



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 402 670

51 Int. Cl.:

C04B 40/00 (2006.01) C04B 28/02 (2006.01) C04B 22/06 (2006.01) C04B 24/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 20.12.2007 E 07150265 (2)
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 27.02.2013 EP 2075240

(54) Título: Acelerador para la reactivación de sistemas cementosos retardados

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **07.05.2013**

(73) Titular/es:

SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%) ZUGERSTRASSE 50 6340 BAAR, CH

(72) Inventor/es:

KURZ, CHRISTOPHE y WOMBACHER, FRANZ

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

DESCRIPCIÓN

Acelerador para la reactivación de sistemas cementosos retardados.

Campo técnico

5

10

15

20

25

45

50

55

La invención se refiere al campo de la reactivación de sistemas cementosos retardados. De manera especial, la presente invención se refiere a un acelerador del fraguado y endurecimiento de composiciones cementosas, que comprende al menos un óxido de aluminio y al menos un componente retardador, en donde el al menos un componente retardador es un ácido orgánico, una sal del mismo, un derivado de azúcar, un derivado de ácido fosfórico, un derivado de ácido fosfórico, un derivado de ácido fosfórico y/o un ácido hidroxi- o policarboxílico. Adicionalmente, la invención se refiere a una composición cementosa retardada procesable que comprende cemento, agua, al menos un retardador y al menos un acelerador según la invención, al uso del acelerador según la invención para la reactivación de una composición cementosa retardada, así como al procedimiento para acelerar la solidificación y el endurecimiento de composiciones cementosas retardadas.

Estado de la técnica

El control de la hidratación de sistemas de fraguado hidráulico es una de las tareas más complejas en la química de la construcción. Una posibilidad para controlar el tiempo de fraguado de adhesivos hidráulicos, en particular del cemento, consiste en el retraso controlado de las masas cementosas, seguido de la subsiguiente activación de la hidratación del cemento. El control de la hidratación es de utilidad en una serie de diferentes situaciones, por ejemplo en la recuperación de hormigón no consumido, en situaciones en las que, por motivos de precio y/o de conveniencia, el hormigón se prepara en un lugar remoto y posteriormente se transporta al sitio de trabajo en estado de fraguado retardado, o en aplicaciones de hormigón proyectado, en las que se requieren tiempos de trabajo prolongados seguidos de tiempos de fraguado rápidos.

Por una parte, se necesita un retraso suficiente del fraguado para garantizar el transporte desde la planta de producción hasta el sitio de procesamiento y, por otra parte, se requiere un endurecimiento lo más rápido posible tras la llegada al lugar de procesamiento. Dado que, sin embargo, los periodos de procesamiento en el sitio de la construcción varían, no es posible establecer un retraso exacto sobre el momento preciso de la aplicación. Debido a la mayor dosificación de retardador que se necesita, el endurecimiento se retrasa.

El control de la hidratación se puede llevar a cabo, por ejemplo, utilizando dos aditivos diferentes, un retardador para retrasar el fraguado, y un acelerador o activador para activar el fraguado del sistema cementoso en un momento deseado.

30 Se conocen numerosas sustancias que aceleran el fraguado y endurecimiento del hormigón. Son habituales, por ejemplo, sustancias reactivas fuertemente alcalinas tales como hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, silicatos alcalinos, aluminatos alcalinos y cloruros alcalino-térreos. Sin embargo, con las sustancias reactivas fuertemente alcalinas el material procesado puede experimentar alteraciones tales como abrasiones, que reducen la resistencia final y la durabilidad del hormigón.

Por el documento US 5629048 se conocen aceleradores del fraguado para preparaciones cementosas, que comprenden sales hidrosolubles, en especial sales de metales alcalinos de los ácidos cítrico, málico o citramálico. El documento EP 0402319 B1 describe una preparación cementosa que comprende un retardador del endurecimiento, un acelerador del endurecimiento, un dispersante del cemento y un dispersante del cemento de liberación lenta, en donde el acelerador del endurecimiento se selecciona entre los carbonatos de metales alcalinos y alcalino-térreos, aluminatos de metales alcalinos y alcalino-térreos, alumbre calcinada y aluminato de calcio.

Por el documento US 5427617 A1 se conoce un procedimiento para el reprocesamiento de mezclas de hormigón no utilizadas, en el que antes del endurecimiento del hormigón se agrega un retardador y, al final del periodo de retraso deseado, se agrega un acelerador para conseguir que la mezcla de hormigón esté nuevamente en estado endurecible. El acelerador se compone de un compuesto del grupo de las sales de calcio, tiocianatos, trietanolamina y glicol-urilo.

