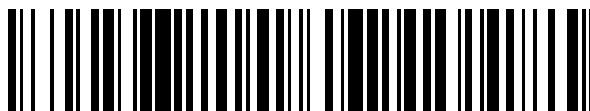


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 828 643**

51 Int. Cl.:

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 28/18 (2006.01)

C04B 103/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2014** **PCT/EP2014/076708**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015** **WO15086453**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2014** **E 14820764 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2020** **EP 3080052**

54 Título: **Aditivo acelerador para composiciones cementosas**

30 Prioridad:

10.12.2013 IT MI20132059

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

27.05.2021

73 Titular/es:

MAPEI S.P.A. (100.0%)
Via Cafiero 22
I-20158 Milano, IT

72 Inventor/es:

FERRARI, GIORGIO;
RUSSO, VINCENZO y
SQUINZI, MARCO

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 828 643 T3

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

DESCRIPCIÓN

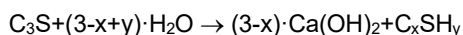
Aditivo acelerador para composiciones cementosas

Breve descripción de la invención.

La presente invención se refiere al uso de hidratos de silicato de metal de transición como acelerador de fraguado y endurecimiento para aglutinantes hidráulicos y al método para su fabricación. Los hidratos de silicato de metal de transición se obtienen por reacción en condiciones alcalinas (etapa 1) de un compuesto que contiene silicio con un compuesto que contiene un metal de transición, posiblemente en presencia de un compuesto que contiene un metal alcalino y un compuesto que contiene aluminio, y posteriormente (etapa 2) por tratamiento de la suspensión de hidrato de silicato resultante con un dispositivo para la reducción de partículas sólidas a tamaño nanométrico. El procedimiento se realiza en presencia de dispersantes solubles en agua seleccionados entre: i) polímeros de peine de poliétercarboxilato, que posiblemente contienen grupos fosfónicos y/o sulfónicos, ii) derivados fosfónicos de polioxialquilenos o mezclas de los anteriores. Según el tipo de metal de transición y las condiciones de síntesis, el acelerador de endurecimiento de la invención se puede obtener en forma líquida o directamente como un sólido. Además de proporcionar un efecto acelerador sobre las composiciones cementosas, el aditivo mejora su durabilidad y se puede emplear adecuadamente en procedimientos de solidificación/estabilización con aglutinantes hidráulicos para reducir la lixiviación de contaminantes del suelo o sedimentos.

Antecedentes de la invención

Los aceleradores de endurecimiento son aditivos que se usan ampliamente en la construcción para aumentar la resistencia mecánica de las mezclas cementosas en los primeros tiempos de curado. La necesidad de su uso surge de la demanda de una rotación de encofrado más rápida o de la necesidad de reducir los tiempos de construcción cuando los elementos de hormigón están sujetos a cargas muy pesadas a los pocos días de su colocación. El uso de aceleradores de endurecimiento es más común en áreas geográficas o estaciones frías. Las bajas temperaturas ralentizan la hidratación del cemento y esto implica tiempos de curado más largos para ganar la resistencia a la compresión necesaria para las estructuras autoportantes. Los aceleradores de endurecimiento aumentan la resistencia a la compresión en el tiempo de curado temprano porque aceleran la hidratación del cemento sin afectar la cantidad total de cemento que reacciona con el agua en tiempos de hidratación más largos, dejando de este modo sin cambios la resistencia a la compresión final del material y su durabilidad. Se sabe que muchos compuestos inorgánicos, tales como cloruros, fluoruros, carbonatos, nitratos, nitritos, tiosulfatos y tiocianatos tienen propiedades aceleradoras. Los compuestos aceleradores orgánicos incluyen trietanolamina, dietanolamina, urea, glioxal y formiatos. Los cloruros y nitratos, más específicamente el cloruro de calcio y el nitrato de calcio, se encuentran entre los aceleradores más eficaces; desafortunadamente, estos compuestos favorecen la corrosión de las barras de refuerzo y, por lo tanto, su uso está excluido para el hormigón armado. El formiato de calcio no es dañino para las barras de refuerzo y actúa como acelerador del endurecimiento cuando se agrega en un pequeño porcentaje con respecto al peso del cemento. El principal inconveniente del formiato de calcio, sin embargo, es su baja solubilidad en agua, lo que dificulta su uso como solución; entonces es necesario agregarlo en forma de polvo con algunas dificultades prácticas derivadas de la finura típica de su polvo. Las moléculas orgánicas, tales como la trietanolamina, actúan como aceleradores de la hidratación del cemento a dosis bajas (0.025 % con respecto al cemento), mientras que muestran propiedades retardantes a dosis más altas (0.06 % con respecto al cemento). El mecanismo de acción de los aceleradores aún no está claro, pero se supone que aceleran la hidratación del C_3S mediante adsorción superficial, quelación iónica, precipitación de sales insolubles y modificación de la microestructura de las fases hidratadas. Se puede encontrar una amplia revisión de la literatura científica y de patentes sobre el tema en Collepari, M., "Scienza e Tecnologia del Calcestruzzo", Hoepli Ed., Milano, 1987, 335-337, en Ramachandran, V.S., "Concrete Admixtures Handbook - Second edition", Noyes Publications, Park Ridge, N.Y., 1995, 185-273 and 1047-1049 and Cheung, J. et al., "Impact of Admixtures on the Hydration Kinetics of Portland Cement", Cement and Concrete Research, 41, 2011, 1289-1309. El efecto acelerador se ejerce principalmente sobre las fases del cemento que contienen silicio y, en particular, sobre el silicato tricálcico, $3CaO \cdot SiO_2$, el componente más importante del cemento Portland. La importancia del silicato tricálcico, indicado en la química del cemento como C_3S ($C = CaO$, $S = SiO_2$), se debe tanto a que es el componente más abundante del cemento Portland (50-70 %) como a su contribución al endurecimiento de la pasta de cemento. De hecho, es gracias a la reacción del C_3S con el agua que el cemento se endurece y cambia, en unas pocas horas, de una masa plástica vertible a un conglomerado sólido que puede soportar grandes esfuerzos mecánicos. La reacción de hidratación del silicato tricálcico se puede escribir como:



El producto formado por hidratación de silicato tricálcico, hidrato de silicato de calcio, es un compuesto amorfo de composición indeterminada, en el que la proporción entre los diferentes constituyentes ($C = CaO$, $S = SiO_2$, $H = H_2O$) varía en función del tiempo de curado y las condiciones. Por esta razón y debido a la falta de una estructura cristalina bien definida, este compuesto se indica generalmente como "gel de hidrato de silicato de calcio", con la notación C-S-H. El C-S-H es un producto poroso que recubre los granos de cemento y se caracteriza por una gran superficie: se presenta como un haz de partículas fibrosas de unos micrómetros de longitud y unas décimas de micrómetros de espesor, cuyo entrelazamiento contribuye a determinar las propiedades aglutinantes de cemento. Se informa en la literatura que el propio C-S-H puede actuar como un acelerador de endurecimiento para C_3S (Kondo, R., Daimon, M., J. Am. Ceram. Soc. 52, 1969). Los hallazgos de Kondo *et al.* se han confirmado recientemente usando C-S-H sintético (Thomas, J.J. et al., J.

Phys. Chem., 113, 2009, 4327-4334). Se demostró que la adición de C-S-H a una pasta de cemento Portland sirve como fuente de cristalización del C-S-H producido durante la hidratación del C_3S , acelerando de este modo la nucleación y precipitación tanto en los granos de cemento como en la solución de los poros. Este fenómeno tiene un efecto beneficioso sobre el desarrollo de la resistencia mecánica temprana y sobre la durabilidad de los conglomerados endurecidos. El documento WO2010026155 describe un procedimiento para la producción de C-S-H usado como acelerador de endurecimiento, en el que se obtiene la precipitación de hidrato de silicato de calcio a partir de soluciones acuosas que contienen iones de calcio y silicato en presencia de un polímero injertado superplastificante (polímero de peine) para aglutinantes hidráulicos. El documento WO2011026720 describe un procedimiento para la producción de C-S-H usado como acelerador de endurecimiento, en el que la precipitación de hidrato de silicato de calcio a partir de soluciones acuosas que contienen iones de calcio y silicato se obtiene en presencia de un polímero policondensado que contiene unidades estructurales tanto aromáticas como heteroaromáticas que llevan cadenas laterales de poliéter y unidades aromáticas o heteroaromáticas que llevan grupos fosfato. El documento WO2011026723 describe un procedimiento para la producción de C-S-H usado como acelerador de endurecimiento, en el que la precipitación de hidrato de silicato de calcio a partir de soluciones acuosas que contienen iones de calcio y silicato se obtiene en presencia de una solución acuosa de un polímero soluble en agua que contiene grupos sulfónicos y aromáticos. El documento WO201104347 describe un procedimiento para la producción de C-S-H usado como acelerador de endurecimiento, en el que se obtiene la precipitación de hidrato de silicato de calcio a partir de soluciones acuosas que contienen iones de calcio y silicato en presencia de un dispersante soluble en agua que contiene al menos una unidad estructural de polioxietileno con un grupo funcional terminal capaz de actuar como grupo de anclaje sobre la superficie de las partículas de cemento.

20 Descripción de la invención

La presente invención se refiere al uso de hidratos de silicato de metal de transición como aditivos aceleradores de fraguado y endurecimiento para aglutinantes hidráulicos y al método para su fabricación. Sorprendentemente, se encontró que los hidratos de silicato de metal de transición son particularmente eficaces como aceleradores de fraguado y endurecimiento para aglutinantes hidráulicos. Los hidratos de silicato de metal de transición se obtienen por reacción en condiciones alcalinas (etapa 1) de un compuesto que contiene silicio con un compuesto que contiene un metal de transición, posiblemente en presencia de un compuesto que contiene un metal alcalinotérreo y un compuesto que contiene aluminio y posteriormente (etapa 2) por tratamiento de la suspensión de hidrato de silicato resultante con un dispositivo para la reducción de partículas sólidas a tamaño nanométrico. Sorprendentemente, también se encontró que, dependiendo de las condiciones de síntesis, es posible obtener el aditivo de la invención ya sea como una suspensión líquida o como un gel dispersable en agua sin necesidad de un secado adicional o evaporación del producto. La forma líquida tiene la ventaja de poder dosificarse fácilmente mediante dosificadores volumétricos tales como, por ejemplo, los usados en plantas de prefabricados de hormigón. El gel dispersable en agua, que se podría envasar en recipientes apropiados, se puede introducir fácilmente en la mezcladora de cemento para convertir un hormigón premezclado normal en un hormigón de endurecimiento rápido. Muy a menudo, de hecho, y especialmente en climas muy cálidos y con grandes distancias entre el sitio de construcción y la planta premezclada, es conveniente usar aditivos retardantes para mantener la capacidad de trabajo deseada del hormigón hasta que el camión haya llegado a su destino final. Sin embargo, si por un lado los aditivos retardantes pueden resolver el problema de conservación de la capacidad de trabajo, por otro lado ralentizan el desarrollo de la resistencia mecánica del hormigón, lo que provoca un retraso en la remoción del encofrado y finalmente en el tiempo de ejecución de la obra. Sorprendentemente, se encontró que la invención permite neutralizar instantáneamente el efecto retardante de los aditivos y restablecer la hidratación normal del cemento y el rápido desarrollo de la resistencia mecánica. En este caso, es preferible usar los hidratos de silicato de metal de transición en forma de gel dispersable en agua, posiblemente empaquetados en bolsas de plástico solubles en agua, y agregarlos en la dosificación adecuada al hormigón en la mezcladora justo antes de colocarlos. Además, gracias a su particular mecanismo de acción, el acelerador de la invención favorece una hidratación más homogénea del cemento y mejora la microestructura del conglomerado final y en definitiva todas las propiedades del material endurecido. Finalmente, el acelerador de la invención es capaz de mejorar la reacción de hidratación del cemento en tiempos de curado prolongados cuando esta reacción es inhibida o retardada por la presencia de especies químicas interferentes ya sea orgánicas o inorgánicas.

Los hidratos de silicato de metal de transición se encuentran comúnmente en la naturaleza. Los hidratos de silicato de metal de transición naturales incluyen los siguientes compuestos:

- 50 - Hidratos de silicato en base a manganeso: Santaclaraita $CaMn_4[Si_5O_{14}OH]OH \cdot H_2O$, Shafranovskita $(Na, K)_6(Mn, Fe)_3Si_9O_{24} \cdot 6H_2O$, Zakarovita $Na_4Mn_5Si_{10}O_{24}(OH)_6 \cdot 6H_2O$;
- Hidratos de silicato en base a cobre: Plancheite $Cu_8(Si_8O_{22})(OH)_4 \cdot H_2O$, Stringhamite $CaCu(SiO_4) \cdot H_2O$, Chrysocolla $Cu_2(H_2Si_2O_5)(OH)_4 \cdot nH_2O$;
- 55 - Hidratos de silicato en base a zinc: Hemimorfita $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$, Zincolita $Zn_3(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot 4H_2O$, Sauconita $Na_{0.3}Zn_3[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$;
- Hidratos de silicato en base a vanadio: Cavansita $Ca(VO)Si_4O_{10} \cdot 4H_2O$, Saneroita $Na_2(Mn, Mn)_{10}Si_{11}VO_{34}(OH)_4$;
- Hidratos de silicato en base a circonio: Umbita $K_2(Zr, Ti)Si_3O_9 \cdot H_2O$.

