



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 308 914**

② Número de solicitud: 200700508

⑤ Int. Cl.:
C04B 40/00 (2006.01)
C04B 28/00 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **27.02.2007**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.2008**

Fecha de la concesión: **16.10.2009**

⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **30.10.2009**

⑤ Fecha de publicación del folleto de la patente:
30.10.2009

⑦ Titular/es: **INDUSTRIAS QUÍMICAS DEL EBRO, S.A.**
Polígono Malpica - c/ D, 97
50016 Zaragoza, ES

⑦ Inventor/es: **Rueda Alba, Ángel Julián;**
Pérez Cacho, Jorge y
Villarroya Greschuhna, Eduardo

⑦ Agente: **Ungría López, Javier**

⑤ Título: **Método de preparación de un producto sólido acelerante de fraguado, producto obtenido y uso.**

⑤ Resumen:

Método de preparación de un producto sólido acelerante de fraguado, producto obtenido y uso.

Método de preparación de un producto sólido acelerante de fraguado en estado sólido exento de metales alcalinos y cloruros, fácilmente soluble en agua a temperatura ambiente para dar disoluciones con una elevada concentración en Al_2O_3 ; pudiendo ser dichas disoluciones utilizadas como acelerantes líquidos de fraguado para el endurecimiento de mezclas de cemento (mortero y hormigón) asegurando un rápido desarrollo de resistencias a la compresión a edades tempranas.

ES 2 308 914 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Método de preparación de un producto sólido acelerante de fraguado, producto obtenido y uso.

5 Objeto de la invención

La siguiente invención, según se expresa en el enunciado de la presente memoria descriptiva, se refiere a un método de preparación de un producto sólido acelerante de fraguado, de forma que mediante el método que se presenta y partiendo de un acelerante alcalino se obtiene un acelerante de fraguado sólido libre de álcali.

10 Por otra parte, el producto sólido acelerante de fraguado obtenido es fácilmente soluble en agua a temperatura ambiente para dar disoluciones con una elevada concentración en Al_2O_3 .

15 Dichas disoluciones pueden ser utilizadas como acelerantes líquidos de fraguado para el endurecimiento de mezclas de cemento (mortero y hormigón) asegurando un rápido desarrollo de resistencias a la compresión a edades tempranas.

Campo de aplicación

20 En la presente memoria se describe un método de preparación de un producto acelerante de fraguado en estado sólido exento de metales alcalinos y cloruros, fácilmente soluble en agua a temperatura ambiente para dar disoluciones con una elevada concentración en Al_2O_3 .

25 Dichas disoluciones pueden ser utilizadas como acelerantes líquidos de fraguado para el endurecimiento de mezclas de cemento (mortero y hormigón) asegurando un rápido desarrollo de resistencias a la compresión a edades tempranas.

Antecedentes de la invención

30 Los acelerantes libres de álcali que hoy en día existen en el mercado se fundamentan, básicamente, en la reacción de una disolución de sulfato de aluminio y un hidróxido de aluminio amorfo altamente reactivo.

Sin embargo, uno de los principales problemas que presentan estas últimas generaciones de acelerantes líquidos libres de álcali es el de la estabilidad durante su almacenaje.

35 Así, estas disoluciones concentradas en Al_2O_3 tienden al desestabilizarse a lo largo del tiempo. La desestabilización se realiza de dos formas diferentes: por aumento de viscosidad hasta gelificación o por cristalización de diferentes sales complejas de aluminio. Por ejemplo, trazas de sodio (Na^+) en dichas disoluciones pueden originar especies cristalinas del tipo Natroalunita $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, que sirven de agente nucleante para otras especies cristalinas de hidrosulfato de aluminio hidratadas.

Este problema técnico se ha venido solventado mediante la utilización de diferentes tipos de estabilizantes de naturaleza diversa.

45 Entre los estabilizantes utilizados pueden enumerarse los ácidos orgánicos policarboxílicos y los ácidos inorgánicos.

Por ejemplo, en la patente WO 98/18740 se ha descrito la utilización de ácidos orgánicos carboxílicos. Entre los ácidos orgánicos que se describen en dicha patente se recogen los siguientes: ácido fórmico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido oxálico, etc..

En la patente WO 01/42165 se describe la utilización, como estabilizante, de ácidos inorgánicos y en concreto del ácido fosfórico; en la patente WO 2004/046059 se vuelve a describir la utilización de estabilizantes inorgánicos como el ácido fosfórico o el ácido bórico.

