

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 265**

51 Int. Cl.:

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 111/00 (2006.01)

C04B 111/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2009 E 09765088 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2373592**

54 Título: **Mezcla aceleradora y método de uso**

30 Prioridad:

04.12.2008 EP 08170692

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.03.2015

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)
Dr. Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**KOLOMIETS, ELENA;
ALFONSO, MONTSERRAT y
WEIBEL, MARTIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 532 265 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

Mezcla aceleradora y método de uso

5 La invención se refiere a un acelerador para hormigón o mortero, más preferiblemente para hormigón proyectado o mortero proyectado, que está presente como una composición en polvo, más preferiblemente como una mezcla acuosa como solución o como una dispersión, y contiene lo siguiente:

(a) aluminio en el estado de oxidación 3,

(b) sulfato y

(c) ácido hexafluorosilícico.

10 La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación del acelerador según la invención, en el que sulfato de aluminio y/o hidroxisulfato de aluminio, preferiblemente sulfato de aluminio y/o hidroxisulfato de aluminio e hidróxido de aluminio, lo más preferiblemente sulfato de aluminio e hidróxido de aluminio, preferiblemente hidróxido de aluminio amorfo, ácido hexafluorosilícico y opcionalmente aminoras se mezclan con agua. En el caso del uso de hidróxido de aluminio, se prefiere el uso de hidróxido de aluminio amorfo. En esta invención, se prefiere generalmente el hidróxido de aluminio amorfo en comparación con otras formas de hidróxido de aluminio, especialmente cuando se compara con hidróxido de aluminio cristalino.

15 La invención también se refiere al uso del acelerador según la invención en el revestimiento de sustratos, preferiblemente superficies de túneles, superficies de minas, zanjas de construcción o pozos, con hormigón o mortero, preferiblemente hormigón proyectado o mortero proyectado, y a las capas endurecidas preparadas con los mismos, que se producen aplicando hormigón o mortero, preferiblemente hormigón proyectado o mortero proyectado, cuyo endurecimiento se forzaba con el acelerador según la invención. El uso de ácido hexafluorosilícico como un estabilizante para mezclas aceleradoras también es parte de esta invención.

20 El hormigón y el mortero que se aplica a los sustratos, tales como superficies rocosas de túneles, se debe fraguar y endurecer rápidamente (especialmente si se proyecta) de modo que se aseguren la adhesión y la resistencia mecánica del mismo y de ahí la seguridad para los seres humanos y las máquinas. Por esta razón, se añaden al hormigón proyectado o mortero proyectado aceleradores que aseguren un endurecimiento rápido.

25 Soluciones de aceleradores se describen en WO 9818740, EP-A1878713, WO 03029163, EP-A 812 812, EP-A 1167317, KR-B-9606223, JP-A-2003246659 y JP-A-2003321263.

30 KR-B-9606223 describe el uso de hexafluorosilicatos (sales de ácido hexafluorosilícico) en aceleradores no libres de álcali, que contienen óxido de sodio y sales de metales alcalinos. JP-A-2003321263 divulga mezclas aceleradoras líquidas que contienen hexafluorosilicatos (sales de ácido hexafluorosilícico) para hormigones que contienen cenizas volantes como un segundo aglutinante. JP-A-2003246659 divulga el uso de hexafluorosilicatos (sales de ácido hexafluorosilícico) en mezclas aceleradoras. La invención reduce el desarrollo de polvo durante la proyección, el llamado rebote (una parte de hormigón proyectado salta habitualmente desde la superficie que se va a revestir) y problemas sanitarios debidos a compuestos alcalinos.

35 Los aceleradores del fraguado libres de álcali convencionales para hormigón proyectado y otros materiales que contienen cemento se distinguen porque bien dan como resultado un fraguado rápido y una resistencia inicial relativamente baja o bien conducen a un fraguado lento en combinación con una resistencia inicial relativamente alta. Por otra parte, los resultados mencionados anteriormente con respecto al comportamiento en el hormigón varían a menudo dependiendo del tipo de cemento. Por lo tanto, en la industria, la demanda de mezclas aceleradoras muy robustas, que sean adecuadas para una amplia variedad de cementos en todo el mundo, es alta.

40 Partiendo de la técnica anterior, el objetivo de la presente invención era desarrollar un acelerador por medio del cual se permita una buena resistencia inicial en combinación con un tiempo de fraguado optimizado. Además, el acelerador debe tener una buena estabilidad de la solución acuosa o de la dispersión. Especialmente una precipitación de los constituyentes disueltos o suspendidos sería perjudicial ya que bajo estas circunstancias no se puede asegurar una calidad constante de los aceleradores. Cuando se forma un material insoluble, generalmente es difícil rehomogeneizar el acelerador mediante, por ejemplo, agitación.

45 Un objetivo adicional de la invención es evitar el uso de ácido fluorhídrico (HF) en mezclas aceleradoras. El HF es muy tóxico y sólo se puede manejar bajo precauciones de seguridad muy estrictas en el laboratorio y durante la producción.

50 Este objetivo se podría conseguir mediante una mezcla aceleradora que contuviera a) aluminio en el estado de

oxidación 3, b) sulfato y c) ácido hexafluorosilícico, el procedimiento para su preparación, el uso de la misma y los productos que se pueden obtener con la misma.

La mezcla aceleradora según la invención puede ser una composición en polvo, una solución, una dispersión o una suspensión. Se prefieren particularmente las dispersiones o soluciones.

