



x.30

Clarke, Modet & Co.

COLOMBIA

E-MAIL: clarkemodet@clarkemodet.com.co

SANTAFÉ DE BOGOTÁ, A.A. 92397

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 00093193 00000001

Folios: 22

Fecha (RFB): 2001-01-30 15:50:03

Trámite : 002 PATENTES 9 1 REGISTRO/ 329 COMPLET

Dependencia: 2820 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SEÑORES

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

E.

S.

D.

COD:01

RE.: EXPEDIENTE N° 00093193
TÍTULO: PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE UN
ACELERADOR PARA HORMIGÓN
SOLICITANTE: MBG HOLDING AG
FECHA SOLICITUD: DICIEMBRE 6, 2001

ASUNTO: PRESENTACIÓN PRIORIDAD

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante, en esta oportunidad por el presente escrito me permito presentar:

- Copia certificada de la prioridad reivindicada de Gran Bretaña N° GB 9928977.9 de Diciembre 8 de 1999.
- Traducción al Español de la mencionada prioridad

Esta prioridad está siendo presentada dentro del término de 3 meses que exige el Convenio de París, toda vez que la solicitud fué radicada el 6 de Diciembre de 2.000.

Ruego a usted continuar con el presente trámite.

Señor Jefe,

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

CCR/srr

P-388



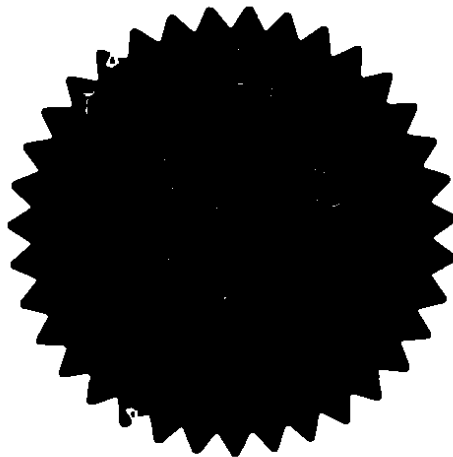
The Patent Office
Concept House
Cardiff Road
Newport
South Wales
NP10 8QQ

I, the undersigned, being an officer duly authorised in accordance with Section 74(1) and (4) of the Deregulation & Contracting Out Act 1994, to sign and issue certificates on behalf of the Comptroller-General, hereby certify that annexed hereto is a true copy of the documents as originally filed in connection with the patent application identified therein.

In accordance with the Patents (Companies Re-registration) Rules 1982, if a company named in this certificate and any accompanying documents has re-registered under the Companies Act 1980 with the same name as that with which it was registered immediately before re-registration save for the substitution as, or inclusion as, the last part of the name of the words "public limited company" or their equivalents in Welsh, references to the name of the company in this certificate and any accompanying documents shall be treated as references to the name with which it is so re-registered.

In accordance with the rules, the words "public limited company" may be replaced by p.l.c., plc, P.L.C. or PLC.

Re-registration under the Companies Act does not constitute a new legal entity but merely subjects the company to certain additional company law rules.



Signed *FWBrewer*

Dated **-7 NOV 2000**

TRADUCCION OFICIAL No. 01/008
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Patents Form 1/77

The
Patent
OfficePatents Act 1977
(Rule 16)

- 8 DEC 1999

08DEC99 09:17:52 003051
P01/7700 0.00-9928977.9**Request for grant of a patent**

(See the notes on the back of this form. You can also get an explanatory leaflet from the Patent Office to help you fill in this form)

The Patent Office

Cardiff Road
Newport
Gwent NP9 1RH

1. Your reference

MBZ-0406

2. Patent application number

(The Patent Office will fill in this part)

9928977.9

3. Full name, address and postcode of the or of each applicant (underline all surnames)

MBT HOLDING AG
Vulkanstrasse 110
CH-8048 Zürich
Switzerland

Patents ADP number (if you know it)

771101001

If the applicant is a corporate body, give the country/state of its incorporation

Switzerland

4. Title of the invention

PROCESS

5. Name of your agent (if you have one)

"Address for service" in the United Kingdom to which all correspondence should be sent (including the postcode)

Mr. P.B. Brown
FEB MBT
Albany House
Swinton Hall Road
Swinton
Manchester M27 4DT

Patents ADP number (if you know it)

