

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 318**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)
C04B 24/28 (2006.01)
C04B 28/04 (2006.01)
C04B 40/00 (2006.01)
C04B 24/24 (2006.01)
C04B 7/12 (2006.01)
C04B 7/14 (2006.01)
C04B 7/24 (2006.01)
C04B 7/345 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2009 PCT/FR2009/001191**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.04.2010 WO10040915**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2009 E 09752200 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2334615**

54 Título: **Composición a base de material hidráulico y/o puzolánico**

30 Prioridad:

10.10.2008 FR 0805597

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GEORGES, SÉBASTIEN;
COMPARET, CÉDRIC;
THIBAUT, BRUNO y
VILLARD, EMMANUEL**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 627 318 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 a base de material hidráulico y/o puzolánico.

5 La presente invención tiene por objeto una composición a base de material hidráulico y/o puzolánico que permite aprovechar materias primas no utilizadas o poco utilizadas hasta ahora para la fabricación de una composición hidráulica, no siendo dichas materias un Clinker, ni piedra caliza, ni yeso, ni sulfato de calcio, ni sulfato de calcio anhidro, ni sulfato de calcio semihidratado, ni escayola, ni cal.

10 La utilización de materiales hidráulicos y/o puzolánicos, que no son un Clinker, ni piedra caliza, ni yeso, ni sulfato de calcio, ni sulfato de calcio anhidro, ni sulfato de calcio semi-hidratado, ni escayola, ni cal, en la formulación de los cementos para formar unas composiciones hidráulicas es muy conocida por el experto en la materia (véanse, en particular, los cementos con adiciones de tipo CEM II a CEM V según la norma EN 197-1, que precisa la naturaleza y la cantidad de dichos materiales hidráulicos y/o puzolánicos).

15 Se conoce por ejemplo la solicitud de patente FR 2 897 057, que divulga una composición que comprende un aglomerante hidráulico y un polímero catiónico que tiene una densidad de carga catiónica superior a 0,5 meq/g y una viscosidad intrínseca inferior a 1 dl/g. Esta solicitud de patente precisa que el aglomerante hidráulico puede ser cualquier material de fraguado hidráulico, pero no se citan los materiales puzolánicos.

20 Se conoce asimismo por ejemplo la solicitud de patente WO 2006/032786, que divulga una composición que comprende una composición hidráulica y un polímero catiónico que tiene una densidad de carga catiónica superior a 0,5 meq/g y una viscosidad intrínseca inferior a 1 dl/g. Esta los de patente precisa que la composición hidráulica puede ser cualquier composición que presenta un fraguado hidráulico, pero no se citan los materiales puzolánicos.

25 Se conoce también por ejemplo la solicitud de patente WO 98/51640, que divulga una mezcla cementera que comprende un cemento hidráulico, más del 10% en masa de una puzolana en sustitución del cemento y un adyuvante de compatibilización. La puzolana se selecciona de entre las cenizas volantes, las lechadas, las puzolanas naturales y sus mezclas. El adyuvante de compatibilización comprende un dispersante polimérico carboxilato capaz de actuar como un reductor de agua en combinación con un acelerante. En este documento no se cita ningún polímero catiónico.

30 Ahora bien, los materiales hidráulicos y/o puzolánicos, que no son un Clinker, ni piedra caliza, ni yeso, ni sulfato de calcio, ni sulfato de calcio anhidro, ni sulfato de calcio semi-hidratado, ni escayola, ni cal, tienen unas características que hacen que su utilización resulte a veces difícil ya que no corresponden intrínsecamente a las exigencias de los formuladores. Una parte más o menos importante de dichos materiales hidráulicos y/o puzolánicos no puede ser utilizada por tanto para la fabricación de composiciones hidráulicas. La utilización de tales materiales hidráulicos y/o puzolánicos puede por ejemplo causar problemas en términos de demanda de agua o sobredosis de adyuvantes.

35 Con el fin de responder a las exigencias y a las necesidades de los formuladores, se ha convertido en necesario encontrar un medio para aprovechar los materiales hidráulicos y/o puzolánicos, que no son Clinker, ni piedra caliza, ni yeso, ni sulfato de calcio, ni sulfato de calcio anhidro, ni sulfato de calcio semi-hidratado, ni escayola, ni cal, y que son poco o nada convenientes para la fabricación de composiciones hidráulicas.

40 Por eso, el problema que la invención pretende resolver es proporcionar un nuevo medio adaptado al aprovechamiento de materiales hidráulicos y/o puzolánicos, que no son Clinker, ni piedra caliza, ni yeso, ni sulfato de calcio, ni sulfato de calcio anhidro, ni sulfato de calcio semi-hidratado, ni escayola, ni cal, y que pueden ser poco o nada utilizables hasta ahora para la fabricación de composiciones hidráulicas, sin dejar de obtener las prestaciones de las composiciones hidráulicas estándar.

45 Inesperadamente, los inventores han demostrado que es posible utilizar polímeros catiónicos particulares para aprovechar los materiales hidráulicos y/o puzolánicos, no siendo dichos materiales un Clinker, ni piedra caliza, ni yeso, ni sulfato de calcio, ni sulfato de calcio anhidro, ni sulfato de calcio semi-hidratado, ni escayola, ni cal.

50 Con este objetivo, la presente invención propone una mezcla que comprende por lo menos un material hidráulico y/o puzolánico y por lo menos un polímero catiónico hidrosoluble, teniendo dicho polímero catiónico una densidad de cargas catiónicas superior a 0,5 meq/g, y una viscosidad intrínseca inferior a 1 dl/g, y no siendo dicho material hidráulico y/o puzolánico un Clinker, ni piedra caliza, ni yeso, ni sulfato de calcio, ni sulfato de calcio anhidro, ni sulfato de calcio semi-hidratado, ni escayola, ni cal.

55 La invención ofrece ventajas determinante, en particular las composiciones hidráulicas obtenidas a partir de la mezcla según la presente invención necesitan una dosificación en superplastificante muy inferior a la que sería necesaria para una composición hidráulica obtenida a partir de los mismos materiales hidráulicos y/o puzolánicos en las mismas proporciones pero sin un polímero catiónico, para una consistencia o fluidez idéntica.

Según otra de las ventajas de la invención, las composiciones hidráulicas obtenidas a partir de la mezcla según la presente invención necesitan una cantidad de agua total muy inferior a la que se sería necesaria para una composición hidráulica obtenida a partir de los mismos materiales hidráulicos y/o puzolánicos en las mismas proporciones pero sin polímero catiónico, para una consistencia o fluidez idéntica.

