en peso, en particular 0.5-10% en peso, del inhibidor y 1-95% en peso, en particular 25-75% en peso, agua y un segundo componente que contiene un carbonato de metal alcalino.

Todo otro componente tal como un plastificante puede estar presente en el primer componente y/o en un segundo componente y/o en otro componente separado espacialmente. El componente adicional puede por ejemplo estar presente en un recipiente individual adicional o en una región

separada espacialmente adicional de un recipiente con una pluralidad de regiones separadas espacialmente.

La composición, en particular un acelerador del curado, o uno o más de los componentes, en particular componentes de acelerador, pueden estar presentes en forma líquida y/o sólida. Si la composición o los componentes están presentes en forma líquida, están en soluciones acuosas o dispersiones acuosas particulares. Si la composición o uno o más de los componentes están presentes en forma sólida, estos se usan por ejemplo como polvo, gránulos, copos y/o se aplican a un material de soporte sólido.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición, en particular una composición de aglutinante, que contiene un componente de una composición de aglutinantes minerales, en particular un aglutinante y/o agregados y/o una mezcla, y también una composición como se describe anteriormente, en particular un acelerador del curado. En particular, la composición es una composición de aglutinante que contiene un aglutinante mineral. El aglutinante mineral, los agregados y la mezcla son aquí como se define anteriormente. La composición, por ejemplo, puede estar presente en forma seca o como un fluido o composición de aglutinante reforzado mezclado con agua. La composición también puede estar presente como una composición de aglutinante curado, por ejemplo, como moldeado.

Una proporción del acelerador del curado en función del peso de un aglutinante, si está presente, es en particular 0.01-10% en peso, especialmente 0.1-5% en peso.

Para el propósito de la presente invención, el óxido de calcio se introduce preferentemente en la composición de aglutinante en una cantidad tal que se establezca una relación entre el área de superficie total del óxido de calcio y la cantidad de aglutinantes minerales de 50 a 70 $m^2$/kg del aglutinante, preferentemente de 55 a 65 $m^2$/kg del aglutinante, particular y preferentemente de 57 a 63 $m^2$/kg del aglutinante. El área de superficie total del óxido de calcio es para el presente propósito el producto matemático del área de superficie específica [en $m^2$/g; determinada por el método BET (absorción de $N_2$, medida de acuerdo con DIN ISO 9277:2003-05)] y la cantidad usada (en gramos por kg de aglutinante mineral).

En particular, la composición de aglutinante contiene, en función del peso del aglutinante:

a) óxido de calcio en una proporción de 0.001 a 10% en peso, preferentemente de 0.1 a 9% en peso, especialmente 2-9% en peso, particularmente de 2.5 a 6% en peso;

b) el inhibidor en una cantidad de 0.001 a 5% en peso, preferentemente de 0.005 a 1% en peso, particular y preferentemente de 0.01 a 0,6% en peso, o de 0.1 a 0.3% en peso.

Si un éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico, en particular gliceril fosfato, disodio gliceril fosfato y/o un hidrato de estos, se usa como inhibidor en una composición de aglutinante, el éster está preferentemente presente en una cantidad de 0.001 a 5% en peso, preferentemente de 0.005 a 1% en peso, particularmente de 0.01 a 0.6% en peso o de 0.1 a 0.3% en peso, en función de la cantidad del aglutinante.

Si un carbohidrato, en particular un monosacárido y/o un disacárido por ejemplo fructosa y/o sucrosa, se usa como inhibidor en una composición de aglutinante, este carbohidrato está favorablemente presente en una cantidad de 0.001-1% en peso, en particular 0.005-0.5% en peso, en particular 0.01-0.125% en peso, en función de la cantidad del aglutinante.

