

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 364 937**

21 Número de solicitud: 201130374

51 Int. Cl.:  
**C04B 22/14** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **17.03.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **19.09.2011**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**19.09.2011**

71 Solicitante/s:  
**INDUSTRIAS QUÍMICAS DEL EBRO, S.A.**  
**Polígono Malpica, c/ D, 97**  
**50016 Zaragoza, ES**

72 Inventor/es: **Rueda Alba, Ángel Julián;**  
**Pérez Cacho, Jorge;**  
**Villarroya Greschuhna, Eduardo y**  
**Navarro Moros, Gloria**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

54 Título: **Método de preparación de un producto acelerante de fraguado, producto obtenido y uso.**

57 Resumen:

Método de preparación de un producto acelerante de fraguado, producto obtenido y uso, mediante cuyo método se obtiene una especie compleja de hidroxisulfato silicato de aluminio aplicable como acelerante de fraguado de hormigón, siendo obtenido en disolución y/o suspensión acuosa y pudiendo ser secado para obtener un producto en estado sólido, que tiene por objeto acelerar el endurecimiento de mezclas de cemento (mortero y hormigón) proyectadas por vía seca o vía húmeda y asegurar un rápido desarrollo de resistencias a la compresión a edades tempranas, así como la disminución de los tiempos iniciales de fraguado, con un contenido en metales alcalinos inferior al 1% como Na<sub>2</sub>O y puede ser considerado como un acelerante libre de álcali.

ES 2 364 937 A1

## DESCRIPCIÓN

Método de preparación de un producto acelerante de fraguado, producto obtenido y uso.

### 5 Objeto de la invención

La siguiente invención, según se expresa en el enunciado de la presente memoria descriptiva, se refiere a un método de preparación de un producto acelerante de fraguado, producto obtenido y uso, de forma que mediante el método objeto de la invención se obtiene una especie compleja de hidroxisulfato silicato de aluminio aplicable como  
10 acelerante de fraguado de hormigón.

El acelerante de fraguado es obtenido en disolución y/o suspensión acuosa pudiendo ser secado para obtener un producto en estado sólido.

15 Así, el acelerante de fraguado obtenido tiene por objeto acelerar el endurecimiento de mezclas de cemento (mortero y hormigón) proyectadas por vía seca o vía húmeda y asegurar un rápido desarrollo de resistencias a la compresión a edades tempranas, así como la disminución de los tiempos iniciales de fraguado.

20 Asimismo, el producto acelerante obtenido en forma sólida es fácilmente soluble en agua a temperatura ambiente dando suspensiones acuosas con una elevada concentración en  $Al_2O_3$ .

Además, el producto obtenido tiene un contenido en metales alcalinos inferior al 1% como  $Na_2O$  y puede ser considerado como un acelerante libre de álcali.

### 25 Campo de aplicación

En la presente memoria se describe un método de preparación de un producto acelerante de fraguado, de aplicación como acelerante de fraguado para el endurecimiento de mezclas de cemento (mortero y hormigón) proyectadas por  
30 vía seca o vía húmeda.

### Antecedentes de la invención

35 Los acelerantes libres de álcali que hoy en día existen en el mercado se fundamentan, básicamente, en la reacción de una disolución de sulfato de aluminio y un hidróxido de aluminio amorfo altamente reactivo.

Sin embargo, uno de los principales problemas que presentan estas últimas generaciones de acelerantes líquidos libres de álcali es su sensibilidad al tipo y origen del cemento y a la temperatura.

40 Dentro de esto tipos de acelerantes podemos hablar de disoluciones acuosas perfectas y de suspensiones acuosas.

45 Las disoluciones perfectas, concentradas en  $Al_2O_3$ , tienden a desestabilizarse a lo largo del tiempo. La desestabilización se realiza de dos formas diferentes: por aumento de viscosidad hasta gelificación o por cristalización de diferentes sales complejas de aluminio. Por ejemplo, trazas de sodio ( $Na^+$ ) en dichas disoluciones pueden originar especies cristalinas del tipo Natroalunita  $NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ , que sirven de agente nucleante para otras especies cristalinas de hidroxisulfato de aluminio hidratadas.

50 Este problema técnico se ha venido solventado mediante la utilización de diferentes tipos de estabilizantes de naturaleza diversa.

Entre los estabilizantes utilizados pueden enumerarse los ácidos orgánicos policarboxílicos y los ácidos inorgánicos.

55 Por ejemplo, en la patente WO 98/18740 se ha descrito la utilización de ácidos orgánicos carboxílicos, de forma que entre los ácidos orgánicos que se describen en dicha patente se recogen los siguientes: ácido fórmico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido oxálico, etc..

