

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 680**

51 Int. Cl.:

C04B 22/14 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

C01F 7/74 (2006.01)

C04B 103/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2012 E 12157915 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 2500329**

54 Título: **Un método de preparación de un acelerador de fraguado, el producto obtenido y su uso**

30 Prioridad:

17.03.2011 ES 201130374

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

17.07.2017

73 Titular/es:

**INDUSTRIAS QUIMICAS DEL EBRO, S.A. (100.0%)
Polígono Malpica, C/D, 97
50016 Zaragoza, ES**

72 Inventor/es:

**RUEDA ALBA, ANGEL JULIAN;
PÉREZ CACHO, JORGE;
VILLARROYA GRESCHUHNA, EDUARDO;
NAVARRO MOROS, GLORIA;
ELDUQUE PALOMO, ANA ISABEL y
GIMÉNEZ SORO, RAQUEL**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 624 680 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

Un método de preparación de un acelerador de fraguado, el producto obtenido y su uso

5 Objeto de la invención

La presente invención, como se indica en la presente memoria descriptiva, se refiere a un método de preparación de un acelerador de fraguado, al producto obtenido y a su uso, de tal manera que el método objeto de la presente invención produce una especie compleja de hidroxisulfato de silicato de aluminio que puede aplicarse como acelerador de fraguado de hormigón.

El acelerador de fraguado se obtiene en solución y/o suspensión acuosa y puede secarse para obtener un producto sólido.

15 Así, el acelerador de fraguado obtenido tiene como un objeto acelerar el endurecimiento de mezclas de cemento (mortero y hormigón) pulverizadas en seco o en húmedo y asegurar un rápido desarrollo de resistencia a la compresión temprana, así como la reducción de los tiempos iniciales de fraguado.

Además, el producto acelerador sólido obtenido es fácilmente soluble en agua a temperatura ambiente, produciendo suspensiones acuosas con una alta concentración de Al_2O_3 .
También, el producto obtenido tiene un contenido de metales alcalinos inferior al 1 % como Na_2O , y que puede considerarse un acelerador libre de álcali.

Campo de aplicación

25 El presente documento describe un método de preparación de un acelerador de fraguado para la aplicación como acelerador de fraguado para el endurecimiento de mezclas de cemento (mortero y hormigón) pulverizadas en seco o en húmedo.

30 Antecedentes de la invención

Los aceleradores libres de álcali actualmente disponibles en el mercado se basan esencialmente en la reacción de una solución de sulfato de aluminio y un hidróxido de aluminio amorfo y altamente reactivo.

35 Sin embargo, uno de los principales problemas en estos líquidos aceleradores libres de álcali de última generación es su sensibilidad al tipo y origen del cemento y a la temperatura.

Dentro de este tipo de aceleradores podemos hablar de soluciones acuosas perfectas y de suspensiones acuosas.

40 Las soluciones perfectas, con altas concentraciones de Al_2O_3 , tienden a desestabilizarse a lo largo del tiempo. Esta desestabilización se da de dos formas diferentes: por un aumento de viscosidad hasta gelificación o por la cristalización de diferentes sales complejas de aluminio. Por ejemplo, trazas de sodio (Na^+) en estas soluciones pueden producir especies cristalinas del tipo Natroalunita $NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$, que actúan como agente nucleante para otras especies cristalinas de hidroxisulfato de aluminio hidratadas.

45 Este problema técnico se ha solventado hasta la fecha mediante la utilización de diferentes clases de estabilizantes.

Entre los estabilizantes usados pueden incluirse ácidos orgánicos policarboxílicos y ácidos inorgánicos.

50 Por ejemplo, la Patente WO 98/18740 describe el uso de ácidos orgánicos carboxílicos, de tal manera que los ácidos orgánicos incluidos que se describen en dicha patente son los siguientes: ácido fórmico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido oxálico, etc.

