

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 329**

51 Int. Cl.:

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 24/24 (2006.01)

C04B 20/02 (2006.01)

C04B 24/16 (2006.01)

C04B 103/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2001** **E 01420210 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013** **EP 1201624**

54 Título: **Proceso para aumentar la resistencia mecánica de matrices de cemento, en particular en las fases tempranas, matrices de cemento obtenidas de esta manera y sus usos**

30 Prioridad:

25.10.2000 FR 0013661

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

25.07.2013

73 Titular/es:

**COATEX S.A.S. (100.0%)
35, RUE AMPERE
69730 GENAY, FR**

72 Inventor/es:

**GONNON, PASCAL;
KENSICHER, YVES y
JACQUEMET, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 415 329 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

Proceso para aumentar la resistencia mecánica de matrices de cemento, en particular en las fases tempranas, matrices de cemento obtenidas de esta manera y sus usos

La presente invención se refiere al sector técnico de las suspensiones de cargas minerales, en concreto carbonatos de calcio, y más precisamente cargas molidas y en concreto carbonatos de calcio molidos y aditivos para producir tales suspensiones, en concreto agentes adyuvantes de molienda y más precisamente agentes adyuvantes de molienda que confieren a estas suspensiones de cargas la capacidad de mejorar muy apreciablemente las propiedades mecánicas y más particularmente las propiedades de "resistencia en fases tempranas" de las matrices de cemento o aglutinantes hidráulicos, o más particularmente hormigones hidráulicos preparados con estas suspensiones.

La presente invención se refiere al sector técnico de los morteros, hormigones y otras composiciones basadas en cemento y/o sulfato de calcio semi-hidrato, es decir, en términos generales, compuestos hidráulicos o aglutinantes.

Se sabe que las matrices de cemento tales como hormigones, morteros, lechadas, etc., más particularmente hormigones hidráulicos, cubren dos tipos principales de uso, hormigones listos para su uso y productos prefabricados.

Se sabe que un hormigón está compuesto básicamente de un cemento y un agregado así como agua y mezclas o aditivos.

De acuerdo con la granulometría, los agregados se clasifican en varias categorías conocidas por el experto en la materia y definidas por la norma francesa XP P 18-540.

En esta norma, las familias de agregados comprenden:

- cargas 0/D donde $D < 2$ mm con al menos un 70% que pasa a través de un tamiz de 0,063 mm,
 - arenas finas 0/D donde $D \leq 1$ mm con menos de un 70% que pasa a través de un tamiz de 0,063 mm,
 - arenas 0/D donde $1 < D \leq 6,3$ mm,
 - gravas donde $D > 6,3$ mm,
 - gravas finas d/D donde $d > 1$ mm y $D \leq 125$ mm,
 - balastos d/D donde $d > 25$ mm y $D \leq 50$ mm,
- siendo d y D como se define en esta norma.

En la presente solicitud, las cargas incluyen ultra-finos que se definen con un diámetro medio menor de o igual a 20 micrómetros medido mediante un granulómetro de tipo Cilas™ 850 o Sedigraph™ 5100 de acuerdo con la granulometría del filtro a medir.

Los ejemplos de cargas son, por ejemplo, escorias de vitrificadas de colada de un alto horno, cenizas volantes y otras adiciones de sílice de elevada finura o adiciones calcáreas tales como carbonato de calcio.

La incorporación, en matrices de cemento o aglutinantes hidráulicos, de sílice pirógena o adiciones silíceas o adiciones calcáreas tales como carbonato de calcio ya es conocida.

En particular, se sabe que el carbonato de calcio puede usarse en forma seca ya sea en forma de una dispersión en agua o en un medio acuoso y sin incluir ningún dispersante.

En particular, se conoce la patente WO 99/47468, que describe el uso de carbonato de calcio en forma de una dispersión acuosa para preparar hormigones. Este documento representa un ejemplo de la tecnología (como se presenta también más adelante) que pretende un compromiso más o menos aceptable entre la facilidad de manipulación y la resistencia al envejecimiento prematuro. Sin embargo, este documento limita por sí mismo la incorporación de un dispersante como un fluidificante para mejorar la fluidez, que tiene funciones parecidas a las conocidas de los aditivos en la técnica anterior.

La patente EP 0 271 435, la patente EP 0 725 043 y la patente US 5.614.017 son conocidas también, y se refieren al uso de plastificantes en cementos con vistas, respectivamente, a mejorar la resistencia a la compresión o la contracción reductora o aumentar el tiempo de trabajabilidad medido con el cono Abrams, denominado también "asentamiento".

En la patente EP 0 271 435, el aditivo actúa como reductor de agua, que está perfectamente de acuerdo con la búsqueda de una proporción agua/cemento (W/C) que sea tan baja como sea posible para mejorar la resistencia mecánica.

En la patente EP 0 725 043, el plastificante se usa a una concentración muy baja y el problema técnico propuesto es completamente diferente de el de la invención, como con la patente US 5.614.017.

En los tres casos, el agregado es del tipo carga 0/D como se ha definido anteriormente ($D < 2$ mm con al menos un 70% que pasa a través de un tamiz de 0,063 mm), el carbonato de calcio se usa como un polvo seco en lugar de en dispersión, y la adición de la mezcla se efectúa en el momento de la preparación del hormigón, es decir, posteriormente en lugar de antes de la preparación del hormigón como se hace de acuerdo con la invención.

Se sabe también que pueden usarse mezclas para desflocular la pasta de cemento y/o reducir la cantidad de agua en el cemento.

Se sabe en este sentido que, si la proporción de agua aumenta en una matriz de cemento o aglutinante hidráulico, se reduce la resistencia mecánica. Por lo tanto, el experto en la materia siempre intenta, en sus formulaciones, reducir la proporción agua/cemento W/C.

Sin embargo, el experto en la materia sabe también que, si la proporción de agua aumenta en una matriz de cemento o aglutinante hidráulico, aumenta la trabajabilidad del mismo (es decir, su capacidad de ser manipulado, bombeado, etc.).

Por lo tanto, el experto en la materia muy a menudo se ve forzado a buscar un compromiso entre las propiedades mecánicas y la trabajabilidad.

Entre las propiedades mecánicas de las matrices de cemento o aglutinantes hidráulicos, una de las más importantes para el experto en la materia se refiere a la "resistencia en fases tempranas".

Esta propiedad se define como el cambio en la curva de la resistencia a la compresión, de acuerdo con la antigüedad de la preparación de la matriz de cemento o aglutinante hidráulico, en la región desde 0 horas hasta 7 días después de la preparación de la matriz de cemento o aglutinante hidráulico, con una medición en concreto normalizada a los 2 días y los 7 días.

Como se ha visto anteriormente, hay una necesidad importante y reconocida de un medio pretendido para aumentar significativamente esta propiedad de resistencia en fases tempranas, sin afectar negativamente a otras propiedades ventajosas tales como, por ejemplo, la trabajabilidad.

