

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 910 405**

51 Int. Cl.:

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 103/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2019 PCT/EP2019/055418**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2019 WO19170657**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2019 E 19711821 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2022 EP 3762348**

54 Título: **Un acelerador de fraguado y de endurecimiento para una composición de cemento, mortero u hormigón, que comprende opcionalmente materiales cementosos suplementarios, y uso de este acelerador**

30 Prioridad:

05.03.2018 EP 18160001

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

12.05.2022

73 Titular/es:

**YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)
Drammensveien 131
0277 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

**FRANKE, WOLFRAM y
THOMMESEN, HILDE**

74 Agente/Representante:

DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro

ES 2 910 405 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 acelerador de fraguado y de endurecimiento para una composición de cemento, mortero u hormigón, que comprende opcionalmente materiales cementosos suplementarios, y uso de este acelerador

Campo de la solicitud

- 5 Esta solicitud se refiere a la aceleración del fraguado y el endurecimiento de composiciones de cemento, mortero y hormigón. La composición de cemento, mortero u hormigón comprende opcionalmente uno o más materiales cementosos suplementarios (CSM) de cemento.

Antecedentes

- 10 Dado que la hidratación del cemento es un proceso lento, existe la necesidad de acelerar el fraguado y el endurecimiento para acelerar los procesos de construcción. Especialmente, existe la necesidad de acelerar los procesos de trabajo aplicando hormigón fresco, lo que es económicamente interesante. Además de la aceleración del fraguado y el endurecimiento en climas fríos, la aceleración del fraguado y el endurecimiento es fundamental para contrarrestar el enfriamiento del hormigón por el medio ambiente.

- 15 El cloruro de calcio (CaCl_2) es un posible acelerador del fraguado del hormigón, pero estimula la oxidación continua de los conductos de aluminio o de acero de refuerzo o ferrosos estructurales incrustados en el hormigón. Además, el CaCl_2 influye negativamente en el propio hormigón, provocando astillado y debilitamiento. Cuando el hormigón está en contacto con suelo húmedo, el CaCl_2 potencia el ataque de los sulfatos en el suelo. Como resultado, incluso cuando no hay metal en el hormigón o la corrosión del metal en el hormigón no es un problema grave, hay una cantidad máxima de CaCl_2 que se puede añadir a las composiciones de cemento, mortero u hormigón. Aunque el CaCl_2 tiene un bajo coste, los problemas asociados con su uso discriminan su conveniencia en la construcción de hormigón armado.

- 20 El nitrato de calcio neutro o ácido ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) es un acelerador de fraguado común para el hormigón. Por lo general, se añade en forma de solución después de que la mezcla de hormigón se haya mezclado con agua. Por lo general, es necesario añadir del 1 % al 2 % de nitrato de calcio por peso de cemento (= bwoc). El nitrato de calcio no provoca corrosión cuando se aplica hasta el nivel aprobado por las normas de mezcla europeas o ASTM del 4 % y el 5 % en peso, respectivamente. Sin embargo, el efecto acelerador se basa en la capacidad del nitrato de calcio para generar hidróxido de calcio para aumentar el valor de pH y el nitrato de calcio tiene un valor de pH de solo 5-8. En consecuencia, el efecto acelerador en climas fríos no es suficiente y, para lograr una aceleración más rápida, comúnmente se añade CaCl_2 , que presenta los problemas de corrosión descritos en el párrafo anterior.

- 30 El documento US4897120 describe un acelerador para cemento Portland derivado de un fertilizante. Más en particular, se refiere a un método de cambiar químicamente una composición de nitrato de calcio que contiene nitrato de amonio, que se ha usado anteriormente como fertilizante o aditivo para el mismo, para hacerlo utilizable como aditivo para hormigón y morteros de cemento Portland. En este método, se hace reaccionar una composición de nitrato de calcio y amonio con un compuesto de tri- o tetrametilolglicolurilo en condiciones alcalinas de pH, desde aproximadamente 7,5 en adelante, preferentemente en un intervalo de pH entre aproximadamente 9 y 11. Se descubrió que la presencia de hexamina (urotropina) tiene un efecto favorable, no solo en la conversión de una composición de hidrato de nitrato de calcio y amonio para su uso como acelerador de cemento Portland, sino que también afectó favorablemente al rendimiento en el sentido de que se produjo un tiempo de fraguado más rápido, con mayor rendimiento de resistencia a la compresión. El acelerador de fraguado resultante es adecuado para aplicaciones en condiciones de clima frío.

- 35 En el documento US 2012/0252653, se divulga un agente acelerador de fraguado para su uso con materiales refractarios moldeables regulares y con bajo contenido de cemento, que tienen una cantidad acelerante de fraguado de nitrato de sodio, nitrito de sodio o mezclas de los mismos, hidróxido de calcio y agua. La composición del agente acelerador de fraguado puede ser de aproximadamente el 30 al 50 % en peso de nitrato de sodio, nitrito de sodio o mezclas de los mismos, entre el 10 y el 30 % en peso de hidróxido de calcio y entre el 30 y el 60 % en peso de agua.

- 40 En el documento DE 3543874, se describe un acelerador de endurecimiento para cemento Portland, que es particularmente eficaz a bajas temperaturas. Una composición preferida del acelerador de fraguado como se divulga en ese documento contiene del 30 al 60 % en peso de nitrato de calcio, del 0,5 al 15 % en peso de nitrato de sodio, del 0,05 al 10 % en peso de hexametilentetramina, del 0,5 al 5 % en peso de hidróxido de sodio y del 10 al 68 % en peso de agua.

- 45 Otra forma de mejorar la aceleración del fraguado del nitrato de calcio es usar aceleradores de polietanolamina en combinación con nitrato de calcio. El documento WO1982004038 se refiere a una composición aditiva que acelera el tiempo de fraguado, y también mejora la resistencia a la compresión del cemento, morteros y hormigones de tipo Portland, más en particular para hormigones que van a contener refuerzo metálico. La composición aditiva consiste esencialmente en una solución acuosa concentrada de nitrato de calcio y una corriente de subproducto de desecho de una mezcla de polietanolaminas a las que una solución de una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un

compuesto polihidroxialifático tal como un ácido glucónico, o de un ácido lignosulfónico, se añade en una cantidad menor. El documento WO1984004089 se refiere a aceleradores de fraguado que comprenden nitrato de calcio y trietanolamina. Sin embargo, de hecho, esos aceleradores de amina son sustancias peligrosas que difícilmente pueden usarse con respecto al medio ambiente así como con respecto al usuario de los mismos.

