

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 581**

51 Int. Cl.:

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2005 E 05805694 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 1843990**

54 Título: **Acelerador líquido**

30 Prioridad:

14.01.2005 JP 2005008212

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.04.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ANGELSKAR, TERJE;
OGAWA, HIDEO y
IWATA, RAITA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 567 581 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Acelerador líquido.

5 La presente invención se refiere a un acelerador líquido. Específicamente, la presente invención se refiere a un acelerador líquido que sobresale en su efecto de aceleración, capacidad de recubrimiento grueso, características de desarrollo de resistencia, y la trabajabilidad de una boquilla de proyección de hormigón incluso para hormigón con un contenido de cemento inferior por volumen unitario (aproximadamente 360 kg/m^3) con una cantidad más pequeña de uso que la de productos convencionales, y también sobresale en la estabilidad en almacenamiento a temperaturas inferiores y superiores.

10 Convencionalmente, para evitar los colapsos de las superficies de terrenos expuestos tales como un talud y una excavación de túnel, se han usado procedimientos de proyección en los que se proyecta un hormigón o mortero acelerado que se prepara añadiendo un acelerador a una composición de cemento tal como mortero y hormigón sobre la superficie de proyección. Generalmente, como acelerador, se han usado ampliamente sales de metales alcalinos (sodio y potasio) de aluminato, ácido silícico, ácido carbónico, etc. Puesto que estos compuestos tienen una fuerte alcalinidad, tienen efectos adversos sobre el cuerpo humano en el entorno de la operación de proyección; por ejemplo, pueden atacar a la piel y provocar inflamación de los ojos o corrosión de la córnea alterando de ese modo la agudeza visual.

Además, los aceleradores alcalinos que contienen metales alcalinos tales como sodio o potasio pueden plantear el riesgo de inducir una reacción de agregados alcalinos con los agregados en el hormigón y, por tanto, no son preferibles desde el punto de vista de la durabilidad del hormigón.

20 Además, puesto que el hormigón proyectado incluye generalmente un gran contenido en cemento por volumen unitario introduciendo de ese modo una gran cantidad de álcali (sodio y potasio) del cemento y, además de eso, tiene una alta razón de agregados finos, hay una alta probabilidad de provocar una reacción de agregados alcalinos. Por tanto, cuando se usó un agregado reactivo para hormigón proyectado, había un alto riesgo de provocar grietas en el hormigón tras curarse, alterando de ese modo la durabilidad. Como corrección de esto, se han hecho intentos de usar agregados que no contribuirían a la reacción de agregados alcalinos o de usar cemento de tipo de bajo contenido en álcali; sin embargo, era difícil evitar completamente el problema.

En las circunstancias actuales tal como se describió anteriormente, se han propuesto aceleradores líquidos ácidos compuestos por sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio y los fluoruros de aluminio.

30 Por ejemplo, se ha propuesto un acelerador de hormigón que consiste en una disolución ácida o básica de aluminio, silicato de litio y aluminato de litio (véase, por ejemplo, el documento de patente 1). Además, se ha propuesto un acelerador que está libre de álcalis y cloruros y que consiste en nitrato, sulfato, glicolato, lactato, o similares de aluminio, un agente de formación de complejos y un inhibidor de la corrosión (véase, por ejemplo, el documento de patente 2).

35 Además, se ha propuesto un acelerador que contiene fluoruro soluble en agua y que no contiene sulfatos, metales alcalinos, cloruros y sales de aluminio (véase, por ejemplo, el documento 3). Además, se ha propuesto un acelerador líquido que contiene aluminio, azufre, sodio y flúor (véase, por ejemplo, el documento de patente 4). Se ha propuesto además un acelerador que consiste en una sal de aluminio acuosa que contiene fluoruro, que se obtiene a través de la reacción entre los hidróxidos de aluminio u óxidos de aluminio y ácido fluorhídrico, y una sal de aluminio acuosa que contiene sulfato tal como sulfato de aluminio y sulfato de aluminio básico, y que no contiene metales alcalinos ni cloruros (véase, por ejemplo, el documento de patente 5).

45 Sin embargo, las tecnologías descritas anteriormente no han proporcionado un acelerador líquido que tenga una estabilidad en disolución y un efecto de aceleración suficiente. Los presentes inventores han centrado su atención en los efectos de metales alcalinos para mejorar las características de desarrollo de resistencia temprana de hormigón, y han propuesto, en la solicitud de patente japonesa n.º 2003-62114, un acelerador líquido que contiene, como álcali total, del 1 al 8,5% de sales de metales alcalinos tales como sulfato de aluminio, alcanolamina, alquilendiamina, ácido fluorhídrico y sales de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, sulfato de sodio, sulfato de potasio. Sin embargo, aunque este acelerador líquido sobresale en su efecto de aceleración y características de desarrollo de resistencia temprana para composiciones de hormigón con un contenido en cemento superior por volumen unitario, tenía el problema de que su rendimiento de aceleración era insuficiente en composiciones de hormigón con un contenido en cemento inferior y tenía una tendencia a precipitar cristales a temperaturas inferiores degradando de ese modo la estabilidad en disolución.