La invención consiste en el uso de la carga mineral a incorporar en la matriz de cemento o aglutinante hidráulico en forma de una suspensión acuosa de carga mineral molida, en concreto carbonato de calcio molido, que contiene al menos un agente adyuvante de molienda de acuerdo con la invención, cuya acción, en combinación con otros ingredientes, de una manera que no aclara el solicitante, aumenta la resistencia mecánica y en particular la resistencia en fases tempranas en proporciones considerables.

De acuerdo con la invención, la suspensión acuosa de la carga mineral molida se prepara mediante la adición del agente o agentes adyuvantes de molienda mientras dicha carga se muele. En otras palabras, el agente o agentes adyuvantes de molienda no se incorporan directamente en la matriz de cemento o aglutinante hidráulico.

Por lo tanto, la invención se refiere a un proceso para conferir a las matrices de cemento o aglutinantes hidráulicos, tales como hormigones, morteros, lechadas o composiciones basadas en sulfato de calcio hemihidrato, una resistencia mecánica mejorada y en concreto una resistencia mecánica mejorada en fases tempranas.

Se pretende incorporar este proceso en la preparación de una matriz de cemento o aglutinante hidráulico elegido entre un hormigón, un mortero, un hormigón hidráulico, una lechada o también una composición basada en cemento y/o sulfato de calcio hemihidrato con el fin de conferir resistencia mecánica mejorada al mismo, una carga mineral que es carbonato de calcio natural, en forma de una suspensión acuosa de esta carga mineral, caracterizado porque dicha carga mineral está en suspensión acuosa en el estado molido y porque dicha suspensión acuosa de carga mineral molida contiene al menos un agente adyuvante de molienda que consistente en un polímero de monómeros etilénicamente insaturados elegidos entre:

a) al menos un monómero aniónico,

b) posiblemente al menos un monómero no iónico,

c) posiblemente al menos un éster, éter o uretano de monómero etilénico alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi-, arilalquiloxi polialquilenglicol, en ocasiones denominado como monómero especial,

d) posiblemente uno o más monómeros etilénicos que tienen al menos dos dobles enlaces polimerizables y se denominan agentes de reticulación,

e) posiblemente, al menos un monómero catiónico.

Se describe una familia de copolímeros en la solicitud de patente francesa del solicitante no publicada, N° 9905665, donde estos copolímeros tienen una función de mejora muy apreciable de la trabajabilidad de los aglutinantes hidráulicos.

5 Esto es contrario al conocimiento del experto en la materia que busca el uso de un agente de trabajabilidad tal como un agente de adyuvante de molienda en la preparación de una suspensión de carga mineral usada en la fabricación de matrices de cemento o aglutinantes hidráulicos.

10 Análogamente, era una prioridad contraria a toda la técnica anterior buscar la preparación de una matriz de cemento mediante suspensiones acuosas que contienen al menos un agente adyuvante de molienda.

El monómero o monómeros etilénicamente insaturados se eligen entre al menos uno de los monómeros aniónicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico y/o metacrílico, ácido itacónico, crotonico o fumárico, anhídrido maleico o ácido isocrotonico, aconítico, mesacónico, sinápico, undecilénico o angélico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propano sulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-1-propano sulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibenceno sulfónico, ácido metaliloxibenceno sulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo) propano sulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido etileno sulfónico, ácido propeno sulfónico, ácido 2-metil propeno sulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido vinil sulfónico, metalilsulfonato sódico, acrilato o metacrilato de sulfoetilo o sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida, acrilato o metacrilato, fosfato o fosfonato o sulfato o sulfonato o vinil fosfato de alquilenglicol o se elige de entre al menos un monómero no iónico tal como acrilamida o metacrilamida o derivados de las mismas, ésteres de alquilo de ácidos acrílicos o metacrílicos C₁ a C₄₀, acetato de vinilo, vinilpirrolidona, estireno o alfa-metil-estireno.

25 El monómero o monómeros etilénicamente insaturados se eligen también entre al menos un monómero de uretano etilénico de alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi-, arilalquiloxi-polialquilenglicol, en ocasiones denominado monómero de uretano especial, o un monómero de éster etilénico de alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi-, arilalquiloxi-polialquilenglicol tal como un acrilato, metacrilato o hemimaleato de alcoxi-polialquilenglicol, o un alquilo-, ariloxi-, alquilariloxi- o arilalquiloxi acrilato, metacrilato o hemimaleato oxialquilado, oxiarilado, oxiarilalquilado o oxialquilarilado (siendo el número de óxido del alquilo, arileno, alquilarileno o arilalquilo entre 1 y 120), o un monómero de éter etilénico de alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi- o arilalquiloxi-polialquilenglicol y uno o más monómeros etilénicos que tienen al menos dos dobles enlaces polimerizables, denominados agentes de reticulación, elegidos de forma no limitante del grupo que consiste en dimetacrilato de etilenglicol, divinilacetileno, divinilbenceno, triacrilato de trimetilopropano, acrilato de alilo, metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, los trialilcianuratos, alil éteres obtenidos a partir de polioles tales como pentaeritritol, sorbitol, sacarosa u otros.

Preferentemente, los polímeros usados de acuerdo con la invención son los copolímeros obtenidos por la copolimerización por radicales de al menos un monómero aniónico con al menos un monómero de éster, éter o uretano etilénico de alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi- o arilalquiloxi-polialquilenglicol, y más particularmente alcoxi-PEG (polietilenglicol) uretano, y al menos un monómero no iónico en la posible presencia de acrilato, metacrilato o hemimaleato de alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi- o arilalquiloxi-polialquilenglicol y más particularmente acrilato, metacrilato o hemimaleato de alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi- o arilalquiloxi-PEG, estando definido dicho PEG (polietilenglicol) por un peso molecular mayor de 300 y en la posible presencia de monómeros etilénicos que tienen al menos dos dobles enlaces polimerizables, denominados también agentes de reticulación, elegidos del grupo que consiste en dimetacrilato de etilenglicol, divinilacetileno, divinilbenceno, trimetilopropanotriacrilato, acrilato de alilo, metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, los trialilcianuratos, ésteres de alilo obtenidos a partir de polioles tales como pentaeritritol, sorbitol, sacarosa u otros.

50 En algunos casos, los polímeros usados de acuerdo con la presente invención pueden ser copolímeros de monómeros catiónicos etilénicamente insaturados tales como cloruro o sulfato de metacrilamido propil trimetil amonio, cloruro o sulfato de trimetil amonio etil metacrilato, así como los acrilatos o acrilamidas correspondientes cuaternizados o no y/o el cloruro de dimetildialilamonio.

55 El polímero usado como un nuevo agente para mejorar la resistencia en las fases tempranas para matrices de cemento o aglutinantes hidráulicos de acuerdo con la invención se prepara por procesos conocidos de polimerización por radicales en solución, en emulsión, en suspensión o por precipitación del monómero o monómeros mencionados anteriormente, en presencia de un sistema catalítico y agentes de transferencia conocidos, usados en cantidades apropiadas, ajustándose el peso molecular de dicho polímero por medios conocidos tales como por ejemplo la temperatura, la cantidad de catalizador, la presencia o no de agentes de transferencia o cualquier otro medio o combinación de medios conocidos por los expertos en la materia.