5 El acelerador según la invención se puede preparar preferiblemente mezclando sulfato de aluminio y/o hidroxisulfato de aluminio, preferiblemente sulfato de aluminio y/o hidroxisulfato de aluminio e hidróxido de aluminio, lo más preferiblemente sulfato de aluminio e hidróxido de aluminio (preferiblemente hidróxido de aluminio amorfo), ácido hexafluorosilícico y opcionalmente aminas con agua. La preparación de las mezclas aceleradoras se efectúa preferiblemente a una temperatura entre 40 y 80°C, de forma particularmente preferible a una temperatura entre 50 y 70°C. De acuerdo con esto, el sulfato de aluminio añadido a la mezcla aceleradora puede estar presente parcialmente en forma dispersada y parcialmente en forma disuelta. Frecuentemente, al menos una porción del sulfato de aluminio reacciona con otros componentes de la dispersión o solución (por ejemplo preferiblemente con hidróxido de aluminio amorfo) con formación de complejos de aluminio. Así, habitualmente al menos una porción del sulfato de aluminio disuelto está presente en la forma de estas estructuras complejas.

15 Preferiblemente, los aceleradores de esta invención están libres de álcali. La ventaja de los aceleradores libres de álcali es especialmente que la formación de polvo durante la proyección se puede mantener relativamente baja y no hay una influencia negativa sobre la salud de los trabajadores debida a los compuestos alcalinos, respectivamente un pH alcalino.

20 Aceleradores preferidos son los que contienen (d) una amina en la mezcla. El tipo de amina no está especialmente limitado, por ejemplo es posible usar alquilaminas, aminas aromáticas y/o alcanolaminas. Son preferibles alquilaminas ramificadas o no ramificadas.

25 De forma particularmente preferible, al menos una alcanolamina puede estar presente en la mezcla. La dietanolamina y/o la trietanolamina se prefieren particularmente como la amina, especialmente, es particularmente preferible la dietanolamina. La dietanolamina tiene el efecto de promover la estabilidad de las composiciones aceleradoras, especialmente en una combinación con ácido hexafluorosilícico. Además, se mejora el desarrollo de la resistencia a la compresión. Preferiblemente, la cantidad de amina está entre 0,1 y 10%, más preferiblemente 0,3 y 6% basado en cada caso en el peso total de la mezcla acuosa. El efecto de la adición de tales aminas es una mejora del desarrollo de la resistencia a la compresión.

30 Aceleradores preferidos adicionales contienen alquilendiaminas, preferiblemente etilendiamina y/o dialquilentriaminas, preferiblemente dietilentriamina. Preferiblemente, la cantidad total de alquilendiaminas, preferiblemente etilendiamina y/o dialquilentriaminas, preferiblemente dietilentriamina, está entre 0,1 y 10%, más preferiblemente 0,3 y 6% basado en cada caso en el peso total de la mezcla acuosa. El efecto de la adición de dichas aminas es una mejora del desarrollo de la resistencia a la compresión.

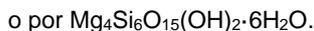
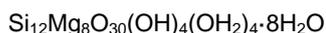
35 Un estabilizante (e) puede estar presente en las mezclas aceleradoras según la invención, especialmente en mezclas aceleradoras acuosas. En una realización preferida de esta invención, la mezcla contiene silicato magnésico, minerales arcillosos, caolín, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácidos carboxílicos orgánicos y/o alofanos como un estabilizante (e).

40 El estabilizante puede inhibir la formación de partículas o evitar la sedimentación de partículas dispersadas del acelerador según la invención. De forma particularmente preferible, la dispersión según la invención contiene el estabilizante, preferiblemente el estabilizante inorgánico, en una proporción de entre 0,1 y 10% en peso, basado en el peso total de la mezcla acuosa. Contenidos de estabilizante aún más preferidos están en el intervalo de 0,2 a 3% en peso y especialmente en el intervalo de 0,3 a 1,3% en peso, basado en cada caso en el peso total de la mezcla aceleradora.

45 Estabilizantes adecuados son estabilizantes inorgánicos, por ejemplo ciertos silicatos, minerales arcillosos, caolines, alofanos y muy generalmente sustancias tixotrópicas así como ácido fosfórico, ácido fosforoso y/o cualquier tipo de ácidos carboxílicos orgánicos. Un ejemplo de los ácidos carboxílicos orgánicos es el ácido aspártico.

50 Estabilizantes preferidos son silicato magnésico, minerales arcillosos (p. ej. bentonita), ácido fosfórico, ácido fosforoso y/o cualquier tipo de ácidos carboxílicos orgánicos, incluyendo sales de los ácidos mencionados anteriormente. Se prefiere particularmente la sepiolita, especialmente, de forma particularmente preferible $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4$ y/o $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2$.

Se debe entender que sepiolita se refiere a un silicato magnésico hidratado que se puede definir por la fórmula empírica



5 La sepiolita está compuesta preferiblemente por 2 capas de sílice tetraédrica que están conectadas a través de átomos de oxígeno a una capa media discontinua octaédrica que comprende átomos de magnesio. Esta estructura imparte una morfología microfibrosa a las partículas de sepiolita. Una pluralidad de productos adecuados de estabilizantes inorgánicos que son adecuados para la presente invención y comprenden sepiolita están disponibles comercialmente - por ejemplo "Pangel" de Tolsa. Pangel es un aditivo reológico que se obtiene de la sepiolita aflojando los haces de partículas y separando las partículas sin destruir su conformación alargada particular.

Un ejemplo de estabilizantes basados en bentonita es Tixoton® de Süd-Chemie.

10 Por definición, también se ha de entender de forma particularmente preferible que los estabilizantes inorgánicos adecuados para la invención significan productos que se obtienen mediante medidas de modificación directamente de la sepiolita particularmente preferida como tal, tal como, por ejemplo, dicho "Pangel", reteniendo las medidas de modificación al menos sustancialmente la conformación alargada de las partículas de sepiolita. Las medidas de modificación propuestas en este contexto se refieren preferiblemente al aflojamiento de la sepiolita como tal y a
15 medidas para separar las partículas de sepiolita. Un ejemplo de tal medida de modificación es la molienda en húmedo de sepiolita como tal.