[Documento de patente 1] Jp A2001-130935.

[Documento de patente 2] Jp A2001-180994.

[Documento de patente 3] Jp A2002-29801.

[Documento de patente 4] Jp A2002-47048.

5 [Documento de patente 5] Jp A2002-80250.

[Divulgación de la invención]

[Problema que va a solucionarse mediante la invención]

10 El documento D2 (WO 03/106375 A) da a conocer un sulfato de aluminio, al menos una de una alcanolamina y una alquilendiamina o triamina, ácido fluorhídrico, al menos uno de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, hidróxido de magnesio, carbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de magnesio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, sulfato de magnesio, sulfato de litio, ácidos mono y dicarboxílicos alifáticos C₁ - C₁₀ y sus sales de metales, hidróxido de aluminio y al menos uno de ácido fosfórico y ácido fosforoso. Las composiciones cementosas proyectadas utilizan composiciones de acelerador que funcionan bien con una variedad de cementos inusualmente amplia, incluyendo cementos japoneses, sin embargo con los cuales otros aceleradores libres de álcalis proporcionan resultados menos satisfactorios.

15 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un acelerador líquido que sobresale en su efecto de aceleración, capacidad de recubrimiento grueso, características de desarrollo de resistencia, y la trabajabilidad de una boquilla de proyección de hormigón incluso para hormigón con un contenido en cemento inferior por volumen unitario, y que también sobresale en la estabilidad en almacenamiento a temperaturas inferiores y superiores durante un periodo de tiempo más largo.

[Medios para solucionar el problema]

Los presentes inventores han realizado una investigación activa para solucionar los problemas descritos anteriormente y han encontrado que todos esos problemas pueden solucionarse usando un acelerador líquido según la reivindicación 1.

25 La presente invención también se refiere al acelerador líquido descrito anteriormente en el que se usan compuestos de aluminio y ácido fluorhídrico en una razón de A/F de 0,35 a 4,5, en donde la razón de A/F es la razón del número de moles de equivalente de Al₂O₃ (A) con respecto al de equivalente de F⁻ (F).

30 La presente invención también se refiere al acelerador líquido descrito anteriormente en el que se usan compuestos de aluminio y compuestos de ácido sulfúrico en una razón de A/S de 0,38 a 0,60, en donde la razón de A/S es la razón del número de moles de equivalente de Al₂O₃ (A) con respecto al de equivalente de SO₃ (S).

Además, la presente invención se refiere al acelerador líquido descrito anteriormente en el que el álcali total es inferior al 1%.

35 La presente invención se refiere además al acelerador líquido descrito en el que se usan del 15 al 35% en masa de sulfato de aluminio, del 1 al 5% en masa de ácido fluorhídrico, menos del 20% en masa de hidróxido de aluminio, y del 0,5 al 5% en masa de ácido fosforoso y/o sales de ácidos orgánicos del mismo para la cantidad total del acelerador líquido.

La presente invención se refiere además al acelerador líquido descrito anteriormente en el que están contenidos ácido oxálico y/o una sal metálica del mismo.

40 La presente invención se refiere además al acelerador líquido descrito anteriormente en el que se usan del 0,5 al 10% en masa de ácido oxálico y/o una sal metálica del mismo para la cantidad total del acelerador líquido.

La presente invención se refiere además al acelerador líquido descrito anteriormente en el que una fuente adicional de SO₃ es una o más clases de compuestos de ácido sulfúrico seleccionados del grupo que consiste en ácidos sulfúricos, sulfatos de litio, sulfatos de sodio y sulfatos de potasio.

45 La presente invención se refiere además al acelerador líquido descrito anteriormente en el que están contenidos uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos orgánicos C₁ a

C₁₀ y sales metálicas de los mismos.

La presente invención se refiere además al acelerador líquido descrito anteriormente en el que están contenidos uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste en alcanolamina, alquilendiamina y alquilentriamina.

5 La presente invención se refiere además al uso del acelerador líquido descrito anteriormente para mortero u hormigón proyectado aplicado a un procedimiento de proyección en seco o en húmedo.

La presente invención se refiere además a un procedimiento de proyección en seco o en húmedo en el que el acelerador líquido descrito anteriormente se añade a una composición de cemento tal como mortero o hormigón en una tubería de transporte, una boquilla de riego o una boquilla de proyección o bien directamente a la mezcla por medio de un dispositivo de alimentación de acelerador, o bien al contenido de agua.

10 La presente invención se refiere además a un procedimiento de proyección en seco o en húmedo caracterizado porque se añade el acelerador líquido descrito anteriormente a mortero u hormigón base al que se le añade un agente de reducción de agua AE de alta actividad y/o un retardador de base de poli(ácido carbónico) y que se aplica al procedimiento de proyección.

