

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 412 180**

51 Int. Cl.:

C04B 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2002 E 02790348 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 1448494**

54 Título: **Acelerador de cemento y método**

30 Prioridad:

28.11.2001 GB 0128438

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.07.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ANGELSKAAR, TERJE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 412 180 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 de cemento y método

Esta invención se relaciona con composiciones de cementos y con aceleradores para uso allí, particularmente para concreto pulverizado.

5 La aplicación de un material de cemento tal como concreto a un sustrato mediante pulverizado desde una boquilla es una tecnología bien establecida, y se utiliza ampliamente en dichas aplicaciones como el recubrimiento de túneles. Es importante que el concreto pulverizado se fije rápidamente sobre el sustrato, y esto se logra mediante la adición al concreto en la boquilla de un acelerador. Estos aceleradores son muy diferentes de aquellos utilizados con concreto convencional y han incluido tradicionalmente dichos materiales como hidróxidos de metal alcalino, aluminatos y silicatos.

10 La naturaleza altamente alcalina de estos materiales ha dado problemas de manejo. Esto también significa que su uso en espacios confinados tal como túneles ha producido atmósferas de trabajo muy desagradables. Intentos recientes para evitar dichos materiales ha implicado el uso de compuestos de aluminio y se pueden encontrar ejemplos típicos en las Patentes Europeas 0 076 927, 0 775 097 y 0 742 179, la Patente Australiana 706917 y Solicitudes Europeas 0 812 812 y 0946451.

Ahora se ha encontrado que es posible preparar un acelerador para concreto pulverizado mediante un proceso simple, cuyo acelerador se desempeña especialmente bien. La invención por lo tanto proporciona un método para preparar un acelerador para el material de cemento pulverizado que consiste esencialmente de las etapas de

20 (i) disolver sulfato de aluminio e hidróxido de aluminio en agua, que contiene opcionalmente por lo menos una amina disuelta allí, para dar una solución clara; y

(ii) agregar opcionalmente por lo menos un agente antiespumante; las proporciones de los ingredientes presentes son de tal manera que el producto final contiene de 3 %-12 % en peso de sulfato de aluminio (medido como Al_2O_3), hasta 30 % en peso de hidróxido de aluminio amorfo, hasta 15 % en peso de amina, hasta 3 % en peso de agente antiespumante y hasta 1.5 mol/kg de estabilizante, el estabilizante es ácido glicólico.

25 La invención proporciona adicionalmente un acelerador para uso con el material de cemento pulverizado que se puede preparar mediante dicho método.

30 La invención proporciona adicionalmente un acelerador para el material de cemento que consiste esencialmente de una solución de sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio amorfo y ácido glicólico, que contiene opcionalmente amina y agente antiespumante, el acelerador contiene de 3 %-12 % en peso de sulfato de aluminio (medido como Al_2O_3), hasta 30 % en peso de hidróxido de aluminio amorfo, hasta 15 % en peso de amina, hasta 3 % en peso de agente antiespumante y hasta 1.5 mol/kg de ácido glicólico.

35 El sulfato de aluminio utilizado puede ser cualquier material comercialmente disponible. Los sulfatos de aluminio difieren en su pureza y constitución, el más común se llama así "17 %" debido a que contiene 17 % de Al_2O_3 . En términos prácticos, el porcentaje en peso de 17 % de sulfato de aluminio, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14.3 H_2O$, que se debe utilizar en el proceso de acuerdo con la invención se encuentra en el rango de 30 % a 60 %, preferiblemente de 40 %-54 %.

40 El hidróxido de aluminio puede ser cualquier hidróxido de aluminio amorfo comercialmente disponible. Aunque todos los hidróxidos de aluminio darán resultados satisfactorios, de manera general es cierto que cuando más sea reciente la fecha de fabricación, mejor será el resultado. Adicionalmente, los hidróxidos de aluminio que, como resultado de su forma particular de fabricación, contienen una proporción pequeña de carbonato de aluminio (hasta 5 %) son más fáciles de disolver y son los materiales preferidos. Este comportamiento no se obtiene al simplemente agregar carbonato de aluminio al hidróxido de aluminio puro. Aunque se pueden utilizar cantidades muy pequeñas de hidróxido de aluminio (es posible menos de 0.1 %), se observa una mejora significativa a 5 % o más. El rango preferido de proporciones en peso es de 4-25 %, preferiblemente de 6-18 %.

45 También puede estar presente un estabilizante, que se puede agregar al final del proceso. Este es un material que evita que la solución de hidróxido de aluminio/sulfato de aluminio se precipite o forme un gel. Sin estabilizante, la solución funcionará también como un acelerador, pero carecerá de estabilidad y por lo tanto vida útil, necesitando su uso muy poco después de fabricación, algo que usualmente no es práctico.