60 El sistema de polimerización catalítica, cuya cantidad puede variar del 0,1% al 20% en peso con respecto al peso total de los monómeros, se elige deseablemente entre aquellos que son solubles en agua tales como, por ejemplo, persulfatos de sodio, potasio o amonio y los azos o peróxidos o hidroperóxidos tales como, en concreto, peróxido de hidrógeno, y posiblemente usados con un compuesto reductor conocido tal como, en concreto, metabisulfito sódico, hipofosfito sódico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso o sales metálicas.

El agente de transferencia de cadena se elige deseablemente entre alquil-mercaptanos, tales como, por ejemplo, octanotiol, decanotiol, n-dodecanotiol o t-dodecanotiol o entre ácido mercapto-propiónico, ácido mercapto-succínico, ácido tioglicólico o mercaptoetanol o alcoholes secundarios, ciertos haluros de alquilo o las sales de ácidos fosforosos con un número de oxidación menor de 5, así como otros diversos aditivos conocidos por el experto en la materia, como un limitador de cadena.

A lo largo de la presente solicitud, las abreviaturas usadas tienen los siguientes significados:

EGMAPO ₄	=	fosfato de metacrilato de etilenglicol
EGMA	=	metacrilato de etilenglicol
PEG 350	=	polietilenglicol con un peso molecular de 350
PEG 750	=	polietilenglicol con un peso molecular de 750
		por analogía cualquier número después de la letras PEG indica el peso molecular de dicho PEG.
EA	=	acrilato de etilo
Acril	=	acrilamida
MAA	=	ácido metacrílico
AA	=	ácido acrílico
TEA	=	trietanolamina
TDI	=	diisocianato de tolueno
IPDI	=	diisocianato de isoforona

De acuerdo con la presente invención, se polimerizan los siguientes monómeros:

a) al menos un monómero aniónico,

b) posiblemente, al menos un monómero no iónico,

c) posiblemente, al menos un monómero de éster, éter o uretano etilénico de alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi- o arilalquiloxi-polialquilenglicol, en ocasiones denominado monómero especial,

d) posiblemente uno o los monómeros etilénicos que tienen al menos dos dobles enlaces polimerizables y denominados agentes de reticulación,

e) posiblemente al menos un monómero catiónico.

El monómero o monómeros aniónicos preferidos se eligen entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propano sulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-1-propano sulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibenceno sulfónico, ácido metaliloxibenceno sulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo) propano sulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido etileno sulfónico, ácido propeno sulfónico, ácido 2-metil propeno sulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido vinil sulfónico, metalilsulfonato sódico, acrilato o metacrilato de sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida, acrilato o metacrilato, fosfato o fosfonato, sulfato o sulfonato de alquilenglicol, ácido itacónico, anhídrido maleico, ácido metalilsulfonato estireno sulfónico sódico y, más particularmente, elegido entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-metil-1-propano sulfónico, ácido etileno sulfónico, ácido propeno sulfónico, ácido 2-metil propeno sulfónico, metacrilato fosfato de etilenglicol o acrilato fosfato de etilenglicol.

El monómero o monómeros no iónicos preferidos se eligen entre acrilamida o metacrilamida o derivados de las mismas, los ésteres de alquilo de ácidos acrílicos o metacrílicos C₁ a C₄₀, acetato de vinilo, vinilpirrolidona, estireno o alfa-metil-estireno y más particularmente entre acrilamida o acrilato de etilo.

Los monómeros de éster de alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi-, arilalquiloxi-polialquilenglicol se eligen particularmente entre acrilatos, metacrilatos o hemimaleatos de alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi-, arilalquiloxi-polialquilenglicol o un alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi-, arilalquiloxi-acrilato o metacrilato oxialquilado, oxiarilado u oxiarilalquilado u oxialquilarilado (siendo el número óxido de alquilen, arileno, alquilarileno, arilalquilen entre 1 y 120).

Los monómeros de uretano de alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi-, arilalquiloxi-polialquilenglicol se eligen particularmente entre alcoxi-polialquilenglicoles, productos de reacción de alcoxi-polialquilenglicol con un isocianato insaturado polimerizable y, más particularmente, a partir de los productos de reacción de metoxi-PEG con un isocianato acrílico, metacrílico, de vinilo o de alilo, definiéndose dicho PEG por un peso molecular mayor de 300.

El monómero o monómeros catiónicos etilénicamente insaturados se eligen en particular entre cloruro o sulfato de metacrilamido propil trimetil amonio, cloruro o sulfato de trimetil amonio etil metacrilato, así como los acrilatos o acrilamidas correspondientes cuaternizados o no y/o el cloruro de dimetildialilamonio.

El polímero usado de acuerdo con la invención, posteriormente a la etapa de polimerización, puede fraccionarse por medios de fraccionamiento bien conocidos por el experto en la materia.

Este polímero usado de acuerdo con la invención se usa en una forma que es completamente ácida o que está parcialmente neutralizada o completamente neutralizada con uno o más agentes de neutralización que tienen una función monovalente y posiblemente una función polivalente.

5 Los agentes de neutralización que tienen una función monovalente se eligen del grupo que consiste en compuestos que contienen cationes alcalinos, en particular sodio y potasio o litio o amonio o las aminas alifáticas y/o cíclicas primarias o secundarias tales como, por ejemplo, etanolaminas, mono- o dietilamina o ciclohexilamina.

10 Los agentes de neutralización que tienen una función polivalente se eligen del grupo que consiste en compuestos que contienen cationes alcalinotérreos divalentes, en particular magnesio y calcio o cinc, y cationes trivalentes, incluyendo en particular aluminio o ciertos compuestos que contienen cationes con una valencia mayor.

15 Solo para información, los ejemplos de cargas minerales son carbonato de calcio natural (creta, calcita, mármol u otro carbonato de calcio natural), carbonato de calcio precipitado, carbonato de bario, rocas calizas, dolomita, talco, sílice molida, sílices en general, sílice pirógena, dióxido de titanio pirógeno, diatomitas, óxidos de hierro, óxidos de manganeso, dióxido de titanio, cal, caolín, metacaolines, arcillas, mica, yesos, cenizas volantes, escorias, sulfato de calcio, zeolitas, basalto, sulfato de bario, trihidróxido de aluminio o mezclas de los mismos.

20 En el campo de la presente invención, la carga mineral es carbonato de calcio natural.

De acuerdo con la invención, la suspensión de carga mineral molida se prepara mediante una operación de molienda de la carga mineral a refinar, que consiste en formar una suspensión acuosa de la materia mineral a refinar que contiene la materia mineral y el agente o agentes adyuvantes de molienda, y después moler la carga mineral con un medio de molienda que consiste en partículas muy finas en el medio acuoso que contiene el agente o agentes adyuvantes de molienda.

De acuerdo con una variante de la invención, es posible preparar la suspensión de la mezcla de cargas mediante una operación de co-molienda de las cargas, que consiste en formar una suspensión acuosa de las cargas minerales a refinar y después la co-molienda.

Otro método para preparar una suspensión de una mezcla de cargas de acuerdo con la invención consiste en la molienda de cada una de las cargas por separado, de acuerdo con el protocolo descrito anteriormente, y después de mezclar las suspensiones de carga molida.