Otra de las ventajas que ofrece la invención es que las composiciones hidráulicas que comprenden la mezcla según la presente invención tienen una demanda de agua inferior a la de los mismos materiales hidráulicos y/o puzolánicos, pero sin polímero catiónico.

Según otra de las ventajas de la invención, las composiciones hidráulicas que comprenden la mezcla según la invención tienen un mejor mantenimiento de la trabajabilidad.

Otra de las ventajas de la invención es la reducción de las emisiones de CO₂. La mezcla según la invención en efecto, permite utilizar, como sustituto del Clinker una mayor cantidad de materiales hidráulicos y/o puzolánicos, no siendo dichos materiales un Clinker, ni piedra caliza, ni yeso, ni sulfato de calcio, ni sulfato de calcio anhidro, ni sulfato de calcio semi-hidratado, ni escayola, ni cal, y ello, sin degradar las prestaciones de las composiciones hidráulicas obtenidas, en particular en términos de reología y de resistencias mecánicas.

Además, la invención tiene la ventaja de ser fácil de realizar, puesto que la determinación de la cantidad de polímero catiónico según la invención se puede determinar fácilmente con sólo medir el valor de azul (véanse las normas NF EN 933-9 anexo A y NF 18-595). El valor de azul permite en efecto determinar la limpieza de los materiales granulares como por ejemplo los materiales hidráulicos y/o puzolánicos tales como los definidos según la invención, es decir, la cantidad de impurezas (como por ejemplo arcillas) contenidas en estos materiales. Ahora bien, las pruebas de rutina permiten trazar la curva (dosificación de polímero catiónico según la invención en función del valor de azul medido) y determinar así, para un material granular dado, la relación existente entre el valor de azul de metileno y la cantidad de polímero catiónico según la invención necesaria para obtener el resultado deseado.

Por último, la invención tiene la ventaja de poder ser utilizada en cualquier industria, en particular la industria de la edificación, la industria química (fabricantes de adyuvantes) y en el conjunto de los mercados de la construcción (edificación, ingeniería civil o de la planta de prefabricados), de la industria de la construcción o de la industria cementera.

Otras ventajas y características de la invención aparecerán de forma clara con la lectura de la siguiente descripción y de los siguientes ejemplos dados a título puramente ilustrativo y no limitativo.

La invención se refiere a una mezcla que comprende por lo menos un material hidráulico y/o puzolánico y por lo menos un polímero catiónico hidrosoluble, presentando dicho polímero catiónico una densidad de cargas catiónicas superior a 0,5 meq/g, y una viscosidad intrínseca inferior a 1 dl/g, y no siendo dicho material un Clinker, ni piedra caliza, ni yeso, ni sulfato de calcio, ni sulfato de calcio anhidro, ni sulfato de calcio semi-hidratado, ni escayola, ni cal.

Se entiende por la expresión «aglomerante hidráulico» según la presente invención un material que, mezclado con agua, forma una pasta que fragua y se endurece como resultado de reacciones de hidratación y que, después de endurecer, mantiene su resistencia y su estabilidad incluso bajo el agua. Preferentemente, un aglomerante hidráulico según la invención es un Clinker o un cemento, ventajosamente un cemento Portland.

Se entiende por la expresión «material hidráulico» según la invención un aglomerante hidráulico que no es un Clinker, ni piedra caliza, ni yeso, ni sulfato de calcio, ni sulfato de calcio anhidro, ni sulfato de calcio semi-hidratado, ni escayola.

Se entiende por la expresión «material puzolánico» según la presente invención un material que se endurece al contacto con la cal en medio acuoso (véase EN 197.1 párrafo 5.2.3.1). Aunque un material puzolánico requiere cal para endurecerse, la cal como tal no forma parte de los materiales puzolánicos.

Los materiales hidráulicos y/o puzolánicos según la presente invención no puede ser un Clinker, cualquiera que sea.

Los materiales hidráulicos y/o puzolánicos según la presente invención no pueden ser piedra caliza, ni yeso, ni sulfato de calcio, ni sulfato de calcio anhidro, ni sulfato de calcio semi-hidratado, ni escayola, ni cal. Los materiales hidráulicos y/o puzolánicos según la invención pueden ser en particular unas puzolanas naturales, unas puzolanas calcinadas, unas arcillas calcinadas, unas pizarras calcinadas, unas cenizas volantes, unas lechadas, unos humos de sílice o sus mezclas. Preferentemente, los materiales hidráulicos y/o puzolánicos según la presente invención son unas puzolanas, unas arcillas calcinadas, unas cenizas volantes, unos humos de sílice o sus mezclas.

5 Se entiende por el término «puzolanas» según la presente invención unos materiales silíceos y/o silico-aluminosos que comprenden principalmente SiO₂ reactivo y Al₂O₃. Entre las puzolanas, se pueden citar las puzolanas naturales, que son generalmente unos materiales de origen volcánico o unas rocas sedimentarias, y las puzolanas calcinadas, que son unos materiales de origen volcánico, unas arcillas, unas pizarras o unas rocas sedimentarias activadas térmicamente (véase la norma EN 197-1 párrafo 5.2.3) Las puzolanas según la invención se pueden seleccionar de entre las piedras pómez, las tobas, las lechadas o sus mezclas.

10 Se entiende por el término «arcillas calcinadas», según la presente invención unas arcillas que han sufrido un tratamiento térmico.

15 Se entiende por el término «arcillas» según la presente invención unos filosilicatos, principalmente con estructura en capas, incluso fibrosos (por ejemplo silicatos de aluminio y/o de magnesio), que, caracterizados por la difracción por rayos X por ejemplo, tienen un parámetro de malla atómica de los planos cristalográficos [001] (d(001)) que varía de 7 a 15 Angstroms. Las arcillas según la invención se pueden seleccionar de entre la caolinita (d(001) = 7 Angstroms), las esmectitas (término genérico utilizado para designar las arcillas hinchadas, entre las cuales la montmorillonita), la illita, la muscovita (d(001) = 10 Angstroms), las cloritas (d(001) = 14 Angstroms), o sus mezclas.

20 Se entiende por el término «pizarra calcinada», según la presente invención un material producido en un horno especial a una temperatura de aproximadamente 800°C que comprende principalmente silicato bicálcico y aluminato monocálcico (véase la norma EN 197-1 párrafo 5.2.5)

25 Se entiende por el término «Clinker», según la presente invención una lechada seleccionada de entre las lechadas granuladas de alto horno, según la norma EN 197-1 párrafo 5.2.2, las lechadas de acero o sus mezclas.