50 El estabilizante para uso en esta invención es ácido glicólico (ácido hidroxiacético). Se ha propuesto previamente utilizar ácidos hidroxycarboxílicos como estabilizantes en la Solicitud Internacional PCT/EP00/12216, pero no se hace mención específica del ácido glicólico y el ácido preferido en esta solicitud es ácido cítrico. Se ha encontrado de

5 forma sorprendente que el ácido glicólico ofrece una excelente estabilidad, mucho mejor que otros ácidos hidroxicarboxílicos. Preferiblemente el estabilizante está presente al grado de 0.1 -1 mol./kg. Como regla general, entre más esté presente el ácido glicólico, mejor será la estabilidad. Sin embargo, llega a un punto cuando la adición de ácido glicólico adicional no trae mejora. Sin embargo, aunque se puede exceder el máximo indicado de 1.5 mol./kg, esto no trae beneficio. Los mejores resultados se obtienen al utilizar cantidades en la región de 1 mol./kg.

Las propiedades de los aceleradores proporcionados por esta invención se pueden mejorar considerablemente mediante el uso de uno o ambos de los dos componentes opcionales, pero preferidos.

10 El primero de estos es amina. Esta puede ser soluble en agua, de otra forma no existe restricción en la elección de la amina. Las aminas preferidas son alcanolaminas, tal como diglicolamina, dietanolamina y trietanolamina, se prefiere particularmente dietanolamina. Se puede utilizar hasta 12 % en peso de amina, pero la cantidad preferida es de 1 - 4 %.

15 El segundo componente adicional preferido, agente antiespumante, puede ser cualquier dicho material conocido en la técnica. La mayor parte de estos son materiales comerciales patentados cuya composición precisa nunca se revela, pero es adecuado cualquier material conocido en la técnica. Ejemplos típicos incluyen los tipos de silicona tal como AGITAN (nombre comercial) y los tipos de poliéter de ácido graso tal como LUMITEN (nombre comercial) EL.

20 El agente antiespumante se puede utilizar en un índice de hasta 5 % (sólidos en peso de la composición completa), preferiblemente de 0.5 %-3 %. El uso del agente antiespumante hace el uso más fácil de menos hidróxidos de aluminio frescos. Se considera, sin restringir el alcance de la invención en ninguna forma, que su presencia ayuda en el retiro de dióxido de carbono que se acumula en la superficie del hidróxido de aluminio durante el tiempo. De forma sorprendente, dado que el antiespumante no contiene silicona y que no está presente al grado de más de 3 %, da una mejora apreciable en establecer el tiempo sobre el de una composición idéntica sin agente antiespumante o con los tipos de silicona.

25 El proceso de la invención se lleva a cabo fácilmente con equipo estándar, y la persona experta no tendrá dificultad en hacer esto. Se apreciará que con el fin de lograr las soluciones en las diversas etapas, puede ser necesario algo de calor, normalmente a aproximadamente 50-60°C.

En el proceso, la solución clara se puede producir mediante cualquier método conveniente. Es posible agregar al agua sulfato de aluminio e hidróxido de aluminio secuencialmente en cualquier orden. También es posible agregarlos al agua, o disolverlos o dispersarlos individualmente en dos cantidades diferentes de agua y luego combinar estas cantidades.

30 Preferiblemente, se agregan sulfato de aluminio e hidróxido de aluminio secuencialmente al agua. Preferiblemente el sulfato de aluminio primero se disuelve en agua; el sulfato de aluminio se disolverá con calor. A esta solución luego se agrega hidróxido de aluminio. Se obtiene una solución clara.

35 Es posible, aunque menos preferible, agregar primero hidróxido de aluminio al agua. El hidróxido de aluminio no se disuelve fácilmente en agua, pero da una suspensión fina. A esta suspensión se agrega sulfato de aluminio. Se obtiene una solución clara. El estabilizante se agrega a esta solución y se agita.

La naturaleza precisa del producto del proceso no se conoce. Ciertamente no es una mezcla única de los componentes originales (el hecho que el producto sea una solución clara o ligeramente turbia y no una suspensión opaca típica de hidróxido de aluminio se evidencia de esto), y sin restringir la invención en ninguna forma, se considera que tiene naturaleza oligomérica o polimérica.

40 El acelerador así preparado da excelentes resultados cuando se utiliza como un acelerador para el material de cemento pulverizado, especialmente concreto. El concreto pulverizado tratado con este acelerador se endurece rápidamente y tiene buena resistencia final. El acelerador que tiene una vida útil larga, es resistente a cambios en la temperatura y no es completamente alcalino, conduciendo así a mejores ambientes de trabajo.

45 La invención por lo tanto también proporciona un método para aplicar una composición de cemento a un sustrato mediante pulverizado, que comprende el transporte de la composición a una boquilla de pulverizado, allí se puede agregar a la boquilla una composición acelerante del tipo descrito anteriormente.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Un acelerador se hace de los siguientes ingredientes:

Sulfato de aluminio (17%) 42 partes (peso)

ES 2 412 180 T3

Hidróxido de aluminio 18 "

Ácido glicólico 4 "

dietanolamina 1 "

agua 35 "

- 5 El agua se calienta a 55° - 60° C, y se agrega sulfato de aluminio con agitación. Cuando se disuelve, se agrega hidróxido de aluminio, seguido por ácidos glicólicos y la amina. La mezcla luego se deja enfriar. La solución final es una solución ligeramente turbia, amarilla pálida.

