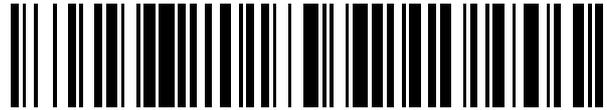


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 973**

51 Int. Cl.:

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 40/06 (2006.01)

C04B 103/22 (2006.01)

C04B 103/32 (2006.01)

C04B 103/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2011 E 11738010 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015 EP 2585417**

54 Título: **Composición hidráulica de fraguado retardado**

30 Prioridad:

24.06.2010 FR 1055064

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

07.07.2015

73 Titular/es:

**LAFARGE SA (100.0%)
61 Rue des Belles Feuilles
75116 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**GUISE, LIAM;
SABIO, SERGE;
LOMBOIS-BURGER, HÉLÈNE y
FERREINT, LILIAN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 539 973 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición hidráulica de fraguado retardado

La invención se refiere a una composición hidráulica que comprende un aglutinante hidráulico y una mezcla retardante.

5 Por mezcla retardante para composición hidráulica, se entiende una mezcla que comprende un agente retardante que conlleva un retardo del fraguado de la composición hidráulica, principalmente un hormigón. El inicio de la transición de la composición hidráulica del estado plástico al estado rígido se retarda.

10 De forma general, el retardo del fraguado de una composición hidráulica depende de la cantidad de agente retardante de fraguado añadido durante la fabricación de la composición hidráulica. Por esto, la cantidad de agente retardante de fraguado añadido se determina en función del instante deseado en el que la composición hidráulica va a ser utilizada y esta cantidad varía por lo tanto de una aplicación a otra.

15 Sería deseable sin embargo disponer de una composición hidráulica, principalmente un hormigón, cuyo fraguado estuviera retardado más de una docena de horas, incluso varios días sea cual sea la aplicación prevista. Durante esta duración, cuando la composición hidráulica debe utilizarse, el fraguado de la composición hidráulica podría activarse en cualquier momento, por ejemplo por la utilización de un agente acelerador. La composición hidráulica podría almacenarse así ventajosamente durante más de una docena de horas, incluso durante varios días después de su fabricación y sólo utilizarse en el momento deseado.

20 Sin embargo, una composición hidráulica, principalmente un hormigón, comienza a perder su reología después de gelificarse antes del inicio del fraguado, de forma que la duración durante la cual la composición hidráulica puede utilizarse, o ventana de trabajabilidad, es siempre inferior a la duración que separa la fabricación de la composición hidráulica del inicio del fraguado. La trabajabilidad de una composición hidráulica se determina generalmente por una medida de asentamiento o de escurrimiento de la composición hidráulica. La ventana de trabajabilidad corresponde a la duración durante la cual el asentamiento o escurrimiento de la composición hidráulica permanece superior a un umbral, determinado principalmente en función del tipo de la composición hidráulica y de la aplicación prevista.

25 También, el problema que propone resolver la invención es suministrar una composición hidráulica, que comprende un aglutinante hidráulico, retardado más de una docena de horas, incluso varios días, cuya ventana de trabajabilidad es más de una docena de horas, incluso varios días sin acción de activación. En este objetivo, la presente invención se refiere a una composición hidráulica que comprende:

30 - de 220 a 500 kg, por metro cúbico de la composición hidráulica en estado fresco, de un aglutinante hidráulico que comprende cemento Portland;

- de 400 a 1.200 kg, por metro cúbico de la composición hidráulica en estado fresco, de una arena que tiene un D10 superior a 0,1 mm y un D90 inferior a 4 mm;

35 - de 0,1 a 5% en masa de extracto seco respecto a la masa del aglutinante hidráulico de un agente retardante que comprende un ácido carboxílico, un ácido fosfónico o sus sales;

- de 0,05 a 5% en masa de extracto seco respecto a la masa del aglutinante hidráulico de un superplastificante que comprende un polímero polifosfato de polióxido de alquileno, un polímero polifosfonato de polióxido de alquileno, un polímero polisulfonato de polióxido de alquileno o un polímero policarboxilato de polióxido de alquileno;

40 - de 0,01 a 2% en masa de extracto seco respecto a la masa del aglutinante hidráulico de un agente modificador de reología que comprende una celulosa o un derivado de celulosa, de donde resulta que el tiempo de fraguado de la composición hidráulica es superior o igual a 12 horas en ausencia de activación del fraguado de la composición hidráulica y siendo la variación del asentamiento de la composición hidráulica medido según la norma EN 12350-2 inferior a 50 mm o la variación del escurrimiento de la composición hidráulica medido con un cono según la norma EN 12350-2 es inferior a 100 mm durante al menos 12 horas, preferentemente durante al menos 1 día, más preferentemente durante al menos 2 días, aún más preferentemente al menos 3 días, en ausencia de activación del fraguado de la composición hidráulica.

45 El escurrimiento se mide para los hormigones fluidos y el asentamiento se mide para los demás hormigones. Cuando el asentamiento de la composición hidráulica es demasiado importante para poder realizar una medida según la norma EN 12350-2, se mide el escurrimiento de la composición hidráulica utilizando el mismo cono que el que se utiliza de forma clásica para medir el asentamiento según la norma EN 12350-2.

La invención ofrece al menos una de las ventajas descritas a continuación.

Ventajosamente, la duración del retardo del fraguado de la composición hidráulica puede adaptarse de forma simple según las necesidades.

La invención ofrece como otra ventaja que las variaciones de la reología de la composición hidráulica se reducen durante la ventana de trabajabilidad de la composición hidráulica.

La invención ofrece como otra ventaja que el inicio del fraguado se produce rápidamente, en particular menos de 36 horas, después del fin de la ventana de trabajabilidad de la composición hidráulica.

- 5 La invención ofrece como otra ventaja que después del inicio del fraguado, la resistencia a la compresión de la composición hidráulica crece rápidamente.

La invención ofrece como otra ventaja que la activación de la composición hidráulica retardada puede iniciarse por una acción voluntaria del utilizador sin importar el momento durante varios días.

- 10 La invención ofrece como otra ventaja que se evita cualquier fenómeno de segregación de la composición hidráulica sobre la ventana de trabajabilidad de la composición hidráulica. La composición hidráulica en estado fresco puede transportarse y/o almacenarse ventajosamente sin agitación de la composición hidráulica.

Finalmente, la invención tiene como ventaja poder aplicarla en una de las industrias tales como la industria de la construcción, industria química (adyuvantes) y la industria cementera.

- 15 Otras ventajas y características de la invención aparecerán claramente con la lectura de la descripción y los ejemplos proporcionados a título puramente ilustrativo y no limitativo que siguen.

Por la expresión "aglutinante hidráulico", se entiende según la presente invención un material pulverulento que, amasado con agua, forma una pasta que se hace fraguar y endurecer como consecuencia de reacciones, y que después del endurecimiento, conserva su resistencia y su estabilidad incluso bajo el agua. El aglutinante hidráulico puede ser un cemento según la norma EN 197-1.

- 20 Por la expresión "composición hidráulica", se entiende según la presente invención una mezcla de un aglutinante hidráulico, con el agua de amasado, de granulados, eventualmente adyuvantes, y eventualmente de adiciones minerales. Una composición hidráulica puede ser por ejemplo un hormigón, principalmente un hormigón de alto rendimiento, un hormigón de muy alto rendimiento, un hormigón de auto-colocación, un hormigón auto-nivelante, un hormigón auto-compactante, un hormigón fibroso, un hormigón listo para emplearse, un hormigón ligero, un
 25 hormigón prefabricado o un hormigón coloreado. Por el término "hormigón" se entiende por ejemplo los hormigones que han experimentado una operación de acabado tal como el hormigón abujardado, hormigón desactivado o lavado, u hormigón pulido. Esta definición comprende igualmente el hormigón pre-comprimido. El término "hormigón" comprende los morteros; en este caso preciso el hormigón comprende una mezcla de un aglutinante hidráulico, de arena, de agua, eventualmente de adyuvantes y eventualmente de adiciones minerales. El término "hormigón" según
 30 la presente invención designa indistintamente el hormigón fresco o el hormigón endurecido. La composición hidráulica según la presente invención puede utilizarse directamente en la obra en estado fresco y vertirse en un encofrado adaptado a la aplicación considerada, o puede utilizarse en prefabricación, o como enlucido de unión sobre un soporte sólido.

Por el término "granulados" se entiende según la presente invención gravas, gravillas y/o arena.