El documento US 5634972 describe un método para controlar la hidratación de mezclas de agua-cemento, formado por la adición de una parte de retardador compuesto por una sal neutra de un ácido monohidroxi-carboxílico di- o multifuncional al inicio de la mezcla, y una parte activadora adicional, compuesta por la sal neutra de un ácido monohidroxi-carboxílico di- o multifuncional, en caso de que se desee la activación. El ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido málico y ácido 2-metil-málico.

Los sistemas actualmente conocidos, en los que la hidratación de un hormigón retardado se acelera por la adición de un acelerador del fraguado, se refieren al hormigón proyectado. Los métodos conocidos para el control de la hidratación tienen el inconveniente de que las mezclas cementosas fraguan muy rápidamente después de la adición del acelerador. Con frecuencia, se trata de una característica deseada especialmente en la aplicación como hormigón proyectado. Sin embargo, estos sistemas conocidos no son apropiados cuando la mezcla cementosa se debe seguir procesando tras la activación. Con los sistemas conocidos para la aplicación de hormigón proyectado no

es posible realizar un procesamiento adicional tras la activación. Inconvenientes adicionales de los aceleradores del fraguado y endurecimiento conocidos son, además, una resistencia inicial relativamente baja durante las primeras horas y días, y una estabilidad insuficiente de la solución.

Existe igualmente la necesidad de poner a punto un acelerador del fraguado y endurecimiento con el que se pueda activar en cualquier momento una composición de mortero u hormigón de endurecimiento rápido, en donde la composición de mortero u hormigón pueda seguir siendo procesada, y la composición de mortero u hormigón exhiba una elevada resistencia inicial y haga posible de este modo un desencofrado temprano.

Compendio de la invención

5

10

25

35

40

45

50

55

La invención tiene como misión poner a punto un acelerador del fraguado y del endurecimiento que, por una parte, acelere el fraguado, pero, por otra parte, que permita, tras la adición a una mezcla de cemento u hormigón, el procesamiento adicional de la mezcla de cemento u hormigón durante un periodo de tiempo determinado. Además, es deseable obtener con el acelerador una resistencia inicial lo más alta posible.

De acuerdo con la invención, esto se consigue por medio de las características de las reivindicaciones independientes.

Entre otras, las ventajas de la invención se centran en que la composición cementosa **Z** sigue siendo procesable tras la activación de la mezcla de cemento u hormigón con el acelerador **B** de la invención. Esto permite fabricar un hormigón bombeado prolongadamente retardado que se puede dejar en el lugar durante un periodo de tiempo máximo predefinido. Si se desea, el hormigón o una parte del hormigón se puede activar y ser usado a continuación. La activación da lugar a una fuerte aceleración el fraguado que, al contrario que en el hormigón no activado, conduce a una importante resistencia inicial y permite, por ejemplo, también un desencofrado temprano. Después de la activación del hormigón, sin embargo, se conserva intacta la procesabilidad durante un tiempo deseado.

La invención comprende, además, el uso del acelerador **B** según la invención para la reactivación de una composición cementosa retardada **Z1**, que comprende agua, cemento y al menos un retardador **V1**, en donde el retardador **V1** es un derivado de azúcar, un derivado de ácido fosfórico, un derivado de ácido fosfónico y/o un ácido hidroxi- o policarboxílico. Adicionalmente, la invención comprende una composición cementosa retardada y procesable **Z** que comprende (a) cemento, (b) agua, (c) al menos un retardador **V1** y (d) al menos un acelerador **B** según la invención, un procedimiento para su fabricación, así como un procedimiento para acelerar el fraguado y endurecimiento de composiciones cementosas retardadas. A partir de la descripción y de las reivindicaciones subordinadas se deducirán configuraciones ventajosas adicionales.

30 Formas de llevar a cabo la invención

El acelerador **B** del fraguado y endurecimiento de composiciones cementosas según la invención comprende al menos un óxido de aluminio **X** y al menos un componente retardador **K**, en donde el acelerador **B** comprende 40 hasta 99,9% en peso del óxido de aluminio **X** y 0,1 hasta 80% en peso del al menos un componente retardador **K**, referidos en todos los casos al peso total del acelerador **B**, y en donde el al menos un componente retardador **K** es un ácido orgánico **S**, una sal del mismo, un derivado de azúcar, un derivado de ácido fosfórico, un derivado de ácido fosfónico y/o un ácido hidroxi- o policarboxílico, y en donde el óxido de aluminio **X** es óxido de aluminio flameado ("flashed alumina"), óxido de aluminio calcinado u óxido de aluminio alfa.

El óxido de aluminio **X** (Al₂O₃) es óxido de aluminio calcinado, óxido de aluminio flameado ("flashed alumina") u óxido de aluminio alfa. Se prefiere de manera especial un óxido de aluminio calcinado y rehidratable. Un óxido de aluminio adecuado se puede adquirir, por ejemplo, en Almatis GmbH, Alemania, por ejemplo Alphabond 300.