Se pueden sintetizar muchos hidratos de silicato de metal de transición mediante procedimientos sol-gel mediante reacción en solución acuosa de compuestos de metales de transición solubles con compuestos de silicio solubles. Se han obtenido hidratos de silicato de cobre similares a Chrysocolla mediante procedimientos sol-gel, por reacción de compuestos de cobre y silicio en soluciones acuosas de pH alcalino (Hariu, T et al., "Journal of Mineralogical and Petrological Science, Volumen 108, 2013, 111-115). Otros ejemplos de hidratos de silicato de metal de transición obtenidos mediante procedimientos sol-gel se describen en el documento US 6620516, en el que las sales de cobre y níquel reaccionan con silicato de sodio en presencia de polímeros aniónicos solubles en agua para producir hidratos de silicato híbridos útiles recubrimientos hidrófilos. El documento DE 19726670 describe la preparación y uso de un silicato de zinc amorfo, posiblemente conteniendo otros metales de transición, usado como catalizador para la producción de compuestos hidroxilados a partir de alquinos o alenos. El documento GB 1340377 describe un procedimiento para la preparación de silicato de cobre a partir de soluciones de un silicato alcalino y una sal de cobre a alta temperatura, usadas como agente antiincrustante para pinturas marinas. El documento GB 856860 describe un cemento de vidrio soluble autoendurecible, resistente a los ácidos, capaz de hincharse que también puede incluir un silicato de calcio-aluminio-hierro en forma sinterizada y finamente molida para mejorar la resistencia del aglutinante a la acción de agentes alcalinos. El documento WO 2010102675 describe composiciones en las que se forman hidratos que contienen hierro por reacción en agua de óxido de calcio, sílice y hierro contenidos en escombros de hormigón triturado y escoria de Linz-Donawitz (LD).

Entre los silicatos de metales de transición usados, en el marco de la invención, como aceleradores del fraguado y endurecimiento de aglutinantes hidráulicos, se pueden citar, a modo de ejemplo, los hidratos de silicato de manganeso, hierro, cromo, cobalto, níquel, zinc, vanadio y cobre. Estos compuestos, diversamente hidratados, pueden estar compuestos de silicio, oxígeno y un solo metal de transición, o pueden ser de tipo mixto y contener además de un metal de transición también otros metales, tales como calcio, magnesio, aluminio y metales alcalinos. Además, puede estar presente más de un metal de transición en el mismo hidrato de silicato. Los hidratos de silicato de metal de transición usados en la invención están representados por la siguiente fórmula general, en la que los diferentes componentes se expresan como los óxidos correspondientes.



dónde

- Me representa un metal de transición cuyo coeficiente molar a está en un intervalo entre 0.001 y 2, preferiblemente entre 0.01 y 1;
- M representa un metal alcalinotérreo cuyo coeficiente molar b está en un intervalo entre 0 y 2, preferiblemente 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 hidrato de silicato cuyo coeficiente molar d puede variar dentro de un amplio intervalo entre 0.5 y 20;
- x e y pueden ser tanto iguales a 1 como 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.

El metal de transición Me se selecciona preferiblemente de cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu) o zinc (Zn). El hidrato de silicato es preferiblemente un hidrato de silicato mixto con metales alcalinotérreos, particularmente calcio y magnesio.

Los hidratos de silicato de metal de transición de fórmula 1), denominados en el resto de este documento como Me-S-H, se obtienen mediante un procedimiento que incluye:

- 1) Una primera etapa en la que un compuesto de silicio soluble y un compuesto de metal de transición soluble, y posiblemente un compuesto de metal alcalinotérreo soluble y/o un compuesto de aluminio, reaccionan en fase acuosa y condiciones alcalinas para formar una suspensión de hidrato de silicato de metal de transición de fórmula 1);
- 2) Una segunda etapa en la que la suspensión de Me-S-H resultante se somete a un tratamiento mecánico destinado a reducir el tamaño de partícula del sólido a valores por debajo de 1000 nm, preferiblemente por debajo de 200 nm,

una de las dos etapas se lleva a cabo en presencia de un dispersante orgánico soluble en agua seleccionado de

- i. Polímeros de peine de poliétercarboxilato, que posiblemente contengan grupos fosfónicos o sulfónicos;
- ii. Derivados fosfónicos de polioxialquilenos.

El dispersante orgánico soluble en agua ya puede estar presente durante la primera etapa o se puede agregar a la suspensión acuosa de hidrato de silicato de metal de transición en la segunda etapa, antes del tratamiento de trituración.

Los compuestos de silicio apropiados para la síntesis de Me-S-H en la primera etapa se seleccionan entre silicato de sodio, silicato de potasio, silicato de litio, ácido silícico, metasilicato de sodio, metasilicato de potasio y sílice. Preferiblemente se usan metasilicato de sodio y silicato de sodio. Si se usa silicato de sodio, la relación molar entre silicio y $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de sodio está entre 0.5 y 4, preferiblemente entre 0.8 y 2.

- 5 Los compuestos de metales de transición apropiados para la síntesis de Me-S-H en la primera etapa del procedimiento se seleccionan preferiblemente entre nitratos, nitritos, acetatos, formiatos, óxidos e hidróxidos. La relación molar entre metales de transición y silicio (Me/Si) para la síntesis de Me-S-H está en un intervalo entre 0.001 y 2, preferiblemente entre 0.05 y 1.

- 10 Los compuestos alcalinotérreos posiblemente apropiados para la síntesis de Me-S-H en la primera etapa del procedimiento se seleccionan preferiblemente entre nitratos, nitritos, acetatos, formiatos, óxidos e hidróxidos. La relación molar entre el metal alcalinotérreo y el silicio (M/Si) para la síntesis de Me-S-H está en un intervalo entre 0 y 2, preferiblemente entre 0.3 y 1.6. Entre los metales alcalinotérreos, se usan preferiblemente calcio y magnesio, siendo el calcio el más preferido. Los compuestos de aluminio posiblemente apropiados para la síntesis de Me-S-H en la primera etapa del procedimiento se seleccionan preferiblemente entre nitratos, nitritos, acetatos, formiatos, óxidos e hidróxidos.
- 15 La relación molar entre aluminio y silicio (Al/Si) para la síntesis de Me-S-H está en un intervalo entre 0 y 2, preferiblemente entre 0.1 y 1. La reacción entre metales de transición, y posiblemente metales alcalinotérreos y/o aluminio, y el silicio se realiza normalmente en solución acuosa, aunque pueden estar presentes otros sistemas de disolventes solubles en agua, tales como alcoholes, glicoles, glicóéteres, en combinación con agua. La proporción entre el contenido de sólidos total y el disolvente de reacción en la suspensión final de hidrato de silicato de metal de transición obtenida en la etapa 1 puede
- 20 variar entre 3 y 60 %, preferiblemente entre 10 y 30 %.

- La reacción entre compuestos de silicio y compuestos metálicos en la primera etapa del procedimiento se realiza en condiciones de pH controlado, en un intervalo entre pH 9 y 14, preferiblemente entre pH 10 y 13, más preferiblemente entre pH 10.5 y 12. El procedimiento de precipitación del hidrato de silicato de metal de transición se puede realizar convenientemente a temperaturas entre 5 °C y 150 °C, preferiblemente entre 10 °C y 130 °C, más preferiblemente entre
- 25 15 °C y 120 °C, y a presiones entre 0.8 y 20 bares. Los compuestos de silicio y metal usados para la síntesis de la suspensión de Me-S-H se alimentan por separado al reactor como soluciones o suspensiones acuosas y reaccionan durante tiempos variables, entre 0.1 y 10 horas, preferiblemente entre 0.5 y 5 horas. La alimentación de reactantes puede ser simultánea o se pueden alimentar uno o más reactantes al reactor en diferentes momentos.

- 30 La categoría de polímeros de peine de poliétercarboxilato, que posiblemente contienen grupos fosfónicos o sulfónicos, incluye la mayoría de plastificantes o superplastificantes para mezclas cementosas. Estos polímeros se pueden sintetizar según las siguientes dos metodologías.

- Método 1. Reacción entre un polímero A y un polímero B y posiblemente un compuesto C amino. El polímero A se prepara a partir de al menos un monómero (a) seleccionado entre ácidos mono y bicarboxílicos insaturados y sus derivados y, posiblemente, al menos un monómero (b) etilénicamente insaturado. El polímero B termina en un extremo con un grupo
- 35 que no es reactivo frente a la esterificación o aminación, en condiciones de reacción ordinarias, y en el otro extremo tiene un grupo funcional amina o hidroxilo. El monómero (a) se selecciona del grupo de ácidos monocarboxílicos insaturados, ácidos bicarboxílicos insaturados y sus mezclas. Entre los ácidos mono y bicarboxílicos insaturados, se prefieren los ácidos acrílico y metacrílico, los ácidos maleico, itacónico y crotónico. Los ácidos mono y bicarboxílicos se pueden usar como sales, anhídridos o ésteres. El monómero (b) es un compuesto etilénicamente insaturado seleccionado de:
- 40 monómeros aromáticos etilénicamente insaturados, como estireno, α -metilestireno; compuestos de vinilo como N-vinilpirrolidona, acetato de vinilo, éter vinílico, ácido vinylsulfónico, vinilcaprolactama; monómeros de metalilo, como ácido metalilsulfónico, alil glicidil éter, alil poliglicóéteres; amidas o nitrilos insaturados como acrilonitrilo o acrilamida; compuestos etilénicamente insaturados como etileno, propileno, butileno, isobutileno.

- La relación molar entre el monómero (a) y el monómero (b) en el polímero A está en el intervalo entre 1,000 y 100,000 Dalton, preferiblemente entre 1,000 y 50,000 Dalton, más preferiblemente entre 2,000 y 15,000 Dalton. El polímero B termina en un extremo con un grupo que no es reactivo frente a la esterificación y aminación en condiciones normales. El grupo tiene preferiblemente una estructura de polioxialquileo correspondiente a la siguiente fórmula:



dónde

- 50 - x, y, z son cada uno, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 300 y $x + y + z = 3$ o superior;
- X = OH o NHR' , donde R' es un grupo alquilo que tiene 1-20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo que tiene 7-20 átomos de carbono o, preferiblemente, X es un átomo de hidrógeno;
- R es un grupo no reactivo frente a la esterificación o aminación;
- EO = etilenoxi, PO = propilenoxi, BuO = butilenoxi o isobutilenoxi.

- 55 Los ejemplos de grupos R no reactivos incluyen alquilos C1-C4.

Las unidades de etilenoxi (EO), propilenoxi (PO), butilenoxi (BO) en el polímero B pueden estar presentes con distribuciones aleatorias o en bloque. El polímero B también puede contener, como impurezas, estructuras de polioxialquilenos bifuncionales hasta el 10 %, preferiblemente menos del 5 %, más preferiblemente menos del 1 %. La relación molar entre grupos hidroxilo y amino terminales en el polímero B puede variar desde 100:0 a 0:100, preferiblemente desde 100:0 a 5:95, particularmente desde 100:0 a 20:80, más particularmente desde 100:0 a 91:9. El peso molecular del polímero B se puede incluir en el intervalo de 120-20,000 Dalton, preferiblemente 250-10,000 Dalton.

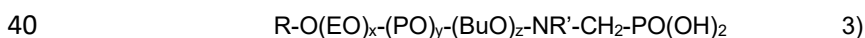
El compuesto C amino se puede seleccionar entre amoniaco, sales de amonio, alquilaminas primarias, aminas secundarias C1-C20 lineales y ramificadas, hidroxiaminas secundarias C1-C20. El compuesto C amino puede variar entre 0-0.5 unidades, preferiblemente 0.01-0.3 unidades de amina por grupo de ácido carboxílico en el polímero A. La proporción entre la suma de los grupos carboxilo en el polímero A y la suma de los grupos hidroxilo y amino en el polímero B puede variar desde 50:1 a 1.1:1, preferiblemente desde 30:1 a 1.1:1.

