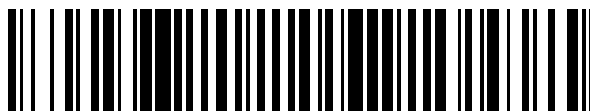


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 258**

51 Int. Cl.:

**C04B 20/10** (2006.01)  
**C04B 20/12** (2006.01)  
**C04B 28/02** (2006.01)  
**C04B 28/04** (2006.01)  
**C04B 28/06** (2006.01)  
**C04B 28/14** (2006.01)  
**C04B 103/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2014 PCT/EP2014/060406**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014 WO14198505**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2014 E 14725453 (6)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3008030**

54 Título: **Sistema cementoso que comprende partículas del acelerador revestidas con goma laca reticulada**

30 Prioridad:

**14.06.2013 EP 13171949**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.01.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SEIDL, WOLFGANG;  
WACHE, STEFFEN;  
STOHR, WERNER;  
ZÜRN, SIEGFRIED;  
RIEDMILLER, JOACHIM y  
SCHWARZ, VOLKER**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 802 258 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

Sistema cementoso que comprende partículas del acelerador revestidas con goma laca reticulada

La presente invención se refiere a un sistema cementoso que comprende partículas del acelerador revestidas con goma laca reticulada.

- 5 El perfil de tratamiento de un sistema cementoso en la aplicación es de importancia clave ya que influye de manera crítica en el procedimiento de tratamiento y el progreso de la construcción.

La aceleración de un sistema cementoso, que puede relacionarse con el endurecimiento/solidificación y/o el endurecimiento del sistema, se logra de acuerdo con la técnica anterior mediante la adición de diversos aditivos aceleradores. Los ejemplos de aceleradores utilizados con frecuencia incluyen cloruro de calcio, formiato de calcio y sulfato de aluminio (P. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Capítulo 15.6, cuarta edición, 1988, Elsevier, o J. Cheung et al., *Cement and Concrete Research* 41, 2011, 1289-1309). Sin embargo, según la actividad y la dosificación, la adición de aceleradores puede acortar la vida de tratamiento de un sistema cementoso hasta el punto de que ya no pueda tratarse, ya que el acelerador se activa inmediatamente después de que se haya agregado el agua de dosificación. Por esta razón, ciertos aceleradores como, por ejemplo, el meta-aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ) prácticamente no se pueden usar en sistemas cementosos ya que provocan un endurecimiento demasiado rápido.

Si no se usa un acelerador, la vida útil de tratamiento en los sistemas cementosos es en efecto lo suficientemente larga como para que el lento endurecimiento/solidificación retrase el progreso de la construcción. Lograr ambos efectos juntos, es decir, un tratamiento prolongado y un endurecimiento rápido, es difícil con los aceleradores comunes en los sistemas cementosos, especialmente cuando se usan aceleradores efectivos.

20 Para garantizar una vida de tratamiento suficiente en los sistemas cementosos a pesar del uso de un acelerador, los aceleradores se han encapsulado para diversas aplicaciones. Una característica común de la técnica anterior con respecto a los aceleradores encapsulados es que la liberación del acelerador requiere un evento iniciador externo separado; por ejemplo, un cambio de temperatura (publicaciones JP2002284555A1, US6840318B2, GB1579356, US7896068B2), ultrasonido (publicación US8047282B2) o un cambio de pH (publicación RU2307145C). Sin embargo, hay una gama de sistemas cementosos que ya no pueden ser influenciados, y deben ser influenciados, desde el exterior después de la aplicación, como diversos morteros secos, por ejemplo.

Para sistemas cementosos de este tipo, se necesita un iniciador interno que, mientras se activa mediante el procedimiento de mezcla de agua, no libera realmente el acelerador hasta que haya transcurrido un cierto tiempo. Además, debería ser posible que el tiempo de liberación se modifique de forma controlable dentro de ciertos límites, para poder adaptarlo a diferentes aplicaciones.

De acuerdo con la técnica anterior, un mecanismo activador interno adecuado es la acumulación de presión osmótica dentro de una partícula revestida que conduce, después de un cierto tiempo, como resultado de la hinchazón dentro del núcleo, a la apertura por ruptura del revestimiento, lo que proporciona una rápida liberación de ingrediente activo. Se conocen varios de tales sistemas en el sector farmacéutico como, por ejemplo, de T. Ghosh et al., *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 1, 2011, págs. 38-49 o B. Amsden, *J. Pharm. Pharmaceut Sci.*, 10, 2007, páginas 129-143, pero este concepto no se puede transponer a un sistema cementoso con niveles de pH de 12 a 13, ya que en tales condiciones los revestimientos de este tipo ya no tienen asegurada su funcionalidad.

En nuestra anterior solicitud internacional de patente WO 2013/087391 A1 (prioridad: 16.12.2011, publicación: 20.06.2013) se describen partículas revestidas de un ingrediente activo que tienen propiedades de liberación controlables a niveles de pH de 10-14, y el ingrediente activo se selecciona entre uno o más aditivos de construcción química para influir en un aglutinante inorgánico; las partículas se caracterizan porque su revestimiento comprende goma laca. Sin embargo, el documento WO 2013/087391 A1 no menciona sistemas cementosos que comprenden tales partículas del acelerador y, en particular, no menciona sistemas cementosos de un componente, tales como morteros secos que comprenden partículas del acelerador revestidas con goma laca reticulada, el uso de un componente aditivo que comprende las partículas del acelerador revestidas con goma laca reticulada, o una lechada de cemento que comprende dicho sistema cementoso y agua.

El documento US 2003/0234103 A1 se dirige a un procedimiento para tratar una formación subterránea que comprende inyectar en la formación subterránea un fluido de tratamiento de pozo que comprende un aditivo sólido disponible en forma de polvo a granel, en el que dicho aditivo sólido se administra como cápsulas que consisten en granulados encapsulados en un recinto para una liberación retardada de dicho aditivo; dichos granulados se obtienen mediante un procedimiento que incluye agregar el polvo a granel a presión para formar un material densificado. Dicho aditivo sólido podría seleccionarse del grupo que consiste en retardantes / dispersantes, aditivos de control de pérdida de fluido, aceleradores y diluyentes. El material de revestimiento puede ser de una de estas categorías: soluciones acuosas y orgánicas, dispersiones y materiales fundidos calientes.

55 El objetivo en el que se basa la presente invención es evitar sustancialmente las desventajas de la técnica anterior resumida. La intención era modificar un acelerador para que, cuando esté presente en un sistema cementoso, se

cumpla una larga vida de tratamiento en combinación con un endurecimiento/endurecimiento acelerado. Más particularmente, la intención era proporcionar sistemas cementosos adecuados para lograr este objetivo.