60 En la patente WO 01/42165 se describe la utilización, como estabilizante, de ácidos inorgánicos y en concreto del ácido fosfórico; en la patente WO 2004/046059 se vuelve a describir la utilización de estabilizantes inorgánicos como el ácido fosfórico o el ácido bórico.

Otras patentes como la WO 2007/022852 describen la utilización del peligroso ácido fluorhídrico para la fabricación y estabilización de disoluciones concentradas de aluminio mediante la formación de especies complejas del tipo  
65  $AlF_4^-$ ,  $AlF_2(H_2O)_4^+$  y  $AlF(H_2O)_5^{2+}$ .

La introducción del arriba mencionado HF en formulaciones de acelerantes libres de álcali con un alto contenido en aluminio, permite reducir los tiempos de inicio de fraguado del hormigón asegurando de este modo una elevada resistencia a la compresión a edad muy temprana del hormigón y ofreciendo una protección suficiente a corto plazo conjuntamente con un correcto comportamiento de la capa de hormigón aplicada ante la existencia de penetración de agua a través del terreno sobre el que se proyecta dicha capa de hormigón o mortero.

Además de ácidos orgánicos e inorgánicos, existe otra familia de sustancias que pueden ser utilizadas como estabilizantes de aluminio en disolución acuosa. Las aminas solubles en agua, entre las que se encuentran las alcanolaminas (etanolamina - DEA<sub>H2</sub>, trietanolamina - TEA<sub>H3</sub>) pueden reaccionar, en condiciones suaves, con hidróxidos de aluminio reactivos de naturaleza amorfa para dar alumatranos que acomplejan al ión aluminio y favorecen su estabilidad en disolución.

La síntesis de este tipo de complejos de aluminio ha sido descrita en la bibliografía (J. Pinkas y J. G. Verkade, Inorg. Chem. 1993, 32, 2711; R. M. Laine, D. R. Treadwell, B. L. Mueller, C. R. Bickmore, K. F. Waldner, y T. R. Hinklin, J. Mater. Chem. 1996, 6, 1441) a partir de óxidos e hidróxidos de aluminio cristalinos y en condiciones de trabajo más agresivas debido a la escasa reactividad que presentan dichos óxidos/hidróxidos de aluminio cristalinos.

En algunos casos, en concreto cuando se utilizan ciertos ácidos inorgánicos como el ácido fosfórico o los fosfatos en la producción de los acelerantes libres de álcali, el desarrollo de resistencias durante el proceso de fraguado de las mezclas de cemento en las cuales se han utilizado estos acelerantes como endurecedores, puede sufrir importantes retrasos e incluso puede verse frenado bruscamente.

Al igual que con la utilización de ácidos orgánicos o inorgánicos es posible fabricar disoluciones concentradas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suficientemente estables para su utilización, es posible también la fabricación de suspensiones acuosas con un elevado contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y donde el problema principal a evitar es la separación de la fase líquida y la fase sólida.

Así, la patente EP 0812812 describe la fabricación de una suspensión acuosa de sulfato de aluminio con un elevado contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aproximadamente el 10,5%, y donde se utiliza sepiolita (silicato de magnesio) como agente estabilizante que evita la separación del sistema en las dos fases indicadas. Un desarrollo posterior con respecto a esta patente, se encuentra descrito en la patente EP 1878713 en la cual la única y sustancial diferencia se encuentra en la introducción de hidróxido de aluminio dentro de la formulación de dicha suspensión y la transformación de la especie activa desde un sulfato de aluminio hacia un hidroxisulfato de aluminio.

Para la formación de estas suspensiones, las disoluciones concentradas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin estabilizar con un ácido se dejan evolucionar para precipitar "in situ" especies de hidroxisulfato de aluminio con un tamaño de partícula suficientemente pequeño para evitar su decantación.

En la preparación de estas suspensiones el elemento clave es el agente estabilizante. Este aditivo evita la segregación de fases durante el almacenaje al conferir una tixotropía especial al sistema. Las diferentes patentes analizadas (US6423133, US2010/0003412, US 5935318) comprenden productos tan dispares como la sepiolita y el látex de estireno-butadieno.

La patente que se presenta ahonda en otro tipo diferente de estabilizantes, siempre de naturaleza sintética, especialmente diseñados para su introducción en acelerantes de fraguado libres de álcali. Por una parte, estos aditivos incorporan al producto final aluminio soluble en forma de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sílice soluble como SiO<sub>2</sub> que contribuyen al desarrollo y evolución de resistencias a edades tempranas en el hormigón y por otra parte actúan mejorando la estabilidad de la suspensión de hidroxisulfato de aluminio por evolución de esta especie hacia productos del tipo hidroxisulfato silicato de aluminio en forma polimérica.

