

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 992**

51 Int. Cl.:
C04B 40/00 (2006.01)
C04B 103/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04764239 .2**
96 Fecha de presentación: **18.08.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1663909**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Acelerador líquido**

30 Prioridad:
19.09.2003 JP 2003328772

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.04.2012

73 Titular/es:
**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH
PATENTE, MARKEN, DR.-ALBERT-FRANK-
STRASSE 32
83308 TROSTBERG, DE**

72 Inventor/es:
**ANGELSKAR, Terje y
IWATA, Raita**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 378 992 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).

DESCRIPCIÓN

Acelerador líquido

La presente invención se relaciona con un acelerador líquido. Específicamente, la presente invención se relaciona con un acelerador líquido que sobresale en el efecto de aceleración y también sobresale en la estabilidad al almacenamiento a temperaturas más bajas y al efecto inhibidor de la reacción álcali-agregado.

Técnicas antecedentes

Convencionalmente, para evitar el colapso de superficies de terreno expuestas tales como la cara de la pendiente y una excavación para túnel, se han utilizado procesos de aspersión, los cuales asperjan un mortero o concreto acelerado sobre la superficie de aspersión, proceso en el cual se agrega un acelerador a la composición de cemento tal como mortero o concreto. En general, como acelerador, se han usado ampliamente sales de metales alcalinos (sodio y potasio) de aluminato, ácido silícico, ácido carbónico, etc. Puesto que estos compuestos tienen fuerte alcalinidad, tienen efectos adversos sobre el ambiente y el cuerpo humano en la operación de aspersión; por ejemplo, pueden atacar la piel y causar inflamación de los ojos o corrosión de la córnea afectando por lo tanto la agudeza visual.

Adicionalmente, los aceleradores alcalinos, que contienen metales alcalinos, tales como sodio o potasio, pueden plantear un riesgo de inducir la reacción álcali-agregado con los agregados en el concreto, y por lo tanto, no son preferibles desde el punto de vista de durabilidad del concreto.

Además, el concreto asperjado generalmente incluye una gran cantidad de cemento por unidad de área, y por lo tanto una gran cantidad de álcali (sodio y potasio) también es inducida desde el cemento. Adicionalmente, puesto que la relación de agregados finos también es grande, hay una alta probabilidad de causar reacción álcali-agregado. Así, cuando se utiliza un agregado reactivo para el concreto asperjado, hay un alto riesgo de producir fracturas en el concreto después del curado afectando por lo tanto la durabilidad. Como contramedida, se han hecho intentos para utilizar agregados que podrían no contribuir a la reacción álcali-agregado o utilizar un cemento de tipo bajo en álcali; sin embargo es difícil evitar completamente el problema.

Bajo estas circunstancias actuales, se han propuesto aceleradores líquidos ácidos compuestos de sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio y los fluoruros de aluminio.

Por ejemplo, se ha propuesto un acelerador de concreto consistente de fluoruro de aluminio, solución ácida o básica de aluminio que contiene solución acuosa de ácido fluorhídrico de aluminio, silicato de litio y aluminato de litio (véase, por ejemplo, documento de patente 1). Adicionalmente, se ha propuesto un acelerador que consiste de nitrato, sulfato, glicolato, lactato, etc. de aluminio, un compuesto que forma un agente y un inhibidor de la corrosión y que no contiene álcalis y cloruros (véase, por ejemplo, documento de patente 2).

Adicionalmente, se ha propuesto un acelerador que contiene sales de aluminio, las cuales contienen fluoruros acuosos, y sulfatos, y no contiene metales alcalinos y cloruros (véase por ejemplo, documento 3). Adicionalmente, se ha propuesto un acelerador líquido que contiene aluminio, azufre, sodio, y flúor (véase, por ejemplo, documento de patente 4). Se ha propuesto adicionalmente un acelerador que consiste de una sal de aluminio acuosa que contiene fluoruro la cual se obtiene a través de la reacción de los hidróxidos de aluminio u óxidos de aluminio y ácido fluorhídrico, y una sal de aluminio acuosa que contiene sulfato tal como sulfato de aluminio y sulfato de aluminio básico, y que no contiene metales alcalinos y cloruros (véase, por ejemplo documento de patente 5).