La patente WO 01/42165 describe el uso de ácidos inorgánicos como estabilizantes, en particular del ácido fosfórico; la Patente WO 2004/046059 una vez más describe el uso de estabilizantes inorgánicos tales como el ácido fosfórico o el ácido bórico.

Otras patentes tales como WO 2007/022852 describen el uso del peligroso ácido fluorhídrico para la fabricación y estabilización de soluciones concentradas de aluminio formando especies complejas de las clases AlF_4^- , $AlF_2(H_2O)_4^+$ y $AlF(H_2O)_5^{2+}$.

La introducción del anteriormente mencionado HF en formulaciones de aceleradores libres de álcali con un alto contenido de aluminio permite reducir el tiempo para iniciar el fraguado del hormigón, asegurando de esta manera una elevada resistencia a la compresión a edad muy temprana del hormigón y ofreciendo una protección suficiente a corto plazo junto con un correcto comportamiento de la capa de hormigón aplicada en el caso de penetración de agua a través del terreno sobre el que se pulveriza dicha capa de hormigón o mortero.

Además de ácidos orgánicos e inorgánicos, existe otra familia de sustancias que pueden utilizarse como estabilizantes de aluminio en soluciones acuosas. Las aminas hidrosolubles, entre las que se encuentran las alcanolaminas (etanolamina - DEAH₂, trietanolamina - TEAH₃) pueden reaccionar en condiciones suaves con hidróxidos de aluminio reactivos amorfos para dar alumatranos que atrapan al ion aluminio en complejos, favoreciendo de esta manera su estabilidad en solución.

La síntesis de este tipo de complejos de aluminio se ha descrito en la bibliografía (J. Pinkas y J. G. Verkade, Inorg. Chem. 1993, 32, 2711; R. M. Laine, D. R. Treadwell, B. L. Mueller, C. R. Bickmore, K. F. Waldner, y T. R. Hinklin, J. Mater. Chem. 1996, 6, 1441) a partir de óxidos e hidróxidos de aluminio cristalinos y en condiciones de trabajo más agresivas debido a la escasa reactividad de dichos óxidos/hidróxidos de aluminio cristalinos.

En algunos casos, en particular cuando se usan ciertos ácidos inorgánicos tales como el ácido fosfórico o los fosfatos en la producción de los aceleradores libres de álcali, el desarrollo de resistencia durante el proceso de fraguado de las mezclas de cemento donde se han utilizado estos aceleradores como endurecedores puede sufrir importantes retrasos e incluso puede verse bruscamente frenado.

Al igual que al usar ácidos orgánicos o inorgánicos, también es posible fabricar soluciones concentradas de Al₂O₃ que sean suficientemente estables para su uso. También es posible fabricar suspensiones acuosas con un alto contenido de Al₂O₃, donde el problema principal a evitar es la separación de la fase líquida y la fase sólida.

De esta manera, la patente EP 0812812 describe la fabricación de una suspensión acuosa de sulfato de aluminio con un alto contenido de Al₂O₃, aproximadamente el 10,5 %, y donde se usa sepiolita (silicato de magnesio) como un agente estabilizante que evita la separación del sistema en las dos fases anteriormente mencionadas. Un desarrollo posterior con respecto a esta patente se describe en la patente EP 1878713, donde la única y sustancial diferencia se encuentra en la introducción de hidróxido de aluminio en la formulación de dicha suspensión y la transformación de la especie activa desde un sulfato de aluminio hacia un hidroxisulfato de aluminio.

Para formar estas suspensiones, las soluciones concentradas de Al₂O₃ sin estabilizar con un ácido se dejan evolucionar para precipitar especies de hidroxisulfato de aluminio "in situ" con un tamaño de partícula suficientemente pequeño para evitar su decantación.