5 Se puede concluir que sigue existiendo la necesidad de mejorar el fraguado y el endurecimiento de las composiciones de cemento, mortero u hormigón, en particular en condiciones de frío. Por tanto, el objetivo de esta solicitud es proporcionar aceleradores para mejorar el fraguado y el endurecimiento de composiciones de cemento, mortero u hormigón, incluso a bajas temperaturas.

10 Otro objetivo de esta solicitud es mejorar el fraguado y el endurecimiento de la composición de cemento, mortero u hormigón que comprende CSM (materiales cementosos suplementarios).

Resumen de la solicitud

15 De acuerdo con un aspecto de la presente solicitud, se divulga un acelerador de fraguado y de endurecimiento para una composición de cemento, mortero u hormigón. El acelerador comprende un sobrenadante que comprende una solución acuosa de nitrato. El sobrenadante comprende además un sólido sobrenadante de hidróxido alcalino disuelto. El sobrenadante tiene un pH de al menos 9,0. El acelerador también puede comprender opcionalmente un precipitado de hidróxido. La ventaja de dicho sobrenadante alcalino es que proporciona el elevado valor de pH necesario para las reacciones de cristalización de los materiales de cemento. Se ha descubierto que el sobrenadante alcalino acelera el fraguado y el endurecimiento de las composiciones de cemento, mortero u hormigón, lo cual es económicamente interesante. La aceleración es particularmente interesante con respecto a aplicaciones en climas fríos donde el fraguado y endurecimiento del cemento es lento.

20 En particular, el acelerador de fraguado y de endurecimiento para una composición de cemento, mortero u hormigón de acuerdo con la presente solicitud es una composición acuosa que comprende entre el 30 y el 55 % p/p, más en particular entre el 30 y el 50 % p/p de una sal de nitrato como una solución de nitrato y entre el 0,02 y el 0,1 % p/p de un hidróxido alcalino, que se disuelve en la solución de nitrato y, opcionalmente, como precipitado de hidróxido en la composición de acelerador, donde la composición de acelerador tiene un pH de al menos 9,0.

25 En un posible acelerador de acuerdo con la solicitud, el hidróxido alcalino se selecciona de entre hidróxido de calcio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

30 En un posible acelerador de acuerdo con la solicitud, la solución acuosa de nitrato se selecciona de entre una solución acuosa de nitrato de calcio, una solución acuosa de nitrato de sodio o una solución acuosa de nitrato de potasio. Por consiguiente, en una posible composición de acelerador de acuerdo con la solicitud, la sal de nitrato se selecciona de entre nitrato de calcio, nitrato de sodio o nitrato de potasio.

En una posible composición de acelerador de acuerdo con la solicitud, el pH de la composición acuosa está entre 9,0 y 14,0. En otra posible composición de acelerador de acuerdo con la solicitud, el pH de la composición acuosa está entre 12,0 y 14,0.

35 En un posible acelerador de acuerdo con la solicitud, el sobrenadante comprende una solución acuosa de nitrato que se obtiene disolviendo entre el 30 y el 55 % p/p, más en particular entre el 30 y el 50 % p/p de sal de nitrato de calcio (sólida), sal de nitrato de sodio (sólida) o sal de nitrato de potasio (sólida) en agua y entre el 0,02 y el 0,1 % p/p de hidróxido de calcio sólido, hidróxido de sodio sólido o hidróxido de potasio sólido que se añade a la solución acuosa de nitrato formada.

40 En un posible acelerador de acuerdo con la solicitud, el sobrenadante comprende una solución acuosa de nitrato de calcio que se obtiene disolviendo entre el 44 y el 55 % p/p de una sal de nitrato de calcio en agua y entre el 0,02 y el 0,1 % p/p de un hidróxido de calcio sólido que se añade a la solución acuosa de nitrato de calcio formada, lo que provoca la formación de un precipitado de hidróxido de calcio. Por consiguiente, una posible composición de acelerador de acuerdo con la solicitud comprende entre el 44 y el 55 % p/p de nitrato de calcio como solución de nitrato y entre el 0,02 y el 0,1 % p/p de un hidróxido de calcio.

45 En un posible acelerador de acuerdo con la solicitud, el sobrenadante comprende una solución acuosa de nitrato de calcio que se obtiene disolviendo aproximadamente el 49,98 % p/p de una sal de nitrato de calcio en agua y añadiendo aproximadamente el 0,04 % p/p de un hidróxido de calcio sólido a la solución acuosa de nitrato de calcio formada, lo que provoca la formación de un precipitado de hidróxido de calcio. Por consiguiente, una posible composición de acelerador de acuerdo con la solicitud comprende aproximadamente el 49,98 % p/p de una sal de nitrato de calcio en agua y aproximadamente el 0,04 % p/p de hidróxido de calcio.

50 En caso de que la composición de cemento, mortero u hormigón comprenda uno o más CSM, que comprenden opcionalmente cenizas volantes o piedra caliza, el pH de la composición de acelerador o el sobrenadante de la composición de acelerador es de al menos 12,0. La ventaja de dicho valor de pH es que proporciona el valor de pH elevado necesario para las reacciones de cristalización no solo del cemento, mortero u hormigón de la composición, sino también de los CSM de la composición. Se ha descubierto que a dicho valor de pH, se acelera el fraguado y el

endurecimiento de la composición de cemento, mortero u hormigón que comprende uno o más CSM.

Otro aspecto de la presente solicitud proporciona una composición de cemento, mortero u hormigón que comprende una composición de acelerador de acuerdo con la presente solicitud. En determinadas realizaciones, se proporciona una composición de cemento, mortero u hormigón, en donde la composición de cemento, mortero u hormigón comprende uno o más materiales de sustitución de cemento, que comprenden opcionalmente cenizas volantes o piedra caliza, y una composición de acelerador como se ha descrito anteriormente y que tiene un pH de al menos 12,0.

De acuerdo con otro aspecto de la presente solicitud, se divulga el uso de una composición de acelerador que comprende una solución acuosa de nitrato y un sólido de hidróxido alcalino disuelto y que tiene un pH de al menos 9, y que comprende opcionalmente un precipitado de hidróxido, para la aceleración del fraguado y el endurecimiento de una composición de cemento, mortero u hormigón.

Más en particular, se usa un sobrenadante que forma parte de un acelerador de acuerdo con la presente solicitud como se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con otro aspecto de la presente solicitud, se divulga el uso de una composición de acelerador de acuerdo con la solicitud y que tiene un pH de al menos 12,0, y que comprende opcionalmente un precipitado de hidróxido, para acelerar el fraguado y el endurecimiento de una composición de cemento, mortero u hormigón que comprende uno o más CSM.