- 35 Por la expresión "adiciones minerales" se entiende según la presente invención un material mineral finamente dividido utilizado en el hormigón con el fin de mejorar determinadas propiedades o para aportarle propiedades particulares. Se trata, por ejemplo, de cenizas volantes (tales como las definidas en la norma EN 450), humos de sílice (tales como los definidos en la norma prEN 13263: 1998 o NF P 18-502), escorias (tales como las definidas en la norma NF P 18-506), adiciones calcáreas (tales como las definidas en la norma NF P 18-508) y adiciones silíceas
 40 (tales como las definidas en la norma NF P 18-509).

Por la expresión "cemento Portland", se entiende según la presente invención un cemento de tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V según la norma "Cemento" NF EN 197-1.

- 45 Por el término "arcillas", se entiende según la presente invención silicatos de aluminio y/o de magnesio, principalmente filosilicatos con estructura en hojas, típicamente espaciadas aproximadamente 7 a aproximadamente 14 Angströms. Las arcillas que se encuentran frecuentemente en las arenas pueden ser principalmente la montmorillonita, illita, caolinita, muscovita y cloritos. Las arcillas pueden ser de tipo 2:1 pero también de tipo 1:1 (caolinita) ó 2:1:1 (cloritos).

- 50 Por la expresión "plastificante/reductor de agua", se entiende según la presente invención un adyuvante que, sin modificar la consistencia, permite reducir el contenido de agua de un hormigón dado, o que, sin modificar el contenido de agua, aumenta el asentamiento/escorrimento del hormigón, o produce los dos efectos al mismo tiempo. La norma EN 934-2 prevé que la reducción de agua debe ser superior a 5%. Los reductores de agua pueden, por ejemplo, ser a base de ácidos lignosulfónicos, de ácidos carboxílicos o de hidratos de carbono tratados.

Por la expresión "superplastificante" o "superfluidificante" o "superreductor de agua", se entiende según la presente invención un plastificante/reductor de agua que permite reducir más del 12% la cantidad de agua necesaria para la

realización de un hormigón. Un superplastificante presenta una acción fluidificante ya que, para una misma cantidad de agua, la trabajabilidad del hormigón se aumenta cuando el superplastificante está presente.

Por el término "fraguado", se entiende según la presente invención el paso al estado sólido por reacción química de hidratación de un aglutinante hidráulico. El fraguado está seguido generalmente por el periodo de endurecimiento.

- 5 Por el término "endurecimiento", se entiende según la presente invención el aumento de las resistencias mecánicas de un aglutinante hidráulico, después del fin del fraguado.

10 En lo que sigue de la descripción, los términos agentes retardante, superplastificante y agente modificador de reología se utilizan para caracterizar las funciones de compuestos químicos. Está claro que un mismo compuesto químico puede comprender varias funciones diferentes. Por ejemplo, un compuesto químico puede cumplir a la vez el papel de agente retardante y de superplastificante. Por ejemplo, un compuesto químico puede cumplir a la vez el papel de agente retardante y de agente modificador de reología.

Agente retardante

El agente retardante corresponde a la definición de retardante de fraguado mencionado en la norma NF EN 934-2.

Según un ejemplo de realización de la invención, el agente retardante comprende un compuesto elegido entre:

- 15 - los ácidos carboxílicos o sus sales, principalmente ácido glucónico, gluconato, ácido tártrico, ácido cítrico, ácido gálico, ácido glucoheptónico, ácido sacárico y ácido salicílico;
- los ácidos fosfónicos y sus sales, principalmente ácido aminotri(metilenfosfónico), sal pentasódica del ácido aminotri(metilenfosfónico), ácido hexameten-diamina-tetra(metilenfosfónico), ácido dietilen-triamina-penta(metilenfosfónico y su sal de sodio); y
- 20 - las mezclas de estos compuestos.

Las sales asociadas comprenden por ejemplo la sal de amonio, sal de metal alcalino (por ejemplo, sal de sodio, sal de potasio, etc.), sal de metal alcalinotérreo (por ejemplo, sal de calcio, sal de magnesio, etc.). Sin embargo, pueden utilizarse igualmente otras sales.

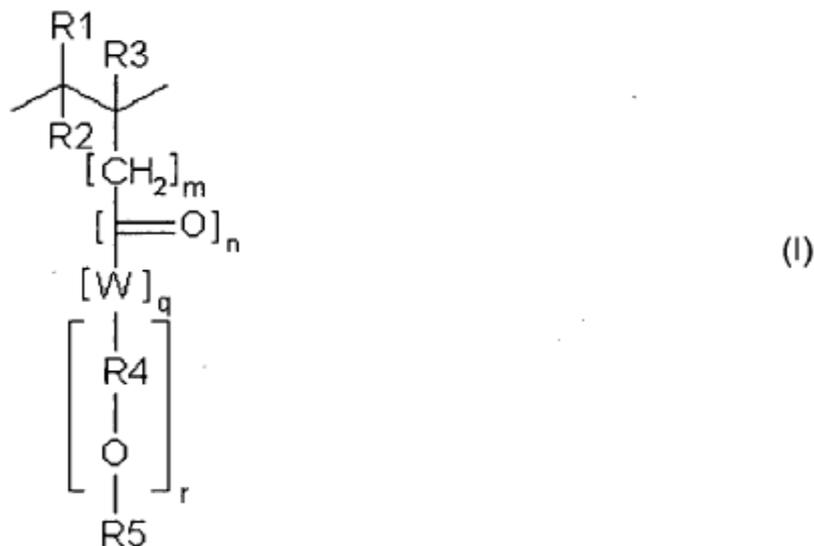
- 25 Preferentemente, el agente retardante comprende un ácido hidroxicarboxílico o una sal de ácido hidroxicarboxílico. Según un ejemplo de realización de la invención, el agente retardante comprende un gluconato.

Superplastificante

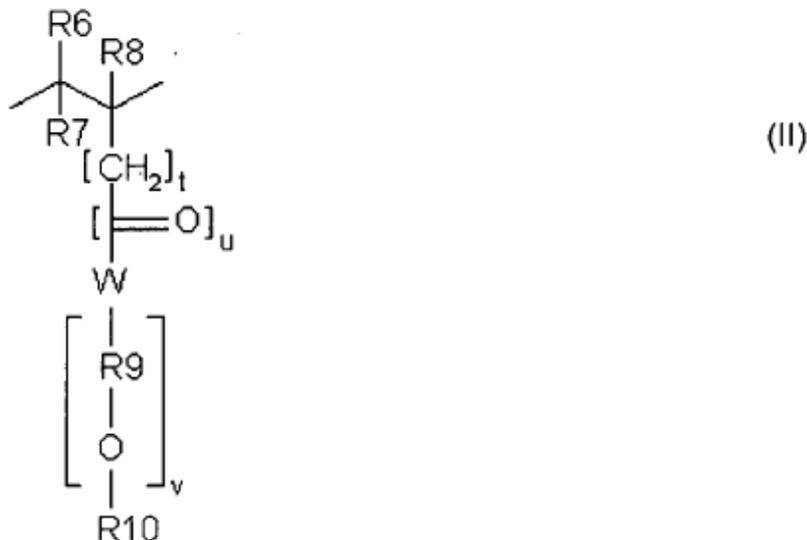
Según un ejemplo de realización de la invención, el superplastificante comprende un polímero que comprende una cadena principal y más de tres cadenas laterales unidas a la cadena principal.

- 30 El superplastificante comprende un polímero polifosfato de polióxido de alquileo, un polímero polifosfonato de polióxido de alquileo, un polímero polisulfonato de polióxido de alquileo o un polímero policarboxilato de polióxido de alquileo (igualmente denominados policarboxilato poliox o PCP). Preferentemente, el superplastificante comprende un polímero policarboxilato de polióxido de alquileo.

Un ejemplo de superplastificante corresponde a un copolímero que comprende al menos una unidad de fórmula (I)



y al menos una unidad de fórmula (II)



5 en las que R1, R2, R3, R6, R7 y R8 son independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁ a C₂₀, o un radical aromático, o un radical -COOR11 con R11 representando independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁ a C₄, un catión monovalente, divalente o trivalente o un grupo amonio;

R10 es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁ a C₂₀, o un radical aromático;

R4 y R9 son independientemente un radical alquilo lineal o ramificado C₂ a C₂₀;

10 R5 es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₂₀ o un grupo aniónico o catiónico, por ejemplo un grupo fosfonato, un grupo sulfonato, un grupo carboxilato, etc.;

W es un átomo de oxígeno o de nitrógeno o un radical NH;

m y t son independientemente números enteros comprendidos de 0 a 2;

n y u son independientemente números enteros iguales a 0 ó 1;

q es un número entero igual a 0 ó 1;

15 r y v son independientemente números enteros comprendidos de 0 a 500;

y la masa molar de dicho copolímero está comprendida de 10.000 a 400.000 daltons.

Preferentemente, el radical R1 o R6 es un átomo de hidrógeno. Preferentemente, el radical R2 o R7 es un átomo de hidrógeno. Preferentemente, el radical R3 o R8 es un radical metilo o hidrógeno. Preferentemente, el radical R4 o R9 es un radical etilo.