Esta composición de acelerador se denomina Acelerador A.

- 10 Se prepara otro acelerador (Acelerador B) de la misma forma, pero sustituyendo ácido fórmico, un estabilizante bien conocido, para ácido glicólico. Se reduce la cantidad de agua, de tal manera que se puede agregar más ácido fórmico – la cantidad de ácido fórmico en el Acelerador B es dos veces aquel de ácido glicólico en el Acelerador A.

Ambos aceleradores se someten a prueba de estabilidad a largo plazo a 5° C, 20° C y 40° C.

El periodo de prueba particular es 70 días. Los criterios de evaluación y los resultados son como sigue:

- 15 a) Cambio en la turbidez Ambos aceleradores no muestran cambio sobre el periodo completo a 5° y 20°. Sin embargo, a 40°, el Acelerador A muestra un cambio en la turbidez (que indica el inicio de la inestabilidad) a los 31 días, mientras que el Acelerador B muestra este cambio a los 13 días.

(b) Gelificación No se puede utilizar un acelerador gelificado. Ambos aceleradores no muestran gelificación durante el periodo completo a 5° y 20°, pero el Acelerador A gelifica a los 59 días y el Acelerador B a los 27 días.

- 20 (c) Separación La separación de la solución de acelerador en capas de líquido discretas indica que ya no se puede utilizar. Ambos aceleradores no muestran separación durante el periodo.

(d) Sedimentación La sedimentación excesiva (en exceso de 1 mm) significa que ya no se puede utilizar un acelerador. Ningún acelerador tiene sedimentación excesiva durante el periodo de la prueba.

- 25 El desempeño del Acelerador B es típico de un acelerador comercial de alto desempeño. Se puede ver fácilmente que el Acelerador A de acuerdo con la invención tiene una ventaja significativa en el desempeño de la estabilidad, aunque solo la mitad de la cantidad de estabilizante. 40° C es típico de las temperaturas comúnmente encontradas en los túneles, y frecuentemente se requiere que los aceleradores listos para uso se almacenen en dichas condiciones. La mejora en el desempeño mostrada por el Acelerador B es por lo tanto de mayor importancia comercial, ya que ahorra la necesidad de aceleradores menos estables que se almacenan en condiciones más frescas y luego se ponen en demanda.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un acelerador para la composición de cemento pulverizada, que consiste esencialmente de las etapas de

5 (i) disolver sulfato de aluminio e hidróxido de aluminio en agua, que contiene opcionalmente por lo menos una amina disuelta allí, para dar una solución clara; y

(ii) agregar opcionalmente por lo menos un agente antiespumante;

10 las proporciones de los ingredientes presentes son de tal manera que el producto final contiene de 3 %-12 % en peso de sulfato de aluminio (medido como Al_2O_3), hasta 30 % en peso de hidróxido de aluminio amorfo, hasta 15 % en peso de amina, hasta 3 % en peso de agente antiespumante y hasta 1.5 mol/kg de estabilizante, el acelerador contiene adicionalmente un estabilizante que es ácido glicólico.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde adicionalmente se presenta en el agua por lo menos una amina soluble en agua.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde se agrega por lo menos un agente antiespumante.

15 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el agente antiespumante no contiene silicona y está presente a un grado máximo de 3 %.

5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la solución clara se prepara mediante las etapas de

(i) disolver sulfato de aluminio en agua, que contiene opcionalmente por lo menos una amina disuelta allí;

(ii) disolver hidróxido de aluminio amorfo en la solución de (i) hasta que se obtiene una solución clara; y

(iii) agregar ácido glicólico a la solución clara.

20 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en donde se agrega a la solución clara por lo menos un agente antiespumante.

25 7. Un acelerador para uso con la composición de cemento pulverizada, que consiste esencialmente de una solución de sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio amorfo y ácido glicólico, que contiene opcionalmente amina y agente antiespumante, el acelerador contiene de 3 %-12 % en peso de sulfato de aluminio (medido como Al_2O_3), hasta 30 % en peso de hidróxido de aluminio amorfo, hasta 15 % en peso de amina, hasta 3 % en peso de agente antiespumante y hasta 1.5 mol/kg de ácido glicólico.

8. Un acelerador para uso con la composición de cemento pulverizada, que se puede preparar mediante un proceso que consiste de las etapas de

30 (i) disolver sulfato de aluminio e hidróxido de aluminio en agua, que contiene opcionalmente por lo menos una amina disuelta allí, para dar una solución clara; y

35 (ii) agregar opcionalmente por lo menos un agente antiespumante; las proporciones de los ingredientes presentes son de tal manera que el producto final contiene de 3 %- 12 % en peso de sulfato de aluminio (medido como Al_2O_3), hasta 30 % en peso de hidróxido de aluminio amorfo, hasta 15 % en peso de amina, hasta 3 % en peso de agente antiespumante y hasta 1.5 mol/kg de estabilizante, el acelerador contiene adicionalmente un estabilizante que es ácido glicólico.

9. Un método para aplicar una composición de cemento a un sustrato mediante pulverizado, que comprende el transporte de la composición a una boquilla de pulverizado, que se agrega a la boquilla un acelerador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8.