

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 358**

51 Int. Cl.:

**C04B 28/02** (2006.01)

**C04B 40/00** (2006.01)

**C04B 103/10** (2006.01)

**C04B 111/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2010 PCT/IB2010/050694**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.08.2010 WO10095097**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2010 E 10705434 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 2398750**

54 Título: **Aglomerante hidráulico rápido para piezas y estructuras de hormigón que contienen una sal de calcio**

30 Prioridad:

**17.02.2009 FR 0900706**

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

**24.02.2020**

73 Titular/es:

**HOLCIM TECHNOLOGY LTD (50.0%)**

**Zürcherstrasse 156**

**8645 Jona, CH y**

**CHRYSO (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SABIO, SERGE;**

**RINALDI, DAVID;**

**LAYE, JEAN-MICHEL;**

**SGRO, ISABELLE;**

**NARANJO, HORACIO;**

**PELLERIN, BRUNO y**

**BOUSTINGORRY, PASCAL**

74 Agente/Representante:

**SALVÀ FERRER, Joan**

ES 2 744 358 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

Aglomerante hidráulico rápido para piezas y estructuras de hormigón que contienen una sal de calcio

5 **[0001]** El objeto de la invención consiste en composiciones de aglomerante hidráulico rápido que contienen una sal de calcio, utilizadas para la fabricación de piezas y estructuras de hormigón.

**[0002]** Los aglomerantes hidráulicos rápidos para mortero u hormigón hacen referencia a aglomerantes hidráulicos de fraguado y endurecimiento rápidos. Los hormigones que utilizan dichos aglomerantes en sus  
10 composiciones, una vez aplicados, adquieren importantes características mecánicas a corto plazo. Preferentemente, tienen una resistencia a la compresión RC de al menos 1 MPa en 4 horas para hormigones fluidos y de al menos 1 MPa en 5 horas para hormigones autonivelantes (o autocompactantes), y de al menos 12 MPa en 24 horas.

**[0003]** Estos hormigones son hormigones fluidos o autonivelantes (o autocompactantes) y tienen un tiempo de  
15 trabajabilidad de 1 hora como mínimo a 2 horas como máximo.

**[0004]** La trabajabilidad de los hormigones fluidos se mide por la altura de asentamiento en el cono de Abrams - o valor de asentamiento - (según la norma francesa NF P 18-451, de diciembre de 1981) y se estima que un hormigón es fluido cuando este asentamiento es de al menos 150 mm, preferentemente de al menos 180 mm.  
20

**[0005]** La trabajabilidad de los hormigones autonivelantes (o autocompactantes) se mide generalmente a partir del «slump flow» o esparcimiento, según el procedimiento descrito en el documento titulado «Specification and Guidelines for Self Compacting Concrete, EFNARC, febrero de 2002, p. 19-23»; el valor de esparcimiento es superior a 650 mm para los hormigones autocompactantes (y generalmente inferior a 800 mm).  
25

**[0006]** La invención se refiere a los hormigones, y más particularmente a los hormigones fluidos o autonivelantes (o autocompactantes), destinados a la producción de piezas y estructuras, ya sean piezas prefabricadas en la fábrica o fabricadas en la obra como, por ejemplo, muros de hormigón, losas, etc.

30 **[0007]** La solicitud de patente EP 1 893548 presentada en nombre de los solicitantes describe un aglomerante hidráulico rápido que comprende cemento, al menos un superplastificante, nitrito de calcio y al menos un derivado fórmico. El derivado fórmico puede estar en forma de aldehído y corresponde, por ejemplo, al formaldehído.

**[0008]** Aunque un aglomerante hidráulico rápido de este tipo puede utilizarse, de forma muy satisfactoria, para  
35 la producción de un hormigón fluido o autonivelante (o autocompactante), tiene el inconveniente de utilizar un derivado fórmico que, al menos en el caso del formaldehído, es un compuesto tóxico.

**[0009]** Del documento US2003/199616 se conoce un adyuvante que comprende una mezcla de 2 polímeros del tipo policarboxilato de polióxido de alquileno (PCP), es decir, copolímeros de peine de cadena principal con cadena  
40 principal de policarboxilato que tienen cadenas laterales injertadas de polióxido de alquileno. También se conoce del documento FR2827594 el uso de un dispersante de tipo policarboxílico para composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro. Sin embargo, estos documentos no describen una composición con una acción fluidificante que aumenta al menos temporalmente con el tiempo en un medio básico.

45 **[0010]** Por lo tanto, es necesario un procedimiento de fabricación de piezas y estructuras de hormigón con un largo tiempo de mantenimiento de la trabajabilidad, que conduzca a una rápida adquisición de resistencias mecánicas a corto plazo, incluso a temperaturas inferiores a los 10 °C,

**[0011]** y que permitan aumentar así la tasa de reutilización del encofrado, ya que el hormigón utiliza un  
50 aglomerante hidráulico rápido que comprende una sal de calcio y que no comprende ningún derivado fórmico tóxico. Para este fin, la presente invención propone una mezcla aceleradora para aglomerante hidráulico como se define en la reivindicación 1, que comprende al menos un primer superplastificante, una sal de calcio hidrosoluble y al menos un segundo superplastificante diferente del primer superplastificante y que comprende una cadena principal y grupos en suspensión unidos a la cadena principal adaptados para separarse de la cadena principal en un medio básico, por  
55 lo que el segundo superplastificante tiene una acción fluidificante que aumenta al menos temporalmente con el tiempo en un medio básico.

**[0012]** La presente invención también propone un aglomerante hidráulico, tal como se define en la  
60 reivindicación 8, que comprende cemento y dicha mezcla aceleradora.

**[0013]** La invención ofrece ventajas decisivas, ya que permite la fabricación de un hormigón fluido o autocompactante (autonivelante) a partir de un aglomerante hidráulico que no comprende ningún derivado fórmico tóxico.

65 **[0014]** En particular, la presente invención permite de manera ventajosa la fabricación de composiciones de

hormigón que son fáciles de implementar y de bajo coste. Estas composiciones tienen una reología adaptada, que implica un tiempo de trabajabilidad (después de la dilución) de una hora como mínimo y de una hora y media a dos horas como máximo y un endurecimiento muy rápido.

5 **[0015]** De manera ventajosa, la presente invención permite la fabricación de un hormigón fluido, en particular un hormigón fluido que tiene en 90 minutos un asentamiento de al menos 15 cm, preferentemente al menos 18 cm.

**[0016]** De manera ventajosa, la presente invención permite la fabricación de un hormigón autonivelante, en particular un hormigón autonivelante que tiene en 90 minutos un esparcimiento superior a 650 mm.

10

**[0017]** Por último, la invención tiene la ventaja de ser aplicable en todas las industrias, en particular en la industria de la edificación, la industria química (aditivos) y en todos los mercados de la construcción (edificación, ingeniería civil o planta de prefabricación), la industria de la construcción o la industria del cemento. En particular, el aglomerante hidráulico rápido según la invención puede ser utilizado para la realización y/o reparación de pavimentos de carreteras. Además, el aglomerante hidráulico rápido según la invención puede ser utilizado para el desencofrado

15

acelerado de piezas de hormigón, en particular para la realización de muros que implementen un desencofrado rápido y para la realización de vigas prefabricadas.

20

**[0018]** Otras ventajas y características de la invención resultarán claras tras la lectura de la descripción y los ejemplos a continuación dados únicamente con fines ilustrativos y no limitativos.

25

**[0019]** La invención se refiere a una mezcla aceleradora para aglomerante hidráulico como se define en la reivindicación 1, que comprende al menos un primer superplastificante, una sal de calcio hidrosoluble y al menos un segundo superplastificante diferente del primer superplastificante y que comprende una cadena principal y grupos en suspensión unidos a la cadena principal adaptados para separarse de la cadena principal en un medio básico, por lo que el segundo superplastificante tiene una acción fluidificante que aumenta al menos temporalmente con el tiempo en un medio básico.

30

**[0020]** La invención tiene como objeto también un aglomerante hidráulico, tal como se define en la reivindicación 8, que comprende cemento y dicha mezcla aceleradora.

**[0021]** Es un objeto de la invención también un hormigón o mortero húmedo que comprende un aglomerante hidráulico rápido según la invención diluido con agua.

35

**[0022]** La expresión «aglomerante hidráulico», según la presente invención, se refiere a cualquier compuesto que tenga la propiedad de hidratarse en presencia de agua y cuya hidratación permita obtener un sólido con características mecánicas. El aglomerante hidráulico puede ser un cemento según la norma EN 197-1.

40

**[0023]** El término «hormigón» se refiere a una mezcla de aglomerantes hidráulicos, áridos, agua, posibles aditivos y posibles aditivos minerales como, por ejemplo, el hormigón de alto rendimiento, el hormigón de muy alto rendimiento, el hormigón autonivelante, el hormigón autoposante, el hormigón autocompactante, el hormigón fibroso, el hormigón premezclado o el hormigón coloreado. El término «hormigón» también se refiere a los hormigones que han sido sometidos a una operación de acabado, como el hormigón abujardado, el hormigón desactivado o lavado o el hormigón pulido. Esta definición también incluye el hormigón pretensado. El término «hormigón» comprende los morteros, en este caso preciso el hormigón comprende una mezcla de aglomerante hidráulico, arena, agua y posibles aditivos y posibles adiciones minerales. El término «hormigón» según la invención se refiere indistintamente al hormigón fresco o al hormigón endurecido.

50

**[0024]** Según la invención, el término «áridos» se refiere a las gravas, gravillas y/o arena.

55

**[0025]** Según la invención, la expresión «adiciones minerales» se refiere a las escorias (tal como se definen en la norma «Cemento» NF EN 197-1, apartado 5.2.2), escorias de acerería, materiales puzolánicos (tal como se definen en la norma «Cemento» NF EN 197-1, apartado 5.2.3), cenizas volantes (tal como se definen en la norma «Cemento» NF EN 197-1, apartado 5.2.4), esquistos calcinados (tal como se definen en la norma «Cemento» NF EN 197-1, apartado 5.2.5), calizas (tal como se definen en la norma «Cemento» NF EN 197-1, apartado 5.2.6) o humos de sílice (tal como se definen en la norma «Cemento» NF EN 197-1, apartado 5.2.7) o sus mezclas.

60

**[0026]** La expresión «cemento Portland», según la invención, se refiere a un cemento de tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V según la norma «Cemento» NF EN 197-1.

65

**[0027]** La expresión «reductor de agua» se refiere a un aditivo utilizado para reducir la cantidad de agua necesaria para hacer un hormigón. Por ejemplo, los reductores de agua a base de ácidos lignosulfónicos, oxácidos carboxílicos o hidratos de carbono tratados pueden reducir los requerimientos de agua para la producción de hormigón entre un 10 % y un 15 % aproximadamente.

**[0028]** El término «superplastificante» o «superfluidificante» o «superreductor de agua» se refiere a un reductor de agua que permite reducir la cantidad de agua necesaria para hacer un hormigón en más de un 20 %, por ejemplo, aproximadamente en un 30 %. Un superplastificante tiene una acción fluidificante en la medida en que, para la misma cantidad de agua, la trabajabilidad del hormigón aumenta en presencia del superplastificante.