30 Se entiende por el término «ceniza volante», según la presente invención un material obtenido por precipitación electrostática o mecánica de partículas pulverulentas contenidas en los humos de las calderas alimentadas con carbón pulverizado (véase la norma EN 197-1 párrafo 5.2.4). Las cenizas volantes según la invención pueden ser de naturaleza silícea o cálcica.

35 Se entiende por el término «humo de sílice» según la presente invención un material obtenido por reducción de cuarzo de gran pureza por carbón en hornos de arco eléctrico utilizados para la producción de silicio y de aleaciones de ferrosilicio (véase la norma EN 197-1 párrafo 5.2.7). Los humos de sílice están formados por partículas esféricas que comprenden por lo menos el 85% en masa de sílice amorfa.

40 Se entiende por el término «polímero» según la presente invención un compuesto que comprende más de dos monómeros, iguales o diferentes, que presentan un orden particular o no.

Se entiende por el término «Clinker», según la presente invención el producto obtenido después de la cocción (clinkerización) de una mezcla (el crudo) compuesta entre otros por piedra caliza y por ejemplo por arcilla.

45 Se entiende por el término «Clinker Portland», según la presente invención un material hidráulico constituido por lo menos por dos tercios en masa de silicatos de calcio (3CaO·SiO₂ y 2CaO·SiO₂), estando la parte restante constituida por fases que contienen aluminio y hierro, así como otros componentes. La proporción másica (CaO)/(SiO₂) no debe sobrepasar 2,0. El contenido en óxido de magnesio (MgO) no debe sobrepasar 5,0% en masa.

50 Se entiende por el término «composición hidráulica», según la presente invención una composición que presenta un fraguado hidráulico, y muy particularmente argamasas, morteros y hormigones destinados al conjunto de los mercados de la construcción (edificación, ingeniería civil, perforación de pozos o planta de prefabricación).

55 Se entiende por el término «objeto endurecido» según la presente invención un objeto obtenido después de fraguado y endurecimiento de una composición hidráulica. El objeto puede ser, por ejemplo un muro, un suelo, una cimentación, un pilar de puente, un producto procedente de una planta de prefabricación, un recubrimiento de superficie, un revestimiento, un aglomerante de albañilería, un producto de unión o una cola.

60 Se entiende por el término «demanda de agua» según la presente invención la cantidad de agua necesaria para obtener una fluidez diana en una composición hidráulica.

65 Se entiende por el término «materia activa», según la presente invención un compuesto que tiene un efecto sobre los materiales hidráulicos y/o puzolánicos tales como los definidos según la presente invención en el marco de su utilización para la fabricación de una composición hidráulica. En particular, la materia activa no es un disolvente.

Mezcla

5 Preferentemente, la mezcla según la invención comprende dicho por lo menos un material hidráulico y/o puzolánico seleccionado de entre las puzolanas naturales, las puzolanas calcinadas, las arcillas calcinadas, las cenizas volantes, las pizarras calcinada, las lechadas, los humos de sílice o sus mezclas. Ventajosamente, la mezcla según la invención comprende por lo menos dicho por lo menos un material hidráulico y/o puzolánico seleccionado de entre las puzolanas, las arcillas calcinadas, las cenizas volantes, los humos de sílice o sus mezclas.

10 Preferentemente, la mezcla según la invención comprende dicho por lo menos un material hidráulico y/o puzolánico que es una puzolana. Ventajosamente, las puzolanas según la invención se seleccionan de entre las piedras pómez, las tobas, las lechadas o sus mezclas.

15 Preferentemente, la mezcla según la invención comprende dicho por lo menos un material hidráulico y/o puzolánico que es una arcilla calcinada. Ventajosamente, las arcillas calcinadas según la invención se seleccionan de entre la caolinita, las esmectitas, la illita, la muscovita, las cloritas, activadas térmicamente, o sus mezclas.

20 Preferentemente, la mezcla según la invención comprende dicho por lo menos un material hidráulico y/o puzolánico que es una ceniza volante.

Preferentemente, la mezcla según la invención comprende dicho por lo menos un material hidráulico y/o puzolánico que es humo de sílice.

25 Preferentemente, el material hidráulico y/o puzolánico según la invención puede ser una caolinita calcinada, también denominada un metacaolín.

30 Preferentemente, la mezcla según la invención comprende además por lo menos un adyuvante habitual, como por ejemplo un agente de molienda, por ejemplo, un acelerante, un agente aireante, un agente viscosante, un retardante, un fluidificante, un agente anti-contracción o sus mezclas.

Preferentemente, la mezcla según la invención comprende una cantidad de polímero catiónico inferior o igual al 2%, preferentemente inferior o igual a 1% con respecto al material hidráulico y/o puzolánico según la invención.

35 Preferentemente, la mezcla según la invención comprende además un acelerante. Dicho acelerante puede ser cualquier acelerante conocido, ventajosamente una sal de calcio.

Polímero catiónico

40 Según la invención, el polímero catiónico es hidrosoluble y tiene una cationicidad superior a 0,5 meq/g, preferentemente superior a 1 meq/g, y, en particular, superior a 2 meq/g.

45 Según la invención, el polímero catiónico tiene además un peso molecular se expresado por una viscosidad intrínseca inferior a 1 dl/g, preferentemente inferior a 0,8 dl/g, y, en particular, inferior a 0,6 dl/g.

50 El polímero catiónico según la invención puede tener una estructura lineal, en peine, o una estructura ramificada. Preferentemente, el polímero catiónico según la invención es lineal. Quedan excluidos de los polímeros catiónicos según la invención los polímeros catiónicos insolubles en medio acuoso, por ejemplo, los látex catiónicos SBR tales como los descritos en la solicitud de patente JP H09-020536.

Los grupos catiónicos pueden ser, en particular, unos grupos fosfonio, piridinio, sulfonio y amina cuaternaria, siendo estos últimos los preferidos. Estos grupos catiónicos pueden estar situados en la cadena del polímero o como un grupo colgante.

55 Un gran número de polímeros catiónicos son conocidos en sí mismos. Dichos polímeros se pueden obtener directamente mediante uno o unos procedimientos de polimerización conocidos, tales como la polimerización radicalaria, la policondensación o la poliadición.

60 También se pueden preparar mediante la modificación post-sintética de un polímero, por ejemplo por injerto de grupos que llevan una o varias funciones catiónicas en una cadena polimérica que lleva unos grupos reactivos apropiados.

La polimerización se realiza a partir de por lo menos un monómero que lleva un grupo catiónico o un precursor adaptado.