20 Preferentemente, el copolímero utilizado según la invención o una de sus sales posee un número entero r de 1 a 300, preferentemente de 20 a 250, más preferentemente de 40 a 200, aún más preferentemente de 40 a 150.

El superplastificante puede corresponder a una sal del copolímero definido anteriormente.

El copolímero puede comprender varias unidades diferentes según la fórmula (I) que tienen, principalmente, radicales R5 diferentes.

25 El superplastificante puede ser un superplastificante con eficacia inmediata cuya acción fluidificante máxima se obtiene en los primeros quince minutos a 20°C después de la adición de agua al aglutinante hidráulico para las dosificaciones convencionales. El superplastificante puede ser un superplastificante con eficacia diferida cuya acción fluidificante máxima se obtiene después de los primeros quince minutos a 20°C después de la adición de agua al aglutinante hidráulico para las dosificaciones convencionales. La medida de la acción fluidificante del
30 superplastificante con eficacia inmediata y del superplastificante con eficacia diferida se mide por una medida del escurrimiento y/o asentamiento.

El aumento de la acción fluidificante del superplastificante con eficacia diferida puede obtenerse por un aumento de la capacidad del superplastificante con eficacia diferida para adsorberse sobre los componentes minerales (principalmente los granos de cementos) de la composición hidráulica. En este objetivo, una posibilidad consiste en aumentar la densidad de cargas aniónicas del superplastificante. Un aumento de la densidad de cargas del superplastificante puede obtenerse por dos fenómenos diferentes que pueden producirse simultáneamente:

- el aumento del número de cargas portadas por el polímero; y
- la reducción del peso molecular del polímero.

La reducción del peso molecular del superplastificante puede obtenerse eligiendo un superplastificante que comprende una cadena principal y cadenas laterales unidas a la cadena principal y que pueden separarse de la cadena principal cuando el superplastificante está en la composición hidráulica.

La separación de cadenas laterales y/o el aumento del número de cargas portadas por el superplastificante puede obtenerse eligiendo un superplastificante que comprende funciones químicas hidrolizables que, bajo el efecto de los iones hidróxido (OH⁻) en la composición hidráulica, pueden transformarse para suministrar funciones carboxilato (COO⁻). Las funciones químicas hidrolizables son en particular anhídridos, ésteres y amidas. Un polímero hidrolizable es un polímero que comprende funciones químicas hidrolizables en las condiciones de basicidad y en la ventana de trabajabilidad de la composición hidráulica y un monómero hidrolizable es un monómero que comprende una función hidrolizable en las condiciones de basicidad y en la ventana de trabajabilidad de la composición hidráulica.

Un ejemplo de superplastificante es el descrito en los documentos EP-A-537872, US20030127026 y US20040149174.

Un ejemplo de superplastificante se obtiene por polimerización:

- de un monómero iónico de tipo fosfónico, sulfónico o carboxílico, preferentemente carboxílico y ventajosamente de tipo (met)acrílico; y

- de un monómero de tipo (met)acrilato de polioxialquilen glicol (C₁ a C₄), por ejemplo de tipo (met)acrilato de polietilen glicol (PEG), cuyo peso molecular es por ejemplo de 100 a 10.000, preferentemente de 500 a 5.000 y ventajosamente de 750 a 2.500.

La proporción molar entra la unidad según la fórmula (I) y la unidad según la fórmula (II) puede variar, por ejemplo de 90/10 a 45/55, preferentemente de 80/20 a 55/45.

Es posible utilizar uno o varios monómero(s) adicionales, por ejemplo los elegidos entre el:

(a) tipo acrilamida, por ejemplo N,N-dimetilacrilamida, 2,2'-dimetilamino (met)acrilato o sus sales, 2,2'-dimetilaminoalquilo (met)acrilato o sus sales con el grupo alquilo y en particular etilo y propilo, y de forma general cualquier monómero que comprende una función de tipo amina o amida;

(b) tipo hidrófobo, por ejemplo (met)acrilato de alquilo que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, en particular metilo o etilo.

La cantidad de este otro monómero puede ser de 5 a 25% en moles del total de los monómeros.

En el caso en el que el superplastificante es un superplastificante con acción diferida, la anionicidad del superplastificante puede aumentar en el hormigón en la ventana de trabajabilidad.

El superplastificante puede comprender un polímero hidrolizable en el hormigón. Durante la fabricación del hormigón, siendo el pH básico, se producen reacciones de hidrólisis que dan lugar a una modificación de la estructura del polímero hidrolizable y a una modificación de las propiedades del polímero hidrolizable, a saber, un aumento de la acción fluidificante del polímero hidrolizable. Según un ejemplo de realización de la invención, el polímero hidrolizable es un PCP.

Los ejemplos de superplastificantes con eficacia diferida se describen en los documentos EP 1 136 508, WO 2007/047407, US 2009/0312460 y PCT/US2006/039991.

La forma del superplastificante puede variar de una forma líquida a una forma sólida, pasando por una forma cerosa.

Agente modificador de reología o AMR

El agente modificador de reología es hidrosoluble.

El agente modificador de reología comprende una celulosa o un derivado de celulosa. Según un ejemplo de realización de la invención, el agente modificador de reología comprende un éter de celulosa. Según una variante de

la invención, un éter de celulosa utilizado según la invención es la metilhidroxipropilcelulosa. Según otra variante de la invención, un éter de celulosa utilizado según la invención es la metilcelulosa.

En lo que sigue de la descripción, la mezcla que comprende el agente retardante, el superplastificante y el agente modificador de reología se denomina mezcla retardante.

5 Composición hidráulica

El aglutinante hidráulico comprende un cemento Portland. Los cementos que convienen son los cementos Portland descritos en la obra "Lea's Chemistry of Cement and Concrete". Los cementos Portland incluyen los cementos de escoria, de puzolana, de cenizas volantes, de esquistos calcinados, de caliza y los cementos compuestos. Se trata por ejemplo de un cemento de tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V según la norma "Cemento" NF EN 10 197-1. Preferentemente, el cemento es de tipo CEM I o CEM II.

La composición hidráulica comprende de 220 a 500 kg, preferentemente de 250 a 450 kg de aglutinante hidráulico por metro cúbico de la composición hidráulica en estado fresco.

La composición hidráulica comprende de 220 a 500 kg, preferentemente de 250 a 450 kg de cemento Portland por metro cúbico de la composición hidráulica en estado fresco.

15 La composición hidráulica comprende de 400 a 1.800 kg, preferentemente de 500 a 1.600 kg, más preferentemente de 600 a 1.100 kg de arena por metro cúbico de la composición hidráulica en estado fresco.

La arena tiene un D10 superior a 0,1 mm y un D90 inferior a 4 mm. La arena puede ser de cualquier naturaleza mineral, calcárea, sílicea o silico-calcárea u otra. La arena puede corresponder a una mezcla de arenas de diferentes naturalezas. El D90, igualmente indicado D₉₀, corresponde al centil 90° de la distribución en volumen del tamaño de los granos. Dicho de otra manera, el 90% de los granos tienen un tamaño inferior a D90 y el 10% tienen un tamaño superior a D90. El D10, igualmente indicado D₁₀, corresponde al centil 10° de la distribución en volumen del tamaño de los granos. Dicho de otra manera, el 10% de los granos tienen un tamaño inferior a D10 y el 90% tienen un tamaño superior a D10.

25 La composición puede comprender, además, otros granulados, por ejemplo gravillas que corresponden por ejemplo, a granulados que tienen una granulometría comprendida de 4 a 20 mm o gravas que corresponden, por ejemplo, a granulados que tienen una granulometría estrictamente superior a 20 mm.

30 La composición hidráulica puede comprender, además, de 5% a 40%, preferentemente de 10% a 30%, más preferentemente de 15% a 25%, en masa respecto a la masa del aglutinante hidráulico de un material particulado (denominado igualmente adición inorgánica) o de una mezcla de materiales particulados. El material particulado tiene por ejemplo un tamaño medio de partículas inferior a 100 µm. El material particulado puede comprender materiales puzolánicos o no puzolánicos o una mezcla de éstos.

35 El término "partícula" tal como se utiliza en el marco de la presente invención debe comprenderse en un sentido amplio y corresponde no solamente a las partículas compactas que tienen más o menos una forma esférica sino también a las partículas angulosas, partículas aplastadas, partículas en forma de copo, partículas en forma de fibras o partículas fibrosas, etc. Se comprenderá que el "tamaño" de las partículas en el marco de la presente invención significa la dimensión transversal más pequeña de las partículas. A título de ejemplo, en el caso de partículas en forma de fibras, el tamaño de las partículas corresponde al diámetro de las fibras. Se entiende por partículas de un material, las partículas tomadas individualmente (es decir, los elementos unitarios del material) sabiendo que el material puede presentarse en la forma de aglomerados de partículas. Por el término "tamaño medio", se entiende según la presente invención el tamaño de la partícula que es superior al tamaño del 50% en volumen de las partículas e inferior al tamaño del 50% % en volumen de las partículas de una distribución de partículas.