La formación de este tipo de especies, hidroxisulfato silicato de aluminio, en disolución acuosa (PASS) ha sido ampliamente descrita en la bibliografía y existen diferentes patentes (US 5149400, US 4981675) y diferentes artículos científicos (Hasegawa T., Hashimoto K., Onitsuka T., Goto K., Tambo N. 1991. Wat. Sci. Tech., 23, 1713-1722, Kyoto) donde se describen diversos procesos de obtención. Estas especies de hidroxisulfato silicato de aluminio se obtienen en disolución acuosa y presentan una buena estabilidad durante el almacenaje. La principal aplicación comercial del PASS es su utilización como agente coagulante en el tratamiento de agua potable y residual, al mismo tiempo que actúa como agente desfosfatante disminuyendo la concentración de estas especies en el medio acuoso.

El tipo de acelerante de fraguado descrito en esta patente pretende eliminar las desventajas mostradas por otros acelerantes de fraguado libres de álcali de elevada concentración en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o en materia activa mostrando un eficaz desarrollo de resistencias a compresión a edades tempranas así como una reducción del tiempo de inicio de fraguado por introducción de una sílice activa capaz de ponerse en juego tan pronto entre en contacto con los componentes del cemento.

Por otra parte, el proceso de secado de los productos acelerantes de fraguado ha sido descrito en la patente española ES 2308914 y en la europea EP 1972603 cuyo titular es la misma firma que la del presente expediente.

## ES 2 364 937 A1

### Descripción de la invención

En la presente memoria se describe un método de preparación de un producto líquido acelerante de fraguado, siendo del tipo de productos utilizados como acelerantes de fraguado libres de álcali, de forma que partiendo de una mezcla de:

- ♦ una disolución o suspensión altamente concentrada, entre el 8,2% y el 21% en  $Al_2O_3$ , preparada a partir de sulfato de aluminio en disolución acuosa con una concentración entre el 1% y el 12% en  $Al_2O_3$  y/o sulfato de aluminio en forma sólida con una concentración entre el 14 y el 27% de  $Al_2O_3$  y a una temperatura entre 1 y  $90^{\circ}C$ , y;
- ♦ un gel en polvo de hidroxicarbonato de aluminio de estructura amorfa en un porcentaje entre el 0,1 y el 15%, y/o;
- ♦ una amina o alcanolamina, en particular una dietanolamina en un porcentaje entre el 0,1 y el 8%,

y estando sometida la mezcla a una continua agitación, el método se basa en:

- ♦ una primera etapa en la que se añade un derivado silíceo sintético en un porcentaje entre el 0,1 y el 10% escogido entre el grupo de los silicatos de aluminio sintéticos, silicatos de aluminio y sodio sintéticos, tanto con estructura cristalina como amorfa, sílices precipitadas con estructura amorfa y sílices coloidales en disolución acuosa;
- ♦ una segunda etapa de reacción en medio acuoso a una temperatura entre 1 y  $90^{\circ}C$  y, más preferentemente entre 20 y  $75^{\circ}C$ , durante un tiempo entre 15 y 120 minutos, y;
- ♦ una tercera etapa de maduración a una temperatura entre 2 y  $30^{\circ}C$  con una fuerte agitación durante un tiempo de 1 a 48 horas,

obteniéndose una disolución líquida libre de álcali acelerante de fraguado.

Según una ejecución practica puede tratarse de cualquier silicato de aluminio y sodio natural o sintético fácilmente soluble en medio ligeramente ácido.

Asimismo, puede tratarse de cualquier sílice precipitada, gel de sílice o sol de sílice con BET entre 10 y  $500\text{ m}^2/\text{g}$ .

Por otra parte, al someter la disolución líquida acelerante de fraguado, libre de álcali, a un proceso de evaporación a temperaturas de secado entre  $120$  y  $600^{\circ}C$  para el aire de entrada y de entre  $90$  y  $200^{\circ}C$  para el aire de salida, se obtiene un acelerante de fraguado en estado sólido, igualmente, libre de álcali.

Además, al solubilizar el acelerante sólido de fraguado libre de álcali en agua, a cualquier temperatura, se obtiene un acelerante líquido, es decir, el proceso es reversible.

Igualmente, al solubilizar el acelerante sólido de fraguado libre de álcali en agua, a cualquier temperatura, se obtiene suspensiones y/o disoluciones estables en el tiempo.