Cuando se preparan estas suspensiones el elemento clave es el agente estabilizante. Este aditivo evita la segregación de fases durante el almacenaje proporcionando al sistema una tixotropía especial. Las diferentes patentes analizadas (US6423133, US2010/0003412, US 5935318) comprenden productos tan diferentes como la sepiolita y el látex de estireno-butadieno.

La presente patente presenta una clase diferente de estabilizantes, siempre sintéticos, especialmente diseñados para su introducción en aceleradores de fraguado libres de álcali. Por una parte, estos aditivos incorporan al producto final aluminio soluble en forma de Al₂O₃ y sílice soluble como SiO₂, que contribuyen al desarrollo y evolución de resistencias tempranas en el hormigón y por otra parte actúan mejorando la estabilidad de la suspensión de hidroxisulfato de aluminio por evolución de esta especie hacia productos del tipo hidroxisulfato de silicato de aluminio de forma polimérica.

La formación de esta clase de especies, hidroxisulfato de silicato de aluminio, en solución acuosa (PASS) se ha descrito ampliamente en la bibliografía y existen diferentes patentes (US 5149400, US 4981675) y diferentes artículos científicos (Hasegawa T., Hashimoto K., Onitsuka T., Goto K., Tambo N. 1991. Wat. Sci. Tech., 23, 1713-1722, Kioto) que describen diferentes procesos para obtenerlas. Estas especies de hidroxisulfato de silicato de aluminio se obtienen en solución acuosa y muestran una buena estabilidad durante el almacenaje. La principal aplicación comercial del PASS es su uso como agente coagulante en el tratamiento de agua potable y residual, mientras que actúa como agente desfosfatante, reduciendo la concentración de estas especies en el medio acuoso.

El tipo de acelerador de fraguado descrito en la presente patente pretende eliminar las desventajas mostradas por otros aceleradores de fraguado libres de álcali con altas concentraciones de Al₂O₃ o de material activo mostrando un desarrollo eficaz de resistencias a compresión tempranas así como una reducción del tiempo de inicio de fraguado introduciendo una sílice activa capaz de ponerse en juego tan pronto como entre en contacto con los componentes del cemento.

Por otra parte, el proceso de secado de los productos aceleradores de fraguado se ha descrito en la patente española ES 2308914 y en la patente europea EP 1972603, cuyo titular es la misma firma que la del presente expediente.

Descripción de la invención

La presente memoria describe un método de preparación de un líquido acelerador de fraguado que es de la clase de productos usados como aceleradores de fraguado libres de álcali, de tal manera que partiendo de una mezcla de:

♦ una solución o suspensión altamente concentrada, entre el 8,2 % y el 21 % de Al_2O_3 , preparada a partir de sulfato de aluminio en solución acuosa con una concentración de entre el 1 % y el 12 % de Al_2O_3 y/o sulfato de aluminio en forma sólida con una concentración de entre el 14 y el 27 % de Al_2O_3 y a una temperatura de entre 1 y 90 °C, y;

- 5 ♦ un gel en polvo de hidroxicarbonato de aluminio amorfo en un porcentaje de entre el 0,1 y el 15 %, y
♦ una amina o alcanolamina, en particular una dietanolamina en un porcentaje de entre el 0,1 y el 8 %,

y estando sometida la mezcla a agitación continua, el método se basa en:

- 10 ♦ una primera etapa donde se añade un derivado silíceo sintético en un porcentaje de entre el 0,1 y el 10 %, seleccionado del grupo de silicatos de aluminio sintéticos, silicatos de aluminio y sodio sintéticos, tanto con estructura cristalina como amorfa, sílice precipitada amorfa y sílice coloidal en solución acuosa;
♦ una segunda etapa de reacción en medio acuoso a una temperatura de entre 1 y 90 °C y, más preferentemente entre 20 y 75 °C, durante un periodo entre 15 y 120 minutos, y;
15 ♦ una tercera etapa de maduración a una temperatura entre 2 y 30 °C con una fuerte agitación durante un periodo entre 1 y 48 horas,

produciendo una solución líquida de acelerador de fraguado libre de álcali. La presente invención se refiere al método para preparar un producto de aceleración del fraguado libre de álcali de la reivindicación 1.

