



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 992**

51 Int. Cl.:
C04B 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03735455 .2**

96 Fecha de presentación : **22.05.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1513783**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2005**

54 Título: **Mezcla aceleradora.**

30 Prioridad: **17.06.2002 GB 0213765**
25.02.2003 GB 0304158

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.05.2011

73 Titular/es: **CONSTRUCTION RESEARCH &
TECHNOLOGY GmbH**
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE

72 Inventor/es: **Angelskaar, Terje y**
Iwata, Raita

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 358 992 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).

DESCRIPCION

Mezcla aceleradora

Esta invención se refiere a aceleradores de bajo contenido en álcali y libres de álcali para composiciones cementosas pulverizables.

- 5 Es una práctica ahora bien establecida el uso en composiciones cementosas, tal 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 dichos aceleradores son compuestos de aluminio, siendo el sulfato de aluminio y el hidróxido de aluminio amorfo los más comúnmente utilizados. Además de estos compuestos de aluminio, en dichos aceleradores se ha utilizado una variedad de otros
10 componentes, incluyendo alcanolaminas, otras sales de aluminio (tales como oxalatos y nitratos) y diversos ácidos orgánicos. Las composiciones más recientes han implicado el uso de iones fluoruro.

- El principal problema existente en el estado de la técnica consiste en encontrar una composición aceleradora que combine un comportamiento aceptable, una estabilidad aceptable y una resistencia a la compresión también aceptable. La estabilidad puede ser un problema, especialmente en las condiciones más extremas a veces encontradas en túneles, y se necesita una vida en almacenamiento razonable para que el acelerador sea práctico. Todos los aceleradores empleados en la pulverización de hormigón rebajan la resistencia a la compresión en comparación con la resistencia a la compresión del mismo hormigón pero sin acelerador. Es necesario que esta
15 disminución de la resistencia a la compresión se mantenga en un valor mínimo. Además, en particular es deseable un buen desarrollo inicial de la resistencia en el periodo de 1-4 horas después de la pulverización.

- 20 Por otro lado, 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 funciona tan bien con un cemento australiano o japonés. Es difícil formular un acelerador que funcione de una manera aceptablemente buena con todos los tipos de cemento.

- La EP 1 167 317 A1 describe un acelerador del fraguado y endurecimiento libre de álcali y libre de cloruro para aglomerantes hidráulicos. El acelerador del fraguado contiene, como componentes principales, sales conteniendo
25 fluoruro solubles en agua y sales de aluminio solubles en agua, si es necesario un agente complejante y una amina.

En JP 10-330139 A se describe un acelerador del endurecimiento rápido, capaz de suprimir el fraguado instantáneo justo después de la adición del acelerador y prevenir una pulverización desigual y bloqueo de la bomba y permitir el endurecimiento rápido en la pulverización usando un hormigón de alta resistencia.

- 30 La JP 11-021158 A describe un hormigón pulverizable de alta resistencia que muestra una excelente propiedad de aceleración incluso si se añade un agente acelerador en una pequeña cantidad y que tiene una alta resistencia inicial y una alta resistencia a largo plazo.

- Se ha comprobado ahora que una combinación particular de materiales proporciona un acelerador que se comporta de un modo especialmente bueno y es muy estable. Por tanto, la invención proporciona una composición aceleradora adaptada para poderse utilizar con composiciones cementosas pulverizables, que consiste en una
35 solución o dispersión acuosa de una mezcla de los componentes esenciales 1-4:

Componente 1 - sulfato de aluminio;

Componente 2 - al menos un compuesto elegido entre una alcanolamina y una alquilendiamina o triamina;

Componente 3 - ácido fluorhídrico;

- 40 Componente 4 - al menos un compuesto elegido entre hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, hidróxido de magnesio, carbonato de litio, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato de magnesio, sulfato sódico, sulfato potásico, sulfato de magnesio y sulfato de litio;

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

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

Componente 2 - de 0,1 a 15%;

- 45 Componente 3 - de 0,2 a 8,0%;

Componente 4 - de 1 a 10%.

La invención proporciona preferentemente una composición aceleradora que contiene al menos uno de los componentes 5-7:

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.

La invención proporciona más preferentemente una composición aceleradora en donde los ingredientes 5-7 están presentes en las siguientes proporciones (ingredientes activos en peso):

- 5 Componente 5 - hasta 15%
Componente 6 - hasta 15%
Componente 7 - hasta 5%.

10 El componente 1, sulfato de aluminio, puede ser cualquier sulfato de aluminio empleado en la preparación de aceleradores. Puede estar totalmente hidratado o total o parcialmente calcinado. Una calidad típica, y aquella en donde está basada la proporción, es sulfato de aluminio al "17%" ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3\text{H}_2\text{O}$) (llamado 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 ser calculada fácilmente tomando como referencia esta base. Preferentemente, el componente 1 está presente en la proporción de 30-46% 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, etilentríamina, dietanolamina o trietanolamina, con suma preferencia dietanolamina. Preferentemente está presente en la proporción de 0,1-10%, más preferentemente 0,1-8%, en peso de la composición aceleradora total. Es posible utilizar una combinación de dos o más de dichos materiales.

20 El componente 3, ácido fluorhídrico, se emplea 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 con preferencia de 2-4% en peso del acelerador total.