35 Dicho agente adyuvante de la molienda se elige preferentemente entre los polímeros de acuerdo con la invención, obtenido por polimerización por radicales y posiblemente al menos un monómero de éster, éter o uretano etilénico de alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi-, arilalquilo-xi-polialquilenglicol y, más particularmente, uretano de alcoxi polietilenglicol con al menos un monómero aniónico y posiblemente al menos un monómero no iónico en la posible presencia de monómeros etilénicos que tienen al menos dos dobles enlaces polimerizables, denominados también agentes de reticulación.

40 Debe observarse que la concentración de materia seca de dicha suspensión puede variar del 10% en peso al 85% en peso.

45 Se hace uso de acuerdo con la invención de una carga mineral molida en la fase ultrafina, en concreto un carbonato de calcio molido en la fase ultrafina, es decir, que tiene un diámetro medio menor de o igual a 20 micrómetros medido mediante un granulómetro de tipo Cilas™ 850 o Sedigraph™ 5100 de acuerdo con la granulometría de la carga a medir.

50 La presente memoria descriptiva describe también el uso, con el fin de preparar una matriz de cemento o aglutinante hidráulico, de una suspensión de carga o una mezcla de cargas caracterizada porque la carga o cargas minerales están en suspensión en el estado molido y porque dicha suspensión contiene al menos un agente adyuvante de molienda como se ha definido anteriormente.

55 La presente memoria descriptiva describe matrices de cemento o cargas hidráulicas tales como hormigones, morteros, lechadas o composiciones basadas en cemento y/o en sulfato de calcio hemihidrato y más particularmente hormigones hidráulicos, que contienen la suspensión acuosa de la carga o cargas minerales molidas mediante al menos un agente adyuvante de molienda que mejora la resistencia en fases tempranas de acuerdo con la invención.

60 La presente memoria descriptiva describe además el uso de matrices de cemento o aglutinantes hidráulicos que contienen el nuevo agente de mejora de la resistencia en fases tempranas de acuerdo con la invención en construcción, edificación, obra pública, ingeniería civil, trabajos costa afuera o cementos de petróleo y servicios para-petróli-feros.

65 La presente memoria descriptiva describe también y cubre toda las realizaciones y todas las solicitudes que serán directamente accesibles para el experto en la materia a partir de la lectura de la presente solicitud, de su propio conocimiento y posiblemente simplemente por ensayos rutinarios.

Otras características y ventajas de la invención se entenderán más claramente a partir de una lectura de la siguiente descripción y los ejemplos a continuación.

5 Ejemplo 1:

Este ejemplo se refiere a la demostración de la mejora de las propiedades mecánicas de un mortero que se consigue mediante el uso de una suspensión de un carbonato de calcio natural molido.

10 Para este fin, para cada uno de los ensayos del ejemplo, se vertió, en una mezcladora de mortero (EN 196-1) en la posición operativa, los diferentes constituyentes del mortero convencional con un contenido de cemento de 450 kg/m³, cuya composición era la siguiente:

- 15 - 450 g de cemento CEM I 42.5R CP2 de Gaurain de acuerdo con NF P 15-301;
- la cantidad de suspensión de carbonato de calcio molida a ensayar;
- la cantidad necesaria de agua;
- una cantidad variable en gramos de arena Leucate convencional (EN 196-1). Esta cantidad de arena se añade de acuerdo con EN 196-1 durante 30 segundos y después de 30 segundos de agitación lenta de la mezcla de los constituyentes añadidos previamente.

20 Las cantidades de constituyentes se ajustaron para cada uno de los morteros de los diferentes ensayos para trabajar a una compacidad constante.

25 El experimento se realizó sobre morteros cuya reología, medida con un medidor de la trabajabilidad del mortero definida por NF P 15-412, estaba entre 1 y 3 segundos.

Después de 90 segundos de mezcla, esta última se detuvo para poder raspar las paredes de la mezcladora.

30 Una vez que el raspado del mortero adherido a las paredes hubo terminado, la mezcla se reanudó durante 1 minuto a una velocidad rápida.

La conformidad con este tiempo nos permite obtener un ciclo de mezcla que dura 4 minutos y que está de acuerdo con EN 196-1.

35 Al final de la mezcla, las piezas de ensayo se formaron y se colocaron en una cámara climática húmeda (EN 196-1) durante entre 20 y 24 horas y después se retiraron de los moldes, se pesaron y se pusieron en un recipiente de almacenamiento. Este método operativo está de acuerdo con EN 196-1.

40 En la fase requerida, estas piezas de ensayo se sacaron de su cámara de almacenamiento y después se ensayaron a torsión y compresión de acuerdo con EN 196-1.

Ensayo N° 1

Este ensayo era un mortero de referencia con un contenido de 450 kg/m³ sin carbonato de calcio con una proporción agua/cemento W/C de 0,55.

45 Ensayo N° 2
Este ensayo era un mortero de la técnica anterior con un contenido de 450 kg/m³ usando un 10%, con respecto al peso seco de cemento, de una calcita en forma de polvo comercializado con el nombre Betocarb™ 2 con una proporción W/C de 0,54.

50 Ensayo N° 3
Este ensayo era un mortero de la técnica anterior con un contenido de 450 kg/m³ usando un 30%, con respecto al peso seco de cemento, de una calcita en forma de un polvo comercializado con el nombre Betocarb™ 2 con una proporción W/C de 0,52.

55 Ensayo N° 4
Este ensayo ilustra la invención y se refiere a un mortero de acuerdo con la invención, con un contenido de 450 kg/m³ y con una proporción W/C de 0,55 y que usa un 10% en peso seco con respecto al peso seco de cemento de una suspensión acuosa de carbonato de calcio con un contenido del 75% de materia seca obtenido por molienda de una calcita a un diámetro medio de 2 micrómetros medido con Sedigraph™ 5100, mediante un 0,75%, en peso seco con respecto al peso seco del carbonato de calcio de un copolímero compuesto por:

- 15,0% en peso de ácido metacrílico;
- 65,0% en peso de metoximetacrilato-PEG 750;
- 65 - 20,0 % en peso de metoximetacriluretano-PEG 750.

Para este fin, antes de la molienda de la calcita, la suspensión acosa de carbonato de calcio se preparó a partir de calcita con un diámetro medio de aproximadamente 50 micrómetros a una concentración de materia seca del 75%.

- 5 Para hacer esto, se introdujo un 0,75% en peso seco del agente adyuvante de molienda mencionado anteriormente, con respecto al peso seco del carbonato de calcio, en la suspensión acuosa de carbonato de calcio formada.

La suspensión circuló en un molino de tipo Dyno-Mill™ con un cilindro fijo y un impulsor rotatorio, cuyo medio de molienda consistía en bolas de corindón con un diámetro dentro del intervalo de 0,6 mm a 1,0 mm.

- 10 El volumen total ocupado por el medio de molienda era de 1150 centímetros cúbicos mientras que su peso era de 2900 g.