Sin embargo, las tecnologías antes descritas no proporcionan un acelerador líquido que tenga suficiente efecto acelerador. Los presentes inventores han concentrado su atención sobre los efectos de los metales alcalinos para mejorar el desarrollo inicial de resistencia del concreto, y han propuesto, en la solicitud de Patente Japonesa No. 2003-62114, un acelerador líquido que contiene sulfato de aluminio, alcanolamina, alquilen diamina, ácido fluorhídrico y de 1 a 8.5% en total de sales alcalinas o de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, sulfato de sodio, sulfato de potasio. Sin embargo, aunque este acelerador líquido sobresale en el efecto de aceleración en el desarrollo de la resistencia inicial, tiene un problema en la estabilidad de solución a bajas temperaturas.

[Documento de patente 1] Patente japonesa abierta No. 2001-130935.

[Documento de patente 2] Patente japonesa abierta No. 2001-180994, US 6,514,327

[Documento de patente 3] Patente japonesa abierta No. 2002-29801.

[Documento de patente 4] Patente japonesa abierta No. 2002-47048.

[Documento de patente 5] Patente japonesa abierta No. 2002-80250.

Divulgación de la invención

Problema para ser resuelto por la invención

5 De acuerdo con lo anterior, es el objetivo de la presente invención proveer un acelerador líquido que sobresalga en el efecto de aceleración, y que también sobresalga en la estabilidad al almacenamiento a bajas temperaturas y en efecto inhibitor de la reacción álcali-agregado.

Medios para resolver el problema

10 Los presentes inventores han estudiado intensamente como resolver los problemas anteriormente descritos encontrando eventualmente que todos estos problemas pueden resolverse utilizando sales específicas de litio, y finalmente han terminado la invención.

15 Así, la presente invención se relaciona con un acelerador líquido compuesto de una sal de aluminio acuosa que contiene fluoruro, la cual se obtiene a través de la reacción de sulfato de aluminio y ácido fluorhídrico, hidróxido de aluminio y una o más clases de sales de litio seleccionadas del grupo consistente de hidróxidos de litio, carbonatos de litio y sulfatos de litio, caracterizado porque la relación A/S del número de moles de Al_2O_3 (A) con respecto al número de moles de SO_3 (S) en el acelerador líquido es de 0.35 a 0.55.

La presente invención también se relaciona con el acelerador líquido antes descrito en el cual el contenido total de álcali es menos de 1%.

20 Adicionalmente, la presente invención se relaciona con el acelerador líquido anteriormente descrito caracterizado porque se usan para la cantidad total del acelerador líquido 15 a 35% en peso de sulfato de aluminio 1 a 5% en peso de ácido fluorhídrico, menos de 15% en peso de hidróxido de aluminio y de 3 a 25% en peso de una o más clases de sales de litio seleccionadas del grupo consistente del hidróxido de litio, carbonatos de litio y sulfatos de litio.

La presente invención se relaciona adicionalmente con el acelerador líquido anteriormente descrito donde la relación A/S del número de moles de Al_2O_3 (A) al número de moles de SO_3 (S) en el acelerador líquido va de 0.35 a 0.55.

25 La presente invención se relaciona adicionalmente con el acelerador líquido anteriormente descrito donde la fuente de SO_3 es una o más clases de compuestos sulfúricos seleccionados del grupo consistente de ácidos sulfúricos, sulfatos de aluminio, sulfatos de litio, sulfatos de sodio y sulfatos de potasio.

La presente invención se relaciona adicionalmente con el acelerador líquido antes descrito donde están contenidos uno o más miembros seleccionados del grupo consistente de ácidos orgánicos monocarboxílicos y dicarboxílicos C_1 a C_{10} y las sales metálicas de los mismos.

