

ADITIVO MEJORADOR DE RESISTENCIA PARA COMPOSICIONES CEMENTOSAS CON BAJO CONTENIDO DE CARBONO

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5

La presente invención se refiere a un nuevo aditivo para concreto a base de hidratos de silicato metálico y etringita para mejorar el desarrollo de resistencia tanto en edades tempranas como a edades más largas de composiciones cementosas con bajo contenido de carbono basadas en cemento Portland y materiales cementosos suplementarios SCM, incluyendo cenizas volantes, escorias, 10 puzolanas naturales, humo de sílice, arcillas calcinadas y rellenos, como polvo de piedra caliza.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El concreto, con una producción anual de más de 10 mil millones de metros cúbicos, 15 es el segundo material más utilizado en la Tierra, después del agua. Su éxito surge de su versatilidad, resistencia, facilidad de producción, bajo costo y durabilidad. El ingrediente esencial del concreto es el cemento Portland, el "pegamento" que, después de mezclarse con agua y fraguar, une los demás ingredientes, representados por arena y agregados gruesos.

Además de estas ventajas, la producción de concreto plantea preocupaciones 20 medioambientales alarmantes por las enormes emisiones de CO₂ asociadas a su producción, gran parte de las cuales se atribuyen al cemento Portland, un insumo clave. De hecho, el procedimiento de combustión química y térmica involucrado en la producción de cemento es una gran fuente de CO₂ y representa alrededor del 8 por ciento de las emisiones globales de CO₂ (Lehne, J. y Preston, F., "Making Concrete Change – Innovation in Low-carbon Cement and Concrete", informe de Chatham House, the 25 Royal Institute of International Affairs, 2018).

La sustitución del cemento Portland por materiales cementosos suplementarios (SCM) como cenizas volantes, escoria granulada de alto horno molida (GGBFS), puzolanas, arcillas calcinadas y la adición de rellenos como piedra caliza molida representan poderosas palancas para reducir el uso de cemento y, en consecuencia, las emisiones de CO₂. En algunos casos, particularmente con GGBFS, 30 la sustitución en los cementos Portland puede ser de hasta el 80 por ciento, como por ejemplo en el cemento CEM III/B según la norma europea EN 197-1, que contiene del 66 al 80 por ciento de GGBFS como sustituto del clinker.

Una de las limitaciones más importantes a los altos niveles de sustitución de clinker por SCM en el cemento Portland es la pérdida de resistencia del concreto resultante, en comparación 35 con concretos similares elaborados únicamente con cemento Portland. De hecho, los SCM reaccionan

más lentamente que el clinker y, por lo tanto, desarrollan resistencia mecánica después de un tiempo más largo. Además, también la fuerza final a mayor edad es menor cuando la cantidad de SCM excede cierta dosis. Por estas razones, el nivel promedio mundial real de sustitución de SCM en cementos comerciales, expresado como la relación clinker-cemento, permanece estacionario en torno a 0.71, todavía lejos del ambicioso objetivo de 0.60 que deben alcanzar las composiciones cementosas “bajas en carbono” sobre neutralidad de carbono para 2050 y cumplir con el Escenario 2DS de 2 grados Celsius (°C) (Agencia internacional de energía AIE, “Technology Roadmap – Low-Carbon Transition in the Cement Industry”, The Cement Sustainability Initiative, 2018).

La necesidad de reducir la relación clinker-cemento a los valores deseados para la neutralidad de carbono ha estimulado activamente la investigación de nuevos aditivos químicos para resolver los problemas del desarrollo inicial y final de la resistencia de composiciones cementosas con bajo contenido de clinker y de carbono.

El documento US 4318744 describe una composición de aditivo para mejorar la resistencia del concreto de cemento Portland que contiene puzolana, que comprende una mezcla que contiene al menos un componente seleccionado entre ácidos lignosulfónicos, ácidos carboxílicos hidroxilados, polímeros de glucosa, alcanolaminas, cloruro de sodio, nitrito de sodio, nitrito de calcio, ácido fórmico.

El documento US 5084103 describe una composición de cemento Portland hidráulico mejorada que comprende un cemento Portland que tiene al menos un 4 por ciento de C_4AF en combinación con al menos una trialcanolamina superior seleccionada de triisopropanolamina, N,N-bis(2-hidroxietil)-N-(2-hidroxipropil)amina, tris(2-hidroxibutil)amina y sus mezclas.

El documento WO 2015/062798 describe una composición de aditivo para mejorar las propiedades de la composición cementosa en la que la composición del aditivo comprende al menos un dispersante de polímero en peine de tipo policarboxilato y un compuesto de hidroxilamina seleccionado de N,N-bis-(2-hidroxipropil)-N-(hidroxietil)amina y opcionalmente uno o más compuestos de polihidroxialquiletilenamina.

El documento WO 2017/214108 describe una mezcla de cemento para composiciones cementosas basadas en acetatos de éter de glicol, que incluyen particularmente acetato de 2-butoxietilo y acetato de 2,2-(butoxi)etilo. Al agregar dicho aditivo en una dosis del 1 por ciento en peso de cemento, la resistencia a la compresión del mortero resultante aumenta en un 12 por ciento después de 7 días de curado, en comparación con el mismo mortero sin el aditivo.

En los últimos años, se han propuesto aditivos de nueva generación para promover el desarrollo temprano de la resistencia del cemento Portland. Estos nuevos aditivos se basan en suspensiones acuosas de partículas nanométricas de hidratos de silicato de calcio e hidratos de silicato de metales de transición y se ha demostrado que son una tecnología muy eficaz y sin riesgos para

acelerar la tasa de hidratación de los cementos a base de clinker. Gracias al menor tiempo de fraguado y al desarrollo temprano de la resistencia mecánica, estos aditivos de nueva generación representan una forma prometedora de extender el uso futuro de concreto con menor cantidad de clinker y mayor cantidad de SCM. Una descripción completa del mecanismo de acción y las propiedades de esta nueva generación de aditivos aceleradores se incluye en el capítulo 10 "Nanosemillas como modificadores de la cinética de hidratación del cemento" del libro "Smart Nanoconcretes and Cement-based Materials", editado por M.S. Liev, P. Nguyen-Tri, T.A. Nguyen and S. Kakooei (Elsevier, 2020).