Un ejemplo de material particulado corresponde a la escoria, principalmente a la escoria granulada de alto horno.

45 Los materiales puzolánicos adaptados comprenden los humos de sílice, conocidos igualmente con el nombre de micro-sílice, que son por ejemplo un sub-producto de la producción de silicio o de aleaciones de ferrosilicio. Se conoce como un material puzolánico reactivo. Su principal constituyente es el dióxido de silicio amorfo. Las partículas individuales tienen generalmente un diámetro de aproximadamente 5 a 10 nm. Las partículas individuales pueden aglomerarse para formar agregados de 0,1 a 1 µm. Los agregados de 0,1 a 1 µm pueden aglomerarse para formar agregados de 20 a 30 µm. Los humos de sílice tienen generalmente una superficie específica BET de 10-30 m²/g. Las superficies específicas BET pueden medirse utilizando un analizador SA 3100 de Beckman Coulter con nitrógeno como gas adsorbido.

55 Otros materiales puzolánicos comprenden las cenizas volantes que tienen generalmente un D10 superior a 10 µm y un D90 inferior a 120 µm y tienen, por ejemplo, un D50 de 30 a 50 µm. El D90, indicado igualmente D₉₀, corresponde al centil 90° de la distribución en volumen del tamaño de los granos. Dicho de otra manera, el 90% de los granos tienen un tamaño inferior a D90 y el 10% tienen un tamaño superior a D90. El D50, indicado igualmente D₅₀, corresponde al centil 50° de la distribución en volumen del tamaño de los granos. Dicho de otra manera, el

50% de los granos tienen un tamaño inferior a D50 y el 50% tienen un tamaño superior a D50. El D10, igualmente indicado D_{v10} , corresponde al centil 10º de la distribución en volumen del tamaño de los granos. Dicho de otra manera, el 10% de los granos tienen un tamaño inferior a D10 y el 90% tienen un tamaño superior a D10.

5 Los tamaños medios y las distribuciones de partículas pueden determinarse por granulometría láser (principalmente utilizando un granulómetro láser Malvern MS2000) para las partículas de tamaño inferior a 63 μm , o por tamizado para las partículas de tamaño superior a 63 μm . Sin embargo, cuando las partículas individuales tienen una tendencia a la agregación, es preferible determinar su tamaño por microscopía electrónica, dado que el tamaño aparente medido por granulometría por difracción láser es más importante que el tamaño particulado real, lo que es susceptible de falsear la interpretación (aglomeración y floculación).

10 La superficie específica Blaine puede determinarse como está descrito en la norma EN 196-6 párrafo 4.

Otros materiales puzolánicos comprenden materiales ricos en aluminosilicato tales como metacaolín y las puzolanas naturales que tienen orígenes volcánicos, sedimentarios, o diagénicos.

15 Los materiales no puzolánicos adaptados comprenden materiales que contienen carbonato de calcio (por ejemplo, carbonato de calcio triturado o precipitado), preferentemente un carbonato de calcio triturado. El carbonato de calcio triturado puede ser, por ejemplo, Durcal® 1 (OMYA, Francia). Los materiales no puzolánicos tienen preferentemente un tamaño medio de partículas inferior a 5 μm , por ejemplo de 1 a 4 μm . Los materiales no puzolánicos pueden ser un cuarzo triturado, por ejemplo C800 que es un material de relleno de sílice sensiblemente no puzolánico fabricado por Sifracco, Francia. La superficie específica BET preferida (determinada por los métodos conocidos descritos anteriormente) del carbonato de calcio o del cuarzo triturado es de 2-10 m^2/g , generalmente menos de 8 m^2/g , por ejemplo de 4 a 7 m^2/g , preferentemente menos de aproximadamente 6 m^2/g . El carbonato de calcio precipitado 20 conviene igualmente como material no puzolánico. Las partículas individuales tienen generalmente un tamaño (primario) del orden de 20 nm. Las partículas individuales se aglomeran en agregados que tienen un tamaño (secundario) de 0,1 a 1 μm . Los agregados que tienen un tamaño (secundario) de 0,1 a 1 μm pueden ellos mismos formar agregados que tienen un tamaño (terciario) superior a 1 μm .

25 Puede utilizarse un material no puzolánico único o una mezcla de materiales no puzolánicos, por ejemplo de carbonato de calcio triturado, de cuarzo triturado o de carbonato de calcio precipitado o una mezcla de éstos. Puede utilizarse igualmente una mezcla de materiales puzolánicos o una mezcla de materiales puzolánicos y no puzolánicos. Según un ejemplo de realización, la duración entre el fin de la ventana de trabajabilidad y el inicio del fraguado de la composición hidráulica es inferior a 36 horas, preferentemente inferior a 24 horas, más 30 preferentemente inferior a 16 horas.

Según un ejemplo de realización de la invención, la resistencia a la compresión de la composición hidráulica es al menos igual a 1 MPa 24 horas después del inicio del fraguado de la composición hidráulica.

35 Por la expresión "ventana de trabajabilidad" de una composición hidráulica se entiende según la presente invención la duración durante la cual el asentamiento de la composición hidráulica, medido según la norma EN 12350-2, permanece superior o igual a 10 mm.

Según un ejemplo de realización de la invención, la cantidad del agente retardante en la composición hidráulica es de 0,1 a 5% en masa de extracto seco del agente retardante respecto a la masa del aglutinante hidráulico seco, preferentemente de 0,1 a 1,0% en masa de extracto seco del agente retardante respecto a la masa del aglutinante 40 hidráulico seco.

40 Según un ejemplo de realización de la invención, la cantidad del superplastificante en la composición hidráulica es de 0,05 a 5% en masa de extracto seco del superplastificante respecto a la masa del aglutinante hidráulico seco, preferentemente de 0,05 a 1% en masa de extracto seco del superplastificante respecto a la masa del aglutinante hidráulico seco, más preferentemente de 0,05 a 0,75% en masa de extracto seco del superplastificante respecto a la masa del aglutinante hidráulico seco, aún más preferentemente de 0,05 a 0,5% en masa de extracto seco del 45 superplastificante respecto a la masa del aglutinante hidráulico seco.

Según un ejemplo de realización de la invención, la cantidad del agente modificador de reología en la composición hidráulica es de 0,01 a 2% en masa de extracto seco del agente modificador de reología respecto a la masa del aglutinante hidráulico seco, preferentemente de 0,01 a 0,5% en masa de extracto seco del agente modificador de reología respecto a la masa del aglutinante hidráulico seco, más preferentemente de 0,025 a 0,4% en masa de extracto seco del agente modificador de reología respecto a la masa del aglutinante hidráulico seco. 50

El aglutinante hidráulico puede comprender cemento Portland, según la norma EN 197-1.

La cantidad final de la mezcla retardante depende de las propiedades consideradas (por ejemplo, tiempo abierto buscado, fórmula de hormigón, etc).

La composición hidráulica se obtiene mezclando los granulados, el aglutinante hidráulico, los adyuvantes y agua.

De forma general, la proporción en masa de agua eficaz/aglutinante seco (proporción E/C) puede estar comprendida en general de 0,45 a 0,65.

La composición hidráulica puede comprender, además de la mezcla retardante, otros tipos de adyuvantes utilizados habitualmente e los hormigones.

- 5 Los ejemplos de adyuvantes que pueden utilizarse son: agentes anti-espuma, inhibidores de la corrosión, agentes de reducción de la contracción, fibras, pigmentos, agentes que ayudan a la bombeabilidad, agentes reductores de las reacciones con álcalis, agentes de refuerzo, compuestos hidrófugos y sus mezclas.

10 Según un ejemplo de realización de la invención, la composición hidráulica comprende además un agente inertizante de arcilla, es decir, un adyuvante que permite la neutralización al menos parcial de los efectos dañinos debidos a la presencia de la arcilla en una composición hidráulica, principalmente una composición hidráulica que comprende un superplastificante.

Procedimiento de fabricación

15 Según un ejemplo de realización de la invención, determinados de los adyuvantes de la mezcla retardante pueden introducirse en forma de polvo directamente en los diversos constituyentes de la composición hidráulica sean cuales sean sus estados físicos (en forma líquida o sólida).

Según un ejemplo de realización de la invención, determinados de los adyuvantes de la mezcla retardante pueden introducirse también en forma de disolución líquida o semi-líquida en el agua de amasado.