5

**[0029]** La expresión «superplastificante de efecto inmediato» se refiere a un superplastificante que comprende cadenas laterales unidas a una cadena principal, con menos del 10 % de las cadenas laterales separadas de la cadena principal en un medio básico a 20 °C.

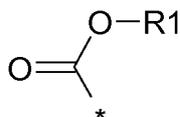
10 **[0030]** La expresión «superplastificante de efecto diferido» se refiere a un superplastificante que comprende cadenas laterales unidas a una cadena principal, con al menos el 10 % de las cadenas laterales separadas de la cadena principal en un medio básico a 20 °C.

15 **[0031]** La expresión «polímero hidrolizable» se refiere a un polímero cuya estructura cambia bajo la influencia de los iones de hidróxido (OH<sup>-</sup>) al generar las funciones del ácido carboxílico COOH o del carboxilato COO<sup>-</sup>. Las funciones químicas hidrolizables son, en particular, pero no exclusivamente, los anhídridos, ésteres, nitrilos, amidas e imidas.

20 **[0032]** La expresión «monómero hidrolizable» se refiere a un monómero que, cuando se incorpora a un polímero, proporciona un carácter hidrolizable al polímero. Por ejemplo, la acrilamida y los ésteres de ácido acrílico son monómeros hidrolizables.

25 **[0033]** La expresión «policarboxilato de polióxido de alquileo» designa los copolímeros de peine con cadena principal policarboxilato que tienen cadenas laterales injertadas de polióxido de alquileo. Estos polímeros a menudo se denominan mediante la abreviatura PCP.

**[0034]** La expresión «contenido de éster» de un polímero se refiere a la proporción de unidades monoméricas de la cadena principal que tienen una función de éster definida por la fórmula siguiente:



30

donde R1 designa un grupo que contiene al menos un átomo de carbono por el cual se une al átomo de oxígeno de la función de éster y \* simboliza la cadena principal. R1 puede ser, en particular, un grupo alquilo o un injerto de polióxido de alquileo.

35

**[0035]** El contenido de éster se expresa en porcentaje molar y se calcula dividiendo el número de funciones de éster en la cadena principal por el número total de unidades monoméricas en la cadena principal.

40 **[0036]** Según una realización ejemplar, el aglomerante hidráulico rápido no comprende formaldehído. También puede comprender un derivado fórmico no tóxico tal como el formiato de calcio. Según una realización ejemplar, el aglomerante hidráulico rápido no comprende derivado fórmico.

45 **[0037]** Según una realización ejemplar, la sal de calcio es el nitrato de calcio. Según otra realización ejemplar, la sal de calcio es el nitrito de calcio o una mezcla de nitrito de calcio y nitrato de calcio. Esta sal está presente en la composición de la mezcla aceleradora en cantidades que pueden variar del 50 al 90 % en peso seco. En general, la cantidad es tal que la cantidad de sal de calcio en el aglomerante hidráulico final está comprendida entre el 0,5 y el 10 %, preferentemente entre el 1,5 % y el 5 % en peso seco en relación con el aglomerante hidráulico final. Preferentemente, la sal de calcio es hidrosoluble. Preferentemente, la sal de calcio no es un carbonato de calcio.

50 **[0038]** El segundo superplastificante es un superplastificante cuya acción fluidificante no es constante en el tiempo, sino que aumenta al menos temporalmente con el tiempo en un medio básico. El segundo superplastificante es generalmente llamado dispersante o superplastificante de eficacia diferida (en inglés, *delayed efficiency dispersant* o DED). Preferentemente, el segundo superplastificante no tiene inicialmente acción fluidificante. El segundo superplastificante comprende al menos un polímero hidrolizable en un medio básico, tal como se define en la reivindicación 1. Durante la fabricación de un hormigón según la invención, si la composición obtenida tiene un pH básico, se producen reacciones de hidrólisis que conducen 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 una realización ejemplar, el polímero hidrolizable es de tipo policarboxilato de polióxido de alquileo.

60

**[0039]** Preferentemente, el superplastificante comprende cadenas laterales unidas a una cadena principal,

separándose al menos el 20 % de las cadenas laterales de la cadena principal en un medio básico a 20 °C, e incluso más preferentemente separándose al menos el 30 % de las cadenas laterales de la cadena principal en un medio básico a 20 °C.

5 **[0040]** Según una realización ejemplar, el polímero hidrolizable se obtiene por polimerización de radicales:

- de al menos un monómero iónico o ionizable de tipo fosfónico, sulfónico o carboxílico. Por ejemplo, en el caso de los monómeros fosfónicos, este monómero puede ser en particular el metacrilato de fosfoetilo, monómeros de la gama Sipomer PAM comercializados por la empresa Rhodia. Por ejemplo, en el caso de los monómeros sulfónicos, este monómero puede ser en particular el ácido vinílico sulfónico y sus sales, el ácido estireno sulfónico y sus sales, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico y sus sales, el ácido alioxidroxipropílico sulfónico y sus sales, el ácido metilsulfónico y sus sales. Por ejemplo, en el caso de los monómeros carboxílicos, este monómero puede ser en especial ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotonico;

10 - de al menos un monómero de tipo (met)acrilato de polietilenglicol (PEG), maleato de polietilenglicol, éter vinílico de polietilenglicol o polietilenglicol aliilo, en particular, PEG metil éter (en posición terminal), cuyo peso molecular está comprendido, por ejemplo, entre 100 y 10000, preferentemente entre 350 y 7000 y ventajosamente entre 350 y 5000. Los monómeros de tipo acrilato de PEG se utilizarán ventajosamente en esta invención debido a su carácter hidrolizable; y

15 - opcionalmente uno o más monómeros hidrolizables o no hidrolizables. Entre los monómeros hidrolizables, se puede mencionar ventajosamente la acrilamida y sus derivados, el acrilonitrilo y sus derivados, los acrilatos alquílicos como el acrilato de etilo, los acrilatos hidroxialquílicos como el acrilato de hidroxietilo, los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos como el acetato de vinilo, los anhídridos carboxílicos copolimerizables como el anhídrido maleico o el anhídrido metacrílico, los monómeros con funciones imida como la maleimida y sus derivados.

25 **[0041]** Los monómeros hidrolizables representan entre el 5 % y el 95 % molar de todos los monómeros utilizados, preferentemente entre el 10 % y el 60 % molar de todos los monómeros utilizados. Estos monómeros se utilizan según las condiciones conocidas por el experto en la materia, en particular las descritas en la patente FR2892420.

30 **[0042]** Las mismas estructuras pueden obtenerse de forma equivalente mediante un procedimiento denominado de postesterificación mediante la reacción de alcoholes o aminas polioxialquilados en un polímero con funciones carboxílicas para permitir el injerto. Este procedimiento de implementación se describe, por ejemplo, en la patente FR2776285 en nombre de la empresa Chryso.

35 **[0043]** Dicho polímero hidrolizable puede producirse, por ejemplo, según el procedimiento siguiente. Materias primas utilizadas:

- 120 g de ácido poliacrílico comercializado por BASF con la denominación Sokalan CP10S. Su peso molecular promedio es igual a 4000 dalton. Se diluye al 50 % en agua;

40 - 190 g de un metil éter de polietilenglicol de masa molecular promedio igual a 350 dalton; y  
- 0,60 g de hidróxido de litio.

Preparación del polímero hidrolizable:

45 **[0044]** En un reactor de vidrio, equipado con un sistema de agitación, un dispositivo de destilación y un sistema de vacío parcial, las materias primas mencionadas anteriormente se introducen en el siguiente orden: ácido poliacrílico, hidróxido de litio y metil éter de polietilenglicol. Tan pronto como se introduce el metil éter de polietilenglicol, el reactor se somete a vacío parcial (20 a 30 mm Hg) con una cubierta de nitrógeno. Seguidamente, se calienta, alrededor de 60 - 75 °C: se obtiene el inicio de la destilación del agua provista con ácido poliacrílico. Luego, se eleva la temperatura a 165 - 175 °C para esterificar. Durante la reacción de esterificación, se elimina el agua formada. Después de 9 horas  
50 a 165 - 175 °C, la reacción se detiene. Para ello, el reactor se enfría a una temperatura de unos 80 °C y se interrumpe la destilación al vacío, a continuación se añaden 3,2 g de oleildietanolamina (comercializada con el nombre de Noramox 02 por C.E.C.A.) y 3,2 g de tributilfosfato (antiespumante). Finalmente, el producto se diluye con agua para obtener un extracto seco del 30 % y se neutraliza con hidróxido de sodio a un pH igual a 7,1. El polímero que se  
55 prepara de este modo está listo para su uso. En la siguiente descripción, este polímero se llama PH. Su contenido teórico de éster es de 65. Su contenido real de éster se deduce de la medición del índice de acidez del polímero. El valor de acidez de este polímero es de 34 mg KOH por 100 g de polímero seco, lo que corresponde a un contenido de éster de 62.

60 **[0045]** El dispersante con 30 % de extracto seco se evalúa mediante una medición de la trabajabilidad en el mortero. La composición del mortero es la siguiente:

## ES 2 744 358 T3

Componente	Masa (g)
Cemento CEM I 52,5 N Saint-Pierre La Cour	624,9
Relleno Erbray	412,1
Arena AFNOR	1350
Arena Fulchiron	587,7
Agua	375,1

**[0046]** El esparcimiento del mortero se mide según el procedimiento descrito en el documento «Specification and Guidelines for Self Compacting Concrete, EFNARC, febrero de 2002, p. 19-23». La evolución del esparcimiento a lo largo del tiempo se presenta en la tabla que figura a continuación.

5

Tiempo (min)	Esparcimiento (mm)
5	240
15	240
30	290
60	350
90	370
120	350

**[0047]** El constante esparcimiento a corto plazo, y luego su aumento, muestra claramente que el efecto fluidificante de este polímero se desplaza con el tiempo.

- 10 **[0048]** El segundo superplastificante está presente en la composición de la mezcla aceleradora en cantidades que pueden variar del 1 al 5 % en peso, porcentajes calculados a partir de los extractos secos de los componentes de la mezcla aceleradora. En general, la cantidad es tal que la cantidad del segundo superplastificante, en relación con la sal de calcio, está comprendida entre el 1 y el 10 % de la cantidad de sal de calcio, preferentemente entre el 2 y el 5 %. Con respecto al peso del aglomerante hidráulico final, la cantidad es tal que la cantidad del segundo
- 15 superplastificante está comprendida entre el 0,01 y el 1 %, preferentemente entre el 0,05 y el 0,5 % en peso (porcentaje calculado a partir del extracto seco del primer superplastificante) con respecto al peso del aglomerante hidráulico rápido.

- 20 **[0049]** El primer superplastificante o superplastificante de acción inmediata, puede ser cualquier superplastificante utilizado de forma convencional en la industria, como los definidos en la norma europea EN 934-2. El primer superplastificante tiene una acción fluidificante inmediata que tiende a disminuir con el tiempo, mientras que el segundo superplastificante tiene, en un primer momento, poca o ninguna acción fluidificante y tiene una acción fluidificante que aumenta con el tiempo.