El objetivo mencionado anteriormente se ha resuelto con las características de las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes se refieren a formas preferidas de realización. Más particularmente, el objetivo identificado anteriormente se ha logrado de acuerdo con la invención moldeando primero un acelerador en partículas y luego aplicando un revestimiento de goma laca, que posteriormente se haya reticulado. Estas partículas del acelerador revestidas con goma laca reticulada se emplean luego como parte de un sistema cementoso.

En consecuencia, la presente invención proporciona un sistema cementoso que comprende un componente cementoso y partículas del acelerador revestidas con goma laca reticulada, caracterizado porque las partículas del acelerador revestidas están presentes junto con el componente cementoso en forma de una formulación de un componente y la goma laca está en forma reticulada, obtenible por tratamiento térmico de 1 h a 7 días, preferiblemente de 1 h a 2 días, a temperaturas de 80 °C a 140 °C, preferiblemente de 100 °C a 120 °C, caracterizado porque el sistema cementoso es un mortero seco.

Por otra parte, en contraste con nuestra publicación ya mencionada WO 2013/087391 A1, el sistema cementoso de la invención requiere la presencia de un componente cementoso. Las partículas del acelerador revestidas con goma laca reticulada están presentes en forma de una formulación de un componente junto con el componente cementoso.

En el caso de una formulación de un componente, el sistema cementoso de la invención es preferiblemente un mortero seco. El aglutinante inorgánico utilizado en dicho mortero seco es preferiblemente un cemento Portland.

La goma laca es una sustancia natural que se obtiene de las secreciones del insecto de escamas laca (*Kerria lacca*) mediante una variedad de operaciones de limpieza/purificación. Desde un punto de vista químico, la goma laca es un éster oligomérico compuesto de aproximadamente 8 unidades monoméricas, con un grupo de ácido carboxílico libre en un extremo del oligómero. Una mitad del monómero consiste en ácido 9,10,16-trihidroxipalmitico, también conocido como ácido aleurítico. La otra mitad consiste en varios ácidos terpenos, que pueden transportar otros grupos químicos diferentes. El contenido del grupo carboxilo libre de la goma laca se define por lo que se llama el índice de acidez, que corresponde a la cantidad de hidróxido de potasio necesaria para neutralizar un gramo de goma laca. El índice de acidez se expresa en mg de hidróxido de potasio/g de goma laca y para muchas gomas lacas es de alrededor de 70 mg/g. La desprotonación del ácido carboxílico hace que la goma laca sea soluble en agua y, en consecuencia, se pueda obtener en forma de una solución acuosa de amoníaco que tiene una fracción de sólidos de alrededor del 25%, en Harke Group, Mühlheim an der Ruhr, Alemania, por ejemplo, bajo la designación "Aquagold®". Alternativamente, el mismo tipo de goma laca en forma de polvo puede adquirirse, por ejemplo, en Stroeveer, Bremen, Alemania, con la designación de tipo "SSB 57", y puede disolverse en solución amoniacal con agitación y calentamiento suaves.

La conformación física del acelerador en partículas redondas o casi redondas y lisas es la base de un revestimiento de alta calidad con un espesor de película uniforme y características de reacción homogéneas. Si las partículas del acelerador después de la conformación tienen ángulos, bordes u orificios, es imposible lograr un espesor de revestimiento uniforme en la operación de revestimiento posterior y, en consecuencia, esto puede dar lugar a una liberación no uniforme del acelerador. La rugosidad aceptable de las partículas del acelerador se definirá más adelante.

El revestimiento de las partículas del acelerador con goma laca reticulada asegura que, en las condiciones alcalinas del sistema cementoso, se rompan después de un cierto tiempo como resultado de la acumulación de presión osmótica en el interior de las partículas, y liberen el acelerador. Como resultado del revestimiento no se libera el acelerador durante un cierto tiempo después de la mezcla del sistema cementoso con agua por lo que las propiedades de tratamiento no se ven afectadas inicialmente. Además, la disolución parcial del acelerador durante la acumulación de presión osmótica produce, después de su liberación, una reacción rápida con la matriz cementosa circundante.

Por lo tanto, las ventajas logradas por la presente invención son, en particular, que mediante el uso de partículas del acelerador revestidas con goma laca reticulada, las propiedades de tratamiento de un sistema cementoso no se ven afectadas inicialmente, pero en el curso posterior, como resultado de la liberación del acelerador, se obtiene un rápido endurecimiento/solidificación. Además, al variar el tiempo de liberación de las partículas del acelerador revestidas, es posible adecuar el endurecimiento/solidificación de un sistema cementoso para crear más margen de maniobra en la formulación de sistemas cementosos. Otra ventaja es que la liberación se activa mediante un mecanismo interno, lo que permite que el sistema cementoso de la invención se aplique como un sistema cementoso convencional, sin la necesidad de activadores externos adicionales.

El sistema cementoso de la invención comprende útilmente un aglutinante inorgánico seleccionado de cemento Portland, cemento de aluminato de calcio, cemento de sulfo-aluminato de calcio, cemento composite de Portland según las clases CEM II a V, aglomerantes hidráulicos, aglomerantes hidráulicos latentes, aglutinantes puzolánicos, aglutinantes de alumino-silicato activables con álcali, y yeso, y también mezclas de los mismos.

El cemento Portland es probablemente el aglomerante hidráulico más conocido. Se mencionó por primera vez en la patente británica BP 5022 y desde entonces ha experimentado un desarrollo continuo. El cemento Portland moderno contiene aproximadamente 70 % en peso de CaO + MgO, aproximadamente 20 % en peso de SiO<sub>2</sub> y aproximadamente 10 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Además, hay cementos composite basados en cemento Portland y diversos co-componentes; la composición de estos cementos se regula en DIN EN 197-1, Tabla 1, y los cementos mismos se asignan a clases de cemento CEM II cemento composite Portland, CEM III cemento de alto horno, cemento puzolánico CEM IV y CEM V cemento composite V. Los co-componentes utilizados incluyen arena de escoria, cenizas volantes, puzolana, ceniza volcánica, polvo de sílice, piedra caliza, etc. Lo común a estos cementos es que como resultado de la fracción de cemento Portland, después de ser agitados con agua, presentan un medio básico.

Ciertas escorias de procedimientos metalúrgicos pueden usarse como aditivos en los llamados cementos composite de Portland, que también son parte de la familia de aglomerantes hidráulicos. Muy en general, los aglutinantes hidráulicos son aglutinantes inorgánicos que aún curan incluso bajo el agua.