- 20 De acuerdo con una realización práctica ésta puede ser silicato de aluminio y sodio sintético que es fácilmente soluble en un medio ligeramente ácido.

25 También puede ser cualquier sílice precipitada, gel de sílice o sol de sílice con BET entre 10 y 500 m^2/g .

Por otra parte, al someter la solución líquida acelerador de fraguado libre de álcali a un proceso de evaporación a temperaturas de secado entre 120 y 600 °C para el aire de entrada y de entre 90 y 200 °C para el aire de salida produce un acelerador de fraguado sólido que también está libre de álcali.

- 30 Además, cuando se solubiliza el acelerador sólido de fraguado libre de álcali en agua a cualquier temperatura, se obtiene un acelerador líquido, es decir, el proceso es reversible.

Similarmente, cuando se solubiliza el acelerador sólido de fraguado libre de álcali en agua a cualquier temperatura, se obtienen suspensiones y/o soluciones que son estables en el tiempo.

- 35 De esta manera, en la etapa final de maduración se produce la precipitación/cristalización de especies complejas de hidroxisulfato de aluminio y de hidroxisulfato de silicato de aluminio de fórmulas respectivas $[Al(OH)_a(SO_4)_b(H_2O)_c]$ y $[Al(OH)_d(SO_4)_e(SiO_x)_f(H_2O)_g]$ y donde:

- 40 a = entre 0,2 y 2,5, preferentemente 1,25
b = entre 0,25 y 1,40 preferentemente 0,8 y donde $a+2b=3$
c = más de 5 si el producto está en solución.
d = entre 0,4 y 2,6, preferentemente 0,4;
e = entre 0,1 y 1,4, preferentemente 1,2;
45 f = entre 0,01 y 1,2, preferentemente 0,05;
g = más de 4 si el producto está en solución.
x = más de 2 pero menos de o igual a 4 de tal manera que $3=d+2e+2f(x-2)$

- 50 De esta manera, al someter la solución líquida de acelerador de fraguado libre de álcali a un proceso de evaporación a temperaturas de secado entre 120 y 600 °C para el aire de entrada y de entre 90 y 200 °C para el aire de salida se produce un acelerador de fraguado sólido que también está libre de álcali.

El acelerador sólido de fraguado libre de álcali es un precursor del acelerador líquido de fraguado libre de álcali. La presente invención se refiere al producto de aceleración del fraguado libre de álcali de la reivindicación 7.

- 55 El acelerador de fraguado obtenido, tanto líquido como sólido, es útil como acelerador de fraguado de hormigón y mortero pulverizados. La presente invención se refiere además al uso definido en la reivindicación 10.

- 60 De esta manera, el acelerador objeto de la presente invención puede prepararse por reacción en un medio acuoso y a temperaturas entre 1 y 90 °C, en particular entre 20 y 75 °C, de la solución altamente concentrada de sulfato de aluminio (al menos un 25 % de sulfato de aluminio) con el derivado de sílice sintética (en su forma cristalina o amorfa) y con el hidroxicarbonato de aluminio y/o con la amina.

- 65 Dependiendo de la temperatura de reacción y del tiempo de reacción, se obtiene una solución transparente o ligeramente turbia, confirmando la formación de especies complejas y solubles de aluminio.

EJEMPLOS DE PREPARACIÓN**EJEMPLO 1**

5 Se añadieron 27,0 g de sulfato de aluminio sólido (al 21,0 % de Al_2O_3) tipo SUFAL 21.0 P (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) y 6,0 g de agua a una solución de 57,5 g de sulfato de aluminio (solución al 8,2 % de Al_2O_3) tipo SUFAL® 8.2 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.), a una temperatura de 70 °C y en agitación continua.