La composición de aglutinante particular y preferentemente contiene, en función del peso del aglutinante:

a) óxido de calcio en una proporción de 0.001 a 10% en peso, preferentemente de 0.1 a 9% en peso, especialmente 2-9% en peso, particularmente 2.5-6% en peso;

b) un éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico, en particular gliceril fosfato, disodio gliceril fosfato y/o un hidrato de estos, en una cantidad de 0.001 a 5% en peso, preferentemente de 0.005 a 1% en peso, particularmente de 0.01 a 0.6% en peso o de 0.1 a 0.3% en peso;

c) particular un carbohidrato, en particular un monosacárido y/o un disacárido por ejemplo fructosa y/o sucrosa, en una cantidad de 0.001-1% en peso, en particular 0.005-0.5% en peso, en particular 0.01-0.125% en peso;

d) opcionalmente un carbonato de metal alcalino, en particular carbonato de sodio ($Na_2CO_3$) y/o carbonato de potasio ($K_2CO_3$), en una cantidad de 0.001 a 6% en peso, preferentemente de 0.01 a 2% en peso, particularmente de 0.02 a 0.1% en peso o 0.04-0.08% en peso.

En particular, la composición además contiene un plastificante como se describe anteriormente. Si estuviera presente, el plastificante está favorablemente presente en una proporción de 0.01-6% en peso, en particular 0.1-4% en peso, más preferentemente 0.5-3% en peso, basándose en el aglutinante mineral. La combinación con el plastificante permite mejorar la procesabilidad de la

composición de aglutinante y lograr resistencias compresoras mayores al mismo tiempo. Esto último es particularmente verdadero en los últimos momentos, por ejemplo, después de 28 días.

Opcionalmente, una mezcla como se describe anteriormente, en particular una mezcla de concreto y/o una mezcla de argamasa, y/u otra sustancia aceleradora del curado, está presente adicionalmente en la composición.

Aparte de los usos específicos, generalmente es particularmente favorable que las composiciones de la invención, en particularmente aceleradores del curado, no estén combinadas con determinadas sustancias. En particular, las composiciones de la invención no contienen nitratos y/o nitritos adicionales. Esto se debe, en particular, a la toxicidad y corrosividad de dichos compuestos. Asimismo, las composiciones de la invención favorablemente no contienen ningún tiocianato adicional. Los tiocianatos son un peligro para la salud y por lo tanto son problemáticos desde el punto de vista de la corrosión. Además, también puede ser particularmente favorable que las composiciones de la invención no comprendan haluros, hidróxidos de metal alcalino, sales de aluminio, glicerol y/o ácidos α-hidroxicarboxílicos adicionales. Sin embargo, la composición, en particular un acelerador del curado, sin embargo puede estar combinado con dichas sustancias para una aplicación específica.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un moldeado obtenible al curar una composición tal como se describe anteriormente que comprende al menos un aglutinante mineral después de agregar agua. El moldeado que se produce de esta manera puede tener prácticamente cualquier forma deseada y puede constituir, por ejemplo, una obra de construcción, p. ej., un edificio, una estructura de mampostería, un pozo de sondeo o un puente.

En un aspecto adicional, la invención proporciona un proceso para producir una composición, en particular, una composición de aglutinante. Aquí, una composición como se describe anteriormente, en particular un acelerador del curado, se mezcla con al menos un componente de una composición de aglutinante, en particular un aglutinante, agregados y/o el agua de mezcla. En particular, parte de la composición, en particular el acelerador del curado, o un componente de la composición, especialmente la composición entera, se agrega antes de que la composición de aglutinante se mezcle con agua.

La composición, en particular un acelerador del curado, está en particular en la forma de una suspensión o lechada. La suspensión preferentemente contiene o consiste en:

a) 3-98% en peso, en particular 25-75% en peso, de óxido de calcio y

b) 0.1-70% en peso, en particular 0.5-10% en peso, del inhibidor y

c) 1-95% en peso, en particular 25-75% en peso, de agua.

En particular, la composición, preferentemente un acelerador del curado, o un componente de este, se agrega a un componente sólido de la composición de aglutinante, en particular a un aglutinante y/o agregados, antes de la adición del agua de mezcla. El componente sólido aquí tiene en particular un contenido de humedad residual, en particular una proporción de humedad residual de 0.001-20% en peso, preferentemente 0.01-10% en peso, en particular 0.1-5% en peso, en función del peso total del componente incluida la humedad residual.

Sin embargo, también es posible usar componentes completamente secos.

El contenido de humedad residual puede por ejemplo determinarse gravimétricamente de forma conocida por sí misma. Aquí, el contenido de agua o el contenido de humedad residual, por ejemplo de una muestra del material del componente sólido, se puede determinar mediante la pérdida de peso al secarse.