La reacción de los polímeros A y B y, posiblemente, del compuesto C amino se lleva a cabo en condiciones de esterificación parcial o aminación de grupos carboxilo en el polímero A. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a altas temperaturas, preferiblemente entre 140 °C y 250 °C, particularmente entre 150 y 200 °C. También se pueden agregar catalizadores, tales como los ácidos de Lewis, a la mezcla de reacción. Los subproductos de la reacción se pueden eliminar mediante destilación al vapor, mediante lavado con nitrógeno, al vacío o mediante precipitación. Al final de la reacción, la mezcla se diluye con agua y se neutraliza a pH = 6.5-8.5 con agentes neutralizantes alcalinos o alcalinotérreos, hidróxido de amonio u otras bases orgánicas. La concentración final de la solución acuosa de superplastificante puede variar del 15 al 70 %. En el documento WO2011/076655 se describen ejemplos de polímeros de peine de policarboxilato producidos según el método 1.

Método 2. Copolímero formado por copolimerización de monómero (a) y posiblemente monómero (b), como se describió previamente, y monómero (c) seleccionado de amidas insaturadas o ésteres del polímero B previamente descrito. El monómero (c) es preferiblemente un éster o una amida de un ácido carboxílico α , β -insaturado, en particular un éster o una amida de ácido acrílico o metacrílico. La relación molar entre los monómeros (a), (b) y (c) en el copolímero mencionado anteriormente varía en el intervalo entre (a+c):b = 100:0 y (a+c):b = 30:70, preferiblemente entre 100:0 y 50:50, particularmente entre 98:2 y 70:30. La relación molar entre los monómeros (a) y (c) en el copolímero se incluye en el intervalo entre a: c = 200:1 y 0.1:1, preferiblemente entre 100:1 y 0.1:1, más preferiblemente entre 29:1 y 0.1:1.

La copolimerización de los monómeros (a), (b) y (c) se puede llevar a cabo usando técnicas convencionales de polimerización por radicales. Los iniciadores apropiados son, por ejemplo, peróxidos orgánicos e inorgánicos, peróxido de hidrógeno, persulfatos o compuestos azo. La reacción también se puede iniciar usando activadores redox. La reacción también se puede realizar en ausencia o presencia de disolvente. Al final de la reacción, la mezcla se diluye con agua y se neutraliza a pH = 6.5-8.5 con agentes neutralizantes alcalinos o alcalinotérreos, hidróxido de amonio u otras bases orgánicas. La concentración final de la solución acuosa de superplastificante puede variar del 15 al 70 %. El peso molecular promedio (Mw) del polímero derivado de la copolimerización de los monómeros (a), (b) y (c) está en el intervalo entre 5,000 y 300,000 Dalton, preferiblemente entre 8,000 y 200,000 Dalton, más preferiblemente entre 10,000 y 150,000 Dalton. En los documentos EP1547986 y US5362324 se describen ejemplos de polímeros de peine de policarboxilato producidos según el método 2.

Los dispersantes en base a derivados de fosfonato de polioxialquilenos usados para la producción del acelerador de la invención, enumerados en la categoría ii), están representados por la siguiente fórmula general:



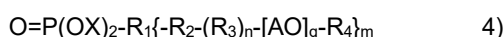
dónde

- x, y, z son cada uno, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 300 y $x + y + z = 3$ o superior;
- R es un grupo alquilo con 1-20 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno;
- R' es un grupo alquilo con 1-20 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno o el grupo $-CH_2-PO(OH)_2$;
- EO = etilenoxi, PO = propilenoxi, BuO = butilenoxi o isobutilenoxi.

Las unidades de etilenoxi (EO), propilenoxi (PO), butilenoxi (BO) pueden estar presentes con distribuciones aleatorias o en bloque.

Se describen ejemplos de tales dispersantes en Mosquet, M., et al., Journal of Applied Polymer Sciences, 65, 1997, 2545-2555. Estos dispersantes se pueden producir a partir de aminoalcoholes etoxilados y mediante la inserción posterior de un grupo fosfónico mediante la reacción Irani-Moedritzer.

Otros ejemplos de dispersantes de categoría ii) en base a derivados de fosfonato de polioxialquilenos para la producción del acelerador de la invención están representados por la siguiente fórmula general:



dónde

- X = H o un metal alcalino o alcalinotérreo;

- R₁ es un radical orgánico que tiene de 1 a 10 átomos de carbono;

- R₂ puede ser independientemente un grupo carboxilo o amida;

5 - R₃ es un grupo alquilo con 1-6 átomos de carbono;

- R₄ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1-20 átomos de carbono;

- el grupo A es independientemente un grupo alquileo C₂-C₄ y el índice *q* tiene un valor incluido en el intervalo entre 2 y 300, en particular entre 2 y 50; el índice *m* puede variar desde 1 a 4 y preferiblemente es igual a 3.

10 El dispersante orgánico soluble en agua en base a i) polímeros de peine de poliétercarboxilato, que posiblemente contengan grupos fosfónicos o sulfónicos, o ii) derivados de fosfonato de polioxialquilenos se agrega a la suspensión en una relación en peso polímero/Me-S-H comprendida entre 100:1 y 1:100, preferiblemente entre 90:10 y 10:90, más preferiblemente entre 80:20 y 20:80.

15 La mezcla acuosa de Me-S-H y dispersante orgánico en base a i) polímeros de peine de poliétercarboxilato, posiblemente conteniendo grupos fosfónicos o sulfónicos, o ii) derivados de fosfonato de polioxialquilenos se somete a un tratamiento para romper las partículas sólidas de Me-S-H hasta un tamaño inferior a 500 nm, preferiblemente inferior a 200 nm. Entre los sistemas de desintegración de partículas que se pueden usar convenientemente para preparar el aditivo acelerante según la invención, se pueden mencionar los sistemas rotor/estator, tales como mezcladores de cizallamiento ultra alto. Otros sistemas que se pueden usar convenientemente se basan en homogeneizadores de alta presión, membranas semipermeables o molinos coloidales. En particular, el uso de membranas de ultrafiltración y nanofiltración
20 semipermeables de metal sinterizado o cerámicas permite sorprendentemente la producción de nanopartículas de Me-S-H del tamaño óptimo para los fines de la invención y, al mismo tiempo, permite la concentración del producto y la eliminación de sales solubles. La presencia del dispersante orgánico soluble en agua en base a i) polímeros de peine de poliétercarboxilato, que posiblemente contengan grupos fosfónicos o sulfónicos, o ii) derivados de fosfonato de polioxialquilenos tiene una función doble: 1) mantener una baja viscosidad de la suspensión durante el procedimiento de desintegración de partículas y 2) dispersando y estabilizando las nanopartículas de Me-S-H recién formadas. La duración del procedimiento de desintegración depende de la metodología adoptada y se ajusta según el tamaño de partícula de Me-S-H deseado. Por lo general, la duración del procedimiento varía desde 15 minutos a 24 horas. El procedimiento de desintegración se puede realizar convenientemente a temperaturas entre 5 °C y 90 °C, preferiblemente entre 10 °C y 80 °C, más preferiblemente entre 15 °C y 60 °C.

30 Al final del procedimiento de trituración de partículas de Me-S-H, la suspensión resultante puede sufrir un ciclo de curado, dentro del sistema de desintegración o en un reactor separado, para hacerla más homogénea. El ciclo se puede realizar a temperatura ambiente o a temperaturas más altas, por lo general por debajo de 80 °C. Adicionalmente, se pueden agregar a la suspensión otros compuestos auxiliares, tales como dispersantes y/o espesantes y estabilizantes, o aceleradores, inhibidores de corrosión, agentes antirretracción, agentes reductores, oxidantes, agentes incorporadores de aire o antiespumantes. Como se ha descrito anteriormente, un aspecto muy interesante e innovador de los silicatos de metales de transición radica en el hecho de que el producto final, dependiendo de las condiciones de síntesis, se puede obtener como suspensión líquida o como gel dispersable en agua. Esta característica viene determinada por la presencia del metal de transición en el hidrato de silicato y tiene una relevancia práctica específica porque, en circunstancias particulares, el uso de un producto sólido puede ser ventajoso en comparación con el líquido. Además, el gel dispersable
40 en agua se obtiene sin ningún secado ni evaporación del agua, que son procedimientos muy demandantes de energía. Estas sorprendentes propiedades parecen estar determinadas por el hecho de que la presencia de incluso pequeñas cantidades de metales de transición en los hidratos de silicato provoca un gran aumento de la superficie específica del material en comparación con los hidratos de silicato que no contienen metales de transición, tales como los basados en el calcio. El efecto es fácilmente verificable mediante el análisis de superficies específicas con el método Brunauer-Emmet-Teller (BET), que permite medir la superficie específica de un sólido midiendo la cantidad de nitrógeno adsorbido en esta. La formación del gel dispersable en agua ocurre espontáneamente al final del procedimiento de producción cuando está presente una cantidad suficiente de metal de transición con respecto a los otros componentes del hidrato de silicato. La cantidad de metal de transición necesaria para lograr la formación del gel dispersable en agua depende del tipo de metal y de la cantidad de sólidos en la suspensión. En general, es posible obtener geles dispersables en agua con un contenido de sólidos total de aproximadamente el 20 % cuando el coeficiente molar *a* de la fórmula 1) del hidrato de silicato de metal de transición de la invención alcanza un valor de al menos 0.1.

55 Las nanopartículas de Me-S-H, gracias a su tamaño extremadamente pequeño, son capaces de inducir la nucleación de los productos de hidratación del cemento no solo en la superficie de los granos de cemento sino también en el interior de los poros capilares de la estructura cementosa. En consecuencia, la estructura hidratada del conglomerado cementoso resulta ser más homogénea y compacta y, por lo tanto, menos sensible a la penetración del agua y a los agentes agresivos en ella disueltos, tales como sulfatos y cloruros. Es bien sabido que los sulfatos y cloruros provocan la degradación de estructuras cementosas a través de la corrosión de las barras de refuerzo y fenómenos expansivos debido a la formación

de etringita. Por lo tanto, el uso del aditivo de la invención también mejora la durabilidad de los conglomerados cementosos. Adicionalmente, el uso del aditivo en los procedimientos de solidificación/estabilización de residuos basados en aglutinantes hidráulicos puede mejorar la reacción de hidratación del cemento en tiempos de curado prolongados, que frecuentemente se inhibe por la presencia de contaminantes orgánicos e inorgánicos. El efecto de mejora reduce la porosidad capilar de la pasta de cemento y por lo tanto la difusión de agua dentro de la porosidad con la tendencia reducida resultante a la lixiviación de contaminantes al medio ambiente. El aditivo acelerante se agrega en cantidades variables, del 0.01 al 40 % con respecto al peso del aglutinante, preferiblemente del 0.05 al 30 %, más preferiblemente del 0.1 al 20 % con respecto al peso del aglutinante. El sistema aglutinante se compone por lo general de cemento portland, mezclas de cemento portland y cemento de alúmina, cal apagada, cal hidráulica, mezclas de los aglutinantes mencionados anteriormente con escoria finamente molida y/o cenizas volantes.

Las características de la invención se describen con más detalle en los siguientes ejemplos. Los residuos pueden mejorar la reacción de hidratación del cemento en tiempos de curado prolongados, que con frecuencia se inhibe por la presencia de contaminantes orgánicos e inorgánicos. El efecto de mejora reduce la porosidad capilar de la pasta de cemento y por lo tanto la difusión de agua dentro de la porosidad con la tendencia reducida resultante a la lixiviación de contaminantes al medio ambiente. El aditivo acelerante se agrega en cantidades variables, del 0.01 al 40 % con respecto al peso del aglutinante, preferiblemente del 0.05 al 30 %, más preferiblemente del 0.1 al 20 % con respecto al peso del aglutinante. El sistema aglutinante se compone por lo general de cemento portland, mezclas de cemento portland y cemento de alúmina, cal apagada, cal hidráulica, mezclas de los aglutinantes mencionados anteriormente con escoria finamente molida y/o cenizas volantes.

Las características de la invención se describen con más detalle en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1 (para ilustración, no según la invención)

Este ejemplo ilustra la primera etapa del procedimiento de síntesis para la preparación de 2 kg de una suspensión de hidrato de silicato de cobre. Se agregan 141.88 g de una solución al 55 % de nitrato de cobre (Solución A) y 244 g de una solución preparada disolviendo 68.48 g de metasilicato de sodio pentahidratado en 175.52 g de H₂O (Solución B) con agitación (400 rpm) a un reactor de 3 L que contiene 1610 g de H₂O. Las soluciones A y B se agregan con bombas peristálticas a velocidades de 4.73 g/min y 8.13 g/min respectivamente, de modo que las adiciones se completen en 30 minutos. Unos minutos después del comienzo de la adición del reactivo, la solución en el reactor comienza a enturbiarse debido a la formación de un fino precipitado de hidrato de silicato de cobre de fuerte coloración azul. Al final de la adición de ambos reactivos, la suspensión resultante se deja en agitación durante 60 minutos más. Una alícuota de la suspensión, que tiene un contenido de sólidos total del 5 %, se filtra y se lava repetidamente con agua destilada. Después de secar hasta peso constante a 105 °C, el precipitado se disuelve por ataque ácido y se analiza mediante ICP-AES (plasma acoplado inductivamente). El contenido de cobre en el hidrato de silicato seco es del 19.5 %. El análisis de distribución de tamaño de partícula de la suspensión se realiza a través de un contenido del 6 %. La caracterización por DLS usando un instrumento ZetaSizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd), en el intervalo de 0 - 1,000 nm, muestra una distribución unimodal numérica centrada en 68 nm (Figura 2).