30 La presente invención se relaciona adicionalmente con el acelerador líquido antes descrito donde están contenidos uno o más miembros seleccionados del grupo consistente de alcanolamina, alquilen diamina y triamina.

La presente invención se relaciona adicionalmente con el uso del acelerador líquido antes descrito para mortero o concreto asperjados aplicados a un proceso de aspersión en seco o húmedo.

35 La presente invención se relaciona adicionalmente con un proceso de aspersión en seco o húmedo donde el acelerador líquido anteriormente descrito se agrega a una composición de cemento tal como un mortero o concreto en una tubería de transporte, una boquilla de rociado o una boquilla de aspersión bien sea directamente a la mezcla por medio de un dispositivo de alimentación del acelerador, o al contenido de agua.

40 La presente invención se relaciona adicionalmente con un proceso de aspersión en seco o húmedo caracterizado porque el acelerador líquido anteriormente descrito se agrega al mortero o concreto base en cual se agrega a un agente reductor de agua de alto rango AE y/o a un retardador de una base de ácido policarbónico y que se aplica al proceso de aspersión.

Ventajas de la invención

45 El acelerador líquido de la presente invención permite reducir el álcali total del acelerador utilizando sales de litio específicas y elimina la precipitación cristalina a bajas temperaturas proveyendo por lo tanto una excelente estabilidad en el almacenamiento a bajas temperaturas.

Permitiendo la reducción del álcali total como se describe anteriormente, la invención reduce el efecto del ambiente sobre el cuerpo humano durante la operación de aspersión y similares, y proporciona el efecto inhibitor sobre la reacción álcali-agregado.

5 Puesto que el acelerador de la presente invención utiliza una sal de aluminio acuosa que contiene fluoruro o que contiene ácido fluorhídrico, el acelerador proporciona una buena capacidad de manejo de aspersión sin elevar el efecto acelerador inicial demasiado alto, haciendo posible evitar la exfoliación del concreto durante la aspersión del concreto y permite un depósito grueso de concreto.

10 Adicionalmente, puesto que la sal de aluminio acuosa que contiene fluoruro anteriormente descrita se obtiene agregando ácido fluorhídrico a sulfato de aluminio, la manufactura del acelerador presenta bajo riesgo y es más segura que las convencionales.

El mejor modo para llevar a cabo la invención

De aquí en adelante, se describirá la presente invención en más detalle.

15 La presente invención es un acelerador líquido compuesto de una sal de aluminio acuosa que contiene fluoruro, la cual se obtiene a través de la reacción de sulfato de aluminio y ácido fluorhídrico, hidróxido de aluminio y una o más sales de litio seleccionadas del grupo consistente de hidróxidos de litio, carbonatos de litio y sulfatos de litio, siendo el total de álcali menor de 1%, y preferiblemente no más de 0.5%. El término "álcali total (%)" en la presente invención se expresa mediante la ecuación $\text{Na}_2\text{O eq} = \text{óxido de sodio (Na}_2\text{O)} + 0.658 \text{ óxido de potasio (K}_2\text{O)}$. Cuando el álcali total en el acelerador líquido excede el 1%, la estabilidad a bajas temperaturas se degrada dando como resultado la precipitación de cristales, lo cual no es preferible, y también la reacción álcali-agregado será afectada negativamente.

20 El sulfato de aluminio que se utiliza en la presente invención puede ser sulfato de aluminio que se utiliza en general como agente acelerador, y puede estar bien sea completa o parcialmente hidratado. Un grado típico es sulfato de aluminio al 17% ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14.3 \text{ H}_2\text{O}$) (el nombre proviene del contenido de óxidos de aluminio) y, cuando se utiliza un grado diferente, puede calcularse una cantidad apropiada con base en este grado. También, está preferiblemente compuesto de tal forma que el contenido de sulfato de aluminio es, como la cantidad de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, de 15 a 35% en peso del acelerador líquido total.

