(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 202 145**

(51) Int. Cl.[7]: **C04B 28/02**
// (C04B 28/02, C04B 22:06
C04B 22:14, C04B 24:04)
C04B 24:12, C04B 103:10

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud: **00941998 .7**
(86) Fecha de presentación: **29.05.2000**
(87) Número de presentación de la solicitud: **1114004**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **11.07.2001**

(54) Título: **Mezcla de hormigón.**

(30) Prioridad: **18.06.1999 EP 99201963**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2004

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2004

(73) Titular/es:
Construction Research & Technology GmbH
Dr. Albert-Frank-Strasse, 32
83308 Trostberg, DE

(72) Inventor/es: **Hofmann, Thomas**

(74) Agente: **Dávila Baz, Ángel**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 – 28036 Madrid

DESCRIPCIÓN

Mezcla de hormigón.

Esta invención se refiere a composiciones cementosas y a mezclas de aceleración para su uso en las mismas, especialmente como aceleradores de hormigón proyectado.

El hormigón rociado o "hormigón proyectado", que se aplica a sustratos tales como escolleras de protección y túneles mediante rociado, debe fraguarse muy rápidamente. En tal uso, los aceleradores tradicionales de hormigón, tales como el cloruro de calcio, no son eficaces, y deben usarse aceleradores más potentes, incluyendo el aluminato de sodio y los hidróxidos de metales alcalinos. Estos son sumamente alcalinos, lo que da lugar tanto a dificultades en el manejo como a condiciones desagradables cuando se rocían en espacios reducidos tales como túneles.

Se conoce desde hace algún tiempo una tecnología de aceleración alternativa basada en compuestos de aluminio. El uso de hidróxido de aluminio, o bien solo o bien combinado con otros materiales, se describe, por ejemplo, en la publicación denominada "Kokai" de solicitud de patente japonesa S51-144425 y en la patente europea 0 076 927.

En una variación de esto, el hidróxido de aluminio puede hacerse reaccionar parcialmente con un ácido, preferiblemente con un ácido orgánico. Véanse, por ejemplo, la patente de la RDA DD 266 344, la patente británica GB2 307 475 y la solicitud europea 0 798 300.

El sulfato de aluminio también se conoce como un componente de sistemas de aceleración y se describe, por ejemplo, en las publicaciones denominadas "Kokai" de solicitud de patente japonesa S50-143816, S58-99147 y S63-291839 y en la solicitud de patente europea 0 812 812. Otro compuesto de aluminio que se ha usado en los aceleradores de hormigón es el sulfato de aluminio básico (también conocido como hidroxisulfato de aluminio). Véanse, por ejemplo, las patentes europeas 0 711 260 y 0 775 097.

Ahora se ha encontrado que puede prepararse una mezcla de aceleración particularmente eficaz mediante una combinación de componentes particulares. Por tanto, según la presente invención, se prevé una mezcla de aceleración para hormigón rociado, que comprende:

a) el producto de reacción de hidróxido de aluminio con un ácido orgánico;

b) sulfato de aluminio; y

c) al menos una alcanolamina.

Los productos de reacción de hidróxido de aluminio y ácidos orgánicos se conocen en la técnica y se describen, por ejemplo, en los documentos mencionados anteriormente DD 266 344 y GB 2 307 475. Los productos tienen la fórmula $Al(OH)_{3-X}R_x$, en la que R es un anión de un ácido orgánico. El ácido es preferiblemente un ácido carboxílico, más preferiblemente un ácido alcanoico inferior con de 1 a 6 átomos de carbono y, más preferiblemente, o bien ácido fórmico o bien ácido acético, más preferiblemente ácido fórmico. El valor de x puede variar a través de un amplio intervalo, tal como se describe en estas patentes, y los mismos valores se aplican en esta invención.

El sulfato de aluminio es una materia prima bien conocida y fácilmente disponible y cualquiera de las calidades comerciales son adecuadas para su uso en esta invención, por ejemplo, las calidades denominadas "12%" y "17%" (en referencia al porcentaje en peso teórico del óxido de aluminio presente).

La alcanolamina para su uso en esta invención puede seleccionarse de cualquiera de tal material conocido para la técnica. Las alcanolaminas preferidas son dietanolamina, trietanolamina y metildietanolamina. Puede usarse una mezcla de dos o más de tales materiales.