- 15 La cámara de molienda tenía un volumen de 1.400 centímetros cúbicos, la velocidad circunferencial de la trituradora era 10 metros por segundo y la suspensión de carbonato de calcio se recicló a una velocidad de 18 litros por hora. La salida de la trituradora Dyno-Mill™ estaba provista de un separador con una malla de 200 micrómetros para separar la suspensión resultante de la molienda y el medio de molienda.

La temperatura durante el ensayo de molienda se mantuvo a aproximadamente 60°C.

- 20 La suspensión de carbonato de calcio obtenida entonces tenía la granulometría requerida medida mediante un granulómetro Sedigraph™ 5100 de Micromeritics.

Ensayo N° 5

- 25 Este ensayo ilustra la invención y se refiere a un mortero de acuerdo con la invención, con un contenido de 450 kg/m³ y con una proporción W/C de 0,49 y usando un 30% en peso, con respecto al peso en seco de cemento, de la misma suspensión acuosa de carbonato de calcio que la del Ensayo N° 4.

El método operativo y el equipo usado para la molienda del carbonato de calcio eran idénticos a los del Ensayo N° 4.

- 30 Los resultados de medición de la resistencia a la compresión a los 2 días, 7 días y 28 días para los diferentes ensayos se expone en la Tabla I a continuación.

TABLA I

Nº DE ENSAYO	REFERENCIA	TÉCNICA ANTERIOR	TÉCNICA ANTERIOR	INVENCIÓN	INVENCIÓN
	1	2	3	4	5
Peso de cemento en g	450	450	450	450	450
Peso de arena en g	1580	1534	1475	1516	1516
Peso de carbonato de calcio en g	0	45	135	45	135
Adición eficaz de agua en g	248	242	234	248	220
Proporción agua/cemento eficaz	0,55	0,54	0,52	0,55	0,49
Trabajabilidad en segundos	2,59	2,38	2,43	2,87	2,95
Resistencia a la compresión en kN a los 2 días	39,7	41,5	51,8	57,1	82,1
Resistencia a la compresión en kN a los 7 días	64,5	67,5	77,2	80,6	99,9
Resistencia a la compresión en kN a los 28 días	81,8	-	-	96,2	115,2
Ganancia de resistencia en % a los 2 días	0	4,6	30,6	44	107
Ganancia de resistencia en % a los 7 días	0	4,7	19,7	25	55
Ganancia de resistencia en % a los 28 días	0	-	-	13	35

Una lectura de los resultados de la Tabla I anterior demuestra que las propiedades mecánicas de la resistencia a la compresión de un mortero (resistencia a los 2 días, 7 días y 28 días) mejora significativamente mediante el uso, de acuerdo con la invención, de una suspensión de carbonato de calcio molido, es decir, una suspensión de carbonato de calcio ultrafino y más particularmente las propiedades de resistencia en fases tempranas (resistencia a los 2 días y los 7 días).

Ejemplo 2:

Este ejemplo se refiere al uso de una suspensión de carbonato de calcio molido con una granulometría ultrafina diferente.

Para este fin, se preparó un mortero convencional, con un contenido de 450 kg/m^3 , usando una suspensión de carbonato de calcio molido con un diámetro medio de 1,55 micrómetros medido con el Sedigraph™ 5100 usando un 0,7% del agente adyuvante de molienda del Ensayo N° 4 y con el mismo equipo y el mismo método operativo que el Ensayo N° 4.

La suspensión se incorporó como sustitución de los volúmenes de agua y arena, de manera que se trabajaba a una compacidad constante.

El experimento se realizó en morteros cuya reología, medida en un medidor de trabajabilidad, era entre 1 y 3 segundos, de acuerdo con el mismo método operativo que el del ejemplo previo.

Ensayo N° 6

Este ensayo era un mortero de referencia, con un contenido de 450 kg/m^3 sin carbonato de calcio con una proporción agua/cemento W/C de 0,54.

Ensayo N° 7

Este ensayo ilustra la invención y se refiere a un mortero de acuerdo con la invención, con un contenido de 450 kg/m^3 , con una proporción W/C de 0,49 y usando un 10% en peso, con respecto al peso seco de cemento de la suspensión acuosa de carbonato de calcio descrito anteriormente, con un diámetro medio de 1,55 micrómetros.

El método operativo y el equipo usado para la molienda del carbonato de calcio fueron idénticos a los del Ensayo N° 4.

Ensayo N° 8

Este ensayo ilustra la invención y se refiere a un mortero de acuerdo con la invención, con un contenido de 450 kg/m^3 y con una proporción W/C de 0,44 y usando un 30% en peso, con respecto al peso seco de cemento, de la suspensión acuosa de carbonato de calcio descrita anteriormente, con un diámetro medio de 1,55 micrómetros.

El método operativo y el equipo usado para la molienda del carbonato de calcio fueron idénticos a los del Ensayo N° 4.

En la Tabla II a continuación se exponen los resultados de medición de la resistencia a la compresión a los 2 días, 7 días y 28 días para los diferentes ensayos.

TABLA II

Nº DE ENSAYO	REFERENCIA	INVENCIÓN	INVENCIÓN
	6	7	8
Peso de cemento en g	450	450	450
Peso de arena en g	1580	1526	1510
Peso de carbonato de calcio en g	0	45	135
Adición eficaz de agua en g	242	221	199
Proporción agua/cemento eficaz	0,54	0,49	0,44
Trabajabilidad en segundos	2,79	2,11	2,74
Resistencia a la compresión en kN a los 2 días	35,4	52,9	73,5
Resistencia a la compresión en kN a los 7 días	60,1	77,4	91,5
Resistencia a la compresión en kN a los 28 días	76,7	89,9	104
Ganancia de resistencia en % a los 2 días	0	49	107
Ganancia de resistencia en % a los 7 días	0	29	52
Ganancia de resistencia en % a los 28 días	0	17	35

Una lectura de los resultados en la Tabla II anterior revela que las propiedades mecánicas de resistencia a la compresión de un mortero (resistencia a los 2 días, 7 días y 28 días) mejora significativamente mediante el uso, de acuerdo con la invención, de una suspensión de carbonato de calcio molido con una granulometría ultrafina diferente del ejemplo previo y, más particularmente, las propiedades de resistencia en fases tempranas (resistencia a los 2 días y 7 días).

Ejemplo 3:

Este ejemplo se refiere a la demostración de la mejora de las propiedades mecánicas de un mortero conseguidas mediante el uso de una suspensión de diferentes cargas molidas.

Para este fin, para cada uno de los ensayos del ejemplo se vertieron, en una mezcladora de mortero (EN 196-1) en la posición operativa, los diferentes constituyentes del mortero convencional con un contenido de cemento de 450 kg/cm³, cuya composición era la siguiente:

- 450 g de cemento CEM I 42.5R CP2 de Gaurain de acuerdo con NF P 15-301;

- la cantidad de suspensión de carga molida a ensayar (excepto para la referencia, donde no se añade suspensión);

- la cantidad necesaria de agua;

- una cantidad variable en gramos de arena Leucate convencional (EN 196-1). Esta cantidad de arena se añade de acuerdo con EN 196-1 durante 30 segundos y después de 30 segundos de agitación lenta de la mezcla de los constituyentes añadidos previamente.