65 Los polímeros obtenidos a partir de monómeros que llevan unos grupos amina e imina son particularmente útiles.

El nitrógeno puede ser cuaternizado después de la polimerización de manera conocida, por ejemplo, por alquilación con la ayuda de un compuesto alquilante, por ejemplo, por cloruro de metilo, o en medio ácido, por protonación.

5 Los polímeros catiónicos que contienen unos grupos catiónicos de amina cuaternaria son particularmente apropiados.

Entre los monómeros que ya llevan una función amina cuaternaria catiónica, se pueden citar, en particular, las sales de dialildialquil amonio, los (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo cuaternizados, y las (met)acrilamidas N-sustituidas por un dialquilaminoalquilo cuaternizado.

La polimerización se puede llevar a cabo con unos monómeros no iónicos, preferentemente con cadena corta, que comprenden de 2 a 6 átomos de carbono. Unos monómeros aniónicos también pueden estar presentes, en la medida en que no afecten a los grupos catiónicos.

15 En el marco de la modificación de polímeros por injerto, se pueden citar los polímeros naturales injertados, tales como los almidones catiónicos.

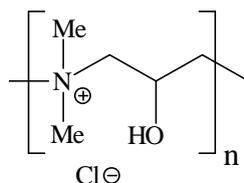
20 Ventajosamente, el polímero catiónico según la invención contiene unos grupos cuyo carácter catiónico sólo se manifiesta en medio ácido. Los grupos aminas terciarias, catiónicos por protonación en medio ácido, son particularmente preferidos. La ausencia de carácter iónico en las composiciones hidráulicas de tipo hormigón o mortero que tienen un pH alcalino permite mejorar aún más su robustez con respecto a otros compuestos iónicos, en particular aniónicos.

25 A modo de ejemplo, se pueden citar los polímeros catiónicos de la familia de las polivinilaminas, que se pueden obtener por polimerización de N-vinilformamida, seguida de una hidrólisis. Las polivinilaminas cuaternizadas se pueden preparar como se describe en la patente US nº 5.292.441. Los polímeros de tipo polietilenimina también son adecuados. Estos últimos son cuaternizados por protonación.

30 Particularmente preferidos son los polímeros catiónicos obtenidos por policondensación de epíclorhidrina con una mono o dialquilamina, en particular, la metilamina o la dimetilamina. Su preparación ha sido descrita por ejemplo en patentes US nº 3.738.945 y nº 3.725.312.

35 Preferentemente, los polímeros catiónicos pueden ser unos polímeros de origen natural. Se pueden citar, en particular, el quitosano protonado o cuaternizado.

El motivo del polímero catiónico obtenido por policondensación de dimetilamina y de epíclorhidrina se puede representar de la siguiente manera:



También son adecuados los polímeros de tipo poliacrilamida modificados por reacción de Mannich tal como la poliacrilamida N-sustituida por un grupo dimetilaminometilo.

45 También son adecuados los polímeros catiónicos obtenidos por policondensación de diciandiamida y de formaldehído. Estos polímeros y el procedimiento de obtención se describen en la patente FR 1 042 084.

Preferentemente, los polímeros catiónicos según la invención puede ser cuaternizados por una sal de amonio que no sea el cloruro de amonio.

50 Ventajosamente, el polímero catiónico según la invención puede tener otras propiedades, además de las descritas en la presente solicitud. En particular, el polímero catiónico según la invención puede ser un agente de ayuda a la trituración del Clinker o de los materiales hidráulicos y/o puzolánicos según la invención, también denominado agente de molienda.

55 Superplastificante

Preferentemente, la mezcla según la invención comprende, además de un polímero catiónico específico, también por lo menos un superplastificante.

60

- 5 Se entiende por el término «superplastificante» según la presente invención una molécula orgánica que se suele utilizar en el campo de las composiciones hidráulicas con el fin de fluidificar las composiciones hidráulicas o reducir la dosis de agua para una misma consistencia. Un superplastificante según la presente invención puede ser, por ejemplo, un polímero aniónico con estructura de peine, tal como un policarboxilato polióxido (PCP), un lignosulfonato, un polioxialquileno difosfonato o sus mezclas.
- 10 Se entiende por el término «policarboxilato polióxido» o «PCP», según la presente invención un copolímero de los ácidos acrílicos o metacrílicos, y de sus esteres de poli(óxido de etileno) (POE).
- 15 Preferentemente, el superplastificante según la presente invención se selecciona del entre los más eficaces para reducir la viscosidad de las composiciones hidráulicas.
- 20 Preferentemente, el superplastificante según la presente invención se selecciona de entre los más eficaces para reducir la viscosidad de las composiciones hidráulicas.
- 25 Preferentemente, el superplastificante según la presente invención tiene un peso molecular inferior a 200000 g/mol, preferentemente inferior a 100000 g/mol y preferentemente inferior a 80000 g/mol.
- 30 El superplastificante según la invención puede ser de estructura lineal, ramificada o de peine.
- 35 Preferentemente, por lo menos uno de entre el polímero catiónico y el superplastificante tiene una estructura de peine.
- 40 Muy especialmente preferido es un superplastificante de estructura de peine. En este caso, la cadena principal está generalmente hidrocarbonada.
- 45 El superplastificante según la invención puede comprender, en particular, unos grupos carboxílicos, sulfónicos, sacarídicos o aminados.
- 50 El superplastificante según la invención puede contener por otra parte, unos grupos colgantes no iónicos, en particular, unos grupos poliéter. Los grupos poliéter comprenden generalmente unos motivos de óxido de etileno o de óxido de propileno o también una combinación de los dos.
- 55 El superplastificante según la invención también puede contener además unos grupos colgantes de tipo di- u oligo-sacáridos (véase, por ejemplo, la solicitud de patente EP 2 072 531) o de tipo poliamina poliamida (véase por ejemplo la solicitud de patente EP 2 065 349).
- 60 Un gran número de superplastificantes tales como los descritos son conocidos en sí mismos.
- 65 Pueden ser obtenidos directamente por copolimerización, vía descrita en las patentes EP 0 056 627, JP 58074552, US nº 5.393.343.
- También se puede preparar por modificación post-sintética de un polímero, tal como se describe por ejemplo en la patente US nº 5.614.017.
- El superplastificante según la invención puede ser añadido en diferentes momentos en el procedimiento de producción, al mismo tiempo o aparte del polímero catiónico según la invención. Puede ser en primer lugar mezclado con el material hidráulico y/o puzolánico según la invención. Según una variante, puede ser añadido en el momento de la preparación de la composición hidráulica según la invención.
- Composición hidráulica
- Otro objeto de la presente invención es una composición hidráulica que comprende por lo menos una mezcla según la invención y por lo menos un aglomerante hidráulico. Preferentemente, dicho aglomerante hidráulico es un cemento Portland.
- La composición según la invención puede ser obtenida por trituración separada de los diferentes constiuyentes o por co-trituración de los distintos constituyentes.
- Preferentemente, la mezcla, el polímero catiónico y el superplastificante de la composición hidráulica según la invención tienen las mismas características que las descritas anteriormente.
- Preferentemente, la composición hidráulica según la invención comprende además unos granulados.
- Preferentemente, la composición hidráulica según la invención comprende además un acelerante. Dicho acelerante puede ser cualquier acelerante conocido, ventajosamente una sal de calcio.