55 Además de ácidos orgánicos e inorgánicos, existe otra familia de sustancias que pueden ser utilizadas como estabilizantes de aluminio en disolución acuosa. Las aminas solubles en agua, entre las que se encuentran las alcanolaminas (etanolamina - DEAH2, trietanolamina - TEAH3) pueden reaccionar, en condiciones suaves, con hidróxidos de aluminio reactivos de naturaleza amorfa para dar aluminatos que acomplejan al ión aluminio y favorecen su estabilidad en disolución.

60 La síntesis de este tipo de complejos de aluminio ha sido descrita en la bibliografía (J. Pinkas y J. G. Verkaede, *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 que presentan dichos óxidos/hidróxidos de aluminio cristalinos.

ES 2 308 914 B1

En algunos casos, en concreto cuando se utilizan ciertos ácidos inorgánicos en la producción de los acelerantes libres de álcali, el desarrollo de resistencias durante el proceso de fraguado de las mezclas de cemento en las cuales se han utilizado como endurecedores, puede sufrir importantes retrasos versee incluso puede verse frenado bruscamente.

5 En definitiva, los acelerantes de fraguado libres de álcali descritos se presentan en estado líquido y precisan de un estabilizante.

Descripción de la invención

10 En la presente memoria se describe un método de preparación de un producto sólido acelerante de fraguado, siendo del tipo de productos utilizados como acelerante de fraguado, de forma que el método de preparación de dicho acelerante de fraguado se basa en las siguientes etapas:

- 15 ♦ precipitar, sobre una disolución acuosa de carbonato sódico, con una concentración entre 1 y 40% en Na_2CO_3 , una especie compleja de hidroxicarbonatosulfato de aluminio, por reacción de una disolución acuosa de sulfato de aluminio, con una concentración entre 1 y 12% en Al_2O_3 , y una disolución de aluminato sódico, con una concentración entre 1 y 40% en Al_2O_3 , pudiendo variar el pH de la reacción entre 2 y 13, la temperatura entre 1 y 90°C y el tiempo de reacción entre 1 minuto y 10 horas;
- 20 ♦ la especie generada *in situ* en la primera etapa se filtra y lava eliminando las impurezas de metal alcalino;
- ♦ la especie generada en la segunda etapa se hace reaccionar con la misma disolución de sulfato de aluminio de la primera etapa obteniendo una disolución con una concentración en Al_2O_3 entre el 4 y el 20%, llevando a cabo la reacción a una temperatura de entre 15 y 90°C., y;
- 25 ♦ en una etapa final el producto, en disolución acuosa, obtenido en la etapa anterior se evaporará a sequedad utilizando diferentes vías de secado y temperaturas de secado de entre 120°C y 600°C para el aire de entrada y de entre 95°C y 200°C para el aire de salida.

30 Asimismo, la disolución acuosa de carbonato sódico de la primera etapa puede ser sustituida por un hidrogenarbonato sódico.

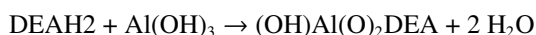
Igualmente, los reactivos de la primera etapa pueden adicionarse manteniendo sus caudales fijos o variables.

35 Así, el método se basa en la utilización, como materia prima base, de un acelerante líquido de fraguado alcalino (aluminato sódico).

40 Por otra parte, partiendo de sulfato de aluminio y aluminato sódico como reactivos principales se obtiene un complejo de de aluminio polianiónico.

Asimismo, partiendo de un acelerante líquido de fraguado alcalino se obtiene un acelerante de fraguado exento de metal alcalino. El acelerante de fraguado obtenido en estado sólido contiene un complejo polianiónico de aluminio de fórmula $[\text{Al}(\text{OH})_a(\text{SO}_4)_b(\text{X})_c(\text{H}_2\text{O})_d]$ donde:

- 45 - *a* está comprendido entre 1 y 3, preferiblemente 2,3;
- *b* se encuentra entre 0 y 1, preferiblemente 0,3;
- 50 - *c* se encuentra comprendido entre 0 y 0,5, preferiblemente 0,1;
- *d* se encuentra entre 0 y 4, preferiblemente 2,5, y;
- 55 - *X* DEA, TEA provienen de la reacción de condensación de grupos hidróxido de la alcanolamina (DEAH2, TEAH3). La reacción sería del tipo:



60 El acelerante sólido de fraguado libre de álcali es precursor de acelerante líquido de fraguado.

Asimismo, el acelerante sólido de fraguado es fácilmente soluble en agua, a cualquier temperatura, para dar disoluciones de aluminio estables en el tiempo.