De esta forma, en la etapa final de maduración se produce la precipitación/cristalización de especies complejas de hidroxisulfato de aluminio y de hidroxisulfato silicato de aluminio de formulas respectivas  $[Al(OH)_a(SO_4)_b(H_2O)_c]$  y  $[Al(OH)_d(SO_4)_e(SiO_x)_f(H_2O)_g]$  y donde:

a = entre 0,2 y 2,5, preferiblemente 1,25

b = entre 0,25 y 1,40 preferiblemente 0,8 y donde  $a+2b=3$

c = mayor de 5 si el producto se encuentra en disolución,

d = entre 0,4 y 2,6, preferiblemente 0,4;

e = entre 0,1 y 1,4, preferiblemente 1,2;

f = entre 0,01 y 1,2, preferiblemente 0,05;

g = mayor de 4 si el producto se encuentra en disolución.

x = más grande que 2 pero inferior o igual a 4 de tal modo que  $3=d+2e+2f(x-2)$ .

## ES 2 364 937 A1

Así, al someter la disolución líquida acelerante de fraguado, libre de álcali, a un proceso de evaporación a temperaturas de secado entre 120 y 600°C para el aire de entrada y de entre 90 y 200°C para el aire de salida, se obtiene un producto acelerante de fraguado en estado sólido, igualmente, libre de álcali.

5 El acelerante sólido de fraguado libre de álcali es precursor de acelerante líquido de fraguado libre de álcali.

El acelerante de fraguado, tanto en estado líquido como sólido, obtenido es de utilidad como acelerante de fraguado de hormigón y mortero.

10 Así, el acelerante objeto de la presente invención se puede preparar por reacción en medio acuoso y a temperaturas entre 1 y 90°C, más en concreto entre 20 y 75°C, de la disolución altamente concentrada en sulfato de aluminio (mínimo 25% en sulfato de aluminio) con el derivado silíceo de naturaleza sintética (en su forma cristalina o amorfa) y con el hidroxicarbonato de aluminio y/o con la amina.

15 Dependiendo de la temperatura de reacción y del tiempo de reacción una disolución clara o ligeramente turbia es obtenida confirmando la formación de especies complejas y solubles de aluminio.

### Ejemplos de preparación

20 Ejemplo 1

Sobre una disolución de 57,5 g de sulfato de aluminio (disolución al 8,2% de  $Al_2O_3$ ) tipo SUFAL® 8.2 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) se añadieron 27,0 g de sulfato de aluminio sólido (al 21.0% de  $Al_2O_3$ ) tipo SUFAL 21.0 P (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) y 6,0 g de agua, a temperatura de 70°C y con agitación continua.

Posteriormente, se añadieron 1,5 g de sílice precipitada y micronizada tipo Ebrosil® PD (Superficie específica BET 180  $g/m^2$ ; DBP 190  $g/100 g$  y  $d_{50}$  5  $\mu m$ ) y 4,0 g de hidroxicarbonato de aluminio tipo Geloxal® 10 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.).

30 Después de 15 minutos en agitación y tras la completa incorporación del Geloxal® 10 en la suspensión, se añadieron 4,0 g de dietanolamina (80% en agua). La suspensión se mantuvo en agitación al menos durante 1 hora a 70°C y transcurrido ese tiempo se procedió al enfriamiento de la mezcla por debajo de 30°C. Una vez alcanzada dicha temperatura se continuo la agitación durante al menos 12 horas, asegurando la correcta cristalización de la especie de hidroxisulfato de aluminio en el rango adecuado de tamaño que evitará su posterior decantación.

57,5% SUFAL® 8.2

27,0% SUFAL® 21.0 P

40 6,0% Agua osmotizada

1,5% Ebrosil® PD

45 4,0% Geloxal® 10

4,0% DEAH (80% en agua)

50 Ejemplo 2

Sobre una disolución de 57,5 g de sulfato de aluminio (disolución al 8,2% de  $Al_2O_3$ ) tipo SUFAL® 8.2 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) se añadieron 27,0 g de sulfato de aluminio sólido (al 21.0% de  $Al_2O_3$ ) tipo SUFAL 21.0 P (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) y 4,2 g de agua, a temperatura de 70°C y con agitación continua.

55 Posteriormente, se añadieron lentamente y bajo agitación constante 3,5 g de sílice coloidal al 40% en agua (Superficie específica BET 200  $g/m^2$ ; y  $d_{50}$  20 nm) y 4,0 g de hidroxicarbonato de aluminio tipo Geloxal® 10 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.).

60 Después de 15 minutos en agitación y tras la completa incorporación del Geloxal® 10 en la suspensión, se añadieron 4,0 g de dietanolamina (80% en agua).

La suspensión se mantuvo en agitación al menos durante 1 hora a 70°C y transcurrido ese tiempo se procedió al enfriamiento de la mezcla por debajo de 30°C.

