

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 327 924**

51 Int. Cl.:

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 22/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2004 PCT/EP2004/001594**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.09.2004 WO04076382**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2004 E 04712504 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **11.10.2017 EP 1597214**

54 Título: **Mezcla aceleradora**

30 Prioridad:

25.02.2003 GB 0304158

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
20.02.2018

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)
DR.-ALBERT-FRANK-STRASSE 32
83308 TROSTBERG, DE**

72 Inventor/es:

**ANGELSKAAR, TERJE y
IWATA, RAITA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCIÓN

Mezcla aceleradora

La presente invención se refiere a aceleradores de bajo contenido en álcali y libres de álcali para composiciones cementosas pulverizadas.

5 En la actualidad está bien establecido el uso en composiciones cementosas, tales como hormigón, que han de aplicarse por pulverización, de aceleradores de bajo contenido en álcali y libres de álcali en lugar de los aluminatos tradicionales y otros materiales fuertemente alcalinos. Los principales componentes de tales aceleradores son compuestos de aluminio, siendo el sulfato de aluminio y el hidróxido de aluminio amorfo los más comúnmente encontrados. Además de estos compuestos de aluminio, en tales aceleradores se ha usado una diversidad de otros
10 componentes, incluyendo estos alcanolaminas, otras sales de aluminio (tales como oxalatos y nitratos) y diversos ácidos orgánicos. Las composiciones más recientes han implicado el uso de iones de fluoruro.

El documento EP-A-1 167 317 describe un acelerador libre de álcali y libre de cloruro para aglutinantes hidráulicos que contienen al menos una sal de aluminio que contiene fluoruro y al menos un sulfato de aluminio soluble. Los documentos PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, n.º 03, 31 de marzo de 1999 & JP 10 330139A
15 (CHICHIBU ONODA CEMENT CORP), 15 de diciembre de 1998 y PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, n.º 04, 30 de abril de 1999 & JP 11 021 158 A (CHICHIBU ONODA CEMENT CORP; OHSAYASHI CORP), 26 de enero de 1999 describen el uso de aceleradores que contienen álcali que proporcionan un efecto de rápido endurecimiento y una alta resistencia del hormigón pulverizado, respectivamente.

El principal problema en la técnica consiste en encontrar una composición aceleradora que combine un rendimiento aceptable, una estabilidad aceptable y una resistencia a la compresión aceptable. La estabilidad puede ser un problema, especialmente en las condiciones más extremas a veces encontradas en túneles, y resulta necesaria una vida útil razonable para que el acelerador sea práctico. Todos los aceleradores usados en la pulverización de hormigón disminuyen la resistencia a la compresión en comparación con la resistencia a la compresión del mismo hormigón, pero sin acelerador. Resulta necesario que esta disminución de la resistencia a la compresión se mantenga en un valor mínimo. Además, en particular, resulta deseable un buen desarrollo inicial de la resistencia en el período de 1-4 horas después de la pulverización.
20
25

Además, la variación a escala mundial de los tipos de cemento causa problemas. Aquello que funciona bien con un cemento, por ejemplo, en Europa, no necesariamente funcionará tan bien con un cemento australiano o japonés. Resulta difícil formular un acelerador que funcione de una manera aceptablemente buena con todos los tipos de cemento.
30

Se ha descubierto ahora que una combinación particular de materiales proporciona un acelerador que se comporta de un modo especialmente bueno y que es muy estable. Por lo tanto, la invención proporciona una composición aceleradora adaptada para su uso con composiciones cementosas pulverizadas, que es una solución o dispersión acuosa de una mezcla de los Componentes 1-3 esenciales:

35 Componente 1 - sulfato de aluminio

Componente 2 - al menos una de una alcanolamina y una alquilendiamina o triamina

Componente 3 - ácido fluorhídrico con al menos uno de los Componentes 4-7, con la condición de que esté presente al menos un Componente 4;

Componente 4 - al menos uno de sulfato de sodio, sulfato de potasio y sulfato de litio;

40 Componente 5 - ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos C₁-C₁₀ y sus sales metálicas;

Componente 6 - hidróxido de aluminio;

Componente 7 - al menos uno de ácido fosfórico y ácido fosforoso

estando presentes los ingredientes en las siguientes proporciones (principios activos en peso);

Componente 1 - del 30 al 60 %, calculado en base al 17 % de sulfato de aluminio;

45 Componente 2 - del 0,1 al 15 %

Componente 3 - del 0,2 al 8,0 %

Componente 4 - hasta el 15 %

Componente 5 - hasta el 15 %

Componente 6 - hasta el 15 %

5 Componente 7 - hasta el 5 %.

10 El Componente 1, sulfato de aluminio, puede ser cualquier sulfato de aluminio usado en la preparación de aceleradores. Este puede estar totalmente hidratado o total o parcialmente calcinado. Una calidad típica, y aquella en la está basada la proporción, es del "17 %" de sulfato de aluminio ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 \cdot 3H_2O$) (denominada así debido a que es la proporción de óxido de aluminio en el mismo). En el caso de que se requiera cualquier otro sulfato de aluminio, la cantidad adecuada puede calcularse fácilmente tomando como referencia esta base. Preferentemente, el Componente 1 está presente en la proporción del 30 al 46 % en peso de la composición aceleradora total.