Se prefiere un acelerador que contenga en una mezcla acuosa:

(a) preferiblemente entre 2,7 y 10% en peso,

de forma particularmente preferible entre 4 y 9% en peso y

20 de forma especialmente preferible entre 5 y 8% en peso de aluminio en el estado de oxidación 3,

(b) preferiblemente entre 12 y 34% en peso,

de forma particularmente preferible entre 14 y 34% en peso, de forma especialmente preferible entre 16 y 30% en peso y

lo más preferiblemente entre 20 y 30% en peso de sulfato,

25 (c) preferiblemente entre 0,05 y 20% en peso,

de forma particularmente preferible entre 0,1 y 20% en peso,

en particular entre 0,2 y 15% en peso,

de forma especialmente preferible entre 0,3 y 13% en peso de ácido hexafluorosilícico,

basado en cada caso en el peso total de la mezcla acuosa.

30 Se prefiere particularmente un acelerador que contenga en una mezcla acuosa:

(a) entre 5 y 9% en peso de aluminio en el estado de oxidación 3,

(b) entre 16 y 30%, preferiblemente entre 18 y 30% en peso de sulfato,

(c) entre 0,2 y 10% en peso, de forma particularmente preferible entre 0,3 y 8% en peso de ácido hexafluorosilícico,

basado en cada caso en el peso total de la mezcla acuosa.

35 Los datos de pesos se basan en el peso de los iones aluminio con respecto al aluminio, en el peso de sulfato con respecto al sulfato y en el peso del ácido hexafluorosilícico. Los iones conjugados no se tienen en cuenta en estos datos de pesos con respecto al aluminio y el sulfato.

Se debe apuntar que las proporciones en peso dadas en esta solicitud de patente se refieren a la mezcla acuosa si no se indica otra cosa. Habitualmente, el contenido de sólidos de las mezclas aceleradoras es de aproximadamente

30% en peso a 70% en peso, siendo el resto preferiblemente agua. Lo más preferiblemente, el contenido de sólidos de las mezclas aceleradoras es de 40 a 60% en peso.

5 Los porcentajes en peso de los diversos compuestos (p. ej. ácido hexafluorosilícico, sulfato, aluminio en el estado de oxidación 3, aminas, estabilizante...) en las composiciones en polvo se calcula sobre la base del peso total de la composición en polvo. Para simplificar las cosas, los intervalos de % en peso específicos para las composiciones en polvo no se dan específicamente en números, ya que esto conduciría a muchas repeticiones. Se aplica la norma simple de que todas las proporciones en % en peso especificadas para las mezclas acuosas se tienen que multiplicar por el factor 2 a fin de calcular el valor respectivo para las composiciones en polvo (como una compensación del contenido de agua de las mezclas acuosas). Por ejemplo, una indicación de "2,7 a 10% en peso de aluminio en el estado de oxidación 3 basado en el peso total de la mezcla acuosa" se tiene que leer entonces como de "5,4 a 20% en peso de aluminio en el estado de oxidación 3 basado en el peso total de la composición en polvo".

15 Los aceleradores según la invención con los datos de cantidades preferidos descritos se distinguen porque estos aceleradores permiten alcanzar buena resistencia inicial en combinación con tiempos de fraguado optimizados (relativamente cortos), al mismo tiempo siendo buena la semivida y siendo ventajosos los costes de producción.

20 Con respecto a la semivida de los productos, la presencia de ácido hexafluorosilícico en los aceleradores mejora su estabilidad, especialmente evitando la formación de un precipitado en comparación con los aceleradores sin ácido hexafluorosilícico. Un precipitado es difícil de manejar debido a que una rehomogeneización mediante, por ejemplo, agitación es habitualmente muy difícil. La sustitución de ácido fluorhídrico por ácido hexafluorosilícico mejora en la mayoría de los casos la estabilidad al almacenamiento. A veces, para muestras de aceleradores según esta invención que contienen ácido hexafluorosilícico, puede tener lugar una separación de fases con una formación de dos fases líquidas. En tal caso, es bastante fácil rehomogeneizar las muestras mediante simple agitación. Es importante mencionar que también se observaba una mejora de la estabilidad a altas temperaturas (30 - 40 °C), que es una región de temperatura en la que habitualmente es difícil obtener aceleradores estables.

25 La producción de las mezclas aceleradoras es relativamente cómoda y segura ya que el manejo de ácido hexafluorosilícico plantea muchos menos problemas con respecto al medio ambiente y a aspectos de seguridad en comparación con el ácido fluorhídrico. El ácido hexafluorosilícico se usa, por ejemplo, para la fluoración de agua en varios países. Se sabe que se usa además como un agente de conservación de la madera. El ácido hexafluorosilícico es un líquido incoloro y a menudo se suministra como una solución acuosa al 25 a 40%. Se cree que el ácido hexafluorosilícico es menos tóxico que el ácido fluorhídrico y se tiene que tratar solamente con las precauciones de seguridad habituales en el laboratorio y durante la producción. Cuando se trabaja con ácido hexafluorosilícico, habitualmente no es necesario aplicar precauciones de seguridad extremas (por ejemplo, protección especial con filtros, ventilación y delantal protector) como en el caso del HF.

35 El efecto del ácido hexafluorosilícico en composiciones cementosas es especialmente que se pueden obtener buenos resultados de la resistencia a la compresión (también en comparación con el HF) y que al mismo tiempo se pueden obtener tiempos de fraguado más cortos en comparación con las composiciones con ácido fluorhídrico. Además, la estabilidad contra la separación de las mezclas aceleradoras mejora si está contenido el ácido hexafluorosilícico.

40 La amplia gama de diferentes cementos que dan buenos resultados del mortero con este acelerador es una ventaja especialmente importante de esta invención. Estos no solo son cementos que son relativamente fáciles de acelerar y para los que también se consiguen resultados satisfactorios con aceleradores convencionales. En particular, también son cementos particularmente lentos o incompatibles para los que no se han conocido hasta la fecha aceleradores suficientemente eficaces.