El documento EP 2664596 describe un procedimiento para la preparación de dichos aditivos aceleradores haciendo reaccionar un compuesto de calcio soluble en agua con un compuesto de silicato soluble en agua en presencia de una solución acuosa que contiene un polímero tipo peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglutinante hidráulico. Dicha composición consiste en una dispersión de nanopartículas de silicato de calcio hidratado en agua estabilizada por el polímero tipo peine soluble en agua. Sin embargo, los núcleos de cristales de hidrato de silicato de calcio como partículas de tamaño nanométrico tienden a aglomerarse debido a su gran área superficial específica, y su eficiencia como aceleradores de endurecimiento tiende a reducirse significativamente con el tiempo a medida que el tamaño aumenta y la estabilidad de dispersión a largo plazo de la suspensión del núcleo de cristal de hidrato de silicato de calcio es difícil de garantizar.

El documento CN 111253107 reclama un agente de resistencia temprana de silicato de calcio hidratado modificado con alcohol amina que resuelve el problema de la estabilidad de la dispersión a largo plazo de suspensiones nanométricas de cristales de silicato de calcio hidratado, evitando la aglomeración de núcleos de silicato de calcio de tamaño nanométrico en aglomerados más grandes, siendo el agente estabilizante un alcohol amina seleccionada del grupo de trietanolamina, dietanolamina, dimetiletanolamina, triisopropanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, dietanolmonoisopropanolamina y monoetanol-diisopropanolamina.

El documento EP 3080052 reclama el uso de silicatos hidratados de metales de transición y silicatos mixtos de metales alcalinotérreos de metales de transición, en forma de partículas con un diámetro inferior a 1000 nm, como un aditivo acelerador para aglutinantes hidráulicos. Los metales de transición típicos incluyen cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu) y zinc (Zn). La estructura de las nanopartículas reivindicadas en el documento EP 3080052 B1, a base de silicato de calcio hidratado dopado con cobre, ha sido determinada recientemente por Dal Sasso G. et al. (Nanomaterials, 2022, 12, 342, <https://doi.org/10.3390/nano12030342>) que consiste en cadenas de tetraedros de silicato covalentes unidas a átomos de calcio octaedros con enlaces covalentes de átomos de cobre en la parte externa de la estructura.

Recientemente se han empleado otras fases minerales en forma de suspensiones

acuosas como aceleradores de fuerza en edades tempranas. En particular, se ha demostrado que la etringita, un producto de hidratación típico del cemento Portland, es un acelerador eficaz en edades tempranas cuando se agrega a mezclas cementosas.

Lo Presti A. *et al.* (Actas del 12º congreso internacional sobre química del cemento, Montreal, T1-04.3, Canadá, 2007) estudiaron por primera vez la síntesis de suspensiones acuosas de etringita mediante la reacción de un compuesto de calcio soluble en agua con un compuesto de aluminio soluble en agua, un compuesto de sulfato soluble en agua y una fuente de iones de hidróxido soluble en agua en presencia de un copolímero tipo peine soluble en agua adecuado como superplastificante para mezclas cementosas.

El documento WO 2015/028402 describió un método para producir una mezcla que mejora la resistencia basada en una suspensión acuosa de nanopartículas de hidratos de silicato de calcio y etringita estabilizada mediante un superplastificante en forma de peine soluble en agua. Se ha demostrado que el aditivo acelera el desarrollo de resistencia a temprana edad de un cemento mezclado con piedra caliza cuando se agrega al 6.7% en peso de cemento.

Yu J. *et al.* (2019, Construction and Building Materials, 207, 249-257) afirmaron que las semillas de etringita pueden promover fuertemente el desarrollo de resistencia a temprana edad de las pastas de cemento de sulfoaluminatos de calcio.

Sin embargo, incluso si los aditivos mencionados anteriormente basados en hidratos de silicato de calcio, hidratos de silicato de metales de transición y etringita descritas en el documento EP 2664596, EP 3080052, WO 2015/028402 y en el artículo de Yu S. *et al.* (2019) mejoran el desarrollo temprano de la resistencia de composiciones cementosas bajas en carbono ricas en SCM, no brindan mejoras sustanciales para mejorar la resistencia final a una edad más larga.

El documento US 2019/0367422 describe un aditivo mejorador de la resistencia para composiciones cementosas y/o puzolánicas basadas en hidrato de silicato de calcio, obtenido a partir de la reacción de un compuesto de calcio soluble en agua con un compuesto de silicato soluble en agua en presencia de un dispersante soluble en agua. Esta mezcla se basa en la formulación de al menos el hidrato de silicato de calcio mencionado anteriormente, al menos una alcanolamina, al menos una mezcla aceleradora inorgánica y al menos un carbohidrato. Esta composición de aditivo mejora la resistencia final de las composiciones cementosas sin afectar el desarrollo inicial de la resistencia.

30

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una mezcla para producir composiciones cementosas con bajo contenido de clinker y carbono. Más particularmente, uno de los objetos de la invención es un aditivo mejorador de la resistencia capaz de desarrollar una alta resistencia final de la

35

composición cementosa con una cantidad reducida de clinker y altas dosis de materiales cementosos suplementarios, tales como cenizas volantes, escoria granulada molida de alto horno, puzolanas naturales, piedra caliza, arcillas calcinadas y rellenos, como piedra caliza finamente molida. Otro objeto de la invención es un aditivo mejorador de la resistencia capaz de desarrollar una alta resistencia final de tales composiciones cementosas sin afectar el desarrollo de la resistencia inicial.

Otro objeto de la invención es una composición cementosa que comprende al menos un material cementoso, seleccionado entre cementos hidráulicos y mezclas de cementos hidráulicos con materiales cementosos suplementarios, y los aditivos mejoradores de resistencia de la invención.

Los aditivos mejoradores de resistencia de la invención comprenden a) hidratos de silicato de metales de transición, b) etringita sintética, en forma de suspensiones acuosas estabilizadas por dispersantes solubles en agua y no obtenidas de la hidratación del cemento, c) al menos una alcanolamina, d) al menos un compuesto orgánico hidroxilado.

El aditivo mejorador puede comprender opcionalmente uno o más aceleradores inorgánicos.