Como ácido orgánico **S** se utiliza preferiblemente un ácido carboxílico y, de forma especialmente preferida, un ácido monocarboxílico. Especialmente preferidos son el ácido fórmico o el ácido acético. Sin embargo, se pueden usar también otros ácidos orgánicos de acción similar. Es igualmente adecuado el ácido oxálico. Como sales de los ácidos orgánicos son especialmente apropiadas las sales de metales alcalinos o alcalino-térreos. Se prefieren de manera especial las sales de sodio o calcio, en particular formiato sódico, acetato sódico, formiato de calcio o acetato de calcio y, de forma especialmente preferida, formiato de calcio o acetato de calcio.

El componente retardador comprende o está compuesto preferiblemente por derivados de azúcar, derivados de ácido fosfórico, derivados de ácido fosfónico y/o ácidos hidroxi- o policarboxílicos. Se prefieren los derivados de ácido fosfónico, preferiblemente aquellos con grupos hidroxi o amino, capaces de unirse a iones de calcio como quelatos. Otros componentes retardadores adecuados son los ácidos hidroxicarboxílicos y sus sales tales como los ácidos cítrico, glucónico, tartárico, fumárico, itacónico, malónico y glucoheptanoico; ácidos policarboxílicos y sus sales tales como ácidos polimaleico, polifumárico, poliacrílico y polimetacrílico, preferiblemente de bajo peso molecular; hidratos de carbono tales como azúcar y jarabe de maíz; así como lignosulfonatos tales como lignosulfonato de calcio. Entre éstos, se prefieren los ácidos hidroxicarboxílicos. Igualmente adecuadas son las mezclas de al menos un derivado de ácido fosfónico y al menos un componente retardador formado por derivados de azúcar, derivados de ácido fosfórico y/o ácidos hidroxi- o policarboxílicos.

Como agente plastificante **P** se toman en consideración, por ejemplo, el lignosulfonato, condensados sulfonados de naftalina-formaldehido, condensados sulfonados de melamina-formaldehido o plastificantes de policarboxilato como los que se conocen, por ejemplo, en la química del hormigón como plastificantes de alto rendimiento. Se prefieren, en particular, los plastificantes de policarboxilato tales como los que se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0056627 B1, EP 0840712 B1, EP 1136508 A1, EP 1138697 B1 o EP 1348729 A1. Especialmente preferidos son los plastificantes que se producen según la reacción de análogos polímeros tal como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 1138697 B1 o EP 1348729 A1.

El componente retardador **K** puede contener o estar compuesto por un ácido orgánico **S**, una sal del mismo, un derivado de azúcar, un derivado de ácido fosfórico, un derivado de ácido fosfónico y/o un ácido hidroxi- o policarboxílico, o mezclas de los mismos. También es posible que el componente retardador **K** esté compuesto únicamente por un ácido orgánico **S** o una sal del mismo, o solamente por un derivado de azúcar, un derivado de ácido fosfórico, un derivado de ácido fosfónico y/o un ácido hidroxi- o policarboxílico. Se prefieren los aceleradores que contienen mezclas de múltiples componentes retardadores **K**, por ejemplo múltiples ácidos **S** diferentes, diferentes sales, o mezclas de ácidos **S**, sales, derivados de azúcar, derivados de ácido fosfórico, derivados de ácido fosfónico y/o ácidos hidroxi- o policarboxílicos. Se prefieren en especial los aceleradores **B** que contienen, como componente retardador **K**, un ácido orgánico **S** y/o una sal del mismo y un plastificante **P**.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

El acelerador **B** comprende preferiblemente 40 a 99% en peso, todavía más preferiblemente más de 50% en peso, en especial 51 a 90% en peso y, de forma muy preferida 55 a 85% en peso de óxido de aluminio **X**, y 0,1 a 80% en peso, preferiblemente 1 a 60% en peso y, de forma especialmente preferida, 15 a 45% en peso de al menos un componente retardador **K**, referido en todos los casos al peso total del acelerador **B**.

En una realización especialmente preferida, el acelerador **B** comprende más de 50% en peso, en particular 51 a 90% en peso y, de forma muy preferida, 55 a 85% en peso de óxido de aluminio **X**, y 0,1 a 80% en peso, preferiblemente 1 a 60% en peso y, de forma especialmente preferida, 15 a 45% en peso de un ácido orgánico **S**, una sal del mismo, y/o un derivado de azúcar, un derivado de ácido fosfórico, un derivado de ácido fosfónico y/o un ácido hidroxi- o policarboxílico, así como 0,1 a 15% en peso, preferiblemente 0,2 a 5% en peso de al menos un plastificante **P**.