45 Los aceleradores según la invención, que están presentes preferiblemente como una composición en polvo, más preferiblemente como una mezcla acuosa como solución o como dispersión, contienen aluminio en el estado de oxidación 3, sulfato y ácido hexafluorosilícico. Esta combinación de ingredientes proporciona tiempos de fraguado cortos y un buen desarrollo de la resistencia durante el endurecimiento en comparación con las mezclas aceleradoras que no contienen ácido hexafluorosilícico.

50 Con el acelerador según la invención, ahora es posible conseguir un fraguado rápido junto con una resistencia inicial notablemente alta (p. ej. 6 horas después de la proyección).

Un acelerador preferido es uno que contiene en una mezcla acuosa, además de (a), (b) y (c):

(d) entre 0,1 y 10% en peso,

preferiblemente entre 0,3 y 6% en peso,

de forma especialmente preferible entre 0,4 y 4,5% en peso, de amina, preferiblemente alcanolamina, de forma particularmente preferible dietanolamina y/o trietanolamina, lo más preferiblemente dietanolamina,

basado en cada caso en el peso total de la mezcla acuosa.

5 Los aceleradores según la invención tienen preferiblemente una proporción de ácido hexafluorosilícico de entre 0,05 y 10% en peso, preferiblemente entre 0,1 y 10% en peso, de forma particularmente preferible entre 0,2 y 8% en peso, preferiblemente entre 0,3 y 8% en peso, basado en cada caso en el peso total de la mezcla acuosa.

La mezcla puede estar presente preferiblemente como una dispersión o solución. Entre las dispersiones, se prefieren las dispersiones que contienen un estabilizante.

10 La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de un acelerador para hormigón o mortero, más preferiblemente para hormigón proyectado o mortero proyectado, que está presente como una mezcla acuosa, caracterizado porque sulfato de aluminio y/o hidroxisulfato de aluminio, preferiblemente sulfato de aluminio y/o hidroxisulfato de aluminio e hidróxido de aluminio, lo más preferiblemente sulfato de aluminio e hidróxido de aluminio (preferiblemente hidróxido de aluminio amorfo), ácido hexafluorosilícico y opcionalmente aminas se mezclan con agua. En particular, las mezclas aceleradoras según la invención inicialmente descritas se preparan
15 mediante el procedimiento según la invención.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo preferiblemente mediante un proceso en el que entre 17 y 37% en peso, de forma particularmente preferible entre 22 y 36% en peso, de sulfato de aluminio, entre 0 y 15% en peso, de forma particularmente preferible entre 0,1 y 14% en peso, preferiblemente de hidróxido de aluminio amorfo, entre 0,1 y 10% en peso, de forma particularmente preferible entre 0,4 and 4,5% en peso, de alcanolamina, de forma particularmente preferible dietanolamina, entre 0,05 y 20% en peso, preferiblemente 0,1 y 20% en peso, de forma particularmente preferible entre 0,2 y 8% en peso, de ácido hexafluorosilícico se mezclan con agua, basándose los datos de pesos en el peso total del acelerador líquido.

20 Durante la preparación y durante el almacenamiento, los aceleradores según la invención muestran preferiblemente un pH de entre 0 y 5, lo más preferiblemente un pH entre 2 y 3,6. Los diversos componentes se pueden añadir preferiblemente con agitación vigorosa al agua inicialmente introducida o una solución inicialmente introducida de uno de los componentes aceleradores. A fin de obtener soluciones, el procedimiento se lleva a cabo preferiblemente con calentamiento de las mezclas. El calentamiento y también el enfriamiento posterior no es absolutamente esencial, con el resultado de que se pueden ahorrar costes de energía y la preparación se simplifica. Sin embargo, el calentamiento hasta temperaturas entre 40 y 80°C reduce ventajosamente el tiempo de preparación y por lo tanto
25 incrementa la productividad de la planta de producción.

La invención se refiere además al uso del acelerador descrito anteriormente en el revestimiento de superficies con hormigón o mortero, preferiblemente con hormigón proyectado o mortero proyectado, en particular superficies de túneles, superficies de minas, zanjas de construcción y pozos.

35 La invención se refiere además al uso de ácido hexafluorosilícico como un estabilizante para mezclas aceleradoras, que contienen aluminio en el estado de oxidación 3 y sulfato. La invención se refiere además al uso de ácido hexafluorosilícico como un estabilizante para mezclas aceleradoras, que contienen aluminio en el estado de oxidación 3, sulfato y estabilizantes adicionales. La cantidad de ácido hexafluorosilícico útil para estabilizar las mezclas aceleradoras está preferiblemente entre 0,05 y 10% en peso, basado en el peso total de la mezcla acuosa. Contenidos de estabilizante aún más preferidos están en el intervalo de 0,1 a 3% en peso y especialmente en el
40 intervalo de 0,2 a 1,3% en peso.

Típicamente, se usan en la zona de construcción de 5 a 10 kg del acelerador según la invención por 100 kg de cemento.

La invención también se refiere a hormigón o mortero, preferiblemente hormigón proyectado o mortero proyectado, que contiene un acelerador según esta invención.

45 La invención se refiere además a una capa endurecida de hormigón o mortero que se producía aplicando hormigón o mortero, preferiblemente hormigón proyectado o mortero proyectado, cuyo endurecimiento se forzaba con un acelerador descrito anteriormente.

50 En esta invención, los términos hormigón y mortero, respectivamente hormigón proyectado y mortero proyectado, también pueden comprender otros materiales cementoso, por ejemplo grutas para minería basadas en cemento y morteros cementosos para la protección de hormigón contra el fuego.

Ejemplos:

Posteriormente, la presente invención se va a explicar con más detalle con referencia a ejemplos de trabajo.