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la producción de una suspensión de hidrato de silicato de cobre mediante mezcla de cizallamiento ultra alto con un sistema de rotor/estator. Se agregan con agitación 35 g de una solución acuosa al 29 % de polímero de poliétercarboxilato compuesto por un ácido metacrílico y un copolímero de metacrilato de metoxipoliéterenglicol, obtenido por polimerización radical en solución acuosa según el método 2 a 1,000 g del producto obtenido en el ejemplo 1. El peso molecular del metacrilato de metoxipoliéterenglicol es de aproximadamente Mw = 5,000 Dalton, mientras que el peso molecular del copolímero, determinado por cromatografía de filtración en gel (GFC), es de Mw = 75,000 Dalton. A continuación, la mezcla se mantiene con agitación a 50 °C a aproximadamente 300 rpm y se hace circular a través de la celda de un mezclador de cizallamiento ultra alto rotor/estator en línea (Silverion L4RT) durante 7 horas a 8,000 rpm. La distribución del tamaño de partícula que se muestra en la figura 3 se obtiene mediante DLS (instrumento Nano ZS, Malvern Instruments Ltd). El contenido de sólidos del producto final es del 6 %.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la producción de una suspensión de hidrato de silicato de cobre por reducción del tamaño de partícula con un sistema de ultrafiltración. Se agregan 3.64 kg de una solución acuosa al 29 % de polímero de poliétercarboxilato compuesto por un copolímero de ácido metacrílico y metacrilato de metoxipoliéterenglicol, obtenido por polimerización radical en solución acuosa según el método 2, a 52 kg de producto obtenido según la metodología descrita en el ejemplo 1. El peso molecular del metacrilato de metoxipoliéterenglicol es aproximadamente Mw = 5,000 Dalton, mientras que el peso molecular del copolímero, determinado por cromatografía de filtración en gel (GFC), es Mw = 75,000 Dalton. A continuación, la mezcla se mantiene en agitación a 50 °C a aproximadamente 300 rpm y se hace circular, mediante una bomba, a través de un sistema de membranas de ultrafiltración tubulares cerámicas con un corte de peso molecular de 100,000 Dalton. El permeado de la membrana, una solución diluida de nitrato de sodio, se elimina mientras que el retenido es la suspensión de hidrato de silicato de cobre concentrado que se hace circular en el reactor. El producto concentrado final en el reactor tiene un contenido de sólidos del 10.5 %. La distribución del tamaño de las partículas se muestra en la figura 4 y se obtiene mediante DLS (instrumento Nano ZS, Malvern Instruments Ltd). Como es posible observar en la

figura 4, el tratamiento de ultrafiltración provoca una reducción de la distribución del tamaño de partícula del hidrato de silicato de cobre al intervalo nanométrico.

Ejemplo 5

5 Este ejemplo describe la producción de suspensiones acuosas de hidratos de silicato de metal de transición y calcio mixtos. El procedimiento es similar al descrito en los ejemplos 1 y 2, con la única diferencia de que la solución A se prepara
10 disolviendo una cantidad predeterminada de nitrato de metal de transición (en este caso particular Cu, Mn, Cr) en una solución al 50 % de nitrato de calcio. Las cantidades exactas de todos los componentes necesarios para la preparación de los aditivos se indican en la tabla 1. Todos los productos obtenidos de este modo se formulan posteriormente con una
15 cantidad adecuada de una solución acuosa al 29 % de polímero de poliétercarboxilato compuesto por un copolímero de ácido metacrílico y metacrilato de metoxipolietilenglicol, obtenido por polimerización radical en solución acuosa según el método 2. El peso molecular del metacrilato de metoxipolietilenglicol es aproximadamente $M_w = 5,000$ Dalton, mientras
20 que el peso molecular del copolímero, determinado por cromatografía de filtración en gel (GFC), es $M_w = 75,000$ Dalton. Las suspensiones resultantes de hidratos de silicato de metal de transición mixtos se someten cada una a 4 ciclos completos de homogeneización a 400 bar (instrumento Panda, GEA-Niro Soavi). Las dispersiones obtenidas de este modo están hechas de nanopartículas de calcio e hidrato de silicato de metal de transición mixtos. La figura 5 muestra, como ejemplo, la distribución del tamaño de partícula de una mezcla de silicato de calcio y cobre (Ejemplo 5-4, tabla 1) medida con un instrumento Nano ZS (Malvern Instruments Ltd). Antes de la formulación con el polímero dispersante, una alícuota de cada muestra se filtra al vacío y se lava repetidamente con agua destilada para determinar el contenido de metal de transición en el sólido. Las muestras filtradas y lavadas se tratan luego con ácido y se analizan mediante ICP-AES. Los resultados analíticos de la tabla 1 confirman la precipitación cuantitativa del metal de transición como un hidrato de silicato mixto.

Tabla 1. Composición de las dispersiones de calcio e hidratos de silicato de metal de transición mixtos que contienen polímeros de poliétercarboxilato

Acelerador	Metal de transición		Ca(NO ₃) ₂ , solución al 50% (g)	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O, solución al 27,6% (g)	H ₂ O (g)	Polímero de carboxilato, solución al 29% (g)	Contenido seco final (%)	Metal en Me-S-H (%)
	Sal	Cantidad (g)						
Ejemplo 5-1	Cr (NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1.48	120.4	254.2	636	70	11.8	0.35
Ejemplo 5-2	Cr (NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	7.42	115.6	254.2	636	70	11.6	1.75
Ejemplo 5-3	Cr (NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	14.8	109.5	254.2	636	70	11.7	3.60
Ejemplo 5-4	Cu (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	0.90	120.4	254.2	636	70	11.9	0.40
Ejemplo 5-5	Cu (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	4.48	115.6	254.2	636	70	11.7	2.00
Ejemplo 5-6	Cu (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	8.96	109.5	254.2	636	70	11.5	4.05
Ejemplo 5-7	Mn (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.93	120.4	254.2	636	70	11.8	0.34
Ejemplo 5-8	Mn (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	4.65	115.6	254.2	636	70	11.9	0.68
Ejemplo 5-9	Mn (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	9.31	109.5	254.2	636	70	12.0	3.42
Ejemplo 5-10	Cu (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1.77	238.0	502.7	258	140	22.7	0.40

Ejemplo 6

5 Este ejemplo describe la preparación de suspensiones acuosas de hidratos de silicato de metal de transición y calcio mixtos, formulados con un dispersante orgánico perteneciente a la familia de los derivados fosfónicos de los polioxialquilenos (fórmula 3). El polímero se obtiene por reacción de 1 mol de 2-(2-aminoetilaminoetanol) con 50 moles de óxido de etileno y posterior derivación del grupo amino libre con 2 moles de formaldehído y ácido fosforoso, según la reacción Irani-Moedritzer. El procedimiento de preparación del aditivo acelerante es similar al seguido en el ejemplo 5.

10 Las cantidades exactas de todos los componentes necesarios para la preparación de los aditivos se reportan en la tabla 2. Todas las dispersiones inorgánicas están formuladas con la cantidad adecuada de solución acuosa al 28 % de un derivado fosfónico de polioxietileno (fórmula 3). Las suspensiones resultantes de hidratos de silicato de metal de transición mixtos se someten cada una a cuatro ciclos completos de homogeneización a 400 bar (instrumento Panda, GEA-Niro Soavi). Las dispersiones obtenidas de este modo están compuestas por nanopartículas de hidratos de silicato de metal de transición y calcio mixtos.

Tabla 2. Composiciones de las dispersiones de hidratos de silicato de metal de transición y calcio mixtos que contienen polímeros de fosfonato.

Acelerador	Metal de transición		Ca(NO ₃) ₂ solución al 50% (g)	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O, solución al 27,6% (g)	H ₂ O (g)	Polímero de fosfonato, solución al 28% (g)	Contenido seco final (%)	Metal en Me-S-H (%)
	Sal	Cantidad (g)						
Ejemplo 6-1	Cr (NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1.48	120.4	254.2	636	72.5	11.6	0.37
Ejemplo 6-2	Cr (NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	7.42	115.6	254.2	636	72.5	11.9	1.80
Ejemplo 6-3	Cr (NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	14.8	109.5	254.2	636	72.5	11.5	3.65
Ejemplo 6-4	Cu (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	0.90	120.4	254.2	636	72.5	11.7	0.42
Ejemplo 6-5	Cu (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	4.48	115.6	254.2	636	72.5	11.2	2.10
Ejemplo 6-6	Cu (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	8.96	109.5	254.2	636	72.5	11.8	4.08
Ejemplo 6-7	Mn (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.93	120.4	254.2	636	72.5	11.4	0.36
Ejemplo 6-8	Mn (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	4.65	115.6	254.2	636	72.5	11.6	0.70
Ejemplo 6-9	Mn (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	9.31	109.5	254.2	636	72.5	12.3	3.45
Ejemplo 6-10	Cu (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1.77	238.0	502.7	258	145	22.9	0.43

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra el procedimiento de síntesis para la preparación de aproximadamente 2 kg de dispersión de un hidrato de silicato de calcio y manganeso mixto como un gel dispersable en agua. Se agregan dos soluciones, denominadas solución A y solución B, con agitación (400 rpm) a un reactor de 3 L que contiene 501.76 g de H₂O. La solución A se prepara mezclando 429.22 g de una solución al 50 % de nitrato de calcio con 52.5 g de una solución al 50 % de nitrato de manganeso. La solución B se obtiene disolviendo 277.42 g de metasilicato de sodio pentahidratado en 727.2 g de H₂O. Las dos soluciones se agregan con bombas peristálticas a velocidades de 16.45 g/min y 33.49 g/min respectivamente, de modo que las adiciones se completan en 30 minutos. El contenido del reactor se mantiene en constante agitación a 400 rpm. Unos minutos después del comienzo de la adición del reactivo, la solución en el reactor comienza a enturbiarse debido a la formación de un fino precipitado de hidrato de silicato de calcio y manganeso de fuerte coloración marrón. Al final de la adición de ambos reactivos, la suspensión resultante se deja en agitación durante 60 minutos más. Se agregan con agitación a la suspensión en el reactor 280 g de una solución acuosa al 29 % de polímero de poliétercarboxilato compuesto por un copolímero de ácido metacrílico y metacrilato de metoxipolietilenglicol, obtenido por polimerización radical en solución acuosa según el método 2. El peso molecular del metacrilato de metoxipolietilenglicol es aproximadamente Mw = 5,000 Dalton, mientras que el peso molecular del copolímero, determinado por cromatografía de filtración en gel (GFC), es Mw = 75,000 Dalton. Posteriormente, la mezcla se somete a un tratamiento destinado a reducir el tamaño de partícula mediante homogeneización a alta presión, usando un instrumento Panda GEA-Niro Soavi (8 ciclos completos a 400 bar de presión). El producto final tiene un contenido de sólidos total del 23 %. Al final del tratamiento, el producto se vierte en un recipiente de plástico en el que, en 24 horas, se convierte espontáneamente en un gel dispersable en agua. El producto equivalente que no contiene metales de transición se describe en los siguientes Ejemplos 9 y 10 comparativos. En el último caso, al final de la homogeneización a alta presión, el producto resultante permanece como una suspensión líquida indefinidamente estable.

Ejemplo 8 - Comparativo

Este ejemplo comparativo ilustra la síntesis de una suspensión de hidrato de silicato de calcio que no contiene metales de transición. Se alimentan 1,272 g de H₂O con agitación en un reactor de laboratorio de 3 L y luego se ajusta a pH = 11 ± 0.1 mediante la adición de una solución de NaOH al 30 %. A continuación, se agregan 240 g de una solución de nitrato de calcio al 50 % ajustado a pH = 11 ± 0.1 mediante la adición de 3.2 g de una solución de NaOH al 30 % (Solución A) y 508 g de una solución acuosa de metasilicato de sodio pentahidratado (Solución B) al 27.6 % al reactor con agitación (400 rpm). Las dos soluciones se agregan con bombas peristálticas para que las adiciones se completan en 30 minutos. Pocos minutos después del inicio de la adición del reactivo, la solución en el reactor comienza a enturbiarse debido a la formación de un precipitado de color blanco de hidrato de silicato de calcio, hasta que se obtiene una mezcla de color blanco algo densa. Al final de la adición de ambos reactivos, la suspensión resultante se deja en agitación durante 60 minutos más. Se obtienen de este modo aproximadamente 2000 g de una suspensión de color blanco lechoso de cristales de hidrato de silicato de calcio. El contenido total de sólidos del producto es del 8.9 %. El análisis de distribución de tamaño de partícula de la suspensión se realiza mediante dispersión dinámica de luz (DLS) usando un instrumento ZetaSizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd) y no muestra partículas con un diámetro inferior a 1,000 nm.