Con este propósito, la muestra de este material, después de ser tomada, se empaqueta de forma hermética y se pesa. La muestra se seca posteriormente, por ejemplo, a alrededor de 105°C en un horno de secado hasta que se encuentra un peso constante tras sucesivas ponderaciones.

El tiempo de secado y temperatura en particular, se selecciona en función del material de modo que no se libere agua unida químicamente durante el secado. Por esta razón, le temperatura de secado se puede seleccionar, dependiendo del componente sólido, por debajo de, por ejemplo, 105°C, por ejemplo en el caso de yeso a alrededor de 40°C. Sin embargo, un mayor tiempo de secado da como resultado una temperatura de secado relativamente baja. Dado que las mediciones se realizan hasta que el peso es constante en ponderaciones sucesivas, la temperatura de secado y el tiempo de secado no cumplen ninguna función con respecto al contenido de la humedad residual.

Después del secado, la muestra de material se pesa de nuevo. El contenido de agua de la muestra del material o el contenido de humead residual se puede determinar a partir de la diferencia entre las ponderaciones.

También son posibles mediciones del contenido de humedad residual usando radiación electromagnética, por ejemplo, microondas. Se encuentran comercialmente disponibles instrumentos adecuados, por ejemplo, el sensor de microondas Hydro-Probe de Hydronix (Países Bajos).

Una composición, en particular un acelerador del curado, en la forma de por ejemplo, una composición de al menos dos componentes con un primer componente que contienen 3-98% en peso, en particular 25-75% en peso, de óxido de calcio, 0.1-70% en peso, en particular 0.5-10% en peso, del inhibidor y 1-95% en peso, en particular 25-75% en peso, agua y un segundo componente que contiene un carbonato de metal alcalino y opcionalmente otros componentes, es particularmente adecuada para el proceso.

En este caso, el primer componente de la composición, en particular del acelerador del curado, se agrega en particular a un componente sólido de la composición de aglutinante, en particular a un aglutinante y/o agregados, antes de la adición del agua de mezcla. En un paso adicional, el segundo componente luego se agrega, por ejemplo, junto con el agua de mezcla.

La composición, en particular un acelerador del curado, se usa, en particular, en una proporción de 0.01-10% en peso, en particular 0.1-5% en peso, en función del peso del aglutinante. Las cantidades de óxido de calcio, inhibidor y opcionalmente carbonato de metal alcalino que se usan preferentemente, son las mismas que las descritas anteriormente con relación a la composición o la composición de aglutinante.

En particular, un plastificante como se describe se mezcla adicionalmente, en particular en una proporción de 0.01-6% en peso, en particular 0.1-4% en peso, más preferentemente 0.5-3% en peso, basándose en el contenido del aglutinante mineral.

Opcionalmente, una mezcla como se describe anteriormente, en particular una mezcla de concreto y/o una mezcla de argamasa, y/u otra sustancia aceleradora del curado, se puede agregar adicionalmente.

Los componentes de la composición, en particular un acelerador del curado, o la composición, en particular un acelerador del curado, puede en principio agregarse al aglutinante mineral en cualquier período de tiempo antes o durante la mezcla con agua.

En otra variante, la composición, en particular un acelerador del curado, preferentemente sin agua, se puede agregar al aglutinante mineral al menos en parte, en particular en su totalidad, antes y/o durante un proceso de molienda para el aglutinante mineral. De esta manera, las sustancias se mezclan particularmente bien con el aglutinante mineral y es innecesaria una operación de mezclado adicional. Se ha descubierto sorprendentemente que el efecto de la composición, en particular de un acelerador del curado, no se ve afectado por el proceso de molienda.

Como se indica anteriormente, en general es particularmente favorable que las composiciones de la invención, en particular aceleradores del curado, no estén combinadas con determinadas sustancias. En particular, las composiciones de la invención se usan sin nitratos y/o nitritos adicionales. Asimismo, las composiciones de la invención favorablemente se usan sin tiocianato adicional. Además, también puede ser particularmente favorable que las composiciones de la invención se usen sin haluros, hidróxidos de metal alcalino, sales de aluminio, glicerol y/o ácidos α-hidroxicarboxílicos adicionales.

