

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-012765- -00000-0000

Fecha: 2012-01-27 15:02:59

Tra. 11 PATENTE IYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 46

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO: COMPOSICIÓN AGLOMERANTE
HIDRÁULICA ASPERJABLE Y MÉTODO DE USO

51. CLASIFICACION INTRNACIONAL C04B 28/04

71. SOLICITANTE: CONSTRUCTION RESEARCH &
TECHNOLOGY GMBH

DOMICILIO: Trostberg, Alemania.

74. APODERADO DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C.



No. 12-012765- -00000-0000

Fecha: 2012-01-27 15:02:59 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 46

FORMULARIO ÚNICO DE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE REGISTRO DE:

1

☒

Patente de Invención

☐

Patente Modelo de Utilidad.

☒

Capítulo I

☐

Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: CONSTRUCTION RESEARCH &
TECHNOLOGY GMBH

Dirección: Dr.-Albert-Frank-Str. 32, 83308
Trostberg, Alemania.

Nacionalidad o domicilio: Trostberg,
Alemania.

Lugar de Constitución: Alemania.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)

Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6

Teléfono: 6 181088 Fax: 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Cual _____

Número 41.654.882
TP 20824 CSJ

4

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: VER HOJA ANEXA

Dirección:

Nacionalidad o domicilio:

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2010/062671 Fecha 31 de agosto de 2010

Publicación Internacional No. WO 2011/026825 A2 Fecha 10 de marzo de 2011

Título (54) COMPOSICIÓN AGLOMERANTE HIDRÁULICA ASPERJABLE Y
MÉTODO DE USO.

Clasificación Internacional (51) C04B 28/04

8 Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI

☒

NO

☐

Europa

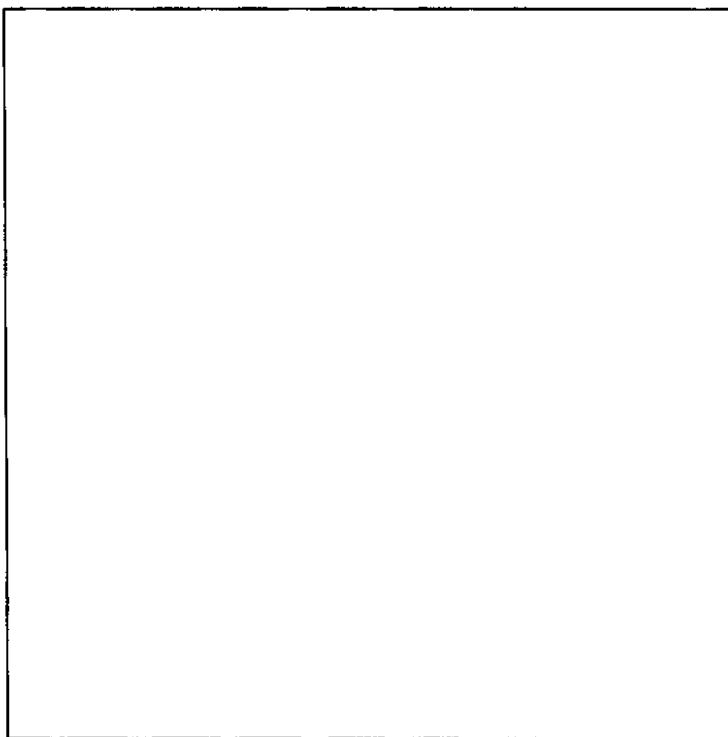
02 de septiembre de 2009

09169299.6

Comprobante de pago No. 12-5289 // 12-650 // 12-5425

Fecha 20 de enero de 2012 // 20 de enero de 2012

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes si fuese el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de examen preliminar (IPER)
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERISTICA**12 Solicito la concesión de la patente,****NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN****FIRMA:****C.C. 41.654.882****T.P. 20824****As. P-3191**

ANEXO
INVENTORES

- 1.) **NICOLEAU, Luc**
(Offling 41, 83352 Altenmarkt an der alz, Alemania);
- 2.) **ALFONSO, Montserrat**
(Oberhausenstraße 79, CH-8907 Wettswil am Albis, Suiza);
- 3.) **KOLOMIETS, Elena**
(Schilpingstr.18, 5200 Brugg, Suiza).