[Ventajas de la invención]

15 El acelerador líquido de la presente invención puede proporcionar, al añadirse ácido fosforoso y/o sales de ácidos orgánicos del mismo, excelente efecto de aceleración, capacidad de recubrimiento grueso, características de desarrollo de resistencia, así como la trabajabilidad de una boquilla de proyección de hormigón incluso para hormigón con un contenido en cemento inferior por volumen unitario con una cantidad más pequeña de uso que la de productos convencionales, y también puede proporcionar excelente estabilidad en almacenamiento a 20 temperaturas inferiores y superiores durante un periodo de tiempo más largo. Además, el acelerador líquido de la presente invención puede potenciar su efecto como acelerador líquido preparándose, además de en las condiciones descritas anteriormente, en una razón de A/F específica (razón molar) o una razón de A/S específica (razón molar), o añadirse con ácido oxálico y/o sales metálicas del mismo.

25 Puesto que el acelerador de la presente invención utiliza un complejo de aluminio acuoso que contiene flúor y proporciona de ese modo una buena trabajabilidad en la proyección sin elevar excesivamente el efecto de aceleración temprano, hace posible evitar la exfoliación de hormigón durante la proyección del hormigón y aplicar un recubrimiento grueso de hormigón.

30 Además, puesto que el complejo de aluminio acuoso que contiene flúor descrito anteriormente se obtiene añadiendo ácido fluorhídrico a sulfato de aluminio, el acelerador de la presente invención puede prepararse usando menos ácido fluorhídrico que métodos convencionales en los que se usan compuestos de aluminio distintos de sulfato de aluminio, y es por tanto más económico y menos peligroso en su preparación.

[El mejor modo de llevar a cabo la invención]

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en más detalle.

35 El sulfato de aluminio que va a usarse en la presente invención puede ser uno que se usa generalmente como agente acelerante, y puede estar o bien completamente o bien parcialmente hidratado. Un grado típico del mismo es sulfato de aluminio al 17% ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3\text{H}_2\text{O}$) (denominado así debido al contenido en óxido de aluminio) y, cuando se usa un grado diferente, puede calcularse una cantidad apropiada basándose en este grado. Además, es preferible que el sulfato de aluminio esté contenido como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en una cantidad del 15 al 35% en masa del acelerador líquido total.

40 El ácido fluorhídrico que va a usarse en la presente invención se usa generalmente como una disolución acuosa de HF de aproximadamente el 40 al 55% en masa. Y la proporción de ácido fluorhídrico (como HF) que va a hacerse reaccionar con sulfato de aluminio es preferiblemente del 1 al 5% en masa del acelerador líquido total.

45 La presente invención utiliza un complejo de aluminio acuoso que contiene flúor, que se obtiene a través de la reacción entre sulfato de aluminio y ácido fluorhídrico en la que se hace reaccionar del 15 al 35% en masa de sulfato de aluminio con del 1 al 5% en masa de ácido fluorhídrico, y que proporcionaría una buena estabilidad en disolución a bajas temperaturas durante un largo periodo.

50 Puesto que el complejo de aluminio acuoso que contiene flúor descrito anteriormente se obtiene añadiendo ácido fluorhídrico a sulfato de aluminio distinto de una manera convencional en la que los compuestos de aluminio se añaden a disolución fluorhídrica, se genera poco calor de reacción y su fabricación es menos peligrosa y más segura.