7235393001

6. If you are declaring priority from one or more earlier patent applications, give the country and the date of filing of the or of each of these earlier applications and (if you know it) the or each application number

Country

Priority application number
(if you know it)Date of filing
(day / month / year)

7. If this application is divided or otherwise derived from an earlier UK application, give the number and the filing date of the earlier application

Number of earlier application

Date of filing
(day / month / year)

8. Is a statement of inventorship and of right to grant of a patent required in support of this request? (Answer 'Yes' if:

Yes

- a) any applicant named in part 3 is not an inventor, or
 - b) there is an inventor who is not named as an applicant, or
 - c) any named applicant is a corporate body.
- See note (4))

TRADUCCION OFICIAL No. 01/008
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Patents Form 1/77

Received 08-12-99 16:55

From +41 1 4382410

To THE PATENT OFFICE

Page 03

Patents Form 1/77

9. Enter the number of sheets for any of the following items you are filing with this form. Do not count copies of the same document

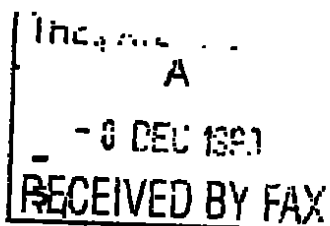
Continuation sheets of this form

Description

Claims

Abstract

Drawing(s)

1
1

-

10. If you are also filing any of the following, state how many against each item.

Priority documents

Translations of priority documents

Statement of inventorship and right to grant of a patent (Patents Form 7/77)

Request for preliminary examination and search (Patents Form 9/77)

1

Request for substantive examination (Patents Form 10/77)

Any other documents (please specify)

TRADUCCION OFICIAL No. 017008
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

11. I/We request the grant of a patent on the basis of this application.

Signature

Date

11/10/99 Mr. P.B. Brown 8/12/99

12. Name and daytime telephone number of person to contact in the United Kingdom

Mr. P.B. Brown
(0161) 794 74 11

Warning

After an application for a patent has been filed, the Comptroller of the Patent Office will consider whether publication or communication of the invention should be prohibited or restricted under Section 22 of the Patents Act 1977. You will be informed if it is necessary to prohibit or restrict your invention in this way. Furthermore, if you live in the United Kingdom, Section 23 of the Patents Act 1977 stops you from applying for a patent abroad without first getting written permission from the Patent Office unless an application has been filed at least 6 weeks beforehand in the United Kingdom for a patent for the same invention and either no direction prohibiting publication or communication has been given, or any such direction has been revoked.

Notes

- If you need help to fill in this form or you have any questions, please contact the Patent Office on 0645 500505.
- Write your answers in capital letters using black ink or you may type them.
- If there is not enough space for all the relevant details on any part of this form, please continue on a separate sheet of paper and write "see continuation sheet" in the relevant part(s). Any continuation sheet should be attached to this form.
- If you have answered 'Yes' Patents Form 7/77 will need to be filed.
- Once you have filled in the form you must remember to sign and date it.
- For details of the fee and ways to pay please contact the Patent Office.

✱

Patents Form 1/77

Received 08-12-99 15:55

From +41 1 4382410

To THE PATENT OFFICE

Page 04

Process

This invention relates to a cementitious compositions and to accelerators for use therein, particularly for sprayed concrete.

5

The application of concrete to a substrate by spraying from a nozzle (commonly referred to as "shotcreting") is a well-established technology, and is widely used in such applications as the lining of tunnels. It is important that the sprayed concrete set very rapidly on the substrate, and this is achieved by the addition to the concrete at the nozzle
10 of an accelerator. These accelerators are quite different from those used with conventional concrete and have traditionally included such materials as alkali metal hydroxides, aluminates and silicates.

The highly alkaline nature of these materials has given handling problems. It also
15 means that their use in confined spaces such as tunnels has led to very unpleasant working atmospheres. Recent attempts to avoid such materials have involved the use of aluminium compounds and typical examples may be found in European Patents 0 076 927, 0 775 097 and 0 742 179, Australian Patent 706917 and European Applications 0 812 812 and 0 946 451.