. 000002

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 12 - 005289

Bogotá D.C., Enero 20 de 2012 - 07:26:20

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	411693251	17/01/2012	38.225.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	590.000.00	590.000.00
				\$590.000.00

=====

SON: **QUINIENTOS NOVENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-012765- -00000-0000

Fecha: 2012-01-27 15:02:59	Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII	Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION	Folios: 46

- 000003

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.slc.gov.co e-mail: info@slc.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Enero 20 de 2012 - 07:26:39

P-3191

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 000650

Bogotá D.C., Enero 03 de 2012 - 16:38:29

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	426526122	03/01/2012	102.665.000.00

*** Conceptos Pagados ***

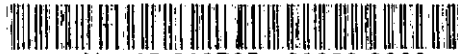
CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-08	PRORROGA DE TERMINOS	100.000.00	100.000.00
		1609 S.DISTINTIVOS PRORROGA DE TERMINOS O PLAZO ADICIONAL		\$100.000.00
			=====	

SON: **CIEN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-012765- -00000-0000

Fecha: 2012-01-27 15:02:59 Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 46

000004

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: Info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Enero 3 de 2012 - 16:40:03

P-3191

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 005425
		Bogotá D.C., Enero 20 de 2012 - 07:26:20

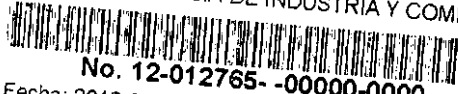
RECIBIDO DE : CLARKE MODET	NI 830.008.643
----------------------------	----------------

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	411693251	17/01/2012	38.225.000.00

*** Conceptos Pagados ***				
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	20.000.00	20.000.00
				\$20.000.00

SON: **VEINTE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 12-012765- -00000-0000
Fecha: 2012-01-27 15:02:59 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 46

000005

Clarke, Modet & C^o

COLOMBIA

TRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO MED. AMITIA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

Carrera 11 n° 86-53, Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 618 1088 Fax: (57 1) 6350824 Email: clarkemodet@clarke.com.co

BOGOTÁ, D.C., 15 de Mayo 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp. 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseñas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía, en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en

a los _____ días de

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

Dr. M. Ebner and Dr. K. Arlt
legal representative(s) of

CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH

an organization existing under the laws of

GERMANY

and in present execution of its business activity, domiciled at

Dr. -Albert-Frank-Str. 32

83308 Trostberg, Germany

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, extensions, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or extensions, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation-related object and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case, etc.
- 7) To ratify or not the official agency.
- 8) I (we) hereby appoint the above mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extra-judicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

Granted and signed at

on this 15. day of September of 2005

Firma / signature

Construction Research & Technology GmbH

File No: M 2054/2005

I hereby certify, that the above are the true signatures, respectively subscribed in my presence of

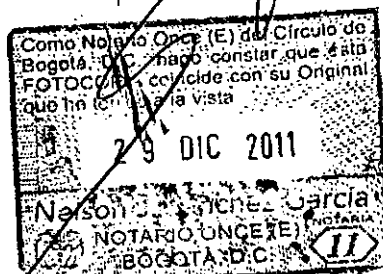
Mr. Dr. Martin E b n e r , born February 23, 1952, and
Mr. Dr. Klaus A r l t , born on December 29, 1966,

business-adress: Dr.-Albert-Frank-Straße 32,
D-83308 Trostberg,
who are personally known to me.

I hereby certify by inspection of Register of Commerce of Traunstein, that **Construction Research & Technology GmbH** is a German Company, domiciled at D-83308 Trostberg, Germany, and entered at Register of Commerce of Traunstein, Germany, under registration number HRB 12785, and that **Mr. Dr. Martin Ebner** as Managing Director (Geschäftsführer) and **Mr. Dr. Klaus Arlt** as General Manager (Prokurist) are the legal representatives of the aforementioned Company.

Trostberg, September 15, 2005

Mehler, Notary

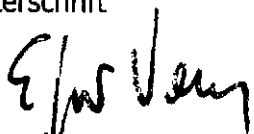


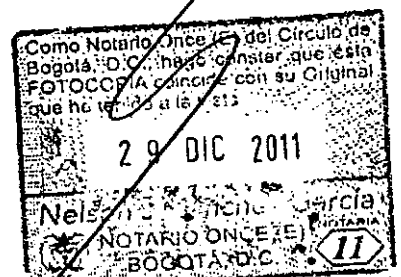
000007

TRADUCCION OFICIAL
JUAN PABLO FERRER LERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MARZO 2000
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

Apostille
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Georg Mehler
3. in seiner Eigenschaft als Notar in Trostberg
4. sie ist versehen mit dem Siegel des Notars
Georg Mehler in Trostberg
5. in Traunstein Bestätigt
6. am neunundzwanzigsten September
zweitausendfünf
7. durch den Präsidenten des Landgerichts Traunstein
8. unter Nr. 91/1 E 966/2005
9. Siegel
10. Unterschrift


Edgar Vavra
Präsident des Landgerichts



000008

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 05/585 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Juan Pablo Piedrahita Aguilera, Traductor e Intérprete Oficial debidamente reconocido de conformidad con el Certificado de Idoneidad Profesional No. 0045 expedido por la Universidad Nacional de Colombia, por el Ministerio de Relaciones Exteriores y autorizado por el Ministerio del Interior y de Justicia, por resolución número 718 de 2003.