El ácido fluorhídrico que se utiliza en la presente invención se utiliza generalmente como solución acuosa de HF de aproximadamente 40 a 55% en peso. La proporción de ácido fluorhídrico (como HF) sometido a la reacción con sulfato de aluminio es preferiblemente de 1 a 5% en peso del acelerador líquido total.

30 La presente invención utiliza una sal de aluminio acuosa con contenido de fluoruro lo cual se obtiene por reacción entre sulfato de aluminio y el ácido fluorhídrico. Es preferible que el sulfato de aluminio de 15 a 35% en peso se haga reaccionar con ácido fluorhídrico de 1 a 5% en peso, lo cual proporciona una buena estabilidad en solución a temperaturas bajas durante un plazo prolongado. Puesto que la sal de aluminio acuosa que contiene fluoruro descrita anteriormente se obtiene agregando ácido fluorhídrico al sulfato de aluminio a diferencia de la forma convencional en la cual los compuestos de aluminio se agregan a la solución fluorhídrica, su manufactura plantea menos riesgo y es más segura.

35 El hidróxido de aluminio que se usa en la presente invención puede ser óxido de aluminio amorfo el cual se utiliza comúnmente como agente acelerador, y que está contenido en aproximadamente hasta 15% en peso del acelerador líquido. También es posible utilizar hidróxidos de aluminio cristalinos baratos; sin embargo, tienen una baja solubilidad llevando por lo tanto a una caída en la estabilidad de la solución a temperaturas bajas, y por lo tanto no pueden proveer el mismo nivel de rendimiento que el tipo amorfo.

La sal de litio que se utiliza en la presente invención puede ser cualquiera entre hidróxido de litio, carbonato de litio y sulfato de litio, o pueden ser combinaciones de uno o más de ellos. La proporción preferible de la sal de litio es 3 a 25% en peso del acelerador líquido total.

45 El contenido del ión líquido en el acelerador líquido es preferiblemente tal que la relación molar Li/Na no es menor de 0.6 para el equivalente de Na_2O introducido desde el mortero o concreto para inhibir la reacción álcali-agregado. Además, en el uso práctico del acelerador líquido, el contenido del ión litio en el acelerador está preferiblemente en el rango de 0.01 a 1.0% en peso del cemento en el mortero o concreto.

50 El acelerador líquido de la presente invención tiene una relación A/S del número de moles de Al_2O_3 (A) con respecto al número de moles de SO_3 (S) en el acelerador líquido siendo 0.35 a 0.55. El rango es preferiblemente de 0.35 a 0.55 y cuando A/S está dentro de este rango, el acelerador líquido ejerce un excelente desarrollo de la resistencia inicial. Además, el acelerador líquido de la presente invención puede utilizar compuestos sulfúricos tales como ácido

sulfúrico, sulfato de aluminio, sulfato de litio, sulfato de sodio y sulfato de potasio como fuente de SO₃ para controlar a A/S. En el caso del sulfato de sodio y el sulfato de potasio, pueden utilizarse una cantidad tal que el total de álcali es menor de 1%. La proporción preferible de los compuestos sulfúricos es de 5 a 35% en peso del acelerador líquido total.

- 5 El acelerador líquido de la presente invención puede contener ácidos orgánicos mono y dicarboxílicos C₁ a C₁₀ y una o más sales metálicas de los mismos para los propósitos de mejora de la resistencia inicial del concreto. Los ácidos orgánicos mono y dicarboxílicos C₁ a C₁₀ y las sales metálicas de los mismos pueden ser preferiblemente ácido fórmico, ácido oxálico y ácido glicólico así como las sales metálicas de los mismos, y también pueden utilizarse otros ácidos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido succínico, ácido cítrico y ácido tartárico. Además, las proporciones de estos componentes son preferiblemente 1 a 10% en peso, y más preferiblemente de 4 a 8% en peso del acelerador líquido total.