Ejemplo 9 - Comparativo

Este ejemplo comparativo ilustra la síntesis de una suspensión de hidrato de silicato de calcio que no contiene metales de transición. Se alimentan 260 g de H₂O con agitación en un reactor de laboratorio de 2 L y luego se ajusta a pH = 11 ± 0.1 mediante la adición de una solución de NaOH al 30 %. A continuación, se agregan 240 g de una solución de nitrato de calcio al 50 % ajustada a pH = 11 ± 0.1 mediante la adición de 3.2 g de una solución de NaOH al 30 % (Solución A) y 503 g de una solución acuosa al 27.6 % de metasilicato de sodio pentahidratado (Solución B) al reactor con agitación (400 rpm). Las dos soluciones se agregan con bombas peristálticas para que las adiciones se completan en 30 minutos. Pocos minutos después del inicio de la adición del reactivo, la solución en el reactor comienza a enturbiarse debido a la formación de un precipitado de color blanco de hidrato de silicato de calcio, hasta que se obtiene una mezcla de color blanco algo espesa. Al final de la adición de ambos reactivos, la suspensión resultante se deja en agitación durante 60 minutos más. Se obtienen de este modo aproximadamente 2000 g de una suspensión densa de color blanco lechoso de cristales de hidrato de silicato de calcio. El contenido total de sólidos del producto es del 18.7 %. El análisis de distribución de tamaño de partículas de la suspensión se lleva a cabo mediante dispersión dinámica de luz (DLS) usando un instrumento ZetaSizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd) y no muestra partículas con un diámetro inferior a 1,000 nm.

Ejemplo 10 - Comparativo

Al producto obtenido en el ejemplo comparativo 9 se le agregan con agitación 140 g de una solución acuosa al 29 % de polímero de poliétercarboxilato compuesto por un copolímero de ácido metacrílico y metacrilato de metoxipolietilenglicol, obtenido por polimerización radical en solución acuosa según el método 2. El peso molecular del metacrilato de metoxipolietilenglicol es aproximadamente Mw = 5,000 Dalton, mientras que el peso molecular del copolímero, determinado por cromatografía de filtración en gel (GFC), es Mw = 75,000 Dalton. Posteriormente, la mezcla se somete a un tratamiento dirigido a la reducción del tamaño de partícula mediante homogeneización a alta presión, usando un instrumento Panda GEA-Niro Soavi (4 ciclos completos a 400 bar de presión). El producto final tiene un contenido de sólidos total del 23.5 %.

Ejemplo 11

Este ejemplo informa de la evaluación del mortero del aditivo acelerante preparado en el ejemplo 2. El aditivo se prepara sometiendo una suspensión de hidrato de silicato de cobre a un procedimiento de reducción del tamaño de partícula con un homogeneizador de alta presión en presencia de un polímero de poliéster carboxilato compuesto por un copolímero de ácido metacrílico y metacrilato de metoxipoli-etilenglicol, obtenido por polimerización radical en solución acuosa según el método 2. El peso molecular del metacrilato de metoxipoli-etilenglicol es de aproximadamente $M_w = 5,000$ Dalton, mientras que el peso molecular del copolímero, determinado por cromatografía de filtración en gel (GFC) es $M_w = 75,000$ Dalton. Las probetas de mortero se prepararon según la norma europea EN 196/1, usando un cemento portland CEM I de acuerdo con la norma europea UNI-EN 197-1:2006. Las mezclas se prepararon con una proporción agua/cemento W/C = 0.42 y una proporción arena/cemento S/C = 3 y con una dosificación de superplastificante Dynamon NRG1010 (Mapei S.p.A.) de 0.60 % en peso con respecto al peso del cemento. Las probetas de mortero se compactaron en moldes de poliestireno de 40x40x160-mm y se curaron a 20 °C, 95 % de r.h.. Las resistencias a la compresión después de 6, 7 y 8 horas de curado de las probetas que contenían 8 % en peso (0.48 % de contenido seco) del aditivo acelerante del ejemplo 2 y de las muestras de referencia sin el aditivo se indican en la tabla 3.

Tabla 3. Evaluación del mortero del acelerador descrito en el ejemplo 2.

Aditivo	Contenido seco %	Dosificación (g. aditivo/ 100 g. cemento)	Flujo (mm)	Resistencia a la compresión (N/mm ²)		
				6h	7h	8h
Ninguno	-	-	231	2.1	4.5	8.4
Ejemplo 2	6.0	8.0	250	2.5	7.1	13.8

Los resultados del mortero muestran un notable efecto acelerador del aditivo del ejemplo 2 en el desarrollo de resistencias a la compresión en tiempos de curado cortos.

Ejemplo 12

Este ejemplo informa de la evaluación del mortero del aditivo acelerante preparado en el ejemplo 3. El aditivo se prepara sometiendo una suspensión de hidrato de silicato de cobre a un procedimiento de reducción del tamaño de partícula con un sistema rotor/estator en presencia de un polímero de poliéster carboxilato compuesto por un copolímero de ácido metacrílico y metacrilato de metoxipoli-etilenglicol, obtenido por polimerización radical en solución acuosa según el método 2. El peso molecular del metacrilato de metoxipoli-etilenglicol es de aproximadamente $M_w = 5,000$ Dalton, mientras que el peso molecular del copolímero, determinado por cromatografía de filtración en gel (GFC) es $M_w = 75,000$ Dalton. Las probetas de mortero se prepararon según la norma europea EN 196/1, usando un cemento portland CEM I de acuerdo con la norma europea UNI-EN 197-1:2006. Las mezclas se prepararon con una proporción agua/cemento W/C = 0.42 y una proporción arena/cemento S/C = 3 y con una dosificación de superplastificante Dynamon NRG1010 (Mapei S.p.A.) de 0.60 % en peso con respecto al peso del cemento. Las probetas de mortero se compactaron en moldes de poliestireno de 40x40x160-mm y se curaron a 20 °C, 95 % de r.h.. Las resistencias a la compresión después de 6, 7 y 8 horas de curado de las probetas que contenían 8 % en peso (0.48 % de contenido seco) del aditivo acelerante del ejemplo 3 y de las muestras de referencia sin el aditivo se indican en la tabla 4.

Tabla 4. Evaluación del mortero del acelerador descrito en el ejemplo 3.

Aditivo	Contenido seco %	Dosificación (g. aditivo/ 100 g. cemento)	Flujo (mm)	Resistencia a la compresión (N/mm ²)		
				6h	7h	8h
Ninguno	-	-	231	2.1	4.5	8.4
Ejemplo 3	6.0	8.0	250	2.3	6.9	13.4

Ejemplo 13

Este ejemplo informa la evaluación del mortero del aditivo acelerante preparado en el ejemplo 4. El aditivo se prepara sometiendo una suspensión de hidrato de silicato de cobre a un procedimiento de reducción del tamaño de partícula mediante ultrafiltración en presencia de un polímero de poliéster carboxilato compuesto de un copolímero de ácido metacrílico y metacrilato de metoxipoli-etilenglicol, obtenido por polimerización radical en solución acuosa según el método 2. El peso molecular del metacrilato de metoxipoli-etilenglicol es aproximadamente $M_w = 5,000$ Dalton, mientras que el peso molecular del copolímero, determinado por cromatografía de filtración en gel (GFC), es $M_w = 75,000$ Dalton. Las probetas de mortero se prepararon según la norma europea EN 196/1, usando un cemento portland CEM I de acuerdo

con la norma europea UNI-EN 197-1:2006. Las mezclas se prepararon con una proporción agua/cemento W/C = 0.42 y una proporción arena/cemento S/C = 3 y con una dosificación de superplastificante Dynamon NRG1010 (Mapei S.p.A.) de 0.60 % en peso con respecto al peso del cemento. Las probetas de mortero se compactaron en moldes de poliestireno de 40x40x160-mm y se curaron a 20 °C, 95 % de r.h.. Las resistencias a la compresión después de 6, 7 y 8 horas de curado de las probetas que contenían 8 % en peso (0.48 % de contenido seco) del aditivo acelerante del ejemplo 3 y de las muestras de referencia sin el aditivo se indican en la tabla 5.

Tabla 5. Evaluación del mortero del acelerador descrito en el ejemplo 4.

Aditivo	Contenido seco %	Dosificación (g. aditivo/ 100 g. cemento)	Flujo (mm)	Resistencia a la compresión (N/mm ²)		
				6h	7h	8h
Ninguno	-	-	231	2.1	4.5	8.4
Ejemplo 4	6.0	8.0	245	2.9	8.0	15.3

Ejemplo 14

Este ejemplo informa las evaluaciones calorimétricas y de mortero de los aditivos acelerantes descritos en el ejemplo 5. Los aditivos se preparan sometiendo las suspensiones de hidratos de silicato de metal de transición y calcio mixtos a un procedimiento de reducción del tamaño de partícula con un homogeneizador de alta presión en presencia de un polímero de poliétercarboxilato compuesto por un copolímero de ácido metacrílico y metacrilato de metoxipolietilenglicol, obtenido por polimerización radical en solución acuosa según el método 2. El peso molecular del metacrilato de metoxipolietilenglicol es de aproximadamente Mw = 5,000 Dalton, mientras que el peso molecular del copolímero, determinado por cromatografía de filtración en gel (GFC), es Mw = 75,000 Dalton. Las medidas calorimétricas se realizaron con un calorímetro TAM Air, usando pastas de cemento Portland CEM I, con una proporción agua/cemento W/C = 0.44. Los aditivos (Ejemplo 5) se dosificaron al 4 % en peso con respecto al cemento (0.48 % de contenido seco), con la excepción del ejemplo 5-10, que se dosificó al 3 % (0.68 % de contenido seco). Todas las mezclas se compararon con una pasta equivalente sin el aditivo. Las curvas de evolución de calor para las primeras 20 horas de hidratación de las pastas de cemento se muestran en la figura 6 (Ejemplos 5-1, 5-4, 5-7) y la figura 7 (Ejemplo 5-10). Las curvas muestran el efecto acelerante resaltado por el desarrollo temprano del calor de hidratación en comparación con la pasta sin aditivos (línea continua). Las probetas de mortero se prepararon según la norma europea EN 196/1, usando un cemento portland CEM I de acuerdo con la norma europea UNI-EN 197-1:2006. Las mezclas se prepararon con una proporción agua/cemento W/C = 0.42 y una proporción arena/cemento S/C = 3 y con una dosificación de superplastificante Dynamon NRG1010 (Mapei S.p.A.) de 0.70 % en peso con respecto al peso del cemento. Las probetas de mortero se compactaron en moldes de poliestireno de 40x40x160-mm y se curaron a 20 °C, 95 % r.h. Las resistencias a la compresión después de 6, 7 y 8 horas de curado de las probetas se indican en la tabla 6.

Tabla 6. Evaluación del mortero de los aditivos descritos en el ejemplo 5.

Aditivo	Metal de transición	Contenido seco %	Dosificación (g. aditivo/ 100 g. cemento)	Flujo (mm)	Resistencias a la compresión (N/mm ²)		
					6h	7h	8h
Ninguno	-	-	-	230	2.0	4.1	7.9
Ejemplo 5-1	Cr	11.8	4.0	255	5.1	14.1	18.5
Ejemplo 5-2	Cr	11.6	4.0	250	5.2	14.8	20.6
Ejemplo 5-3	Cr	11.7	4.0	255	6.3	15.2	20.8
Ejemplo 5-4	Cu	11.9	4.0	260	4.9	11.7	16.6
Ejemplo 5-5	Cu	11.7	4.0	260	5.9	14.7	20.7
Ejemplo 5-6	Cu	11.5	4.0	260	6.6	15.3	22.7
Ejemplo 5-7	Mn	11.8	4.0	260	6.2	14.7	19.9
Ejemplo 5-8	Mn	11.9	4.0	255	6.5	16.2	22.3
Ejemplo 5-9	Mn	12.0	4.0	255	6.7	19.8	22.8

Los resultados de la tabla 6 confirman un efecto notable de los hidratos de silicato de metal de transición en la aceleración del desarrollo de la resistencia a la compresión. En particular, para todos los metales empleados (Mn, Cr, Cu) es posible

observar un aumento del desarrollo de la resistencia a la compresión a medida que aumenta el contenido de metal de transición en el silicato.