(Se traduce un Poder, otorgado por la compañía CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH, firmado por el Dr. M. Ebner y el Dr. K. Arlt, con fecha 15 de Septiembre, 2005, certificado Notarial y Apostilla No. 91/1 E 966/2005, escritos en inglés.)

Clarke, Modet & Co.

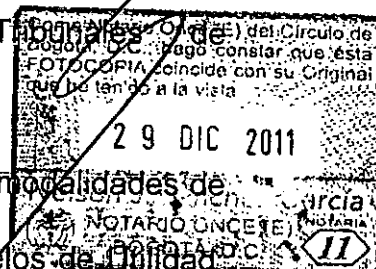
COLOMBIA

(Dirección en español)

PODER

Yo (nosotros) Dr. M Ebner y Dr. K Arlt, representantes legales de CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH, sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania, Estado de Delaware y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en 83308 Trostberg, Alemania, por el presente por el presente confiero (conferimos) poder especial a favor de a DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMÁN, identificada con cédula de ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá y Tarjeta Profesional 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, identificada con Tarjeta Profesional 36448 y cédula de ciudadanía No 40.017.374 de Tunja, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre de la otorgante la representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tributario y/o Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a la siguiente:

1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualesquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: Patentes de Invención, Modelos de Utilidad,



TRADUCCION OFICIAL No. 05/585
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

Diseños Industriales, variedades vegetales, Marcas, Lemas, Nombres y Enseñas Comerciales y Denominaciones de Origen; así como sus renovaciones, prórrogas, traspasos, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.

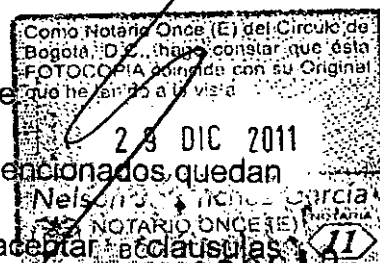
2) Solicitar, tramitar, obtener, y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.

3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, cesiones, traspasos, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.

4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reivindicaciones, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrán intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; acciones o juicios promovidos por el mandante o contra él.

5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente

6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, aceptar cláusulas,



TRADUCCION OFICIAL No. 05 / 585
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

compromisorias, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.

7) Ratificar o no la agencia oficiosa.

8) Así mismo facultamos a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en (en blanco), hoy día 15 de Septiembre, 2005.

(Firmas) Dr. Martín Ebner Dr. Klaus Arlt

Secretario

Archivo No: M 2054 / 2005

Por el presente certifico que las anteriores son las firmas auténticas respectivamente suscritas en mi presencia de

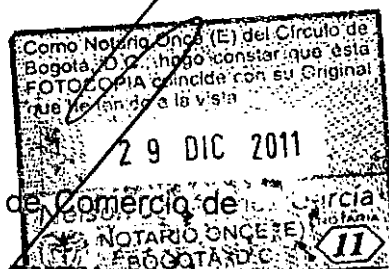
El Sr. Dr. Dr. Martín Ebner, nacido en Febrero 23, 1952, y el Sr Dr. Klaus Arlt, nacido el 29 de Diciembre, 1966

dirección comercial: Dr. -Albert-Frank-Straße 32

D -83308 Trotsberg,

a quienes conozco personalmente.

Por el presente certifico, mediante la inspección del Registro de Comercio de Traunstein, que **Construction Research & Technology GmbH** es una



000011 85
TRADUCCION OFICIAL NO. 000011 85
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

Compañía Alemana, con domicilio en D-83308 Trotsberg, Alemania, y registrada ante registro Mercantil de Traunstein, Alemania, bajo el número de registro HRB 12785, y que el Sr. Dr. Martín Ebner, en calidad de Director Gerente (*Geschäftsführer*) y el Sr. Dr. Klaus Arlt, en calidad de Klaus Arlt Gerente General (*Prokurist*) son los representantes legales de la compañía antes mencionada.

Trotsberg, Septiembre 15, 2005.

Sello de Oblea con cinta azul celeste y blanco

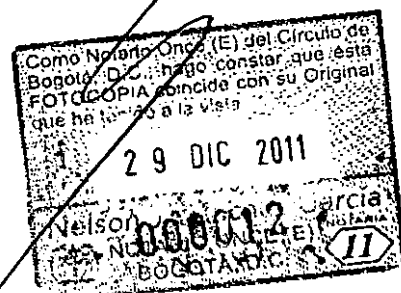
(Firmado) Mehler, Notario.

Apostilla No. 91/1 E 966/2005

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito.

Bogotá, Octubre 31, 2005.