Más en particular, se usa un sobrenadante que forma parte de un acelerador de acuerdo con la presente solicitud como se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente solicitud, se divulga un método para acelerar el fraguado y el endurecimiento de una composición de cemento, mortero u hormigón, que comprende opcionalmente uno o más CSM. El método comprende las etapas de producir un acelerador de acuerdo con la presente solicitud como se ha descrito anteriormente, y añadir el acelerador a un material de cemento o uno o más CSM o un árido grueso o cualquier combinación de los mismos a una temperatura de entre 5 °C y 20 °C.

En un método posible de acuerdo con la solicitud, la adición del material de cemento o uno o más CSM o un árido grueso o cualquier combinación de los mismos se realiza a una temperatura de aproximadamente 5 °C.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente solicitud, se divulga un método para producir una composición de acelerador como se describe en el presente documento, comprendiendo el método las etapas de disolver entre el 30 y el 55 % p/p, más en particular entre el 30 y el 50 % p/p de una sal de nitrato, más específicamente un nitrato de calcio, un nitrato de sodio o un nitrato de potasio, en agua, obteniendo así una solución acuosa de nitrato; y añadir entre el 0,02 y el 0,1 % p/p de un hidróxido alcalino, más específicamente un hidróxido de calcio sólido, un hidróxido de sodio sólido o un hidróxido de potasio sólido, a la solución acuosa de nitrato, obteniendo así una composición de acelerador que tiene un pH de al menos 9,0.

Breve descripción de las figuras

En la figura 1, se muestran las curvas de hidratación para muestras de pasta de cemento que comprenden ninguno, uno o ambos de nitrato de sodio e hidróxido de sodio;

En la figura 2, se muestran las curvas de hidratación para muestras de pasta de cemento que comprenden nitrato de calcio, una combinación de nitrato de calcio e hidróxido de sodio, o una combinación de nitrato de calcio e hidróxido de calcio; a) ambiente; b) 0 % de CN; c) 1 % de CNSS; d) 1 % de CNSS + Ca(OH)₂; e) 1 % de CNSS + NaOH.

En la figura 3a, se muestra el efecto del nitrato de calcio y el nitrato de calcio alcalino sobre el tiempo de fraguado de diversos cementos y CSM a 5 °C;

En la figura 3b, se muestra el efecto del nitrato de calcio y el nitrato de calcio alcalino sobre el tiempo de fraguado de diversos cementos y CSM a 20 °C.

Descripción detallada

Como se define en el presente, las formas singulares "un", "una", "el/la" incluyen tanto el singular como el plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Los términos "comprenden", "comprende" como se usan a continuación son sinónimos de "incluido", "incluyen" o "contienen", "contiene" y son inclusivos o abiertos y no excluyen partes, elementos o etapas de método adicionales no mencionados. Cuando esta descripción se refiere a un producto o proceso que "comprende" características, partes o etapas específicas, esto se refiere a la posibilidad de que también puedan estar presentes otras características, partes o etapas, pero también puede referirse a realizaciones que solo contienen las características partes o etapas enumeradas.

Como se usa en el presente documento, % p/p significa el porcentaje en peso. Cuando se usa en el contexto de una composición de acelerador, significa el porcentaje en peso relativo al peso total de la composición de acelerador. Por

consiguiente, la expresión "disolver entre el X % p/p de una sal de nitrato en agua" significa que se disuelve en agua un X por ciento en peso de la sal de nitrato (sólida) con respecto al peso total del acelerador. Es también ese porcentaje de la sal de nitrato el que finalmente estará presente en la composición de acelerador. Asimismo, la expresión "añadir el X % p/p de un sólido de hidróxido a la solución de nitrato formada" significa que el X por ciento en peso de sólido de hidróxido respecto al peso total del acelerador se añade a la solución de nitrato formada y se disuelve en ella y finalmente estará presente en el acelerador.

La presente solicitud se refiere a un acelerador de fraguado y de endurecimiento para una composición de cemento, mortero u hormigón.

El cemento se usa como material aglutinante que se endurece para formar el material de conexión entre sólidos. Los cementos que se usan en la construcción son hidráulicos o no hidráulicos. Los cementos hidráulicos (por ejemplo, cemento Portland) se endurecen debido a la hidratación, que es una reacción química entre polvo de cemento anhidro y agua. En consecuencia, pueden endurecerse bajo el agua o cuando se exponen constantemente a la humedad. La reacción química da como resultado hidratos que no son muy solubles en agua y, por lo tanto, son bastante duraderos en agua. Los cementos no hidráulicos no se endurecen bajo el agua. Las cales apagadas, por ejemplo, se endurecen por reacción con dióxido de carbono atmosférico.

El cemento Portland es, con mucho, el tipo de cemento más común de uso general en todo el mundo. Este cemento se fabrica calentando piedra caliza (carbonato de calcio) con pequeñas cantidades de otros materiales (tales como arcilla) a una temperatura de 1450 °C en un horno, en un proceso conocido como calcinación. En un proceso de calcinación, se libera una molécula de dióxido de carbono del carbonato de calcio para formar óxido de calcio, también llamado cal viva, que luego se mezcla con los otros materiales que se han incluido en la mezcla. La sustancia dura resultante, llamada "clínker", se muele luego con una pequeña cantidad de yeso hasta convertirla en polvo para fabricar "cemento Portland ordinario", el tipo de cemento más usado (a menudo denominado OPC).

Existen diferentes tipos de cemento, indicados con CEM I a CEM V, con menor o mayor contenido de cemento Portland y cemento de alto horno tales como los materiales de sustitución de cemento, también denominados materiales cementosos suplementarios (CSM) tales como piedra caliza o cenizas volantes, es decir

- CEM I: OPC con un máximo del 5 % de otros compuestos;
- CEM II: todo tipo de mezclas de OPC y, por ejemplo, cenizas volantes, calizas o pizarras, con un mínimo del 65 % de OPC;
- CEM III: mezcla de cemento portland/de alto horno en 3 clases: A, B y C, en donde
- CEM III/A comprende la cantidad más baja (40 %) y CEM III/C la más alta (60 %) de escoria de alto horno;
- CEM IV: tipos de cemento Pozzolánico;
- CEM V: cementos compuestos, con mezclas de OPC, escorias de alto horno y compuestos pozzolánicos.