- 5 El hidróxido de aluminio que va a usarse en la presente invención puede ser hidróxido de aluminio amorfo que se usa comúnmente como agente acelerante, y contiene preferiblemente hasta el 20% en masa del acelerador líquido. También es posible usar hidróxidos de aluminio cristalinos económicos; sin embargo, degradan la estabilidad en disolución a bajas temperaturas debido a su baja solubilidad y por tanto no pueden proporcionar el mismo nivel de rendimiento que el del tipo amorfo.
- 10 El acelerador líquido de la presente invención se prepara de manera que están contenidos compuestos de aluminio y ácido fluorhídrico preferiblemente en una razón de A/F (razón molar) de 0,35 a 4,5 y más preferiblemente de 0,45 a 2,0, en donde la razón de A/F es la razón del número de moles de equivalente de Al_2O_3 (A) con respecto al de equivalente de F^- (F). Cuando la razón de Al_2O_3/F^- está dentro de estos intervalos, el acelerador líquido tendrá un excelente efecto de aceleración y efecto retardante muy temprano mejorando de ese modo la capacidad de recubrimiento grueso y las características de desarrollo de resistencia de hormigón proyectado y también evitando el depósito de hormigón sobre la superficie interna de la boquilla de proyección. El ajuste de A/F (razón molar) en la presente invención puede realizarse por medio de los contenidos de sulfato de aluminio, ácido fluorhídrico e hidróxido de aluminio; sin embargo, también pueden usarse otros compuestos de aluminio.
- 15 Al acelerador líquido de la presente invención se le añade ácido fosforoso y/o sales de ácidos orgánicos del mismo para evitar que el hormigón se oscurezca a altas temperaturas y mejorar su estabilidad en almacenamiento. Tal como se usa en la presente invención, una o más clases seleccionadas del grupo que consiste en ácido fosforoso y/o sales de ácidos orgánicos del mismo son del 0,5 al 5% en masa, más preferiblemente del 1,5 al 3% en masa de la cantidad total del acelerador líquido.
- 20 El acelerador líquido de la presente invención se prepara de manera que estén contenidos compuestos de aluminio y compuestos de ácido sulfúrico en una razón de A/S de 0,38 a 0,60 y más preferiblemente de 0,40 a 0,55, en donde la razón de A/S es la razón del número de moles de equivalente de Al_2O_3 (A) con respecto al de equivalente de SO_3 (S). Cuando la razón de A/S está dentro de estos intervalos, el acelerador líquido ejerce una excelente característica de desarrollo de resistencia y efecto de aceleración temprano. Además, tal como se usa en el acelerador líquido de
- 25 la presente invención, la fuente de SO_3 para controlar A/S incluye compuestos de ácido sulfúrico tales como ácido sulfúrico, sulfato de aluminio y sulfato de litio, y puede usarse una o más clases de sulfato de sodio y sulfato de potasio en una cantidad tal que el álcali total es inferior al 1%. La proporción preferible de los compuestos de ácido sulfúrico es del 15 al 35% en masa del acelerador líquido total.
- 30 En el acelerador líquido de la presente invención, la cantidad de álcali total es preferiblemente inferior al 1% y más preferiblemente inferior al 0,5%. El álcali total (%) tal como se usa en la presente invención se expresa mediante $Na_2O_{eq.} = \text{óxido de sodio } (Na_2O) + 0,658 \text{ óxido de potasio } (K_2O)$. Cuando el álcali total en el acelerador líquido está dentro de este intervalo, el acelerador líquido presenta buena estabilidad en disolución a bajas temperaturas, no provoca precipitación de cristales, y se comporta favorablemente frente a la reacción de agregación de álcalis.
- 35 Además, el acelerador líquido de la presente invención utiliza del 15 al 35% en masa de sulfato de aluminio, del 1 al 5% en masa de ácido fluorhídrico, no más del 20% en masa de hidróxido de aluminio y del 0,5 al 5% en masa de ácido fosforoso y/o sales de ácidos orgánicos del mismo para el acelerador líquido total.
- 40 El acelerador líquido de la presente invención puede contener ácido oxálico y/o sales metálicas del mismo para el fin de mejorar el efecto retardante muy temprano del hormigón, y el ácido oxálico y/o sales metálicas del mismo pueden usarse para ajustar el efecto retardante muy temprano según el cambio en el efecto retardante muy temprano debido a la diferencia en los materiales usados en el sitio de trabajo. Tal como se usa en la presente invención, una o más clases seleccionadas del grupo que consiste en ácido oxálico y/o sales metálicas del mismo son preferiblemente del 0,5 al 10% en masa del acelerador líquido total.
- 45 El acelerador líquido de la presente invención utiliza del 15 al 35% en masa de sulfato de aluminio, del 1 al 5% en masa de ácido fluorhídrico, no más del 20% en masa de hidróxido de aluminio, del 0,5 al 5% en masa de ácido fosforoso y/o sales de ácidos orgánicos del mismo, preferiblemente del 0,5 al 10% en masa de ácido oxálico y/o sales metálicas del mismo para el acelerador líquido total.
- 50 El acelerador líquido de la presente invención puede contener ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos orgánicos C_1 a C_{10} y una o más sales metálicas de los mismos para el fin de mejorar la resistencia temprana del hormigón. Los ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos orgánicos C_1 a C_{10} y sales metálicas de los mismos pueden ser preferiblemente ácido fórmico, ácido oxálico y ácido de glicol así como las sales metálicas de los mismos, y también pueden usarse otros ácidos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido succínico, ácido cítrico y ácido tartárico. Además, una proporción preferible de estos componentes es del 1 al 10% en masa, y más preferiblemente del 2 al 8% en masa del acelerador líquido total.
- 55 Además, para mejorar la estabilidad en disolución, el acelerador líquido de la presente invención puede utilizar la combinación de una o más clases de alcanolamina, alquilendiamina y alquilentriamina. Estos componentes son

preferiblemente etilendiamina, etilentriamina, dietanolamina o trietanolamina, y más preferiblemente dietanolamina. Estos componentes pueden estar contenido preferiblemente en una proporción del 0,1 al 10% en masa, y más preferiblemente del 0,1 al 8% en masa del acelerador líquido total.

5 El acelerador líquido de la presente invención puede prepararse de una manera sencilla mezclando en cualquier orden y agitando los componentes explicados anteriormente para tener finalmente un pH de 2 a 8 y contener del 40 al 70% en masa de agua.

10 El uso adecuado del acelerador líquido de la presente invención es añadir el acelerador líquido de la presente invención a una composición de cemento tal como mortero u hormigón aplicada a un procedimiento de proyección en seco o en húmedo convencional. Al usar el acelerador líquido de la presente invención, puede añadirse en una cantidad del 5 al 12% en masa con respecto a la masa del cemento en la composición de cemento, aunque la cantidad variará dependiendo de las aplicaciones.

15 La presente invención es un procedimiento de proyección en seco o en húmedo en el que el acelerador líquido descrito anteriormente se añade a una composición de cemento tal como mortero o hormigón dentro de una tubería de transferencia, una boquilla de riego o una boquilla de proyección o bien directamente a la mezcla por medio de un dispositivo de alimentación de acelerador, o bien al contenido de agua.