10 Posteriormente, se añadieron 1,5 g de sílice precipitada y micronizada tipo Ebrosil® PD (área superficial específica BET 180 g/m^2 ; DBP 190 $\text{g}/100$ g y d_{50} 5 μm) y 4,0 g de hidroxicarbonato de aluminio tipo Geloxal® 10 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.).

15 Después de 15 minutos en agitación y después de la completa incorporación del Geloxal® 10 en la suspensión, se añadieron 4,0 g de dietanolamina (80 % en agua). La suspensión se mantuvo en agitación durante al menos 1 hora a 70 °C y después de este tiempo se procedió al enfriamiento de la mezcla por debajo de 30 °C. Habiendo alcanzado dicha temperatura se continuó la agitación durante al menos 12 horas, asegurando la correcta cristalización de la especie de hidroxisulfato de aluminio en el intervalo de tamaño adecuado que prevendrá su posterior decantación.

20 57,5 % de SUFAL® 8.2
27,0 % de SUFAL® 21.0 P
6,0 % de Agua purificada por ósmosis
1,5 % de Ebrosil® PD
4,0 % de Geloxal® 10
25 4,0 % de DEAH (80 % en agua)

EJEMPLO 2

30 Se añadieron 27,0 g de sulfato de aluminio sólido (al 21,0 % de Al_2O_3) tipo SUFAL 21.0 P (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) y 4,2 g de agua a una solución de 57,5 g de sulfato de aluminio (solución al 8,2 % de Al_2O_3) tipo SUFAL® 8.2 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.), a una temperatura de 70 °C y en agitación continua.

35 Posteriormente, se añadieron lentamente y en agitación constante 3,5 g de sílice coloidal al 40 % en agua (área superficial específica BET 200 g/m^2 ; y d_{50} 20 nm) y 4,0 g de hidroxicarbonato de aluminio tipo Geloxal® 10 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.).

Después de 15 minutos en agitación y tras la completa incorporación del Geloxal® 10 en la suspensión, se añadieron 4,0 g de dietanolamina (80 % en agua).

40 La suspensión se mantuvo en agitación durante al menos 1 hora a 70 °C y después de este tiempo la mezcla se enfrió por debajo de 30 °C.

45 Habiendo alcanzado esta temperatura se continuó la agitación durante al menos 12 horas, asegurando que la cristalización de las especies de hidroxisulfato de aluminio e hidroxisulfato de silicato de aluminio se ha producido en el intervalo de tamaño adecuado para evitar su posterior decantación durante el almacenaje.

50 57,5 % de SUFAL® 8.2
27,0 % de SUFAL® 21.0 P
4,2 % de Agua purificada por ósmosis
3,3 % de Sílice coloidal
4,0 % de Geloxal® 10
4,0 % de DEAH (80 % en agua)

EJEMPLO 3

55 El acelerador de la invención se preparó siguiendo el proceso descrito anteriormente: se añadieron 26,7 g de sulfato de aluminio sólido (al 21,0 % de Al_2O_3) tipo SUFAL® 21.0 P (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) y 6,3 g de agua a una solución acuosa de 57,5 g de sulfato de aluminio (solución al 8,2 % de Al_2O_3) tipo SUFAL® 8.2 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.), a una temperatura de 30 °C y con agitación continua.

60 Posteriormente, se añadieron 1,8 g de silicato de aluminio y sodio sintético y 3,8 g de hidroxicarbonato de aluminio tipo Geloxal® 10 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.).

65 Después de 15 minutos en agitación y después la completa incorporación del Geloxal® 10 en la suspensión, se añadieron 3,9 g de dietanolamina (80 % en agua).

La suspensión se mantuvo en agitación durante al menos 12 horas manteniendo en todo momento la temperatura por debajo de 30 °C. Después de este tiempo la reacción se dio por finalizada y el producto se encontraba listo para su uso.