20 El agente retardante, el superplastificante y el agente modificador de reología pueden añadirse separadamente durante la fabricación de la composición hidráulica. Una mezcla del agente retardante, del superplastificante y del agente modificador de reología puede realizarse sin embargo previamente, añadiéndose directamente la mezcla a la composición hidráulica.

25 De forma ventajosa, la variación del asentamiento de la composición hidráulica, medido según la norma EN 12350-2, es inferior a 50 mm o la variación del escurrimiento de la composición hidráulica, medido con un cono según la norma EN 12350-2, es inferior a 100 mm durante al menos 12 horas, preferentemente durante al menos 1 día, más preferentemente durante al menos 2 días, aún más preferentemente al menos 3 días, sin activación del fraguado de la composición hidráulica. Preferentemente, la consistencia de la composición hidráulica se mantiene en la misma clase de consistencia respecto al asentamiento, tal como se define por la norma EN 206-1, durante al menos 12 horas, preferentemente durante al menos 1 día, más preferentemente durante al menos 2 días, aún más preferentemente al menos 3 días, sin activación del fraguado de la composición hidráulica. Esto significa que, si
30 justo después de la fabricación de la composición hidráulica, la clase de consistencia de la composición hidráulica es por ejemplo S4, la clase de consistencia de la composición hidráulica permanece clase S4 durante al menos 12 horas, preferentemente durante al menos 1 día, más preferentemente durante al menos 2 días, aún más preferentemente al menos 3 días, sin activación del fraguado de la composición hidráulica.

35 El procedimiento puede comprender, además, la etapa de transporte y/o de almacenamiento de la composición hidráulica en estado fresco sin agitación de la composición hidráulica. El agente modificador de reología permite de forma ventajosa mantener la homogeneidad de la composición hidráulica incluso sin agitación. De forma ventajosa, la composición hidráulica retardada según la invención una vez fabricada no necesita ser agitada hasta su utilización, es decir, hasta la activación del fraguado de la composición hidráulica, que puede producirse de forma natural o ser provocado. La composición hidráulica puede transportarse y/o almacenarse, por lo tanto, en sacos, toneles, o en cualquier tipo de contenedor sin agitación de la composición hidráulica. Preferentemente, la
40 composición hidráulica retardada según la invención se almacena en embalaje cerrado, por ejemplo en un contenedor cerrado herméticamente. A título de ejemplo, la composición hidráulica puede transportarse en sacos del tamaño del orden del metro cúbico. Según un ejemplo de realización, la composición hidráulica retardada en estado fresco puede transportarse y/o almacenarse sin agitación de la composición hidráulica durante al menos 12 horas, preferentemente durante al menos 1 día, más preferentemente durante al menos 2 días, aún más preferentemente al menos 3 días. La composición hidráulica puede almacenarse en el exterior a temperaturas que varían de 5°C a 30°C. Incluso a temperaturas inferiores a 10°C, la variación del asentamiento de la composición hidráulica medido según la norma EN 12350-2 es inferior a 50 mm o la variación del escurrimiento de la composición hidráulica, medido con un cono según la norma EN 12350-2, es inferior a 100 mm durante al menos 12 horas, preferentemente
45 durante al menos 1 día, más preferentemente durante al menos 2 días, aún más preferentemente al menos 3 días, sin activación del fraguado de la composición hidráulica.

50 El hecho de que la composición hidráulica comprenda, además, un agente modificador de reología permite evitar cualquier fenómeno de exudación (subida de agua en la superficie del hormigón), de sedimentación (concentración más alta de granulados en la base del hormigón) o de consolidación (ausencia de pasta a nivel de los contactos intergranulares). Estos fenómenos pueden degradar el aspecto visual del hormigón y/o estorbar incluso impedir en la práctica cualquier remanipulación del hormigón (principalmente su remezclado y su utilización), aunque la
55 composición hidráulica no se agite durante su transporte y/o almacenamiento.

El procedimiento puede comprender, además, el transporte y/o el almacenamiento de la composición hidráulica en estado fresco, preferentemente agitando la composición hidráulica, por ejemplo en una hormigonera.

- 5 La activación del fraguado de la composición hidráulica puede realizarse sin importar el medio. El fraguado puede obtenerse sin acción particular después del fin de la ventana de trabajabilidad. La activación del fraguado de la composición hidráulica puede obtenerse por una acción física, mecánica o química, principalmente por mezclado, bombeo, agitación por ondas acústicas de la composición hidráulica.

Los ejemplos, ilustran la invención sin limitar el alcance.

EJEMPLOS

En los ejemplos, los productos y materiales utilizados están disponibles en los proveedores siguientes:

	Producto o material	Proveedor
(1)	Cemento Portland CEM I	Lafarge-Saint Pierre La Cour o Le Havre
(2)	Material de relleno BL 200™	Omya
(3)	Arena 0/5 mm	Saint Bonnet, Francia
(4)	Gravilla 5/10 mm	Saint Bonnet, Francia
(5)	Adyuvante CHRYSOPlast CER™	Chryso
(6)	Adyuvante GLENIUM 27™	BASF
(7)	Adyuvante Rheotec Z60™	BASF
(8)	Adyuvante Culminal MHPC 20000 P™	Aqualon-Ashland
(9)	Adyuvante PRELOM 300™	BASF
(10)	Adyuvante Tylose MHS 3000000P6	SE Tylose
(11)	Cenizas Volantes	Central térmica de Carling (Francia)
(12)	Materual de relleno calcáreo	Lafarge-Saint Pierre La Cour
(13)	Cemento Portland CEM II 32,5	Lafarge-Saint Pierre La Cour
(14)	Cemento Portland CEM II 42,5	Lafarge-Saint Pierre La Cour

- 10 El cemento CEM I era el cemento producido por la empresa Lafarge que proviene del sitio de Saint Pierre La Cour o del sitio de Havre que era del tipo CEM I 52,5 N según la norma EN 197-1.

El cemento CEM II 32,5 era el cemento producido por la empresa Lafarge que proviene del sitio de Saint Pierre La Cour que era del tipo CEM II 32,5 N según la norma EN 197-1.

- 15 El cemento CEM II 42,5 era el cemento producido por la empresa Lafarge que proviene del sitio de Saint Pierre La Cour que era del tipo CEM II 42,5 N según la norma EN 197-1.

El material de relleno BL 200™ era una adición mineral calcárea. Tenía un D90 inferior a 50 µm.

La arena 0/5 mm y la gravilla 5/10 mm de Saint Bonnet eran del tipo aluvional silico-cálcareo.

- 20 El CHRYSOPlast CER™ se comercializa generalmente como fluidificante. Puede sin embargo tener igualmente una acción retardante. En los presentes ejemplos, el CHRYSOPlast CER™ se denominó agente retardante incluso si tenía igualmente una acción fluidificante.

El adyuvante GLENIUM 27™ era un superplastificante de tipo PCP con acción inmediata.

El adyuvante Rheotec Z60™ era un superplastificante con acción diferida. El superplastificante Rheotec Z60™ era un PCP.

- 25 El adyuvante PRELOM 300™ era un superplastificante con acción inmediata a base de éteres policarboxílicos modificados.

El adyuvante Culminal MHPC 20000 P™ era un agente modificador de reología correspondiente a una metilhidroxipropilcelulosa.

El adyuvante Tylose MHS 3000000P6 era un agente modificador de reología correspondiente a una metilhidroxietilcelulosa.

- 5 El material de relleno calcáreo o relleno calcáreo fue producido por la empresa Lafarge en el sitio de Saint Pierre La Cour.

Las cenizas volantes provenían de la central térmica de Carling (Francia).