Ejemplo 15

- 5 Este ejemplo informa las evaluaciones de hormigón de los aditivos acelerantes descritos en el ejemplo 5-10 y el ejemplo 6-10. Como comparación, la evaluación incluye el ejemplo 10 comparativo, en base a hidrato de silicato de calcio, y un acelerador tradicional en base a nitrato cálcico (Mapefast CFL, Mapei S.p.A.). Las mezclas de hormigón se prepararon con cemento portland CEM I, según norma europea UNI-EN 197-1:2006, y agregados aluviales con un diámetro máximo de 20 mm. La proporción agua/cemento W/C = 0.43 y la clase de consistencia de asentamiento S4 (160-210 mm) se obtuvieron con una dosificación de superplastificante Dynamon NRG1010 (Mapei S.p.A.) de 0.65 % en peso con respecto al peso del cemento. La tabla 7 informa los valores de resistencia a la compresión de las probetas curadas a 20 °C y 95 % r.h., mientras que la tabla 8 informa la resistencia a la compresión de las probetas curadas a 5 °C.

Tabla 7. Evaluaciones de hormigón de los aceleradores descritos en los ejemplos 5-10 y 6-10 (curado a 20 °C)

Aditivo	Contenido seco (%)	Dosificación (kg. aditivo/ 100 kg. cemento)	Resistencia a la compresión (N/mm ²)				
			6h	8h	9h	24h	28 gg
Ejemplo 5-10	22.7	2.0	5.7	15.5	23.5	45.1	71.5
Ejemplo 6-10	22.4	2.0	5.5	15.0	23.0	44.5	70.9
Ejemplo 10 - comparativo	23.5	2.0	5.0	14.5	20.5	41.5	70.8
Mapefast CLF	34.0	2.5	3.3	14.1	19.4	42.6	68.4

Tabla 8. Evaluaciones de hormigón de los aceleradores descritos en los ejemplos 5-10 y 6-10 (curado a 5 °C)

Aditivos	Contenido seco (%)	Dosificación (kg. aditivo/ 100 kg. cemento)	Resistencia a la compresión (N/mm ²)
			24h
Ejemplo 5-10	22.7	2.0	22.0
Ejemplo 6-10	22.4	2.0	21.0
Ejemplo 10 - comparativo	24.0	2.0	19.7
Mapefast CLF	34.0	2.5	18.7

Como se puede observar a partir de los resultados de las tablas 7 y 8, los aditivos aceleradores de la invención (Ejemplos 5-10 y 6-10) muestran un efecto acelerador superior en comparación con el hidrato de silicato de calcio puro y el nitrato cálcico, que representan el estado actual de la técnica.

Ejemplo 16

- 20 Este ejemplo informa de la evaluación del hormigón del aditivo acelerante descrito en el ejemplo 7. El aditivo es un gel dispersable en agua en base a hidrato de silicato de manganeso y las probetas de hormigón preparadas con este se comparan con las que no contienen aditivo. Las mezclas de hormigón se prepararon con cemento portland CEM I, según norma europea UNI-EN 197-1:2006, y agregados aluviales con un diámetro máximo de 20 mm. La proporción agua/cemento W/C = 0.40 y la clase de consistencia de asentamiento S4 (160 - 210 mm) se obtuvieron con una dosificación de superplastificante Dynamon NRG1010 (Mapei S.p.A.) de 0.70 % en peso con respecto al peso del cemento. La tabla 9 informa los valores de resistencia a la compresión de las probetas curadas a 20 °C y 95 % r.h., mientras que la tabla 10 informa la resistencia a la compresión de las probetas curadas a 5 °C.

Tabla 9. Evaluación de hormigón del acelerador descrito en el ejemplo 7 (curado a 20 °C)

Aditivo	Contenido seco (%)	Dosificación (kg. aditivo/ 100 kg. cemento)	Resistencia a la compresión (N/mm ²)			
			6h	8h	9h	24h

Ejemplo 7	23.0	2.0	4.7	11.9	20.5	40.8
-	-	-	1.2	4.3	6.8	38.7

Tabla 10. Evaluación de hormigón del acelerador descrito en el ejemplo 7 (curado a 5 °C)

Aditivo	Contenido seco (%)	Dosificación (kg. aditivo/ 100 kg. cemento)	Resistencia a la compresión (N/mm ²)
			24h
Ejemplo 7	23.0	2.0	19.7
-	-	-	8.8

Como se puede observar a partir de los resultados de las tablas 9 y 10, el aditivo acelerante del ejemplo 7, un gel dispersable en agua en base a hidrato de silicato de manganeso, muestra un efecto acelerador superior en comparación con las muestras de hormigón sin aditivo.

Ejemplo 17

Se filtró una alícuota de los aditivos en base a hidrato de silicato de metal de transición de los ejemplos 5-1, 5-3, 5-4, 5-6, 5-7 y 5-9 al final de la primera etapa del procedimiento de síntesis (antes de agregar el polímero de carboxilato). La torta de filtrado se lavó repetidamente con 2-etoxietanol y se secó en un horno a 105 °C, durante 24 horas. El producto del ejemplo comparativo 8, en base a hidrato de silicato de calcio puro, se sometió al mismo tratamiento. Las muestras fueron analizadas por BET para determinar las superficies específicas. Los resultados de los análisis BET se informan en la tabla 11.

Tabla 11. Resultados del análisis BET para las muestras de la invención y el ejemplo comparativo 8.

Aditivo	BET (m ² /g)
Ejemplo 5-1	333
Ejemplo 5-3	359
Ejemplo 5-4	466
Ejemplo 5-6	484
Ejemplo 5-7	442
Ejemplo 5-9	487
Ejemplo comparativo 8	250

Como es posible observar a partir de los resultados de la tabla 11, las muestras en base a hidratos de silicato de metal de transición tienen una superficie mayor en comparación con la muestra en base a hidrato de silicato de calcio puro. El aumento, que se produce incluso para pequeñas cantidades de metal de transición en el silicato, presumiblemente contribuye a impulsar el desarrollo de la resistencia a la compresión además de provocar la formación de geles dispersables en agua.

Ejemplo 18

Este ejemplo demuestra la mejora de la durabilidad de las mezclas cementosas que se pueden conseguir usando silicatos de metales de transición. La demostración se basa en pruebas de permeabilidad al agua en probetas de hormigón que contienen el aditivo en comparación con las que no contienen aditivo. Se sabe que una de las principales causas de degradación de las estructuras cementosas es la penetración de agentes químicos agresivos, tales como los sulfatos y cloruros disueltos, que pueden provocar la expansión y fractura del hormigón (sulfatos) o la corrosión de las barras de refuerzo (cloruros). Por lo tanto, una reducción de la permeabilidad de las estructuras reduce la difusión de agua dentro de la porosidad capilar y contribuye sustancialmente a una mejora de la durabilidad. La prueba de permeabilidad se llevó a cabo, de acuerdo con la norma europea UNI-EN 12390-8, comparando muestras cúbicas de 15x15x15 cm que contenían 3 % en peso (0.68 % de contenido seco) con respecto al cemento del acelerador del ejemplo 5-10 al hormigón. muestras sin aceleradores. La composición de las mezclas de hormigón para los ensayos se reporta en la tabla 12. Luego de 28 días de curado a 20 °C, 95 % r.h., 5 de las 6 facetas de las muestras fueron impermeabilizadas con una capa de resina epoxi, mientras que a una se le aplicó una carga hidráulica de 500 ± 50 KPa en la faceta libre durante 72 horas. El peso

de cada muestra se determinó antes y después de la prueba. Luego, las probetas se separaron para medir la profundidad de penetración del agua. Los resultados de la prueba se resumen en la tabla 13, mientras que las figuras 8 y 9 muestran respectivamente los perfiles de penetración de agua para la muestra que contiene el aditivo y para la muestra de referencia sin.

5 Tabla 12. Composición y características de la mezcla de hormigón usada para el ensayo de permeabilidad al agua según la norma UNI-EN 12390-8

Tipo de cemento	CEMII A-LL
Dosificación de cemento	300 kg/m ³
Tipo de carga	Caliza
Dosificante de carga	100 kg/m ³
Proporción agua/cemento W/C	0.60
Diámetro máximo del agregado	20 mm
Superplastificante (dosificación al 0.5 %)	Dynamon SP1, Mapei
Clase de asentamiento	S5

Tabla 13. Resumen de la prueba de penetración de agua en una muestra de hormigón preparada usando el acelerador descrito en el ejemplo 5-10

Muestra de hormigón	Sin aditivo		Ejemplo 5-10	
No. de muestra	1	2	1	2
Tamaño de muestra (cm)	15x15x15	15x15x15	15x15x15	15x15x15
Peso de la muestra antes de la prueba	7973	7920	8071	7967
Peso de la muestra después de la prueba	8014	7945	8085	7988
Absorbancia de agua (g)	41	25	14	21
Absorbancia (%)	0.51	0.32	0.17	0.26 %
Promedio (%)	0.41		0.22	
Profundidad máxima de penetración del agua (mm)	66	54	33	31
Promedio (mm)	60		32	

10

Los resultados confirman claramente la reducción de la permeabilidad de las probetas de hormigón según la invención en comparación con la muestra de referencia sin aditivos.

Ejemplo 19

15 Este ejemplo ilustra el uso de los hidratos de silicato de metal de transición para mejorar la compatibilidad ambiental de los sistemas basados en aglutinantes hidráulicos usados en los procedimientos de solidificación/estabilización de residuos. Se mezclaron 1,400 g de cenizas volantes contaminadas derivadas de la combustión de carbón y otros combustibles alternativos para la generación de energía con 700 g de cemento Portland CEM I, 500 g de agua y 35 g de una solución acuosa de superplastificante (Dynamon SP1, Mapei SpA). Las cenizas volantes estaban contaminadas por metales pesados y tenían un diámetro máximo de partícula inferior a 1 mm. La concentración de metales pesados en la ceniza se indica en la tabla 14. Después de 5 minutos de mezclado, la pasta se vertió en un molde de plástico y se curó durante 28 días a 20 °C, 95 % r.h. (mezcla de referencia) de la combustión de carbón y otros combustibles alternativos para la generación de energía se mezclaron con 700 g de cemento Portland CEM I, 500 g de agua y 35 g de una solución acuosa de superplastificante (Dynamon SP1, Mapei S.p.A.). Las cenizas volantes estaban contaminadas por metales pesados y tenían un diámetro máximo de partícula inferior a 1 mm. La concentración de metales pesados en la ceniza se indica en la tabla 14. Después de 5 minutos de mezclado, la pasta se vertió en un molde de plástico y se curó durante 28 días a 20 °C, 95 % r.h. (mezcla de referencia).

Tabla 14. Concentración de algunos contaminantes en las cenizas volantes derivadas de la combustión de carbón y otros combustibles alternativos

Metal	Unidad metálica de medida	Concentración
Níquel	mg/kg	7686
Antimonio	mg/kg	1.08
Arsénico	mg/kg	48.60
Cadmio	mg/kg	0.46
Cromo total	mg/kg	29.63
Mercurio	mg/kg	<0,1
Molibdeno	mg/kg	2980
Plomo	mg/kg	18.20
Cobre	mg/kg	21.48
Selenio	mg/kg	<0.1
Estaño	mg/kg	<1
Zinc	mg/kg	104

5 Se repitieron mezclas similares con la adición del acelerador del ejemplo 5-10 en dosificaciones de respectivamente 3 y 5 % en peso con respecto al peso de cemento. Cada una de las mezclas se vertió en su propio molde para su curado en las mismas condiciones que la muestra de referencia. Después de 28 días de curado, las muestras fueron trituradas y la fracción con un diámetro menor a 4 mm se sometió a pruebas de lixiviación durante 24 horas en agua desionizada, según el método UNI 10802-2004. Los valores de lixiviación de los diferentes metales se informan en la tabla 15.

10 Tabla 15. Valores de lixiviación de los metales contenidos en la fracción menor a 4 mm de los materiales estabilizados con cemento y sin aditivo (muestra de referencia) y con 3 y 5 % de aditivo con respecto al peso del cemento

Metal	Unidad de medida	Concentración en el eluato		
		Referencia	3 % del Ejemplo 5-10	5 % del Ejemplo 5-10
Níquel	mg/L	0.35	0.12	0.06
Antimonio	mg/L	0.006	<0.001	<0.001
Arsénico	mg/L	0.012	0.009	0.001
Cadmio	mg/L	0.026	0.017	0.008
Cromo total	mg/L	0.13	0.04	<0.01
Mercurio	mg/L	<0.0005	<0.0005	<0.0005
Molibdeno	mg/L	3.3	0.86	0.05
Plomo	mg/L	0.15	0.09	<0.01
Cobre	mg/L	0.35	0.13	<0.05
Selenio	mg/L	<0.0005	<0.0005	<0.005
Zinc	mg/L	0.51	0.12	0.07

Como es posible observar a partir de los resultados de la tabla 15, la adición del aditivo del ejemplo 5-10 reduce progresivamente la lixiviación del metal del material estabilizado con la mejora resultante de su compatibilidad medioambiental.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un hidrato de silicato de metal de transición como aditivo acelerante para aglutinantes hidráulicos, teniendo el hidrato de silicato de metal de transición la fórmula general



5 en la que

- Me representa un metal de transición cuyo coeficiente molar a está en un intervalo entre 0.001 y 2, preferiblemente entre 0.01 y 1;

- M representa un metal alcalinotérreo cuyo coeficiente molar b está en un intervalo entre 0 y 2, preferiblemente entre 0.3 y 1.6;

10 - 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 hidrato de silicato 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;

15 dicho hidrato de silicato de metal de transición está en forma de partículas con un diámetro inferior a 1,000 nm.