Los aglutinantes hidráulicos latentes pueden seleccionarse, por ejemplo, de escorias; más particularmente, de escoria de alto horno, escoria de alto horno granulada, escoria de alto horno granulada triturada, escoria de fósforo electrotérmica, escoria de acero y mezclas de las mismas. Estas escorias pueden ser escorias industriales; es decir, productos de desecho de operaciones industriales, o escorias reproducidas sintéticamente. Esto último es ventajosamente el caso, ya que las escorias industriales no siempre están disponibles en cantidad y calidad consistentes. Para los fines de la presente invención, un aglutinante hidráulico latente significa preferiblemente un aglutinante inorgánico en el que la relación molar de  $(\text{CaO} + \text{MgO}) : \text{SiO}_2$  está entre 0,8 y 2,5 y más preferiblemente entre 1,0 y 2,0.

La escoria de alto horno es un producto de desecho del procedimiento de alto horno. La escoria granulada de alto horno es escoria de alto horno que se ha granulado, y la escoria triturada granulada de alto horno se produce a partir de escoria granulada de alto horno por pulverización fina. Dependiendo del origen y la forma de preparación, la escoria triturada granulada del horno varía en su finura y distribución del tamaño de grano, y la finura influye en la reactividad. Una variable característica empleada para la finura es el valor de Blaine, que es típicamente del orden de 200 a 1000, preferiblemente entre 300 y 500  $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ . Cuanto más fina es la trituración, mayor es la reactividad. La composición típica de la escoria de alto horno ya se ha mencionado anteriormente. La escoria de alto horno contiene generalmente 30 a 45% en peso de CaO, aproximadamente 4 a 17% en peso de MgO, aproximadamente 30 a 45% en peso de  $\text{SiO}_2$  y aproximadamente 5 a 15% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de modo típico alrededor de 40% en peso de CaO, aproximadamente 10% en peso de MgO, aproximadamente 35% en peso de  $\text{SiO}_2$  y aproximadamente 12% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La escoria de fósforo electrotérmica es un producto de desecho de la producción de fósforo mediante un procedimiento electrotérmico. Es menos reactivo que la escoria de alto horno y contiene aproximadamente 45 a 50% en peso de CaO, aproximadamente 0,5 a 3% en peso de MgO, aproximadamente 38 a 43% en peso de  $\text{SiO}_2$ , aproximadamente 2 a 5% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y aproximadamente 0,2 a 3% en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y también fluoruro y fosfato. La escoria de acero inoxidable es un producto de desecho de varios procedimientos de producción de acero, con una composición muy variada (véase Caijun Shi, Pavel V. Krivenko, Delia Roy, Alkali-Activated Cements and Concretes, Taylor & Francis, Londres y Nueva York, 2006, paginas 42-51).

Los sistemas aglutinantes inorgánicos basados en compuestos reactivos insolubles en agua sobre la base de  $\text{SiO}_2$  junto con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que curan en un medio alcalino acuoso, también son de conocimiento común. Los sistemas aglutinantes curados de este tipo también se denominan "aglutinantes de aluminio-silicato activables con álcali" o "geopolímeros" y se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.349.386, WO 85/03699 y US 4.472.199. Como una mezcla de óxido reactivo aquí es posible, así como escorias, usar aglutinantes puzolánicos como metacaolín, cenizas volantes, arcilla activada o mezclas de los mismos, por ejemplo. El medio alcalino para activar el aglutinante consiste comúnmente en soluciones acuosas de carbonatos de metales alcalinos, fluoruros de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos y/o vidrio líquido soluble. El documento EP2504296 A1 describe sistemas en los que el aglutinante se cura en forma de una matriz híbrida en la que una matriz de hidrato de silicato de calcio y una matriz de geopolímero están presentes en una relación adecuada entre sí y se inter-penetran entre sí de tal manera que la matriz global es a la vez resistente a los ácidos y a los álcalis.

El aglutinante puzolánico se selecciona, por ejemplo, de sílice amorfa, preferiblemente sílice precipitada, sílice pirogénica y microsíllice, vidrio finamente molido, cenizas volantes, preferiblemente cenizas volantes de lignito y cenizas volantes de carbón mineral, metacaolín, puzolanas naturales tales como toba, cenizas volcánicas de Eifel y cenizas volcánicas, zeolitas naturales y sintéticas, y sus mezclas. Una descripción general de los aglutinantes puzolánicos adecuados de acuerdo con la invención se da, por ejemplo, en Caijun Shi, Pavel V. Krivenko, Delia Roy, Alkali-Activated Cements and Concretes, Taylor & Francis, Londres y Nueva York, 2006, pp.51-63. Las pruebas de actividad puzolánica pueden realizarse de acuerdo con DIN EN 196 Parte 5.

Las sílices amorfas son preferiblemente sílices amorfas de rayos X; es decir, una sílice que no exhibe cristalinidad en el procedimiento de difracción de polvo. Para los fines de la presente invención, el vidrio finamente molido también se considera una sílice amorfa. La sílice amorfa de la invención tiene útilmente un contenido de  $\text{SiO}_2$  de al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso. La sílice precipitada se obtiene industrialmente mediante procedimientos de precipitación a partir de vidrio soluble. Según el procedimiento de fabricación, la sílice precipitada también se llama gel de sílice. La sílice pirogénica se genera por reacción de clorosilanos como el tetracloruro de silicio, por ejemplo, en una llama de oxihidrógeno. La sílice pirogénica es un polvo de  $\text{SiO}_2$  amorfo con un diámetro de partícula de 5 a 50 nm y un área superficial específica de 50 a 600  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ .

- 5 La microsíllice es un subproducto de la producción de silicio o ferrosilicio e igualmente consiste en gran medida en polvo amorfo de  $\text{SiO}_2$ . Las partículas tienen diámetros en el orden de tamaño de  $0,1 \mu\text{m}$ . El área de superficie específica está en el orden de tamaño de  $15$  a  $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . En contraste, la arena de sílice comercial es cristalina y, en comparación, tiene partículas grandes y un área específica comparativamente pequeña. De acuerdo con la invención, sirve como adyuvante inerte.
- Las cenizas volantes se forman en procedimientos que incluyen la combustión de carbón en centrales eléctricas. Las cenizas volantes de clase C contienen, de acuerdo con el documento WO 08/012438, aproximadamente 10% en peso de  $\text{CaO}$ , mientras que las cenizas volantes de clase F contienen menos de 8% en peso, preferiblemente menos de 4% en peso y de manera típica aproximadamente 2% en peso de  $\text{CaO}$ .
- 10 El metacaolín se forma en la deshidrogenación del caolín. Mientras que el caolín deja el agua físicamente unida a  $100$  hasta  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , a  $500$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  hay una deshidroxilación, con colapso de la estructura reticular y formación de metacaolín ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ). El metacaolín puro, por consiguiente, contiene aproximadamente 54% en peso de  $\text{SiO}_2$  y aproximadamente 46% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- 15 La designación colectiva "yeso" incluye las modificaciones  $\text{CaSO}_4$  (anhidrita),  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$  (hemihidrato) y  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (yeso espático). Las dos primeras modificaciones curan con la adición de agua y, por lo tanto, son aglutinantes inorgánicos, mientras que el yeso espático no cura. En cambio, puede usarse como fuente de sulfato en dichos aglutinantes inorgánicos.
- 20 El cemento Portland y/o el cemento composite Portland mencionados anteriormente están presentes en principio y se incluyen útilmente en más del 3% en peso, preferiblemente en más del 10% en peso y más particularmente en más del 25% en peso en el sistema cementoso de la invención.
- El revestimiento de goma laca comprende adicionalmente de manera preferible más del 50% en peso de goma laca, más preferiblemente más del 80% en peso y más particularmente más del 95% en peso.
- El sistema cementoso de la invención se caracteriza además porque el revestimiento de goma laca comprende hasta 10% en peso, preferiblemente hasta 5% en peso, de urea, con base en la fracción de goma laca.
- 25 El sistema cementoso de la invención se caracteriza además porque el revestimiento de goma laca contiene útilmente del 0 al 30% en peso, preferiblemente del 0 al 15% en peso y más particularmente del 0 al 5% en peso de carga, con base en la fracción de goma laca.
- Dicho material de carga se selecciona útilmente entre carbonato de calcio natural o precipitado, dióxido de silicio amorfo, cristalino o pirogénico, silicato de aluminio tal como, por ejemplo, caolín o mica, hidrato de silicato de magnesio, hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio, y también mezclas de los mismos.
- 30 El tiempo de liberación del acelerador generalmente depende del grado de reticulación de la goma laca, el espesor de la película del revestimiento de goma laca, el contenido del acelerador, el diseño de partículas y el acelerador mismo, y puede adaptarse a la aplicación particular en el sistema cementoso.
- 35 La goma laca de la invención está presente de manera útil en una forma en la que se ha reticulado mediante tratamiento térmico, tratamiento con microondas, con plasma eléctrico, con partículas de alta energía y / o con radiación ionizante. La goma laca está presente en una forma en la que se ha reticulado mediante tratamiento térmico durante 1 hora a 7 días, preferiblemente durante 1 hora a 2 días, a temperaturas de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , preferiblemente de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 40 El sistema cementoso de la invención se caracteriza, además, porque el acelerador se selecciona útilmente de sales de elementos de los grupos principales I - III y también mezclas de los mismos, preferiblemente de sales de litio, más particularmente sulfato de litio, sales de sodio y sales de potasio, más particularmente silicatos de sodio y silicatos de potasio y también silicatos solubles, sales de magnesio, sales de calcio, más particularmente cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, silicato de calcio, silicato de calcio hidrato y ettringita; y también sales de aluminio, más particularmente meta-aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ) y sulfato de aluminio.
- 45 Las partículas del acelerador deberían tener un diámetro de partícula promedio de  $50$  a  $1000 \mu\text{m}$ , preferiblemente de  $100$  a  $300 \mu\text{m}$ , mientras que el revestimiento de goma laca de las partículas del acelerador debería tener un espesor promedio de  $1$  a  $80 \mu\text{m}$ , preferiblemente de  $1$  a  $30 \mu\text{m}$ .
- 50 La rugosidad de las partículas del acelerador debería ser bastante pequeña. La "rugosidad" es una magnitud que mide las irregularidades de una superficie, y típicamente se calcula usando la distancia,  $y_i$ , del punto  $i$ -ésimo en la superficie ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) desde superficie media  $y_0$ , que es el promedio aritmético de todas las  $y_i$ 's ( $y_0 = (\sum_i y_i)/N$ ). Dos de las definiciones más utilizadas para la rugosidad son la rugosidad promedio y la rugosidad media cuadrática. La rugosidad promedio se define como el promedio de  $|y_0 - y_i|$  sobre el perímetro de la partícula. La rugosidad media cuadrática se define como la raíz cuadrada del promedio de  $|y_0 - y_i|^2$  sobre el perímetro de la partícula. En cualquier caso, según una realización actualmente preferida de la invención, la rugosidad (rugosidad media o rugosidad media cuadrática) de la

partícula es inferior al 1 por ciento del diámetro de la partícula, más preferiblemente inferior al 0,5 por ciento del diámetro de la partícula, más preferiblemente inferior al 0,25 por ciento del diámetro de la partícula.

5 Las partículas del acelerador revestidas con goma laca reticulada incluyen adecuadamente al menos dos capas en una estructura de núcleo/envoltura, y el núcleo contiene el acelerador y el revestimiento contiene la goma laca reticulada.

10 El sistema cementoso de la invención se caracteriza preferiblemente porque el acelerador se aplica sobre un soporte, se adsorbe sobre un soporte, se absorbe en un soporte o se mezcla con un soporte. El portador en esta definición es sinónimo del auxiliar utilizado para la construcción del núcleo de partículas. En el caso de la aplicación, este soporte puede ser, por ejemplo, arena de sílice, perlas de vidrio u otra sustancia no reactiva en forma de partículas con un tamaño de grano adecuado. En el caso de adsorción o absorción, el soporte puede ser, por ejemplo, una sustancia porosa en forma de partículas, como tierras de diatomeas, dióxido de silicio poroso, Circosil, un producto sintético que comprende silicato de calcio hidrato, partículas de celulosa o un material zeolítico. Cuando el portador se mezcla con el acelerador, el portador es, por ejemplo, carbonato de calcio, talco u otro auxiliar adecuado para moldearse con el acelerador para formar un sustrato adecuado.

15 El sistema cementoso de la invención se caracteriza además porque las partículas del acelerador además comprenden preferiblemente una capa para el control de difusión y/o una capa de bloqueo debajo del revestimiento de goma laca. La capa de control de difusión comprende preferiblemente metilcelulosa, mientras que la capa de bloqueo comprende preferiblemente sulfato de sodio. La ventaja de una capa de control de difusión es que se retrasa la absorción de agua y, por lo tanto, el tiempo de ruptura de las partículas del acelerador revestidas debido a la presión osmótica. La ventaja de una capa de bloqueo hecha, por ejemplo, de sulfato de sodio es que el acelerador posiblemente agresivo (como  $\text{NaAlO}_2$ , por ejemplo) no está en contacto directo con la goma laca sensible químicamente.

20 Mediante la selección experta de la construcción del sustrato para las partículas del acelerador, se puede variar la fracción de ingrediente activo, y así se puede evitar la sobredosis local del sistema cementoso con el acelerador. Se debe evitar la sobredosis local para impedir reacciones secundarias perjudiciales a través de la activación posterior como resultado del exceso de acelerador.