- 25 **[0050]** Se podrá utilizar, como primer superplastificante, superplastificantes que son del tipo polifosfonato polióxido o polisulfonato polióxido o mejor aún de tipo policarboxilato de polióxido de alquileo (también llamado policarboxilato polióxido o PCP). Un ejemplo de primer superplastificante es el que se describe en los documentos EP-A- 537872, US20030127026 y US20040149174. Un ejemplo de primer superplastificante es el obtenido por polimerización:

30

- de al menos un monómero iónico del tipo fosfónico, sulfónico o carboxílico, preferentemente carboxílico y ventajosamente del tipo (met)acrílico; y
  - de al menos un monómero de tipo (met)acrilato de polietilenglicol (PEG), en particular PEG metil éter (en posición terminal), cuyo peso molecular está comprendido, por ejemplo, entre 100 y 10000, preferentemente entre 500 y 5000
- 35 y ventajosamente entre 750 y 2000.

**[0051]** La proporción molar de primer monómero a segundo monómero puede variar ampliamente, por ejemplo de 75:25 a 45:55, preferentemente de 65:35 a 55:45.

- 40 **[0052]** Es posible utilizar uno o varios terceros monómeros, por ejemplo, los seleccionados de entre:

(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, en general, cualquier monómero que contenga una función de tipo amina o amida;

(b) tipo hidrófobo, por ejemplo, (met)acrilato de alquilo de C1 a C18, en particular metilo o etilo.

5 **[0053]** La cantidad de este tercer monómero puede estar comprendida entre 5 y 25 % en mol del total de los monómeros.

10 **[0054]** Un ejemplo particular del primer superplastificante utilizado en la invención es el obtenido por polimerización de 40 a 65 % de ácido (met)acrílico, de 25 a 40 % de (met)acrilato PEG metil éter, en particular de peso molecular comprendido entre 750 y 2000, y de 5 a 25 % de un monómero de tipo (a) o (b), en particular de tipo (a) y en particular 2,2'-dimetilaminoalquilo (met)acrilato.

15 **[0055]** El primer superplastificante se presenta en una forma que puede variar de la forma líquida a la forma sólida, pasando por la forma cerosa.

20 **[0056]** El primer superplastificante está presente en la mezcla aceleradora en cantidades que pueden variar del 10 al 30 % en peso, porcentajes calculados a partir de los extractos secos de los componentes de la mezcla aceleradora. La dosificación del primer superplastificante en relación con el aglomerante hidráulico rápido está comprendida generalmente entre el 0,1 y el 5 % en peso (porcentaje calculado a partir del extracto seco del primer superplastificante), preferentemente entre el 0,1 y el 2 % en peso en relación con el peso del aglomerante hidráulico rápido. Para un primer superplastificante líquido en general, la cantidad será tal que estará presente, preferentemente a razón de 1 a 10, preferentemente de 2 a 7 l/m<sup>3</sup> de la mezcla diluida de hormigón final.

25 **[0057]** El aglomerante hidráulico o la mezcla aceleradora puede contener otros componentes además de los tres compuestos mencionados anteriormente. Se pueden mencionar los siguientes compuestos, solos o en combinación:

- (i) tiocianato de un metal alcalino o alcalinotérreo o de aluminio;
- (ii) halogenuro o halogenato de un metal alcalino o alcalinotérreo o de aluminio;
- 30 (iii) nitrato de un metal alcalino o alcalinotérreo o de aluminio;
- (iv) amina, alcanolamina, polihidroxiálquilamina;
- (v) tiosulfato de un metal alcalino o alcalinotérreo o de aluminio;
- (vi) hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo o de aluminio;
- (vii) sal de ácido carboxílico de un metal alcalino o alcalinotérreo o de aluminio;
- 35 (viii) eteróxido;
- (ix) azúcares.

40 **[0058]** Cuando la sal de calcio es nitrito de calcio, se utilizará, por ejemplo, tiocianato y/o bromuro de calcio, sodio o potasio como coaceleradores del nitrito de calcio.

**[0059]** La cantidad de estos otros compuestos asociados con la mezcla aceleradora puede representar, por ejemplo, hasta un 20 % en peso de la sal de calcio.

45 **[0060]** Dicha asociación permite obtener ciertos efectos de mejora del compromiso entre el control reológico y la adquisición rápida de rendimiento.

**[0061]** El aglomerante hidráulico rápido destinado a formar el hormigón húmedo comprende generalmente, en relación con el peso seco del aglomerante:

- 50 - 99,5 a 90 % en peso de cemento Portland;
- 0,5 a 10 % en peso de la mezcla aceleradora.

**[0062]** Ventajosamente, el aglomerante comprende:

- 55 - 99 a 95 % en peso de cemento Portland;
- 1 a 5 % en peso de la mezcla aceleradora.

60 **[0063]** El cemento Portland es estándar y se ajusta a las familias descritas en la norma europea EN 197-1. Por ejemplo, se podrá utilizar un cemento CEM1 52.5 N o R, CEM2 de tipo 32.5, 32.5 R, 42.5 o 42.5 R. El cemento puede ser del tipo HRI (de Alta Resistencia Inicial).

**[0064]** Ventajosamente, el cemento Portland es un cemento, preferentemente molido con una finura de al menos 3000 cm<sup>2</sup>/g.

65 **[0065]** El contenido de alcalinos solubles será preferentemente inferior al 1 %, ventajosamente inferior al 0,6 %

en peso, expresado en equivalente de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Ventajosamente, la cantidad de C4AF es inferior al 8 % en peso, ventajosamente inferior al 4 %, y la cantidad de C3S en el clínker de partida es superior al 60 % en peso.

5 **[0066]** La cantidad final de la mezcla aceleradora depende de la temperatura de uso del hormigón, del procedimiento exacto de implementación, del nivel de resistencias de obtención, etc. Además, esta cantidad se ajusta en función de las cantidades finales de los diferentes componentes de la mezcla de hormigón final.

10 **[0067]** Además de la mezcla aceleradora, el hormigón puede contener otros tipos de aditivos comúnmente utilizados en los hormigones.

15 **[0068]** Se pueden mencionar como ejemplos de aditivos que pueden utilizarse: arrastradores de aire, agentes antiespumantes, inhibidores de la corrosión, agentes reductores de la contracción, fibras, pigmentos, agentes de modificación de la reología, precursores de hidratación, agentes de ayuda a la capacidad de bombeo, agentes reductores de reacciones alcalinas, agentes de refuerzo, compuestos hidrófugos y sus mezclas.

20 **[0069]** Los compuestos de la composición final del hormigón pueden implementarse en el siguiente orden:

- según una primera realización, todos los componentes de la mezcla aceleradora se añaden desde el principio, durante el mezclado del hormigón, en la planta mezcladora de hormigón; se diluye el cemento y la mezcla aceleradora completa, es decir, la sal de calcio, el primer y segundo superplastificante. El mezclado en la planta mezcladora de hormigón se puede hacer en una mezcladora fija o en un camión hormigonera cuando este se usa directamente como mezcladora. La invención tiene como objetivo, por lo tanto, el procedimiento en el que todos los componentes se introducen desde el mezclado del aglomerante rápido con los áridos y el agua.

25 - según una segunda realización, la sal de calcio se añadirá de forma diferida con respecto a los otros componentes de la mezcla aceleradora, por ejemplo, en el camión hormigonera, antes de salir de la planta mezcladora de hormigón o durante el trayecto de la planta a la obra o en la propia obra justo antes de la colada. La invención tiene también como objetivo, por lo tanto, el procedimiento en el que la sal de calcio se introduce después del mezclado de los otros componentes del aglomerante hidráulico rápido con los áridos y el agua.

30 **[0070]** Según la segunda realización, los tiempos elegidos para esta introducción diferida pueden ser de 10 a 90 minutos, preferentemente de 20 a 60 minutos después de la dilución con los otros componentes de la mezcla aceleradora, el primer superplastificante y/o el segundo superplastificante. Por lo tanto, la invención también tiene como objetivo el procedimiento en el que la sal de calcio se introduce de 10 a 90 minutos, preferentemente de 20 a 60 minutos más tarde.

35 **[0071]** Se prefiere la primera realización, ya que los diferentes componentes (cemento, componentes de la mezcla aceleradora) podrán ser añadidos y dosificados con precisión en una sola etapa en la planta mezcladora de hormigón.

40 **[0072]** En general, la relación en peso de agua efectiva y el aglomerante seco (relación E/C) está comprendida generalmente entre 0,45 y 0,65.

45 **[0073]** La composición final comprende áridos convencionales (arenas, gravas y/o piedras). Preferentemente, los componentes de la composición final tienen un tamaño inferior o igual a 20 mm, preferentemente inferior o igual a 10 mm en el caso de hormigones autonivelantes (o autocompactantes). De este modo, la composición se puede bombear fácilmente.

50 **[0074]** La relación en peso seco de los áridos con respecto al aglomerante está comprendida generalmente entre 4 y 5.

**[0075]** Las composiciones de hormigón según la invención son fáciles de implementar y son de bajo coste. Tienen una reología adaptada, que implica preferentemente un tiempo de trabajabilidad (después de la dilución) de una hora como mínimo y de una hora y media a dos horas como máximo y un endurecimiento muy rápido. La trabajabilidad de estos hormigones según la invención está comprendida generalmente entre 1 y 2 horas. El tiempo de trabajabilidad se define como el tiempo necesario para mantener la fluidez, que corresponde al tiempo necesario para iniciar el fraguado; en general, los valores de asentamiento (hormigón fluido) son de al menos 15 cm, preferentemente de al menos 18 cm.

60 **[0076]** El hormigón según la invención puede ser un hormigón fluido, en particular un hormigón fluido que tiene en 90 minutos un asentamiento de al menos 15 cm, preferentemente al menos 18 cm. Puede tener una resistencia a la compresión, a partir de 4 horas después del final del mezclado, del orden de al menos 1 MPa y preferentemente al menos 2 MPa, y de al menos 12 MPa en 24 horas, medida en probetas cilíndricas de 16 cm x 32 cm de dimensión.

65 **[0077]** El hormigón según la invención también puede ser un hormigón autonivelante, en particular un hormigón autonivelante que tiene en 90 minutos un esparcimiento superior a 650 mm. Puede tener una resistencia a la

compresión, a partir de 5 horas después del final del mezclado, del orden de al menos 1 MPa y preferentemente al menos 2MPa, y de al menos 12 MPa en 24 horas, medida en probetas cilíndricas de 16 cm x 32 cm de dimensión.

**[0078]** Cuando el mezclado se realiza en un camión hormigonera, el tiempo se cuenta desde el momento en que el último componente de la composición del hormigón se introduce en la mezcladora.

**[0079]** Estas dos propiedades de mantenimiento de la trabajabilidad y la alta resistencia a corto plazo permiten producir en particular una composición de hormigón precursora en las plantas de hormigón y luego transportarla a una obra mediante camión hormigonera, endureciéndose rápidamente la composición una vez implementada. Estas cualidades del aglomerante también permiten bombearlo mecánicamente gracias a su fluidez y verterlo o bombearlo en un encofrado, obteniendo un rápido endurecimiento. Esto permitirá que el encofrado se desencofre y se vuelva a encofrar rápidamente, de modo que el hormigón pueda volver a verterse.