Tratamiento

5 Otro objeto de la invención es un procedimiento de tratamiento de un material hidráulico y/o puzolánico, que comprende las etapas de:

- 10 - preparación de una composición catiónica que comprende agua y por lo menos un polímero catiónico hidrosoluble que tiene una densidad de cargas catiónicas superior a 0,5 meq/g, y una viscosidad intrínseca inferior a 1 dl/g a título de materia activa;
- 10 - mezcla de dicha composición catiónica con dicho por lo menos un material hidráulico y/o puzolánico;

15 no siendo dicho material hidráulico y/o puzolánico un Clinker, ni piedra caliza, ni yeso, ni sulfato de calcio, ni sulfato de calcio anhidro, ni sulfato de calcio semi-hidratado, ni escayola, ni cal.

15 Preferentemente, el procedimiento según la presente invención comprende una etapa de preparación de una composición catiónica que comprende además por lo menos un superplastificante.

20 Preferentemente, el procedimiento según la invención comprende una etapa suplementaria de adición de un acelerante. Dicho acelerante puede ser cualquier acelerante conocido, ventajosamente una sal de calcio.

20 Preferentemente, el material hidráulico y/o puzolánico, el polímero catiónico hidrosoluble y el superplastificante del procedimiento según la invención tienen las mismas características que las descritas anteriormente.

25 Una composición catiónica que comprende los dos polímeros iónicos de carga opuesta es particularmente ventajosa. En efecto, es sorprendentemente estable y no forma ningún precipitado.

30 Se supone que este efecto está relacionado con el volumen ocupado estérico del polímero peine, el cual limita la accesibilidad de las cargas llevadas por el polímero y evita así la precipitación de los polímeros de carga opuesta.

35 Ventajosamente, la composición comprende como máximo 50% en peso, y, en particular, como máximo 30% en peso de superplastificante. Especialmente preferida es una composición que comprende de 20 a 30% en peso de superplastificante con respecto al peso total (superplastificante + polímero catiónico).

40 La composición catiónica puede ser utilizada según la aplicación prevista, en forma de sólido (granulado, bola, polvo fino) o líquido. Preferentemente, se presenta en forma de una solución acuosa. Puede comprender, además de la materia activa y el o los disolventes, en particular por lo menos un adyuvante habitual, como por ejemplo un agente de molienda, un acelerante, un agente aireador, un agente viscosante, un retardante, un fluidificante, un agente anti-contracción o sus mezclas.

45 La dosis resulta particularmente fácil para formas líquidas. Por otro lado, teniendo en cuenta el peso molecular relativamente bajo de las macromoléculas seleccionadas, es posible utilizar unas soluciones acuosas a concentraciones elevadas de polímero sin ningún problema relacionado con viscosidades altas. Es particularmente interesante utilizar unas concentraciones de polímero elevadas para reducir los costes (transporte, almacenamiento). La concentración de polímero en la solución puede variar, pero generalmente está comprendida entre 20 y 80% en peso.

50 Como variante, es posible prever la preparación de una pre-mezcla de una pequeña cantidad de dicho material hidráulico y/o puzolánico con el polímero catiónico hidrosoluble y después añadir esta pre-mezcla a la cantidad restante de dicho material hidráulico y/o puzolánico.

55 La composición catiónica según la invención está preferentemente en forma líquida. Puede ser mezclada, rociada o vaporizada en los materiales hidráulicos y/o puzolánicos según la invención a tratar. Preferentemente, el tratamiento se realizará por simple mezclado o simple puesta en contacto.

60 El tratamiento del material hidráulico y/o puzolánico según la invención puede ocurrir en diferentes momentos. En primer lugar, la composición catiónica según la invención puede ser añadida antes, durante y/o después de la trituración de dichos materiales hidráulicos y/o puzolánicos, preferentemente después de dicha trituración. Según una variante, la composición catiónica según la invención se puede mezclar con dichos materiales hidráulicos y/o puzolánicos por medio de la totalidad o parte de la mezcla de agua de mezclado, antes del mezclado con el cemento. Por último, según otra variante, la composición catiónica según la invención se puede añadir a dichos materiales hidráulicos y/o puzolánicos antes, durante y/o después de la co-trituración con el Clinker Portland.

65 Los materiales hidráulicos y/o puzolánicos así tratados se pueden utilizar de manera habitual, en particular para la preparación de composiciones hidráulicas. Son útiles para la preparación de composiciones hidráulicas que

presentan unas propiedades constantes.

La composición descrita catiónica es estable en el tiempo y resiste al calor y al hielo.

5 Otro objeto de la invención es la utilización de una mezcla según la invención para la fabricación de una composición hidráulica.

Otro objeto de la invención es la utilización de una composición hidráulica tal como la descrita anteriormente, para la producción de un objeto endurecido.

10 Preferentemente, la mezcla, el cemento, el polímero catiónico y el superplastificante de las utilidades según la invención tienen las mismas características que las descritas anteriormente.

15 Por último, otro objeto de la invención es un objeto endurecido obtenido a partir de una composición hidráulica tal como la descrita anteriormente. Preferentemente, la mezcla, el polímero catiónico hidrosoluble y el superplastificante del objeto endurecido según la invención tienen las mismas características que las descritas anteriormente.

20 Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar su alcance.

Medición del esparcido y seguimiento de la reología

El esparcido de un mortero se mide gracias a un mini cono Abrams, cuyo volumen es de 800 ml. Las dimensiones del cono son las siguientes:

- 25
- diámetro del círculo de la base superior: 50 +/- 0,5 mm;
 - diámetro del círculo de la base inferior: 100 +/- 0,5 mm;
 - altura: 150 +/- 0,5 mm.

30 El cono se coloca en una placa de vidrio secada y llena con mortero fresco. Se enrasa a continuación. El levantamiento del cono provoca un hundimiento de la pasta de mortero en la placa de vidrio. El diámetro de la torta obtenida se mide en milímetros. Es el esparcido del mortero.