En el documento EP 3080052 se describen hidratos de silicato de metales de transición adecuados, caracterizados por la siguiente fórmula general:



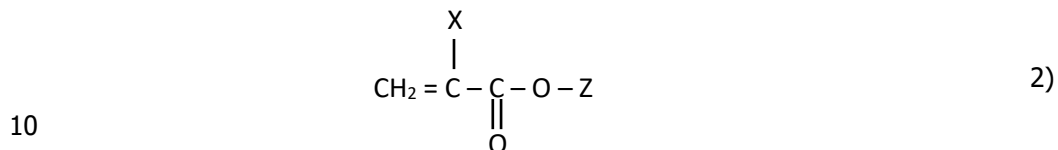
donde

- Me representa un metal de transición cuyo coeficiente molar a está en el intervalo entre 0.001 y 2, preferentemente entre 0.01 y 1;
- M representa un metal alcalinotérreo cuyo coeficiente molar b está en un intervalo entre 0 y 2, preferentemente entre 0.3 y 1.6;
- el coeficiente molar c para Al_2O_3 está en un intervalo entre 0 y 2, preferiblemente entre 0.1 y 1;
- H_2O representa el agua de hidratación del silicato hidrato cuyo coeficiente molar d puede variar dentro de un amplio intervalo entre 0.5 y 20;
- x e y pueden ser ambos iguales a 1 o diferentes, dependiendo de la valencia del metal de transición, dado que la valencia del átomo de oxígeno en el óxido metálico es igual a 2.

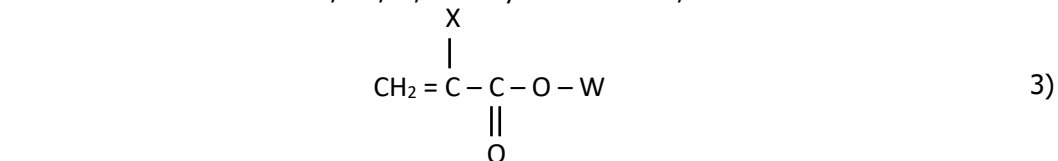
Los hidratos de silicato de metales de transición son los descritos en el documento EP 3080052 y pueden sintetizarse combinando, bajo tratamiento mecánico de alto cizallamiento, un compuesto soluble que contiene silicio, un compuesto de metal de transición soluble y posiblemente un compuesto soluble de un metal alcalinotérreo y/o aluminio, en condiciones alcalinas, para formar una suspensión acuosa de hidrato de silicato de metal de transición de fórmula 1) con partículas finales de tamaño inferior a 1000 nm, realizándose dicho procedimiento en presencia de un dispersante soluble en agua. Dispersantes solubles en agua adecuados son: polímeros de poliétercarboxilato, que

eventualmente contienen grupos fosfónicos y/o sulfónicos, así como derivados de fosfonato de polioxialquilenos.

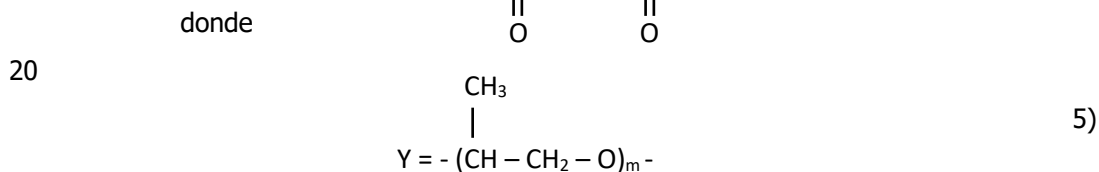
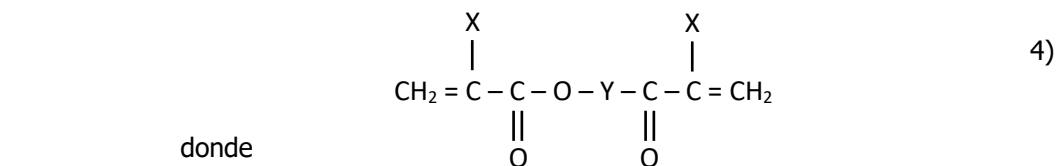
Los polímeros de poliéterpolicarboxilato preferidos son los descritos en el documento EP 1547986, que consisten en polímeros de poliéterpolicarboxilato reticulados o parcialmente reticulados. Dichos polímeros, útiles como superplastificantes intrínsecamente de baja formación de espuma, comprenden terpolímeros de las siguientes mezclas de monómeros que tienen las siguientes fórmulas:



donde Z = H, Na, Li, $\frac{1}{2}$ Ca y X es H o CH₃;



donde W = $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n\text{-CH}_3$, n es un número entero entre 51 y 300 y X es H o CH₃;



y m es un número entero de 2 a 50.

En otra modalidad preferida, los polímeros de poliéterpolicarboxilato son los descritos en el documento EP 2516344, obtenidos haciendo reaccionar a una temperatura de 140°C a 180°C y destilando agua, ácido, polímeros policarboxílicos no neutralizados, seleccionados independientemente entre ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, copolímeros de ácido acrílico y metacrílico y sus mezclas en donde el peso molecular del polímero policarboxílico es de 1,000 a 20,000 Daltons, con poliéteres monofuncionales seleccionados entre éteres monometílicos de polietilenglicol de peso molecular de 2,000 a 13,200 Daltons y poliéteres difuncionales, seleccionados entre polipropilenglicoles de peso molecular de 280 a 11,800 Daltons, en ausencia de catalizadores ácidos fuertes.

Se sintetizan suspensiones acuosas adecuadas de partículas de etringita estabilizadas con polímeros según el método descrito por Lo Presti *et al.* combinando una sal de calcio soluble en agua, una sal de sulfato soluble en agua y una sal de aluminio soluble en agua en presencia de un dispersante soluble en agua, mientras se mantiene el pH de la mezcla en condiciones alcalinas con

una fuente de iones de hidróxido. Los dispersantes solubles en agua que ya se han descrito para la síntesis de hidratos de silicato de metales de transición son adecuados también para la síntesis de suspensiones acuosas de etringita estabilizada con polímeros. Las sales de calcio solubles en agua adecuadas incluyen sulfato de calcio, hidróxido de calcio, nitrato de calcio, cloruro de calcio, formiato de calcio y acetato de calcio y sus mezclas. Las sales de sulfato solubles en agua adecuadas incluyen sulfato de calcio y sulfato de aluminio y sus mezclas. El sulfato de calcio se puede utilizar como fuente de iones calcio y sulfato, mientras que el sulfato de aluminio se puede utilizar como fuente de iones aluminio y sulfato. Los compuestos de aluminio solubles en agua adecuados incluyen nitrato de aluminio, aluminato de sodio, citrato de aluminio, sulfato de aluminio y sus mezclas. La fuente de iones hidróxido adecuada comprende hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos y sus mezclas.