05 / 585
TRADUCCIÓN OFICIAL No. _____
JUAN PABLO RUIZ AHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
REC. 715 DEL MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA



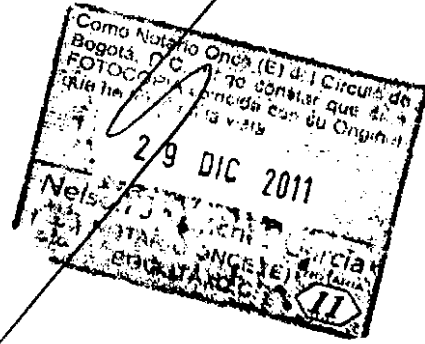
MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2005 NOV -1 A 11:17

175180
Juan Piedrahita
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

[Signature]
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTÁ D.C.



COMPOSICIÓN AGLOMERANTE HIDRÁULICA ASPERJABLE Y MÉTODO DE USO

Resumen

- 5 Proceso para la preparación de una composición aglomerante hidráulica asperjable que contiene como componentes principales agua, agregados, aglomerante hidráulico, acelerador de fraguado, caracterizado porque el componente que contiene el hidrato de silicato de calcio (C-S-H) se agrega antes de y/o en la boquilla de aspersión.

COMPOSICIÓN AGLOMERANTE HIDRÁULICA ASPERJABLE Y MÉTODO DE USO

Descripción

5 La presente invención se relaciona con un proceso para la preparación de una composición aglomerante hidráulica asperjable, la composición aglomerante hidráulica asperjable y un método de uso de la composición.

Antecedente de la invención

10 La aplicación de composiciones cementosas tales como concreto a un sustrato por aspersión a partir de una boquilla es una tecnología bien establecida, y se utiliza ampliamente en aplicaciones tales como el recubrimiento de túneles. Es un requerimiento que tales composiciones sean capaces de ser transportadas fácilmente (usualmente por bombeo) hasta
15 una boquilla de aspersión. Esto puede lograrse mediante la adición a la composición cementosa que se va a bombear y asperjar, en la etapa de mezcla, de una mezcla que confiere fluidez mejorada de la mezcla. Hay una variedad considerable de tales mezclas conocidas en y utilizadas en la técnica, por ejemplo, un condensado de sulfonato de naftaleno formaldehído, o familias de polímeros acrílicos.

20 El concreto asperjado o *shotcrete* se utiliza principalmente en la construcción subterránea. Su aplicación consiste en el transporte de un mortero o concreto a una boquilla, donde se agregan una mezcla de aceleración del fraguado y aire, y se proyecta neumáticamente a alta velocidad sobre un sustrato. En efecto, el fraguado rápido y el desarrollo temprano de la resistencia se requieren para permitir la adición del concreto sobre la pared sin caídas y por lo
25 tanto se asegura una entrada más rápida y una excavación posterior, garantizando seguridad y construcción eficiente. Por esta razón, se agregan aceleradores que aseguran un rápido desarrollo de las propiedades mecánicas al concreto asperjado o al mortero asperjado.

Se sabe que los aceleradores del fraguado influyen el proceso de hidratación de las fases de *clinker* tales como C3A y C3S y consumo de portadores de sulfato y la composición química
30 de la solución porosa en la etapa muy inicial. El fraguado más rápido producido por la adición de aceleradores del fraguado se debe a la gran formación de un producto de hidratación como etringita, que da como resultado en algunos casos un desarrollo de resistencia muy pobre que se correlaciona en la literatura a una formación lenta de hidratos de silicato de calcio (C-S-H).

Agregando (1) un acelerador de endurecimiento que consiste de hidratos de silicato de
35 calcio y (2) un acelerador del fraguado la precipitación del hidrato de silicato de calcio (C-S-H) puede acelerarse fuertemente después de un desarrollo más rápido de las propiedades mecánicas.

Un proceso para la preparación de un acelerador líquido se describe en EP 08170692.1, donde el acelerador líquido contiene sulfato de aluminio y/o hidroxisulfato de aluminio. La EP

000014

1878713 describe una mezcla aceleradora que se basa en 25 a 40% en peso de sulfato de aluminio, al menos un compuesto de aluminio adicional, de tal forma que la relación molar de aluminio sulfato en la dispersión sea 1.35 a 0.70 y un estabilizador inorgánico que comprende un silicato de magnesio. Un proceso para aplicar una capa de composición cementosa sobre un sustrato asperjando la composición cementosa se describe en EP 0812812. Una mezcla aceleradora y un acelerador del endurecimiento para un aglomerante hidráulico de acuerdo con EP 1964825 comprende sulfato, aluminio, ácidos orgánico y/o ácidos minerales y ácido silícico. La WO 2005/075381 describe una mezcla aceleradora con base en agua y un acelerador de endurecimiento para un aglomerante hidráulico, que comprende sulfato, aluminio y un ácido orgánico, donde la relación molar de aluminio a ácido orgánico es menor de 0.65.