Además, la presente invención es un procedimiento de proyección en el que el acelerador líquido se añade mediante un método mostrado en el párrafo [0030] al mortero u hormigón base que va a aplicarse al procedimiento de proyección en el que al mortero u hormigón base se le añade un agente de reducción de agua AE de alta actividad y/o un retardador de base de poli(ácido carboxílico).

20 El agente de reducción de agua AE de alta actividad de base de poli(ácido carboxílico) de la presente invención puede ser cualquiera disponible comercialmente para usos de propósito general. Los agentes de reducción de agua AE de alta actividad disponibles comercialmente de base de poli(ácido carboxílico) incluyen: agente de reducción de agua de cemento de base de poli(ácido carboxílico) que tiene grupo poli(óxido de alquileo) tal como uno en el documento JP A 58-38380 (copolímero de metacrilato de polietilenglicol y ácido metacrílico), el documento JP A 62-70250 (copolímero de metacrilato de polietilenglicol, ácido metacrílico y aducto de amino-compuesto que tiene poli(óxido de alquileo) de ácido carboxílico insaturado); y los del documento JP A 05-213644 (copolímero de metacrilato de polietilenglicol y ácido metacrílico), el documento JP A 05-238795 (copolímero seleccionado de monómeros de base de diéster de polialquilenglicol que tienen enlaces insaturados, monómeros de base de ácido acrílico y monómeros de monoéster de polialquilenglicol que tienen enlace insaturado), el documento JP A 09-286645 (copolímero de polietilenglicol, cuyo grupo oxietileno tiene diferentes longitudes de cadena de 1 a 10 y de 11 a 100, y ácido metacrílico), la patente japonesa n.º 2541218 (copolímero de derivados de polioxialquileo y anhídrido maleico), el documento JP A 07-215746 (copolímero de derivados de polioxialquileo y anhídrido maleico), el documento JP A 05-310458 (copolímero de alquenoil éter y anhídrido maleico), el documento JP A 04-74748 (copolímero de olefinas de número de carbonos de 2 a 8 y anhídrido dicarboxílico insaturado de base de etileno), el documento JP A 62-83344 (complejo metálico con poli(ácido acrílico) o copolímeros de olefinas de número de carbonos de 2 a 8 y ácido dicarboxílico insaturado de base de etileno, etc.), el documento JP A 2001-180998 (mezcla de hormigón que contiene mezcla de copolímero que se obtiene copolimerizando un monómero específico (A) tal como derivados carboxílicos insaturados de base de etileno que tienen grupo polioxialquileo, y otro monómero específico (B) tal como ácido (meta)acrílico, y en el que la razón molar (A)/(B) se cambia al menos una vez durante la reacción), el documento JP B 06-99169 (compuesto de polietilenimina que consiste en poli(grupo alquilo sustituido con grupo ácido y/o grupo acilo sustituido con grupo ácido)polietilenimina y poli(grupo alquilo sustituido con grupo ácido y grupo carbamoilalquilo)polietilenimina), el documento JP A 08-283350 (oxialquilenglicol-alquenoil éter y derivados de ácidos dicarboxílicos insaturados y compuestos de polialquilenglicol de base de vinilo, compuestos de polisiloxano o compuestos de éster), el documento JP A 2000-351820 (que contiene un copolímero basado en derivados monocarboxílicos o derivados dicarboxílicos insaturados y grupo oxialquilenglicol-alquenoil éter).

50 El retardante en la presente invención puede ejemplificarse mediante derivados de ácido fosfónico seleccionados del grupo que consiste en ácido aminotri(metilenfosfónico), sal de sodio de ácido aminotri(metilenfosfónico), ácido 1-hidroxiethyliden-1,1-difosfónico, sal de sodio de ácido 1-hidroxiethyliden-1,1-difosfónico, ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico), sal de calcio/sodio de ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico), ácido hexametildiaminotetra(metilenfosfónico), sal de potasio de ácido hexametildiaminotetra(metilenfosfónico), ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) y sal de sodio de ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico); e hidroxiaácido carbónico y las sales de los mismos seleccionadas de ácido salicílico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido glucónico, ácido tartárico, ácido mucónico y ácido glucoheptanoico. Un retardante preferible puede ejemplificarse mediante los que contienen derivados de ácido fosfónico y ácido cítrico y/o ácido glucónico, y las sales de los mismos.

55 Ejemplos

A continuación en el presente documento, la presente invención se explicará en detalle en referencia a los ejemplos de prueba 1 a 5. Los materiales, la composición del mortero y el método de medición usado para las pruebas se

muestran en la tabla 1, y A/F, A/S, los componentes y las composiciones de las muestras comparativas y muestras de la invención usadas como acelerador para la prueba se muestran en la tabla 2.

