



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 808**

51 Int. Cl.:

**C04B 40/00** (2006.01)

**C04B 28/02** (2006.01)

**C04B 22/06** (2006.01)

**C04B 22/14** (2006.01)

**C04B 22/16** (2006.01)

**C04B 24/04** (2006.01)

**C04B 103/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02800065 .1**

86 Fecha de presentación : **26.08.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1430006**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2004**

54 Título: **Composición de acelerador.**

30 Prioridad: **28.09.2001 GB 0123364**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2007**

73 Titular/es:  
**Construction Research & Technology GmbH  
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32  
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es: **Angelskaar, Terje**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 269 808 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

Composición de acelerador.

5 Esta invención se refiere a composiciones cementosas y a aditivos aceleradores para usar en ellas, especialmente como aceleradores para hormigón pulverizado.

10 El hormigón rociado o "hormigón proyectado", que se aplica a sustratos tales como escolleras de protección y túneles mediante rociado, debe fraguarse muy rápidamente. En tal uso, los aceleradores tradicionales de hormigón, tales como el cloruro de calcio, no son eficaces, y deben usarse aceleradores más potentes, incluyendo el aluminato de sodio y los hidróxidos de metales alcalinos. Estos son sumamente alcalinos, lo que da lugar tanto a dificultades en el manejo como a condiciones desagradables cuando se rocían en espacios reducidos tales como túneles.

15 Como resultado, se ha desarrollado una nueva generación de aceleradores libres de álcalis. Éstos son a base de compuestos de aluminio, generalmente el hidróxido, sulfato o sulfato básico. A estos componentes esenciales se han añadido otros componentes, tales como alcanolaminas y sulfatos de alcanolaminas.

20 Estos aceleradores a base de aluminio han sido muy satisfactorios. Sin embargo, la mayoría de ellos adolecen del grave inconveniente de una estabilidad inadecuada. Muchos de estos aceleradores son soluciones acuosas o dispersiones con contenidos altos en sólidos (en el caso de las soluciones, próximos a la saturación), y si se mantiene almacenado durante un periodo prolongado, especialmente a altas temperaturas ambientales, el material disuelto puede salir de la solución, o el material disperso puede sedimentar, o el acelerador acuoso puede gelificar. Todo esto puede reducir la efectividad del acelerador considerable o incluso completamente.

25 Uno de los modos en que se ha intentado vencer este problema de estabilidad es añadiendo un material estabilizador. Por ejemplo, en la publicación internacional PTC WO 01/42165, se describe el uso de materiales estabilizadores seleccionados de ácidos hidroxycarboxílicos, ácidos fosfóricos y sales no alcalinas, añadidos en la tasa de hasta 0,06 mol/kg de producto final al final del proceso de elaboración.

30 Se ha encontrado ahora que la reacción de compuestos de aluminio con una pluralidad de ácidos puede dar lugar a un acelerador de excelente rendimiento y estabilidad. Por tanto, la invención proporciona un acelerador para compuestos cementosos pulverizados, que es el producto de reacción en medio acuoso de hidróxido de aluminio amorfo, sulfato de aluminio, ácido fórmico y ácido fosfórico.

35 La invención además proporciona un método de preparación de un acelerador para composiciones cementosas pulverizadas mediante la reacción del hidróxido de aluminio amorfo, sulfato de aluminio, ácido fórmico y ácido fosfórico en medio acuoso.

40 El sulfato de aluminio utilizado puede ser cualquier material comercialmente disponible. Los sulfatos de aluminio difieren en su pureza y constitución, denominándose el estado más común "17%" porque contiene el 17% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En términos prácticos, el porcentaje en peso de 17% en sulfato de aluminio,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $14,3 \text{ H}_2\text{O}$  que debería utilizarse en el procedimiento según la invención está en el intervalo de desde el 30% hasta el 60%, preferiblemente desde el 40% - 48%.

45 El hidróxido de aluminio puede ser cualquier hidróxido de aluminio amorfo comercialmente disponible. Aunque todos los hidróxidos de aluminio dan resultados satisfactorios, es generalmente cierto que, cuanto más reciente es la fecha de elaboración, mejor es el resultado. Además, los hidróxidos de aluminio que, por su particular forma de elaboración, contienen una pequeña proporción de carbonato de aluminio (hasta el 5%) son más fáciles de disolver y son materiales preferidos. Este comportamiento no se obtiene simplemente añadiendo carbonato de aluminio a hidróxido de aluminio puro.

El ácido fórmico y el ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) son materiales comerciales fácilmente disponibles.

55 Las proporciones de los componentes esenciales, como porcentajes en peso del acelerador total (excepto agua) son tal como sigue:

|                                                     | Límites | Preferidos               |
|-----------------------------------------------------|---------|--------------------------|
| Hidróxido de aluminio                               | 10-25   | 16-20                    |
| Sulfato de aluminio (como $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) | 30-60   | 40-50                    |
| Ácido fórmico                                       | 0,5-15  | } 6-10 ácidos combinados |
| Ácido fosfórico                                     | 0,45-15 |                          |

65 Además de estos componentes esenciales, adicionalmente, pueden estar presentes varios de otros componentes, cuya presencia mejora el rendimiento y cuya presencia, por tanto, se prefiere.