- 15 Adicionalmente, para mejorar la estabilidad de la solución, el acelerador líquido de la presente invención puede ser combinaciones de uno o más miembros de alcanolamina, alquilendiamina y alquiltriamina. Los componentes de estos son preferiblemente etilentríamina, dietanolamina o trietanolamina, y más preferiblemente dietanolamina. Estos componentes están en la proporción de preferiblemente 0.1 a 10% en peso, y más preferiblemente de 0.1 a 8% en peso del acelerador líquido total.

El acelerador líquido de la presente invención puede prepararse de una manera simple mezclando los componentes antes explicados en cualquier orden y agitando la mezcla, teniendo la mezcla final un pH de 2 a 8 y un contenido de agua de 40 a 70% en peso.

- 20 El uso adecuado del acelerador líquido de la presente invención es agregar el acelerador líquido de la presente invención a una composición de cemento tal como mortero o concreto aplicada en un proceso de aspersión convencional seco o húmedo. Al usarlo, el acelerador líquido de la presente invención puede agregarse en la cantidad de 5 a 12% en masa en peso con respecto al peso del segmento en la composición de cemento, aunque esto variará dependiendo de las aplicaciones.

- 25 La presente invención es un proceso de aspersión seca o húmeda donde el acelerador líquido antes descrito se agrega a una composición de cemento tal como un mortero o concreto en una tubería de transferencia, boquilla de humectación o una boquilla de aspersión bien sea directamente a la mezcla por medio de un dispositivo de alimentación del acelerador o al contenido de agua.

- 30 Además, la presente invención es un proceso de aspersión donde el acelerador líquido se agrega mediante un método mostrado en [0027] a una base de mortero o concreto a la cual se agrega un agente reductor de agua AE de alto rango y/o una base retardadora de ácido policarboxílico y que se aplica en el proceso de aspersión.

- 35 El agente reductor de agua AE de alto rango de la base de ácido policarboxílico de la presente invención puede ser cualquiera disponible comercialmente para uso de propósito general. Los agentes reductores de agua AE de alto rango comercialmente disponibles de bases de ácido policarboxílico incluyen: agente reductor de agua en cemento de base de ácido policarboxílico que tiene un grupo polialquilenoxido tal como JPA58-38380 (copolímero de polietilén glicol metacrilato y ácido metacrílico), JP, A, 62-70250 (copolímero de polietilén glicol metacrilato, ácido metacrílico y un aducto de un compuesto de amida que tiene polialquilén óxido de ácido carboxílico insaturado); y los que contienen JP, A, 05-213644 (copolímero de polietilén glicol metacrilato y ácido metacrílico), JP, A, 05-238795 (copolímero seleccionado de monómeros de base de polialquilén glicol diéster que tiene enlaces insaturados,
- 40 monómeros en base de ácido acrílico y monómeros de polietilén glicol monoéster con enlaces insaturados), JP, A, 09-286645 (copolímero de polietilén glicol metacrilato de los cuales el grupo polioxitileno puede tener diferentes longitudes de cadena de 1 a 10 y de 100 a 11 y ácido metacrílico), Patente Japonesa No. 25412118 (copolímero de derivado de polioxialquileno y anhídrido maléico) JP, A, 07-215746 (copolímero de derivado de polioxialquileno y anhídrido maléico) JP, A, 05-310458 (copolímero de alqueniil éter y anhídrido maléico), JP, A, 04-74748 (copolímero de olefinas de número de carbonos 2 a 8 y anhídrido dicarboxílico insaturado con base de etileno), JP, A, 62-83344 (complejo metálico con ácido poliacrílico o copolímero de olefinas de número de carbonos 2 a 8 y ácido dicarboxílico insaturado con base de etileno, etc.), JP, A, 2001-180998 (mezcla de concreto que contiene mezcla de copolímero que se obtiene copolimerizando un monómero específico (A) tal como derivados carboxílicos insaturados con base de etileno que tiene un grupo polioxialquileno, y otros monómeros específicos (B) tales como ácido (meta)acrílico, y en los cuales la relación molar (A)/(B) se cambia al menos una vez durante la reacción), JP, B, 06-99169 (compuesto de polietilénimina que consiste de un grupo poliácidos sustituido por un grupo alquilo y/o un grupo ácido sustituido con grupo acilo) polietilén imina y poli(grupo ácido sustituido con un grupo alquilo y grupo alquilo carbamioilopolietilénimina) JP, A, 08-283350 (oxialquilén glicol-alqueniil éter y derivados de ácido dicarboxílico insaturado y compuestos de polialquilén glicol con base de vinilo, compuestos de polisiloxano o compuestos éster),
- 55 JP, A, 2000-351820 (copolímero basado en derivados monocarboxílicos o derivados dicarboxílicos insaturados y grupo oxialquilén glicol-alqueniil éter).