[Tabla 1]

Cemento	Cemento Portland común fabricado por TAIHEIYO CEMENT Co.	
Agregado fino	Arena de hoyo del sistema del río Oi	
Agente de reducción de agua AE de alta actividad	Base de poli(ácido carboxílico) NT-1000 (fabricado por NMB Co., Ltd.)	
Muestra comparativa 1 - 3	Usada en la cantidad del 9% en peso para la masa de cemento	
Muestra de la invención 1-14	Usada en la cantidad del 9% en peso para la masa de cemento	
Composición de mortero 1	Razón de agua/cemento (W/C) = 40%, razón de arena/cemento (S/C) = 2,1	
Composición de mortero 2	Razón de agua/cemento (W/C) = 50%, razón de arena/cemento (S/C) = 2,45	
Método de medición	Tiempo de fraguado	Tiempo de partida: tiempo necesario para que el valor de resistencia a la penetración Proctor alcance 3,5 N/mm ²
	Resistencia a la compresión	Según la norma JIS R 5201
	Efecto retardante muy temprano	Mediante observación visual

[Tabla 2]

5

Tabla 2

Tipo de acelerador	A/F	A/S	Composición de acelerador (%)					
			Al ₂ (SO ₄) ₃	Al(OH) ₃	HF	(COOH) ₂ ·2H ₂ O	H ₃ PO ₃	Na ₂ SO ₄
Muestra comparativa 1	0,84	0,38	18,2	5,4	2,1	6,7	0	10,0
Muestra comparativa 2	0,86	0,54	26,0	7,2	2,8	0	0	0
Muestra comparativa 3	0,86	0,54	26,0	7,2	2,8	3,0	0	0
Muestra de la invención 1	0,86	0,54	26,0	7,2	2,8	0	2,0	0
Muestra de la invención 2	0,86	0,54	26,0	7,2	2,8	3,0	1,0	0
Muestra de la invención 3	0,86	0,54	26,0	7,2	2,8	3,0	2,0	0
Muestra de la invención 4	2,16	0,45	27,5	4,3	1,0	0	1,0	0
Muestra de la invención 5	1,08	0,45	27,5	4,3	2,0	0	1,0	0
Muestra de la invención 6	0,72	0,45	27,5	4,3	3,0	0	1,0	0
Muestra de la invención 7	0,54	0,45	27,5	4,3	4,0	0	1,0	0
Muestra de la invención 8	0,43	0,45	27,5	4,3	5,0	0	1	0
Muestra de la invención 9	0,85	0,35	27,2	1,1	2,0	0	1,0	0
Muestra de la invención 10	0,85	0,40	24,7	2,2	2,0	0	1,0	0
Muestra de la invención 11	0,85	0,44	23,2	3,2	2,1	0	1,0	0
Muestra de la invención 12	0,85	0,50	21,2	4,7	2,2	0	1,0	0
Muestra de la invención 13	0,85	0,54	20,0	5,6	2,2	0	1,0	0
Muestra de la invención 14	0,85	0,69	16,7	8,2	2,4	0	1,0	0

(Ejemplo de prueba 1)

En la tabla 4 se muestran los resultados de prueba para el caso en el que se añadieron ácido fosforoso y ácido oxálico al acelerador líquido según la composición de mortero 2. Se observa claramente a partir de la tabla 4 que las muestras de la invención 2 y 3 mostraron un efecto de aceleración y características de desarrollo de resistencia temprana mejorados.

10

(Ejemplo de prueba 2)

Usando la composición de hormigón mostrada en la tabla 3, se realizó una prueba de capacidad de recubrimiento grueso de hormigón proyectado. Se realizó la proyección del hormigón sobre el extremo superior de un túnel hasta que se produjo exfoliación y se midió el grosor promedio del hormigón proyectado. Además, se comprobó el estado del interior de la boquilla de proyección de hormigón mediante observación visual. La cantidad de acelerador usada era del 9% en peso con respecto a la masa de cemento.

15

[Tabla 3]

W/C (%)	s/a	Masa por volumen unitario (kg/m ³)			
		W	C	S	G
56	60	202	360	1020	699

- 5 Tal como se muestra en la tabla 4, las muestras de la invención 2 y 3, en las que se usaron ácido fosforoso y ácido oxálico en combinación, mostraron mejoras en la capacidad de recubrimiento grueso de hormigón proyectado. Además, el estado del interior de la boquilla de proyección de hormigón era bueno ya que no quedaba hormigón curado en la superficie interna de la pared de la boquilla. La muestra de la invención 1 mostró una mejora en la capacidad de recubrimiento grueso de hormigón proyectado; pero se observó una pequeña cantidad de hormigón curado sobre la superficie interna de la pared de la boquilla de proyección de hormigón. Ninguna de la muestra comparativa 1 y 2 mostró una mejora en la capacidad de recubrimiento grueso.