15 El Componente 2, alcanolamina, alquilendiamina y alquiltriamina, puede ser cualquiera de tales materiales, pero preferentemente es etilendiamina, etilentriamina, dietanolamina o trietanolamina, lo más preferentemente dietanolamina. Preferentemente está presente en la proporción del 0,1 al 10 %, más preferentemente del 0,1 al 8 %, en peso de la composición aceleradora total. Resulta posible usar una combinación de dos o más de tales materiales.

El Componente 3, ácido fluorhídrico, se usa generalmente como una solución acuosa de HF al 40 % en peso aproximadamente. La proporción de ácido fluorhídrico presente en la composición aceleradora total (como HF) es preferentemente del 2 al 4 % en peso del acelerador total.

20 El Componente 4 se puede seleccionar entre los materiales indicados anteriormente. Aunque el sodio y el potasio son metales alcalinos, la proporción de tales metales en las composiciones aceleradoras de acuerdo con la presente invención puede ser lo suficientemente baja como para permitir que estos aceleradores se consideren como libres de álcali de acuerdo con la definición europea aceptada (menos del 1 % (en peso) de equivalente de Na_2O). Hasta el 8,5 % de equivalente de Na_2O se considera "bajo contenido en álcali" y resulta aceptable para muchos fines, en muchos casos, no es necesaria la exclusión rigurosa de álcali desde los puntos de vista sanitario y medioambiental, y una pequeña proporción de al menos un metal alcalino mejora el desarrollo precoz de la resistencia. De este modo, para los fines de la presente invención, y contrario a las prácticas actuales de la técnica con respecto a los aceleradores libres de álcali, se prefiere que esté presente una proporción menor de metal alcalino. Esta proporción es preferentemente no mayor del 5 % de equivalente de Na_2O . La proporción preferida del Componente 4 es del 1 al 10 % en peso de la composición aceleradora total. El Componente 4 se añade normalmente a la composición aceleradora como una solución al 30 % en peso en agua.

35 El Componente 5 se puede seleccionar entre uno o más del grupo de ácidos. Los especialmente preferidos son los ácidos fórmico, oxálico y glicólico y sus sales metálicas, pero también son útiles otros ácidos, tales como ácidos acético, propiónico, succínico, cítrico y tartárico. Las proporciones preferidas del Componente 5 son del 2 al 10 %, más preferentemente del 4 al 8 %, en peso de la composición aceleradora total.

Resulta necesario que el Componente 4 esté presente en la composición. Los Componentes 4 y/o 5 preferidos para los fines de la presente invención son oxalato sódico y oxalato potásico.

40 El Componente 6, hidróxido de aluminio, es preferentemente hidróxido de aluminio amorfo del tipo normalmente usado en aceleradores para hormigón pulverizado. Preferentemente, este está presente en la proporción de hasta el 10% en peso de la composición aceleradora total. Resulta posible usar hidróxido de aluminio cristalino; este es considerablemente más económico, pero es difícil de disolver y no se comporta tan bien como el material amorfo.

45 El Componente 7, ácido fosfórico (H_3PO_4) o ácido fosforoso (H_3PO_3), actúa como estabilizante. Aunque resulta posible omitirlo, este confiere un grado de estabilidad útil sobre las composiciones aceleradoras de la presente invención, un factor vital en las operaciones de tunelización en las que el acelerador puede que tenga que permanecer en un estado listo para su uso durante largos períodos. Por lo tanto, está presente preferentemente y en una concentración del 0,1 al 2 % en peso de la composición aceleradora. Resulta posible usar una mezcla de ambos ácidos, pero se prefiere usar solo ácido fosfórico.

50 Las composiciones aceleradoras pueden prepararse mezclando simplemente los componentes mencionados anteriormente en cualquier orden y agitando para obtener una solución acuosa. En algunos casos, será necesario añadir más agua. La composición final comprenderá generalmente del 40 al 70 % en peso de agua.

5 Teniendo en cuenta la naturaleza de los ingredientes, la composición aceleradora resultante no será una simple mezcla de ingredientes sino una mezcla compleja de productos de reacción. Por ejemplo, el HF reaccionará con algunos otros componentes (lo más especialmente hidróxido de aluminio, en el caso de que este se encuentre presente). Esta composición es muy estable, que tiene una vida útil en condiciones de almacenamiento normales de varios meses.