**[0080]** El aglomerante rápido para hormigones fluidos o autonivelantes (autocompactantes) de la invención se puede bombear o verter fácilmente, en particular, sin vibración en el caso de los hormigones autocompactantes, lo cual lo hace, por ejemplo, particularmente adaptado a la fabricación de los muros de hormigón.

**[0081]** La invención tiene como objetivo particular la fabricación de muros de hormigón, por vertido y/o bombeo. La invención es útil para la fabricación de muros de hormigón a temperaturas exteriores comprendidas en particular entre -5 °C y 30 °C, en especial por debajo de 10 °C. Cabe recordar que un muro de hormigón se define en albañilería como «cualquier pared vertical y maciza de hormigón armado».

**[0082]** Además, también se describe un procedimiento de fabricación, en particular de muros de hormigón, mediante doble encofrado diario a temperaturas inferiores o iguales a 10 °C, en particular utilizando la mezcla aceleradora según la invención. En efecto, la invención según otra realización permite dicho procedimiento que permite por lo tanto verter dos muros de hormigón en un día, incluso a bajas temperaturas. De hecho, ahora se ha comprobado que las composiciones según la invención, gracias a sus propiedades de fraguado rápido incluso a bajas temperaturas, hacen posible conseguir este doble desencofrado. También se ha comprobado que es posible, siempre que las composiciones sean rápidas y mantengan su trabajabilidad, romper con el enfoque tradicional, y proceder incluso a bajas temperaturas, a un doble desencofrado.

**[0083]** Se describirán a continuación ejemplos que ilustran la invención sin limitar su alcance, en relación con las siguientes figuras, en las que:

las figuras 1 y 2 representan, respectivamente en dos momentos diferentes, curvas de nivel del esparcimiento de un mortero en función de concentraciones de superplastificantes del mortero;  
 las figuras 3 y 4 representan, respectivamente en dos momentos diferentes, curvas de niveles de la resistencia a la compresión de un mortero en función de concentraciones de superplastificantes del mortero;  
 las figuras 5 a 7 representan la evolución en el tiempo del esparcimiento y la resistencia a la compresión de varias realizaciones ejemplares de producción de hormigón según la presente invención y de un hormigón de referencia; y  
 las figuras 8 y 9 representan la evolución en el tiempo del esparcimiento y la resistencia a la compresión de varias realizaciones ejemplares de morteros según la presente invención y de un mortero de referencia.

**[0084]** En estos ejemplos, los valores de esparcimiento se miden según el procedimiento descrito en el documento «Specification and Guidelines for Self Compacting Concrete, EFNARC, febrero de 2002, p. 19-23» y los valores de asentamiento se miden utilizando un cono según una escala 1/2 con respecto al cono de Abrams, en el caso de los morteros de hormigón.

1) Evolución del esparcimiento y la resistencia a la compresión del hormigón en función de las concentraciones de superplastificantes

**[0085]** Se prepara un mortero según la siguiente formulación para la producción de un litro de mortero:

Cemento Portland CEM I	550,9 g	
Relleno calcáreo Orgon	78,7 g	
Arena 0-4 de la planta de Mauzac	1454,5 g	
Agua total	255,9 g	
Nitrito de calcio	49,5 g	(es decir, 2,5 % en peso de extracto seco en relación con la cantidad de aglomerante hidráulico)

**[0086]** El cemento utilizado es el cemento del Havre producido por la empresa Lafarge, que es del tipo CEM1 52.5 según la norma EN 197-1. El primer superplastificante, conocido como SP, es el producto comercializado por la

empresa BASF bajo el nombre de Glenium 27. El segundo superplastificante corresponde al polímero PH descrito anteriormente.

**[0087]** Más concretamente, se realizan una serie de ensayos variando la concentración del primer superplastificante SP y la concentración del segundo superplastificante PH, expresándose estas concentraciones en porcentaje de extracto seco en relación con la cantidad de aglomerante hidráulico. Los resultados de estos ensayos se agrupan en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1

SP %	PH %	Esparcimiento (mm)						RC (MPa)			
		5 min	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min	4 h	5 h	6 h	24 h
0,18	0,40	290	320	315	295	280	255	1,5	4,3	7,3	32,8
0,13	0,40	275	350	350	330	295	280	1,9	5,3	8,7	36,7
0,23	0,40	295	325	315	290	280	255	1,1	3,3	6,0	33,3
0,16	0,23	250	310	300	280	270	210	2,2	5,1	8,2	32,8
0,21	0,23	325	340	330	315	290	270	2,0	4,6	7,9	33
0,16	0,57	315	345	340	335	325	310	0,9	3,3	6,5	32,6
0,21	0,57	315	330	325	320	295	285	1,0	3,0	5,7	31,9

10

**[0088]** A partir de los ensayos de la tabla 1, es posible obtener por simulación la evolución del esparcimiento en determinados momentos en función de las concentraciones SP y PH y la evolución de la resistencia a la compresión RC en determinados momentos en función de las concentraciones SP y PH. La simulación puede implementarse mediante el software comercializado por la empresa LPRAI bajo el nombre de NemrodW utilizando un modelo del tipo plan de superficie de respuesta de Doehlert.

15

**[0089]** Las figuras 1 y 2 representan respectivamente curvas de niveles del esparcimiento del mortero según una realización ejemplar de la invención en función de las concentraciones del primer superplastificante SP y del segundo superplastificante PH en 30 minutos y en 120 minutos. Las figuras 3 y 4 representan respectivamente curvas de niveles de la resistencia a la compresión del mortero según una realización ejemplar en función de las concentraciones del primer superplastificante SP y del segundo superplastificante PH en 4 horas y en 24 horas. En las figuras 1, 3 y 4, los rombos designados con la referencia EXP representan los puntos experimentales de la tabla 1.

20

**[0090]** Como se muestra en las figuras 1 y 2, de manera ventajosa, el esparcimiento del mortero según una realización ejemplar sigue siendo superior a 210 mm en el plazo de 2 horas, independientemente del mortero considerado. Además, la presente invención permite reducir la concentración del primer superplastificante SP mientras mantiene o aumenta la resistencia a la compresión en 6 horas.

25

**[0091]** La presente invención permite obtener un tiempo de trabajabilidad del mortero de más de 2 horas sin que esto conlleve a un retraso de la adquisición de resistencia a edades tempranas. De este modo, se obtiene simultáneamente un tiempo de trabajabilidad de 1 h 30 a 2 horas manteniendo o incluso mejorando, la rapidez de adquisición de la resistencia a edades tempranas. Una explicación sería que el primer superplastificante se involucra de manera más significativa en el retraso de adquisición de la resistencia temprana que el segundo superplastificante. Por lo tanto, dado que la presente invención permite reducir la concentración del primer superplastificante, la rapidez de adquisición de la resistencia temprana se mantiene o incluso se mejora con respecto a un mortero que comprende sólo el primer superplastificante con una concentración más alta. Además, la presente invención permite, no obstante, gracias a la acción fluidificante del segundo superplastificante que aumenta con el tiempo, obtener un tiempo de trabajabilidad del mortero de más de 2 horas.

30

35

40

2) Influencia de la naturaleza del cemento en la producción de hormigón según realizaciones ejemplares de la invención con cementos fabricados en Europa por la empresa Lafarge

**[0092]** Para la fabricación de hormigón en los siguientes ejemplos, se utiliza la siguiente composición, denominada composición F1:

45

Cemento Portland CEM I	320 kg
Relleno calcáreo	80 kg
Arena 0-4 de la planta de St Bonnet de	840 kg

(continuación)

Mure	
Gravillas1 4/10 de la planta de St Bonnet de Mure	520 kg
Gravillas2 11/22 de la planta de St Bonnet de Mure	440 kg
Agua	158 l

**[0093]** El relleno calcáreo corresponde al producto comercializado por la empresa Omya con el nombre de Betocarb P2.

5 **[0094]** Un hormigón de referencia B1 y una realización ejemplar de un hormigón según la invención B2 se realizan con la composición F1 utilizando un cemento producido por la empresa Lafarge en la fábrica de cemento de Le Teil, siendo este cemento del tipo CEM1 52,5 R según la norma EN 197-1.

**[0095]** El hormigón de referencia B1 se realiza añadiendo los siguientes aditivos a la composición F1, expresándose los porcentajes en relación con el peso del cemento y del relleno calcáreo:

nitrito de calcio	1,6 %
bisulfito sódico de formaldehído	0,21 %
Superplastificantes: CHRYSO Fluid Optima 203	0,25 %
CHRYSO Plast 209	0,1 %

**[0096]** Los productos CHRYSO Fluid Optima 203 y CHRYSO Plast 209 son superplastificantes comercializados por la empresa Chryso.

15

**[0097]** El hormigón B2 se realiza añadiendo los siguientes aditivos a la composición F1, expresándose los porcentajes en relación con el peso del cemento y del relleno calcáreo:

nitrito de calcio	1,6 %
Primer superplastificante SP: CHRYSO Fluid Optima 203	0,18 %
Segundo superplastificante PH	0,2 %

20 **[0098]** Los resultados obtenidos a 20 °C se agrupan en la tabla 2 a continuación y se ilustran en la figura 5.

Tabla 2

Hormigón	Esparcimiento (mm)				RC (MPa)		
	5 min	30 min	60 min	90 min	4 h	5 h	6 h
B1	720	690	690	660	0	1,3	2,8
B2	770	700	670	630	1,7	4,4	9

25 **[0099]** Para un esparcimiento similar, el hormigón B2 según la invención contiene una cantidad menor de superplastificante CHRYSO Fluid Optima 203 que el hormigón de referencia B1. Además, la resistencia mecánica en el plazo de 6 horas del hormigón B2 mejora significativamente en comparación con el hormigón B1.

30 **[0100]** Un hormigón de referencia B3 y hormigones B4 y B5 según la invención se realizan con la composición F1 utilizando un cemento producido por la empresa Lafarge en la fábrica de cemento de Saint Pierre La Cour, siendo este cemento del tipo CEM1 52,5 N según la norma EN 197-1.

**[0101]** El hormigón de referencia B3 se realiza añadiendo los siguientes aditivos a la composición F1, expresándose los porcentajes en relación con el peso del cemento y del relleno calcáreo:

nitrito de calcio	2,7 %
bisulfito sódico de formaldehído	0,215 %
Superplastificante B201F	0,18 %

35

**[0102]** El producto B201F es un superplastificante comercializado por la empresa BASF.

**[0103]** El hormigón B4 se realiza añadiendo los siguientes aditivos a la composición F1, expresándose los porcentajes en relación con el peso del cemento y del relleno calcáreo:



## ES 2 744 358 T3

(continuación)

B6	550	640	550	430	1,3	3,5	6,8
B7	730	690	670	520	1	2,9	6,6

**[0112]** El hormigón B7, según la invención, tiene, en 90 min, un esparcimiento mucho mayor que el obtenido con el hormigón B6, con una separación de 90 mm para un esparcimiento de 520 mm. Además, la resistencia mecánica del hormigón B7 en un plazo de 6 h es similar a la del hormigón B6.