Las alcanolaminas adecuadas comprenden triisopropanolamina (TIPA), trietanolamina (TEA), N,N,N',N'-tetra(hidroxietil)etilendiamina (THEED), monoetanolamina (MEA), metildietanolamina (MDEA), dietanolamina (DEA), diisopropanolamina (DIPA) o sus mezclas.

Los aceleradores inorgánicos adecuados útiles para la presente invención comprenden al menos uno de los compuestos a base de tiocianato, seleccionados entre tiocianato de metal alcalino, tiocianato de metal alcalinotérreo o tiocianato de amonio, nitrato de sodio, nitrito de sodio, sulfato de aluminio o sus mezclas.

Los compuestos orgánicos hidroxilados incluyen carbohidratos, alcoholes de azúcar, polioles y sus mezclas. Los carbohidratos adecuados incluyen monosacáridos y polisacáridos tales como, por ejemplo, jarabe de maíz, jarabe de glucosa, melaza, sacarosa, azúcar invertido, glucosa, fructosa, maltosa y sus mezclas. Los alcoholes de azúcar adecuados incluyen xilitol, manitol, maltitol, sorbitol, lactitol y sus mezclas. Los polioles adecuados incluyen, por ejemplo, glicerol, gluconato de sodio, eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, hexaglicerol, sus derivados etoxilados y mezclas de los mismos.

Los ingredientes esenciales del aditivo mejorador de la resistencia de la invención (silicato de metal de transición hidratado, etringita, alcanolamina, compuesto orgánico hidroxilado) se pueden combinar en diversas proporciones. El acelerador inorgánico puede estar incluido o no en la formulación, dependiendo de la naturaleza química de la composición cementosa con la que se va a utilizar la invención. Normalmente, basándose en el peso seco total del aditivo, el aditivo mejorador de la resistencia de la invención comprende de 0.5 a 60 por ciento en peso del hidrato de silicato de metal de transición, de 0.5 a 80 por ciento de etringita, del 1 a 70 por ciento en peso de alcanolamina, de 0 a 70 por ciento en peso del acelerador inorgánico y de 0.5 a 60 por ciento del compuesto orgánico hidroxilado.

Normalmente, el aditivo mejorador de la resistencia de la invención está en forma de

una suspensión acuosa, donde los diferentes ingredientes pueden combinarse en diversas proporciones. El contenido total de sólidos de aditivo mejorador de la resistencia de la invención puede estar en el intervalo de 10 por ciento de sólidos a 70 por ciento de sólidos, dependiendo de las proporciones con las que se formulan los diferentes ingredientes.

5 La presencia del metal de transición unido a las cadenas de polisilicato que constituyen los hidratos de silicato de metales de transición de la invención parece ser esencial tanto para el tamaño de partícula como para la estabilidad de la viscosidad a lo largo del tiempo. De hecho, la mayoría de los metales de transición pueden interactuar fácilmente con alcanolaminas, tiocianato alcalino y derivados orgánicos hidroxilados formando complejos estables, como informa A. Karadag et al. (Polyhedron 20, 2001, pp. 635-641) y por V.T. Yilmaz et al. (Polyhedron 20, 2001, pp. 3209-3217).
10 Tales interacciones pueden desempeñar un papel importante en el procedimiento de estabilización del aditivo mejorador de resistencia de la invención.

Los aditivos mejoradores de resistencia de la invención se añaden en una cantidad de 0.01 a 5% en peso sobre el peso del material cementoso.

15 El cemento hidráulico en la composición cementosa comprende cemento Portland, cemento de alúmina, cemento de escoria, cemento de piedra caliza, cemento puzolánico, cemento de arcilla calcinada, cemento de sulfoaluminato, mientras que el material cementoso suplementario comprende cenizas volantes, piedra caliza molida, escoria, arcilla calcinada, humo de sílice, puzolana natural o metacaolín.

20 La invención se describe con más detalle en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Este ejemplo describe la producción de la suspensión acuosa de tamaño nanométrico de hidrato de silicato de metal de transición, preparada según el documento EP 3080052. El producto se sintetizó mediante el método de doble precipitación combinando una solución acuosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ con una relación molar $\text{Cu}/\text{Ca} = 0.1$ (solución A) con una solución acuosa de Na_2SiO_3 (solución B), en presencia de una solución de dispersante de policarboxilato (solución C). El dispersante de policarboxilato era un terpolímero MPEG-PCE de metacrilato de metoxi-polietilenglicol de peso molecular de aproximadamente 5,000 Da, ácido metacrílico y dimetacrilato de polipropilenglicol producido mediante polimerización por radicales libres según el documento EP 1547986 B1. El polímero final tenía un peso molecular de 100,000 Da, según se determinó mediante cromatografía de filtración en gel, GFC.

35 Se colocaron 1173 g de una solución acuosa de MPEG-PCE (contenido de sólidos del 7.5 por ciento en peso) (solución C) en un reactor de vidrio de fondo redondo de 2 litros equipado con

un agitador mecánico y se agitaron a 300 rpm. A continuación, se añadieron simultáneamente a la solución C 398 g de solución A, que contenía 1 mol de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y 0.1 mol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y 550 g de solución B, que contenía 1.1 mol de Na_2SiO_3 y se recicló toda la masa de reacción a través de una celda de mezcla equipada con un mezclador de alto cizallamiento (Silverson L4R, operado a 8,000 rpm). Las soluciones A y B se agregaron por separado mediante bombas peristálticas a una velocidad de bombeo constante dentro de 80 minutos directamente en la zona de alto cizallamiento de la celda de mezcla. La temperatura de la reacción se mantuvo constante a 20°C. El producto final fue una suspensión acuosa de color azul con una viscosidad de 215 cP y un contenido seco del 23 por ciento en peso. El tamaño de partícula promedio en número de la suspensión, determinado por el modelo de la serie Zetasizer Nano de Malvern Panalytical Inc., fue de 89 nm.