De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de una composición, preferentemente un acelerador del curado, en particular en la forma de una suspensión o lechada, para acelerar el curado de aglutinantes minerales y/o composiciones de aglutinantes, en particular una composición de aglutinante a base de cemento, preferentemente una composición de cemento de pozo de sondeo de argamasa y/o composición de concreto.

La composición de la invención asimismo se puede usar para acelerar el fraguado y/o curado de composiciones de concreto proyectado.

En particular, la composición de la invención se usa para aumentar la resistencia compresora de una composición de aglutinante mineral después de 6 minutos, 1 hora, 4 horas, 6 horas, 8 horas, 1 día, 2 días y/o 28 días. La resistencia compresora en cuestión es especialmente esa después de 4-8 horas.

Además, la composición de la invención puede usarse favorablemente como acelerador del curado y/o fraguado a altas temperaturas, en particular por encima de 50°C, y/o altas presiones, en particular mayores que 150000 Pa. Las temperaturas aquí son especialmente superiores a 75°C, en particular superiores a 100°C o superiores a 150°C. Las presiones son en particular superiores a 1 MPa, especialmente superiores a 5 MPa o superiores a10 MPa.

En particular, la composición de la invención se puede usar en pozos profundos, pozos muy profundos, agujeros de perforación de pozos y/o pozos de sondeo.

La invención además proporciona el uso de un éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico y/o un carbonato para estabilizar una composición que contiene óxido de calcio y agua y/o para inhibir la reacción de óxido de calcio con agua. Esto se aplica particularmente en presencia de componentes de una composición de aglutinante mineral, especialmente agregados y/o un aglutinante mineral.

El éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico y/o el carbohidrato se usan en particular para controlar la estabilidad con el paso del tiempo de una composición que contiene óxido de calcio y agua y/o para controlar la inhibición de la reacción de óxido de calcio con agua con el paso del tiempo. Aquí, en particular, la estabilidad con el paso del tiempo se controla mediante la cantidad del inhibidor.

En particular, un éster de ácido fosfórico de un alcohol polihídrico se usa para estabilizar una composición que contiene óxido de calcio con agua y/o para inhibir la reacción de óxido de calcio con agua y también al mismo tiempo para acelerar el curado de aglutinantes minerales y/o composiciones de aglutinantes que contienen óxido de calcio, en particular una composición de aglutinante a base de cemento, preferentemente una composición de argamasa y/o composición de concreto.

Los inhibidores usados, en particular ésteres de ácido fosfórico de alcoholes polihídricos y carbohidratos, son como se define anteriormente. Se prefiere usar particularmente gliceril fosfato, disodio gliceril fosfato y/o un hidrato como éster de ácido fosfórico de alcoholes polihídricos.

Los ejemplos de trabajo que siguen ilustran la invención.

Ejemplos de trabajo

1. Sustancias y métodos

1.1. Sustancias

Se usaron las siguiente sustancias para los ejemplos de funcionamiento:

*Tabla 1: Sustancias usadas*

| Abreviatura | Sustancia |
|---|---|
| PCE | Plastificante de éter policarboxilato (por ejemplo Sika® Viscocrete® 20 HE, que se puede obtener en Sika Schweiz AG); contenido sólido: 40% en peso |
| GPD | Sal disodio de gliceril fosfato (que se puede obtener en Sigma Aldrich Schweiz); 10% en peso de $H_2O$ |
| NaCt | Carbonato de sodio; 10% en peso de $H_2O$ |
| CaOx | Óxido de calcio (Nekafin® 2 de Kalkfabrik Netstal AG, Suiza, con un área de superficie específica de (BET) de 1.9 $m^2/g$) |
| CarC | Color caramelo 1085 (color de azúcar del tipo INS No. 150a, que se puede obtener en Sugro AG, Suiza); contenido seco: 60% en peso |
| Fruct | Fructosa en forma de polvo |
| Gluc | D (+) monohidrato de glucosa en forma de polvo |
| Suc | Sucrosa en forma en polvo |
| Glyc | Glicerol (> 90%) |
| NaGlu | Gluconato de sodio en forma de polvo |

El carbonato de sodio está comercialmente disponible en varios proveedores en forma pura (pureza > 97%). En cada caso este se disolvió en la cantidad indicada en la tabla 1 en agua y se usó como soluciones acuosas.