Las cantidades de constituyentes se ajustaron para cada uno de los morteros de los diferentes ensayos para trabajar a una compacidad constante.

El experimento se realizó en morteros cuya reología, medida con un medidor de la trabajabilidad del mortero definida por NF P 15-412, era entre 1 y 3 segundos.

Después de 90 segundos de mezcla, esta última se detuvo para poder raspar las paredes de la mezcladora.

Una vez que el raspado del mortero adherido a las paredes hubo finalizado, la mezcla se reanudó durante 1 minuto a velocidad rápida.

La conformidad con este tiempo nos permitió obtener un ciclo de mezcla que dura 4 minutos y que está de acuerdo con EN 196-1.

Al final de la mezcla, las piezas de ensayo se formaron y pusieron en una cámara climática húmeda (EN 196-1) durante entre 20 y 24 horas y después se retiraron de los moldes, se pesaron y se pusieron en un recipiente de almacenamiento. Este método operativo está de acuerdo con EN 196-1.

En la etapa requerida, estas piezas de ensayo se extrajeron de su cámara de almacenamiento y se ensayaron después bajo torsión y compresión de acuerdo con EN 196-1.

Ensayo Nº 9

Este ensayo era un mortero de referencia con un contenido de 450 kg/m³ sin ninguna carga, con una proporción de agua/cemento W/C de 0,55.

Ensayo Nº 10

Este ensayo ilustra la invención y se refiere a un mortero de acuerdo con la invención con un contenido de 450 kg/m³ y con una proporción W/C de 0,59 y usando un 10% en peso seco, con respecto al peso seco de cemento de una suspensión acuosa de sílice pirógena con un contenido de materia seca del 58,2% obtenido por molienda de una sílice pirógena de un diámetro medio igual a 3,03 micrómetros medido con un Sedigraph™ 5100, mediante 0,75%, en peso seco con respecto al peso seco de la sílice pirógena de un copolímero compuesto por:

- 5,0% en peso de cloruro de metacrilamido propil trimetil amonio,

- 95,0% en peso de cloruro de trimetil amonio etil metacrilato.

El dispositivo usado para la molienda de la sílice pirógena es un molino planetario MMS (Machine Macina Smalto).

La suspensión de sílice pirógena obtenida entonces tenía la granulometría requerida medida mediante el granulómetro Sedigraph™ 5100 de Micromeritics.

Ensayo N° 11

Este ensayo ilustra la invención y se refiere a un mortero de acuerdo con la invención, con un contenido de 450 kg/m³ y con una proporción W/C de 0,60 y usando el 30% en peso seco, con respecto al peso seco del cemento de una suspensión acuosa mixta de carbonato de calcio-talco (75%-25% en peso) con un 60% de contenido de materia seca obtenido por la co-molienda de la mezcla a un diámetro medio igual a 0,74 micrómetros, medido con el Sedigraph™ 5100, mediante un 2,5%, en peso seco con respecto al peso seco de la mezcla de carbonato de calcio-talco, de un copolímero neutralizado con sosa totalmente compuesto de:

- 95,0% en peso de ácido acrílico,
- 5,0% en peso de metacrilato de triestirilfenol con 25 unidades de óxido de etileno.

El método operativo y el equipo usado para la molienda del carbonato de calcio-talco mixto son idénticos a los del Ensayo N° 4.

Ensayo N° 12

Este ensayo ilustra la invención y se refiere a un mortero de acuerdo con la invención, con un contenido de 450 kg/m³ y con una proporción W/C de 0,48 y usando un 30% en peso seco, con respecto al peso seco del cemento, de una suspensión acuosa de creta con un 59,9% de contenido de materia seca obtenido por molienda de una suspensión de creta a una granulometría tal que un 75,2% de las partículas tienen un diámetro menor de 2 micrómetros y un 30,7% de las partículas tienen un diámetro menor de 1 micrómetro medido con un Sedigraph™ 5100, mediante 0,30%, en peso seco con respecto al peso seco de creta de un copolímero no neutralizado compuesto de:

- 14,1% en peso de ácido acrílico,
- 3,4% en peso de ácido metacrílico,
- 82,5% en peso de metacrilato de metoxi-PEG 2000.

El método operativo y el equipo usados para la molienda de la creta son idénticos a los del Ensayo N° 4.

Ensayo N° 13

Este ensayo ilustra la invención y se refiere a un mortero de acuerdo con la invención, con un contenido de 450 kg/m³ con una proporción W/C de 0,52 y usando un 30% en peso seco, con respecto al peso seco de cemento, de una suspensión acuosa de carbonato de calcio precipitado (PCC) con un contenido de materia seca del 59,8% obtenido por molienda de una suspensión de PCC a una granulometría tal que un 96,8% de las partículas tengan un diámetro menor de 2 micrómetros y un 81,4% de las partículas tengan un diámetro menor de 1 micrómetro medido con el Sedigraph™ 5100, mediante el 0,80%, en peso seco con respecto al peso seco de PCC, de un copolímero neutralizado de trietanolamina al 50% moles compuesto por:

- 42,0% en peso de ácido acrílico,
- 42,0% en peso de acrilamida,
- 11,0% en peso de metacrilato de etilenglicol condensado con diisocianato de tolueno y nonilfenol con 50 unidades de óxido de etileno,
- 5,0% en peso de acrilato de etilo.

El método operativo y el equipo usado para la molienda del PCC son idénticos a los del Ensayo N° 4.

Ensayo N° 14

Este ensayo ilustra la invención y se refiere a un mortero de acuerdo con la invención, con un contenido de 450 kg/m³ y con una proporción W/C de 0,52 y usando un 30% en peso seco, con respecto al peso seco del cemento, de una suspensión acuosa de dolomita con un contenido de materia seca del 59,5% obtenida por molienda de una suspensión de dolomita hasta una granulometría tal que un 66,0% de las partículas tengan un diámetro menor de 2 micrómetros y un 42,3% de las partículas tengan un diámetro menor de 1 micrómetro medido con el Sedigraph™ 5100, mediante el 0,80%, en peso seco con respecto al peso seco de dolomita, de un 85% en moles de copolímero neutralizado con amoníaco compuesto por:

- 76,0% en peso de ácido acrílico,
- 15,0% en peso de ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfónico,
- 9,0% en peso de ácido itacónico.

El método operativo y el equipo usado para la molienda de la dolomita son idénticos a los del Ensayo N° 4.

Ensayo N° 15

Este ensayo ilustra la invención y se refiere a un mortero de acuerdo con la invención con un contenido de 450 kg/m³ y con una proporción W/C de 0,50 y usando un 30% en peso seco, con respecto al peso seco de cemento, de una suspensión acuosa de sílice con un 58,2% de contenido de materia seca obtenida por molienda de una suspensión

de sílice a un diámetro medio igual a 2,51 micrómetros medido con el Sedigraph™ 5100, mediante 0,50%, en peso seco con respecto al peso seco de sílice, de un homopolímero neutralizado totalmente con litio de ácido metacrílico.