El término "material(es) de sustitución de cemento" se usa en el presente documento de forma intercambiable con el término "material(es) cementoso(s) suplementario(s)", abreviado como CSM, y generalmente se refiere a materiales cementosos ricos en calcio y/o silicatos. En particular, los CSM se seleccionan de entre el grupo que consiste en cenizas volantes, piedra caliza o escoria de alto horno. Más en particular, los CSM contemplados en el presente documento no comprenden materiales de alúmina o aluminato, tales como alúmina fundida o tabular, circón, silicatos de alúmina, etc.

Las mezclas de mortero seco generalmente están hechas de una mezcla de un árido tal como arena, un aglutinante tal como cemento o cal, y agua. Comúnmente, una mezcla de mortero seco consiste en aproximadamente el 25 % p/p de cemento y aproximadamente el 75 % p/p de arena. Justo antes de su uso, la mezcla de mortero seco se mezcla con agua para hacer una pasta de mortero trabajable que es útil como material de construcción común para unir bloques de construcción entre sí y llenar los espacios entre ellos. Una pasta de mortero se vuelve dura cuando fragua, dando como resultado una estructura de árido rígida. El mortero también se puede usar para reparar o rematar mampostería cuando el mortero original se ha lavado. La mezcla de mortero seco se almacena seca en bolsas.

El hormigón es un material de construcción compuesto, compuesto principalmente por áridos, cemento y agua. Existen muchas formulaciones, que proporcionan propiedades variadas. El árido es generalmente grava gruesa o rocas trituradas tales como piedra caliza o granito, junto con un árido fino tal como arena. El cemento, comúnmente cemento Portland, y otros materiales cementosos tales como cenizas volantes y cemento de escoria, sirven como aglutinante para el árido. También se añaden diversas mezclas químicas para lograr propiedades variadas. El agua se mezcla con la mezcla de hormigón seco, lo que permite que se le dé forma (típicamente, se vierte o se moldea) y a continuación se solidifica y endurece (cura, fragua) en hormigón resistente y duro como una roca a través de un proceso químico llamado hidratación. El agua reacciona con el cemento, que une los otros componentes entre sí, creando finalmente un material robusto similar a la piedra. El hormigón se usa ampliamente para fabricar estructuras

arquitectónicas, cimientos, paredes de ladrillos/bloques, aceras, puentes/pasos elevados, autopistas/carreteras, pistas de aterrizaje, estructuras de estacionamiento, presas, piscinas/depósitos, tuberías, cimientos para portones, cercas y postes e incluso barcos.

5 El hormigón puede dañarse por muchos procesos, tales como la congelación del agua atrapada en los poros del hormigón. Moldear y curar hormigón en climas fríos, en particular a una temperatura de congelación sostenida o por debajo de esta, es un desafío. El problema más común es que el hormigón se congela y/o pasa por ciclos de congelación/descongelación antes de adquirir la resistencia adecuada durante el curado. En dichas condiciones de clima frío, el agua comienza a congelarse en los capilares del hormigón a -2 °C, se expande hasta un 9 % de su volumen al congelarse provocando grietas en la matriz de hormigón, y puede ocurrir hasta un 50 % de reducción de la resistencia a la compresión si el hormigón se congela antes de alcanzar al menos una resistencia a la compresión de 500 psi.

15 El acelerador de fraguado y de endurecimiento de acuerdo con la presente solicitud para una composición de cemento, mortero u hormigón como se ha descrito con más detalle anteriormente comprende un sobrenadante o solución que comprende, en primer lugar, una solución acuosa de nitrato y que comprende, además, un sólido de hidróxido alcalino disuelto. Dependiendo de la composición de la solución acuosa de nitrato y de la naturaleza del hidróxido alcalino sólido que se disuelve en el sobrenadante, el acelerador puede comprender, además, un precipitado de hidróxido. En particular, el hidróxido de calcio tiene una solubilidad en agua de solo 1,89 g/l a 0 °C y 1,73 g/l a 20 °C. Por lo tanto, la precipitación se producirá cuando la cantidad de hidróxido de calcio añadida o formada bajo los siguientes procedimientos exceda la solubilidad del hidróxido de calcio a la temperatura del sobrenadante:

1. se añade hidróxido de calcio a la solución acuosa de nitrato, o
2. el hidróxido de calcio se forma mediante la adición de un hidróxido alcalino sólido (por ejemplo, hidróxido de sodio o potasio sólido) a una solución acuosa de nitrato de calcio.

25 Por consiguiente, el acelerador de fraguado y de endurecimiento de acuerdo con la presente solicitud comprende generalmente una solución acuosa de nitrato y un hidróxido alcalino.

30 Dependiendo de si la composición de cemento, mortero u hormigón también comprende o no uno o más CSM, la composición de acelerador, o su sobrenadante más en particular, tiene un pH típico. Si no hay CSM presentes, la composición de acelerador o el sobrenadante tiene un pH de al menos 9,0, mientras que, cuando hay CSM presentes, la composición de acelerador o el sobrenadante típicamente tiene un pH de al menos 12,0. Como se usa aquí, el "pH" es la unidad convencional para la actividad de iones de hidrógeno en una solución acuosa medida a 25 °C y a 1 atmósfera de presión [es decir, estado de la norma ISO]. Un pH de al menos 9,0 incluye cualquier valor de pH medido que se redondearía a 9,1 o superior. Un pH de al menos 12,0 incluye cualquier valor de pH medido que se redondearía a 12,1 o superior. Un pH entre 9,0 y 14,0 incluye cualquier valor de pH medido entre un valor de pH redondeado a 9,1 o superior y un valor de pH redondeado a 14,1 o inferior.

35 Más en particular, la solución acuosa de nitrato comprendida en el acelerador se selecciona de entre una solución acuosa de nitrato de calcio, una solución acuosa de nitrato de sodio o una solución acuosa de nitrato de potasio. Más en particular, se usa una solución acuosa de nitrato de calcio. Esto se debe a que el nitrato de calcio ya acelera por sí mismo el fraguado y el endurecimiento de una composición de cemento, mortero u hormigón debido a que tiene un valor de pH de 5 a 8. Sin embargo, este pH aún no es lo suficientemente elevado y, típicamente, debe ser de al menos 9 cuando no se incluyen CSM. Este valor de pH se puede obtener añadiendo un hidróxido alcalino sólido que se disuelve en la solución acuosa de nitrato. El hidróxido alcalino sólido se selecciona particularmente de entre un hidróxido de calcio sólido, un hidróxido de sodio sólido o un hidróxido de potasio sólido. En caso de que no haya CSM presentes, el pH del sobrenadante más en particular está entre 9,0 y 14,0, mientras que cuando hay CSM presentes, el pH del sobrenadante está entre 12,0 y 14,0.