35 La consistencia de un mortero se considera buena cuando la medición del esparcido se aproxima a 320 mm.

Estas operaciones, repetidas en varios períodos de tiempo (5, 15, 30 y 60 minutos), permiten seguir la evolución de la reología del mortero durante 1 hora.

Medición de las resistencias mecánicas

40 Una hora después de mezclar la formulación, se vierten tres probetas en unos moldes de acero de 4 x 4 x 16 cm. Las probetas se vierten en una sola capa y son sacudidas 60 veces en la mesa de golpes. Los moldes se cubren a continuación con un vidrio (con una junta) y se colocan en un armario al 100% de humedad. Las probetas son desmoldadas 24 horas después de la mezcla. Se rompe inmediatamente una de las probetas después del desmoldeo. Las otras dos probetas se sumergen en unas cubetas de agua a 20°C hasta 28 días después de la mezcla y se rompen a continuación.

Ejemplos

Polímero catiónico

Los polímeros catiónicos se caracterizan por medio de su cationicidad y peso molecular.

1) Medición de la cationicidad

55 La cationicidad o densidad de cargas catiónica (en meq/g) representa la cantidad de cargas (en mmol) llevada por 1 g de polímero. Esta propiedad se mide por titulación coloidal por un polímero aniónico en presencia de un indicador coloreado sensible a la ionicidad del polímero en exceso.

60 En los ejemplos siguientes, la cationicidad se determinó de la siguiente manera. En un recipiente adaptado, se introducen 60 ml de solución tampón de fosfato de sodio a 0,001 M - pH 6 y 1 ml de una solución de azul de o-toluidina a 4,1 x 10⁻⁴ M, y después 0,5 ml de solución de polímero catiónico a dosificar.

Esta solución se titula con una solución de polivinilsulfato de potasio hasta que el indicador ha cambiado.

65 Se obtiene la cationicidad mediante la siguiente relación:

$$\text{Cationicidad (meq/g)} = (\text{Vepvsk} * \text{NpvsK}) / (\text{Vpc} * \text{Cpc})$$

en la que:

- Vpc es el volumen de solución del polímero catiónico;
- Cpc es la concentración de polímero catiónico en solución;
- Vepvsk es el volumen de solución de polivinilsulfato potásico; y
- NpvsK es la normalidad de la solución de polivinilsulfato de potasio.

2) Medición de la viscosidad intrínseca

Las mediciones de viscosidad intrínseca de los polímeros catiónicos se realizan en una solución NaCl 3 M, con un viscosímetro capilar de tipo Ubbelohde, a 25°C.

Se mide el tiempo de flujo en el tubo capilar entre 2 marcas de referencia para el disolvente y de las soluciones del polímero a distintas concentraciones. La reducción de la viscosidad se calcula dividiendo la viscosidad específica entre la concentración de la solución de polímero. La viscosidad específica se obtiene para cada concentración, dividiendo la diferencia entre los tiempos de flujo de la solución de polímero y del disolvente, entre el tiempo de flujo del disolvente. Al trazar la recta de la viscosidad reducida en función de la concentración de la solución de polímero, se obtiene una recta. La intersección con la ordenada de esta recta corresponde a la viscosidad intrínseca de una concentración igual a cero.

Este valor se correlaciona con el peso molecular medio de un polímero.

Fórmulas de morteros

Tabla 1

	Masa	
Cemento	595 - X	g
Material hidráulico y/o puzolánico según la invención	X	g
Agua de pre-humectación	114	g
Agua de mezclado	263	g
Arena normalizada	1350	g
Arena PE2LS	330	g
Adyuvante	Y	g

El cemento es un cemento de tipo CEM I 52.5N CE CP2 NF (procedente de Le Havre - fábrica Lafarge).

La arena normalizada es una arena silíceas de acuerdo con la Norma EN 196.1 (proveedor: Nouvelle du Littoral).

La arena PE2LS era una arena silíceas con un diámetro inferior o igual a 0,315 mm (proveedor: Fulchiron).

El adyuvante es el Glénium 27 (extracto seco: 20,3% en masa; proveedor: BASF).

El polímero catiónico utilizado para todos los ejemplos siguientes es una poliamina epiclorhidrina - dimetilamina, que tiene una cationicidad de 7,3 meq/g, y una viscosidad intrínseca de 0,04 dl/g (FL2250; extracto seco: 55% en masa; proveedor: SNF).

El tratamiento de los materiales hidráulicos y/o puzolánicos según la invención por la composición catiónica se realizó mezclando la solución catiónica con dichos materiales hidráulicos y/o puzolánicos. Después del mezclado, la solución catiónica y los materiales hidráulicos y/o puzolánicos son agitados energicamente durante 20 a 30 segundos, y después dejados en reposo durante 4 minutos, y por último utilizados en el mortero.

La dosificación de polímero catiónico está expresada en ppm (o mg/kg) de polímero seco por kilogramo de material hidráulico y/o puzolánico según la invención.

Protocolo de preparación del mortero:

En el recipiente de un mezclador Perrier, se introduce la arena, después el agua de pre-humectación, agitando a baja velocidad (140 rpm). Se deja reposar durante 4 minutos antes de la introducción de los aglomerantes (cemento, materiales hidráulicos y/o puzolánicos tales como los definidos según la presente invención). Se mezcla de nuevo durante 1 minuto a velocidad baja y después se añade en 30 segundos a baja velocidad el agua de mezcla adicionada con el adyuvante. Por último, se mezcla durante 2 minutos más a 280 rpm.

ES 2 627 318 T3

En las tablas 2 y 3 siguientes, las anotaciones (1) y (2) tienen el significado siguiente:

- 5
- (1) corresponde a la tasa de sustitución del cemento por el material hidráulico y/o puzolánico, según la invención (puzolana o arcilla calcinada);
 - (2) Aglomerante = cemento + material hidráulico y/o puzolánico, según la invención (puzolana o arcilla calcinada).