65 Una vez alcanzada dicha temperatura se continuo la agitación durante al menos 12 horas, asegurando que la cristalización de las especies de hidroxisulfato de aluminio e hidroxisulfato silicato de aluminio se ha producido en el rango adecuado de tamaño para evitar su posterior decantación durante el almacenaje.

## ES 2 364 937 A1

57,5% SUFAL® 8.2

27,0% SUFAL® 21.0 P

5 4,2% Agua osmotizada

3,3% Sílice coloidal

4,0% Geloxal® 10

10

4,0% DEAH (80% en agua)

### Ejemplo 3

15

El acelerante de la invención fue preparado siguiendo el proceso descrito anteriormente: Sobre una disolución acuosa de 57,5 g de sulfato de aluminio (disolución al 8,2% de  $Al_2O_3$ ) tipo SUFAL® 8.2 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) se añadieron 26,7 g de sulfato de aluminio sólido (al 21,0% de  $Al_2O_3$ ) tipo SUFAL® 21.0 P (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) y 6,3 g de agua a temperatura de 30°C y con agitación continua.

20

Posteriormente, se añadieron 1,8 g de silicato de aluminio y sodio sintético y 3,8 g de hidroxicarbonato de aluminio tipo Geloxal® 10 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.).

25

Después de 15 minutos en agitación y tras la completa incorporación del Geloxal® 10 en la suspensión, se añadieron 3,9 g de dietanolamina (80% en agua).

30

La suspensión se mantuvo en agitación al menos durante 12 horas manteniendo en todo momento la temperatura por debajo de 30°C. Transcurrido este tiempo se dio por finalizada la reacción y el producto se encontraba listo para su utilización.

57,5% SUFAL® 8.2

26,7% SUFAL® 21.0 P

35

6,3% Agua osmotizada

1,8% Silicato de aluminio y sodio

3,8% Geloxal® 10

40

3,9% DEAH (80% en agua)

### Ejemplo 4

45

Sobre una disolución de 60,0 g de sulfato de aluminio (disolución al 8,2% de  $Al_2O_3$ ) tipo SUFAL® 8.2 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) se añadieron 24,0 g de sulfato de aluminio sólido (al 21,0% de  $Al_2O_3$ ) tipo SUFAL 21.0 P (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) y 6,0 g de agua, a temperatura de 70°C y con agitación continua.

50

Posteriormente, se añadieron 2,0 g de silicato de aluminio y sodio sintético y 4,0 g de hidroxicarbonato de aluminio tipo Geloxal® 10 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.).

55

Después de 15 minutos en agitación y tras la completa incorporación del Geloxal® 10 en la suspensión, se añadieron 4,0 g de dietanolamina (80% en agua).

La suspensión se mantuvo en agitación al menos durante 1 hora a 70°C y transcurrido ese tiempo se procedió al enfriamiento de la mezcla por debajo de 30°C en un tiempo no superior a las 4 horas. Una vez alcanzada dicha temperatura se continuó la agitación durante al menos 12 horas, asegurando que la cristalización de las especies de hidroxisulfato de aluminio e hidroxisulfato silicato de aluminio ha tenido lugar.

60

60,0% SUFAL® 8.2

24,0% SUFAL® 21.0 P

65

6,0% Agua osmotizada

2,0% Silicato de aluminio y sodio

## ES 2 364 937 A1

4,0% Geloxal® 10

4,0% DEAH (80% en agua)

5

### Ejemplo 5

10 Sobre una disolución de 57,5 g de sulfato de aluminio (disolución al 8,2% de  $Al_2O_3$ ) tipo SUFAL® 8.2 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) se añadieron 27,0 g de sulfato de aluminio sólido (al 21,0% de  $Al_2O_3$ ) tipo SUFAL 21.0 P (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) y 6,0 g de agua, a temperatura de 30°C y con agitación continua.

15 Posteriormente, se añadieron 1,5 g de sílice precipitada y micronizada tipo Ebrosil® PD (Superficie específica BET 180  $g/m^2$ ; DBP 190  $g/100 g$  y  $d_{50}$  5  $\mu m$ ) y 4,0 g de hidroxicarbonato de aluminio tipo Geloxal® 10 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.).

20 Después de 15 minutos en agitación y tras la completa incorporación del Geloxal® 10 en la suspensión, se añadieron 4,0 g de dietanolamina (80% en agua). La suspensión se mantuvo en agitación al menos durante 12 horas manteniendo la temperatura siempre por debajo de 30°C y asegurando la correcta cristalización de la especie de hidroxisulfato de aluminio.