El acelerador **B** puede contener también otros componentes. Ejemplos de componentes adicionales son disolventes, en especial agua, o aditivos tales como otras sustancias aceleradoras tales como, por ejemplo, tiocianatos, nitratos o sales de aluminio, ácidos o sus sales, o sustancias que contienen aminas tales como alcanolamina, retardadores, reductores de la velocidad, antiespumantes o formadores de espuma.

La sustancia aceleradora adicional puede estar contenida en el acelerador **B**, se puede suministrar simultáneamente con el acelerador **B** a la composición cementosa retardada **Z1**, o se puede suministrar ya durante la mezcladura de la composición cementosa retardada **Z1**, preferiblemente con el agua de amasado.

Por "composición cementosa retardada Z1" se entiende una composición que comprende agua, cemento y al menos un retardador V1, pero que no contiene todavía el acelerador B según la invención, en la que el retardador V1 es un derivado de azúcar, un derivado de ácido fosfórico, un derivado de ácido fosfónico y/o un ácido hidroxi- o policarboxílico.

Para lograr la capacidad de procesamiento deseada tras la activación con un acelerador **B**, al óxido de aluminio **X** se agrega una sustancia **K** de acción retardadora. Esto se alcanza con el ácido orgánico **S**, sus sales o el derivado de azúcar, el derivado de ácido fosfórico, el derivado de ácido fosfónico y/o el ácido hidroxi- o policarboxílico. De manera óptima, esta sustancia retardadora carece de influencia sobre el propio comportamiento de fraguado. Para una procesabilidad mejorada se puede usar, según se considere necesario, un plastificante **P** como componente único o adicional del acelerador **B**. El acelerador **B** contiene el plastificante **P** preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 15% en peso, de forma especialmente preferida de 0,2 a 5% en peso con respecto al peso total del acelerador. Como plastificante se utiliza de manera conveniente un plastificante de policarboxilato tales como los descritos en los documentos EP 1138697 B1 o EP 1348729 A1.

Adicionalmente, el acelerador según la invención puede contener durante su producción alcanolamina, preferiblemente en una cantidad de 0 a 10% en peso, con respecto al peso total del acelerador. Como alcanolamina se utilizan preferiblemente dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA) o tris-(hidroximetil)-aminometano (TRIS), preferiblemente DEA.

Además, la presente invención se refiere al uso de un acelerador **B** según la invención para la reactivación de una composición cementosa retardada **Z1**, que comprende agua, cemento y al menos un retardador **V1**. El acelerador **B** se puede usar para acelerar el fraguado y endurecimiento de composiciones cementosas, cemento mezclado de aglutinantes hidráulicos latentes o cargas inertes, mortero u hormigón. Un uso preferido tiene lugar en el mortero de transporte o el hormigón de transporte, en donde el acelerador se agrega o se dosifica a la mezcla de mortero u hormigón directamente en la tubería de transporte o mezcla en la tobera de inyección, respectivamente. Preferiblemente, el acelerador se dosifica en forma de una solución o dispersión con un dispositivo dosificador de líquidos y el acelerador pulverulento con el dispositivo dosificador de polvo. La dosificación del acelerador **B** a la

composición cementosa retardada **Z1** se lleva a cabo en función de las necesidades, por ejemplo 0,5 a 72 horas, preferiblemente 1 a 48 horas después de la fabricación de la composición cementosa retardada **Z1**.

La adición del retardador V1 a la composición cementosa Z1 determina que el tiempo abierto de la composición cementosa, durante el cual se puede procesar la composición cementosa, pueda alcanzar hasta 12 horas o más. Si no se agrega acelerador **B** a la composición, el inicio del fraguado de la composición cementosa tiene lugar, dependiendo del tipo y de la cantidad del retardador agregado, sólo después de 12 horas o más.

5

15

30

35

40

45

50

55

La composición cementosa **Z1** comprende preferiblemente 0,01 a 5% en peso de retardador **V1**, con respecto al peso del cemento.

El retardador **V1** es un derivado de azúcar, un derivado de ácido fosfórico, un derivado de ácido fosfónico y/o un ácido hidroxi- o policarboxílico. El derivado de azúcar, el derivado de ácido fosfórico, el derivado de ácido fosfónico y/o el ácido hidroxi- o policarboxílico del acelerador **B** pueden ser iguales o diferentes de los del retardador **V1**.

La composición cementosa retardada y procesable **Z1** es, antes de la adición del al menos un acelerador **B**, preferiblemente una composición de mortero u hormigón, en particular mortero de transporte u hormigón de transporte. Tras la reactivación con el acelerador **B** se le puede procesar preferiblemente durante un periodo mínimo de 15 minutos y, todavía más preferiblemente, durante al menos 30 minutos.