5 Ejemplos de aceleradores según la invención se prepararon como sigue: La cantidad requerida de agua fría y estabilizante (si es necesario) se puso en un vaso de precipitados sobre una placa eléctrica y se agitó vigorosamente con un agitador propulsor. Durante el calentamiento, se añadieron en primer lugar sulfato de aluminio, a continuación ácido hexafluorosilícico, hidróxido de aluminio amorfo y finalmente dietanolamina. El contenido de agua de las materias primas usadas se tuvo en cuenta al calcular el agua requerida al principio. Después de alcanzar 60°C, el acelerador se agitó durante de una a dos horas más a esta temperatura y a 10 continuación se enfrió hasta temperatura ambiente durante varias horas con agitación continuada. La secuencia de adición de las materias primas puede influir en la duración de la agitación que se requiere a fin de obtener un producto homogéneo, pero no tiene influencia sobre las propiedades del acelerador que ha reaccionado completamente y se ha agitado correctamente. También es posible preparar aceleradores sin calentar, pero el tiempo de preparación se incrementará.

En los ejemplos se usaron las siguientes materias primas:

- 15 - Agua,
- Sulfato de aluminio (a y b)
(como $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14,8 H_2O$; esto corresponde a un contenido de sulfato de aluminio de 56,2% en peso),
- Hidróxido de aluminio amorfo (a): $75 \pm 2\%$ de $Al(OH)_3$,
- Ácido hexafluorosilícico (c): solución acuosa al 34%,
- 20 - Dietanolamina (d): 90 %,
- Pangel S9 (estabilizante (e)),
- Ácido fluorhídrico: solución acuosa al 40%,
- Hexafluorosilicato magnésico: hexahidrato de hexafluorosilicato magnésico industrial., min. 99%.

1. Composiciones Aceleradoras (tabla 1-1)

25 La invención se describe ahora adicionalmente con referencia a los aceleradores según la invención y los ejemplos comparativos. La composición de todas las formulaciones probadas y los datos de estabilidad al almacenamiento a diferentes temperaturas se presentan en la tabla 1-1. Adicionalmente, datos de estabilidad para algunas formulaciones adicionales se dan en la tabla 1-2. Los ejemplos de aceleradores según la invención (I) contienen ácido hexafluorosilícico y los ejemplos comparativos (C) no contienen este producto. Todas las partes en las tablas 30 1-1 y 1- 2 se expresan en peso.

2. Sistemas de prueba (mortero y hormigón)

2.1 Sistemas de prueba de hormigón (tabla 2)

La tabla 2 muestra composiciones de mortero con diferentes cementos, que se usaron como sistemas de prueba para los aceleradores de la tabla 1-1.

35 2.2 Sistemas de prueba de hormigón (tabla 3)

Las composiciones de hormigón usadas para la prueba de hormigón de los aceleradores se presentan en la tabla 3.

3. Métodos de prueba de aceleradores

3.1 Métodos de prueba en mortero

40 Los aceleradores según la invención y los ejemplos comparativos se probaron con respecto al tiempo de fraguado y la resistencia a la compresión con mortero según DIN EN 196-1 y -3. Los resultados se resumen en las tablas 4 a 7.

3.2 Métodos de prueba en hormigón

Se realizaron pruebas en hormigón proyectado con los aceleradores según la invención y los ejemplos comparativos con respecto al desarrollo de la resistencia a la compresión según EFNARC European Specification for Sprayed Concrete 1999. Los resultados se resumen en la tabla 8.

5 5. Resultados de prueba de los aceleradores

5.1 Resultados de prueba de los aceleradores en mortero (tablas 4 a 7)

Las tablas 4 a 7 resumen los resultados de comportamiento en mortero de los aceleradores según la invención y los ejemplos comparativos con diferentes cementos.

10 En los ejemplos según la invención E-1 a E-3 de la tabla 4, se observa una mejora significativa de los tiempos de fraguado y al mismo tiempo un desarrollo de resistencia satisfactorio para el sistema de mortero M-1, cuando se compara con los ejemplos comparativos E-7 a E-9 (sin ácido hexafluorosilícico). Los ejemplos E-4 a E-6 según la invención muestran el mismo efecto del ácido hexafluorosilícico para otros varios cementos, cuando se comparan con los ejemplos comparativos E-10 a E-12 (sin ácido hexafluorosilícico).

15 En la tabla 5 en los ejemplos E-13 a E-15 se observa una mejora significativa de los tiempos de fraguado y el desarrollo de la resistencia a la compresión a las 6 h y 1d (especialmente para los ejemplos E-14 y E-15), cuando se comparan con los ejemplos comparativos E-21 a E-23 (sin ácido hexafluorosilícico). En los ejemplos E-16 a E-20 según la invención, se observa una mejora significativa de los tiempos de fraguado y al mismo tiempo un desarrollo de resistencia satisfactorio para diferentes cementos, cuando se comparan con los ejemplos comparativos E-24 a E-28 (sin ácido hexafluorosilícico).

20 En la tabla 6 en los ejemplos E-29 a E-31, la mejora del tiempo de fraguado inicial y final es más significativa que la disminución en la resistencia a la compresión en comparación con el ejemplo E-34, que no es según la invención. En los ejemplos E-32 y E-33, se observa una mejora significativa de los tiempos de fraguado y al mismo tiempo un desarrollo de resistencia satisfactorio para dos tipos diferentes de cemento, cuando se comparan con los ejemplos comparativos E-35 y E-36 (sin ácido hexafluorosilícico).

25 Los ejemplos E-37 (sin dietanolamina) y E-38 (con dietanolamina) demuestran el efecto de la dietanolamina en las formulaciones según la invención. Se observa una mejora del desarrollo de la resistencia a la compresión.

30 Los ejemplos de la tabla 7 muestran una ventaja del ácido hexafluorosilícico en comparación con la sal magnésica de ácido hexafluorosilícico y el ácido fluorhídrico. En los ejemplos E-39 y E-48 así como E-40 y E-49, la cantidad de especie hexafluorosilícica (calculada como $[\text{SiF}_6]^{2-}$) en las formulaciones es la misma, mientras que la fuente de la especie de hexafluorosilicato es diferente. En E-39 y E-40 la fuente es ácido hexafluorosilícico (H_2SiF_6) y en E-48 y E-49 es la sal magnésica de ácido hexafluorosilícico (hexafluorosilicato magnésico (MgSiF_6)). A partir de la comparación de los ejemplos E-39 y E-48, así como E-40 y E-49, se deduce que el uso de ácido hexafluorosilícico da como resultado tiempos de fraguado más cortos y mejor desarrollo de la resistencia a la compresión en comparación con la sal magnésica de ácido hexafluorosilícico.