El primero de éstos es la amina. Ésta debe ser soluble en agua, a parte de eso no hay restricción alguna en la elección de la amina. Aminas preferidas son las alcanolaminas, tales como diglicolamina, dietanolamina y trietanolamina, siendo la dietanolamina especialmente preferida. Puede utilizarse hasta el 5% en peso de la amina, preferiblemente desde el 0,5-1,5%.

El segundo componente adicional preferido, el agente desespumante, puede ser cualquier material de este tipo conocido en la técnica. La mayoría de éstos son materiales comerciales patentados cuya composición exacta nunca se revela, pero es adecuado cualquier material de este tipo conocido en la técnica. Ejemplos típicos incluyen tipos de silicona tales como AGITAN (marca comercial) y tipos de poliéteres de ácidos grasos como LUMITEN (marca registrada) EL.

El agente desespumante deber utilizarse en una tasa de hasta el 5% (sólidos en peso de la composición total), preferiblemente desde el 0,5%-1%. El uso de agente desespumante hace más fácil el uso de hidróxidos de aluminio menos recientes. Sorprendentemente, siempre que el desespumante no contenga silicona y que no esté presente hasta el punto de más de 1%, proporciona una mejora apreciable en el tiempo de fraguado con respecto al de una composición idéntica sin agente desespumante o con tipos de silicona.

La invención además proporciona un método de preparación de un acelerador para composiciones cementosas, que comprende la reacción en medio acuoso de hidróxido de aluminio amorfo, sulfato de aluminio, ácido fórmico y ácido fosfórico.

El acelerador según la invención, puede fabricarse utilizando equipamiento convencional y métodos bien conocidos para los expertos habituales en la materia.

Hay varias órdenes posibles de adición de los componentes en la elaboración del acelerador de la invención. En un método, el orden de adición de los componentes al agua es: sulfato de aluminio, ácido fórmico, ácido fosfórico, hidróxido de aluminio, amina y/o agente desespumante (si se desea). Una alternativa es: sulfato de aluminio, amina, ácido fórmico, ácido fosfórico, hidróxido de aluminio, amina y/o agente desespumante (si se desea).

Los aceleradores de esta invención son muy estables, con vida útil de almacenamiento de varios meses a temperaturas normales y de varias semanas en condiciones cálidas que se dan algunas veces en áreas de almacenamiento. Además, funcionan como aceleradores tan bien como, o mejor que los aceleradores libres de álcalis comercialmente disponibles.

Por tanto, la invención también proporciona un método para acelerar el fraguado de una composición cementosa aplicada por pulverización a través de una boquilla, que comprende la adición en la boquilla de una cantidad acelerante de un acelerador tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

Una dosis típica de acelerador añadida a la boquilla es desde el 5%-7% en peso del acelerador por peso de cemento.

La invención se describe adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

#### (a) Preparación del acelerador

Se utilizan las siguientes sustancias:

sulfato de aluminio (17%) (AS)

hidróxido de aluminio amorfo (AH)

ácido fórmico (FA)

ácido fosfórico (PA)

dietanolamina (DEA)

El procedimiento utilizado en este ejemplo es tal como sigue:

Se calienta agua hasta 45°C y se agita suavemente. Se añade sulfato de aluminio a esta agua. La temperatura se eleva gradualmente hasta 58°C, y se continúa con la agitación hasta que el sulfato de aluminio está completamente disuelto. A esta solución agitada, se añade lentamente ácido fórmico, seguido por ácido fosfórico. La velocidad de agitación se aumenta entonces y se añade gradualmente hidróxido de aluminio. Esto va seguido por la adición de dietanolamina, y se continúa con la agitación a la velocidad aumentada durante una hora. Entonces se para la agitación y se permite que la composición se enfríe.

Utilizando este procedimiento se preparan varios aceleradores y sus detalles se muestran en la tabla 1. Las cifras son porcentajes en peso del acelerador total (incluyendo agua).

## ES 2 269 808 T3

### (b) Pruebas de estabilidad

La estabilidad de los aceleradores de los ejemplos 1-9 se evalúa a diferentes temperaturas: a la temperatura más alta es menos probable que un acelerador permanezca estable.

Los resultados se muestran en tabla 2. Un espacio en blanco significa que el fenómeno particular (gelificación, cristalización, etc.) no tuvo lugar.