El sistema cementoso de la invención se caracteriza además porque las partículas del acelerador revestidas con goma laca reticulada están presentes de manera útil al 0,1 hasta el 5,0% en peso, preferiblemente del 0,3 al 3,0% en peso y más particularmente del 0,5 al 2,0% en peso, con base en el aglutinante inorgánico.

30 La presente invención se aclara ahora usando los ejemplos a continuación y haciendo referencia a los dibujos adjuntos. En los dibujos

La figura 1 muestra las características de liberación respectivas de partículas de sulfato de litio revestidas de modo diferente, en solución en poros sintéticos,

La figura 2 muestra las características de liberación de partículas de sulfato de litio revestidas de goma laca después de almacenamiento a temperatura ambiente,

35 La figura 3 muestra la liberación de [partículas de] sulfato de litio revestidas de goma laca soportadas en perlas de vidrio después del tratamiento térmico durante diferentes tiempos a 100 °C.

La figura 4 muestra la liberación de partículas de sulfato de litio post-tratadas térmicamente, con revestimiento de goma laca, después de un almacenamiento prolongado a temperatura ambiente.

40 La figura 5 muestra el cambio en las características de liberación de partículas revestidas de goma laca en función de las condiciones de reticulación, y

La figura 6 muestra la construcción de una partícula de acelerador, revestida de goma laca del ejemplo 3.

## Ejemplos

### Ejemplo 1 (referencia)

45 En la Fig. 1 son evidentes las características de liberación por etapas exhibidas en un medio alcalino por partículas de sulfato de litio revestidas con goma laca no reticulada, en contraste con las partículas de sulfato de litio revestidas con cera, poliacetato de vinilo o silicato soluble. La liberación de sulfato de litio se midió con un electrodo de conductividad en solución en poro sintético. Esta solución fue una solución alcalina preparada sintéticamente que tenía un pH de aproximadamente 12,5 que estaba saturada con  $\text{Ca}^{2+}$  y también contenía  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , lo cual se asemejaba a la solución en poro expresada de una mezcla de cemento Portland/agua. El sustrato utilizado comprendía partículas de sulfato de litio con un tamaño de 750  $\mu\text{m}$  de diámetro, producidas por extrusión y redondeo sobre una placa giratoria.

### Ejemplo 2

Después de un almacenamiento prolongado a temperatura ambiente de las partículas de sulfato de litio revestidas con goma laca, las características de liberación fueron en efecto paso a paso como antes, pero el tiempo de liberación se extendió significativamente (Figura 2), lo que indica el envejecimiento del revestimiento. Como surgió más tarde, el envejecimiento implicó la posterior esterificación de los grupos -OH y carboxilo en la goma laca; en otras palabras, la reticulación. Como también se hizo evidente, la reticulación se promovió mediante el almacenamiento de un solo día o de varios días a temperatura elevada (100 °C); véase la Figura 3. Además, después del tratamiento térmico, ya no hubo un envejecimiento significativo, como se muestra en la Figura 4. En cambio, si el revestimiento de goma laca se llevó a cabo durante demasiado tiempo o a una temperatura demasiado alta, el revestimiento perdió sus características de liberación paso a paso y se aproximó a una liberación controlada por difusión (Figura 5).

### 10 Ejemplo 3

El endurecimiento se midió en un procedimiento con base en DIN EN 1015-9 a través del aumento de la fuerza con el tiempo cuando una varilla de latón circular con un diámetro de 6,175 mm se presiona a una profundidad de penetración de 25 mm en un sistema cementoso. Los valores de peso medidos se convirtieron a N/mm<sup>2</sup>, suponiendo una cifra de 10 m/s<sup>2</sup> para la aceleración gravitacional. Los tiempos en los que se alcanzaron y superaron los valores de resistencia a la penetración de 0,5 y 3,5 N/mm<sup>2</sup> se extrapolaron de los valores adyacentes en cada caso y, en desviación de la norma DIN EN 1015-9, se redondearon a los 5 minutos más cercanos.

El sistema cementoso de referencia utilizado fue el siguiente:

360 g de agua

800 g de arena de sílice (BCS 412 de Strobel Quarzsande, tamaño de grano promedio 120 µm)

20 800 g de cemento (Milke CEM I 52,5R)

El acelerador utilizado fue el siguiente:

- meta-aluminato de sodio (NaAlO<sub>2</sub>), 53-55% de contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, finamente molido, no estabilizado, de BK Giulini, Ludwigshafen, Alemania
- partículas de metaaluminato de sodio revestidas con goma laca reticulada y tal como se preparan a continuación, con diferentes tiempos de liberación de aproximadamente 15 minutos, llamadas "partículas del acelerador I" a continuación, o de 45 minutos, llamados "partículas del acelerador II" a continuación. Los tiempos de liberación de las partículas del acelerador I y II se midieron mediante el cambio en la conductividad en la solución en poro sintético a temperatura ambiente.

Las partículas del acelerador se prepararon en tres pasos:

#### 30 Granulación

En un primer paso, el meta-aluminato de sodio (53-55% de contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, finamente molido, no estabilizado de BK Giulini, Ludwigshafen) se moldó en gránulos con arena de sílice (BCS 412 de Strobel Quarzsande, tamaño de grano promedio de 120 µm) y agua en un mezclador intenso de Eirich. En este paso del procedimiento, el meta-aluminato de sodio pasó a los granos de arena y se formaron partículas en gran parte redondeadas. Después del secado de los gránulos a 100 °C, los tamaños por encima y por debajo del intervalo de 200-300 µm se separaron por tamizado.

#### Revestimiento

Los gránulos preparados se transfirieron luego a un revestidor de lecho fluido (Unilab de Bosch/Huttlin, Alemania), donde se revistieron primero con sulfato de sodio y luego con goma laca (SSB 57 de Strover, Bremen, Alemania) a una temperatura del producto de aproximadamente 30-35 °C. La solución de sulfato de sodio utilizada tenía un contenido de sólidos del 15% en peso. Antes del revestimiento, la goma laca se disolvió en solución amoniacal y se ajustó a un contenido de sólidos del 10% en peso.

#### Reticulación térmica

En este ejemplo, la reticulación de la goma laca se produjo mediante el almacenamiento de las partículas del acelerador a 100 °C durante 24 o 75 horas. No hay diferencia en las construcciones de las partículas del acelerador I y II. Para el almacenamiento, las partículas del acelerador se mezclaron con un polvo inorgánico en forma de partículas finas (carbonato de calcio) que tenían un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 5 µm en fracciones de peso iguales para evitar que las partículas se unieran durante el almacenamiento. Después del almacenamiento, el auxiliar se separó nuevamente en un tamiz de tambor con un tamaño de malla de <150 µm. La construcción de las partículas del acelerador I y II se muestra en la Figura 6.