Ejemplos con una puzolana natural: Puzolana de Milos - Grecia

Tabla 2

	Puzolana	Tasa de sustitución (1)	Dosificación Tratamiento Puzolana	Dosificación adyuvante	W/ Aglomerante	Esparcido 5 minutos	Resistencia compresión 1d	Resistencia compresión 28d
		%	ppm seco/puzolana	% seco/aglomerante (2)		mm	MPA	MPA
1	Puzolana - Grecia	0	-	0,1	0,63	340	18,1	41,6
2	Puzolana - Grecia	30	-	0,1	0,63	200	9,3	27,9
3	Puzolana - Grecia	30	-	0,1	0,89	320	4,0	16,0
4	Puzolana - Grecia	30	-	0,3	0,63	360	9,4	29,8
5	Puzolana - Grecia	30	3000	0,1	0,79	335	5,6	19,1
6	Puzolana - Grecia	30	3000	0,2	0,63	335	9,8	30,1
7	Puzolana - Grecia	30	3000	0,3	0,53	320	11,2	32,8

Ejemplos con una arcilla calcinada (procedente de Francia - Malet)

Tabla 3

	Arcilla	Tasa de Sustitución (1)	Dosificación Tratamiento arcilla	Dosificación adyuvante	W/ Aglomerante	Esparcido 5 minutos	Resistencia compresión 1d	Resistencia compresión 28d
		%	ppm seco/arcilla	% seco/aglomerante (2)		mm	MPA	MPA
8	Arcilla calcinada	0	-	0,1	0,63	340	18,1	42,6
9	Arcilla calcinada	30	-	0,1	0,63	155	6,9	
10	Arcilla calcinada	30	-	0,1	0,87	345	3,2	24,1
11	Arcilla calcinada	30	-	0,4	0,63	350	6,4	37,4
12	Arcilla calcinada	30	2000	0,1	0,75	330	4,7	32,7
13	Arcilla calcinada	30	2000	0,3	0,63	335	7,3	37,1

De acuerdo con las tablas 2 y 3 anteriores, se constata que las composiciones hidráulicas según la invención permiten reducir la cantidad de adyuvante utilizado para obtener una composición hidráulica que tiene las mismas prestaciones (reología y resistencias mecánicas). En efecto, si se comparan los ejemplos 4 y 6, la dosificación de adyuvante es de 0,2% para la composición según la invención (ejemplo 6), mientras que es del 0,3% para la composición sin tratamiento, para una reología equivalente (esparcido a 5 minutos, respectivamente, a 330 mm para el ejemplo 4 y 335 mm para el ejemplo 6).

Por otro lado, las composiciones hidráulicas según la invención permiten obtener mejores resistencias para una misma cantidad de adyuvante. En efecto, si se comparan los ejemplos 4 y 7, la dosificación de adyuvante es de 0,3% en ambos casos, pero la proporción W/aglomerante es de 0,63 para el ejemplo 4, mientras que es de 0,53 para la composición hidráulica según la invención (ejemplo 7), y las resistencias a 1 día son respectivamente de 9,4 MPa para el ejemplo 4 y de 11,2 MPa para el ejemplo 7.

La tabla 2, así como el resto de la tabla 3, ilustra el hecho de que la sustitución de una parte del cemento por un material hidráulico y/o puzolánico, no siendo dicho material un Clinker, ni piedra caliza, ni yeso, ni sulfato de calcio, ni sulfato de calcio anhidro, ni sulfato de calcio semi-hidratado, ni escayola, ni cal, provoca por lo general una degradación de la reología y también de las prestaciones mecánicas (paso de la línea 1 a la línea 2).

La pérdida en términos de reología se recupera tradicionalmente por medio de adición de agua (paso de la línea 2 a la línea 3), lo cual se traduce en un descenso de las prestaciones mecánicas. También es posible recuperar la reología de referencia mediante la introducción de un adyuvante (paso de la línea 2 a la línea 4), pero la cantidad de adyuvante es importante e impacta notablemente en el coste global de la fórmula. La no adición de agua con respecto al caso de la línea 3 permite entonces obtener las prestaciones mecánicas mencionadas en la línea 2.

Las líneas 5, 6 y 7 ilustran el interés de la invención, ya que permite, a reología constante, o bien disminuir la adición de agua (paso de la línea 3 a la línea 5) y obtener por lo tanto unas resistencias superiores, o bien disminuir en un 30% la cantidad de adyuvante (paso de la línea 4 a la línea 6), o bien disminuir la cantidad de agua sin disminución del adyuvante (paso de la línea 4 a la línea 7), lo cual permite obtener unas resistencias superiores al caso sin tratamiento (línea 2), permitiendo así obtener un aglomerante con una reología compatible con las expectativas de los usuarios.

Ejemplos con una ceniza volante

La ceniza volante utilizada para el presente ejemplo es la ceniza volante Rosa (proveedor: ScotAsh), la composición química y la superficie específica se proporcionan en la siguiente tabla 4. Esta ceniza volante tiene una pérdida al fuego del 12,1% en masa, medida según la norma EN 196-2 estándar.

La ceniza volante ensayada no contiene arcilla como tal, pero puede comprender eventualmente una forma particular de arcilla calcinada (la mullita).

Tabla 4 (porcentajes máxicos o ppm)

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	K₂O	Na₂O	SO₃	TiO₂	Mn₂O₃
41,16%	25,39%	3,46%	10,46%	2,07%	0,74%	0,26%	0,63%	1,21%	0,06%
P₂O₅	Cr₂O₃	ZrO₂	SrO	ZnO	As₂O₃	BaO	CuO	NiO	PbO
1,11%	0,02%	0,04%	0,24%	0%	32 ppm	2216 ppm	181 ppm	132 ppm	42 ppm
V₂O₅	CaOI	K₂Osol	Na₂Osol	Densidad	Superficie Especifica Blaine				
373 ppm	0,7%	<0,05%	<0,05%	2,29	3510 cm ² /g				

En este ejemplo, la tasa de sustitución del cemento es de 25% en volumen, lo cual corresponde a X = 109,2 g de cenizas volantes (véase la tabla 1).

En relación con el adyuvante, Y = 2,35 g, lo cual corresponde a aproximadamente 800 ppm de adyuvante en masa con respecto al cemento.

La cantidad de polímero catiónico es de 1,08 g (lo cual corresponde a 1000 ppm en masa con respecto al cemento) y 2,16 g (lo cual corresponde a 2000 ppm en masa con respecto al cemento).

La Tabla 5 siguiente proporciona los resultados obtenidos con la ceniza volante descrita anteriormente.