45 La composición de acelerador se obtiene disolviendo entre el 30 y el 55 % p/p, más en particular entre el 30 y el 50 % p/p de un nitrato de calcio sólido (sal), un nitrato de sodio sólido (sal) o un nitrato de potasio sólido (sal) en agua, dando como resultado una solución acuosa de nitrato de calcio, nitrato de sodio o nitrato de potasio, y añadiendo seguidamente entre el 0,02 y el 0,1 % p/p de un hidróxido de calcio sólido, un hidróxido de sodio sólido o un hidróxido de potasio sólido a la solución acuosa de nitrato resultante, dando como resultado la composición de acelerador de acuerdo con la presente invención, en donde la composición de acelerador está en forma de solución/sobrenadante, o en forma de solución/sobrenadante y precipitado, dependiendo de si la solubilidad del hidróxido de calcio se ha superado o no. En particular, la composición de acelerador se produce produciendo, en primer lugar, una solución acuosa de nitrato de calcio disolviendo entre el 44 y el 55 % p/p de un nitrato de calcio sólido en agua, y añadiendo seguidamente entre el 0,02 y el 0,1 % p/p de hidróxido de calcio sólido a la solución acuosa de nitrato de calcio resultante. Más en particular, la composición de acelerador se produce produciendo una solución acuosa de nitrato de calcio disolviendo aproximadamente el 49,98 % p/p de nitrato de calcio sólido en agua y disolviendo seguidamente aproximadamente el 0,04 % p/p de un hidróxido de calcio sólido en la solución acuosa de nitrato de calcio formada.

La presente solicitud proporciona así una composición acuosa de acelerador que comprende entre el 30 y el 55 % p/p, más en particular entre el 30 y el 50 % p/p de una sal de nitrato en agua, más específicamente nitrato de calcio, nitrato de sodio o nitrato de potasio en agua, y entre el 0,02 y el 0,1 % p/p de un hidróxido alcalino, particularmente un hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo, más específicamente hidróxido de calcio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. En particular, la composición acuosa de acelerador comprende entre el 44 y el 55 % p/p de nitrato de calcio en agua y entre el 0,02 y el 0,1 % p/p de hidróxido de calcio. Incluso más en particular, la composición acuosa de acelerador comprende aproximadamente el 49,98 % p/p de nitrato de calcio en agua y aproximadamente el 0,04 % p/p de hidróxido de calcio.

En realizaciones particulares, la presente solicitud proporciona una composición acuosa de acelerador que consiste en (i) entre el 30 y el 55 % p/p, más en particular entre el 30 y el 50 % p/p de una sal de nitrato, más específicamente nitrato de calcio, nitrato de sodio o nitrato de potasio, (ii) entre el 0,02 y el 0,1 % p/p de un hidróxido alcalino, particularmente un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo, más específicamente hidróxido de calcio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, y (iii) agua. En particular, la composición acuosa de acelerador consiste en entre el 44 y el 55 % p/p de nitrato de calcio, entre el 0,02 y el 0,1 % p/p de hidróxido de calcio y agua. Incluso más específicamente, la composición acuosa de acelerador consiste en aproximadamente el 49,98 % p/p de nitrato de calcio, aproximadamente el 0,04 % p/p de hidróxido de calcio y agua.

La solicitud divulga, además, el uso del acelerador de acuerdo con la presente solicitud y como se ha descrito anteriormente para acelerar el fraguado y el endurecimiento de una composición de cemento, mortero u hormigón. En particular, se usa un acelerador como está previsto en el presente documento que comprende un sobrenadante o una solución que comprende una solución acuosa de nitrato y un sólido de hidróxido alcalino disuelto, que comprende opcionalmente un precipitado de hidróxido. En caso de que no haya CSM presentes en la composición de cemento, mortero u hormigón, la composición de acelerador tiene un pH de al menos 9,0, mientras que cuando hay CSM presentes, el sobrenadante tiene un pH de al menos 12,0. En caso de que no haya CSM presentes, el pH del sobrenadante más en particular está entre 9,0 y 14,0, mientras que cuando hay CSM presentes, el pH del sobrenadante está entre 12,0 y 14,0.

La presente solicitud divulga, además, un método para acelerar el fraguado y el endurecimiento de una composición de cemento, mortero u hormigón, que comprende opcionalmente uno o más CSM. El método comprende las etapas de producir un acelerador de acuerdo con esta solicitud y de añadir el acelerador a un material de cemento que comprende opcionalmente uno o más CSM a una temperatura entre 5 °C y 20 °C. En particular, la adición del material de cemento o el uno o más CSM o un árido grueso o cualquier combinación de los mismos se realiza a una temperatura de aproximadamente 5 °C.

La presente solicitud divulga, además, un método para producir una composición de acelerador de acuerdo con la presente solicitud, que comprende las etapas de (a) disolver una sal de nitrato, particularmente entre el 30 y el 55 % p/p, más en particular entre el 30 y el 50 % p/p de una sal de nitrato, más específicamente un nitrato de calcio sólido, un nitrato de sodio sólido o un nitrato de potasio sólido, en agua, obteniendo así una solución acuosa de nitrato, y (b) añadir entre el 0,02 y el 0,1 % p/p de un hidróxido alcalino, más específicamente un hidróxido de calcio sólido, un hidróxido de sodio sólido o un hidróxido de potasio sólido, a la solución acuosa de nitrato, obteniendo así una composición de acelerador que tiene un pH de al menos 9,0.

Ejemplos

40 Datos experimentales 1 (para ilustración)

En la tabla 1, se ilustra la composición de tres muestras diferentes de pasta de cemento A, B y C. CEM II/A.V 42.5 es un cemento Portland compuesto que contiene el 80-94 % p/p de clínker de cemento Portland, el 6-20 % p/p de escoria y piedra caliza molidas y el 0-5 % p/p de yeso y fertilizantes minerales. Como se define en el presente documento, a/c representa la proporción peso/peso de agua/cemento. Para preparar las muestras de pasta de cemento, el cemento se mezcló con agua en la proporción dada y, seguidamente, se añadió a esta mezcla la mezcla que consistía en los pesos indicados de nitrato de sodio sólido (NaNO_3) e hidróxido de sodio sólido (NaOH). La pasta obtenida se mezcló posteriormente durante 60 segundos en una batidora de cocina, se raspó de la pared del cuenco con una espátula y se mezcló durante otros 30 segundos. Esto se realizó para garantizar una distribución uniforme del agua, el cemento y la mezcla. La pasta obtenida se cargó en botellas de plástico de forma cúbica de 500 ml. Posteriormente, las muestras se dejaron asentarse a 20 °C. La actividad de hidratación se midió registrando la temperatura usando un sensor PT-100 incrustado en la muestra de pasta de cemento.