- 5 57,5 % de SUFAL® 8.2
- 26,7 % de SUFAL® 21.0 P
- 6,3 % de Agua purificada por ósmosis
- 1,8 % de Silicato de aluminio y sodio
- 3,8 % de Geloxal® 10
- 10 3,9 % de DEAH (80 % en agua)

EJEMPLO 4

15 Se añadieron 24,0 g de sulfato de aluminio sólido (al 21,0 % de Al₂O₃) tipo SUFAL 21.0 P (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) y 6,0 g de agua a una solución de 60,0 g de sulfato de aluminio (solución al 8,2 % de Al₂O₃) tipo SUFAL® 8.2 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.), a una temperatura de 70 °C y con agitación continua.

20 Posteriormente, se añadieron 2,0 g de silicato de aluminio y sodio sintético y 4,0 g de hidroxicarbonato de aluminio tipo Geloxal® 10 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.).

Después de 15 minutos en agitación y después de la completa incorporación del Geloxal® 10 en la suspensión, se añadieron 4,0 g de dietanolamina (80 % en agua).

25 La suspensión se mantuvo en agitación durante al menos 1 hora a 70 °C y después de ese tiempo la mezcla se enfrió por debajo de 30 °C en no más de 4 horas. Habiendo alcanzado esta temperatura se continuó la agitación durante al menos 12 horas, asegurando que la cristalización de las especies de hidroxisulfato de aluminio e hidroxisulfato silicato de aluminio ha tenido lugar.

- 30 60,0 % de SUFAL® 8.2
- 24,0 % de SUFAL® 21.0 P
- 6,0 % de Agua purificada por ósmosis
- 2,0 % de Silicato de aluminio y sodio
- 4,0 % de Geloxal® 10
- 35 4,0 % de DEAH (80 % en agua)

EJEMPLO 5

40 Se añadieron 27,0 g de sulfato de aluminio sólido (al 21,0 % de Al₂O₃) tipo SUFAL 21.0 P (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) y 6,0 g de agua a una solución de 57,5 g de sulfato de aluminio (solución al 8,2 % de Al₂O₃) tipo SUFAL® 8.2 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.), a una temperatura de 30 °C y en agitación continua.

45 Posteriormente, se añadieron 1,5 g de sílice precipitada y micronizada tipo Ebrosil® PD (área superficial específica BET 180 g/m²; DBP 190 g /100 g y d₅₀ 5 µm) y 4,0 g de hidroxicarbonato de aluminio tipo Geloxal® 10 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.).

Después de 15 minutos en agitación y después de la completa incorporación del Geloxal® 10 en la suspensión, se añadieron 4,0 g de dietanolamina (80 % en agua). La suspensión se mantuvo en agitación durante al menos 12 horas manteniendo la temperatura siempre por debajo de 30 °C y asegurando la correcta cristalización de la especie de hidroxisulfato de aluminio.

- 50 57,5 % de SUFAL® 8.2
- 27,0 % de SUFAL® 21.0 P
- 6,0 % de Agua purificada por ósmosis
- 1,5 % de Ebrosil® PD
- 55 4,0 % de Geloxal® 10
- 4,0 % de DEAH (80 % en agua)

EJEMPLO 6

60 Se añadieron 27,0 g de sulfato de aluminio sólido (al 21,0 % de Al₂O₃) tipo SUFAL 21.0 P (Industrias Químicas del Ebro, S. A.) y 4,0 g de agua a una solución de 57,5 g de sulfato de aluminio (solución al 8,2 % de Al₂O₃) tipo SUFAL® 8.2 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.), a una temperatura de 30 °C y en agitación continua.

65 Posteriormente, se añadieron lentamente y en agitación constante 3,5 g de sílice coloidal al 40 % en agua (área superficial específica BET 200 g/m²; y d₅₀ 20 nm) y 4,0 g de hidroxicarbonato de aluminio tipo Geloxal® 10 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.).