5 La molienda de la sílice se realiza en un vaso de precipitados de un litro que contenía 1 kg de perlas de molienda con un diámetro entre 0,6 y 1 mm.

Ensayo N° 16

10 Este ensayo ilustra la invención y se refiere a un mortero de acuerdo con la invención, con un contenido de 450 kg/m³ y con una proporción W/C de 0,56 y usando un 10% en peso seco, con respecto al peso seco del cemento, de una suspensión acuosa de zeolita con un contenido de materia seca del 30,6% obtenida por molienda de una suspensión de zeolita hasta un diámetro medio igual a 1,67 micrómetros medido con el Sedigraph™ 5100, mediante el 0,50%, en peso seco con respecto al peso seco de zeolita, de poliaspartato sódico.

15 El método operativo y el equipo usados para la molienda de la zeolita son idénticos a los del Ensayo N° 15.

Ensayo N° 17

20 Este ensayo ilustra la invención y se refiere a un mortero de acuerdo con la invención, con un contenido de 450 kg/m³ y con una proporción W/C de 0,68 y usando un 30% en peso seco, con respecto al peso seco de cemento, de una suspensión acuosa de zeolita con un contenido en materia seca del 30,6% obtenida por molienda de una suspensión de zeolita a un diámetro medio igual a 1,67 micrómetros medido con el Sedigraph™ 5100, mediante el 0,50%, en peso seco con respecto al peso seco de la zeolita, de poliaspartato sódico.

El método operativo y el equipo usados para la molienda de la zeolita son idénticos a los del Ensayo N° 15.

Ensayo N° 18

25 Este ensayo ilustra la invención y se refiere a un mortero de acuerdo con la invención, con un contenido de 450 kg/m³ y con una proporción W/C de 0,61 y usando un 30% en peso seco, con respecto al peso seco del cemento, de una suspensión acuosa de cenizas volantes con un contenido de materia seca del 39,2%, obtenido por molienda de una suspensión de cenizas volantes a un diámetro medio igual a 5,27 micrómetros medido con el Sedigraph™ 5100, mediante 0,50%, en peso seco con respecto al peso seco de las cenizas volantes, de polinaftaleno sulfonato sódico.

30 El método operativo y el equipo usados para la molienda de las cenizas volantes son idénticos a los del Ensayo N° 15.

Ensayo N° 19

35 Este ensayo ilustra la invención y se refiere a un mortero de acuerdo con la invención con un contenido de 450 kg/m³ y con una proporción W/C de 0,55 y usando un 30% en peso seco, con respecto al peso seco de cemento, de una suspensión acuosa de diatomita con un contenido de materia seca del 42,2% obtenida por molienda de una suspensión de diatomita hasta un diámetro medio igual a 4,78 micrómetros medido con el Sedigraph™ 5100, mediante el 0,50%, en peso seco con respecto al peso seco de diatomita, de lignosulfonato sódico.

El método operativo y el equipo usados para la molienda de la diatomita son idénticos a los del Ensayo N° 15.

Ensayo N° 20

45 Este ensayo ilustra la invención y se refiere a un mortero de acuerdo con la invención, con un contenido de 450 kg/m³ y con una proporción W/C de 0,57 y usando un 30% en peso seco, con respecto al peso seco de cemento, de una suspensión acuosa de metacaolín con un contenido de materia seca del 33,6% obtenida por molienda de una suspensión de metacaolín hasta un diámetro medio igual a 3,46 micrómetros medido con el Sedigraph™ 5100, mediante el 0,50%, en peso seco con respecto al peso seco de metacaolín de una mezcla compuesta por un 90% en peso de poliacrilato sódico y un 10% en peso de un tensioactivo comercializado por Basf con el nombre comercial Pluronic™ PE 3100.

El método operativo y el equipo usados para la molienda del metacaolín son idénticos a los del Ensayo N° 15.

Ensayo N° 21

55 Este ensayo ilustra la invención y se refiere a un mortero de acuerdo con la invención, con un contenido de 450 kg/m³ y con una proporción W/C de 0,56 y usando un 30% en peso seco, con respecto al peso seco de cemento, de una suspensión acuosa de escoria con un contenido de materia seca del 52,4% obtenida por molienda de una suspensión de escoria a un diámetro medio igual a 10,64 micrómetros medido con el Sedigraph™ 5100, mediante el 0,50%, en peso seco con respecto al peso seco de la escoria, de un copolímero neutralizado totalmente con sosa compuesto por:

- 54,5% en peso de ácido acrílico,
- 34,6% en peso de metacrilato fosfato de etilenglicol,
- 65 - 10,8% en peso de metacrilato de metilo.

El método operativo y el equipo usados para la molienda de la escoria son idénticos a los del Ensayo N° 15.

Para los diferentes ensayos, en las Tablas IIIa y IIIb a continuación se exponen los resultados de medición de la resistencia a la compresión a los 2 días, determinados con el mismo método que el descrito en los ejemplos anteriores.

5

TABLA IIIa.

Nº DE ENSAYO	REFERENCIA	INVENCION	INVENCION	INVENCION	INVENCION	INVENCION
	9	10	11	12	13	14
Peso de cemento en g	450	450	450	450	450	450
Peso de arena en g	1569	1487	1388	1436	1355	1485
Peso de suspensión o pasta mineral en g	0	181	229	225	226	226
Adición eficaz de agua en g	248	267	269	214	233	234
Proporción agua/cemento eficaz	0,55	0,59	0,60	0,48	0,52	0,52
Resistencia a la compresión en kN a los 2 días	40	42,4	44,4	64	55,1	42,2
Ganancia en resistencia en % a los 2 días	0	6	11	60	38	5

TABLA IIIb.

Nº DE ENSAYO	REFERENCIA	INVENCION	INVENCION	INVENCION	INVENCION	INVENCION	INVENCION
	15	16	17	18	19	20	21
Peso de cemento en g	450	450	450	450	450	450	450
Peso de arena en g	1499	1494	1348	1406	1395	1490	1443
Peso de suspensión o pasta mineral en g	232	147	441	344	319	134	258
Adición eficaz de agua en g	225	252	306	275	246	257	252
Proporción agua/cemento eficaz	0,50	0,56	0,68	0,61	0,55	0,57	0,56
Resistencia a la compresión en kN a los 2 días	51,3	56,0	48,0	48,4	53,6	45,2	48,4
Ganancia en resistencia en % a los 2 días	28	40	20	21	34	13	21

Una lectura de los resultados de las Tablas IIIa y IIIb anteriores revela que las propiedades mecánicas de resistencia a la compresión, en fases tempranas, de un mortero (resistencia a los 2 días) mejoran significativamente mediante el uso, de acuerdo con la invención, de una suspensión o pasta de diferentes cargas minerales molidas con diferentes tipos de agentes adyuvantes de molienda.