20

57,5% SUFAL® 8.2

27,0% SUFAL® 21.0 P

25

6,0% Agua osmotizada

1,5% Ebrosil® PD

30

4,0% Geloxal® 10

4,0% DEAH (80% en agua)

### Ejemplo 6

35

Sobre una disolución de 57,5 g de sulfato de aluminio (disolución al 8,2% de  $Al_2O_3$ ) tipo SUFAL® 8.2 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) se añadieron 27,0 g de sulfato de aluminio sólido (al 21,0% de  $Al_2O_3$ ) tipo SUFAL 21.0 P (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) y 4,0 g de agua, a temperatura de 30°C y con agitación continua.

40 Posteriormente, se añadieron lentamente y bajo agitación constante 3,5 g de sílice coloidal al 40% en agua (Superficie específica BET 200  $g/m^2$ ; y  $d_{50}$  20 nm) y 4,0 g de hidroxicarbonato de aluminio tipo Geloxal® 10 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.).

45 Después de 15 minutos en agitación y tras la completa incorporación del Geloxal® 10 en la suspensión, se añadieron 4,0 g de dietanolamina (80% en agua). La suspensión se mantuvo en agitación al menos 12 horas a una temperatura inferior a 30°C, asegurando que la cristalización de la especie de hidroxisulfato de aluminio e hidroxisulfato silicato de aluminio se ha producido en el rango adecuado de tamaño.

50

57,5% SUFAL® 8.2

27,0% SUFAL® 21.0 P

4,0% Agua osmotizada

55

3,5% Sílice coloidal

4,0% Geloxal® 10

60

4,0% DEAH (80% en agua)

### Ejemplo 7

65 Cualquiera de las disoluciones y/o suspensiones acuosas preparadas en los ejemplos 1 - 6 utilizando un sulfato de aluminio al 17% en  $Al_2O_3$  (tipo SUFAL® 17.0 P) en sustitución del sulfato de aluminio al 21% y del agua osmotizada.

## ES 2 364 937 A1

### Ejemplo 8

5 Cualquiera de las suspensiones acuosas preparadas en los ejemplos 1-7 se evaporará a sequedad en un atomizador para dar el correspondiente producto en polvo fácilmente soluble en agua a temperatura ambiente. La temperatura utilizada para su secado será de 300°C para el aire de entrada y de 140°C para el aire de salida.

10 La evaluación del comportamiento de estos productos como acelerantes de fraguado se llevó a cabo utilizando una pasta de cemento preparada mezclando cemento portland tipo I, 52.5 R y agua manteniendo siempre una relación agua/cemento de 0,32. La dosificación de acelerante utilizada para la evaluación de su comportamiento fue siempre del 8% y para determinar principio y final de fraguado se utilizó una aguja de Vicat manual.

15 El comportamiento de este producto se comparó con un acelerante libre de álcali comercial con una alta concentración en sulfato de aluminio.

TABLA 1

20 *Comportamiento en aplicación (pasta de cemento) de los diferentes acelerantes descritos en los ejemplos 1-6 de esta memoria. Inicio y final de fraguado sobre pasta de cemento tipo I 52.5 R y relación agua/cemento de 0,32*

| <b>Acelerante</b>         | <b>Dosificación sobre peso cemento (%)</b> | <b>Inicio de fraguado (mm:ss)</b> | <b>Final de Fraguado (mm:ss)</b> | <b>Contenido en sólidos (%)</b> |
|---------------------------|--|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| <b>Producto comercial</b> | <b>8</b>                                   | <b>01:32</b>                      | <b>03:53</b>                     | <b>43,8</b>                     |
| <b>Ejemplo 1</b>          | <b>8</b>                                   | <b>01:50</b>                      | <b>04:00</b>                     | <b>44,0</b>                     |
| <b>Ejemplo 2</b>          | <b>8</b>                                   | <b>01:51</b>                      | <b>04:10</b>                     | <b>43,9</b>                     |
| <b>Ejemplo 3</b>          | <b>8</b>                                   | <b>01:40</b>                      | <b>03:35</b>                     | <b>43,8</b>                     |
| <b>Ejemplo 4</b>          | <b>8</b>                                   | <b>01:36</b>                      | <b>03:29</b>                     | <b>42,9</b>                     |
| <b>Ejemplo 5</b>          | <b>8</b>                                   | <b>01:55</b>                      | <b>03:58</b>                     | <b>44,0</b>                     |
| <b>Ejemplo 6</b>          | <b>8</b>                                   | <b>01:56</b>                      | <b>04:08</b>                     | <b>44,0</b>                     |

45 En definitiva, el producto acelerante en estado líquido obtenido puede secarse en condiciones de temperatura controladas para obtener un sólido capaz de disolverse fácilmente en agua a temperatura ambiente para dar de nuevo suspensiones acuosas con una elevada concentración en  $Al_2O_3$  y pudiendo ser dichas suspensiones utilizadas como acelerantes líquidos de fraguado para el endurecimiento de mezclas de cemento (mortero y hormigón) asegurando un rápido desarrollo de resistencias a la compresión a edades tempranas.