20

It has now been found that it is possible to prepare an accelerator for sprayed concrete by a simple process, which accelerator performs especially well. The invention therefore provides a method of preparing an accelerator for sprayed concrete consisting essentially of the steps of

25

- (i) dissolving aluminium sulphate and aluminium hydroxide in water which optionally contains at least one amine dissolved therein, to give a clear solution; and
- 30 (ii) optionally adding at least one of at least one hydroxycarboxylic acid and at least one defoaming agent;

01/00

TRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

the proportions of ingredients present being such that the final product contains from 3%-12% by weight of aluminium sulphate (measured as Al_2O_3), up to 30% by weight of amorphous aluminium hydroxide, up to 15% by weight amine, up to 3% by weight defoaming agent and up to 0.06 mol/kg. hydroxycarboxylic acid.

5

The invention additionally provides an accelerator for use with sprayed concrete prepared by such a method.

The aluminium sulphate used may be any commercially-available material.

10 Aluminium sulphates differ in their purity and constitution, the most common being so-called "17%" because it contains 17% of Al_2O_3 . In practical terms, the weight percentage of 17% aluminium sulphate, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14.3 \text{ H}_2\text{O}$, which should be used in the process according to the invention lies in the range of from 30% to 60%, preferably from 40%-48%.

15

The aluminium hydroxide may be any commercially-available amorphous aluminium hydroxide. Although all such aluminium hydroxides will give satisfactory results, it is generally true that the more recent the date of manufacture, the better the result. Although very small quantities of aluminium hydroxide may be used (less than 20 0.1% is possible), a significant improvement is observed at 5% or more. The preferred range of weight proportions is from 15-25%.

Although aluminium sulphate, aluminium hydroxide amine and water can, when utilised together in the process of the invention, give accelerators with good properties, the properties can be considerably enhanced by the use of one or more of three optional components.

The first of these is amine. This must be water-soluble, otherwise there is no restriction on the choice of amine. Preferred amines are alkanolamines, such as diethanolamine and triethanolamine, diethanolamine being particularly preferred. Up to 10% by weight amine may be used, preferably from 4-7%.

0 1 / 0 0 8

TRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

3 C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

The hydroxycarboxylic acid which may be added at the end of the process may be selected from any such acid known to the art. The preferred acid is citric acid, but many other acids, such as lactic acid and ascorbic acid may also be used.

5 The defoaming agent may be any such material known to the art. Most of these are proprietary commercial materials whose precise composition is never revealed, but any such material is suitable. Typical examples include silicone types such as (trade mark) and fatty acid polyether types such as LUMITEN (trade mark) EL.

10 The defoaming agent may be used at a rate out up to 5% (solids by weight of the whole composition), preferably from 0.5%-3%. The use of defoaming agent makes the use of less fresh aluminium hydroxides easier. It is believed, without restricting the scope of the invention in any way, that its presence helps in the removal of carbon dioxide which accumulates on the surface of the aluminium hydroxide over time. Surprisingly, provided
15 that the defoamer contains no silicone and that it is not present to the extent of more than 3%, it gives an appreciable improvement in setting time over that of an identical composition without defoaming agent or with silicone types.

The process of the invention is readily carried out with standard equipment, and the
20 skilled person will have no difficulty in doing so. It will be appreciated that in order to achieve solutions at the various stages, some heating may be necessary, typically to about 50-60°C.

In the process, the clear solution can be produced by any convenient method. It is
25 possible to add the aluminium sulphate and aluminium hydroxide sequentially in any order to water. It is also possible to add them together to water, or to dissolve or disperse them individually in two different quantities of water and then combine these quantities.

Preferably, the aluminium sulphate and the aluminium hydroxide are added
30 sequentially to water. Preferably the aluminium sulphate is first dissolved in water; aluminium sulphate will dissolve with heating. To this solution the aluminium hydroxide is then added. A clear solution is obtained.

1/08
TRADUCCION OFICIAL No. 1/08
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

It is possible, although less preferable, first to add the aluminium hydroxide to the water. Aluminium hydroxide does not dissolve readily in water, but gives a fine suspension. To this suspension the aluminium sulphate is added. A clear solution is
5 obtained.

The precise nature of the product of the process is not known. It is certainly not a mere mixture of the original components (the fact that the product is a clear or slightly turbid solution and not an opaque suspension typical of aluminium hydroxide is evidence
10 of this), and without restricting the invention in any way, it is believed to be oligomeric or polymeric in nature.

The accelerator thus prepared gives excellent results when used as a shotcrete accelerator. Shotcrete treated therewith hardens rapidly and has good final strength. The
15 accelerator has a long shelf-life, is resistant to changes in temperature and is completely non-alkaline, thus leading to better working environments.