65 El acelerante sólido de fraguado contiene un complejo de de aluminio polianiónico.

El acelerante sólido de fraguado objeto de la invención presenta una muy buena estabilidad durante su almacenaje y a partir de él pueden prepararse acelerantes líquidos libres de álcali que también gozan de una estabilidad elevada.

ES 2 308 914 B1

Este hecho, conlleva que durante su proceso de producción no se utilicen aditivos estabilizantes (en especial, ácidos inorgánicos) que ejerzan una influencia negativa posterior en los desarrollos de resistencias mecánicas a la compresión y/o flexotracción.

5 Ejemplos de preparación

Ejemplo 1

10 Sobre una disolución de 31 g. de carbonato sódico (99,95% en Na_2CO_3) en 500 g. de agua, se añaden en una primera etapa y bajo agitación constante, caudales variables de sulfato de aluminio (disolución al 8,3% de Al_2O_3), en total 500 g., y aluminato sódico (disolución al 24% en Al_2O_3) tipo ALNA[®] 73 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.), en total 53 g. La reacción transcurre durante 1 hora a una temperatura de 50°C.

15 En una segunda etapa la suspensión obtenida es filtrada y lavada, para ser posteriormente tratada con el resto de sulfato de aluminio, hasta 500 g, no adicionado en la etapa 1 (disolución al 8,3% en Al_2O_3).

La disolución resultante se evapora a sequedad en atomizador de laboratorio para dar un producto en polvo fácilmente soluble en agua.

20 Ejemplo 2

25 Sobre una disolución de 22 g. de hidrogenocarbonato sódico (99,95% en NaHCO_3) en 410 g. de agua, se añaden en una primera etapa y bajo agitación constante, caudales variables de sulfato de aluminio (disolución al 8,3% de Al_2O_3), en total 450 g., y aluminato sódico (disolución al 24% en Al_2O_3) tipo ALNA[®] 73 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.), en total 48 g. La reacción transcurre durante 1 hora a una temperatura de 50°C.

30 En una segunda etapa la suspensión obtenida es filtrada y lavada, para ser posteriormente tratada con el resto de sulfato de aluminio, hasta 450 g, no adicionado en la etapa 1 (disolución al 8,3% en Al_2O_3).

La disolución resultante se evapora a sequedad en atomizador de laboratorio para dar un producto en polvo fácilmente soluble en agua.

35 Ejemplo 3

40 Sobre una disolución de 22 g. de hidrogenocarbonato sódico (99,95% en NaHCO_3) en 410 g. de agua, se añaden en una primera etapa y bajo agitación constante, caudales constantes de sulfato de aluminio (disolución al 8,3% de Al_2O_3), en total 450 g. y aluminato sódico (disolución al 24% en Al_2O_3) tipo ALNA[®] 73 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.), en total 48 g. La reacción transcurre durante 1 hora a una temperatura de 50°C manteniendo un pH constante de 10 en el lecho de reacción.

45 En una segunda etapa la suspensión obtenida es filtrada y lavada, para ser posteriormente tratada con el resto de sulfato de aluminio, 115 g, no adicionado en la etapa 1 (disolución al 8,3% en Al_2O_3). La disolución resultante se evapora a sequedad en atomizador de laboratorio para dar un producto en polvo fácilmente soluble en agua.

Ejemplo 4

50 Sobre una disolución de 45 g. de carbonato sódico (99,95% en Na_2CO_3) en 1000 g. de agua se añaden en una primera etapa y bajo agitación constante, caudales variables de sulfato de aluminio (disolución al 8,3% de Al_2O_3), en total 400 g. y aluminato sódico (disolución al 24% en Al_2O_3) tipo ALNA[®] 73 (Industrias Químicas del Ebro, S. A.), en total 225 g. La reacción transcurre durante 2 horas a una temperatura de 30°C.

55 En una segunda etapa la suspensión obtenida es filtrada y lavada para ser posteriormente tratada con sulfato de aluminio (disolución al 8,3% en Al_2O_3), 1200 g, y una amina o combinación de aminas del tipo alcanolamina, (dieta-nolamina, trietanolamina, ...) en un 6% en peso sobre el total.

60 La disolución obtenida se evapora a sequedad en un atomizador de laboratorio para dar un producto en polvo fácilmente soluble en agua.