Tabla 5

Aglomerante	Esparcido (mm)			
	5 min	15 min	30 min	60 min
100% de cemento - sin tratamiento	330	325	300	280
100% de cemento tratado con 1,08 g de polímero catiónico	360	355	345	330
100% de cemento tratado con 2,16 g de polímero catiónico	360	350	340	325
75% de cemento - 25% de cenizas volantes sin tratamiento	295	260	215	175
75% de cemento - 25% de cenizas volantes tratado con 1,08 g de polímero catiónico	315	295	260	210
75% de cemento - 25% de cenizas volantes tratado con 2,16 g de polímero catiónico	335	320	295	260
75% de cemento - 25% de cenizas volantes tratado con 3,24 g de polímero catiónico	360	330	320	275
75% de cemento - 25% de cenizas volantes tratado con 4,32 g de polímero catiónico	355	330	315	265

5 De acuerdo con la tabla 5 anterior, se constata que la sustitución de una parte del cemento con cenizas volantes provoca una disminución del esparcido, que pasa por ejemplo de 330 mm a 5 minutos, para una formulación con el 100% de cemento sin tratamiento, a 295 mm a 5 minutos, para una formulación con el 25% de cenizas volantes sin tratamiento.

10 El tratamiento con el polímero catiónico según la invención provoca un aumento del esparcido, que pasa por ejemplo de 295 mm a 5 minutos, para la formulación con el 75% de cemento y el 25% de cenizas volantes sin tratamiento, a 315 mm a 5 minutos, para una formulación con el 75% de cemento y el 25% de cenizas volantes tratada con 1,08 g de polímero catiónico.

15 Por otro lado, al contrario que la formulación con el 100% de cemento tratado, cuyo esparcido a 5 minutos es de 360 mm cualquiera que sea la cantidad de polímero catiónico utilizada, el efecto del polímero catiónico según la invención para las formulaciones con el 75% de cemento y el 25% de las cenizas volantes depende de la cantidad de polímero catiónico utilizado para el tratamiento. En efecto, el esparcido a 5 minutos para la formulación con el 75% de cemento y el 25% de cenizas volantes es de 315 mm a 5 minutos con 1,08 g de polímero catiónico y de 335 mm con 2,16 g de polímero catiónico. Para las formulaciones que comprenden cenizas volantes, se constata un tope para el mismo esparcido (355-360 mm a 5 minutos) para una dosis de polímero catiónico según la invención más elevada (a partir de 3,24 g de polímero catiónico).

25 Además, como la ceniza volante ensayada no tiene arcilla, el efecto observado del polímero catiónico según la invención no es un efecto de inertización de las arcillas, pero sí un efecto adicional sobre la propia ceniza volante o sobre otras impurezas que pudiera comprender.

Por último, se debe observar que el esparcido de la formulación con el 25% de cenizas volantes tratadas con 2,16 g de polímero catiónico se acerca a la propagación de la formulación con el 100% de cemento, no tratado.

30 **Ejemplo con humo de sílice**

El humo de sílice utilizado para este ejemplo es comercializado por la "Société Européenne des Produits Réfractaires" bajo el nombre MST.

35 La fórmula de mortero ensayada es la que se describe en la tabla 1 anterior, en la que el cemento, las arenas, el adyuvante y el polímero catiónico son los mismos que los descritos.

40 El protocolo de tratamiento por el polímero catiónico según la invención y el protocolo de preparación del mortero de prueba son los mismos que los descritos anteriormente.

La tabla 6 siguiente recoge los resultados obtenidos sustituyendo el 10% en masa de cemento por el humo de sílice que descrito anteriormente.

Tabla 6

Aglomerante	Agua	Adyuvante	Esparcido (mm)			
	masa de agua/masa de aglomerante	% seco de masa de adyuvante/masa de adyuvante	5 min	15 min	30 min	60 min
100% de cemento sin tratamiento	0,633	0,06	315	275	235	200
90% de cemento 10% de humos de sílice sin	0,633	0,06	280	270	265	235

ES 2 627 318 T3

tratamiento						
90% de cemento 10% de humos de sílice, tratados con 875 ppm de polímero catiónico	0,633	0,06	295	285	280	265

De acuerdo con la tabla 6 anterior, cuando una parte del cemento es sustituida por humo de sílice, el esparcido del mortero a los 5 minutos disminuye y pasa de 315 mm a 280 mm.

- 5 Cuando el aglomerante que comprende cemento y humo de sílice es tratado con el polímero catiónico según la invención, el esparcido del mortero aumenta en todos los períodos de tiempo. Por ejemplo, el esparcido del mortero a 15 minutos pasa de 270 mm a 285 mm gracias al tratamiento con el polímero catiónico según la invención. Asimismo, la propagación del mortero a 60 minutos pasa de 235 mm a 265 mm.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Mezcla que comprende por lo menos un material puzolánico y por lo menos un polímero catiónico hidrosoluble, presentando dicho polímero catiónico una densidad de cargas catiónicas superior a 0,5 meq/g, y una viscosidad intrínseca inferior a 1 dl/g, y no formando parte de los materiales puzolánicos la cal como tal.
2. Mezcla según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende además por lo menos un superplastificante.
- 10 3. Mezcla según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que comprende además un acelerante.
4. Mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el material puzolánico se selecciona de entre las puzolanas naturales, las puzolanas calcinadas, las arcillas calcinadas, las cenizas volantes, las pizarras calcinadas, las lechadas, los humos de sílice o sus mezclas.
- 15 5. Mezcla según la reivindicación 4, caracterizada por que las puzolanas se seleccionan de entre las piedras pómez, las tobas, las escorias o sus mezclas.
- 20 6. Mezcla según la reivindicación 4, caracterizada por que las arcillas calcinadas se seleccionan de entre la caolinita, las esmectitas, la illita, la muscovita, las cloritas, activadas térmicamente, o sus mezclas.
7. Composición hidráulica que comprende por lo menos una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6 y por lo menos un aglomerante hidráulico.
- 25 8. Composición hidráulica según la reivindicación 7, caracterizada por que dicho aglomerante hidráulico es un cemento Portland.
9. Composición hidráulica según la reivindicación 7 u 8, caracterizada por que comprende además unos granulados.
- 30 10. Composición hidráulica según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizada por que comprende además un acelerante.
- 35 11. Procedimiento de tratamiento de un material puzolánico, que comprende las etapas de:
- preparación de una composición catiónica que comprende agua y por lo menos un polímero catiónico hidrosoluble que presenta una densidad de cargas catiónicas superior a 0,5 meq/g, y una viscosidad intrínseca inferior a 1 dl/g a título de materia activa;
 - mezclado de dicha composición catiónica con dicho por lo menos un material puzolánico;
- 40 no formando parte de los materiales puzolánicos la cal como tal.
- 45 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que dicha composición catiónica comprende además por lo menos un superplastificante.
13. Utilización de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de una composición hidráulica.
- 50 14. Utilización de una composición hidráulica según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 para la fabricación de un objeto endurecido.
- 55 15. Objeto endurecido obtenido a partir de una composición hidráulica según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10.