Por "procesable" se entiende en todo el presente texto que la composición cementosa retardada todavía puede ser conformada, por ejemplo vertida o bombeada, después de la activación.

Por composición "cementosa" se entiende una composición que contiene como cemento al menos 20% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso de cemento Portland, con respecto al peso total del cemento.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a u procedimiento para la fabricación de una composición cementosa retardada y procesable **Z**, en la que cuando sea necesario para acelerar el fraguado y el endurecimiento de una composición cementosa retardada **Z1**, que contiene al menos agua, cemento y al menos un retardador **V1**, se agrega al menos un acelerador **B** según la invención. El acelerador **B** se puede agregar en forma sólida o líquida, por ejemplo como solución, dispersión o como polvo. Antes de la aplicación, un acelerador presente en forma de polvo se puede disolver o dispersar en agua u otro disolvente. El disolvente preferido es agua.

El acelerador **B** se dosifica, preferiblemente, en una cantidad de 1 a 15% en peso, preferiblemente 3 a 10% en peso y, de forma especialmente preferida, 4 a 7% en peso, con respecto al peso del cemento de la composición cementosa retardada **Z1**, con el fin de lograr la acción de activación deseada. Asimismo, se pueden mezclar múltiples aceleradores **B**, o usar un acelerador **B** y otras sustancias aceleradoras para obtener el efecto deseado. Por ejemplo, la sustancia aceleradora usada de manera adicional al acelerador **B** se puede agregar en el mismo momento que el acelerador **B**, o ya en la mezcladura de la composición cementosa retardada. Como sustancias aceleradoras se toman en consideración, por ejemplo, tiocianatos, nitratos o sales de aluminio, ácidos o sales de los mismos, o sustancias que contienen aminas tales como alcanolaminas.

Adicionalmente, la presente invención se refiere a una composición cementosa retardada y procesable **Z** que comprende (a) cemento, (b) agua, (c) al menos un retardador **V1**, y (d) al menos un acelerador **B** según la invención.

La composición cementosa retardada y procesable ${\bf Z}$ puede contener otros componentes, además de cemento, agua y retardador ${\bf V1}$ y el al menos un acelerador ${\bf B}$. Por ejemplo, la composición puede contener, además de cemento, otros aglutinantes tales como, por ejemplo, yeso o diferentes cementos, en especial cemento Portland o cemento fundido de alúmina y, respectivamente, sus mezclas con cenizas volátiles, humo de sílice, escoria, escorias granuladas de hornos altos y cargas de piedra caliza o cal viva, un polvo hidráulico latente o un polvo microscópico inerte. El término "yeso" incluye cualquier forma de yeso conocido, en especial sulfato de calcio semihidratado α , sulfato de calcio semihidratado β o sulfato de calcio anhidrita. Como cemento se prefiere el cemento Portland.

Adicionalmente, la composición cementosa retardada y procesable **Z** según la invención puede contener otros áridos tales como arena, grava, piedras, harina de cuarzo, cretas, así como, a modo de aditivos, componentes habituales tales como agentes licuantes del hormigón, por ejemplo lignosulfonatos, condensados sulfonados de naftalina-formaldehido, condensados sulfonados de melamina-formaldehido o éter de policarboxilato (PCE), aceleradores, inhibidores de la corrosión, retardadores, reductores de infiltración, antiespumantes o espumantes. Como plastificantes se prefieren, en especial, plastificantes de policarboxilato tales como los que se conocen como plastificantes de alto rendimiento en la química del hormigón. Estos plastificantes de policarboxilato se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0056627 B1, EP 0840712 B1, EP 1136508 A1, EP 1138687 B1 o EP 1348729 A1. Se prefieren de manera particular los plastificantes fabricados según la reacción de análogos polímeros tales como los que se describen en los documentos EP 1138697 B1 o EP 1348729 A1.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para acelerar el fraguado y el endurecimiento de composiciones cementosas retardadas **Z1**, en el que se agrega a una mezcla que contiene al menos agua, cemento y al menos un retardador **V1**, un acelerador **B** según la invención en una cantidad de 1 a 15%

en peso, preferiblemente 3 a 10% en peso y, de forma especialmente preferida, 4 a 7% en peso, con respecto al peso del cemento.

Con la presente invención resulta posible realizar una activación controlada de una composición retardada, y el mortero u hormigón de transporte pueden ser transportados durante un periodo de tiempo determinado y, en función de las necesidades, pueden ser activados con el acelerador **B** por ejemplo después de 0,5 hasta 72 horas, preferiblemente 1 a 48 horas después de haber fabricado la composición cementosa **Z1**.