Formulación de mortero

La formulación (1) de hormigón utilizada para realizar los ensayos se describe en la tabla 1 siguiente:

10

Tabla 1: Formulación (1) de mortero

Componente	Proporción (en g) para 1 L de mortero fresco
Cemento Lafarge Saint Pierre La Cour	408
Relleno calcáreo BL 200™	72,9
Arena 0-5 de Saint Bonnet	1.502,4
Agua total	269,02
Adyuvantes	Véanse los ejemplos

Formulaciones de hormigón

La formulación (2) de hormigón utilizada para realizar los ensayos se describe en la tabla 2 siguiente:

Tabla 2: Formulación (2) de hormigón

Componente	Proporción (en kg) para 1 m ³ de hormigón fresco
Cemento Lafarge Saint Pierre La Cour	280
Relleno calcáreo BL 200™	50
Arena 0-5 de Saint Bonnet	990
Gravilla 5-10 de Saint Bonnet	830
Agua total	200
Adyuvantes	Véanse los ejemplos

15

La formulación (3) de hormigón utilizada para realizar los ensayos se describe en la tabla 3 siguiente:

Tabla 3: Formulación (3) de hormigón

Componente	Proporción (en kg) para 1 m ³ de hormigón fresco
Cemento Lafarge Le Havre	280
Relleno calcáreo BL 200™	56
Arena 0-5 de Saint Bonnet	910
Gravilla 5-10 de Saint Bonnet	487
Gravilla 10-20 de Saint Bonnet	433
Agua total	182
Adyuvantes	Véanse los ejemplos

La formulación (4) de hormigón utilizada para realizar los ensayos se describe en la tabla 4 siguiente:

Tabla 4: Formulación (4) de hormigón

Componente	Proporción (en kg) para 1 m ³ de hormigón fresco
Cemento Lafarge Le Havre	294
Relleno calcáreo BL 200™	56
Arena 0-5 de Saint Bonnet	977
Gravilla 5-10 de Saint Bonnet	820
Agua total	180
Adyuvantes	Véanse los ejemplos

5

Método de preparación de un mortero según la formulación (1)

- Poner las arenas en el bol de un mezclador Perrier;
- A T = 0: comenzar el mezclado a baja velocidad (140 giros/min) y añadir simultáneamente el agua de remojo en 30 segundos, y continuar mezclando a baja velocidad (140 giros/min) hasta 60 segundos;
- 10 • A T = 60 segundos: parar el mezclado y dejar reposar durante 4 minutos;
- A T = 5 minutos (T0 para el ensayo de mantenimiento de reología): añadir el cemento, la adición mineral y el agente modificador de reología y mezclar a baja velocidad (140 giros/min) durante 1 minuto;
- A T = 6 minutos: añadir el agua de amasado (+ adyuvantes eventuales) en 30 segundos (mezclando a baja velocidad (140 giros/min));
- 15 • A T = 6 minutos y 30 segundos: mezclar a alta velocidad (280 giros/min) durante 1 minuto;
- A T = 7 minutos y 30 segundos: parar el mezclado.

Método de preparación de un hormigón según la formulación (2), (3) o (4)

- Poner las arenas y las gravillas en el bol de un mezclador Zyklos (capacidad 30 ó 50 L), Sipe (capacidad 230 L) o Pemat (capacidad 500 L);

ES 2 539 973 T3

- A T = 0: comenzar el mezclado y añadir simultáneamente el agua de remojo en 30 segundos, y continuar mezclando hasta 60 segundos;
- A T = 60 segundos: parar el mezclado y dejar reposar durante 4 minutos;
- A T = 5 minutos (T0 para el ensayo de mantenimiento de reología): añadir el cemento Portland y el agente modificador de reología y mezclar durante 1 minuto;
- A T = 6 minutos: añadir el agua de amasado (+ adyuvantes eventuales) en 30 segundos mezclando;
- A T = 6 minutos y 30 segundos: mezclar durante 1 minuto 30 segundos;
- A T = 8 minutos: parar el mezclado.

Método de medida del escurrimiento de una composición hidráulica

- 10 El principio de medida del escurrimiento ha consistido en rellenar un tronco de cono de medida del escurrimiento con la composición hidráulica a ensayar y en liberar dicha composición del tronco de cono de medida de escurrimiento con el fin de determinar el diámetro del disco obtenido cuando la composición hidráulica ha terminado de escurrir. El tronco de cono de medida de escurrimiento correspondió a una reproducción en escala 1/2 del tronco cono tal como se define por la norma NF P 18-451, 1981. El tronco de cono de medida de escurrimiento tenía las dimensiones siguientes:

- diámetro del círculo de la base superior: 50 +/- 0,5 mm;
- diámetro del círculo de la base inferior: 100 +/- 0,5 mm; y
- altura: 150 +/- 0,5 mm.

El conjunto de la operación se realizó a 20⁰C. La medida de escurrimiento se realizó de la forma siguiente:

- 20
- Rellenar el tronco de cono de referencia en una sola etapa con la composición hidráulica a ensayar;
 - Repartir la composición hidráulica de manera homogénea en el tronco de cono;
 - Enrasar la superficie superior del cono;
 - Levantar el tronco de cono verticalmente; y
 - Medir el escurrimiento según cuatro diámetros a 45° con un pie de rey. El resultado de la medida de escurrimiento era la media de los cuatro valores +/- 1 mm.
- 25

Método de medida del asentamiento de una composición hidráulica

El asentamiento se midió como se describe en la norma 12350-2 "Ensayo para hormigón fresco-Parte 2: Ensayo de asentamiento".

Método de medida de la resistencia de compresión

- 30 La resistencia a la compresión se midió para los morteros como se describe en la norma EN 196-1 "Método de ensayos de los cementos" y para los hormigones como se describe en la norma EN 12390-2 "Ensayo para hormigón endurecido-Parte 2: Confección y conservación de las probetas para ensayos de resistencia" y PR EN 12390-3:1999 "Ensayo para hormigón endurecido-Parte 3: Resistencia a la compresión de las probetas" con probetas cilíndricas que tienen un diámetro de 11 cm y una altura de 22 cm.

Método de medida del tiempo de fraguado de una composición hidráulica

- 35 Se utilizó un registrador de temperatura, por ejemplo un registrador de temperatura comercializado por la empresa Testo. La composición hidráulica se puso en un recinto adiabático. El registrador se dispuso en la composición hidráulica. Se realizó una adquisición de la temperatura todos los minutos. La temperatura de la composición hidráulica tendió a disminuir después de la fabricación de la composición hidráulica para estabilizarse en un intervalo de temperatura constante hasta el fraguado durante el cual la temperatura aumentó temporalmente. Para las medidas realizadas a más de 15⁰C, el inicio del fraguado correspondió, salvo indicación contraria, a la duración medida a partir de 24 horas después de la fabricación de la composición hidráulica hasta el instante en el que la temperatura aumentó dos grados respecto al intervalo de temperatura para una composición hidráulica.
- 40

EJEMPLO 1

- 45 Se prepararon cinco morteros M0, M1, M2, M3 y M4 según la formulación (1) a 20⁰C. Se realizó un litro de cada mortero M0, M1, M2, M3 y M4.

Para los morteros, M0, M1, M2, M3 y M4, el agente retardante fue CHRYSOPlast CER™. Cada mortero M0, M1 y M2 comprendió 0,35% en masa de extracto seco del agente retardante respecto a la masa de cemento.

5 Para los morteros M0, M1, M2, M3 y M4, el agente modificador de reología fue Culminal MHPC 20000 P™. Cada mortero M0, M1, M2, M3 y M4 comprendió 0,11% en masa de extracto seco del agente modificador de reología respecto a la masa de cemento.

El mortero M0 era un mortero de referencia que no comprendía superplastificante.

El superplastificante para el mortero M1 fue Rheotec Z60™. El mortero M1 comprendió 0,4% en masa de extracto seco de Rheotec Z60™ respecto a la masa de cemento.

10 El superplastificante para el mortero M2 fue GLENIUM 27™. El mortero M2 comprendió 0,4% en masa de extracto seco de GLENIUM 27™ respecto a la masa de cemento.

El superplastificante para el mortero M3 fue PRELOM 300™. El mortero M3 comprendía 0,55% en masa de extracto seco de PRELOM 300™ respecto a la masa de cemento.

15 El superplastificante para el mortero M4 fue una mezcla de GLENIUM 27™ y de Rheotec Z60™. El mortero M4 comprendía 0,15% en masa de extracto seco de GLENIUM 27™ respecto a la masa de cemento y 0,15% en masa de extracto seco de Rheotec Z60™ respecto a la masa de cemento.

Los morteros M0, M1 y M2 se conservaron en reposo, sin agitación. Se conservaron tres muestras para cada mortero. Se realizaron medidas de escurrimiento, a 20°C, a 5 minutos para la primera muestra, a 24 horas para la segunda muestra y a 48 horas para la tercera muestra. Cada muestra se mezcló poco antes de la medida. Los resultados de estos ensayos se reúnen en la tabla 5 siguiente:

20

Tabla 5

Mortero	Superplastificante (% en masa extracto seco/masa cemento)	Escurrecimiento a 5 min (mm)	Escurrecimiento a 24 h (mm)	Escurrecimiento a 48 h (mm)
M0	-	150	105	100
M1	Rheotec Z60™-0,4%	160	205	155
M2	GLENIUM 27™-0,4%	190	170	170
M3	PRELOM 300™-0,55%	180	170	160
M4	GLENIUM 27™-0,15% Rheotec Z60™-0,15%	170	165	150

Las disminución del escurrimiento en 48 horas fue de aproximadamente 50 mm para el mortero M0, lo que correspondió a una disminución del escurrimiento en 48 horas medido con un cono según la norma EN 12350-2 superior a 100 mm. El mortero M0 no era por lo tanto satisfactorio.