Los aceleradores de fraguado convencionales para el *shotcrete* y otros materiales que contienen cemento se distinguen en que bien dan como resultado un rápido fraguado y una resistencia temprana relativamente baja o llevan a un fraguado lento en combinación con la resistencia temprana relativamente alta. Además, los resultados con respecto al rendimiento del acelerador del fraguado en el concreto varían frecuentemente dependiendo del tipo de cemento, el diseño de la mezcla de concreto y la temperatura. Aunque todos estos factores se tienen en cuenta antes de la aplicación, es difícil alcanzar el desarrollo de alta resistencia temprana que hoy en día se requiere para un creciente número de proyectos de tunelación con aceleradores conocidos de fraguado. Por lo tanto, la demanda para mezclas aceleradoras más eficientes y altamente robustas, que son adecuadas para una amplia variedad de cemento sobre una base mundial y que cumplan con especificaciones variadas, es alta.

Adicionalmente, las mezclas para mezclas de materiales de construcción que comprenden en aglomerantes hidráulicos contienen típicamente también aceleradores del endurecimiento que incrementan el desarrollo temprano de la resistencia del aglomerante hidráulico.

De acuerdo con WO 02/070425, los hidratos de silicato de calcio pueden utilizarse como tal acelerador de endurecimiento. Sin embargo, los hidratos de silicato de calcio disponibles comercialmente y a las dispersiones de los mismos pueden verse solamente como aceleradores del endurecimiento que tienen poco efecto.

El objeto de la invención es proveer una composición aglomerante hidráulica asperjable tal como, por ejemplo, concreto asperjable o mortero asperjable para recubrimiento de sustratos, en particular superficies de túnel, superficies de mina, canaletas y fustes de construcción, con concreto o mortero.

Sorprendentemente se ha encontrado un nuevo sistema químico, en particular en concreto asperjado o mortero asperjado, para acelerar el fraguado y el desarrollo temprano de la resistencia en composiciones aglomerantes hidráulicas.

. 000015

Descripción detallada de la invención

La desventaja de las mezclas de aceleración de fraguado conocidas es que el fraguado rápido provisto da como resultado muy frecuentemente un desarrollo tardío de la resistencia temprana en los aglomerantes hidráulicos que contienen composiciones tales como concreto asperjado.

Es un objeto de la presente invención proveer un proceso para la preparación de una composición aglomerante hidráulica asperjable que contiene como componentes principales agua, agregados, aglomerante hidráulico y un acelerador de fraguado, caracterizada porque se agrega un componente que contiene hidrato de silicato de calcio (C-S-H) antes y/o en la boquilla de aspersión.

Sorprendentemente se ha encontrado que los hidratos de silicato de calcio mejoran el rendimiento de los aceleradores de fraguado en composiciones aglomerantes hidráulicas y por lo tanto crean un endurecimiento más alto del aglomerante hidráulico.

La invención por lo tanto provee un nuevo sistema químico para acelerar el fraguado y el desarrollo temprano de resistencia en composiciones aglomerantes hidráulicas, en particular en concreto asperjado. Se ha encontrado ahora que un sistema químico específico puede ser preparado por la combinación de (1) una mezcla de endurecimiento y (2) un acelerador del fraguado. La mezcla de endurecimiento (1) contiene hidratos de silicato de calcio. El acelerador de fraguado (2) consiste de cualquier tipo de acelerador de fraguado libre de álcali o con contenido de álcali para concreto asperjado sobre la base de, por ejemplo, sulfato de aluminio o silicato de sodio. El acelerador de fraguado puede ser también agregado simultáneamente con el acelerador de fraguado en la boquilla.

Especialmente cuando se asperja sobre un sustrato, una composición cementosa, tal como concreto, debe fraguar muy rápidamente. Para tal uso, se utilizan aceleradores poderosos que incluyen aluminato de sodio e hidróxido de metales alcalinos. Sin embargo, puesto que estos aceleradores son altamente alcalinos, su uso da como resultado un manejo y condiciones de trabajo poco agradables. Por lo tanto, se han propuesto aceleradores bajos en álcali y libres de álcali que contienen compuestos de aluminio.

Usualmente los aceleradores de fraguado libres de álcali para concreto asperjado y otros materiales que contienen cemento se distinguen en que pueden dar como resultado un fraguado rápido y una resistencia temprana relativamente lenta o llevan a un fraguado lento en combinación con una resistencia temprana relativamente alta.

En principio, el acelerador de endurecimiento contiene componentes inorgánicos y orgánicos. El componente inorgánico puede verse como un hidrato de silicato de calcio modificado, finamente dispersado (C-S-H) que puede contener iones extraños tales como magnesio y aluminio. El hidrato de silicato de calcio (C-S-H) de acuerdo con un método preferido se prepara por reacción de un compuesto de calcio soluble en agua con un compuesto de silicato soluble en agua, llevándose a cabo la reacción del compuesto de calcio soluble en

000016

agua con el compuesto de silicato soluble en agua preferiblemente en la presencia de una solución acuosa que contiene un copolímero de peine soluble en agua tal como un plastificante para aglomerantes hidráulicos y/o se lleva a cabo preferiblemente en la presencia de policondensados que contienen

- 5 (I) al menos una unidad estructural que consiste de una unidad estructural aromática o heteroaromática que porta una cadena lateral poliéter, preferiblemente una cadena lateral polialquilén glicol, más preferiblemente una cadena lateral polietilén glicol y
- (II) al menos una unidad estructural que consiste de una unidad estructural aromática o heteroaromática que porta al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal y
- 10 está presente en la solución acuosa que contiene un polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglomerantes hidráulicos.