# ES 2 364 937 A1

## REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un producto acelerante de fraguado, siendo del tipo de productos utilizados como acelerantes de fraguado libres de álcali, de forma que partiendo de una mezcla de:

- ♦ una disolución o suspensión altamente concentrada, entre el 8,2 % y el 21% en  $Al_2O_3$ , preparada a partir de sulfato de aluminio en disolución acuosa con una concentración entre el 1% y el 12% en  $Al_2O_3$  y/o sulfato de aluminio en forma sólida con una concentración entre el 14 y el 27% de  $Al_2O_3$  y a una temperatura entre 1 y 90°C, y;
- ♦ un gel en polvo de hidroxicarbonato de aluminio de estructura amorfa en un porcentaje entre el 0,1 y el 15%, y/o;
- ♦ una amina o alcanolamina, en particular una dietanolamina en un porcentaje entre el 0,1 y el 8%,

y estando sometida la mezcla a una continua agitación, el método se **caracteriza** porque comprende:

- ♦ una primera etapa en la que se añade un derivado silíceo sintético en un porcentaje entre el 0,1 y el 10% escogido entre el grupo de los silicatos de aluminio sintéticos, silicatos de aluminio y sodio sintéticos tanto con estructura cristalina como amorfa, sílices precipitadas con estructura amorfa y sílices coloidales en disolución acuosa;
- ♦ una segunda etapa de reacción en medio acuoso a una temperatura entre 1 y 90°C y, más preferentemente entre 20 y 75°C, durante un tiempo entre 15 y 120 minutos, y;
- ♦ una tercera etapa de maduración a una temperatura entre 2 y 30°C con una fuerte agitación durante un tiempo de 1 a 48 horas,

obteniéndose una disolución líquida acelerante de fraguado.

2. Método de preparación de un producto acelerante de fraguado, según reivindicación 1ª, **caracterizado** porque puede tratarse de cualquier silicato de aluminio y sodio natural o sintético fácilmente soluble en medio ligeramente ácido.

3. Método de preparación de un producto acelerante de fraguado, según reivindicación 1ª, **caracterizado** porque puede tratarse de cualquier sílice precipitada, gel de sílice o sol de sílice con BET entre 10 y 500 m<sup>2</sup>/g.

4. Método de preparación de un producto acelerante de fraguado, según reivindicación 1ª, **caracterizado** porque al someter la disolución líquida acelerante de fraguado, libre de álcali, a un proceso de evaporación a temperaturas de secado entre 120 y 600°C para el aire de entrada y de entre 90 y 200°C para el aire de salida, se obtiene un acelerante de fraguado en estado sólido, igualmente, libre de álcali.

5. Método de preparación de un producto acelerante de fraguado, según reivindicación 4ª, **caracterizado** porque al solubilizar el acelerante sólido de fraguado libre de álcali en agua, a cualquier temperatura, se obtiene un acelerante líquido.

6. Método de preparación de un producto acelerante de fraguado, según reivindicación 4ª, **caracterizado** porque al solubilizar el acelerante sólido de fraguado libre de álcali en agua, a cualquier temperatura, se obtiene suspensiones y/o disoluciones estables en el tiempo.

7. Producto, según el método de las reivindicaciones 1ª a 6ª, **caracterizado** porque la precipitación/cristalización del acelerante producido es de unas especies complejas de hidroxisulfato de aluminio y de hidroxisulfato silicato de aluminio de formulas respectivas  $[Al(OH)_a(SO_4)_b(H_2O)_c]$  y  $[Al(OH)_d(SO_4)_e(SiO_x)_f(H_2O)_g]$  y donde:

a = entre 0,2 y 2,5, preferiblemente 1,25

b = entre 0,25 y 1,40 preferiblemente 0,8 y donde  $a+2b=3$

c = mayor de 5 si el producto se encuentra en disolución,

d = entre 0,4 y 2,6, preferiblemente 0,4;

e = entre 0,1 y 1,4, preferiblemente 1,2;

f = entre 0,01 y 1,2, preferiblemente 0,05;

## ES 2 364 937 A1

g = mayor de 4 si el producto se encuentra en disolución.

x = más grande que 2 pero inferior o igual a 4 de tal modo que  $3=d+2e+2f(x-2)$ .

5

8. Producto, según reivindicación 7<sup>a</sup>, **caracterizado** porque el acelerante de fraguado libre de álcali se encuentra en estado sólido por secado del acelerante de fraguado en estado líquido.