The invention is further illustrated by the following non-limiting examples.

20 Examples 1-3

Preparation of accelerators according to the invention.

The weight proportions used are as follows:

	Example 1	Example 2	Example 3
17% aluminium sulphate	46%	48%	40%
amorphous aluminium hydroxide	18%	18%	18%
water	30%	28%	28%
diethanolamine (90% solution)	6%	6%	4%

30 The diethanolamine is dissolved in the water and the aluminium sulphate is then dissolved in this solution. This is achieved by heating the solution to 50°-60°C and adding with stirring, stirring being continued until a clear solution is obtained. To this heated,

0 1 / 0 0 8
TRADUCCION OFICIAL No. 01/008
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

8
6 35

5

stirred solution is gradually added the aluminium hydroxide, and stirring is continued until a clear solution is obtained.

Example 4

- 5 An accelerator is prepared by the method and using the materials of Examples 1-3, except that the water content is lowered to 28.7% and there is added 1.3% citric acid monohydrate. This is added after the addition of the aluminium hydroxide, the solution being cooled to room temperature prior to addition. The result is a clear solution.

10 Example 5

Testing of accelerators in mortar.

The mortar used for the testing has the following formulation:

- | | | |
|----|---|--------------------------|
| | Normo 4 Portland cement | 450 parts |
| 15 | SIA 215-1 standard sand | 1350 " |
| | phosphonic acid-based stabiliser ¹ | 0.3% by weight of cement |
| | polycarboxylate superplasticiser ² | 0.6% by weight of cement |

Sufficient water is added to give a water/cement (w/c) ratio of 0.47.

20

To samples of the mortar, each of the accelerators of Examples 1, 2 and 4 is added at a rate of 7% by weight of cement, and the initial and final setting times are measured by the Vicat test procedure of EN 196-3. In addition, a commercially-available alkali-free accelerator MEYCO (trade mark) SA 160 was also tested. The results are as follows.

25

	Example 1	Example 2	Example 4	Commercial accelerator
Initial (min)	4	1	3.5	3
Final (min)	8	5.5	8.5	6

TRADUCCION OFICIAL No. 41/0
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

30

3

6

Claims

1. A method of preparing an accelerator for sprayed concrete, consisting essentially of the steps of

5

(i) dissolving aluminium sulphate and aluminium hydroxide in water, optionally containing at least one amine dissolved therein, to give a clear solution; and

10

(ii) optionally adding at least one of at least one hydroxy carboxylic acid and at least one defoaming agent;

the proportions of ingredients present being such that the final product contains from 3%-12% by weight of aluminium sulphate (measured as Al_2O_3), up to 30% by weight of amorphous aluminium hydroxide, up to 10% by weight amine, up to 3% by weight defoaming agent and up to 0.06 mol/kg. hydroxycarboxylic acid.

2. A method according to claim 1, wherein the clear solution is prepared by the steps of

20

(i) dissolving aluminium sulphate in water, optionally containing at least one amine dissolved therein; and

(ii) dissolving amorphous aluminium hydroxide in the solution of (i) until a clear solution is obtained.

3. An accelerator for use with sprayed concrete, prepared by a process according to claim 1.

TRADUCCION OFICIAL No. 01/000
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

7

Abstract

An alkali-free accelerator for sprayed concrete is prepared by dissolving aluminium sulphate in water and amorphous aluminium hydroxide in water optionally containing 5 amine, and optionally adding at least one hydroxycarboxylic acid and at least one defoaming agent.

01/008

TRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

98
37

TRADUCCION OFICIAL No. 01/008 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Juan Pablo Piedrahita Aguilera, Traductor e Intérprete Oficial debidamente reconocido de conformidad con el Certificado de Idoneidad Profesional No. 0045 expedido por la Universidad Nacional de Colombia.

(Se traduce el formulario de solicitud de Patente escrita en inglés a favor de la compañía MBT HOLDING AG, la descripción de la invención, las reivindicaciones y el resumen correspondiente).

(Sello Pre-impreso) LA OFICINA DE PATENTES

Invierte en la Gente

LA OFICINA DE PATENTES
CONCEPT HOUSE
CARDIFF ROAD
NEW PORT
SOUTH WALES
NP10 8QQ

Yo, el suscrito, funcionario debidamente autorizado de acuerdo con la Secciones 74(1) y (4) de La Ley de Desregulación y Contratación de 1994, para firmar y expedir certificados a nombre del Contralor General, por el presente certifico que adjunta se encuentra una copia fiel de los documentos originalmente presentados en relación con la solicitud de patente identificada en ellos.