Tabla 1

Muestra	g de CEM II/A-V 42.5	a/c	g de agua	NaNO ₃		NaOH	pH
				%	g	g	
A	600	0,5	300	0	0	0	-
B	1800	0,5	900	3	54	0	7,90
C	1800	0,5	900	3	54	11,38	13,17

La figura 1 muestra la reactividad de hidratación representada por la temperatura de hidratación. A partir de la figura 1, se puede concluir que el pico de reacción inicial es ligeramente más intenso en presencia de nitrato de sodio o una combinación de nitrato de sodio e hidróxido de sodio. La figura 1 también indica que el tiempo de fraguado se acelera en aproximadamente una hora para ambas muestras que contienen nitrato de sodio y que la actividad de endurecimiento aumenta para ambas muestras que contienen nitrato de sodio entre 9 y 12 horas después del inicio de la reacción. La reacción más rápida en la figura 1 se observa para la muestra que contiene tanto nitrato de sodio como hidróxido de sodio, después de 12 horas, 3 horas antes que las muestras que contienen nitrato de sodio y 6 horas antes que la muestra que no contiene nitrato de sodio ni hidróxido de sodio. Finalmente, la temperatura máxima es significativamente (aproximadamente 1 °C) más baja para la muestra que contiene tanto nitrato de sodio como hidróxido de sodio que para la muestra que contiene nitrato de sodio y al mismo nivel que la muestra que no contiene nitrato de sodio ni hidróxido de sodio. Por lo tanto, la muestra de nitrato de sodio alcalino actúa como un modesto acelerador de fraguado y de endurecimiento para cemento de cenizas volantes.

Datos experimentales 2 (para ilustración)

En la tabla 2, se ilustra la composición de 4500 ml de las muestras de pasta de cemento 1 - 4 para su uso en pruebas de hidratación. El cemento usado en todos los experimentos fue CEM II/AV 42.5, que es un cemento Portland compuesto que contiene el 80-94 % p/p de clínker de cemento Portland, el 6-20 % p/p de escoria y piedra caliza molidas y el 0-5 % p/p de yeso y fertilizantes minerales. Como se define en el presente documento, a/c representa la proporción peso/peso agua/cemento. Para preparar las muestras de pasta de cemento, el cemento se mezcló con agua en la proporción dada y, seguidamente, se añadió a esta mezcla el peso indicado de la solución acuosa de nitrato de calcio. Para producir las muestras 3 y 4, a la solución acuosa de nitrato de calcio al 55 % en peso se le añadieron hidróxido de sodio sólido e hidróxido de calcio sólido, respectivamente, para lograr un pH de 10,4, antes de añadirla al cemento mezclado con agua. La pasta resultante de la adición de la solución acuosa de nitrato de calcio a la mezcla de cemento y agua se mezcló, en todos los casos, posteriormente durante 60 segundos en una batidora de cocina, se raspó de la pared del cuenco con una espátula y se mezcló durante otros 30 segundos. Esto se realizó para garantizar una distribución uniforme del agua, el cemento y la mezcla. La pasta se cargó en botellas de plástico de forma cúbica de 500 ml. Posteriormente, las muestras se dejaron asentar a 20 °C. La actividad de hidratación se midió registrando la temperatura usando un sensor PT-100 incrustado en la muestra de pasta de cemento.

Tabla 2

Muestra N.º	a/c	g de agua	Porcentaje en peso de cemento	g de nitrato de calcio acuoso al 55 % en peso	Hidróxido
1	0,50	306	Ninguno	Ninguno	Ninguno
2	0,50	295	1	11	Ninguno
3	0,50	295	1	11	Hidróxido de sodio, pH 10,4
4	0,50	295	1	11	Hidróxido de calcio, pH 10,4

En la figura 2 se presenta la reactividad de hidratación representada por la temperatura de hidratación. A partir de la figura 2, se puede concluir que existe una mayor actividad tras el uso de nitrato de calcio con hidróxido de calcio añadido (pH 10,4), en comparación con el uso de nitrato de calcio solo o nitrato de calcio con hidróxido de sodio añadido.

Datos experimentales 3 (para ilustración)

5 Se preparó una solución acuosa de nitrato de calcio al 50 % p/p a un pH de 10,4 añadiendo un hidróxido alcalino sólido a una solución acuosa de nitrato de calcio al 50 % p/p para conferir a la solución resultante un pH de 10,4. Se añadió agua, o las soluciones acuosas de nitrato de calcio (50 % p/p), o el nitrato de calcio acuoso al 50 % p/p a pH 10,4 en 2 % p/p a tres tipos de cementos mezclados con arena, para producir p/p arena/cemento de 3/1:

- I: Portland (OPC)
- II -AM: Portland/Puzolana/Caliza
- II -A-LL: Portland/Caliza

10 La arena estándar y el cemento se mezclaron con una mezcladora de mortero de acuerdo con la norma EN 196/1. Los tiempos de fraguado se registraron de acuerdo con la norma EN 480/2.

15 El efecto del nitrato de calcio alcalino de reducir el tiempo de fraguado a través de valores de pH suficientemente altos inmediatos está bien ilustrado por los resultados de CEM I en ambas figuras 3a y 3b. El efecto del CN alcalino de reducir el tiempo de fraguado del material de sustitución de cemento debido al elevado valor de pH se ilustra mediante los resultados de CEM II en las figuras 3a y 3b. Esto implica, además, que el material de sustitución de cemento de puzolana y piedra caliza se activa por un valor de pH elevado más temprano que resulta del cemento Portland de fraguado más rápido: las condiciones alcalinas activan aún más los CSM, también indirectamente, a través de la activación de OPC.