Asimismo, comparada con composiciones retardadas actualmente disponibles, que han sido mezcladas con un acelerador, la composición cementosa retardada y procesable **Z** según la invención muestra, también después de la adición del acelerador **B**, una buena procesabilidad durante un periodo de tiempo mayor, preferiblemente de al menos 15 minutos. Además, con las composiciones **Z** según la invención se alcanzan valores de resistencia inicial excelentes. Este hecho es especialmente deseable en obras en las que el momento de la activación no se puede determinar con exactitud previamente debido a que por razones logísticas, técnicas o de economía de mercado, la masa mezclada de cemento debe ser transportada durante un tiempo más prolongado, pero cuya activación se halla disponible en cuanto se desea y, tras un periodo de tiempo relativamente corto, preferiblemente tres a cuatro horas después de la activación, la composición cementosa procesada debe ser transitable o resistente.

Ejemplos de realización

5

10

15

20

Se prepararon múltiples muestras del acelerador $\bf B$ según los valores recogidos en la Tabla 1, en las que se mezcló óxido de aluminio en polvo con una fracción de ${\rm Al_2O_3}$ de al menos 88% en peso (disponibles, por ejemplo, como Alphabond 300 de Almatis GmbH, Alemania) con polvo de formiato de calcio o polvo de acetato de calcio (disponible, por ejemplo, en Fluka, Suiza) y un plastificante de policarboxilato en polvo (por ejemplo, Polvo Sika®ViscoCrete®-125, disponible en Sika Deutschland GmbH). Los datos cuantitativos en la Tabla 1 se expresan en % en peso con respecto al cemento. Los Ejemplos $\bf B1$ hasta $\bf B9$ son ejemplos según la invención y los Ejemplos $\bf C1$ y $\bf C2$ son ejemplos comparativos.

Ν°	Al ₂ O ₃	Ca(HCOO) ₂	Ca(H ₃ CCOO) ₂	Plastificante	Agua	Cantidad total con respecto	
	1.12.0		0 0 (1 0 0 0 0 7 2		19.00	al cemento	
B1	3,5	2,5		0,07		6,07	
B2	4,5	2,5		0,07		7,07	
B3	5,5	2,5		0,07		8,07	
B4	6,5	2,5		0,07		9,07	
B5	3,5		0,5	0,07		4,07	
B6	3,5		1	0,07		4,57	
B7	4		1		3,3	8,3	
B8	3,5	2,5				6	
B9	3,5			0,07		3,57	
C1	3,5					3,5	
C2		2,5		0,07		2,57	

Tabla 1: Composición de las muestras en % en peso, con respecto al cemento

Para la fabricación de los aceleradores **B1** a **B6** y **B8** a **B9** según la Tabla 1 se mezclaron los componentes pulverulentos. Para la fabricación del acelerador **B7** se dispersaron en agua el óxido de aluminio en polvo y el polvo de acetato de calcio. El acelerador **B7** se usó como dispersión y los restantes aceleradores se emplearon en forma de polvo.

2. Ensayos de mortero

15

20

25

30

La eficacia del acelerador **B** se estudió en morteros.

Composición de la mezcla de mortero (MM):	Cantidad		
(tamaño máximo de grano: 8 mm)			
Cemento Portland (CEM Suiza II/A-D 52.5R)	500 g		
Carga de piedra caliza	145 g		
Arena 0-1 mm	497,5 g		
Arena 1-4 mm	797,5 g		
Arena 4-8 mm	560 g		

Las arenas, la carga y el cemento se mezclaron en seco durante 1 minuto en una mezcladora Hobart. Dentro de los 30 segundos siguientes, se agregó el agua de amasado, en la que se habían disuelto o dispersado 0,8% en peso, con respecto al cemento, de un retardador basado en ácido policarboxílico (SikaTard®-930, disponible en Sika Schweiz AG), así como 1,2% en peso, con respecto al cemento, de un plastificante de policarboxilato (Sika®ViscoCrete®-3082, disponible en Sika Schweiz AG), y se continuó mezclando durante 2,5 minutos adicionales. El tiempo de mezcladura total en húmedo fue de 3 minutos. La relación agua/cemento (relación w/z) fue de 0,48.

A los aglutinantes hidráulicos se pueden agregar 1 a 15% en peso, preferiblemente 3 a 10% en peso del acelerador **B**, con respecto al aglutinante hidráulico. En la última columna de la Tabla 1 se indica la cantidad suministrada de los diferentes aceleradores.

Para determinar la eficacia del acelerador **B**, la mezcla de mortero retardada **MM** se activó en diferentes tiempos tras su fabricación con los aceleradores según los Ejemplos **B1** a **B9** y se calcularon las dimensiones de expansión de la torta de hormigón (ABM, por sus siglas en alemán), así como la resistencia a la presión. Los ejemplos se compararon con los Ejemplos Comparativos **C1** y **C2** (dosificación de 6% en peso con respecto al cemento) y un acelerador de hormigón proyectado convencional **C4** (Sigunit®-L53 AF, disponible en Sika Schweiz AG).