EJEMPLO 2

Este ejemplo describe la producción de la suspensión acuosa de tamaño nanométrico de hidrato de silicato de metal de transición, preparada según el documento EP 3080052. El producto se sintetizó mediante el método de doble precipitación combinando una solución acuosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ con una relación molar $\text{Cu}/\text{Ca} = 0.2$ (solución A) con una solución acuosa de Na_2SiO_3 (solución B), en presencia de una solución de dispersante de policarboxilato (solución C). El dispersante de policarboxilato era un terpolímero MPEG-PCE de metacrilato de metoxi-polietilenglicol de un peso molecular de aproximadamente 5,000 Da, ácido metacrílico y dimetacrilato de polipropilenglicol producido mediante polimerización por radicales libres según el documento EP 1547986. El polímero final tenía un peso molecular de 85,000 Da, según se determinó mediante cromatografía de filtración en gel, GFC.

Se colocaron 2800 g de una solución acuosa de MPEG-PCE (contenido de sólidos del 3.1 por ciento en peso) (solución C) en un reactor de vidrio de fondo redondo de 4 litros equipado con un agitador mecánico y se agitaron a 300 rpm. A continuación, se añadieron simultáneamente a la solución C 398 g de solución A, que contenía 1 mol de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y 0.2 mol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y 550 g de solución B, que contenía 1.2 mol de Na_2SiO_3 y se recicló toda la masa de reacción a través de una celda de mezcla equipada con un mezclador de alto cizallamiento (Silverson L4R, operado a 8,000 rpm). Las soluciones A y B se agregaron por separado mediante bombas peristálticas a una velocidad de bombeo constante dentro de 80 minutos directamente en la zona de alto cizallamiento de la celda de mezcla. La temperatura de la reacción se mantuvo constante a 20°C. El producto final fue una suspensión acuosa de color azul con una viscosidad de 185 cP y un contenido seco del 10 por ciento en peso. El tamaño de partícula promedio en número de la suspensión, determinado por el modelo de la serie Zetasizer Nano de Malvern Panalytical Inc., fue de 76 nm.

EJEMPLO 3

Este ejemplo se refiere a la síntesis de suspensiones acuosas de partículas de etringita según el método descrito por Lo Presti *et al.* Se combinaron una solución acuosa de $\text{Ca}(\text{NO}_3)$ (solución A) y una solución acuosa de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (solución B) en presencia de una solución de dispersante de policarboxilato (solución C) con una relación molar Ca/Al de 3.1/1. El dispersante de policarboxilato era un terpolímero MPEG-PCE de metacrilato de metoxi-polietilenglicol de un peso molecular de aproximadamente 5,000 Da, ácido metacrílico y dimetacrilato de polipropilenglicol producido mediante polimerización por radicales libres según el documento EP 1547986 B1 con un peso molecular de 100,000 Da, como se determinó por cromatografía de filtración en gel, GFC.

Se colocaron 984 g de una solución acuosa de MPEG-PCE (contenido de sólidos del 14.3 por ciento en peso) (solución C) en un reactor de vidrio de fondo redondo de 2 litros equipado con un agitador mecánico y se agitaron a 300 rpm. A continuación, se añadieron simultáneamente a la solución C 468 g de solución A, que contenía 1.43 mol de $\text{Ca}(\text{NO}_3)$, y 290 g de solución B, que contenía 0.23 mol de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, y toda la masa de reacción se recicló mediante una celda mezcladora equipada con un mezclador de alto cizallamiento (Silverson L4R, operado a 8,000 rpm). Las soluciones A y B se agregaron por separado mediante bombas peristálticas a una velocidad de bombeo constante dentro de 120 minutos directamente en la zona de alto cizallamiento de la celda de mezcla. La temperatura de la reacción se mantuvo constante a 20°C. El pH de la solución se mantuvo entre 10 y 11 mediante la adición de una solución de NaOH (solución D) añadida gota a gota en el reactor de vidrio mediante una tercera bomba peristáltica. El producto final fue una suspensión acuosa blanca estable con una viscosidad de 52 cP y un contenido seco del 26 por ciento en peso. El tamaño de partícula promedio en número de la suspensión, determinado por el modelo de la serie Zetasizer Nano de Malvern Panalytical Inc., fue de 580 nm.

EJEMPLO 4

Este ejemplo se refiere a la síntesis de suspensiones acuosas de partículas de etringita según el método descrito por Lo Presti *et al.* se llevó a cabo a un pH más alto y con un tamaño de partícula final mayor en comparación con el ejemplo 3. Se combinaron una solución acuosa de $\text{Ca}(\text{NO}_3)$ (solución A) y una solución acuosa de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (solución B) en presencia de una solución de dispersante de policarboxilato (solución C). La relación molar Ca/Al es 3.1/1. El dispersante de policarboxilato era un terpolímero MPEG-PCE de metacrilato de metoxi-polietilenglicol de un peso molecular de aproximadamente 5,000 Da, ácido metacrílico y dimetacrilato de polipropilenglicol producido mediante polimerización por radicales libres según el documento EP 1547986 B1 con un

peso molecular de 100,000 Da, como se determinó por cromatografía de filtración en gel, GFC.

Se colocaron 984 g de una solución acuosa de MPEG-PCE (contenido de sólidos del 14.3 por ciento en peso) (solución C) en un reactor de vidrio de fondo redondo de 2 litros equipado con un agitador mecánico y se agitaron a 300 rpm. A continuación, se añadieron simultáneamente a la solución C 468 g de solución A, que contenía 1.43 mol de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, y 290 g de solución B, que contenía 0.23 mol de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, y toda la masa de reacción se recicló mediante una celda mezcladora equipada con un mezclador de alto cizallamiento (Silverson L4R, operado a 8,000 rpm). Las soluciones A y B se agregaron por separado mediante bombas peristálticas a una velocidad de bombeo constante dentro de 120 minutos directamente en la zona de alto cizallamiento de la celda de mezcla. La temperatura de la reacción se mantuvo constante a 20°C. El pH de la solución se mantuvo entre 11 y 12 mediante la adición de una solución de NaOH (solución D) añadida gota a gota mediante una tercera bomba peristáltica en el reactor de vidrio. El producto final fue una suspensión acuosa blanca estable con una viscosidad de 145 cP y un contenido seco del 26 por ciento en peso. El tamaño de partícula promedio en número de la suspensión, determinado por el modelo de la serie Zetasizer Nano de Malvern Panalytical Inc., fue de 740 nm.