Preferiblemente la solución acuosa en la cual se lleva a cabo la reacción contiene además del polímero de peine un segundo polímero. El segundo polímero es un policondensado tal como se describe en el texto siguiente de esta realización y realizaciones siguientes.

15 Preferiblemente el polímero de peine utilizado junto con el policondensado se obtiene mediante una polimerización por radicales.

Los policondensados de acuerdo con esta realización se conocen en la técnica anterior (US 20080108732 A1) por su efectividad como súper plastificantes en composiciones cementosas. La US 20080108732 A1 describe policondensados basados en un compuesto

20 aromático o heteroaromático (A) que tiene de 5 a 10 átomos de C o heteroátomos, que tienen al menos un radical oxietileno u oxipropileno y un aldehído (C) seleccionado del grupo consistente de formaldehído, ácido glioxílico y benzaldehído o mezclas de los mismos, los cuales dan como resultado un efecto plastificante mejorado de las suspensiones de aglomerantes inorgánicos en comparación con los policondensados usados convencionalmente y mantienen este efecto

25 durante un período de tiempo más largo ("retención de lodos"). En una realización particular, también pueden ser policondensados fosfatados.

Típicamente el policondensado contiene (I) al menos una unidad estructural que consiste de una unidad aromática o heteroaromática que porta una cadena lateral poliéter, preferiblemente una cadena lateral polialquilén glicol, más preferiblemente una cadena lateral polietilén glicol. La unidad estructural que consiste de una unidad estructural aromática o heteroaromática que porta una cadena lateral poliéter, preferiblemente una cadena lateral polietilén glicol se selecciona preferiblemente del grupo de aromáticos o heteroaromáticos con función hidroxil, alcoxilados, preferiblemente etoxilados (por ejemplo los aromáticos pueden seleccionarse de fenoxietanol, fenoxipropanol, 2-alcoxifenoxietanoles, 4-alcoxifenoxietanoles, 2-

30 alquilfenoxietanoles, 4-alquilfenoxietanoles) y aromáticos o heteroaromáticos alcoxilados, preferiblemente etoxilados, con función amino (por ejemplo los aromáticos pueden seleccionarse de N, N-(dihidroxietil) anilina, N-(hidroxietil) anilina, N, N-(dihidroxipropil) anilina, N-(hidroxipropil) anilina). Más preferibles son derivados de fenoles alcoxilados (por ejemplo fenoxietanol o fenopropanol), lo más preferible son derivados del fenol alcoxilados,

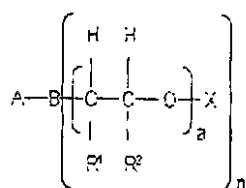
35

preferiblemente etoxilados que presentan pesos moleculares promedio entre 300 g/mol y 1000 g/mol (por ejemplo polietilén glicol monofenil éteres).

Típicamente el policondensado contiene (II) al menos una unidad estructural fosfatada que consiste de una unidad estructural aromática o heteroaromática que porta al menos un grupo de éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo de éster de ácido fosfórico, la cual se selecciona preferiblemente del grupo de aromáticos o heteroaromáticos con función hidroxialcoxilados (por ejemplo fosfato de fenoxietanol, fosfatos de monofenil éter de polietilén glicol) y/o aromáticos o heteroaromáticos con función amino alcoxilados (por ejemplo N, N-(dihidroxietil) anilina difosfato, N, N-(dihidroxietil) anilina fosfato, N-(hidroxipropil) anilina fosfato), los cuales portan al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo, por esterificación con ácido fosfórico y la adición opcional de bases). Más preferible son fenoles alcoxilados que portan al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo fosfatos de polietilén glicol monofenil éter con menos de 25 unidades de etilenglicol) y los más preferibles son los respectivos fenoles alcoxilados que presentan pesos moleculares promedio entre 200 g/mol y 600 g/mol (por ejemplo fosfato de fenoxietanol, fosfatos de polietilén glicol monofenil éter con 2 a 10 unidades etilenglicol), los fenoles alcoxilados que portan al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo por esterificación con ácido fosfórico y adición opcional de bases).