Ν°	Acelerador	Activación tras	ABM antes de	ABM 0 min tras	ABM tras 15	ABM tras 30
		horas	activar	activar	min	min
1	B1	4	220	235	205	173
2	B1	6	228	243	208	173
3	B1	8	228	248	208	183
4	B1	12	230	248	196	165
5	B1	16	245	268	232	199
6	B1	20	242	265	217	168
7	B2	6	252	264	220	184
8	В3	6	252	265	218	160
9	B4	6	252	243	184	137
10	B5	6	258	280	224	170
11	B6	6	258	280	260	214
12	B7	6	258	268	258	218
13	B8	6	259	240	205	179
14	B9	6	259	276	179	142
15	C1	6	259	217	145	128
16	C2	6	251	275	280	275
17	C3	6	253	n.p.	n.p.	n.p.
18	C4	6	250	107	n.p.	n.p.

Tabla 2: Dimensiones de expansión de la torta de hormigón (ABM) en mm después de 0, 15 y 30 minutos (min) tras la activación de mezclas de mortero que fueron activadas 4, 6, 8, 12, 16 y 20 horas (h) después de su fabricación; n.p. significa no procesable, porque ya existe rigidez.

Las dimensiones de expansión de la torta de hormigón (ABM) del mortero se determinaron según la Norma EN 1015-3.

La Tabla 2 muestra en los Ejemplos Nº 1 a 6 que una mezcla de mortero retardada es activable con el acelerador **B1** en cualquier momento dentro de un plazo de 4 a 20 horas. Además, se observa claramente que la composición que fue activada con los aceleradores **B1** a **B9** es procesable después de 15 minutos y, en general, también después de 30 minutos. El término procesable se define en este contexto cuando las dimensiones de expansión de la torta de hormigón (ABM) exhiben un valor de 160 mm o mayor. El Ejemplo Comparativo **C1** ya no es procesable al cabo de 15 minutos, y en los Ejemplos Comparativos **C3** y **C4** tras mezclar el acelerador **C3** o **C4**, el mortero es tan rígido que ya no es procesable.

El ensayo para determinar la resistencia a la presión se llevó a cabo por medio de un penetrómetro de aguja (Mecmesin BFG500) y sobre prismas (40 x 40 x 160 mm) después de 3 horas, 4 horas y 5 horas (véase la Tabla 3).

Ν°	Acelerador	2 h	3 h	4 h	5 h	24 h
1	B1	0,34	1,9	2,3	3	29,1
2	B1	0,5	1,8	2,2	3,4	27,3
3	B1	0,52	1,8	2,2	3,6	31,3
4	B1	0,61	2,2	3	3,8	31,5
5	B1	0,49	1,9	2,2	2,9	29,4
6	B1	0,68	2,1	3,2	3,7	30,4
7	B2		2,6	3,3	3,7	
8	B3		4,5	5	5,4	
9	B4		5	5,6	5,3	
10	B5		2,8	4,2	4,5	
11	B6		2,2	3,6	4,1	
12	B7		1,6	2,4	3,6	
13	B8		1,4	1,8	2,1	
14	B9		3	4,8	5,1	
15	C1		3	4,7	5,1	
16	C2		n.r.	n.r.	n.r.	

Tabla 3: Resistencias a la presión en N/mm², 2, 3, 4, 5 y 24 horas (h) después de la activación; n.r. significa no resistente.

La Tabla 3 muestra que las composiciones de mortero que fueron activadas con los aceleradores **B1** a **B9** exhibieron una muy buena resistencia inicial. Se consideran buenos resultados especialmente aquellos que 4 horas después de la activación mostraron una resistencia a la presión de 2 N/mm² o mayor. Se califican como excelentes aquellos resultados que, ya después de 3 horas, exhiben una resistencia a la presión de 2 N/mm² o mayor, pero que, al mismo tiempo, siguen siendo procesables después de 15 minutos y, preferiblemente, también después de 30 minutos. Por lo tanto, se obtuvieron resultados especialmente buenos con los Ejemplos № 1 a 3, 7, 10 y 11, es decir, con los aceleradores **B1**, **B2**, **B5** y **B6**. Esto significa que los aceleradores especialmente preferidos contienen óxido de aluminio, plastificante y formiato de calcio o acetato de calcio. Sin embargo, los aceleradores que contienen solamente óxido de aluminio y formiato de calcio (**B8**) u óxido de aluminio y plastificante (**B9**) también son apropiados. En general, no son adecuados los aceleradores compuestos solamente por óxido de aluminio (**C1**), o únicamente por formiato de calcio y plastificante (**C2**). De hecho, el acelerador **C1** muestra una buena resistencia inicial, pero al cabo de 15 minutos ya no es procesable, en tanto que el acelerador **C2** sigue siendo procesable después de 30 minutos, pero, por el contrario, después de 5 horas sigue sin ser sólido. Dado que en los Ejemplos Comparativos **C3** y **C4** el mortero fue tan rígido después de la mezcla con el acelerador **C3** o **C4** que no fue procesable, no se pudieron producir prismas y no fue posible determinar la resistencia a la presión.