25 El componente 4 se puede seleccionar entre los materiales indicados anteriormente. Aunque el sodio y el potasio son metales alcalinos, la proporción de dichos metales en las composiciones aceleradoras de acuerdo con esta invención puede ser suficientemente baja para permitir considerar que estos aceleradores están libres de álcali de acuerdo con la definición Europea aceptada (menos de 1% (en peso) de equivalente de Na_2O). Hasta 8,5% de equivalente de Na_2O se considera como "bajo contenido en álcali" y es aceptable para muchos fines, en muchos casos, no es necesaria la explosión 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 esta invención, y contrario a las prácticas actuales del estado de la técnica con respecto a los aceleradores libres de álcali, es preferible que esté presente una proporción menor de metal alcalino. Esta proporción es preferentemente no mayor del 5% de equivalente de Na_2O . La proporción del componente 4 es de 1-10% 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.

30

35 El componente 5 se puede seleccionar entre uno o más grupos de ácidos. 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 de 2-10%, más preferentemente de 4-8%, en peso de la composición aceleradora total.

El componente 5 preferido para los fines de esta invención es oxalato sódico u oxalato potásico, preferentemente mezclas de uno o ambos de los mismos con hidróxido de litio. En particular se prefieren las mezclas de LiOH/oxalato sódico-potásico.

40 El componente 6, hidróxido de aluminio, es preferentemente hidróxido de aluminio amorfo del tipo normalmente utilizado en aceleradores para hormigón pulverizado. Preferentemente está presente en la proporción de hasta 10% en peso de la composición aceleradora total. Es posible utilizar 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 es posible omitirlo, dicho componente confiere un grado de estabilidad útil sobre las composiciones aceleradoras de esta invención, un factor vital en operaciones de tunelación en donde el acelerador puede que tenga que permanecer en un estado listo para su uso durante largos periodos. Por tanto, está presente preferentemente y en una concentración de 0,1-2% en peso de la composición aceleradora. Es posible utilizar una mezcla de ambos ácidos, pero es preferible emplear solo ácido fosfórico.

50 Las composiciones aceleradoras pueden prepararse mezclando simplemente los componentes antes mencionados en cualquier orden y agitando para obtener una solución acuosa. En algunos casos, será necesario añadir más agua. La composición final comprenderá generalmente de 40-70% 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 (muy especialmente hidróxido de aluminio, en el caso de que este se encuentre presente). Esta composición es muy estable teniendo una vida en almacenamiento bajo 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 habitualmente de 5-12% 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, en cuya boquilla se inyecta un acelerador como el descrito anteriormente.

15 Las composiciones cementosas pulverizables que utilizan composiciones aceleradoras de acuerdo con esta invención exhiben un desarrollo desusualmente rápido de resistencia a la compresión. Además, las composiciones aceleradoras funcionan bien con una variedad generalmente no muy amplia de cementos, incluyendo cementos japoneses, con los cuales 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 a la boquilla un acelerador como el aquí descrito anteriormente.

La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos no limitativos en donde todas las partes son en peso.

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

20	agua	198 partes
	cemento Portland convencional	450 "
	arena (DIN 196-1)	1350 "
	superplastificante	2,7 "

El cemento es Tayheiyu OPC, un cemento japonés normalmente utilizado. El superplastificante empleado es NT-1000 de NMB Ltd., Japón.

Ejemplo 1 (con fines ilustrativos)

25 A la mezcla antes mencionada se añaden, con un mezclado a fondo, 31,5 partes de un acelerador de acuerdo con la invención y que tiene la siguiente composición (ofrecida 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 100%

Ejemplo 2 (comparativo)

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

30 Ejemplo 3 (comparativo)

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

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

Ejemplo No.	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 verse 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 ser utilizada con composiciones cementosas pulverizables, que es una solución o dispersión acuosa de una mezcla de los componentes esenciales 1-4:
- 5 Componente 1 - sulfato de aluminio;
Componente 2 - al menos un compuesto elegido entre una alcanolamina y una alquilendiamina o triamina;
Componente 3 - ácido fluorhídrico;
Componente 4 - al menos un compuesto elegido entre hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, hidróxido de magnesio, carbonato de litio, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato de magnesio, sulfato sódico, sulfato potásico, sulfato de magnesio y sulfato de litio;
- 10 estando presentes los ingredientes en las siguientes proporciones (ingredientes activos en peso):
- Componente 1 - de 30 a 60%, calculado en base a sulfato de aluminio al 17%;
Componente 2 - de 0,1 a 15%;
Componente 3 - de 0,2 a 8,0%;
Componente 4 - de 1 a 10%.
- 15 2. Una composición aceleradora según la reivindicación 1, que contiene al menos uno de los componentes 5-7:
- 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.
- 20 3. Una composición aceleradora según la reivindicación 2, en donde los ingredientes 5-7 están presentes en las siguientes proporciones (ingredientes activos en peso):
- Componente 5 - hasta 15%
Componente 6 - hasta 15%
Componente 7 - hasta 5%.
- 25 4. 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.
5. Una capa cementosa endurecida aplicada a un sustrato por pulverización a través de una boquilla de pulverización, habiéndose añadido en la boquilla un acelerador de acuerdo con la reivindicación 1.