35 El efecto del ácido hexafluorosilícico se muestra en los ejemplos E-41 a E-47 (con ácido hexafluorosilícico) en comparación con los ejemplos E-50 a E-56 que contienen ácido fluorhídrico.

40 Estos ejemplos muestran que el ácido hexafluorosilícico tiene un efecto positivo sobre los tiempos de fraguado y la resistencia a la compresión a las 6 h y 1 d en comparación con los ejemplos con ácido fluorhídrico. Se observa una mejora significativa de la resistencia a la compresión a las 6 h para los ejemplos E-41 a E-43 y E-45 (con ácido hexafluorosilícico), cuando se comparan con los ejemplos comparativos E-50 a E-52 y E-54 (con ácido fluorhídrico).

5.2 Resultados de prueba de aceleradores en hormigón (tabla 8)

La tabla 8 muestra los resultados de pruebas en hormigón proyectado.

45 En los experimentos de proyección de hormigón se observaba una mejora significativa del desarrollo de la resistencia a la compresión después de 6, 15 min. y 1, 4 y 24 horas para el ejemplo E-57 según la invención, cuando se comparaba con el ejemplo comparativo E-58 (sin ácido hexafluorosilícico).

Los datos de estabilidad de la tabla 1-1 se midieron a temperaturas de 5 a 40°C, 80 ml de solución de acelerador con una altura de relleno de 55 mm se almacenaron en un receptáculo de vidrio y se observó la estabilidad. Los resultados muestran que el ácido hexafluorosilícico en los aceleradores mejora su estabilidad en comparación con

5 aceleradores sin ácido hexafluorosilícico. Además, la sustitución de ácido fluorhídrico por ácido hexafluorosilícico en la mayoría de los casos mejora la estabilidad al almacenamiento. Es importante mencionar que también se observaba una mejora de la estabilidad a 40°C, donde habitualmente es difícil obtener aceleradores estables. Algunos datos de estabilidad adicionales se dan en la tabla 1-2. Esos datos muestran que el ácido hexafluorosilícico mejora significativamente la estabilidad de los aceleradores.

Dos capas (símbolo X) en la tabla 1-1 significa que se formaban dos fases. Este es un caso de separación menos grave. Habitualmente no se desean muestras heterogéneas, pero según se menciona anteriormente las dos fases se pueden rehomogeneizar fácilmente mediante agitación.

10 En conclusión, los ejemplos de aceleradores según la invención con ácido hexafluorosilícico demuestran un efecto positivo de este nuevo compuesto sobre los tiempos de fraguado y simultáneamente una mejora del desarrollo de la resistencia para diferentes cementos. Tal efecto del ácido hexafluorosilícico se observaba para pruebas tanto de mortero como de hormigón proyectado.

Tabla 1-1:

Formulación/Composición (% en peso)	Agua	Sulfato de aluminio, 56,2%	Hidróxido de aluminio amorfo, 75 ± 2%	Ácido hexafluorosilícico, 34%	Dietanolamina, 90%	Pangel S9	Ácido fluorhídrico, 40%	Hexafluorosilicato magnésico, 99%	Estabilidad después de 1 mes a 5°C	Estabilidad después de 1 mes a 40°C
F-1(l)	32	63	-	5	-	-	-	-	X	X
F-2(l)	43	42	12	3	-	-	-	-	O	O
F-3(l)	43,5	42	13	1	0,5	-	-	-	X	X
F-4(l)	42,5	42	12	3	0,5	-	-	-	O	Δ
F-5(l)	46	38	12	3	1	-	-	-	X	X
F-6(l)	43	40	12	3	2	-	-	-	X	Δ
F-7(l)	27,2	63	4	1	4	0,8	-	-	*	*
F-8(l)	26,2	63	4	2	4	0,8	-	-	*	*
F-9(l)	24,2	63	4	4	4	0,8	-	-	*	*
F-10(l)	22,2	63	4	6	4	0,8	-	-	*	*
F-11(l)	36	42	17	5	-	-	-	-	O	Δ
F-12(l)	35,5	42	17	5	0,5	-	-	-	O	Δ
F-13(l)	35,8	44	15,2	3	2	-	-	-	O	X
F-14(l)	43	45	9	3	-	-	-	-	X	X
F-15(l)	41	45	9	5	-	-	-	-	O	X
F-16(l)	44	40	9	7	-	-	-	-	X	X
F-17(l)	48	40	9	3	-	-	-	-	X	X
F-18(l)	42	40	9	9	-	-	-	-	X	X
F-1(C)	37	63	-	-	-	-	-	-	XX	X
F-2(C)	46	42	12	-	-	-	-	-	XX	Δ
F-3(C)	44,5	42	13	-	0,5	-	-	-	XX	‡
F-4(C)	45,5	42	12	-	0,5	-	-	-	XX	Δ
F-5(C)	49	38	12	-	1	-	-	-	X	XX
F-6(C)	46	40	12	-	2	-	-	-	XX	XX
F-7(C)	28,2	63	4	-	4	0,8	-	-	*	*
F-8(C)	43,5	42	12	-	0,5	-	-	2	Δ	XX
F-9(C)	36,8	44	15,2	-	2	-	-	2	O	‡
F-10(C)	43	45	9	-	-	-	3	-	XX	‡
F-11(C)	41	45	9	-	-	-	5	-	O	‡
F-12(C)	44	40	9	-	-	-	7	-	O	XX
F-13(C)	48	40	9	-	-	-	3	-	X	‡
F-14(C)	42	40	9	-	-	-	9	-	O	‡

5

- * las suspensiones permanecen estables
- O capa precipitada < 1 mm
- Δ capa precipitada < 5 mm
- ‡ capa precipitada < 25 mm
- X separación de capas
- XX muy viscoso o sólido