10 En la práctica, la composición aceleradora de la invención se inyecta en una boquilla de pulverización de manera convencional. La dosis es normalmente del 5 al 12 % en peso de composición aceleradora basado en el peso de cemento. La invención también proporciona un método de aplicación de una composición cementosa a un sustrato mediante pulverización, que comprende las etapas de mezclar un lote de composición cementosa fluida y conducirla a una boquilla de pulverización, inyectándose en la boquilla un acelerador, tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

15 Las composiciones cementosas pulverizadas que utilizan composiciones aceleradoras de acuerdo con la presente invención presentan un desarrollo excepcionalmente rápido de resistencia a la compresión. Además, las composiciones aceleradoras funcionan bien con una diversidad excepcionalmente amplia de cementos, incluyendo cementos japoneses, con los que otros aceleradores libres de álcali proporcionan resultados menos satisfactorios. La invención también proporciona una capa cementosa endurecida aplicada a un sustrato por pulverización a través de una boquilla de pulverización, habiéndose añadido en la boquilla un acelerador, tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

20 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes en los que todas las partes son en peso.

Se añaden varios aceleradores a una mezcla de mortero de ensayo que tiene la siguiente constitución:

agua	198 partes
cemento Portland convencional	450 "
arena (DIN 196-1)	1.350 "
superplastificante	2,7 "

El cemento es Tayheiyo OPC, un cemento japonés normalmente usado. El superplastificante usado es NT-1000 a través de NMB Ltd., Japón.

Ejemplo 1

25 A la mezcla mencionada anteriormente se añaden, con un mezclado a fondo, 31,5 partes de un acelerador de acuerdo con la invención y que tiene la siguiente composición (dada como porcentajes en peso):

sulfato de aluminio (16H ₂ O)	35
dietanolamina	2,1
sulfato sódico	11,2
ácido oxálico	7,5
ácido fluorhídrico	6
hidróxido de aluminio amorfo	9,5
agua	hasta el 100 %

Ejemplo 2

Se repite el Ejemplo 1 con la excepción de que las 31,5 partes del acelerador de acuerdo con la invención están reemplazadas por un acelerador libre de álcali comercialmente disponible, vendido como MEYCO® SA162.

30 **Ejemplo 3**

Se repite el Ejemplo 1 con la excepción de que las 31,5 partes del acelerador de acuerdo con la invención están reemplazadas por un acelerador libre de álcali comercialmente disponible, vendido como MEYCO® SA170.

Se someten a ensayo las muestras con respecto a la resistencia a la compresión de acuerdo con la prEN (preliminary European Standard) 12394 y los resultados obtenidos se muestran a continuación:

35

Ejemplo n.º	Resistencia a la compresión (MPa) a		
	6 h	1 d	7 d
1	3,6	20,1	39
2	1,4	1,8	23,2
3	0,8	8,6	28,9

Puede observarse que la composición que comprende el acelerador de acuerdo con la invención desarrolla resistencia a la compresión bastante antes que las composiciones que comprenden los aceleradores comerciales y que la resistencia final es sustancialmente mayor.

REIVINDICACIONES

1. Una composición aceleradora adaptada para su uso con composiciones cementosas pulverizadas, que es una solución o dispersión acuosa de una mezcla de los Componentes 1-3 esenciales:

Componente 1 - sulfato de aluminio

5 Componente 2 - al menos una de una alcanolamina y una alquilendiamina o triamina

Componente 3 - ácido fluorhídrico con al menos uno de los Componentes 4-7, con la condición de que esté presente al menos un Componente 4;

Componente 4 - al menos uno de sulfato de sodio, sulfato de potasio y sulfato de litio;

Componente 5 - ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos C₁-C₁₀ y sus sales metálicas;

10 Componente 6 - hidróxido de aluminio;

Componente 7 - al menos uno de ácido fosfórico y ácido fosforoso

estando presentes los ingredientes en las siguientes proporciones (principios activos en peso);

Componente 1 - del 30 al 60 %, calculado en base al 17 % de sulfato de aluminio;

Componente 2 - del 0,1 al 15 %

15 Componente 3 - del 0,2 al 8,0 %

Componente 4 - hasta el 15 %

Componente 5 - hasta el 15 %

Componente 6 - hasta el 15 %

Componente 7 - hasta el 5 %.

20 2. Un acelerador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el Componente 4 está presente en un grado en el que el contenido de metal alcalino es un máximo del 8,5 % de equivalente de Na₂O.

3. Un método de aplicación de una composición cementosa a un sustrato mediante pulverización, que comprende las etapas de mezclar un lote de composición cementosa fluida y conducirla a una boquilla de pulverización, inyectándose en la boquilla un acelerador de acuerdo con la reivindicación 1.

25 4. Una capa cementosa endurecida aplicada a un sustrato mediante pulverización a través de una boquilla de pulverización, habiéndose añadido en la boquilla un acelerador de acuerdo con la reivindicación 1.