2. Uso según la reivindicación 1, en el que el metal de transición se selecciona entre cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn).

3. Uso, según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el hidrato de silicato de metal de transición es un hidrato de silicato mixto con metales alcalinotérreos.

20 4. Uso, según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal alcalinotérreo se selecciona entre calcio y magnesio.

5. Uso, según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el hidrato de silicato de metal de transición está en forma de suspensión acuosa o de gel dispersable en agua.

6. Procedimiento de preparación del hidrato de silicato de metal de transición de las reivindicaciones 1-5, que incluye:

25 a. una primera etapa en la que un compuesto soluble que contiene silicio en condiciones alcalinas, un compuesto soluble de metal de transición y posiblemente un compuesto soluble de un metal alcalinotérreo y/o aluminio reaccionan, en condiciones alcalinas, para formar una suspensión acuosa de hidratos de silicato de metal de transición de fórmula 1);

b. una segunda etapa en la que la suspensión obtenida en a) se somete a un tratamiento mecánico capaz de desintegrar las partículas de hidrato de silicato de metal de transición a un tamaño menor de 1,000 nm

30 las etapas a) y b) se llevan a cabo en presencia de un dispersante orgánico soluble en agua seleccionado entre:

i. polímeros de peine de poliétercarboxilato, que posiblemente contengan grupos fosfónicos y/o sulfónicos;

ii. derivados de fosfonato de polioxilaquilenos.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el compuesto soluble en base a silicio en condiciones alcalinas se selecciona entre silicato de sodio, metasilicato de sodio, microsilíce, nanosilíce o mezclas de los mismos.

35 8. Procedimiento según las reivindicaciones 6 o 7, en el que los compuestos de metales de transición, los compuestos de aluminio y metales alcalinotérreos son nitratos, nitritos, acetatos, formiatos, óxidos, hidróxidos o mezclas de los mismos.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el polímero de peine de poliétercarboxilato se prepara por reacción de un polímero A con un polímero B y posiblemente un compuesto C amino, preparándose dicho polímero A a partir de al menos un monómero (a) seleccionado del grupo de ácidos monocarboxílicos insaturados, ácidos bicarboxílicos insaturados y sus mezclas y posiblemente al menos un monómero (b) etilénicamente insaturado seleccionado entre monómeros aromáticos etilénicamente insaturados, compuestos de vinilo, monómeros de metalilo, amidas insaturadas o nitrilos, compuestos etilénicamente insaturados seleccionado entre etileno, propileno, butileno, isobutileno, estando incluida la relación molar entre los monómeros (a) y (b) en el intervalo 100:0 - 20:80.

40 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el polímero B tiene una estructura de polioxialquileo correspondiente a la siguiente fórmula



en la que

- x , y , z son cada uno, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 300 y $x + y + z = 3$ o superior;

- X = H, OH o NHR', donde R' es un grupo alquilo que tiene 1-20 átomos de carbono o un grupo arilalquilo que tiene 7-20 átomos de carbono o;
- EO = etilenoxi, PO = propilenoxi, BuO = butilenoxi o isobutilenoxi;
- los grupos R incluyen alquilos C1-C4.

5 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones desde 6 a 8, en el que el polímero de peine de poliétercarboxilato se prepara mediante copolimerización de los monómeros (a) y posiblemente (b), como se define en la reivindicación 9, y un monómero (c) representado por un éster o amida de un ácido carboxílico α , β -insaturado del polímero B como se define en la reivindicación 10, donde X representa un grupo acilo o amido α , β -insaturado, la relación molar de los monómeros (a), (b) y (c) que se incluye en el intervalo (a+c):(b) = 100:0 - 30:70 y la relación molar de monómeros (a) y (c) que se incluye en el intervalo (a):(c) = 200:1 - 0.1:1.

10

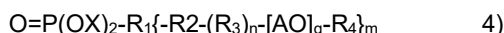
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones desde 6 a 8, en el que los dispersantes son derivados de fosfonato de polioxietilenos representados por la siguiente fórmula general:



en la que

- 15
- x, y, z son cada uno, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 300 y $x + y + z = 3$ o superior;
 - R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1-20 átomos de carbono;
 - R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1-20 átomos de carbono o el grupo $-CH_2-PO(OH)_2$;
 - EO = etilenoxi, PO = propilenoxi, BuO = butilenoxi o isobutilenoxi.

20 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, en el que los dispersantes son derivados de fosfonato de polioxietilenos que tienen la siguiente fórmula general:



en la que

- 25
- X = H o un metal alcalino o alcalinotérreo;
 - R_1 es un radical orgánico que tiene de 1 a 10 átomos de carbono;
 - R_2 puede ser independientemente un grupo carboxilo o amida;
 - R_3 es un grupo alquilo con 1-6 átomos de carbono;
 - R_4 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1-20 átomos de carbono;
 - El grupo A es independientemente un grupo alquileo C2-C4 y el índice q tiene un valor incluido en el intervalo entre 2 y 300, y el índice m puede variar desde 1 a 4.

30 14. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones desde 6 a 13 en el que la reducción del tamaño de las partículas de hidrato de silicato de metal de transición se realiza mediante sistemas de homogeneización de alta presión, sistemas de rotor/estator, sistemas de molienda o vía membranas de ultra- y nanofiltración.

35 15. Composiciones como suspensión acuosa o geles dispersables en agua que incluyen partículas de los hidratos de silicato de metal de transición como se definen en las reivindicaciones 1-5 que tienen un tamaño inferior a 500 nm y un dispersante orgánico soluble en agua seleccionado entre:

- i. polímeros de peine de poliétercarboxilato, que posiblemente contengan grupos fosfónicos y/o sulfónicos;
- ii. derivados de fosfonato de polioxialquilenos,

como se define en las reivindicaciones 6 y 9-13.

40 16. Uso según la reivindicación 1 de las composiciones de la reivindicación 15 como aceleradores del endurecimiento para composiciones cementosas y como reductores de la permeabilidad, o en procedimientos de solidificación/estabilización de residuos para sistemas cementosos en base a cemento portland, mezclas de cemento portland y escoria finamente molida o cenizas volantes, mezclas de hidróxido de calcio con escoria finamente molida, cenizas volantes y puzolanas.

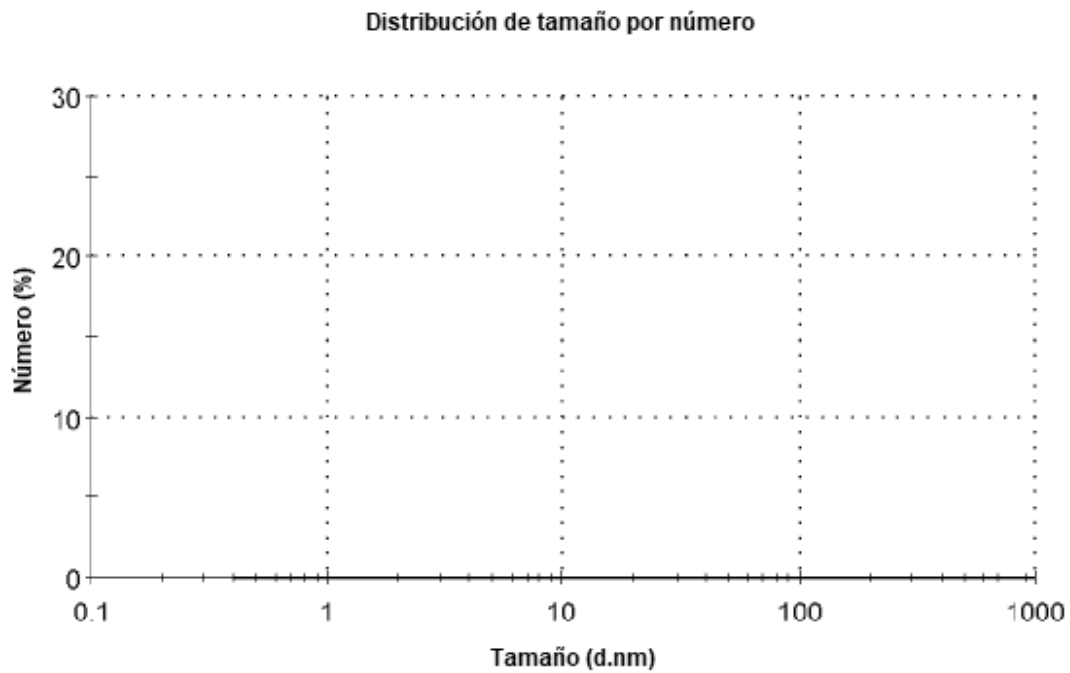


Figura 1. Distribución del tamaño de partícula de la dispersión de Cu-S-H del ejemplo 1, antes del tratamiento de homogeneización a alta presión. No se observan partículas con un diámetro inferior a 1,000 nm.

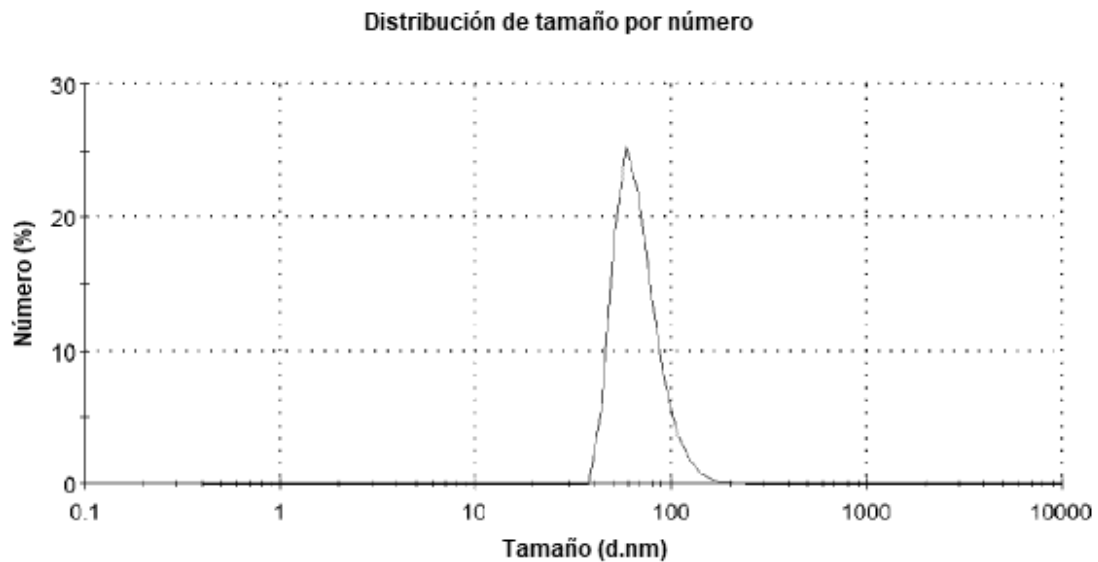


Figura 2. Distribución del tamaño de partícula de la dispersión Cu-S-H del ejemplo 2, después del tratamiento de homogeneización a alta presión.