El retardante de la presente invención puede ser ejemplificado por derivados de ácido fosfónico seleccionados del

5 grupo consistente de aminotri(ácido metilénfosfónico), aminotri(ácido metilénfosfónico) 5 sal de sodio, ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico, ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico 4 sal de sodio, ácido etiléndiaminatetra (metilénfosfónico), ácido etiléndiaminatetra(metilénfosfónico) sal de calcio/sodio, ácido hexametiléndiaminatetra (metilénfosfónico), ácido hexametilén-diaminatetra(metilénfosfónico) sal de potasio, ácido dietilentriaminapenta (metilénfosfónico), y ácido dietilentriaminapenta(inetilénfosfónico) sal de sodio; y ácido hidroxycarbónico y las sales seleccionadas del mismo de ácido salicílico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido glucónico, ácido tartárico, ácido mucónico, y ácido glucoheptanoico. Un retardante preferible puede ser ejemplificado por aquellos que contienen derivados de ácido fosfónico y ácido cítrico y/o glucónico y las sales de los mismos.

Ejemplos

10 En lo sucesivo la presente invención se explicará en detalle con referencia a los ejemplos experimentales 1 a 4. Los materiales, y la composición y métodos de medición del mortero utilizado para los experimentos se muestran a continuación.

1. Materiales usados y composición de mortero.

#Cemento: Cemento portland Ordinario manufacturado por TAIHEIYO CEMENT Co., álcali total: 0.58%

15 #Agregado fino: Arena de pozo Ol River System Agregado reactivo

#De agente reductor de agua AE de alto rango: Nt-1000 (Manufacturado por NMB Co., Ltd.)

#Retardador: DELVOCRETE (Manufacturado por NMB Co., Ltd.)

#Convencional muestra 1: Véase tabla 2, 10 % por peso de la masa de cemento

#Convencional muestra 2: Aluminato de potasio, 10% en peso de la masa de cemento.

20 #Invención muestras 1 a 9: 10 % en peso de la masa de cemento.

#Composición de mortero: relación agua/cemento (W/C) = 40 %, relación arena/cemento (S/C) = 2.1

#Método de medición

Tiempo de arranque: Tiempo necesario para que el valor de resistencia a la penetración Proctor alcance 3.5 N/mm²

25 Resistencia a la compresión: De acuerdo con JIS R 5201

Velocidad de cambio de la longitud: De acuerdo con JIS A 1804

Ejemplo experimental 1

30 Resultados de la prueba del mortero se muestran en la Tabla 1 y la Figura 1 para los casos en los cuales la relación A/S del acelerador líquido varía de 0.35 a 0.55. Como se ve en la Tabla 1 y en la Figura 1, cuando el A/S del acelerador líquido está dentro del rango de 0.35 a 0.55 se desarrolló una resistencia inicial suficiente en los tiempos de 3 y 24 horas.