[Tabla 4]

Tipo de acelerador	A/F	A/S	Al ₂ O ₃ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	HF (%)	(COOH) ₂ 2H ₂ O (%)	H ₃ PO ₃ (%)	Prueba de mortero			Prueba de hormigón		
								Tiempo de fraguado	Resistencia a la compresión (N/mm ²)		Efecto retardante muy temprano	Grosor proyectado (cm)	Superficie interna de la boquilla
									3 horas	24 horas			
Muestra comparativa 1	0,84	0,38	9,0	22,2	2,1	6,7	-	25-00	0,54	4,24	Excesivo	15	O
Muestra comparativa 2	0,86	0,54	12,5	21,9	2,8	-	-	6-30	0,61	2,82	Insuficiente	20	X
Muestra comparativa 3	0,86	0,54	12,5	21,9	2,8	3,0	-	5-00	0,81	2,72	Bueno	28	O
Muestra de la invención 1	0,86	0,54	12,5	21,9	2,8	-	2,0	5-30	0,83	2,85	Insuficiente	30	Δ
Muestra de la invención 2	0,86	0,54	12,5	21,9	2,8	3,0	1,0	5-00	0,89	2,75	Bueno	31	O
Muestra de la invención 3	0,86	0,54	12,5	21,9	2,8	3,0	2,0	5-00	0,72	3,12	Bueno	37	O

Método de evaluación del estado de la superficie interna de la pared de la boquilla de proyección O: No hay hormigón sobre la superficie de la pared
 Δ: Una pequeña cantidad de hormigón curado sobre la superficie de la pared
 X: Bloqueada por el hormigón curado sobre la superficie de la pared

(Ejemplo de prueba 3)

Los resultados de la prueba de estabilidad en disolución se muestran en la tabla 5. Se almacenaron los aceleradores líquidos durante dos meses en condiciones de temperatura de 2, 5, 20, 30 y 40°C. Las muestras de la invención mostraron una buena estabilidad en disolución durante un largo periodo de tiempo a bajas temperaturas y altas temperaturas.

5

[Tabla 5]

Tipo de acelerador	Temperatura del entorno (°C)	Número de días				
		1 semana	2 semanas	3 semanas	1 mes	2 meses
Muestra comparativa 1	2	○	○	X	X	X
	5	○	○	○	X	X
	20	○	○	○	○	○
	30	○	○	○	○	○
	40	○	○	○	○	○
Muestra comparativa 2	2	○	○	○	○	○
	5	○	○	○	○	○
	20	○	○	○	○	○
	30	○	▲	▲	▲	▲
	40	▲	▲	▲	▲	▲
Muestra comparativa 3	2	○	○	○	○	○
	5	○	○	○	○	○
	20	○	○	○	○	○
	30	○	▲	▲	▲	▲
	40	▲	▲	▲	▲	▲
Muestra de la invención 1	2	○	○	○	○	○
	5	○	○	○	○	○
	20	○	○	○	○	○
	30	○	○	○	○	○
	40	○	○	○	○	○
Muestra de la invención 2	2	○	○	○	○	○
	5	○	○	○	○	○
	20	○	○	○	○	○
	30	○	○	○	▲	▲
	40	○	○	▲	▲	▲
Muestra de la invención 3	2	○	○	○	○	○
	5	○	○	○	○	○
	20	○	○	○	○	○
	30	○	○	○	○	○
	40	○	○	○	○	○

Método de evaluación: ○ buena, ▲ turbia, X precipitación de cristal

(Ejemplo de prueba 1)

Los resultados de la prueba de mortero en la composición de mortero 1 se muestran en la tabla 7 para los casos en los que la razón de A/F del acelerador líquido variaba entre 0,43 y 2,16. Tal como se observa en la tabla 7, cuando la A/F del acelerador líquido era de 0,43, el desarrollo de resistencia a las 24 horas era pequeño; cuando A/F era de 2,16, se retrasó el tiempo de inicio; y cuando estaba en un intervalo de 0,54 a 1,08, se observaron características de desarrollo bien equilibradas en el tiempo de inicio, a la edad de material de 3 horas y a la edad de material de 24 horas.

10

Los resultados de la prueba de mortero en la composición de mortero 1 se muestran en la tabla 8 para los casos en los que la razón de A/S del acelerador líquido variaba entre 0,35 y 0,69. Tal como se observa en la tabla 8, cuando la A/S del acelerador líquido era de 0,35, se retrasó el tiempo de inicio; cuando A/S era de 0,69, el desarrollo de resistencia a las 24 horas era pequeño; y cuando estaba en un intervalo de 0,40 a 0,54, se observaron características de desarrollo bien equilibradas en el tiempo de inicio, a la edad de material de 3 horas y a la edad de material de 24 horas.

15

(Ejemplo de prueba 2)

Usando las composiciones de hormigón mostradas en la tabla 6, se realizó una prueba de capacidad de recubrimiento grueso de hormigón proyectado. Se realizó la proyección de hormigón sobre el extremo superior de un

20

túnel hasta que se produjo exfoliación y se midió el grosor promedio del hormigón proyectado. Además, se comprobó el estado de la boquilla de proyección de hormigón mediante observación visual. La cantidad de uso de aceleradores era del 9% en peso con respecto a la masa de cemento.