5

3) Influencia de la naturaleza del cemento en la producción de hormigón según realizaciones ejemplares de la invención con cementos fabricados fuera de Europa

**[0113]** Para la fabricación de hormigones B8 y B9, se utiliza un cemento producido por la empresa Lafarge en la fábrica de cemento de Richmond (Canadá) y se utiliza la siguiente composición, denominada composición F2:

10

Cemento Portland CEM I	340 kg/m <sup>3</sup>
Ceniza volante	85 kg/m <sup>3</sup>
Arena de la planta de Earle Creek	820 kg/m <sup>3</sup>
Gravillas1 5 mm de la planta de Earle Creek	300 kg/m <sup>3</sup>
Gravillas2 14 mm de la planta de Earle Creek	380 kg/m <sup>3</sup>
Gravillas3 20 mm de la planta de Earle Creek	350 kg/m <sup>3</sup>
Agua	139 kg/m <sup>3</sup>

**[0114]** La ceniza volante es producida por la empresa Sundance.

**[0115]** El hormigón de referencia B8 se realiza añadiendo los siguientes aditivos a la composición F2, expresándose los porcentajes en relación con el peso del cemento y del relleno calcáreo:

15

nitrito de calcio	17,5 kg/m <sup>3</sup>
bisulfito sódico de formaldehído	1,42 kg/m <sup>3</sup>
Superplastificantes: CHRYSO Fluid Optima 203	4,00 kg/m <sup>3</sup>
CHRYSO Fluid Optima 100	0,50 kg/m <sup>3</sup>

**[0116]** El producto CHRYSO Fluid Optima 100 es un superplastificante comercializado por la empresa Chryso.

20

**[0117]** El hormigón B9 se realiza añadiendo los siguientes aditivos a la composición F2, expresándose los porcentajes en relación con el peso del cemento y del relleno calcáreo:

nitrito de calcio	17,5 kg/m <sup>3</sup>
Primer superplastificante SP: CHRYSO Fluid Optima 203	3,00 kg/m <sup>3</sup>
CHRYSO Fluid Optima 100	0,38 kg/m <sup>3</sup>
Segundo superplastificante PH	1,89 kg/m <sup>3</sup>

**[0118]** Los resultados obtenidos a 20 °C se agrupan en la tabla 5 a continuación.

Tabla 5

Hormigón	Esparcimiento (mm)				RC (MPa)		
	Después de la mezcla	30 min	60 min	90 min	4 h	5 h	6 h
B8	680	670	670	470	0,6	1,2	2,3
B9	670	665	650	650	0,5	1	1,7

**[0119]** El hormigón B9, según la invención, tiene, en 90 min, un esparcimiento mucho mayor que el obtenido con el hormigón B8, con una separación de al menos 180 mm para un esparcimiento de 650 mm. Además, la resistencia mecánica del hormigón B9 en un plazo de 6 h es similar a la del hormigón B8.

30

**[0120]** Para la fabricación de hormigones B10 y B11, se utiliza un cemento producido por la empresa Lafarge en la fábrica de cemento de Exshaw (Canadá) y se utiliza la siguiente composición, denominada composición F3:

35

## ES 2 744 358 T3

Cemento Portland CEM I	350 kg/m <sup>3</sup>
Ceniza volante	85 kg/m <sup>3</sup>
Arena de la planta de Calgary	878 kg/m <sup>3</sup>
Gravillas1 12,5 mm de la planta de Calgary	438 kg/m <sup>3</sup>
Gravillas2 20 mm de la planta de Calgary	464 kg/m <sup>3</sup>
Agua	134 kg/m <sup>3</sup>

**[0121]** La ceniza volante es producida por la empresa Sundance.

**[0122]** El hormigón de referencia B10 se realiza añadiendo los siguientes aditivos a la composición F3, expresándose los porcentajes en relación con el peso del cemento y del relleno calcáreo:

nitrito de calcio	22,50 kg/m <sup>3</sup>
bisulfito sódico de formaldehído	1,42 kg/m <sup>3</sup>
Superplastificantes: CHRYSO Fluid Optima 203	4,00 kg/m <sup>3</sup>
CHRYSO Fluid Optima 100	0,50 kg/m <sup>3</sup>

**[0123]** El hormigón B11 se realiza añadiendo los siguientes aditivos a la composición F3, expresándose los porcentajes en relación con el peso del cemento y del relleno calcáreo:

nitrito de calcio	22,5 kg/m <sup>3</sup>
Primer superplastificante SP: CHRYSO Fluid Optima 203	3,00 kg/m <sup>3</sup>
CHRYSO Fluid Optima 100	0,38 kg/m <sup>3</sup>
Segundo superplastificante PH	1,89 kg/m <sup>3</sup>

**[0124]** Los resultados obtenidos a 20 °C se agrupan en la tabla 6 a continuación.

Tabla 6

Hormigón	Esparcimiento (mm)				RC (MPa)		
	Después de la mezcla	30 min	60 min	90 min	4 h	5 h	6 h
B10	625	640	620	480	0,9	1,8	3,7
B11	685	640	640	540	0,4	1,5	3,8

**[0125]** El hormigón B11, según la invención, tiene, en 90 min, un esparcimiento mucho mayor que el obtenido con el hormigón B10, con una separación de 60 mm para un esparcimiento de 540 mm. Además, la resistencia mecánica del hormigón B11 en un plazo de 6 h es similar a la del hormigón B10.

**[0126]** Para la fabricación de hormigones B12 y B13, se utiliza un cemento producido por la empresa Lafarge en la fábrica de cemento de Richmond (Canadá) y se utiliza la siguiente composición, denominada composición F4:

Cemento Portland CEM I	340 kg/m <sup>3</sup>
Ceniza volante	85 kg/m <sup>3</sup>
Arena	834 kg/m <sup>3</sup>
Gravillas1 5 mm	317 kg/m <sup>3</sup>
Gravillas2 14 mm	391 kg/m <sup>3</sup>
Gravillas3 20 mm	284 kg/m <sup>3</sup>
Agua	134 kg/m <sup>3</sup>

**[0127]** La ceniza volante es producida por la empresa Sundance. La arena y las gravillas1, las gravillas2 y las gravillas3 son producidas por la empresa Cewe.

**[0128]** El hormigón de referencia B12 se realiza añadiendo los siguientes aditivos a la composición F4, expresándose los porcentajes en relación con el peso del cemento y del relleno calcáreo:

## ES 2 744 358 T3

nitrito de calcio	17,50 kg/m <sup>3</sup>
bisulfito sódico de formaldehído	1,42 kg/m <sup>3</sup>
Superplastificantes: CHRYSO Fluid Optima 203	4,00 kg/m <sup>3</sup>
CHRYSO Fluid Optima 100	0,50 kg/m <sup>3</sup>

**[0129]** El hormigón B13 se realiza añadiendo los siguientes aditivos a la composición anterior, expresándose los porcentajes en relación con el peso del cemento y del relleno calcáreo:

nitrito de calcio	22,5 kg/m <sup>3</sup>
Primer superplastificante SP: CHRYSO Fluid Optima 203	3,00 kg/m <sup>3</sup>
CHRYSO Fluid Optima 100	0,38 kg/m <sup>3</sup>
Segundo superplastificante PH	1,89 kg/m <sup>3</sup>

5

**[0130]** Los resultados obtenidos a 20 °C se agrupan en la tabla 7 a continuación.

Tabla 7

Hormigón	Asentamiento (mm)					RC (MPa)		
	Después de la mezcla	30 min	60 min	90 min	120 min	4 h	5 h	6 h
B12	270	265	250	220	x	1	1,7	3,8
B13	280	275	275	275	255	0,6	1,2	2,7

10 **[0131]** El hormigón B13, según la invención, tiene, en 90 min, un asentamiento mucho mayor que el obtenido con el hormigón B12, con una separación de 55 mm para un asentamiento de 275 mm. Además, el hormigón B13 según la invención, tiene, en 120 min, un asentamiento de 255 mm. Además, la resistencia mecánica del hormigón B13 en un plazo de 6 h es similar a la del hormigón B12.

15 **[0132]** Para la fabricación de hormigones B14 y B15, se utiliza un cemento producido por la empresa Lafarge en la fábrica de cemento de Lehigh y se utiliza la composición F4.

**[0133]** El hormigón de referencia B14 se realiza añadiendo los siguientes aditivos a la composición anterior, expresándose los porcentajes en relación con el peso del cemento y del relleno calcáreo:

20

nitrito de calcio	20,00 kg/m <sup>3</sup>
bisulfito sódico de formaldehído	1,42 kg/m <sup>3</sup>
Superplastificantes: CHRYSO Fluid Optima 203	4,00 kg/m <sup>3</sup>
CHRYSO Fluid Optima 100	0,50 kg/m <sup>3</sup>

**[0134]** El hormigón B15 se realiza añadiendo los siguientes aditivos a la composición anterior, expresándose los porcentajes en relación con el peso del cemento y del relleno calcáreo:

nitrito de calcio	20,00 kg/m <sup>3</sup>
Primer superplastificante SP: CHRYSO Fluid Optima 203	3,00 kg/m <sup>3</sup>
CHRYSO Fluid Optima 100	0,38 kg/m <sup>3</sup>
Segundo superplastificante PH	1,89 kg/m <sup>3</sup>

25

**[0135]** Los resultados obtenidos a 20 °C se agrupan en la tabla 8 a continuación.

Tabla 8

Hormigón	Esparcimiento (mm)				RC (MPa)		
	Después de la mezcla	30 min	60 min	90 min	4 h	5 h	6 h
B14	680	670	590	360	0,6	1,7	2,9
B15	670	670	650	400	0,9	2,5	3,3

**[0136]** El hormigón B15, según la invención, tiene, en 90 min, un esparcimiento mucho mayor que el obtenido con el hormigón B10, con una separación de 40 mm para un esparcimiento de 400 mm. Además, la resistencia mecánica del hormigón B15 en un plazo de 6 h es ligeramente superior a la del hormigón B14.

5 **[0137]** Los ejemplos descritos anteriormente en relación con las tablas 4 a 8 muestran que si todas las demás condiciones son iguales, el aglomerante hidráulico según la invención permite la fabricación de un hormigón con un tiempo largo de mantenimiento de la trabajabilidad y conduce a una rápida adquisición de la resistencia mecánica a corto plazo, independientemente de la fuente de suministro de cemento.

10 4) Influencia de la naturaleza del primer superplastificante

**[0138]** Se produce un mortero de hormigón equivalente a un hormigón que tiene la composición F1. La determinación de un mortero de hormigón equivalente se describe en el artículo titulado «La méthode du mortier de béton équivalent (MBE)-Un nouvel outil d'aide à la formulation des bétons adjuvants» de los autores A. Schwarzenruber y C. Catherine y publicado en la revista Materials and Structures, volumen 33 / número 8, octubre de 2000.