En otra realización de la invención el proceso se caracteriza porque en el policondensado las unidades estructurales (I) y (II) están representadas por la siguiente fórmula general

(I)



donde

A son idénticos o diferentes y están representados por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C

donde

B son idénticos o diferentes o representados por N, NH u O

donde

n es 2 si B es N y n es 1 si B es NH u O

donde

R¹ y R² independientemente uno de otro son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo C₁ a C₁₀ de cadena ramificada o recta, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H.

donde

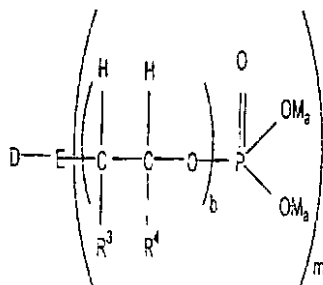
A son idénticos o diferentes y están representados por un entero de 1 a 300

000018

donde

X son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo C_1 a C_{10} de cadena ramificada o recta, radical cicloalquilo C_5 a C_8 , radical arilo, radical heteroarilo o H, preferiblemente H.

(II)



donde

D son idénticos o diferentes y están representados por un compuesto heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C.

donde

E son idénticos o diferentes y están representados por N, NH u O.

donde

m es 2 si E es N y m es 1 si E es NH u O.

donde

R^3 y R^4 , independientemente uno de otro, son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo C_1 a C_{10} de cadena ramificada o recta, radical cicloalquilo C_5 a C_8 , radical arilo, radical heteroarilo o H.

donde

b son idénticos o diferentes y están representados por un entero de 1 a 300.

donde

M es independientemente uno de otro un ión de metal alcalinotérreo, y un amonio, y un amonio orgánico y/o H, a es 1 o en el caso de iones metálicos alcalinotérreos 1/2.

Los grupos A y D en las fórmulas generales (I) y (II) del policondensado están representados preferiblemente por fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo, 4-metoxinaftilo, preferiblemente fenilo, siendo posible que A y D sean escogidos independientemente uno del otro y también en cada caso que consistan de una mezcla de dichos compuestos. Los grupos B y E, independientemente uno de otro, están representados preferiblemente por O. Los radicales R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden escogerse independientemente uno del otro y están representados preferiblemente por H, metilo, etilo o fenilo, particularmente de forma preferible por H o metilo y especialmente de forma preferible por H.

En la fórmula general (I) a está representada preferiblemente por un entero de 1 a 300, en particular 3 a 200 y particularmente de forma preferida de 5 a 150 y b en la fórmula general (II)

. 000019

por un entero de 1 a 300, preferiblemente de 1 a 50 y de forma particular preferiblemente de 1 a 10. Los radicales respectivos, cuya longitud está definida por a y b, respectivamente, pueden consistir aquí de bloques de construcción uniformes, pero también puede ser conveniente una mezcla de bloques de construcción diferentes. Adicionalmente, los radicales de las fórmulas generales (I) o (II), independientemente uno del otro, pueden tener cada uno la misma longitud de cadena, estando representados a y b cada uno por un número. Como regla, sin embargo, será más conveniente si las mezclas que tienen diferentes longitudes de cadena están presentes en cada caso de tal forma que los radicales de las unidades estructurales en el policondensado tengan diferentes valores numéricos para a e independientemente para b.

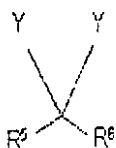
Frecuentemente, el policondensado fosfatado de acuerdo con la invención tiene un peso molecular promedio de 5.000 g/mol a 200.000 g/mol, preferiblemente 10.000 g/mol, y de forma particular preferiblemente 15.000 a 55.000 g/mol.

El policondensado fosfatado puede estar presente en su forma de sales, como por ejemplo las sales de sodio, potasio, amonio orgánico, amonio y/o calcio, preferiblemente como las sales de sodio y/o calcio.

Típicamente la relación molar de las unidades estructurales (I):(II) es 1:10 a 10:1, preferiblemente 1:8 a 1:1. Es ventajoso tener una proporción relativamente alta de las unidades estructurales (II) en el policondensado porque una carga negativa relativamente alta de los polímeros tiene una buena influencia sobre la estabilidad y las suspensiones.

En una realización preferida de la invención el policondensado contiene una unidad estructural adicional (III) que está representada por la siguiente fórmula

(III)



donde

Y, independientemente una de otra, son idénticas y diferentes y están representadas por (I), (II) o constituyentes adicionales del policondensado.

donde

R⁵ son idénticos o diferentes y están representados por H, CH₃, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C, preferiblemente H.

donde

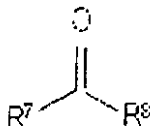
R⁶ son idénticos o diferentes y está representados por H, CH₃, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C, preferiblemente H.