[Tabla 6]

W/C (%)	s/a	Masa por volumen unitario (kg/m ³)			
		W	C	S	G
42,2	60	190	450	991	678

- 5 Tal como se muestra en la tabla 7, cuando la A/F de los aceleradores estaba en un intervalo de 0,54 a 1,08, se observaron mejoras en la capacidad de recubrimiento grueso y el estado de la boquilla de proyección de hormigón estaba en buenas condiciones ya que no quedaba hormigón curado sobre la superficie interna de la pared de la boquilla.

[Tabla 7]

Tipo de acelerador	A/F	A/S	Al ₂ O ₃ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	HF (%)	H ₃ PO ₃ (%)	Prueba de mortero		Prueba de hormigón			
							Tiempo de fraguado (min-s)	Resistencia a la compresión (N/mm ²)	Efecto retardante muy temprano	Grosor proyectado (cm)	Superficie interna de la boquilla	
Muestra de la invención 4	2,16	0,45	11,0	23,1	1,0	1,0	10-00	3 horas	13,5	Insuficiente	15	Δ
Muestra de la invención 5	1,08	0,45	11,0	23,1	2,0	1,0	8-30	3 horas	12,2	Bueno	30	O
Muestra de la invención 6	0,72	0,45	11,0	23,1	3,0	1,0	8-00	3 horas	11,4	Bueno	33	O
Muestra de la invención 7	0,54	0,45	11,0	23,1	4,0	1,0	8-00	3 horas	10,2	Bueno	25	O
Muestra de la invención 8	0,43	0,45	11,0	23,1	5,0	1,0	8-00	24 horas	7,66	Excesivo	20	O

Método de evaluación del estado de la superficie interna de la pared de la boquilla de proyección
O: No hay hormigón curado sobre la superficie de la pared
Δ: Una pequeña cantidad de hormigón curado sobre la superficie de la pared
X: Bloqueada por el hormigón curado sobre la superficie de la pared

[Tabla 8]

Tipo de acelerador	A/F	A/S	Al ₂ O ₃ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	HF (%)	H ₃ PO ₃ (%)	Prueba de mortero		
							Tiempo de fraguado	Resistencia a la compresión (N/mm ²)	
								Inicio (min-s)	3 horas
Muestra de la invención 9	0,85	0,35	8,5	22,9	2,0	1,0	14-00	1,15	13,4
Muestra de la invención 10		0,40	8,8	20,7	2,0		11-30	1,29	12,7
Muestra de la invención 11		0,44	9,0	19,5	2,1		10-30	1,34	12,6
Muestra de la invención 12		0,50	9,4	17,8	2,2		10-00	1,45	10,1
Muestra de la invención 13		0,54	9,6	16,8	2,2		9-00	1,62	8,89
Muestra de la invención 14		0,69	10,3	14,1	2,4		7-30	1,53	5,94

[Aplicabilidad industrial]

5

Según la presente invención, se proporciona un acelerador líquido que sobresale en su efecto de aceleración, capacidad de recubrimiento grueso, características de desarrollo de resistencia, y la trabajabilidad de la boquilla de proyección de hormigón para composiciones de un bajo contenido en cemento (C = de 360 a 390 kg/m³) y que también sobresale en la estabilidad en almacenamiento a bajas temperaturas y altas temperaturas durante un largo periodo de tiempo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Acelerador líquido compuesto por un complejo de aluminio acuoso que contiene flúor, que se obtiene a través de la reacción del 15 al 35% en masa de sulfato de aluminio, del 1 al 5% en masa de ácido fluorhídrico, menos del 20% en masa de hidróxido de aluminio y del 0,5 al 5% en masa de ácido fosforoso y/o sales de ácidos orgánicos del mismo, que se usan para la cantidad total del acelerador líquido.
2. Acelerador líquido según la reivindicación 1, en el que el álcali total es inferior al 1%.
3. Acelerador líquido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que están contenidos ácido oxálico y/o sales metálicas.
- 10 4. Acelerador líquido según la reivindicación 3, caracterizado porque se usan del 0,5 al 10% en masa de ácido oxálico y/o sales metálicas del mismo para la cantidad total del acelerador líquido.
5. Acelerador líquido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que una fuente adicional de SO_3 es una o más clases de ácidos sulfúricos, sulfatos de litio, sulfatos de sodio y sulfatos de potasio.
- 15 6. Acelerador líquido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que están contenidos uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos orgánicos C_1 a C_{10} y sales metálicas de los mismos.
7. Acelerador líquido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que están contenidos uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste en alcanolamina, alquilendiamina y alquiltriamina.
8. Uso del acelerador líquido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para mortero u hormigón proyectado aplicado a un procedimiento de proyección en seco o en húmedo.
- 20 9. Procedimiento de proyección en seco o en húmedo en el que se añade el acelerador líquido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 a una composición de cemento tal como mortero u hormigón en una tubería de transporte, una boquilla de riego o una boquilla de proyección o bien directamente a la mezcla por medio de un dispositivo de alimentación de acelerador, o bien al contenido de agua.
- 25 10. Procedimiento de proyección en seco o en húmedo caracterizado porque se añade el acelerador líquido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 a mortero u hormigón base al que se le añade un agente de reducción de agua AE de alta actividad y/o a un retardante de base de poli(ácido carbónico) y que se aplica al procedimiento de proyección.