De acuerdo con las Normas de Patentes (Re-registro de Compañías) 1982, si una compañía nombrada en este certificado y en los documentos anexos se ha re-

01/008
TRADUCCION OFICIAL No. 
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

938

Una Agencia Ejecutiva del Departamento de Comercio e Industria

S.3/13

Cardiff Road, New Port

12
39

También puede obtener un folleto explicativo de la Gwent NP9 1RH
Oficina de Patentes como ayuda para llenar el presente
formulario).

1. Su Referencia: MBZ-0406

2. Número de Solicitud de la Patente: **9928977.9**

(La Oficina de Patentes llenará esta parte)

3. Nombre Completo, dirección y código postal de o de cada uno de los
solicitantes *(Subrayar todos los apellidos)*:

MBT HOLDING AG
Vulkanstrasse 110
CH-8048 Zürich
Suiza

Número ADP de las Patentes *(si lo sabe)*: 7(ilegible)1101001

Si el solicitante es una sociedad, dar el país/estado de su constitución:

Suiza

4. Nombre de la Invención: **PROCESO**

5. Nombre de su Agente *(si lo tiene)*

John C Mc Knight

"Dirección para Notificación" en el Reino Unido, donde se debe enviar toda la
correspondencia *(incluyendo el código postal)*

Mr. P.B. Brown
FEB MBT
Albany House

TRADUCCION OFICIAL No. 01/008
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUIRRA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

43
40

Swinton Hall Road
Swinton
Manchester M27 4DT

Número ADP de las Patentes (si lo sabe): 7235393001

6. Si está declarando la prioridad de una o de más solicitudes de patente anteriores, diga el país y la fecha de presentación de la o de cada una de las solicitudes anteriores y (si lo sabe) el o cada uno de los números de solicitud.

País: (en blanco)

Número de Solicitud de la Prioridad (si lo sabe): (en blanco)

Fecha de Presentación (Día/Mes/Año): (en blanco)

7. Si esta solicitud se divide o de lo contrario se deriva de una solicitud anterior en el Reino Unido, diga el número y la fecha de presentación de la solicitud anterior.

Número de Solicitud Anterior: (en blanco)

Fecha de Presentación (Día/Mes/Año): (en blanco)

8. Se requiere de una declaración de invención y de derecho para otorgar una patente como soporte de la presente solicitud? SI

(Responda afirmativamente si:

- a) cualquier solicitante nombrado en 3. no es inventor, o
- b) existe un inventor quien no está nombrado como solicitante, o
- c) cualquiera de los solicitantes nombrados es una sociedad:)

Vea nota (d)

017008
TRADUCCION OFICIAL No.  ERA
JUAN PABLO PIEDRAHITA ACERERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Formulario de Patentes 1/77

Recibido 08-12-99 15:55 De +41 1 4382410 A La Oficina de Patentes Página 03

41

Formulario de Patentes 1/77

(Sello: La Oficina de Patentes, Recibido por Fax, 8 Diciembre 1999)

9. Llene el número de páginas de cualquiera de los siguientes asuntos que está presentando con este formulario. No cuente las copias del mismo documento.

Hojas a continuación de este formulario:-

Descripción: 5

Reivindicaciones: 1

Resumen: 1

Dibujo(s): -

10. Si está también presentando cualquiera de los siguientes, declare cuántos al frente de cada ítem.

- Documentos de prioridad: (en blanco)
- Traducciones de documentos de prioridad: (en blanco)
- Declaración de Invención y derecho de otorgar una patente (*Formulario de Patentes 7/77*): (en blanco)
- Solicitud para examen preliminar y búsqueda (*Formulario de Patentes 9/77*): 1
- Solicitud de Examen Sustantivo (*Formulario de Patentes 10/77*): (en blanco)
- Cualesquiera otros documentos (*Favor especificar*):

11. Yo/nosotros solicito (amos) el otorgamiento de la patente con base en esta

solicitud.