El tamaño medio de partícula de las partículas del acelerador I y II fue de aproximadamente 240 µm. Las cantidades en las partículas del acelerador revestidas fueron aproximadamente 33% en peso de arena de sílice, 33% en peso de meta-aluminato de sodio, 12% en peso de sulfato de sodio (anhidro) y 22% en peso de goma laca (cifras redondeadas).

5 El sistema de referencia fue agrupado de acuerdo con EN 196-1. Los experimentos y mediciones se realizaron a 23 °C y 50% de humedad atmosférica relativa, y los materiales utilizados y el aparato de prueba se equilibraron en estas condiciones durante 24 horas. El punto cero de la medición posterior fue el tiempo de la mezcla del cemento con el agua de dosificación. Los resultados se reproducen en la Tabla 1. La proporción de acelerador se expresa en porcentaje en peso, con base en el peso del cemento. La resistencia de penetración respectiva se expresa en [N/mm<sup>2</sup>]; Los tiempos se expresan en minutos.

10 Tabla 1: Resultados de la prueba del sistema cementoso, según DIN EN 1015-9

| Proporción de acelerador   | Resistencia a penetración después de dosificación | Tiempo tomado para lograr resistencia a penetración de 0,5 | Tiempo tomado para lograr resistencia a penetración de 3,5 | Δt entre resistencia a penetración de 0,5 y 3,5 |
|----------------------------|---|--|--|---|
| 0,0%                       | 0,01  | 140  | 215  | 75  |
| 0,5% de NaAlO <sub>2</sub> | 0,22  | 15   | 85   | 70  |
| 0,5% de partículas I       | 0,01  | 100  | 180  | 80  |
| 0,5% de partículas II      | 0,01  | 120  | 190  | 70  |
| 1,0% de NaAlO <sub>2</sub> | no tratable                                       | no tratable  | no tratable  | -   |
| 1,0% de partículas I       | 0,01  | 55   | 110  | 55  |
| 1,0% partículas II         | 0,01  | 110  | 165  | 55  |

El ejemplo muestra que las partículas del acelerador I y II de acuerdo con la invención, en comparación con el acelerador no revestido, exhiben una vida útil de tratamiento prolongada y un endurecimiento / solidificación acelerada en comparación con el sistema de referencia sin acelerador. Con una proporción del acelerador de más del 1% en peso, además, se puede observar un endurecimiento / solidificación más rápido.

15



## REIVINDICACIONES

1. Sistema cementoso que comprende un componente cementoso y partículas de acelerador que están revestidas con goma laca reticulada, **caracterizado porque** las partículas del acelerador revestidas están presentes junto con el componente cementoso en forma de formulación de un componente y la goma laca está en forma reticulada, obtenible mediante tratamiento térmico de 1 h a 7 días, preferiblemente de 1 h a 2 días, a temperaturas de 80 °C a 140 °C, preferiblemente de 100 °C a 120 °C, **caracterizado porque** el sistema cementoso es un mortero seco.
2. Sistema cementoso según la reivindicación 1, en el que el componente cementoso comprende un aglutinante inorgánico seleccionado de cemento Portland, cemento de aluminato de calcio, cemento de sulfo-aluminato de calcio, cemento composite de Portland según las clases CEM II a V, aglomerantes hidráulicos, aglomerantes hidráulicos latentes, aglutinantes puzolánicos, aglutinantes de aluminio-silicato activables con álcali y yeso, y también mezclas de los mismos.
3. Sistema cementoso según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el cemento Portland y/o el cemento composite Portland está presente en más del 3% en peso, preferiblemente en más del 10% en peso y más particularmente en más del 25% en peso.
4. Sistema cementoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el revestimiento de goma laca comprende más del 50% en peso de goma laca, preferiblemente más del 80% en peso y más particularmente más del 95% en peso.
5. Sistema cementoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el revestimiento de goma laca comprende hasta 10% en peso, preferiblemente hasta 5% en peso, de urea, con base en la fracción de goma laca.
6. Sistema cementoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el revestimiento de goma laca comprende 0 a 30% en peso, preferiblemente 0 a 15% en peso y más particularmente 0 a 5% en peso de material de carga, con base en la fracción de goma laca.
7. Sistema cementoso según la reivindicación 6, **caracterizado porque** la carga se selecciona de carbonato de calcio natural o precipitado, dióxido de silicio amorfo, cristalino o pirogénico, silicato de aluminio tal como caolín o mica, silicato de magnesio hidrato, hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio, y también mezclas de los mismos.
8. Sistema cementoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el acelerador se selecciona de sales de elementos de los grupos principales I - III y también mezclas de los mismos, preferiblemente de sales de litio, más particularmente sulfato de litio, sales de sodio y sales de potasio, más particularmente silicatos de sodio y silicatos de potasio y también silicatos solubles, sales de magnesio, sales de calcio, más particularmente cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, silicato de calcio, silicato de calcio hidrato y ettringita, y también sales de aluminio, más particularmente meta-aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ) y sulfato de aluminio.
9. Sistema cementoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** las partículas del acelerador tienen un diámetro medio de partícula de 50 a 1000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 100 a 300  $\mu\text{m}$ .
10. Sistema cementoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el revestimiento de goma laca de las partículas del acelerador tiene un espesor medio de 1 a 80  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 1 a 30  $\mu\text{m}$ .
11. Sistema cementoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** las partículas del acelerador revestidas con laca reticulada comprenden una estructura de núcleo/envoltura y el núcleo comprende el acelerador y el revestimiento comprende la goma laca reticulada.
12. Sistema cementoso según la reivindicación 11, **caracterizado porque** el acelerador se ha aplicado a un soporte, se ha adsorbido sobre un soporte, se ha absorbido en un soporte o se ha mezclado con un soporte.
13. Sistema cementoso según cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, **caracterizado porque** las partículas del acelerador comprenden adicionalmente una capa para el control de la difusión, preferiblemente de metilcelulosa, y/o una capa de bloqueo, preferiblemente de sulfato de sodio, debajo del revestimiento de goma laca.
14. Sistema cementoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** las partículas del acelerador revestidas con goma laca reticulada están presentes, con base en el aglutinante inorgánico, en un 0,1 a un 5,0% en peso, preferiblemente un 0,3 a un 3,0% en peso y más particularmente un 0,5 a 2,0% en peso.