EJEMPLO 5

Se produjeron diferentes formulaciones del aditivo mejorador de la resistencia de la invención combinando los ingredientes esenciales en diferentes proporciones. La composición de las formulaciones se muestra en el siguiente cuadro 1, donde la cantidad relativa de cada ingrediente se indica como porcentaje en peso (% en peso) del material seco total. El aditivo No. 1 de la técnica anterior se basa en los mismos ingredientes en sus proporciones mutuas reclamados en el documento US 2019/0367422. Los aditivos No. 2 al No. 10 son formulaciones inventivas ya que todas contienen etringita.

Se utilizan las siguientes abreviaturas:

- Ej. 1** - Hidrato de silicato de metal de transición (MeSH) sintetizado según el ejemplo 1;
- Ej. 2** - Hidrato de silicato de metal de transición (MeSH) sintetizado según el ejemplo 2;
- Ej. 3** - Etringita (Ett) sintetizada según el ejemplo 3;
- Ej. 4** - Etringita (Ett) sintetizada según el ejemplo 4;
- DEA – Dietanolamina;
- TIPA – Triisopropanolamina;
- NaSCN – Tiocianato de sodio;

NaNO_3 - Nitrato de sodio;

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - Sulfato de aluminio;

S – Sacarosa;

GSy – Jarabe de glucosa;

P – pentaeritritol;

Sor – Sorbitol;

Gluc – Gluconato de sodio

CUADRO 1

Composición de las diferentes formulaciones de los aditivos mejoradores de resistencia de la invención (No. 2 a No. 10) en comparación con la formulación comparativa de la técnica anterior (No. 1)

Formulación	MeSH		Ett		Alcanolamina		Inorgánico acelerador		Carbohidrato/ Poliol/alcohol de azúcar		Sólidos totales de la formulación final (%)
	Tipo	% en peso	Tipo	% en peso	Tipo	% en peso	Tipo	% en peso	Tipo	% en peso	
No. 1 Comparativo	Ej. 1	15.3	-	-	DEA	15.6	NaSCN	36.3	GSy	19.6	30.0
			-	-	TIPA	13.2					
No. 2	Ej. 1	15.3	Ej. 3	3.1	DEA	15.6	NaSCN	33.2	GSy	19.6	30.0
					TIPA	13.2					
No. 3	Ej. 1	15.3	Ej. 3	10.3	DEA	15.6	NaSCN	26.0	GSy	19.6	30.0
					TIPA	13.2					
No. 4	Ej.1	11.5	Ej.3	25.6	DEA	9.6	NaSCN	26.8	GSy	15.0	30.0
					TIPA	11.5					
No. 5	Ej. 1	10.1	Ej. 3	63.4	DEA	12.6	-	-	GSy	3.4	29.1
					TIPA	10.5					
No. 6	Ej. 1	10.1	Ej. 4	63.4	DEA	12.6	-	-	Gluc	3.4	29.1
					TIPA	10.5					
No. 7	Ej. 1	10.1	Ej. 3	52.5	DEA	12.6	Al ₂ (SO ₄) ₃	11.1	S	2.5	29.0
					TIPA	11.2					
No. 8	Ej. 2	10.1	Ej. 3	58.1	DEA	12.6	NaSCN	5.3	GSy	3.4	29.1
					TIPA	10.5					
No. 9	Ej. 1	10.1	Ej. 3	55.8	DEA	12.6	NaSCN	7.0	Sor	4.0	29.8
					TIPA	10.5					
No. 10	Ej. 1	10.1	Ej. 3	54.1	DEA	12.6	NaNO ₃	5.3	P	7.4	30.0
					TIPA	10.5					

Todas las formulaciones fueron estables durante el almacenamiento.

EJEMPLO 6

La capacidad de las formulaciones del ejemplo 5 para mejorar la resistencia a la compresión de composiciones cementosas se evaluó en ensayos de mortero utilizando diferentes aglutinantes cementosos. Todos los morteros se prepararon según la norma EN 197-1 mezclando arena normalizada, el aglomerante seleccionado y agua predeterminada en una mezcladora Hobart, en presencia de diferentes dosificaciones de las formulaciones de los aditivos mejoradores de resistencia de la presente invención (cuadro 1 del ejemplo 5). Para conferir a los morteros la fluidez deseada, siempre se utilizó el superplastificante de policarboxilato PCE Dynamon SX de la empresa Mapei.

La consistencia inicial de los morteros frescos se midió mediante el ensayo de mesa de flujo, después de 15 gotas. Los morteros frescos se moldearon en encofrados de poliestireno de tres sectores de 4 x 4 x 16 cm y se curaron a 20°C y 98% HR. La resistencia a la compresión se midió después de 1, 7 y 28 días de curado y se comparó con morteros de referencia (REF) que no contenían los aditivos mejoradores de la resistencia del ejemplo 5. La dosificación tanto del superplastificante Dynamon SX PCE como de los aditivos mejoradores de resistencia del ejemplo 5 siempre se indican como porcentaje de aditivo seco por masa de cemento (% dbmc).

Se utilizaron diferentes conglomerantes que contienen SCM, según la clasificación de la Norma Europea EN 197-1:

CEM IVA 42.5N: cemento puzolánico, a base de una mezcla de clinker (68-89%), material puzolánico que incluye humo de sílice, puzolana natural, cenizas volantes (11-35%) y yeso (0-5%);

CEM IVA-P 42.5N: cemento puzolánico, a base de una mezcla de clinker (68-89%), puzolana natural (11-35%) y yeso (0-5%);

CEM IVB 32.5N: cemento puzolánico, a base de una mezcla de clinker (45-64%), material puzolánico que incluye humo de sílice, puzolana natural, cenizas volantes (36-55%) y yeso (0-5%);

CEM III/B 42.5R: cemento de escoria, a base de una mezcla de clinker (20-34%), escoria granulada de alto horno molida (66-80%) y yeso (0-5%);

CEM II/A-LL: 42.5R: cemento calizo, a base de una mezcla de clinker (80-94%), caliza (20-6%) y yeso (0-5%);

CSA: cemento de sulfoaluminato de calcio, a base de una mezcla de clinker CSA (25-35%), CEM II/A-LL 42.5R (65-45%) y yeso (10-20%);

Mezcla de 75 por ciento de CEM I 52.5R (95-100% de clinker y 0-5% de yeso) con 25 por ciento de cenizas volantes clase F, según ASTM C 618;

LC3: cemento de arcilla calcinada, a base de una mezcla de CEM I 52.5R (53%), arcilla calcinada (metacaolín) (29%), caliza (14%) y yeso (4%).