(Firmado)

Firmas (2) ilegibles, Fecha 8/12/99

12. Nombre y número telefónico durante el día de la persona a contactar en el Reino Unido: Mr. P.B. Brown (0161) 794 7411

Advertencia

Después de que se ha presentado la solicitud para una patente, el Contralor de la Oficina de Patentes decidirá si la publicación o la comunicación de la invención debería prohibirse o restringirse bajo la Sección 22 de la Ley de Patentes 1977. Usted será informado si es necesario prohibir o restringir su invención de esta manera. Adicionalmente, si usted vive en el Reino Unido, la Sección 23 de la Ley de Patentes 1977 no le permite solicitar una patente en el extranjero sin antes obtener permiso escrito de la Oficina de Patentes a menos de que una solicitud haya sido presentada con por lo menos 6 semanas de anterioridad en el Reino Unido para una patente para el mismo invento y no ha habido aviso prohibiendo su publicación o su comunicación, o dicho aviso ha sido revocado.

Notas

- a) *Si necesita ayuda para llenar este formulario o tiene alguna pregunta, favor contactar la Oficina de Patentes en 0645 500505.*
- b) *Escriba sus respuestas en mayúsculas usando tinta negra o máquina de escribir.*
- c) *Si no hay suficiente espacio para todos los detalles en cualquier parte de este formulario, por favor continúe en una hoja de papel aparte y escriba "véase hoja de continuación" en la(s) parte(s) relevante(s). Cualquier hoja de*

46
14 43

continuación se debe anexar a este formulario.

- d) Si ha respondido afirmativamente, se deberá presentar el formulario de Patentes 7/77.*
- e) Una vez completado el formulario, tiene que acordarse de firmarlo y fecharlo.*
- f) Para detalles de la tarifa y formas de pago, favor dirigirse a la Oficina de Patentes.*

Forma de Patentes 1/77

Recibido 08-12-99 15:55	De +41 1 4382410	A La Oficina de Patentes	Página 04
-------------------------	------------------	--------------------------	-----------

08 DEZ '99 16:58 MBT SCHWEIZ AG +41 1 4382410

S.7/13 DUPLICADO

PROCEDIMIENTO

Esta invención se relaciona con composiciones cementosas y con aceleradores para utilizarse en las mismas, en particular para hormigón proyectado.

La aplicación de hormigón a un sustrato mediante proyección del mismo desde una boquilla (operación conocida normalmente como "shotcreting") constituye una técnica ya bien establecida y ampliamente utilizada en aplicaciones tales como el revestimiento de túneles. Es importante que el hormigón proyectado fragüe muy rápidamente sobre el sustrato y ello se consigue mediante la adición de un acelerador al hormigón en la referida boquilla. Estos aceleradores son muy distintos de los empleados en el caso del hormigón convencional y, tradicionalmente, han incluido materiales tales como hidróxidos, aluminatos y silicatos de metales alcalinos.

La naturaleza altamente alcalina de estos materiales ha dado lugar a problemas de manipulación. Igualmente, su uso en espacios confinados, tal como túneles, ha conducido a atmósferas de trabajo muy desagradables. Los intentos recientes para evitar tales materiales han implicado el uso de compuestos de aluminio y ejemplos típicos al respecto pueden encontrarse en las **Patentes Europeas 0 076 927, 0 775 097 y 0 742 179, Patente Australiana 706917 y Solicitudes de Patente Europeas 0 812 812 y 0 946 451.**

Se ha comprobado ahora que es posible preparar un acelerador para hormigón proyectado mediante un procedimiento sencillo, cuyo acelerador se comporta de un modo especialmente bueno. Por tanto, la invención proporciona un procedimiento de preparación de un acelerador para hormigón proyectado, cuyo procedimiento consiste esencialmente en las etapas de:

- (i) disolver sulfato de aluminio e hidróxido de aluminio en agua que opcionalmente contiene al menos una amina disuelta en la misma, para obtener una solución transparente; y
- (ii) opcionalmente añadir al menos uno de por lo menos un ácido hidroxicarboxílico y de por lo menos un agente desespumante;

-3-

siendo tales las proporciones de los ingredientes presentes que el producto final contiene de 3 a 12% en peso de sulfato de aluminio (medido como Al_2O_3), hasta 30% en peso de hidróxido de aluminio amorfo, hasta 15% en peso de amina, hasta 3% en peso de agente desespumante y hasta 0,06 moles/kg de ácido hidroxicarboxílico.

La invención proporciona además un acelerador para utilizarse con hormigón proyectado y preparado por dicho procedimiento.