**[0139]** La formulación del mortero para la producción de un litro de mortero es la siguiente:

Cemento Portland CEM I	498,2 g
Relleno calcáreo	124,6 g
Arena 0-5	1372,0 g
Agua total	259,2 g

20

**[0140]** Los morteros M1 a M6 se realizan con un cemento producido por la empresa Lafarge en la fábrica de cemento de Saint Pierre La Cour, siendo este cemento del tipo CEM1 52,5 N según la norma EN 197-1. Se le llama SET al nitrito de calcio y FOR al bisulfito de formaldehído de sodio.

25 **[0141]** Se llevan a cabo varios ensayos y se agrupan en la tabla 9 a continuación. Para los morteros M2, M4 y M6, estos ensayos también se ilustran en la figura 8:

Tabla 9

Mortero	SET %	FOR %	PH %	SP	SP %	Asentamiento (mm)					RC (MPa)		
						5 min	10 min	30 min	60 min	90 min	4 h	5 h	24 h
M1	2,7	0,225	0	B201F	0,18	200	200	200	160	-	2,2	5,1	7,9
M2	2,7	0	0,12	B201F	0,18	290	295	290	240	200	0,9	2,7	4,9
M3	2,7	0	0,15	CHRYSO Fluid Optima 203	0,17	310	320	320	285	225	1,5	3,7	6,6
M4	2	0	0,15	CHRYSO Fluid Optima 203	0,17	305	295	300	290	240	0,8	1,8	3,6
M5	2	0	0,15	CHRYSO Fluid Optima 206	0,15	290	270	275	240	180	1,1	2,9	5,2
M6	1,8	0	0,15	CHRYSO Fluid Optima 206	0,15	295	275	285	265	220	0,6	1,9	4

30 **[0142]** Los morteros M7 a M14 se realizan con un cemento producido por la empresa Lafarge en la fábrica de cemento de Le Teil, siendo este cemento del tipo CEM1 52,5 R según la norma EN 197-1.

**[0143]** De manera ventajosa, el mortero M6 comprende una menor concentración de nitrito de calcio que el mortero de referencia M1 y ofrece el mismo rendimiento mecánico que el mortero de referencia M1.

35

## ES 2 744 358 T3

**[0144]** Se llevan a cabo diferentes ensayos y se agrupan en la tabla 10 a continuación. Al producto CHRYSO Fluid Optima 203 se le llama SP1 y al producto CHRYSO Plast 209 se le llama SP2. Para los morteros M7, M11, M12, M13 y M14, estos ensayos se ilustran en la figura 9.

- 5 **[0145]** De manera ventajosa, el mortero M14 comprende una menor concentración de nitrito de calcio que el mortero de referencia M7 y ofrece el mismo rendimiento mecánico que el mortero de referencia M7.

Tabla 10

Mortero	SET %	FOR %	PH %	SP1 %	SP2 %	Asentamiento en mm					RC en MPa		
						5 min	10 min	30 min	60 min	90 min	4 h	5 h	24 h
M7	1,6	0,21	0	0,25	0,1	340	350	350	340	305	0,7	2,2	6,6
M8	1,6	0	0,2	0,18		400	410	400	390	375	1,9	6,9	11
M9	1,6	0	0,1	0,18		380	370	380	340	205	2,2	6,4	9,7
M10	1,4	0	0,1	0,18		390	370	360	310	200	1,9	6,1	9,9
M11	1,4	0	0,15	0,15		380	390	400	390	300	2	5,3	9,6
M12	1,2	0	0,15	0,15		365	380	390	375	315	1,4	4,2	9,2
M13	1	0	0,15	0,13		360	365	390	380	320	1	3,1	7,6
M14	1	0	0,15	0,13	0,05	310	320	355	355	305	0,7	2	5,5

**REIVINDICACIONES**

1. Mezcla aceleradora para aglomerante hidráulico que comprende:
- 5 - al menos un primer superplastificante que comprende cadenas laterales unidas a una cadena principal, con menos del 10 % de las cadenas laterales separadas de la cadena principal en un medio básico a 20 °C;  
 - una sal de calcio hidrosoluble, presente en cantidades comprendidas entre el 50 y el 90 % en peso seco (porcentajes calculados a partir de los extractos secos de los componentes de la mezcla aceleradora); y  
 - al menos un segundo superplastificante diferente del primer superplastificante, que comprende una cadena principal  
 10 y grupos en suspensión unidos a la cadena principal, separándose al menos el 10 % de las cadenas laterales de la cadena principal en un medio básico a 20 °C, comprendiendo dicho segundo superplastificante al menos un polímero hidrolizable en un medio básico seleccionado de entre los polímeros hidrolizables obtenidos ya sea por polimerización de radicales:
- 15 • de al menos un monómero iónico o ionizable de tipo fosfónico, sulfónico o carboxílico;  
 • de al menos un monómero de tipo (met)acrilato de polietilenglicol (PEG), maleato de polietilenglicol, éter vinílico de polietilenglicol o polietilenglicol alilo, en particular, PEG metil éter (en posición terminal), cuyo peso molecular está comprendido, por ejemplo, entre 100 y 10000; y  
 • opcionalmente, uno o más monómeros hidrolizables o no hidrolizables;
- 20 Los monómeros hidrolizables representan del 5 al 95 % molar del conjunto de monómeros implementados de forma equivalente mediante un procedimiento denominado de postesterificación mediante la reacción de alcoholes o aminas polioxilquiladas en un polímero con funciones carboxílicas para permitir el injerto.
- 25 2. Mezcla aceleradora según la reivindicación 1, en la que el polímero hidrolizable es del tipo policarboxilato de polióxido de alquileo que comprende unidades monoméricas hidrolizables que representan del 5 % al 95 % molar del conjunto de las unidades monoméricas del polímero hidrolizable, preferentemente del 10 % al 60 % molar del conjunto de las unidades monoméricas del polímero hidrolizable.
- 30 3. Una mezcla aceleradora según la reivindicación 2, en la que los monómeros hidrolizables se seleccionan de entre la acrilamida y sus derivados, el acilonitrilo y sus derivados, los acrilatos de alquilo, los acrilatos de hidroxialquilo, los acrilatos de polietilenglicol, los anhídridos carboxílicos copolimerizables y las imidas copolimerizables.
- 35 4. Mezcla aceleradora según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el polímero hidrolizable es del tipo policarboxilato de polióxido de alquileo.
5. Mezcla aceleradora según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el primer superplastificante es del tipo policarboxilato de polióxido de alquileo.
- 40 6. Mezcla aceleradora según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la sal de calcio es el nitrito de calcio.
7. Mezcla aceleradora según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el segundo  
 45 superplastificante comprende cadenas laterales unidas a una cadena principal, separándose al menos el 20 % de las cadenas laterales de la cadena principal en un medio básico a 20 °C, e incluso más preferentemente separándose al menos el 30 % de las cadenas laterales de la cadena principal en un medio básico a 20 °C.
8. Aglomerante hidráulico rápido que comprende:
- 50 - cemento;  
 - al menos una mezcla aceleradora según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Aglomerante según la reivindicación 8, que comprende, en relación con el peso seco del aglomerante:
- 55 - 99,5 a 90 %, preferentemente de 99 a 95 % en peso de cemento;  
 - 0,5 a 10 %, preferentemente de 1 a 5 % en peso de los componentes considerados en conjunto:
- 60 - dicho al menos primer superplastificante  
 - dicha sal de calcio; y  
 - dicho al menos segundo superplastificante.
10. Aglomerante según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en el que la cantidad de sal de calcio en el  
 65 aglomerante está comprendida entre el 0,5 y el 10 %, preferentemente entre el 1,5 y el 5 % en peso en relación con el aglomerante.

11. Aglomerante según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la cantidad del segundo superplastificante, considerado como extracto seco, en relación con la sal de calcio, está comprendida entre el 1 y el 10 % de la cantidad de sal de calcio, preferentemente entre el 2 y el 5 %.