1.2. Producción de suspensiones

1.2.1 Suspensión que contiene GPD

Se produce mediante mezclado una suspensión de 24 g de CaOx, 16 g de agua y 12 g de GPD (= 1.2 g de sal disodio de gliceril fosfato y 10.8 g de agua). La suspensión en lo subsiguiente se denominará suspensión SL.

La suspensión SL producida de esta forma se sabe que es estable en almacenamiento durante al menos 30 minutos.

1.2.2 Otras suspensiones

Además, se produjeron suspensiones que contienen otros varios inhibidores. Todas las suspensiones contenían 30 g de CaOx, 28 g de agua y los inhibidores se indicaron en la tabla a continuación en las cantidades especificadas.

*Tabla 2*

| Denominación | Inhibidor | Cantidad [g] | Estabilidad [min] |
|---|---|---|---|
| SLK1 | CarC | 0.25 | 1 |
| SLK2 | | 0.5 | 2 |
| SLK3 | | 1.0 | 9 |
| SLK4 | Fruc | 0.1 | 2.5 |
| SLK5 | | 0.25 | 10 |
| SLK6 | | 0.5 | 18 |
| SLK7 | Glu | 0.13 | 1 |
| SLK8 | | 0.19 | 3 |
| SLK9 | | 0.25 | 15 |
| SLK10 | | 0.5 | 40 |
| SLK11 | Glyc | 0.5 | 20 |
| SLK12 | Suc | 0.25 | 3 |
| SLK13 | | 0.5 | 10 |
| SLK14 | | 3.0 | 66 |
| SLK15 | NaGlu | 0.5 | 4 |

Las estabilidades de las suspensiones SLK1 – SLK15 producidas de esta forma se muestran en la tabla y se pueden configurar con valores en el intervalo de 1 a 66 minutos por medio del tipo y cantidad del inhibidor.

1.3. Mezclas de argamasa

La mezcla de argamasa M1 usada tiene la composición seca descrita en la tabla 3.

*Tabla 3: Composición seca de mezcla de argamasa*

| Componente | M1 |
|---|---|
| Cemento Portland del tipo CEM I 52.5 R (Normo 5R; obtenible en Holcim Schweiz) | 750 g |
| Relleno de caliza* | 141 g |
| Arena 0-1 mm* | 738 g |
| Arena 1-4 mm* | 1107 g |
| Arena 4-8 mm* | 1154 g |

*el contenido de humedad residual de los agregados usados en cada caso se pueden encontrar en la tabla 4.

Para preparar las mezclas de argamasa, se mezclaron las arenas, el relleno de caliza, el cemento y opcionalmente una suspensión o CaOx secos a una temperatura de 20°C durante 1 minuto en un mezclador Hobart. El agua de mezcla (valor de agua/cemento o p/c = 0.44), a la que se agregó previamente el plastificante de éter policarboxilato (PCE; siempre 0.9% en peso en función del cemento) y opcionalmente otras sustancias (NaCt, GPD) se introdujo durante un período de 30 segundos y la mezcla se mezcló durante otros 2.5 minutos. El tiempo de mezcla en húmedo total en cada caso fue de 3 minutos.

1.3. Métodos de prueba

Para determinar la efectividad de las suspensiones como aceleradores del curado, las resistencias compresoras de varias mezclas de argamasa se determinaron 6 horas después de mezclar las

mezclas de argamasa con agua. La prueba para determinar la resistencia a la compresión (en $N/mm^2$) se llevó a cabo en prismas (40 x 40 x 160 mm) de acuerdo con los estándares EN 12390-1 a 12390-4.

Inmediatamente después de mezclar las mezclas de argamasa con agua, también se midió el valor de flujo (FV) correspondiente. Se determinó el valor de flujo (FV) de las mezclas de argamasa de acuerdo con EN 1015-3.

El contenido de humedad de los agregados (arenas, relleno de caliza) se determinó de forma gravimétrica como se describe anteriormente.

2. Pruebas con argamasa

Para demostrar los efectos de los aceleradores del curado de la invención, se realizaron varias pruebas con argamasa.