Fig. 1

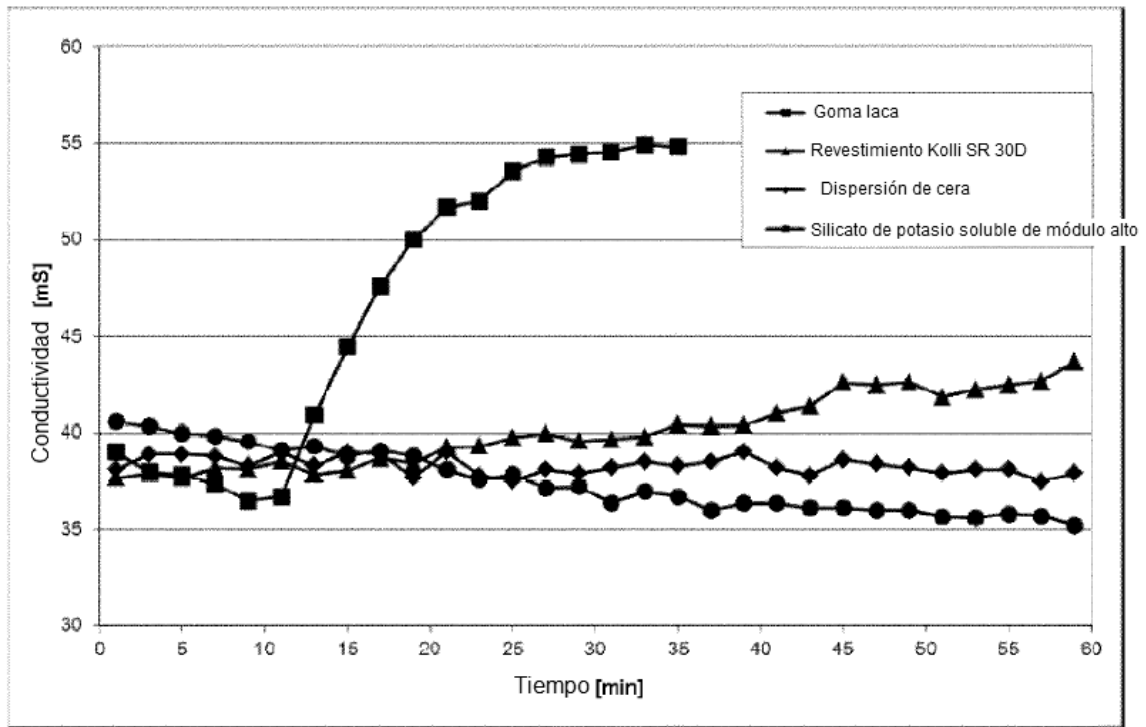


Fig. 2

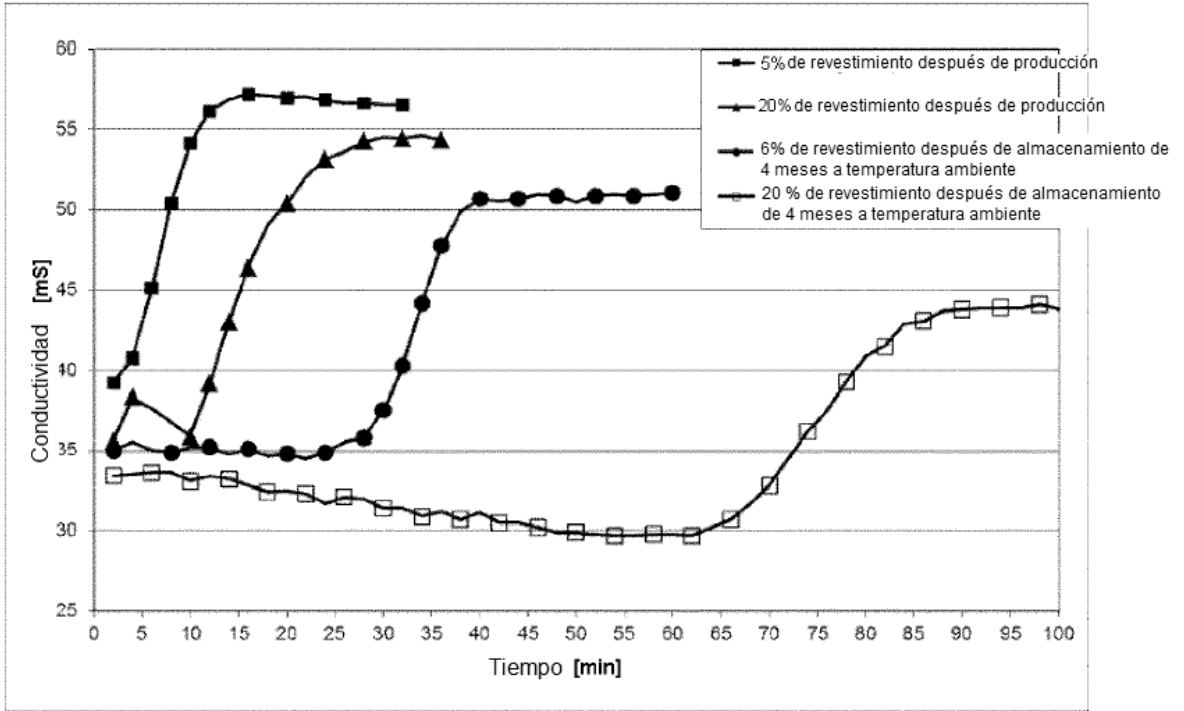


Fig. 3

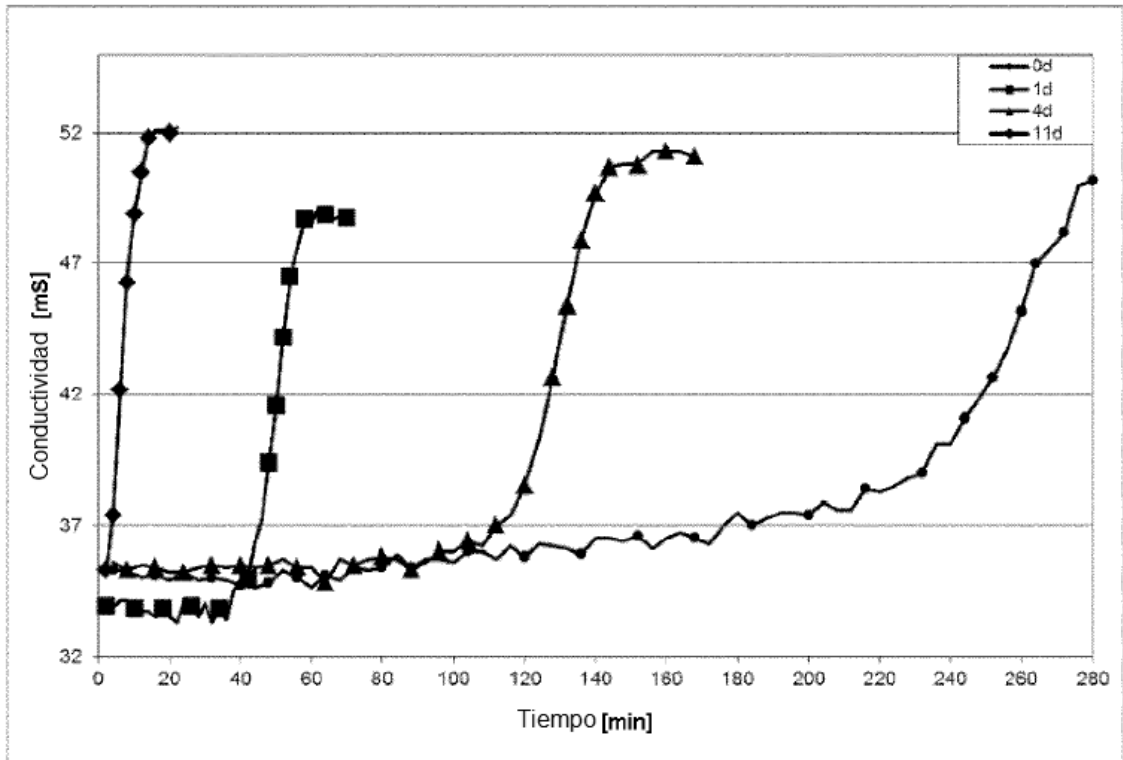