Después de 15 minutos en agitación y tras la completa incorporación del Geloxal® 10 en la suspensión, se añadieron 4,0 g de dietanolamina (80 % en agua). La suspensión se mantuvo en agitación durante al menos 12 horas a una temperatura de menos de a 30 °C, asegurando que la cristalización de las especies de hidroxisulfato de aluminio e hidroxisulfato silicato de aluminio se ha producido en el intervalo de tamaño adecuado.

5

- 57,5 % de SUFAL® 8.2
- 27,0 % de SUFAL® 21.0 P
- 4,0 % de Agua purificada por ósmosis
- 3,5 % de Sílice coloidal
- 4,0 % de Geloxal® 10
- 4,0 % de DEAH (80 % en agua)

10

EJEMPLO 7

15 Cualquiera de las soluciones y/o suspensiones acuosas preparadas en los ejemplos 1-6 usan sulfato de aluminio al 17 % de Al₂O₃ (tipo SUFAL® 17.0 P) en reemplazamiento del sulfato de aluminio al 21 % y del agua purificada.

EJEMPLO 8

20 Cualquiera de las suspensiones acuosas preparadas en los ejemplos 1-7 se evaporará a sequedad en un atomizador para producir el polvo correspondiente que es fácilmente soluble en agua a temperatura ambiente. La temperatura usada para su secado será de 300 °C para el aire de entrada y de 140 °C para el aire de salida.

25 La evaluación del comportamiento de estos productos como aceleradores de fraguado se llevó a cabo usando una mezcla de cemento preparada mezclando cemento portland tipo I, 52.5 R y agua manteniendo siempre una relación agua/cemento de 0,32. La dosificación de acelerador usada para la evaluación de su comportamiento fue siempre del 8 % y para determinar principio y el final de fraguado se utilizó una aguja de Vicat manual.

30 El comportamiento de este producto se comparó con un acelerador libre de álcali comercial con una alta concentración de sulfato de aluminio.

Tabla 1.- Comportamiento en aplicación (mezcla de cemento) de los diferentes aceleradores descritos en los ejemplos 1-6 del presente documento. Inicio y final de fraguado sobre mezcla de cemento tipo I 52.5 R con una relación agua/cemento de 0,32.

Acelerador	Dosificación sobre peso de cemento (%)	Inicio fraguado (mm:ss)	Final de Fraguado (mm:ss)	Contenido en sólidos (%)
Producto comercial	8	01:32	03:53	43,8
Ejemplo 1	8	01:50	04:00	44,0
Ejemplo 2	8	01:51	04:10	43,9
Ejemplo 3	8	01:40	03:35	43,8
Ejemplo 4	8	01:36	03:29	42,9
Ejemplo 5	8	01:55	03:58	44,0
Ejemplo 6	8	01:56	04:08	44,0

35

En definitiva, el acelerador líquido obtenido puede secarse en condiciones de temperatura controladas para producir un sólido que se disuelve fácilmente en agua a temperatura ambiente para proporcionar suspensiones acuosas con una alta concentración de Al₂O₃, cuyas suspensiones pueden usarse como aceleradores líquidos de fraguado para el endurecimiento de mezclas de cemento (mortero y hormigón) asegurando un rápido desarrollo de resistencias a la compresión tempranas.

40

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un producto acelerador de fraguado libre de álcali para mezclas de cemento pulverizadas, de tal manera que partiendo de una mezcla de:

- ♦ una solución o suspensión de sulfato de aluminio altamente concentrada, entre el 8,2 % y el 21 % de Al_2O_3 , preparada a partir de sulfato de aluminio en una solución acuosa con una concentración de entre el 1 % y el 12 % en Al_2O_3 y/o sulfato de aluminio en forma sólida con una concentración de entre el 14 y el 27 % de Al_2O_3 y a una temperatura de entre 1 y 90 °C, y;
- ♦ un gel en polvo de hidroxicarbonato de aluminio amorfo en un porcentaje de entre el 0,1 y el 15 %, y/o;
- ♦ una amina o alcanolamina, en particular una dietanolamina en un porcentaje de entre el 0,1 y el 8 %,

preparándose esta mezcla de partida sometida a agitación continua,

- ♦ realizando una primera etapa donde un derivado de sílice sintético en un porcentaje entre el 0,1 y el 10 %, seleccionado del grupo de los silicatos de aluminio sintéticos, silicatos de aluminio y sodio sintéticos, tanto cristalinos como amorfos, sílice precipitada amorfa y sílice coloidal en solución acuosa se mezcla con la mezcla de partida sometida a agitación;
- ♦ realizando una segunda etapa de reacción de agitación en un medio acuoso a una temperatura entre 1 y 90 °C durante un periodo entre 15 y 120 minutos, y;
- ♦ realizando una tercera etapa de maduración a una temperatura entre 2 y 30 °C con una fuerte agitación durante un periodo entre 1 y 48 horas,

obteniéndose una solución líquida de un acelerador de fraguado.

2. Un método de preparación de un acelerador de fraguado de acuerdo con la reivindicación 1, **donde** puede ser cualquier silicato de aluminio y sodio sintético que es fácilmente soluble en un medio ligeramente ácido.

3. Un método de preparación de un acelerador de fraguado de acuerdo con la reivindicación 1, **donde** puede ser cualquier sílice precipitada, gel de sílice o sol de sílice con BET entre 10 y 500 m²/g.

4. Un método de preparación de un acelerador de fraguado de acuerdo con la reivindicación 1, sometiendo además la solución líquida aceleradora de fraguado libre de álcali a un proceso de evaporación a temperaturas de secado entre 120 y 600 °C para el aire de entrada y de entre 90 y 200 °C para el aire de salida para producir un acelerador de fraguado en estado sólido que también está libre de álcali.

5. Un método de preparación de un acelerador de fraguado de acuerdo con la reivindicación 4, solubilizando además el acelerador sólido de fraguado libre de álcali en agua a cualquier temperatura para producir un acelerador líquido.

6. Un método de preparación de un producto acelerador de fraguado de acuerdo con la reivindicación 4, solubilizando además el acelerador sólido de fraguado libre de álcali en agua a cualquier temperatura para producir suspensiones y/o soluciones que son estables en el tiempo.

7. Un producto de aceleración del fraguado libre de álcali para mezclas de cemento pulverizadas preparado de acuerdo con el método descrito en las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la precipitación/cristalización del acelerador producido es una especie compleja de hidroxisulfato de aluminio y de hidroxisulfato silicato de aluminio de fórmulas respectivas $[Al(OH)_a(SO_4)_b(H_2O)_c]$ y $[Al(OH)_d(SO_4)_e(SiO_x)_f(H_2O)_g]$ y donde:

- a = entre 0,2 y 2,5,
- b = entre 0,25 y 1,40, y donde $a+2b=3$
- c = más de 5 si el producto está en solución.
- d = entre 0,4 y 2,6,
- e = entre 0,1 y 1,4,
- f = entre 0,01 y 1,2,
- g = más de 4 si el producto está en solución y
- x = más de 2 pero menos de o igual a 4 de tal manera que $3=d+2e+2f(x-2)$.

8. El producto de aceleración del fraguado libre de álcali de acuerdo con la reivindicación 7, **donde** el acelerador de fraguado libre de álcali está en estado sólido secando el acelerador de fraguado en un estado líquido.

9. El producto de aceleración del fraguado libre de álcali de acuerdo con la reivindicación 7, **donde** el acelerador sólido de fraguado libre de álcali es un precursor del acelerador líquido de fraguado libre de álcali.

10. El uso del producto como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 como acelerador de fraguado de hormigón y mortero pulverizados.