20 A partir de los diferentes ejemplos se puede concluir que se ha descubierto que, al mezclar cemento con un acelerador alcalino de acuerdo con la solicitud, se acelera el tiempo de fraguado con respecto a cuando se mezcla el cemento con una solución compuesta únicamente por nitrato de calcio disuelto. Además, dicha mejora se ha observado tanto a baja temperatura (figura 3a) como a 20 °C (figura 3b). Además, no solo se ha observado esta aceleración del tiempo de fraguado con OPC (CEM I), también se ha observado con mezclas de cemento que comprenden OPC y piedra caliza ("II -A-LL" en las figuras 3a y 3b) y OPC y piedra caliza y puzolana ("II -AM" en las figuras 3a y 3b). Esto indica que una solución de nitrato alcalino no solo puede acelerar el tiempo de fraguado del cemento sino también el de los materiales de sustitución de cemento. El aumento de las mezclas de cemento que comprenden OPC y CSM puede contribuir indirectamente, aún más, a la aceleración del fraguado de los materiales de sustitución de cemento, ya que la hidratación más rápida de OPC da como resultado un mayor valor de pH que a su vez resulta en una hidratación más rápida del material de sustitución de cemento.

30 Se ha observado además que una solución de nitrato alcalino da como resultado una hidratación más rápida del cemento (figura 1) y que el uso de hidróxido de calcio como fuente alcalina da como resultado una hidratación aún más rápida del cemento en comparación con el uso de hidróxido de sodio como fuente alcalina (figura 2).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un acelerador acuoso de fraguado y endurecimiento para una composición de cemento, mortero u hormigón, comprendiendo la composición de acelerador entre el 30 y el 55 % p/p de una sal de nitrato como una solución de nitrato y entre el 0,02 y el 0,1 % p/p de un hidróxido alcalino, que se disuelve en la solución de nitrato y, opcionalmente, como un precipitado de hidróxido en la composición de acelerador, en donde la composición de acelerador tiene un pH de al menos 9,0.
2. La composición de acelerador de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el hidróxido alcalino se selecciona de entre hidróxido de calcio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.
- 10 3. La composición de acelerador de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la sal de nitrato se selecciona de entre nitrato de calcio, nitrato de sodio o nitrato de potasio.
4. La composición de acelerador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el pH de la composición de acelerador está entre 9,0 y 14,0.
- 15 5. La composición de acelerador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende entre el 44 y el 55 % p/p de nitrato de calcio como una solución de nitrato y entre el 0,02 y el 0,1 % p/p de un hidróxido de calcio, más específicamente que comprende aproximadamente el 49,98 % p/p de nitrato de calcio como una solución de nitrato y aproximadamente el 0,04 % p/p de hidróxido de calcio.
- 20 6. El acelerador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que consiste en entre el 30 y el 55 % p/p de una sal de nitrato, entre el 0,02 y el 0,1 % p/p de un hidróxido alcalino y agua hasta el 100 % p/p, en donde la composición de acelerador tiene un pH de al menos 9,0, más específicamente que consiste en entre el 44 y el 55 % p/p de nitrato de calcio, entre el 0,02 y el 0,1 % p/p de un hidróxido de calcio y agua hasta el 100 % p/p, más específicamente que consiste en aproximadamente el 49,98 % p/p de nitrato de calcio, aproximadamente el 0,04 % p/p de hidróxido de calcio y agua hasta el 100 % p/p.
- 25 7. Composición de cemento, mortero u hormigón que comprende una composición de acelerador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Composición de cemento, mortero u hormigón de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende uno o varios materiales de sustitución de cemento, que comprenden opcionalmente cenizas volantes o piedra caliza, y un acelerador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que tiene un pH de al menos 12,0.
- 30 9. Uso de una composición de acelerador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para acelerar el fraguado y el endurecimiento de una composición de cemento, mortero u hormigón.
10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la composición de cemento, mortero u hormigón comprende uno o más materiales de sustitución de cemento, que comprenden opcionalmente cenizas volantes, escoria de alto horno o piedra caliza, y en donde la composición de acelerador tiene un pH de al menos 12,0.
- 35 11. Un método para acelerar el fraguado y el endurecimiento de una composición de cemento, mortero u hormigón, que comprende opcionalmente uno o más materiales de sustitución de cemento, en donde el método comprende las etapas de
 - producir una composición de acelerador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; y
 - añadir la composición de acelerador a un material de cemento o uno o más materiales de sustitución de cemento o un árido grueso o cualquier combinación de los mismos a una temperatura de entre 5 °C y 20 °C.
- 40 12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la adición del material de cemento o uno o más materiales de sustitución de cemento o un árido grueso o cualquier combinación de los mismos se realiza a una temperatura de aproximadamente 5 °C.
13. Un método para producir una composición de acelerador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende
 - 45 (a) disolver entre el 30 y el 55 % p/p de una sal de nitrato, más específicamente un nitrato de calcio sólido, un nitrato de sodio sólido o un nitrato de potasio sólido, en agua, obteniendo así una solución acuosa de nitrato;
 - (b) añadir entre el 0,02 y el 0,1 % p/p de un hidróxido alcalino, más específicamente un hidróxido de calcio sólido, un hidróxido de sodio sólido o un hidróxido de potasio sólido, a la solución acuosa de nitrato, obteniendo así una composición de acelerador que tiene un pH de al menos 9,0.