25 La disminución del escurrimiento en 48 horas fue inferior a 20 mm para los morteros M1, M2, M3 y M4, lo que correspondió a una disminución del escurrimiento en 48 horas medido con un cono según la norma EN 12350-2 inferior a 100 mm, Los morteros M1, M2, M3 y M4 eran por lo tanto satisfactorios. Además, no se observó ninguna exudación ni ninguna sedimentación de los morteros M1, M2, M3 y M4.

EJEMPLO 2

30 Se prepararon dos hormigones B1 y B2 según la formulación (2) a 20°C. Para cada hormigón B1 y B2, se realizaron aproximadamente 20 litros de hormigón.

El agente retardante para los hormigones B1 y B2 fue CHRYSOPlast CER™. Cada hormigón B1 y B2 comprendió 0,35% en masa de extracto seco del agente retardante respecto a la masa de cemento.

35 El agente modificador de reología para los hormigones B1 y B2 fue Culminal MHPC 20000 P™. Cada hormigón B1 y B2 comprendió 0,11% en masa de extracto seco del agente modificador de reología respecto a la masa de cemento.

El superplastificante para el hormigón B1 fue GLENIUM 27™. El hormigón B1 comprendió 0,4% en masa de extracto seco de GLENIUM 27™ respecto a la masa de cemento.

El superplastificante para el hormigón B2 fue Rheotec Z60™. El hormigón B2 comprendió 0,4% en masa de extracto seco de Rheotec Z60™ respecto a la masa de cemento.

5 Cada hormigón B1 y B2 se puso en un cubo de 25 litros. Los cubos se cerraron herméticamente con una tapadera, se fijaron a un palé que se transportó con una carretilla elevadora durante 10 minutos, sin agitación, a una velocidad media de una docena de kilómetros por hora. La carretilla elevadora no comprendía amortiguadores. Los hormigones B1 y B2 se conservaron en reposo, sin agitación.

10 Se conservaron cuatro muestras para cada hormigón. Se realizaron medidas de asentamiento, a 20°C, a 5 minutos para la primera muestra, a 24 horas para la segunda muestra, a 48 horas para la tercera muestra y a 72 horas para la cuarta muestra. Cada muestra se mezcló poco antes de la medida. Los resultados de estos ensayos se reúnen en la tabla 6 siguiente:

Tabla 6

Hormigón	Superplastificante (% en masa de extracto seco/masa cemento)	Asentamiento (mm)			
		5 min	24 h	48 h	72 h
B1	GLENIUM 27™ (0,40%)	240	230	220	170
B2	Rheotec Z60™ (0,40%)	220	255	250	220

15 La variación del asentamiento en 48 horas fue inferior a 50 mm para los hormigones B1 y B2. Los hormigones B1 y B2 eran por lo tanto satisfactorios. Además, la variación del asentamiento en 72 horas era inferior a 50 mm para el hormigón B2. Además, no se observó sensiblemente ninguna exudación ni ninguna sedimentación para los hormigones B1 y B2, y esto a pesar de un transporte sin agitación.

El tiempo de fraguado fue de aproximadamente 88 horas para los hormigones B1 y B2. La duración entre el fin de la ventana de trabajabilidad y el inicio del fraguado de los hormigones B1 y B2 fue por lo tanto inferior a 16 horas.

EJEMPLO 3

20 Se preparó un hormigón B3 según la formulación (2) a 20°C. Se prepararon tres amasados de aproximadamente 500 litros cada uno.

El agente retardante fue CHRYSOPlast CER™. El hormigón B3 comprendió 0,35% en masa de extracto seco del agente retardante respecto a la masa de cemento.

25 El agente modificador de reología fue Culminal MHPC 20000 P™. El hormigón B3 comprendió 0,13% en masa de extracto seco del agente modificador de reología respecto a la masa de cemento.

El superplastificante fue GLENIUM 27™. El hormigón B3 comprendió 0,40% en masa de extracto seco de GLENIUM 27™ respecto a la masa de cemento.

30 Los amasados se realizaron en un mezclador de tipo Pemat. Los tres amasados se homogeneizaron por 70 giros en una hormigonera Fiori de 2 m³. Se llenaron tres sacos impermeables P1, P2 y P3 con doble cubierta cada uno de aproximadamente 400 litros del hormigón B3.

Los sacos se transportaron con camión, sin agitación, durante 75 minutos, 15 minutos a una velocidad media de 110 km/h y 60 minutos a una velocidad media de 80 km/h.

Los sacos se mantuvieron en reposo.

35 El asentamiento se midió a las 4 horas para el hormigón B3 del saco P1. El asentamiento se midió a las 24 horas para el hormigón B3 del saco P2, y el asentamiento se midió a las 48 horas para el hormigón B3 del saco P3. El hormigón se mezcló poco antes de la medida. Los resultados de estos ensayos se reúnen en la tabla 7 siguiente:

Tabla 7

Saco de hormigón	Asentamiento (mm)	Instante de medida
P1	190	4 h
P2	185	24 h
P3	170	48 h

- 5 El hormigón B3 se mantuvo en la misma clase de consistencia (clase S4) durante 48 horas. No se observó ninguna exudación, ni ningún asentamiento de los granulados en cada saco. Los sacos P1, P2 y P3 pudieron vaciarse sin dificultad en la hormigonera. El hormigón B3 se vertió él mismo sin tener que vibrar. Además, los sacos P1, P2 y P3 se vaciaron íntegramente sin que quede montón de pasta o de granulados sobre las paredes.

EJEMPLO 4

Se preparó un hormigón B4 según la formulación (3) a 20°C. Se preparó un amasado de aproximadamente 500 litros.

- 10 El agente retardante fue CHRYSOPlast CER™. El hormigón B4 comprendió 0,3% en masa de extracto seco del agente retardante respecto a la masa de cemento.

El agente modificador de reología fue Culminal MHPC 20000 P™. El hormigón B4 comprendió 0,13% en masa de extracto seco del agente modificador de reología respecto a la masa de cemento.

- 15 El superplastificante fue GLENIUM 27™. El hormigón B4 comprendió 0,3% en masa de extracto seco de GLENIUM 27™ respecto a la masa de cemento.

El hormigón se mezcló en un mezclador de tipo Pemat y se homogeneizó con 70 giros en una hormigonera Fiori de 2 m³. Se llenó un saco de doble cubierta de aproximadamente 400 litros con el hormigón B4.

El saco se transportó con camión, sin agitación. El saco se mantuvo en reposo.

- 20 Se conservaron dos muestras. Se realizaron medidas de asentamiento, a 20°C, a 5 minutos para la primera muestra y a 48 horas para la segunda muestra. Cada muestra se mezcló poco antes de la medida. Los resultados de estos ensayos se reúnen en la tabla 8 siguiente:

Tabla 8

Hormigón	Asentamiento a 5 min (mm)	Asentamiento a 48 h (mm)
B4	220	170

- 25 La variación del asentamiento del hormigón B4 fue inferior a 50 mm en 48 horas. No se observó ninguna exudación ni ningún asentamiento del esqueleto granular después del almacenamiento.

EJEMPLO 5

Se prepararon dos hormigones B5 y B6 según la formulación (4) a 20°C. Para cada hormigón B5 y B6, se realizaron aproximadamente 20 litros de hormigón.

- 30 El agente retardante para los hormigones B5 y B6 fue CHRYSOPlast CER™. Cada hormigón B5 y B6 comprendió 0,3% en masa, expresada en extracto seco, del agente retardante respecto a la masa de cemento.

El superplastificante para los hormigones B5 y B6 fue GLENIUM 27™. Cada hormigón B5 y B6 comprendió 0,3% en masa, expresada en extracto seco, del agente modificador de reología respecto a la masa de cemento.

El agente modificador de reología para el hormigón B5 fue Culminal MHPC 20000 P™. El hormigón B5 comprendió 0,13% en masa, expresada en extracto seco, del agente modificador de reología respecto a la masa de cemento.

- 35 El agente modificador de reología para el hormigón B6 fue Tylose MHS 300000P6. El hormigón B6 comprendió 0,13% en masa, expresada en extracto seco, del agente modificador de reología respecto a la masa de cemento.

Cada hormigón B1 y B2 se puso en un cubo de 25 litros. Los cubos se cerraron herméticamente con una tapadera, se fijaron a un palé que se transportó con una carretilla elevadora durante 10 minutos, sin agitación, a una velocidad media de una docena de kilómetros por hora. La carretilla elevadora no comprendía amortiguadores. Los hormigones B1 y B2 se conservaron en reposo, sin agitación.