Tabla 1

Tipo de acelerador	A/S	Al ₂ O ₃	SO ₄₋₂	Resistencia a la compresión (N/mm ²)	
				3 horas	24 horas
Muestra de la invención 1	0.35	8.50	22.9	1.05	15.4
Muestra de la invención 2	0.44	9.03	19.5	1.43	15.8
Muestra de la invención 3	0.48	9.25	18.3	1.55	13.8
Muestra de la invención 4	0.50	9.4	17.8	1.65	13.5
Muestra de la invención 5	0.54	9.6	16.8	1.71	13.a
Muestra de la invención 6	*0.69	10.3	14.1	1.35	8.94
Muestra de la invención 7	*0.93	11.8	12.0	1.18	6.25
Muestra de la invención 8	*1.27	12.8	9.58	0.93	5.78

* La muestra de invención 6 a la muestra de invención 8 no están de acuerdo con la invención.

Ejemplo experimental 2

5 La estabilidad de la solución a bajas temperaturas se comparó utilizando la muestra convencional 1 la muestra de la invención 9 mostradas en la Tabla 2. La Tabla 3 muestra resultados de las pruebas en las cuales los aceleradores líquidos se almacenaron a temperaturas de -5, 5, 10, 20, 30, 40°C durante 3 meses. La muestra de invención 9 mostró una buena estabilidad a la solución sin precipitación de cristales aún a bajas temperaturas durante un período prolongado.

Tabla 2

Componente	Muestras de componente 1 (% en peso)	Muestra de invención 9 (%en peso)
Al ₂ (SO ₄) ₃	18	25
Al(OH) ₃	5	2
HF	2	2
(COOH) ₂	5	5
DEA	2	2
Na ₂ SO ₄	10	-
Li ₂ CO ₃	-	5

Tabla 3

Tipo de acelerador	Temperatura ambiente					
	-5°C	5°C	10°C	20°C	30°C	40°C
Muestra convencional 1	x	x	o	o	o	o
Muestra de invención	o	o	o	o	o	o
Método de evaluación: "circulo" indica "bueno", "X" indica "precipitación de cristal"						

10

Ejemplo experimental 3

15 Utilizando la muestra convencional 1 y la muestra de invención 9 mostradas en la Tabla 2, se compararon el tiempo de inicio y el desarrollo de la resistencia a la compresión mediante la prueba de mortero. Como se puede ver a partir de los resultados de la prueba de mortero mostrados en la Tabla 4, la muestra de invención 9 mostró un tiempo de inicio más temprano que la muestra convencional 1 y también mostró unas características de desarrollo de resistencia inicial buenas. Adicionalmente, cuando la muestra de invención 9 y el retardante se utilizaron juntos, el tiempo de inicio fue más temprano y también el desarrollo de resistencia inicial fue bueno.

Tabla 4

Tipo de acelerador	Tiempo de inicio (minuto-segundo)	Resistencia a la compresión (N/mm ²)			
		6 horas	24 horas	7 días	28 días
Muestra convencional 1	9-00	4.68	18.6	52.5	83.1
Muestra de invención 9	4-00	4.62	18.5	52.4	64.1
Muestra de invención 9 + retardante	3-00	4.88	19.2	53.3	83.8

20

Ejemplo experimental 4

25 Utilizando la muestra convencional 2 mostrada en la Tabla 2, se lleva a cabo una prueba de acuerdo con JISA1804 Método de Prueba del Manejo del Proceso de Producción de Concreto: "prueba de reactividad álcali-sílica de agregado (determinación rápida)". La solución se ajustó utilizando solución acuosa de NaOH de tal forma que la cantidad de equivalente de Na₂O total contenido en el mortero era 0.8%, 1.0%. Como se muestra en la Tabla 5, la muestra de la invención 9 mostró un efecto inhibitorio sobre la reacción álcali-agregado.