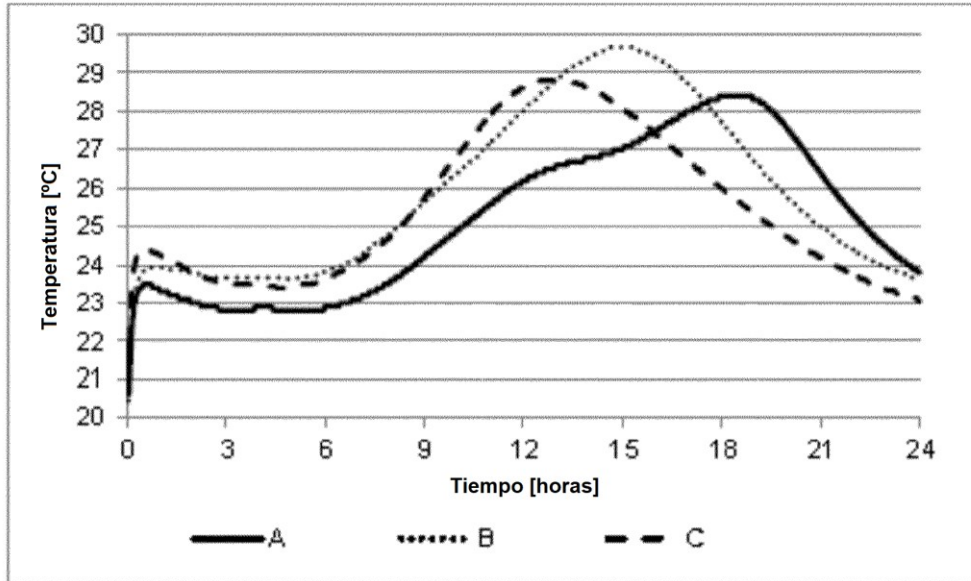


FIG. 1

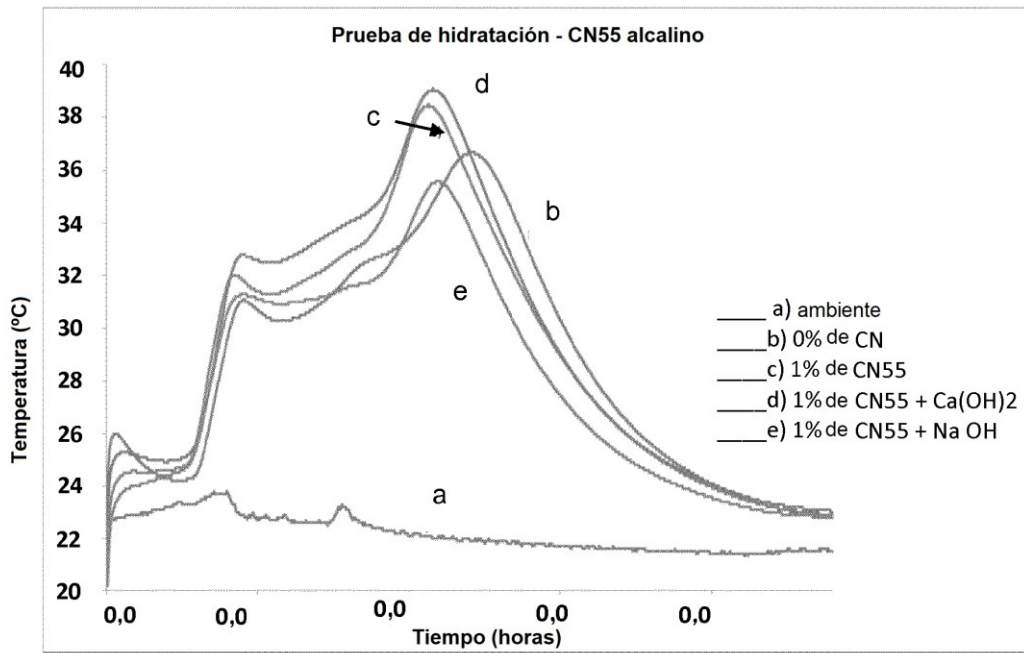


FIG. 2

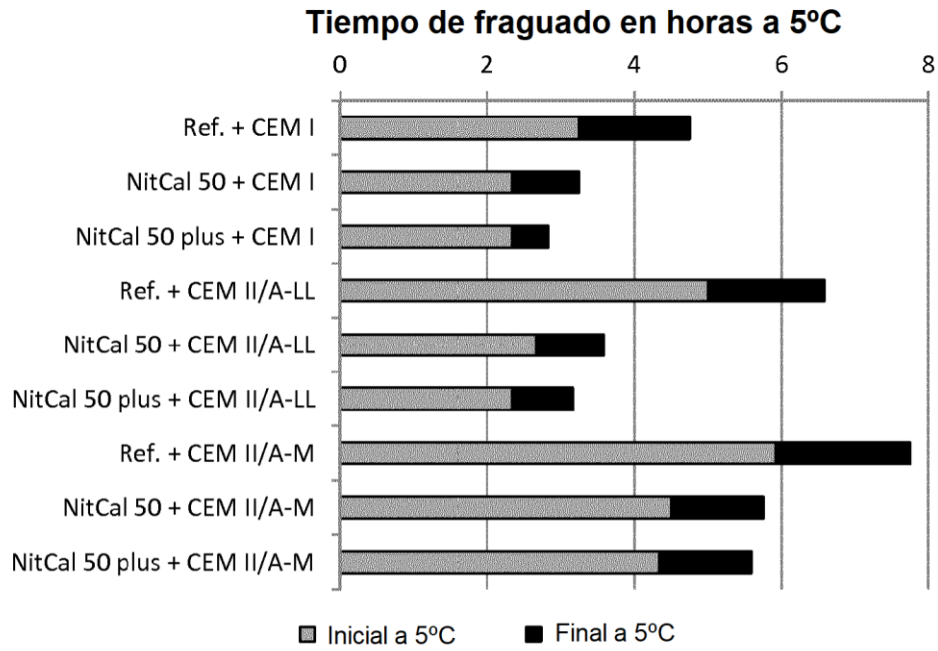


FIG. 3a

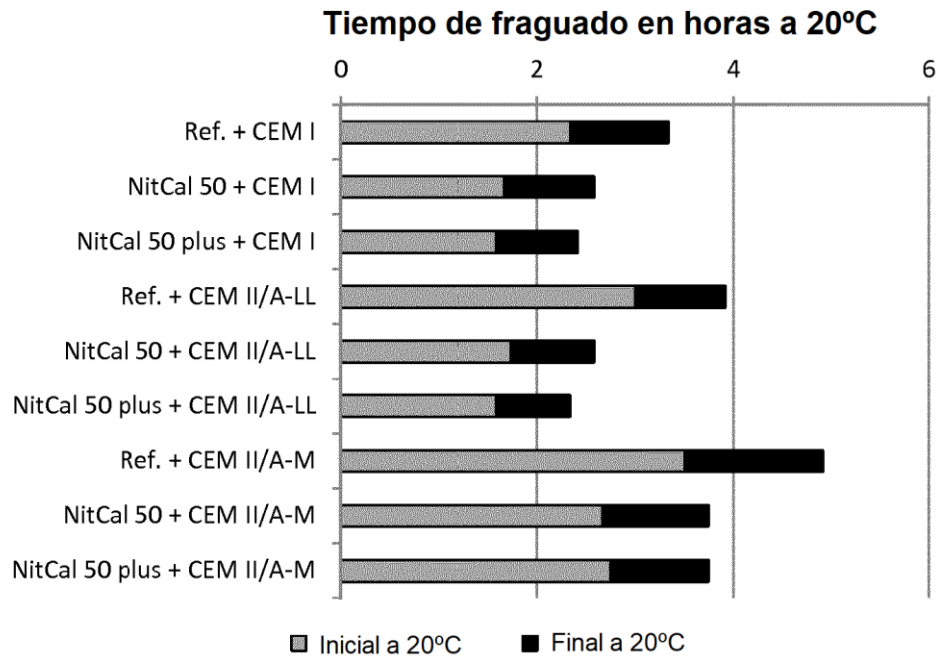


FIG. 3b