- 5 Se conservaron cuatro muestras para cada hormigón. Se realizaron medidas de asentamiento, a 20°C, a 5 minutos para la primera muestra, a 24 horas para la segunda muestra, a 48 horas para la tercera muestra y a 72 horas para la cuarta muestra. Cada muestra se mezcló poco antes de la medida. Los resultados de estos ensayos se reúnen en la tabla 9 siguiente:

Tabla 9

Hormigón	Agente modificador de reología (% en masa de extracto seco/masa cemento)	Asentamiento (mm)		
		5 min	24 h	48 h
B5	Culminal MHPC 20000 P™ (0,13%)	235	225	215
B6	Tylose MHS 300000P6 (0,04%)	240	230	220

- 10 La variación del asentamiento en 48 horas fue inferior a 50 mm para los hormigones B5 y B6. Los hormigones B5 y B6 fueron por lo tanto satisfactorios. Además, no se observó sensiblemente ninguna exudación ni ninguna sedimentación para los hormigones B5 y B6, y esto a pesar de un transporte sin agitación.

EJEMPLO 6

- 15 Se preparó un mortero M5 según la formulación (1) a 20°C. El cemento fue el cemento producido por la empresa Lafarge que proviene del sitio de Havre de tipo CEM I 52,5 N según la norma EN 197-1.

Se preparó un mortero M6 según la formulación (1) a 20°C con la diferencia de que el cemento de la formulación (1) se reemplazó por 85% en masa del cemento producido por la empresa Lafarge que proviene del sitio de Havre de tipo CEM I 52,5 N según la norma EN 197-1 y 15% en masa de material de relleno calcáreo de Saint Pierre La Cour.

- 20 Se preparó un mortero M7 según la formulación (1) a 20°C con la diferencia de que el cemento de la formulación (1) se reemplazó por 85% en masa del cemento producido por la empresa Lafarge que proviene del sitio de Havre de tipo CEM I 52,5 N según la norma EN 197-1 y 15% en masa de cenizas volantes que provienen del sitio Carling.

- 25 Se preparó un mortero M8 según la formulación (1) a 20°C con la diferencia de que el cemento de la formulación (1) se reemplazó por 85% en masa del cemento producido por la empresa Lafarge que proviene del sitio de Saint Pierre La Cour de tipo CEM II 32,5 N según la norma EN 197-1 y 15% en masa de material de relleno calcáreo de Saint Pierre La Cour.

- 30 Se preparó un mortero M9 según la formulación (1) a 20°C con la diferencia de que el cemento de la formulación (1) se reemplazó por 82% en masa del cemento producido por la empresa Lafarge que proviene del sitio de Saint Pierre La Cour de tipo CEM II 42,5 N según la norma EN 197-1 y 18% en masa de material de relleno calcáreo de Saint Pierre La Cour.

Se realizó un litro de cada mortero M5, M6, M7, M8 y M9.

- 35 Para los morteros M5, M6, M7, M8 y M9, el agente retardante fue CHRYSOPlast CER™. Cada mortero M5, M6 y M7 comprendió 0,33% en masa, expresada en extracto seco, del agente retardante respecto a la masa de aglutinante (cemento + material de sustitución). Cada mortero M8 y M9 comprendió 0,38% en masa, expresada en extracto seco, del agente retardante respecto a la masa de aglutinante (cemento + material de sustitución).

Para los morteros M5, M6, M7, M8 y M9, el agente modificador de reología fue Culminal MHPC 20000 P™. Cada mortero M5, M6, M7, M8 y M9 comprendió 0,11% en masa, expresada en extracto seco, del agente modificador de reología respecto a la masa de aglutinante (cemento + material de sustitución).

- 40 Para los morteros M5, M6, M7, M8 y M9, el superplastificante fue GLENIUM 27™. Cada mortero M5, M6 y M7 comprendió 0,3% en masa, expresada en extracto seco, del superplastificante respecto a la masa de aglutinante (cemento + material de sustitución). El mortero M8 comprendió 0,35% en masa, expresada en extracto seco, del superplastificante respecto a la masa de aglutinante (cemento + material de sustitución). El mortero M9 comprendió 0,5% en masa, expresada en extracto seco, del superplastificante respecto a la masa de aglutinante (cemento + material de sustitución).

Los morteros M5, M6, M7, M8 y M9 se conservaron en reposo, sin agitación. Se conservaron tres muestras para cada mortero. Se realizaron medidas de escurrimiento, a 20^oC, a 5 minutos para la primera muestra, a 24 horas para la segunda muestra y a 48 horas para la tercera muestra. Cada muestra se mezcló poco antes de la medida. Los resultados de estos ensayos se reúnen en la tabla 10 siguiente:

5

Tabla 10

Mortero	Cemento	Adición	Escurrecimiento a 5 min (mm)	Escurrecimiento a 24 h (mm)	Escurrecimiento a 48 h (mm)
M5	CEM I (100%)	0%	165	165	150
M6	CEM I (85%)	Relleno calcáreo (15%)	165	150	150
M7	CEM I (85%)	Cenizas volantes (15%)	130	120	120
M8	CEM II 32,5 (74%)	Relleno calcáreo (26%)	155	135	135
M9	CEM II 42,5 (82%)	Cenizas volantes (18%)	155	155	135

La disminución del escurrimiento en 48 horas fue inferior a 20 mm para los morteros M5, M6, M7, M8 y M9, lo que correspondió a una disminución del escurrimiento en 48 horas medida con un cono según la norma EN 12350-2 inferior a 100 mm. Los morteros M5, M6, M7, M8 y M9 fueron por lo tanto satisfactorios. Además, no se observó ninguna exudación ni ninguna sedimentación de los morteros M5, M6, M7, M8 y M9.

10

REIVINDICACIONES

1. Composición hidráulica que comprende:
- de 220 a 500 kg, por metro cúbico de la composición hidráulica en estado fresco, de un aglutinante hidráulico que comprende cemento Portland;
- 5
- de 400 a 1.800 kg, por metro cúbico de la composición hidráulica en estado fresco, de una arena que tiene un D10 superior a 0,1 mm y un D90 inferior a 4 mm;
 - de 0,1 a 5% en masa de extracto seco respecto a la masa del aglutinante hidráulico de un agente retardante que comprende un ácido carboxílico, un ácido fosfónico o sus sales;
- 10
- de 0,05 a 5% en masa de extracto seco respecto a la masa del aglutinante hidráulico de un superplastificante que comprende un polímero polifosfato de polióxido de alquileno, un polímero polifosfonato de polióxido de alquileno, un polímero polisulfonato de polióxido de alquileno o un polímero policarboxilato de polióxido de alquileno; y
 - de 0,01 a 2% en masa de extracto seco respecto a la masa del aglutinante hidráulico de un agente modificador de reología que comprende una celulosa o un derivado de celulosa, de donde resulta que el tiempo de fraguado de la composición hidráulica es superior o igual a 12 horas en ausencia de activación del fraguado de la composición hidráulica y siendo la variación del asentamiento de la composición hidráulica medido según la norma EN 12350-2 inferior a 50 mm o la variación del escurrimiento de la composición hidráulica medido con un cono según la norma EN 12350-2 es inferior a 100 mm durante al menos 12 horas en ausencia de activación del fraguado de la composición hidráulica.
- 15
2. Composición hidráulica según la reivindicación 1, en la que el agente retardante comprende un ácido hidroxicarboxílico o una sal de ácido hidroxicarboxílico.
- 20
3. Composición hidráulica según la reivindicación 2, en la que el agente retardante comprende un gluconato.
4. Composición hidráulica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la cantidad del agente retardante está comprendida de 0,1 a 1% en masa de extracto seco respecto a la masa del aglutinante hidráulico.
5. Composición hidráulica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la cantidad del superplastificante está comprendida de 0,05 a 1% en masa de extracto seco respecto a la masa del aglutinante hidráulico.
- 25
6. Composición hidráulica según la reivindicación 5, en la que la cantidad del superplastificante está comprendida de 0,05 a 0,5% en masa de extracto seco respecto a la masa del aglutinante hidráulico.
7. Composición hidráulica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la cantidad del agente modificador de reología está comprendida de 0,025 a 0,4% en masa de extracto seco respecto a la masa del aglutinante hidráulico.
- 30
8. Composición hidráulica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el superplastificante comprende un policarboxilato de polióxido de alquileno.
9. Composición hidráulica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la resistencia a la compresión de la composición hidráulica es al menos igual a 1 MPa 24 horas después del inicio del fraguado de la composición hidráulica.
- 35
10. Composición hidráulica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la duración entre el fin de la ventana de trabajabilidad de la composición hidráulica y el inicio del fraguado de la composición hidráulica es inferior a 36 horas.
- 40
11. Composición hidráulica según la reivindicación 10, en la que la duración entre el fin de la ventana de trabajabilidad de la composición hidráulica y el inicio del fraguado de la composición hidráulica es inferior a 24 horas.