Tabla 5

Tipo de acelerador	Velocidad de cambio de longitud	
	Na ₂ O equivalente de cemento = 0.8%	Na ₂ O equivalente de cemento = 1.0%
Muestra convencional 2	0.25	0.36
Muestra de invención 9	0.03	0.05

Ejemplo experimental 5

5 Utilizando la composición de concreto mostrada en la Tabla 6, y los aceleradores mostrados en la Tabla 7, se llevó a cabo una prueba de capacidad de depósito grueso del concreto asperjado. La aspersión de concreto se llevó a cabo sobre el extremo superior de un túnel hasta que se presentó exfoliación y se midió el espesor promedio del concreto asperjado. Como se muestra en la Tabla 7, al agregar HF se observó un efecto de incremento en el espesor del depósito de concreto asperjado.

Tabla 6

W/C	s/a	Cantidad de unidades (kg/m ³)			
		W	C	S	G
42.2	60	190	450	991	678

Tabla 7

Tipo de acelerador	Peso de HF (%)	Extremo superior (capacidad de depósito grueso)
		Espesor asperjado promedio (cm)
Acelerador 1	0	23
Acelerador 2	2	35
Acelerador 3	4	37

10 Aplicabilidad industrial

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un acelerador líquido que sobresale en el efecto acelerador y que también sobresale en la estabilidad al almacenamiento a bajas temperaturas y el efecto inhibidor de la reacción álcali-agregado.

15 Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] La Figura 1 muestra los resultados de resistencia inicial para los casos en los cuales se varía la relación A/S.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un acelerador líquido compuesto de una sal de aluminio acuosa que contiene fluoruro, la cual se obtiene a través de la reacción de sulfato de aluminio y ácido fluorhídrico, y el óxido de aluminio, y una o más clases de sales de litio seleccionada del grupo consistente de hidróxidos de litio, carbonatos de litio y sulfatos de litio, caracterizado porque la relación A/S del número de moles de Al_2O_3 (A) al número de moles de SO_3 (S) en el acelerador líquido de 0.35 a 0.55.
2. El acelerador líquido de acuerdo con la reivindicación 1, donde el álcali total es menor de 1%.
- 10 3. El acelerado líquido de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 caracterizado porque se usan de 15 a 35% en peso de sulfato de aluminio, 1 a 5% de peso de ácido fluorhídrico, menos de 15% en peso de hidróxido de aluminio y 3 a 25% en peso de una o más de las sales de litio seleccionadas del grupo consistente de hidróxidos de litio, carbonatos de litio y sulfatos de litio para la cantidad total del acelerador líquido.
- 15 4. El acelerador líquido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, donde la fuente de SO_3 es una o más clases de compuestos sulfúricos seleccionados del grupo consistente de ácidos sulfúricos, sulfatos de aluminio, sulfatos de litio, sulfatos de sodio y sulfatos de potasio.
5. El acelerador líquido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde están contenidos uno o más miembros seleccionados del grupo consistente de ácidos orgánicos monocarboxílicos y dicarboxílicos C_1 a C_{10} y las sales metálicas de los mismos.
- 20 6. El acelerador líquido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde están contenidos uno o más miembros seleccionados del grupo consistente de alcanolamina, alquiléndiamina y triamina.
7. El uso de acelerador líquido de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 para mortero o concreto asperjados aplicados es un proceso de aspersion seca o húmeda.
- 25 8. Un proceso de aspersion seca o húmeda donde el acelerador líquido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 se agrega a una composición de cemento tal como mortero o concreto en una tubería de transporte, en una boquilla de humectación o en una boquilla de aspersion bien sea directamente a la mezcla por medio de un dispositivo de alimentación del acelerador, o al contenido de agua.
- 30 9. Un proceso de aspersion seca o húmeda caracterizado porque el acelerador líquido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 se agrega a una base de mortero o concreto a la cual se agrega un agente reductor de agua AE de alto rango y/o un retardador de la base de ácido policarbónico y que se aplica al proceso de aspersion.

[Tipo de documento] Dibujo
[Figura 1]