TABLA 1

| Ej. N°  | 1     | 2     | 2        | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       | 10      |
|---------|-------|-------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| AS      | 42    | 42    | 42       | 42      | 42      | 2       | 42      | 42      | 42      | 42      |
| AH      | 18    | 18    | 18       | 18      | 18      | 18      | 18      | 18      | 18      | 18      |
| FA      | 6,5   | 6,38  | 6,3      | 6,8     |         | 1,7     | 3,4     | 5,1     | 6,12    | 0,68    |
| PA      | 0,3   | 0,42  | 0,3      |         | 6,8     | 5,1     | 3,4     | 1,7     | 0,68    | 6,12    |
| DEA     | 1     | 1     | 1        | 1       | 1       | 1       | 1       | 1       | 1       | 1       |
| Agua    | 30,95 | 30,93 | 30,92    | 31,0    | 29,95   | 30,2    | 30,5    | 30,73   | 30,89   | 30,90   |
| aspecto | opaco | opaco | opaco    | transp. | transp. | transp. | transp. | transp. | transp. | transp. |
| FA:PA   | 96:6  | 94:4  | 92,5:7,5 | 100:0   | 0:100   | 25:75   | 50:50   | 75:25   | 90:10   | 10:90   |

Tabla 2

| Ejemplo N° | Cambio en la turbidez<br>tras ... días |      |      | Capa precipitada >1<br>mm tras ... días |      |      | Separación de capas<br>tras ... días |      |      | Gelificación tras ...<br>días |      |      | Cristalización tras ...<br>días |      |      |
|------------|----------------------------------------|------|------|-----------------------------------------|------|------|--------------------------------------|------|------|-------------------------------|------|------|---------------------------------|------|------|
|            | 30°C                                   | 35°C | 40°C | 30°C                                    | 35°C | 40°C | 30°C                                 | 35°C | 40°C | 30°C                          | 35°C | 40°C | 30°C                            | 35°C | 40°C |
| 1          | 21                                     | 14   | 6    |                                         | 30   | 16   |                                      | 27   | 16   |                               |      |      |                                 |      |      |
| 2          | 21                                     | 14   | 6    |                                         | 30   | 16   |                                      | 27   | 16   |                               |      |      |                                 |      |      |
| 3          | 21                                     | 14   | 6    |                                         | 30   | 16   |                                      | 27   | 16   |                               |      |      |                                 |      |      |
| 4          | 13                                     | 7    | 5    |                                         | 22   | 12   |                                      |      | 12   |                               |      |      |                                 |      |      |
| 5          |                                        |      |      |                                         |      |      |                                      |      |      |                               |      |      |                                 |      |      |
| 6          |                                        |      |      |                                         |      |      |                                      |      |      |                               |      |      |                                 |      |      |
| 7          |                                        |      |      |                                         |      |      |                                      |      |      |                               |      |      |                                 |      |      |
| 8          |                                        | 12   | 7    |                                         |      | 18   |                                      |      |      |                               |      |      |                                 |      |      |
| 9          | 20                                     | 12   | 7    |                                         |      | 1,4  |                                      |      |      |                               |      |      |                                 |      |      |

## REIVINDICACIONES

1. Acelerador para composiciones cementosas pulverizadas, que es el producto de reacción en un medio acuoso de hidróxido de aluminio amorfo, sulfato de aluminio, ácido fórmico y ácido fosfórico.

2. Acelerador según la reivindicación 1, en el que el hidróxido de aluminio amorfo contiene una proporción de carbonato de aluminio producida durante la preparación del hidróxido de aluminio.

3. Acelerador según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que las proporciones de los componentes del acelerador están presentes tal como sigue:

|                                                     | Límites | Preferidos               |
|-----------------------------------------------------|---------|--------------------------|
| Hidróxido de aluminio                               | 10-25   | 16-20                    |
| Sulfato de aluminio (como $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) | 30-60   | 40-50                    |
| Ácido fórmico                                       | 0,5-15  | } 6-10 ácidos combinados |
| Ácido fosfórico                                     | 0,45-15 |                          |

4. Acelerador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el acelerador contiene adicionalmente al menos uno de una amina y un desespumante.

5. Acelerador según la reivindicación 4, en el que la amina es una alcanolamina, preferiblemente dietanolamina.

6. Método de preparar un acelerador para composiciones cementosas, que comprende la reacción en medio acuoso de hidróxido de aluminio amorfo, sulfato de aluminio, ácido fórmico y ácido fosfórico.

7. Método según la reivindicación 6, en el que la reacción se lleva a cabo añadiendo a agua los componentes en un orden seleccionado de uno de los siguientes:

(i) sulfato de aluminio, ácido fórmico, ácido fosfórico, hidróxido de aluminio, amina y/o agente desespumante (si se desea), y

(ii) sulfato de aluminio, amina, ácido fórmico, ácido fosfórico, hidróxido de aluminio, amina y/o agente desespumante (si se desea).

8. Método para acelerar el fraguado de una composición cementosa aplicada por pulverización a través de una boquilla, que comprende la adición en la boquilla de una cantidad aceleradora de un acelerador que es el producto de reacción en medio acuoso de hidróxido de aluminio amorfo, sulfato de aluminio, ácido fórmico y ácido fosfórico.