65

ES 2 308 914 B1

REIVINDICACIONES

5 1. Método de preparación de un producto sólido acelerante de fraguado, siendo del tipo de productos utilizados como acelerante de fraguado, **caracterizado** porque el método de preparación de un acelerante de fraguado se basa en las siguientes etapas:

- 10 - precipitar, sobre una disolución acuosa de carbonato sódico, con una concentración entre 1 y 40% en Na_2CO_3 , una especie compleja de hidroxicarbonatosulfato de aluminio, por reacción de una disolución acuosa de sulfato de aluminio, con una concentración entre 1 y 12% en Al_2O_3 , y una disolución acuosa de aluminato sódico, con una concentración entre 1 y 40% en Al_2O_3 , pudiendo variar el pH de la reacción entre 2 y 13, la temperatura, entre 1 y 90°C y el tiempo de reacción entre 1 minuto y 10 horas;
- 15 - la especie generada *in situ* en la primera etapa se filtra y lava eliminando las impurezas de metal alcalino;
- la especie generada en la segunda etapa se hace reaccionar con la misma disolución de sulfato de aluminio de la primera etapa obteniendo una disolución con una concentración en Al_2O_3 entre el 4 y el 20%, llevando a cabo la reacción a una temperatura de entre 25 y 90°C., y;
- 20 - en una etapa final, el producto en disolución obtenido en la etapa anterior se evaporará a sequedad utilizando diferentes vías de secado.

25 2. Método de preparación de un producto sólido acelerante de fraguado, según reivindicación 1, **caracterizado** porque la disolución acuosa de carbonato sódico de la primera etapa puede ser sustituida por la de un hidrogenocarbonato sódico.

30 3. Método de preparación de un producto sólido acelerante de fraguado, según reivindicación 1, **caracterizado** porque los reactivos de la primera etapa pueden adicionarse manteniendo sus caudales fijos o variables.

35 4. Método de preparación de un producto sólido acelerante de fraguado, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el método se basa en la utilización, como materia prima base, de un acelerante líquido de fraguado alcalino (aluminato sódico).

40 5. Método de preparación de un producto sólido acelerante de fraguado, según reivindicación 1, **caracterizado** porque partiendo de sulfato de aluminio y aluminato sódico como reactivos principales se obtiene un complejo de hidroxisulfato de aluminio polianiónico.

45 6. Producto obtenido según el método de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el acelerante de fraguado obtenido en estado sólido contiene un complejo polianiónico de fórmula: $[\text{Al}(\text{OH})_a(\text{SO}_4)_b(\text{X})_c(\text{H}_2\text{O})_d]$ donde:

- 50 - *a* está comprendido entre 1 y 3, preferiblemente 2,3;
- *b* se encuentra entre 0 y 1, preferiblemente 0,3;
- 45 - *c* se encuentra comprendido entre 0 y 0,5, preferiblemente 0,1;
- *d* se encuentra entre 0 y 4, preferiblemente 2,5, y;
- *X* proviene de la reacción de condensación total o parcial de la alcanolamina (DEAH2, TEAH3, ...) con la especie de hidroxisulfatocarbonato de aluminio.

55 7. Producto obtenido según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el acelerante sólido de fraguado libre de álcali es precursor de acelerante líquido de fraguado exento de álcali.

8. Producto obtenido según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el acelerante sólido de fraguado es fácilmente soluble en agua, a cualquier temperatura, para dar disoluciones de aluminio estables en el tiempo.

9. Producto obtenido según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el acelerante sólido de fraguado contiene un complejo de aluminio polianiónico.

60 10. Uso del producto o de sus disoluciones según las reivindicaciones 6 a 9 como acelerante de fraguado de hormigón y mortero.

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 308 914

② Nº de solicitud: 200700508

③ Fecha de presentación de la solicitud: 27.02.2007

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: C04B 40/00 (2006.01)
C04B 28/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 5660625 A (HELMBOLDT et al.) 26.08.1997, ejemplo 1; reivindicación 1.	1-10
A	US 6423133 B1 (TOUZET et al.) 23.07.2002, columna 1, línea 50 - columna 2, línea 21; columna 4, líneas 25-57; ejemplo 1.	1-10
A	WO 2005040059 A2 (MAPEI S.P.A.) 06.05.2005, página 3, línea 23 - página 5, línea 10; ejemplo 1.	1-10
A	EP 1114004 B1 (MBT HOLDING AG) 28.12.2000, párrafos [6],[20-21].	1-10
A	EP 1676820 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 28.04.2005, párrafos [15-16],[24-25],[62].	1-10
A	JP 10218646 A (CHICHIBU ONODA CEMENT CORP) 18.08.1998, (resumen). Recuperado de: [EPODOC/EPO].	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
10.11.2008

Examinador
A. Rúa Agüete

Página
1/1