Las proporciones en peso de los componentes que se combinan para formar las mezclas de aceleración según la invención son

componente	intervalo más amplio	intervalo preferido
ácido fórmico	1-10	6-8
hidróxido de aluminio	1-30	16-18
sulfato de aluminio	30-60	35-55
alcanolamina	0,1-12	0,5-8,0

siendo agua el resto hasta el 100%. Se cita aquí el ácido fórmico como preferido, pero los mismos intervalos se aplican a otros ácidos alcanoicos con de 1 a 6 átomos de carbono.

Con respecto a las alcanolaminas, el "intervalo más amplio" dado corresponde a los extremos de las diferentes alcanolaminas. Las proporciones de las diversas alcanolaminas varían sustancialmente. Por ejemplo, los "intervalos más amplios" reales para los tres materiales preferidos son:

dietanolamina	1-12%
trietanolamina	0,1-4%
metildietanolamina	1-8%

Sin embargo, la persona experta puede determinar fácilmente lo que funciona y qué "intervalo preferido" es válido para todas las alcanolaminas.

En una realización especialmente preferida de la invención, la mezcla puede contener adicionalmente sulfato férrico hasta el grado de desde el 0,1 hasta el 1,0% en peso de cemento. La adición de este material produce una mejora evidente en el rendimiento.

La mezcla según la invención puede fabricarse mediante cualquier medio conveniente. El orden de adición de los componentes no es crítico. Por tanto, por ejemplo, es posible y permisible hacer reaccionar primero el ácido fórmico y el hidróxido de aluminio para formar productos del tipo descrito en el documento anteriormente mencionado DD 266 344 y después añadir los demás componentes al mismo. La reacción se lleva a cabo a temperatura elevada, no superior a 90º-95ºC. Alternativamente, el hidróxido de aluminio puede añadirse al final, a una mezcla calentada de los demás componentes. Éste es un método preferido.

La mezcla de la presente invención puede usarse de una manera reconocida en la técnica con hormigón proyectado. Por tanto, la invención prevé un procedimiento para recubrir un sustrato con hormigón mediante la preparación de una mezcla de hormigón rociable y rociando esta mezcla sobre el sustrato a través de una boquilla, suministrándose a la mezcla en la boquilla una mezcla de aceleración tal como se describió anteriormente en el presente documento. La mezcla se proporciona a la boquilla como una solución o suspensión acuosa normalmente con el 50-60% de sólidos en peso de la suspensión y, de manera que el hormigón reciba desde el 0,5 hasta el 15% en peso de la mezcla (sólidos en cemento). La cifra real usada variará dependiendo del tipo de cemento y del diseño de la mezcla, pero el suministro de una cantidad adecuada está completamente dentro de la capacidad de la técnica.

Por tanto, la invención prevé adicionalmente un método de aplicar una capa de hormigón a un sustrato rociándolo a través de una boquilla, en la que se añade en la boquilla una cantidad de una mezcla de aceleración tal como se describió anteriormente en el presente documento.

Las mezclas de la invención logran inusualmente un rápido fraguado, en comparación con otros aceleradores libres de álcalis conocidos.

La invención prevé además una capa de hormigón endurecido aplicada mediante el rociado a un sustrato a través de una boquilla, habiéndose acelerado el endurecimiento mediante la adición en la boquilla de una cantidad de aceleración de una mezcla de aceleración tal como se describió anteriormente en el presente documento.

La invención se ilustra ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos en los que todas las partes se expresan en peso.

Preparación de la mezcla de aceleración según la invención

La composición es tal como sigue:

agua	26	partes
ácido fórmico	8	"
hidróxido de aluminio	18	"
sulfato de aluminio (calidad del 17%)	42	"
dietanolamina (DEA)	6	"

El agua, el ácido fórmico y el sulfato de aluminio se mezclan y se calientan hasta 50ºC. En este punto, se añade lentamente la DEA con agitación. Esto va seguido por la adición del hidróxido de aluminio, de nuevo con agitación. La agitación se continúa y la temperatura se eleva hasta 85ºC y se mantiene ahí hasta que se forma un líquido claro.

La mezcla de aceleración así preparada se somete a prueba en pasta de cemento y mortero frente a dos aceleradores libres de álcali, comercialmente disponibles, de alto rendimiento.