10

9. Producto, según reivindicación 7<sup>a</sup>, **caracterizado** porque el acelerante en estado sólido de fraguado libre de álcali es precursor de acelerante en estado líquido de fraguado libre de álcali.

10. Uso, del producto obtenido según las reivindicaciones 7<sup>a</sup> a 9<sup>a</sup> como acelerante de fraguado de hormigón y mortero.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201130374

②② Fecha de presentación de la solicitud: 17.03.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C04B22/14** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados  | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| A         | US 6423133 B1 (TOUZET et al.) 23.07.2002, columna 1, líneas 50-67; columna 4, línea 25 – columna 5, línea 37.   | 1-10                       |
| A         | WO 2010063777 A1 (CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH) 10.06.2010, página 7, línea 15 – página 8, línea 28. | 1-10                       |
| A         | EP 0775097 B1 (MBT HOLDING AG) 23.12.1998, página 2, líneas 20-40; página 3, líneas 40-50.                      | 6-10                       |
| A         | ES 2102239 T3 (GIULINI CHEMIE GMBH) 15.05.1996, reivindicación 1.   | 7-10                       |
| A         | US 6692564 B2 (HOFMANN) 17.02.2004, ejemplos 1-3.   | 1-6                        |
| A         | US 6136867 A (FROUIN et al.) 24.10.2000, columna 1, línea 1 – columna 2, línea 60.                              | 7-9                        |
| A         | US 7699931 B2 (SOMMER et al.) 20.04.2010, ejemplo 1.  | 1-6                        |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
02.09.2011

Examinador  
A. Rua Aguete

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTUS, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 02.09.2011

**Declaración**

|   |                       |           |
|---|-----------------------|-----------|
| <b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>            | Reivindicaciones 1-10 | <b>SI</b> |
|   | Reivindicaciones      | <b>NO</b> |
| <b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b> | Reivindicaciones 1-10 | <b>SI</b> |
|   | Reivindicaciones      | <b>NO</b> |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación                        | Fecha Publicación |
|-----------|--|-------------------|
| D01       | US 6423133 B1 (TOUZET et al.)                              | 23.07.2002        |
| D02       | WO 2010063777 A1 (CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH) | 10.06.2010        |
| D03       | EP 0775097 B1 (MBT HOLDING AG)                             | 23.12.1998        |

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un método de preparación de un producto acelerante de fraguado mediante las etapas de mezcla de una disolución de sulfato de aluminio con sulfato de aluminio en forma sólida, un derivado sílice sintético (tipo sílice precipitada) y un gel de hidroxicarbonato de aluminio a una temperatura comprendida entre 1 y 90° C, agitación y mezcla con una amina a una temperatura comprendida entre 20 y 75° C y maduración a una temperatura comprendida entre 2 y 30° C. Se obtiene una especie compleja de hidroxisulfato de aluminio y de hidroxisulfato silicato de aluminio según la fórmula recogida en la reivindicación 7.

El documento D1 divulga un método para la preparación de un producto acelerante del fraguado mediante la mezcla de sulfato de aluminio (en forma de disolución o en forma sólida), sílice precipitada y/ o alúmina, un silicato de un metal alcalino a una temperatura comprendida entre 50 y 60°C. Se obtiene una especie compleja de hidroxisulfato silicato de aluminio que difiere de la definida en la solicitud en los subíndices a, b y c. (Ver reivindicaciones 1 y 12)

El documento D2 divulga un procedimiento para la obtención de un producto acelerante del fraguado mediante la mezcla de sulfato de aluminio, hidroxisulfato de aluminio, hidróxido de aluminio, una amina y ácido hexafluorosilícico a una temperatura comprendida entre 40 y 80° C y el producto obtenido formado por un hidroxisulfato de aluminio. (ver reivindicaciones 1 y 7).

El documento D3 divulga un producto acelerante del fraguado constituido por hidroxisulfato de aluminio, aminas, dispersión polimérica y ácido nítrico y su método de obtención mediante la dispersión de hidroxisulfato de aluminio en agua y la adición de al menos una amina. (ver reivindicación 6)

Ninguno de los documentos D1 o D3 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un método de preparación de un producto acelerante de fraguado mediante la mezcla de sulfato de aluminio en forma sólida y en líquida a la vez, hidroxicarbonato de aluminio y aminas y el producto obtenido por tal procedimiento que contiene la mezcla de las dos especies complejas de hidroxisulfato de aluminio y hidroxisulfato silicato de aluminio.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-10 de la solicitud es nueva y se considera que tiene actividad inventiva (Art. 6 y 8 LP).