El sulfato de aluminio usado puede ser cualquier material comercialmente disponible. Los sulfatos de aluminio difieren en cuanto a su pureza y constitución, siendo el más común el llamado sulfato al "17%" debido a que contiene 17% de Al_2O_3 . En términos prácticos, el porcentaje en peso de sulfato de aluminio al 17%, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$, que deberá utilizarse en el procedimiento según la invención reside en la gama de 30 a 60%, con preferencia de 40 a 48%.

El hidróxido de aluminio puede ser cualquier hidróxido de aluminio amorfo comercialmente disponible. Aunque todos esos hidróxidos de aluminio proporcionarán resultados satisfactorios, se cree en general que el de fecha de producción más reciente proporcionará los mejores resultados. Si bien se pueden emplear cantidades muy pequeñas de hidróxido de aluminio (es posible una cantidad menor de 0,1%), se observa una mejora importante con el uso de cantidades de 5% o mayores. La gama preferida de porcentajes en peso es de 15-25%.

Aunque el sulfato de aluminio, el hidróxido de aluminio, la amina y el agua, cuando se utilizan conjuntamente en el procedimiento de la invención, pueden dar lugar a aceleradores con propiedades buenas, las propiedades pueden ser mejoradas de manera considerable mediante el uso de uno o más de tres componentes opcionales.

El primero de estos es la amina. Esta debe ser soluble en agua dado que de lo contrario no existiría limitación alguna en cuanto a la elección de la amina. Las aminas preferidas son las alcanolaminas, tales como

-4-

dietanolamina y trietanolamina, prefiriéndose en particular la dietanolamina. Se puede emplear hasta 10% en peso de amina, con preferencia de 4 a 7%.

El ácido hidroxicarboxílico que puede ser añadido al término del procedimiento, se puede seleccionar entre cualquiera de tales ácidos conocidos en la técnica. El ácido preferido es el ácido cítrico, pero se pueden emplear también otros muchos ácidos, tales como ácido láctico y ácido ascórbico.

El agente desespumante puede ser cualquiera de tales materiales ya conocidos en la técnica. La mayoría de los mismos son materiales comerciales registrados cuya composición precisa jamás ha sido revelada, pero resulta adecuado cualquiera de tales materiales. Ejemplos habituales incluyen los tipos a base de siliconas tal como AGITAN (marca registrada) y los tipos a base de poliéteres de ácidos grasos tal como LUMITEN (marca registrada) EL.

El agente desespumante se puede emplear en una proporción de hasta 5%(sólidos en peso de la composición total), con preferencia de 0,5 a 3%. El uso del agente desespumante facilita el uso de hidróxidos de aluminio menos recientes. Se cree, sin que ello suponga una limitación del alcance de la invención, que su presencia ayuda en la separación del dióxido de carbono que se acumula sobre la superficie del hidróxido de aluminio con el tiempo. De manera sorprendente, con la condición de que el desespumante no contenga silicona y que no esté presente en una cantidad mayor del 3%, el mismo proporciona una mejora apreciable en el tiempo de fraguado en relación a la de una composición idéntica sin agente desespumante o con tipos a base de silicona.

El procedimiento de la invención se lleva a cabo fácilmente con instalaciones standard y el experto en la materia no tendrá dificultad alguna a la hora de trabajar así. Podrá apreciarse que con el fin de conseguir soluciones en las diversas etapas puede ser necesario cierto calentamiento, normalmente a temperaturas de alrededor de 50 a 60°C.

En el procedimiento de la invención, la solución transparente se puede obtener por cualquier método conveniente. Es posible añadir, al agua, el

-5-

sulfato de aluminio y el hidróxido de aluminio en secuencia y en cualquier orden. También es posible añadirlos juntos al agua, o bien disolverlos o dispersarlos individualmente en dos cantidades diferentes de agua y luego combinar estas cantidades.

Con preferencia, el sulfato de aluminio y el hidróxido de aluminio se añaden al agua de manera secuencial. Preferentemente, el sulfato de aluminio se disuelve primeramente en agua; el sulfato de aluminio se disolverá con calentamiento. A esta solución se añade entonces el hidróxido de aluminio. Se obtiene así una solución transparente.

Es posible, aunque menos preferible, añadir en primer lugar el hidróxido de aluminio al agua. El hidróxido de aluminio no se disuelve fácilmente en agua, sino que proporciona una suspensión fina. A esta suspensión se añade el sulfato de aluminio. Se obtiene así una solución transparente.