5

12. Aglomerante según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que no comprende derivado fórmico.

13. Hormigón que comprende un aglomerante hidráulico según una de las reivindicaciones 8 a 12 diluido en agua.

10

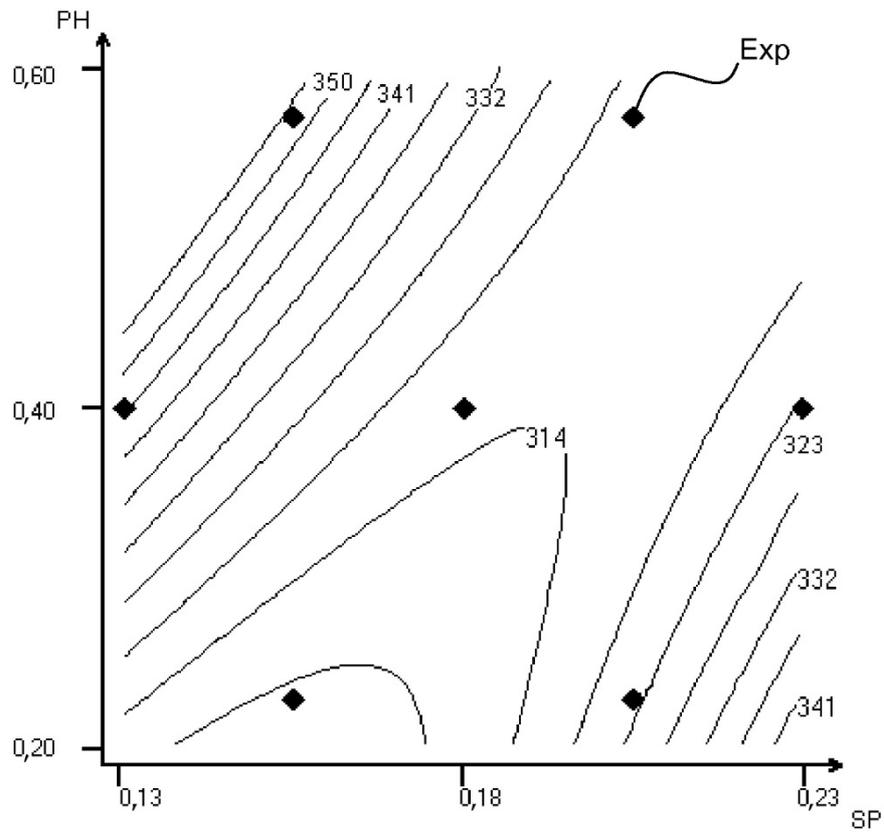


Fig.1

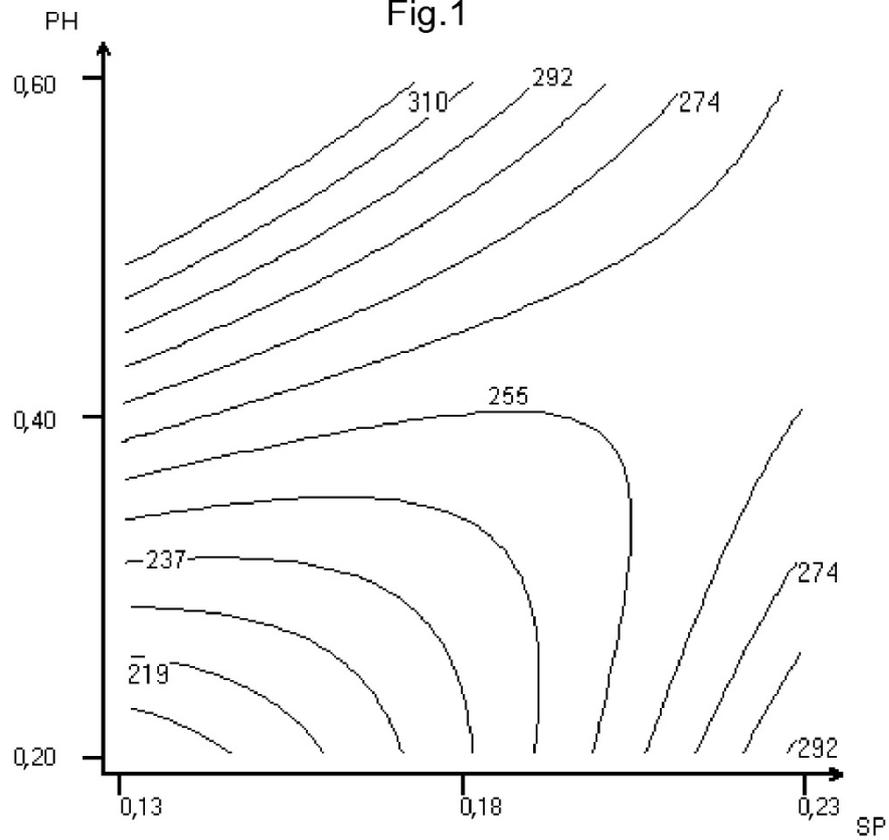


Fig.2