Fig. 4

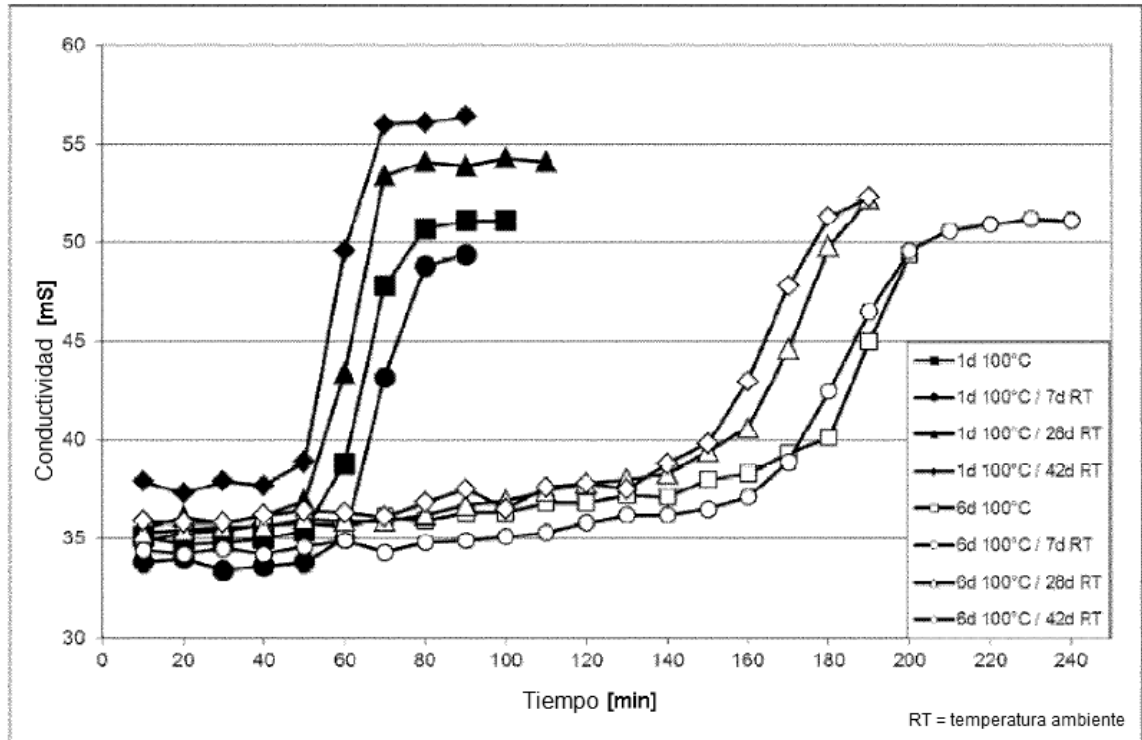


Fig. 5

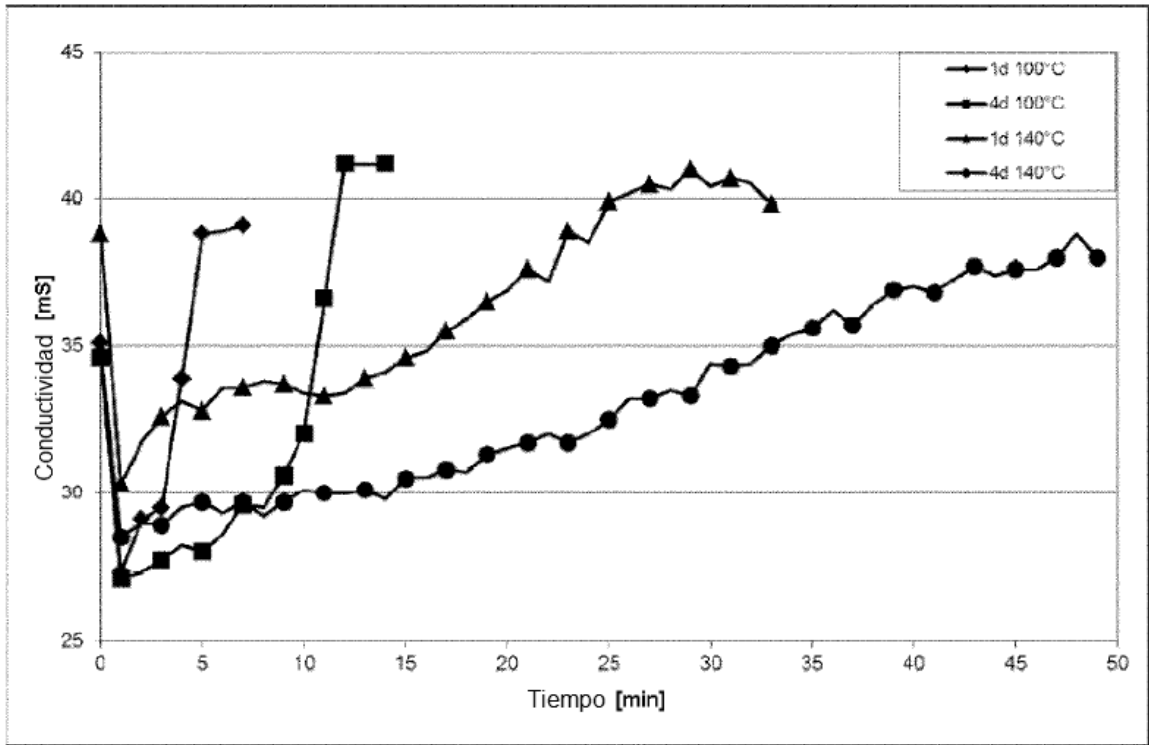


Fig. 6