Los experimentos A1, B1 y C1 son experimentos comparativos donde no se agregaron aditivos aceleradores del curado aparte del plastificante (PCE). En los experimentos A2, B2 y C2, la suspensión SL en cada caso se mezcló en seco con la arena, el relleno de caliza y el cemento como se describe en el capítulo 1.3 antes de la adición del agua de mezclado. La suspensión SL en cada caso se produjo alrededor de 10 minutos antes de la adición. En los experimentos A3, B3 y C3, se mezcló en seco CaOx con la arena, el relleno de caliza y el cemento antes de agregar el agua de mezclado y se agregó GPD junto con el agua de mezclado.

Los experimentos A1 – A3 se realizaron usando agregados completamente secos (0% en peso de humedad), mientras que los agregados de humedad se usaron en cada uno de los experimentos B1 – B3 y C1 – C3.

*Tabla 4: Resultados de ensayos de argamasa*

| N.° | Contenido de humedad de agregados [1] | NaCt[2] | CaOx[3] | GPD[2] | SL[#] | FV[+] [mm] | Resistencia compresora después de 6 h [MPa] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A1 | 0 | - | - | - | - | 230 | 0.9 |
| A2 | | 0.06 | - | - | 6.5 | 204 | 8.3 |
| A3 | | 0.06 | 3.00 | 1.50 | - | 195 | 7.9 |
| B1 | 2 | - | - | - | - | 232 | 0.8 |
| B2 | | 0.06 | - | - | 6.5 | 202 | 7.4 |
| B3 | | 0.06 | 3.00 | 1.50 | - | 235 | 0.9 |
| C1 | 6 | - | - | - | - | 232 | 0.8 |
| C2 | | 0.06 | - | - | 6.5 | 178 | 5.9 |
| C3 | | 0.06 | 3.00 | 1.50 | - | 235 | 0.9 |

[1]% en peso en función del peso total de los agregados (arena y grava, incluida humedad residual)

[2]Adición junto con agua de mezclado; % en peso en función del contenido de cemento

[3]Adición a agregados antes de la adición del agua de mezclado; % en peso en función del contenido de cemento

[#]Adición a mezcla seca; % en peso en función del contenido de cemento

[+]Valor del flujo inmediatamente después de mezclar con agua

La comparación de los experimentos A2 y A3 muestra que la suspensión SL producida con antelación tiene al menos el buen efecto de acelerador del curado con agregados secos como la adición separada de los componentes individuales. La procesabilidad también se mantiene en un alto nivel como sin el acelerador (experimento A1).

El experimento B2 muestra que el efecto acelerador de la suspensión se puede mantener aun en el caso de agregados de humedad. Por el contrario, la adición previa de CaOx sin inhibir GPD (este se agrega solo después de un retraso junto el agua de mezclado) a los agregados de humedad lleva a una gran reducción del efecto acelerador (experimento B3). Esto ocurre aun cuando las cantidades totales de CaOx y GPD usadas en los experimentos B2 y B3 son esencialmente las mismas. Sin embargo, debido a la ausencia de inhibidor en el experimento B3,

el CaOx se expone a la humedad de los agregados sin protección. La comparación de los experimentos C2 y C3 revela una imagen análoga.

Sin embargo, las modalidades antes descritas deberían interpretarse únicamente como ejemplos ilustrativos que se pueden modificar según se desee dentro del alcance de la invención.

Entonces, por ejemplo, NaCt puede ser omitido como componente adicional en los ejemplos. Esto resulta en resistencias compresoras menores. Sin embargo, no hay cambio cualitativo en términos de las acciones y efectos descritos.

Además, se puede usar un inhibidor diferente, por ejemplo, un éster del ácido fosfórico y/o carbohidrato diferente tal como glucosa, fructosa y/o sucrosa, en vez o además de GPD.

Asimismo es posible, por ejemplo, remplazar el cemento al menos parcialmente mediante un aglutinante hidráulico latente y/o puzolánico. También se pueden usar agregados más grandes además o en vez de los agregados descritos (arenas, relleno de caliza) para obtener, por ejemplo, una composición de concreto. Las acciones y los efectos antes descritos no se cambian así.