La naturaleza precisa del producto del proceso es desconocida. Ciertamente no se trata de una simple mezcla de los componentes originales (el hecho de que el producto sea una solución transparente o ligeramente turbia y no se evidencie una suspensión opaca típica del hidróxido de aluminio) y sin que ello suponga una limitación para la invención, se cree que la naturaleza es oligomérica o polimérica.

El acelerador así preparado proporciona excelentes resultados cuando se utiliza como un acelerador para hormigón proyectado. El hormigón proyectado tratado con el mismo endurece rápidamente y tiene una buena resistencia final. El acelerador tiene una larga vida en almacenamiento, es resistente a los cambios de temperatura y es completamente no alcalino, conduciendo así a mejores entornos de trabajo.

La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos 1-3

Preparación de aceleradores según la invención.

Las proporciones en peso usadas son como sigue:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Sulfato de aluminio al 17%	46%	48%	40%
Hidróxido de aluminio amorfo	18%	18%	18%
Agua	30%	28%	28%
Dietanolamina (solución al 90%)	6%	6%	4%

La dietanolamina se disuelve en el agua y el sulfato de aluminio se disuelve entonces en esta solución. Esto se consigue calentando la solución a 50-60°C y efectuando la adición con agitación, la cual se continúa hasta que se obtiene una solución transparente. A esta solución caliente, agitada, se añade gradualmente el hidróxido de aluminio y se continúa la agitación hasta que se obtiene una solución transparente.

Ejemplo 4

Se prepara un acelerador por el procedimiento y uso de los materiales de los Ejemplos 1-3, excepto que el contenido en agua se disminuye a 28,7% y se añade 1,3% de ácido cítrico monohidratado. Este se añade después de la adición del hidróxido de aluminio, enfriándose la solución a temperatura ambiente antes de la adición. El resultado es una solución transparente.

Ejemplo 5

Ensayos de los aceleradores en mortero

El mortero usado para el ensayo tiene la siguiente formulación:

Cemento Portland Normo 4	450 partes
Arena standard SIA 215-1	1.350 partes
Estabilizante ¹ a base de ácido fosfónico	0,3% en peso de cemento
Superplastificante ² a base de policarboxilato	0,6% en peso de cemento

Se añade agua suficiente para proporcionar una relación agua/cemento (p/c) de 0,47.

A las muestras de mortero se añade cada uno de los aceleradores de los Ejemplos 1, 2 y 4 en una proporción de 7% en peso de cemento y se miden los

tiempos de fraguado inicial y final mediante el procedimiento de ensayo Vicat de EN 196-3. Además, se ensayó también un acelerador libre de álcali comercialmente disponible MEYCO (marca registrada) SA 160. Los resultados son como sigue:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 4	Acelerador comercial
Inicial (min)	4	1	3,5	3
Final (min)	8	5,5	8,5	6

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de preparación de un acelerador para hormigón proyectado, caracterizado porque comprende esencialmente las etapas de:

- (i) disolver sulfato de aluminio e hidróxido de aluminio en agua que opcionalmente contiene al menos una amina disuelta en la misma, para obtener una solución transparente; y
- (ii) opcionalmente añadir al menos uno de por lo menos un ácido hidroxicarboxílico y de por lo menos un agente desespumante;

siendo tales las proporciones de los ingredientes presentes que el producto final contiene de 3 a 12% en peso de sulfato de aluminio (medido como Al_2O_3), hasta 30% en peso de hidróxido de aluminio amorfo, hasta 10% en peso de amina, hasta 3% en peso de agente desespumante y hasta 0,06 moles/kg de ácido hidroxicarboxílico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución transparente se prepara mediante las etapas de:

- (i) disolver sulfato de aluminio en agua, conteniendo opcionalmente al menos una amina disuelta en la misma; y
- (ii) disolver hidróxido de aluminio amorfo en la solución de (i) hasta que se obtiene una solución transparente.

3.- Un acelerador para utilizarse con hormigón proyectado, caracterizado porque se prepara mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

87
22 51

-9-

RESUMEN

Se prepara un acelerador libre de álcali para hormigón proyectado disolviendo sulfato de aluminio en agua e hidróxido de aluminio amorfo en agua que opcionalmente contiene una amina, y añadiendo opcionalmente al menos un ácido hidroxicarboxílico y al menos un agente desespumante.