- 5 Se observa que el experto en la materia, que ha leído los ejemplos previos relacionados con un mortero, podría predecir, sin ningún riesgo, el rendimiento de los hormigones que están compuestos de los mismos morteros con una adición de gravas (d/D).
- 10 Análogamente, la evolución de los rendimientos de las lechadas (morteros sin arena) tiene la misma tendencia.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso que pretende incorporar,

5 en la preparación para una matriz de cemento o aglutinante hidráulico elegido entre un hormigón, un mortero, un hormigón hidráulico, una lechada o también una composición basada en cemento y/o sulfato de calcio hemihidrato, con el fin de conferir resistencia mecánica mejorada al mismo,

una carga mineral que es carbonato de calcio natural,

10 en forma de una suspensión de esta carga mineral, caracterizado por que dicha carga mineral es una suspensión acuosa en el estado molido y por que la suspensión acuosa de carga mineral molida contiene al menos un agente adyuvante de molienda que consiste en un polímero de monómeros etilénicamente insaturados elegidos entre:

15 a) al menos un monómero aniónico,

b) posiblemente al menos un monómero no iónico,

20 c) posiblemente al menos un monómero alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi-, arilalquiloxi-etilénico de polialquilenglicol éter, éster o uretano,

d) posiblemente uno de los monómeros etilénicos que tienen al menos dos dobles enlaces polimerizables y denominados agentes de reticulación,

25 e) posiblemente, al menos un monómero catiónico.

2. Un proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que los monómeros etilénicamente insaturados se eligen entre al menos uno de los monómeros aniónicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico y/o metacrílico, itacónico, crotonico o fumárico, anhídrido maleico o ácido isocrotonico, aconítico, mesacónico, sinápico, undecilénico o angélico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propano sulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-1-propano sulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibenceno sulfónico, ácido metaliloxibenceno sulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propano sulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido etileno sulfónico, ácido propeno sulfónico, ácido 2-metil propeno sulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido vinil sulfónico, metalilsulfonato sódico, acrilato o metacrilato de sulfoetilo o sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida, acrilato o metacrilato, fosfato o fosfonato o sulfato o sulfonato de alquilenglicol, o vinil fosfonato, o se eligen entre al menos un monómero no iónico tal como acrilamida o metacrilamida o derivados de las mismas, alquil ésteres C₁ a C₄₀ de ácidos acrílicos o metacrílicos, acetato de vinilo, vinilpirrolidona, estireno o alfa metil estireno o se eligen entre al menos un monómero de uretano etilénico de alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi-, arilalquiloxi-polialquilenglicol, o un monómero de éster etilénico de alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi- o arilalquiloxi-polialquilenglicol o un alcioxi-, ariloxi-, alquilariloxi- o arilalquiloxi-acrilato, metacrilato o hemimaleato oxalquilado, oxiarilado, oxiarilalquilado u oxialquilarilado (siendo el número de óxido de alquileo, arileno, alquilarileno o arilalquileo entre 1 y 120), o también un monómero de éter etilénico de alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi- o arilalquiloxi-polialquilenglicol o uno de los monómeros etilénicos que tienen al menos dos dobles enlaces polimerizables, denominados agentes de reticulación, elegidos del grupo que consiste en dimetacrilato de etilenglicol, divinilacetileno, divinilbenceno, triacrilato de trimetilpropano, acrilato de alilo, metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, trialilcianuratos, éteres de alilo obtenidos a partir de polioles tales como pentaeritritol, sorbitol, sacarosa y al menos un monómero catiónico elegido entre cloruro o sulfato de metacrilamido propil trimetil amonio, cloruro o sulfato de trimetil amonio etil metacrilato, así como los acrilatos o acrilamidas correspondientes cuaternizados o no y/o el cloruro de dimetildialil amonio.

50 3. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el monómero o monómeros aniónicos se eligen entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propano sulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-1-propano sulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibenceno sulfónico, ácido metaliloxibenceno sulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propano sulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido etileno sulfónico, ácido propeno sulfónico, ácido 2-metil-propeno sulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido vinil sulfónico, metalilsulfonato sódico, acrilato o metacrilato de sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida, acrilato o metacrilato, fosfato o fosfonato, sulfato o sulfonato de alquilenglicol, ácido itacónico, anhídrido maleico, metalilsulfonato sódico, ácido estireno sulfónico y, más particularmente, se elige entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfónico, ácido etileno sulfónico, ácido propeno sulfónico, ácido 2-metil propeno sulfónico, metacrilato fosfato de etilenglicol o también acrilato fosfato de etilenglicol.

4. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el monómero o monómeros no iónicos se eligen más particularmente entre acrilamida o acrilato de etilo.

5. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el monómero o monómeros de uretano etilénico de alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi- o arilalquiloxi-polialquilenglicol se eligen particularmente entre los productos de reacción de alquiloxi-polialquilenglicol con un isocianato insaturado polimerizable y, más particularmente, entre los productos de reacción de metoxi-polietilenglicol con un isocianato acrílico, metacrílico de vinilo o alilo, estando
5 definido dicho polietilenglicol por un peso molecular mayor de 300, y por que los monómeros de éster etilénico de alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi- o arilalquiloxi-polialquilenglicol se eligen entre los acrilatos, metacrilatos o hemimaleatos de alcoxi-, ariloxi-, alquilariloxi- o arilalquiloxi-polialquilenglicol o entre los acrilatos, metacrilatos o hemimaleatos oxialquilados, oxiarilados, oxiarilalquilados u oxialquilarilados (siendo el número de óxido de alquilenos, arileno, alquilarileno o arilalquilenos entre 1 y 120) y, más particularmente, entre los acrilatos, metacrilatos o hemimaleatos de
10 alcoxi-polietilenglicol, estando definido dicho polietilenglicol por un peso molecular mayor de 300.
6. Un proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho agente adyuvante de molienda consiste en un copolímero de monómeros etilénicamente insaturados elegidos entre monómeros catiónicos etilénicamente insaturados tales como cloruro o sulfato de metacrilamido propil trimetil amonio, cloruro o sulfato de trimetil amonio
15 etil metacrilato, así como los acrilatos o acrilamidas correspondientes cuaternizados o no y/o el cloruro de dimetil dialilo.
7. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el agente adyuvante de molienda se fracciona después de la etapa de polimerización.
20
8. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el agente adyuvante de molienda se usa en su forma completamente ácida.
9. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el agente adyuvante de molienda se
25 usa en su forma parcialmente neutralizada o completamente neutralizada por uno o más agentes de neutralización que tienen una función monovalente y posiblemente una función polivalente.
10. Un proceso según la reivindicación 9, caracterizado por que los agentes de neutralización con una función monovalente se eligen del grupo que consiste en compuestos que contienen cationes alcalinos, en particular sodio,
30 potasio o litio, amonio o aminas alifáticas y/o cíclicas primarias o secundarias, tales como etanolaminas, mono- y dietilamina o ciclohexilamina.
11. Un proceso según la reivindicación 9, caracterizado por que los agentes de neutralización con una función polivalente se eligen del grupo que consiste en compuestos que contienen cationes alcalinotérreos divalentes, en particular magnesio y calcio o cinc, así como cationes trivalentes, incluyendo en particular aluminio o ciertos
35 compuestos que contienen cationes con una valencia mayor.
12. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la carga o cargas están en una suspensión acuosa que tiene una concentración de materia seca que varía del 10% al 85% en peso.