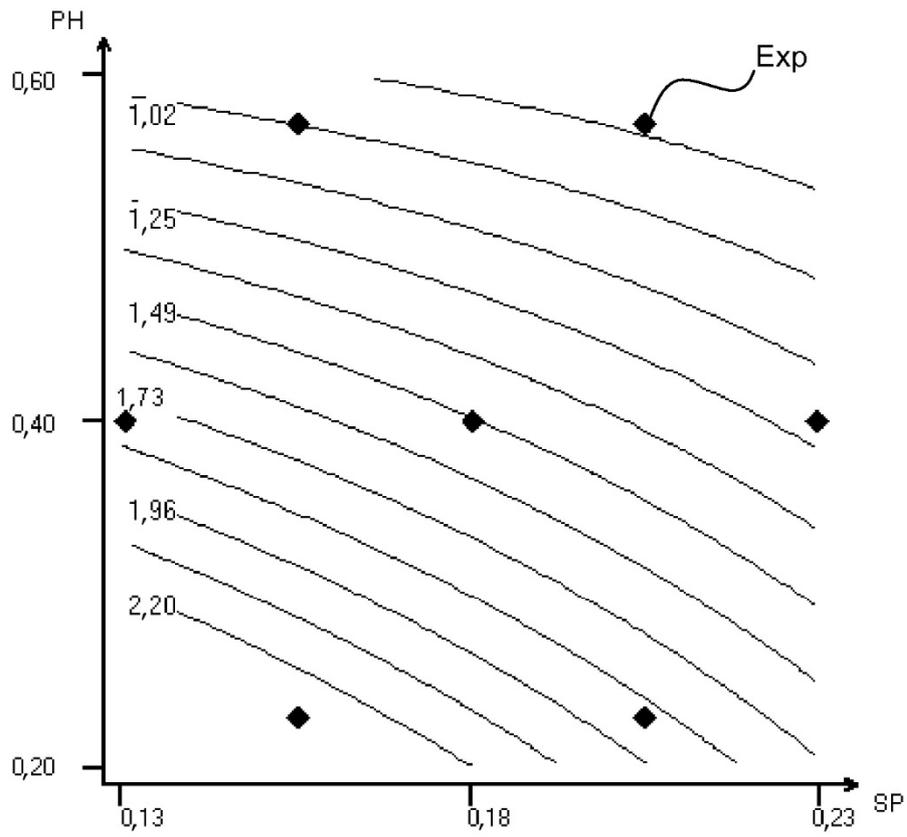


Fig.3

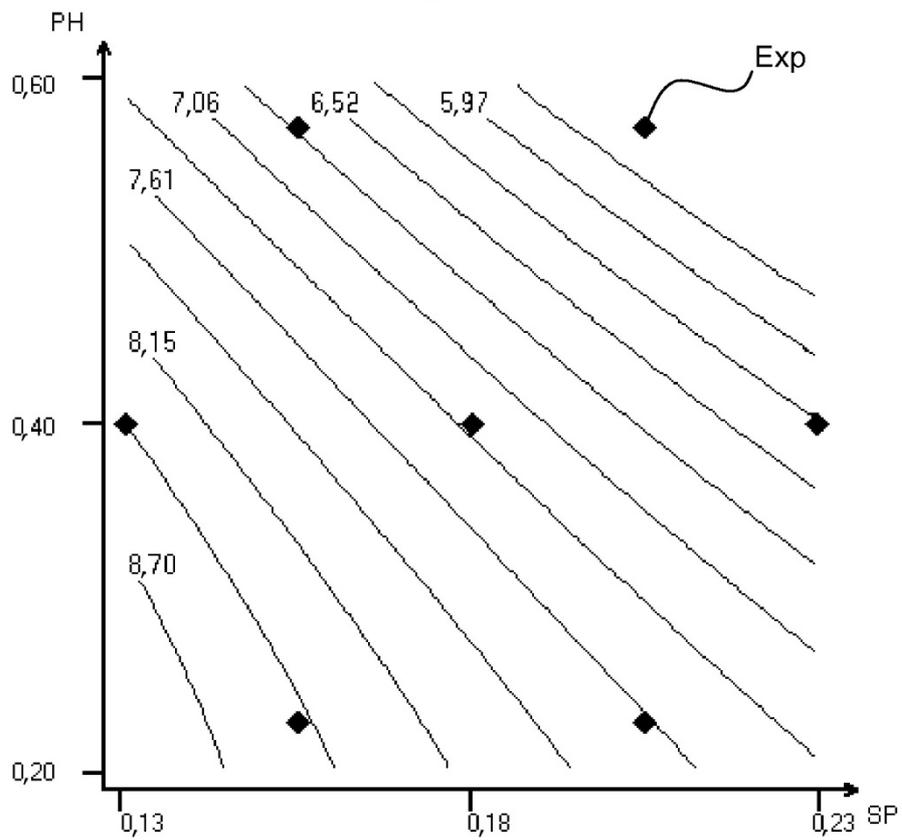


Fig.4

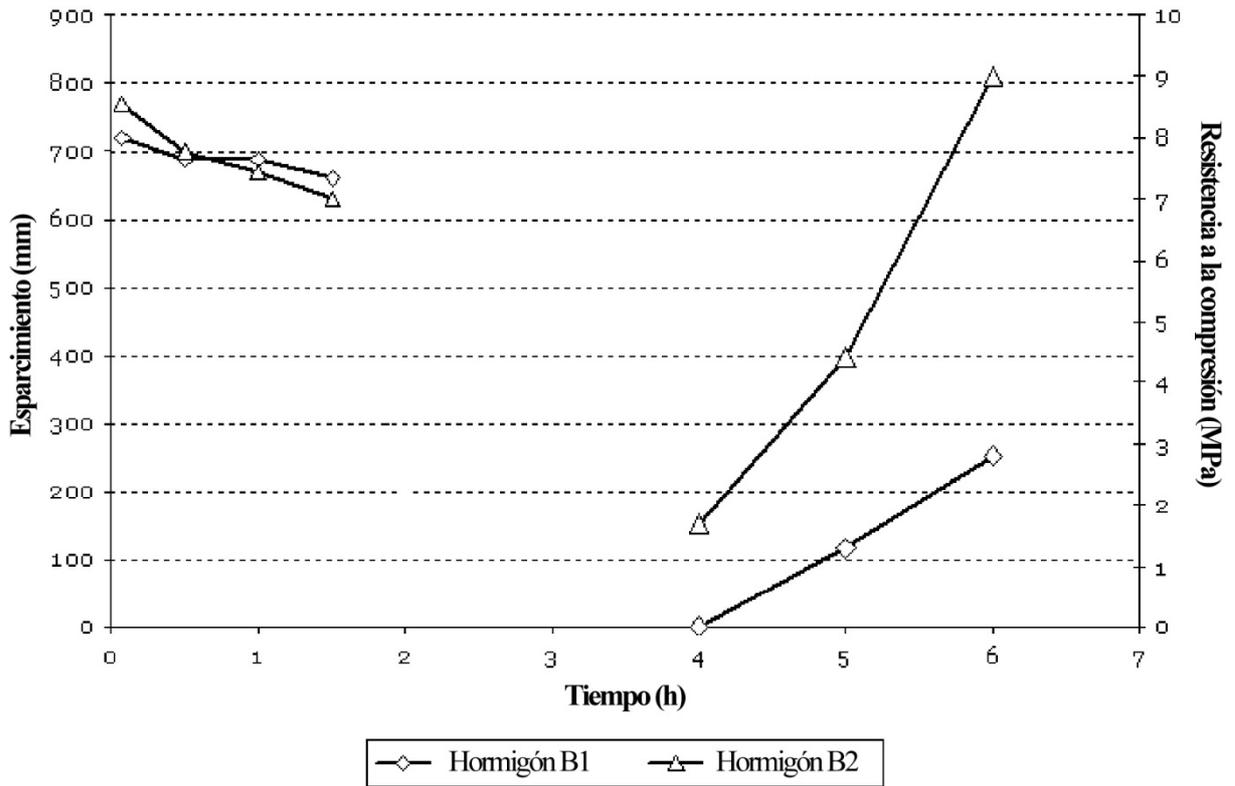


Fig. 5

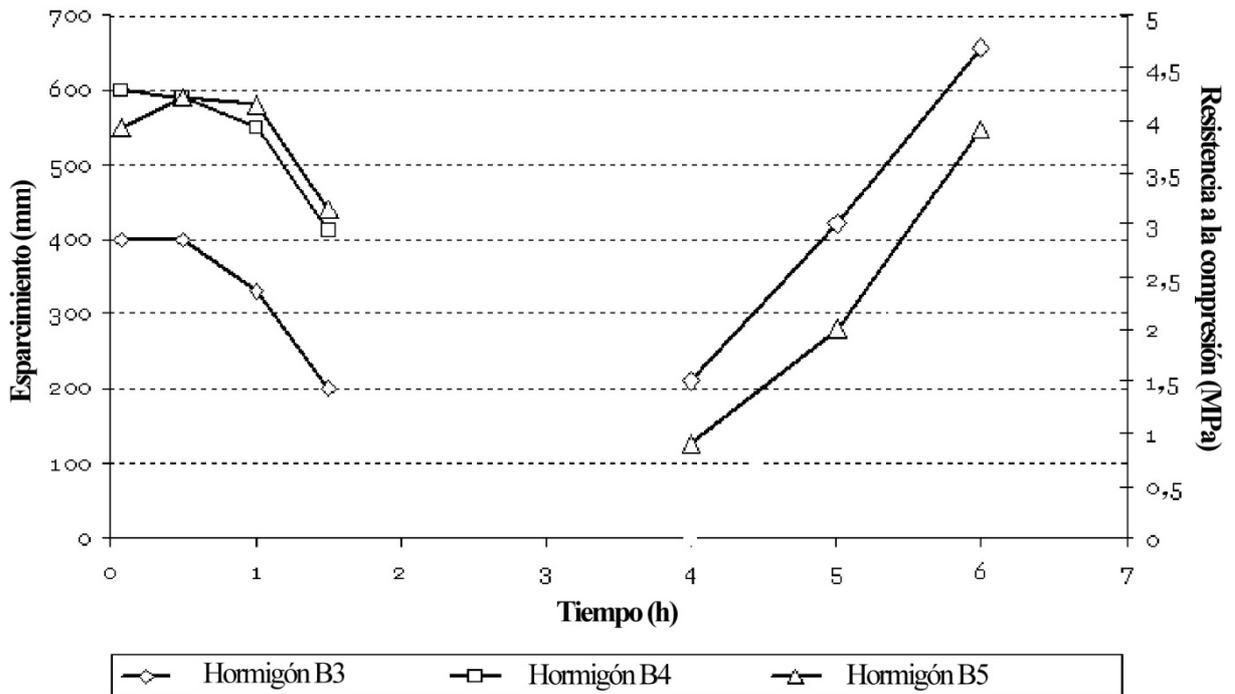


Fig.6

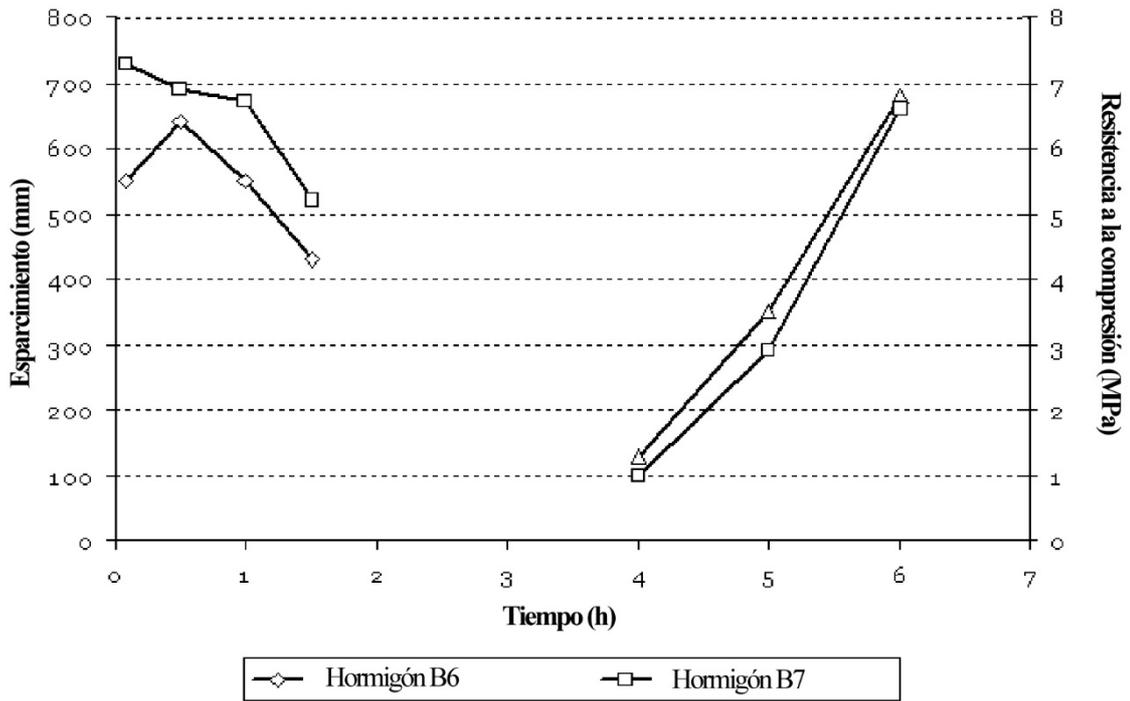


Fig. 7

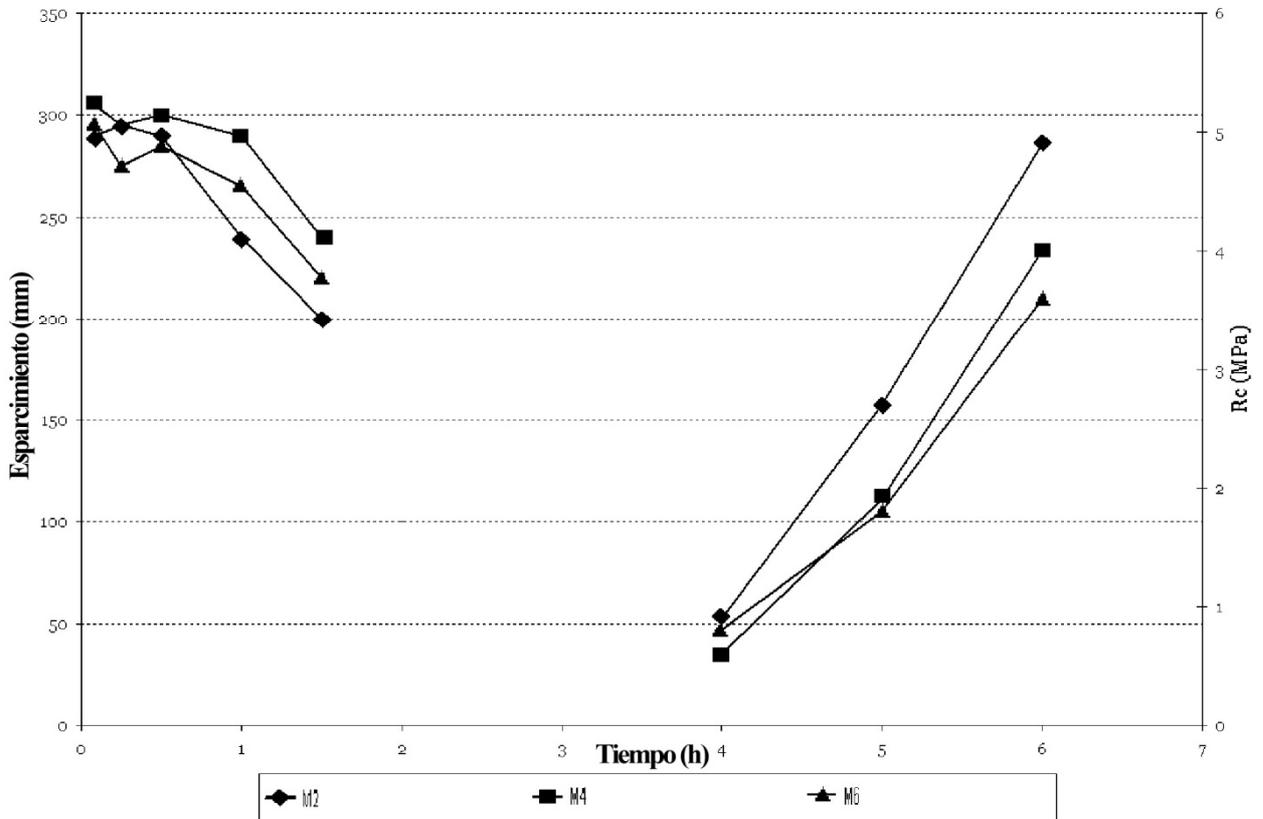


Fig. 8

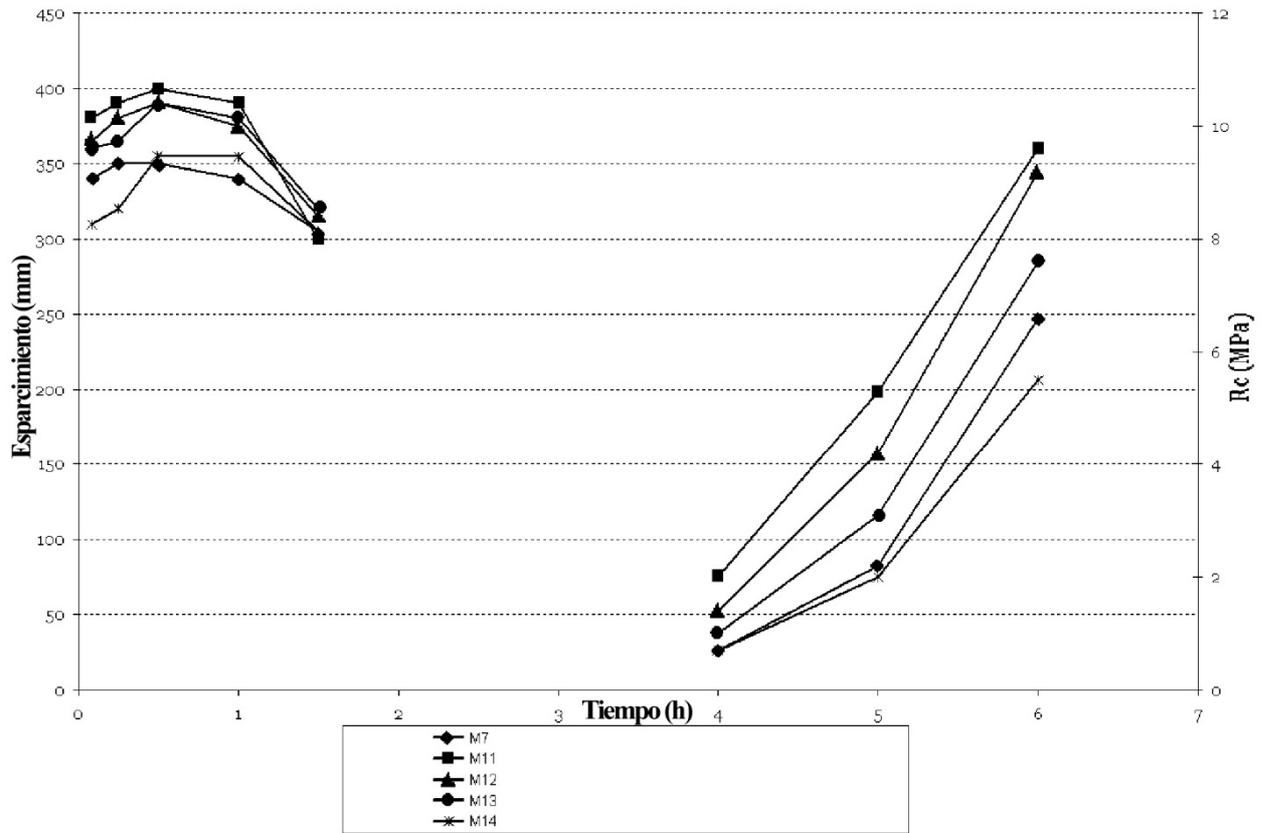


Fig. 9