Se usan dos tipos diferentes de cemento Portland: Siggenthal Normo 4 CEM I 42,5 (denominado más adelante en el presente documento “tipo A”) y Schwenk CEM I 42.5 (denominado más adelante en el presente documento “tipo B”).

Prueba con mortero

El mortero se preparó según la formulación de la Norma Europea EN 196-1, que es:

cemento	450	partes
arena	1350	”
agua	189	”

dando una relación agua/cemento (a/c) de 0,42.

A las muestras de la composición del mortero se añade la mezcla de aceleración preparada tal como se describió anteriormente en el presente documento (denominado más adelante en el presente documento “tipo I”) y dos aceleradores comerciales libres de álcali, siendo estos:

- MEYCO (marca comercial) SA 160 ex MBT (Schweiz) AG, Suiza (denominado más adelante en el presente documento “tipo II”)

- F100 ex Giulini Chemie GmbH, Alemania (denominado más adelante en el presente documento “tipo III”)

Estos se usan en una concentración del 5% (sólidos en peso del cemento). Se añade adicionalmente un 1,5% (sólidos en peso del cemento) de “Rheobuild” (marca comercial) 1000 ex MBT (Schweiz) AG, un reductor acuoso tipo BNS. En esta forma, el mortero tiene un flujo de 17 cm tal como se mide mediante la Norma Industrial Alemana DIN 18555.

El mortero se somete a una prueba de fraguado usando agujas Vicat según la Norma Europea EN 196, parte 3. Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

	Tipo de cemento	Tipo de acelerador		
		I	II	III
Fraguado inicial (min)	Tipo A	1	9,5	2
	Tipo B	0,5	3	0,5
Tiempo hasta penetración de 1 mm (min)	Tipo A	3	18	6,5
	Tipo B	2	17	2
Fraguado final (min)	Tipo A	4,5	30	13
	Tipo B	2,5	20	3

La mezcla según la invención rinde mejor que ambos aceleradores.

Prueba de pasta

Las pastas tienen una relación a/c de 0,27 y las muestras se dosifican con un 5% (sólidos del cemento) de aceleradores. Las pastas contienen adicionalmente un 1% (sólidos del cemento) de “Rheobuild” 1000.

El fraguado de las pastas se prueba según las muestras de mortero y los resultados se muestran en la tabla siguiente.

	Tipo de cemento	Tipo de acelerador		
		I	II	III
Fraguado inicial (min)	Tipo A	2	4	12
	Tipo B	0,5	4	3
Fraguado final (min)	Tipo A	17	17	17
	Tipo B	3	16	13

De nuevo, puede observarse que el rendimiento global de la mezcla de aceleración según la invención es apreciablemente superior a las composiciones comercialmente aceptables.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de aceleración para hormigón rociado, que comprende:

a) el producto de reacción de hidróxido de aluminio con un ácido orgánico;

b) sulfato de aluminio; y

c) al menos una alcanolamina.

2. Mezcla de aceleración según la reivindicación 1, en la que el ácido es un ácido alcanoico con de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente ácido fórmico o acético, más preferiblemente, ácido fórmico.

3. Mezcla de aceleración según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la alcanolamina es al menos una dietanolamina, trietanolamina y metildietanolamina.

4. Mezcla de aceleración según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que la mezcla tiene la composición siguiente, dada como porcentajes en peso:

ácido fórmico	1-10
hidróxido de aluminio	1-30
sulfato de aluminio	35-55
alcanolamina	0,5-0,8
agua	hasta el 100%

5. Método de preparación de una mezcla de aceleración para su uso con hormigón rociado, que comprende la adición de alcanolamina, sulfato de aluminio y ácido orgánico a agua, el calentamiento y después la adición de hidróxido de aluminio.

6. Procedimiento de recubrimiento de un sustrato con hormigón mediante la preparación de una mezcla de hormigón rociable y el rociado de esta mezcla sobre el sustrato a través de una boquilla, suministrándose a la mezcla en la boquilla una mezcla de aceleración según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4.

7. Método de aplicación de una capa de hormigón a un sustrato rociándolo a través de una boquilla, en el que se añade en la boquilla una cantidad de aceleración de una mezcla de aceleración según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4.

8. Capa de hormigón endurecido aplicada mediante el rociado a un sustrato a través de una boquilla, habiéndose acelerado el endurecimiento mediante la adición en la boquilla de una cantidad de aceleración de una mezcla de aceleración según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.