Los resultados de los ensayos de mortero con los diferentes cementos se reportan en el cuadro 2.

CUADRO 2

Composición de morteros con diferentes cementos producidos con las formulaciones del ejemplo 5 (incluida la formulación comparativa No. 1) y aumento relativo de la resistencia a la compresión en comparación con un mortero de referencia (REF) que no contiene tales formulaciones

Tipo de aglutinante	Composición de morteros				P/C	Flujo	Ejemplo 5 de aditivo mejorador de resistencia		Aumento relativo de la resistencia a la compresión frente a REF (%)		
	Aglutinante	Arena	Agua	Dynamon SX			Tipo	% dbmc	1d	7d	28d
	g	g	g	% dbmc		mm					
CEM IVA 42.5N	450	1350	198	0.21	0.44	220	No. 1	0.30	18.1	6.1	5.9
	450	1350	189	0.21	0.44	235	No. 2	0.25	26.5	9.8	8.2
	450	1350	180	0.21	0.44	238	No. 3	0.25	30.1	15.0	9.1
	450	1350	180	0.21	0.44	210	No. 7	0.25	19.0	7.2	6.0
CEM IVA-P 42.5N	450	1350	207	0.21	0.46	200	No. 1	0.30	9.8	8.7	2.7
	450	1350	207	0.21	0.46	210	No. 4	0.25	11.8	10.7	4.6
	450	1350	207	0.21	0.46	205	No. 9	0.25	10.4	10.0	3.5
	450	1350	180	0.12	0.40	210	No. 1	0.30	15.2	19.1	10.1
CEM IVB 32.5N	450	1350	180	0.12	0.40	220	No. 2	0.25	21.7	25.9	11.0
	450	1350	180	0.12	0.40	233	No. 3	0.25	22.7	27.0	11.9
	450	1350	180	0.12	0.40	237	No. 4	0.25	38.0	29.7	13.9
	450	1350	180	0.12	0.40	218	No. 10	0.25	16.3	19.5	10.2
CEM I 52.5R/FA (3:1)	450	1350	180	0.21	0.40	215	No. 1	0.30	10.7	5.2	4.1
	450	1350	189	0.21	0.42	205	No. 5	0.33	11.9	8.2	10.3
CEM IIA-LL 42.5R	450	1350	207	0.21	0.46	210	No. 1	0.35	4.9	4.1	4.2
	450	1350	207	0.21	0.46	218	No. 2	0.33	15.1	12.3	7.8
	450	1350	207	0.21	0.46	215	No. 3	0.33	13.1	10.1	6.4
	450	1350	207	0.21	0.46	227	No. 4	0.33	25.4	22.3	20.9
	450	1350	207	0.21	0.46	207	No. 5	0.33	37.2	30.1	26.5
	450	1350	207	0.21	0.46	210	No. 6	0.33	16.2	12.4	6.9

Tipo de aglutinante	Composición de morteros					P/C	Flujo mm	Ejemplo 5 de aditivo mejorador de resistencia		Aumento relativo de la resistencia a la compresión frente a REF (%)		
	Aglutinante		Arena		Agua					1d	7d	28d
	g	g	g	g	g			Tipo	% dbmc			
CEM IIIIB 42.5R	450	1350	207		0.21	0.46	215	No. 8	0.33	12.3	10.1	7.5
	450	1350	207		0.21	0.46	215	No. 9	0.33	10.8	14.3	15.1
	450	1350	180		0.12	0.40	227	No. 1	0.30	3.8	4.3	5.1
	450	1350	180		0.12	0.40	240	No. 5	0.25	7.8	9.1	8.6
CSA	450	1350	180		0.12	0.40	198	No. 4	0.30	9.9	7.8	5.1
	450	1350	180		0.12	0.40	190	No. 5	0.30	41.9	38.7	29.1
LC3	450	1350	180		0.12	0.40	210	No. 1	0.33	12.1	10.3	8.5
	450	1350	180		0.12	0.40	225	No. 5	0.33	22.2	24.3	24.6

Los resultados de los ensayos del mortero muestran claramente que todos los aditivos producen mejoras relativas definidas de la resistencia a la compresión en todas las fechas en comparación con el mortero de referencia REF que no los contiene. En particular, los aditivos de la invención (formulaciones del No. 2 al No. 10) se han comparado con el aditivo de la técnica anterior (No. 1) para todos los aglutinantes; todas las mezclas de la invención producen un mayor aumento de resistencia relativa en comparación con la formulación de la técnica anterior No. 1 con todos los aglutinantes, lo que indica que la combinación de etringita con hidrato de silicato metálico juega un papel fundamental en la mejora de la resistencia a la compresión en cualquier momento de curado, temprano y resistencia final. Además, las formulaciones de la invención son particularmente efectivas para mejorar el desarrollo de resistencia de CEM II/A-LL, mientras que la formulación No. 1 de la técnica anterior no es efectiva con este cemento.

EJEMPLO 7

En este ejemplo, se realizaron pruebas de concreto con y sin los aditivos mejoradores de resistencia de la invención para verificar la mejora de la resistencia en diferentes tiempos de curado. Como material aglutinante cementoso se utilizó una mezcla de 75 por ciento de cemento Portland y 25 por ciento de ceniza volante.

Las muestras de concreto se prepararon mezclando cemento Portland tipo I/II según ASTM C 150 (dosis 267 kg/m³), cenizas volantes clase F según ASTM C 618 (dosis 89 kg/m³), agregados gruesos de 20 mm de diámetro máximo (dosis 1077 kg/m³) y arena (dosis 804 kg/m³).

El superplastificante Dynamon SX producido por Mapei se dosificó al 0.47 por ciento en masa del aglomerante total (suma de cemento Portland y cenizas volantes) para controlar el flujo de asentamiento de concretos en el intervalo de 160 mm a 210 mm (clase de consistencia S4 según EN 206-1) y para vaciar concretos con una relación agua-aglutinante $a/b = 0.45$.

Se seleccionó el aditivo No. 3 de la invención para las pruebas de concreto en dosis de 0.62 y 0.94 por ciento de aditivo en masa del aglutinante total (suma de cemento Portland y cenizas volantes). Su desempeño se comparó con el aditivo No. 1 de la técnica anterior y se probó a una dosis de 0.62 en masa de aglutinante total (suma de cemento Portland y cenizas volantes).