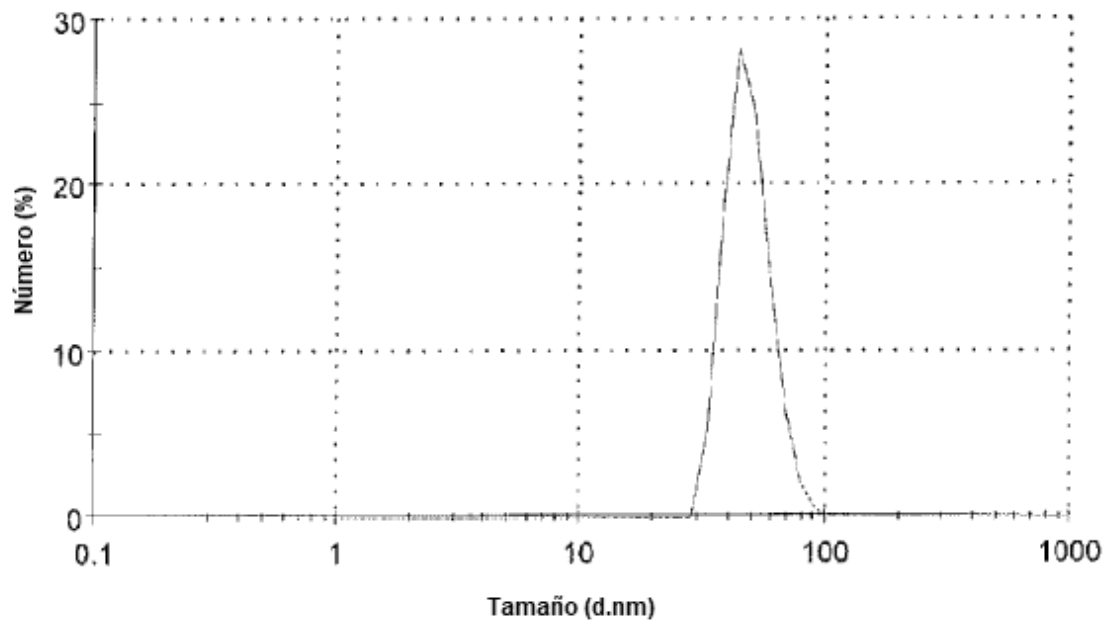


Figura 3. Distribución del tamaño de partículas de la dispersión de Cu-S-H del ejemplo 3, después del tratamiento de mezcla de cizallamiento ultra alto.

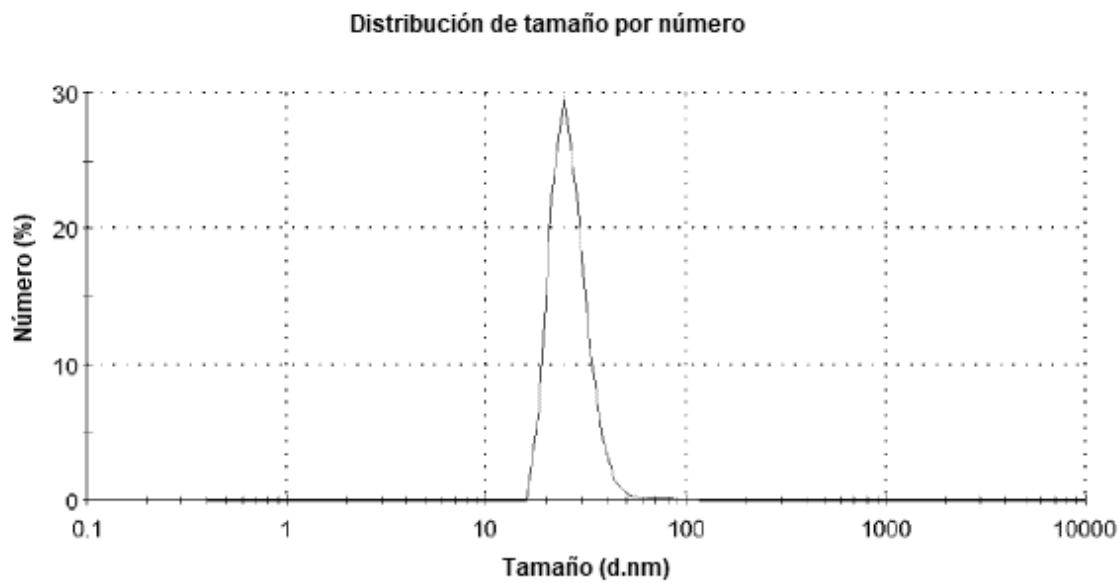


Figura 4. Distribución del tamaño de partícula de la dispersión de Cu-S-H del ejemplo 4, después del tratamiento de mezcla de cizallamiento ultra alto.

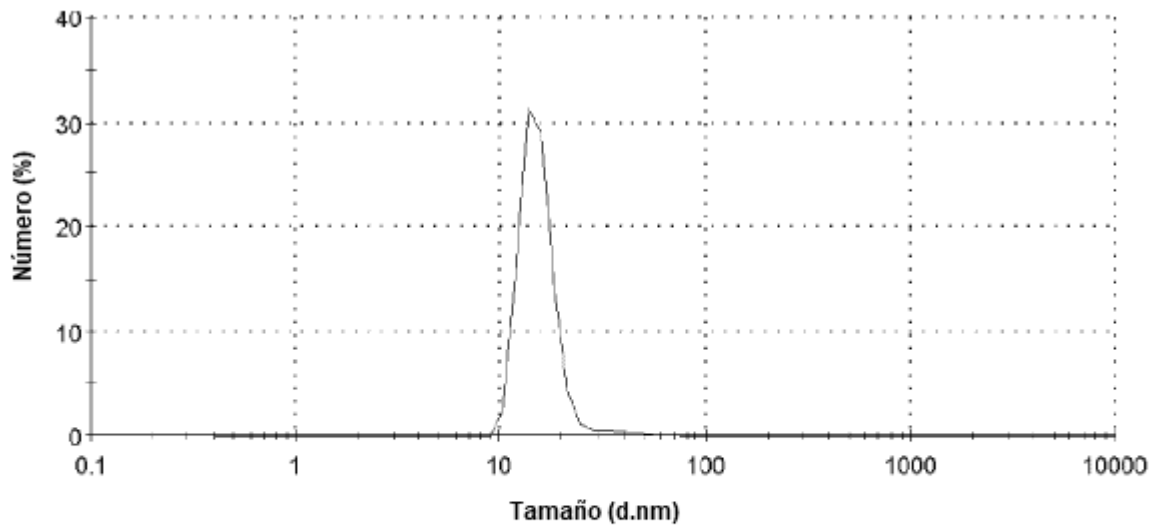


Figura 5. Distribución del tamaño de partícula de la dispersión de hidrato de silicato de calcio y cobre del ejemplo 5-4, después del tratamiento de homogeneización a alta presión.

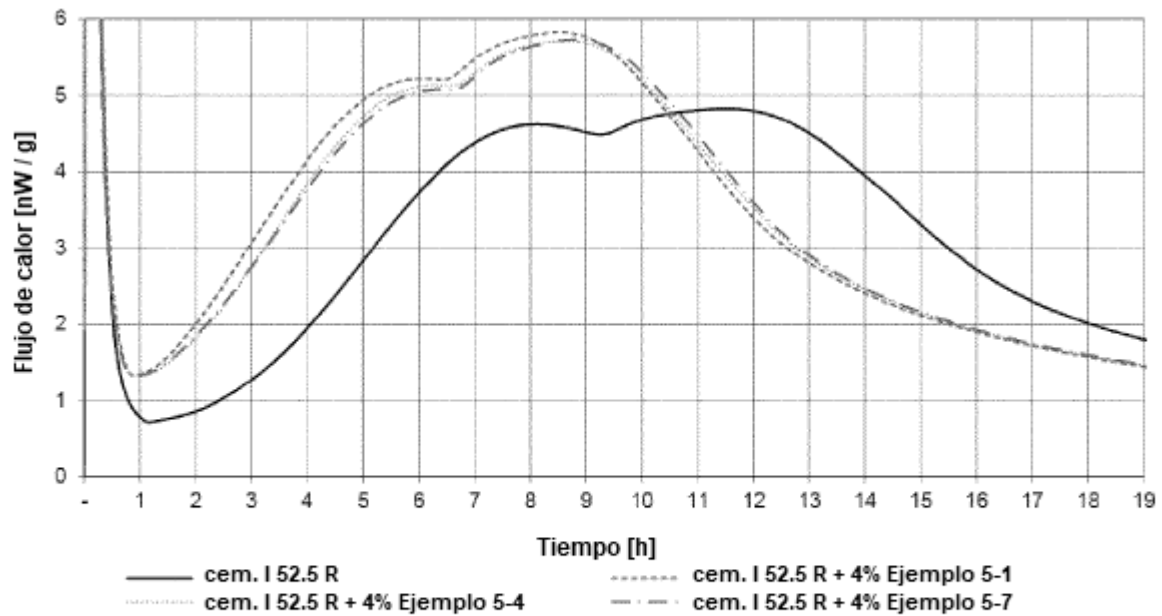


Figura 6. Calor de hidratación de pastas de cemento que contienen los aceleradores descritos en los ejemplos 5-1, 5-4 y 5-7 (Ejemplo 14).

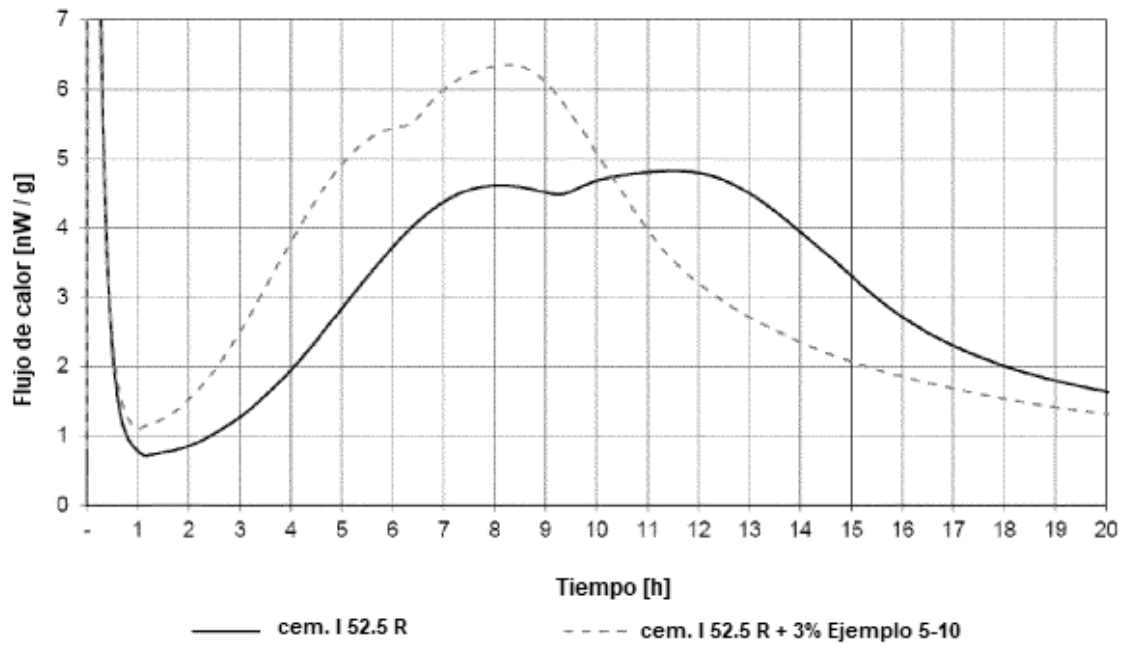


Figura 7. Calor de hidratación de pastas de cemento que contienen el acelerador descrito en el ejemplo 5-10 (Ejemplo 14).

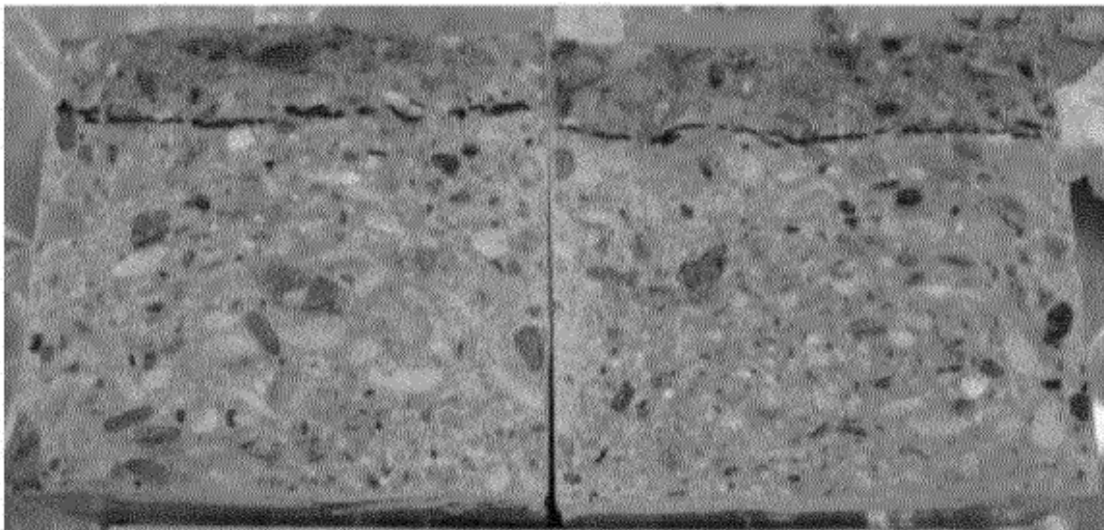


Figura 8. Prueba de penetración de agua a alta presión (Ejemplo 18) en una probeta de hormigón preparada usando el acelerador descrito en el ejemplo 5-10.



Figura 9. Prueba de penetración de agua a alta presión en una probeta de hormigón preparada sin el acelerador descrito en el ejemplo 5-10 de la presente invención (Ejemplo 19).