Evidentemente, la invención no se limita a los ejemplos de realización mostrados y descritos.

5

10

15

20

REIVINDICACIONES

- 1. Acelerador **B** para el fraguado y endurecimiento de composiciones cementosas, que comprende al menos un óxido de aluminio **X** y al menos un componente retardador **K**, en donde el acelerador **B** comprende 40 a 99,9% en peso del óxido de aluminio **X**, y 0,1 a 80% en peso del al menos un componente retardador **K**, con respecto en cada caso al peso total del acelerador **B**, y en donde el al menos un componente retardador **K** es un ácido orgánico **S**, una sal del mismo, un derivado de azúcar, un derivado de ácido fosfórico, un derivado de ácido fosfónico y/o un ácido hidroxi- o policarboxílico, y en donde el óxido de aluminio **X** es óxido de aluminio flameado ("flashed alumina"), óxido de aluminio calcinado o un óxido de aluminio alfa.
- 2. Acelerador **B** según la reivindicación 1, caracterizado por que el componente retardador **K** es una sal de un ácido orgánico **S**, en donde la sal es una sal de metal alcalino o alcalino-térreo.
 - 3. Acelerador **B** según la reivindicación 2, caracterizado por que el componente retardador **K** es formiato de calcio o acetato de calcio.
 - 4. Acelerador **B** según la reivindicación 1, caracterizado por que el componente retardador **K** es ácido fórmico, ácido acético o ácido oxálico.
- 5. Acelerador **B** según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el componente retardador comprende o está compuesto por derivados de azúcar, derivados de ácido fosfórico, derivados de ácido fosfónico y/o ácidos hidroxi- o policarboxílicos.
 - 6. Acelerador **B** según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el acelerador comprende un plastificante **P**, en donde el plastificante **P** comprende o está compuesto por lignosulfonatos, condensados sulfonados de naftalina-formaldehido, condensados sulfonados de melamina-formaldehido, o plastificantes de policarboxilato.
 - 7. Acelerador **B** según la reivindicación 6, caracterizado por que el acelerador **B** comprende 55 a 85% en peso del óxido de aluminio **X**, 1 a 60% en peso, preferiblemente 10 a 45% en peso de al menos el ácido orgánico **S** y/o sus sales y/o del derivado de azúcar, el derivado de ácido fosfórico, el derivado de ácido fosfónico y/o del ácido hidroxio policarboxílico, y 0,1 a 15% en peso, preferiblemente 0,2 a 5% en peso del plastificante **P**, con respecto en todos los casos al peso total del acelerador **B**.
 - 8. Composición cementosa retardada y procesable **Z**, que comprende
 - a) cemento,
 - b) agua,

5

20

25

30

35

45

- c) al menos un retardador **V1**, en donde el retardador **V1** es un derivado de azúcar, un derivado de ácido fosfórico, un derivado de ácido fosfórico y/o un ácido hidroxi- o policarboxílico, y
- d) al menos un acelerador **B**, según una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 9. Uso de un acelerador **B** según una de las reivindicaciones 1 a 7 para la reactivación de una composición cementosa retardada **Z1**, que comprende agua, cemento y al menos un retardador **V1**, en donde el retardador **V1** es un derivado de azúcar, un derivado de ácido fosfórico, un derivado de ácido fosfónico y/o un ácido hidroxi- o policarboxílico.
 - 10. Uso según la reivindicación 9, caracterizado por que la composición cementosa retardada **Z1** es mortero u hormigón de transporte.
- 11. Uso según una de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado por que tras la reactivación con el acelerador **B**, la composición cementosa se puede procesar durante un periodo mínimo de 15 minutos.
 - 12. Procedimiento para acelerar el fraguado y endurecimiento de composiciones cementosas retardadas **Z1**, caracterizado por que a una mezcla que contiene al menos agua, cemento y al menos un retardador **V1**, en donde el retardador **V1** es un derivado de azúcar, un derivado de ácido fosfórico, un derivado de ácido fosfónico y/o un ácido hidroxi- o policarboxílico, se agrega un acelerador **B** según una de las reivindicaciones 1 a 7, en una cantidad de 1 a 15% en peso, preferiblemente 3 a 10% en peso, con respecto al peso del cemento.