Los resultados de los ensayos del concreto se muestran en el siguiente cuadro 3, los cuales confirman el excelente comportamiento del aditivo de la invención para mejorar la resistencia a la compresión del concreto en todos los tiempos de curado, desde 1 día hasta 56 días, y su superioridad frente a la técnica anterior.

Se realizaron pruebas adicionales con la mezcla No. 5 en dosis de 0.7, 1.0 y 1.2 por ciento de la mezcla en masa de aglutinante (CEM II/A-LL). Se preparó un ejemplo comparativo con la

formulación comparativa n.º 1 a una dosis del 0.8 por ciento de aditivos en masa de aglutinante. Los resultados se presentan en el siguiente cuadro 4.

5 Las muestras de concreto se prepararon mezclando cemento tipo CEM II/A-LL según EN 196-1 (dosis 310 kg/m³), agregados gruesos de diámetro máximo 30 mm (dosis 1037 kg/m³) y arena (dosis 167 kg/m³).

El superplastificante DynamonCube 800 producido por Mapei se utilizó para controlar el flujo de asentamiento de concretos en el intervalo de 210 a 230 mm (clase de consistencia S5 según EN 206-1) y para colar concretos con una relación agua-aglomerante $a/b = 0.57$.

10 Los resultados del cuadro 4 confirman el excelente comportamiento de los aditivos de la invención para mejorar la resistencia a la compresión del concreto en todos los tiempos de curado, de 1 a 28 días. En particular, los datos muestran la mayor resistencia a la compresión desarrollada por los aditivos de la invención en comparación con el concreto que contiene el aditivo comparativo No. 1.

CUADRO 3

Resultados de pruebas de concreto utilizando el aditivo mejorador de resistencia No. 3 de la invención

N. mezcla	Cemento Tipo I/II	Ceniza volante	Aglutinante total	Agua	Dynamon SX	Aditivo mejorador de resistencia Ej. 5 Cuadro 1		Resistencia compresiva (MPa)	Mejora de la resistencia compresiva vs REF (%)					
						Tipo	% bwb		1d	3d	7d	28d	56d	56d
REF	267	89	356	160	0.47	-	-	0.45	15.7	27.4	31.3	38.1	42.9	-
1	267	89	356	160	0.47	No. 3	0.62	0.45	16.8	29.9	35.3	41.8	47.0	9.6
2	267	89	356	160	0.47	No. 3	0.94	0.45	17.1	30.5	35.5	42.7	48.0	11.9
3	267	89	356	160	0.47	No. 1	0.62	0.45	16.2	28.9	34.5	40.9	45.4	5.9

CUADRO 4

Resultados de pruebas de concreto utilizando el aditivo mejorador de resistencia No. 3 de la invención

N. mezcla	Cemento CEM II/A-LL	Agua	Dynamon SX	Aditivo mejorador de resistencia Ej. 5 Cuadro 1		A/B	Resistencia compresiva (MPa)				Mejora de la resistencia compresiva vs REF (%)			
				Tipo	% bmb		1d	7d	28d	1d	7d	28d	28d	28d
REF	310	176	0.4	-	-	0.57	6.7	23.5	28.6	-	-	-	-	-
1	310	176	0.4	No. 3	0.7	0.57	9.5	28.8	33.7	41.8	22.6	17.8	17.8	17.8
2	310	176	0.4	No. 3	1.0	0.57	9.7	29.9	34.2	44.8	27.2	19.6	19.6	19.6
3	310	176	0.5	No. 3	1.2	0.57	10.9	29.1	36.4	62.7	23.8	27.2	27.2	27.2
4	310	176	0.4	No. 1	0.8	0.57	6.5	27.9	31.1	-2.9	18.7	8.7	8.7	8.7

EJEMPLO 8

En este ejemplo, se realizaron pruebas de calorímetro isotérmico en pastas de cemento con y sin el aditivo mejorador de resistencia No. 5 de la invención durante las primeras 42 horas de hidratación. Las pastas de cemento, tanto la muestra de referencia que no contenía el aditivo inventivo como la que contenía el aditivo inventivo No. 5, contenían 1.3 por ciento en peso de cemento de un aditivo superplastificante. Un mayor desarrollo de calor acumulativo de la reacción de hidratación, medido mediante pruebas calorimétricas, está directamente relacionado con un mayor grado de hidratación del cemento anhidro. En el experimento, se mezclaron 100 g de CEM II/A-LL con 40 g de agua, 1.3 g de superplastificante y 1 g del aditivo mejorador de resistencia No. 5 de la invención (cuadro 1 del ejemplo 5). El desarrollo de calor se monitoreó mediante un calorímetro isotérmico TAM Air durante las primeras 42 horas de hidratación. Se registró y utilizó como referencia el desarrollo de calor de una pasta de cemento preparada sin ningún aditivo que mejore la resistencia. La dosificación del aditivo mejorador de resistencia No. 5 del ejemplo 5 se indica como porcentaje de aditivo seco en masa de cemento (%dbmc).

Los resultados de las pruebas calorimétricas con CEM II/A-LL se presentan en la figura 1, donde se muestran el flujo de calor (gráfico izquierdo) y el desarrollo de calor acumulativo (gráfico derecho) de las pastas CEM II/A-LL. Referencia (línea completa), aditivo No. 5 (0.33% dbwc, línea discontinua).

Es evidente a partir del ejemplo que la adición de los aditivos mejoradores de resistencia de la invención seleccionados del cuadro 1 (No. 5) mejora la hidratación total de la pasta de cemento en comparación con una muestra que no contiene los aditivos mejoradores de resistencia de la invención, como se demuestra por el mayor calor acumulado liberado por la pasta de cemento que contiene la formulación del cuadro 3. De hecho, agregar 0.33% dbwc del aditivo No. 5 a una pasta CEM II/A-LL aumenta el calor acumulativo generado por la reacción de hidratación en más del 11% a las 42 horas en comparación con una referencia que no contiene el aditivo inventivo.

Además, esta prueba calorimétrica demuestra que el aditivo No. 5 es capaz de acelerar y mejorar la reacción de hidratación de los cementos incluso en presencia de un superplastificante. Por tanto, las mezclas de la invención son totalmente compatibles con un superplastificante de PCE.