10

Tabla 1-2

Formulación/Composición (% en peso)	Agua	Sulfato de aluminio, 56,2%	Hidróxido de aluminio amorfo, 75±2%	Ácido hexafluorosilícico, 34%	Dietanolamina, 90%	Precipitación (% en vol.) después de 1 semana a 20°C	Precipitación (% en vol.) después de 2 semanas a 20°C	Precipitación (% en vol.) después de 4 semanas a 20°C
F-19(I)	49	40	10	1	-	2	5	15
F-20(I)	47	40	10	1	2	-	2	7
F-21(I)	45	40	10	1	4	-	1	7
F-22(I)	45	40	14	1	-	-	8	10
F-23(I)	43	40	14	1	2	-	-	8
F-24(I)	41	40	14	1	4	-	-	5
F-15(C)	50	40	10	-	-	5	10	30
F-16(C)	48	40	10	-	2	2	5	15
F-17(C)	46	40	10	-	4	2	5	15
F-18(C)	46	40	14	-	-	-	6	15
F-19(C)	44	40	14	-	2	-	2	12
F-20(C)	42	40	14	-	4	-	1	3

Los valores dados "precipitación (% en vol.)" después del tiempo respectivo representan una estimación del volumen precipitado. Los valores por debajo de 5 se van a considerar como una dispersión virtualmente estable.

5

Tabla 2:

Mortero/Composición	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7
Cemento:							
CEM I 42.5 Normo 4	450 g						
Untervaz (Suiza)							
CEM I 42.5 R		450 g					
Radotin (República Checa)							
CEM I 42.5 R			450 g				
Mokra (República Checa)							
CEM I 42,5 RR				450 g			
Norcem (Noruega)							
CEM II/A-LL 42.5 R					450 g		
Byggcement (Suecia)							
CEM II/A-LL 42.5 R						450 g	
Pederobba (Italia)							
CEM II/A-V 42,5 R							450 g
Norcem (Noruega)							
Arena:							
CEN Normsand	1350 g						
*Superplastificante:							
Glenium® 51	0,30%	0,20%	0,30%	0,30%	0,20%	0,20%	0,20%
Relación Agua/Cemento:							
	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45

La dosificación de superplastificante se calculó con respecto a la cantidad de cemento en el mortero.

Tabla 3:

	Hormigón/Composición	Con-1
Cemento:	CEM I 42,5 Normo 4 Untervaz	450 kg
Arena:	Arena Tipo A 0-4mm	1246 kg
	Arena Tipo B 4-8mm	534 kg
#Superplastificante:	Glenium® 51	0,70%
#Estabilizante:	Delvo®Crete Stabiliser 10	0,20%
Relación Agua/Cemento:		0,44

#La dosificación de superplastificante y estabilizante se calculó con respecto a la cantidad de cemento en el hormigón.

Tabla 4:

Ejemplos	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	E-11	E-12
Formulación/ Mortero	F-1(I) M-1	F-2(I) M-1	F-3(I) M-1	F-2(I) M-5	F-2(I) M-6	F-2(I) M-7	F-1(C) M-1	F-2(C) M-1	F-3(C) M-1	F-2(C) M-5	F-2(C) M-6	F-2(C) M-7
Fraguado inicial (minutos)	4	3	6,5	2,5	2	1,5	8	10	12	8,5	4	4,5
Fraguado final (minutos)	27	15	18	10,5	11	15	33	44	38	17	17	21
Resistencia a la compresión a las 6 h (MPa)	1,1	1,8	2,3	2,2	2,2	2,3	1,3	2	2	1,6	2,7	2,9
Resistencia a la compresión al 1 d (MPa)	23,5	13,3	13,1	21,4	21	14,2	18,9	14,5	12,8	21,4	21,7	16
Resistencia a la compresión a los 7 d (MPa)	46,5	40,4	44,2	40,8	46,7	33,6	43,1	41,6	43,9	40,6	46,7	34,5
Dosificación, % **	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

Tabla 5:

Ejemplos	E-13	E-14	E-15	E-16	E-17	E-18	E-19	E-20	E-21	E-22	E-23	E-24	E-25	E-26	E-27	E-28
Formulación/ Mortero	F-4(I) M-1	F-5(I) M-1	F-6(I) M-1	F-4(I) M-6	F-5(I) M-6	F-6(I) M-6	F-4(I) M-5	F-6(I) M-5	F-4(C) M-1	F-5(C) M-1	F-6(C) M-1	F-4(C) M-6	F-5(C) M-6	F-6(C) M-6	F-4(C) M-5	F-6(C) M-5
Fraguado inicial (minutos)	3	5	4	2,5	3	3	2,5	2,5	11	12	10,5	5	5	5	4	5
Fraguado final (minutos)	14	25	10,5	11,5	15	12,5	10	11,5	39,5	33	29	22,5	22,5	18,5	16	15
Resistencia a la compresión a las 6 h (MPa)	2	2,4	2,7	3,3	3,5	2	2	2,2	2,1	1,5	1,7	4,1	3,9	3,3	2,6	2,9
Resistencia a la compresión al 1 d (MPa)	13,9	22,9	21,9	24,2	24,7	23,6	18,8	22,7	14,9	9,7	5,4	26,2	26,3	25,9	24,3	25,2
Resistencia a la compresión a los 7 d (MPa)	41,9	46,8	45,4	53,6	52,8	49,8	38,6	38,3	41,9	44,6	44,1	53,6	39,3	51,6	40,3	41
Dosificación, %**	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

Tabla 6:

Ejemplos	E-29	E-30	E-31	E-32	E-33	E-34	E-35	E-36	E-37	E-38
Formulación/ Mortero	F-7(I) M-1	F-8(I) M-1	F-10(I) M-1	F-8(I) M-2	F-9(I) M-5	F-7(C) M-1	F-7(C) M-2	F-7(C) M-5	F-11(I) M-1	F-12(I) M-1
Fraguado inicial (minutos)	4	3,5	1,5	1,5	2	5,5	1,5	4	2	2
Fraguado final (minutos)	17	19	12	7	11	22	13	15	7,5	6,5
Resistencia a la compresión a las 6 h (MPa)	3,6	3,4	2,9	1,8	4,5	3,3	2,4	4,7	1,7	2,3
Resistencia a la compresión al 1 d (MPa)	20,1	19,2	19,9	15,4	28,1	25	16,1	27,6	4,6	6,3
Resistencia a la compresión a los 7 d (MPa)	43,8	44,8	44,6	31	47,6	46	29,8	45,9	37,6	43,5
Dosificación, % **	9	9	9	9	9	9	9	9	8	8

Tabla 7:

Ejemplos	E-39	E-40	E-41	E-42	E-43	E-44	E-45	E-46	E-47	E-48	E-49	E-50	E-51	E-52	E-53	E-54	E-55	E-56
Formulación/ Mortero	F-4(I) M-1	F-13(I) M-1	F-14(I) M-4	F-15(I) M-4	F-16(I) M-4	F-16(I) M-6	F-17(I) M-3	F-17(I) M-5	F-18(I) M-5	F-8(C) M-1	F-9(C) M-1	F-10(C) M-4	F-11(C) M-4	F-12(C) M-4	F-12(C) M-6	F-13(C) M-3	F-13(C) M-5	F-14(C) M-5
Fraguado (minutos)	3	3,5	4,5	1,5	2	2	2	3,5	2,5	5,5	4,5	3	1,5	5	1,5	5	3	1,5
Fraguado (minutos)	14	7	38	30	40	14	18	21	20	18	14	47	38	51	18	26	28 24	
Resistencia a la compresión a las 6 h (MPa)	2	2,7	3	1	0,6	1	0,8	1,7	1,1	1,5	2,1	1,3	0,6	0,3	1	0,2	1,4	1,2
Resistencia a la compresión al 1 d (MPa)	13,9	10,2	30,4	28,3	25,8	20,1	12,7	21,8	19,9	8,5	5,8	29,1	27,1	23,9	18	8,5	20,3	20,4
Resistencia a la compresión a los 7 d (MPa)	41,9	44,9	48	42,4	44,1	42,7	33,3	38,7	36,3	39,2	35,7	47,3	39,5	35,3	43,7	19,7	37,8	38,5
Dosificación, %**	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

** La dosificación de las formulaciones está en porcentaje en peso con respecto a la cantidad de cemento en el mortero.

Tabla 8:

	Ejemplos	E-57	E-58
	Formulación/ Hormigón	F-4(I) Con-1	F-4(C) Con-1
	Dosificación, % ##	8	8
	Resistencia a la compresión, N/mm ²		
6 min.	Meyco® Needle	0,43	0,19
15 min.	Meyco® Needle	0,46	0,31
30 min.	Meyco® Needle	0,58	0,57
1 h	Meyco® Needle	0,82	0,7
4 h	Hilti® Nail Gun	3,19	2,28
6 h	Hilti® Nail Gun	3,73	3,28
24 h	Hilti® Nail Gun	11,4	8,56
7 días	Bohrkern	30,2	27,8
28 días	Bohrkern	38,5	34

La dosificación de las formulaciones está en porcentaje en peso con respecto a la cantidad de cemento en el hormigón.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla aceleradora para hormigón o mortero, que está presente como una composición en polvo que contiene lo siguiente:
- (a) aluminio en el estado de oxidación 3
 - 5 (b) sulfato y
 - (c) ácido hexafluorosilícico.
2. Acelerador según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla es líquida.
3. Acelerador según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la mezcla contiene una amina (d).
- 10 4. Acelerador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla contiene al menos una alcanolamina.
5. Acelerador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la mezcla contiene alquilendiaminas.
- 15 6. Acelerador según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque la mezcla contiene silicato magnésico, minerales arcillosos, caolín, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácidos carboxílicos orgánicos y/o alofanos como un estabilizante (e).
7. Acelerador según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque la mezcla contiene:
- (a) entre 2,7 y 10% en peso de aluminio en el estado de oxidación 3,
 - (b) entre 12 y 34%, preferiblemente entre 14 y 34% en peso de sulfato,
 - (c) entre 0,05 y 20%, preferiblemente entre 0,1 y 20%, en peso de ácido hexafluorosilícico,
- 20 basado en cada caso en el peso total de la mezcla acuosa.
8. Acelerador según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado porque la mezcla contiene:
- (a) entre 5 y 9% en peso de aluminio en el estado de oxidación 3,
 - (b) entre 16 y 30%, preferiblemente entre 18 y 30% en peso de sulfato,
 - (c) entre 0,2 y 10% en peso de ácido hexafluorosilícico,
- 25 basado en cada caso en el peso total de la mezcla acuosa.
9. Acelerador según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado porque el ácido hexafluorosilícico está presente en una proporción de entre 0,1 y 10% en peso en la mezcla acuosa.
10. Acelerador según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado porque la mezcla está presente en la forma de una solución o una dispersión.
- 30 11. Procedimiento para la preparación de un acelerador líquido, caracterizado porque
- (i) sulfato de aluminio y/o hidroxisulfato de aluminio, opcionalmente también hidróxido de aluminio, más preferiblemente hidróxido de aluminio amorfo y
 - (ii) ácido hexafluorosilícico
- se mezclan con agua.
- 35 12. Uso de un acelerador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el revestimiento de sustratos con hormigón o mortero.

13. Uso de ácido hexafluorosilícico como un estabilizante para mezclas aceleradoras para composiciones cementosas, mezclas aceleradoras que contienen aluminio en el estado de oxidación 3 y sulfato.

14. Hormigón o mortero que contiene un acelerador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

5 15. Capa endurecida que se producía aplicando hormigón o mortero, cuyo endurecimiento se forzaba con un acelerador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.