Los policondensados se preparan típicamente mediante un proceso en el cual (I) al menos una unidad estructural que consiste de una unidad estructural aromática o

000020

heteroaromática que tiene una cadena lateral poliéter (por ejemplo poli(etilén glicol) monofenil éter) y (II) al menos una unidad estructural que consiste de una unidad estructural aromática o heteroaromática que porta al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o una sal del grupo éster de ácido fosfórico (por ejemplo éster del ácido fenoxietanolfosfórico) se hacen reaccionar con (IIIa) un monómero que tiene un grupo ceto. Preferiblemente el monómero que tiene el grupo ceto está representado por la fórmula general (IIIa),

(IIIa)



donde

R⁷ son idénticos o diferentes y están representados por H, CH₃, COOH y un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C, preferiblemente H.

donde

R⁸ son idénticos o diferentes y están representados por H, CH₃, COOH y/o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C, preferiblemente H.

Preferiblemente un monómero que tiene un grupo ceto se selecciona del grupo de cetonas, siendo preferiblemente un aldehído, lo más preferible formaldehído. Ejemplos de agentes químicos de acuerdo con la estructura general (IIIa) son formaldehído, acetaldehído, acetona, ácido glioxílico y/o benzaldehído. Es preferible el formaldehído.

Típicamente la R⁵ y R⁶ en la unidad estructural (III), independientemente uno de otro, son idénticos o diferentes y están representados por H, COOH y/o metilo. El más preferible es H.

En otra realización preferida de la invención la relación molar de las unidades estructurales [(i) + (II)] 1:0.8 a 3 en el policondensado.

Preferiblemente la policondensación se lleva a cabo en la presencia de un catalizador ácido, siendo este catalizador preferiblemente ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido para-toluenosulfónico o mezclas de los mismos. La policondensación y la fosfatación se llevan a cabo ventajosamente a una temperatura entre 20 y 150°C y una presión entre 1 y 10 bar. En particular, se ha demostrado que un rango de temperatura entre 80 y 130°C es ventajoso. La duración de la reacción puede estar entre 0.1 y 24 horas, dependiendo de la temperatura, la naturaleza química de los monómeros usados y el grado deseado del entrecruzamiento. El entrecruzamiento puede ocurrir preferiblemente si se usan monómeros monosustituídos de la unidad estructural I y/o II porque la reacción de condensación puede ocurrir en las dos posiciones orto y en la posición para. Una vez que el grado deseado de policondensación se ha alcanzado lo cual puede determinarse, por ejemplo, mediante la medición de la viscosidad de la mezcla de reacción, la mezcla de reacción se somete a enfriamiento.

La mezcla de reacción puede ser sometida a un tratamiento térmico posterior a un pH entre 8 y 13 y a una temperatura entre 60 y 160°C después del final de la reacción de condensación y fosfatación. Como resultado del tratamiento térmico posterior, el cual

000021

ventajosamente dura entre 5 minutos y 5 horas, es posible reducir sustancialmente el contenido de aldehídos, en particular el contenido de formaldehído, en la solución de la reacción. Alternativamente, la mezcla de reacción puede ser sometida a un tratamiento al vacío u otros métodos conocidos en la técnica anterior para reducir el contenido de formaldehído.

5 Con el fin de obtener una mejor vida en estante y propiedades mejoradas del producto, es ventajoso tratar las soluciones de reacción con compuestos básicos. Por lo tanto se ve como preferible hacer reaccionar la mezcla de reacción después del final de la reacción con un compuesto básico de sodio, potasio, amonio o calcio. El hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio o hidróxido de calcio han demostrado ser particularmente
10 convenientes aquí, siendo preferible neutralizar la mezcla de reacción. Sin embargo, otras sales de metales alcalino y de metales alcalinotérreos y sales de aminas orgánicas son adecuadas como sales de los policondensados fosfatados también.

También pueden prepararse sales mixtas de los policondensados fosfatados por reacción de los policondensados con al menos dos compuestos básicos.

15 El catalizador utilizado también puede ser separado. Esto puede hacerse convenientemente a través de la sal formada durante la neutralización. Si se utiliza ácido sulfúrico como catalizador y la solución de reacción se trata con hidróxido de calcio, el sulfato de calcio formado puede ser separado, por ejemplo, de manera sencilla por filtración.

20 Adicionalmente, ajustando el pH de la solución de reacción a 1.0 hasta 4.0, en particular 1.5 hasta 2.0, puede separarse el policondensado fosfatado de la solución de sal acuosa por separación de fases y puede ser aislado. El policondensado fosfatado puede tomarse en la cantidad deseada de agua. Sin embargo, otros métodos conocidos para la persona experta en la técnica, tales como diálisis, ultrafiltración o el uso de un intercambiador de iones, también son adecuados para separar el catalizador.

25 En una realización preferida, el polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglomerantes hidráulicos está presente en un copolímero que contiene, en la cadena principal, cadenas laterales que tienen funciones éter y funciones ácido.

En una realización preferida, el polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglomerantes hidráulicos está presente en un copolímero que es producido
30 por polimerización por radicales libres en la presencia de un monómero ácido, preferiblemente un monómero de ácido carboxílico, y un macromonómero de poliéter, de tal forma que todos juntos al menos en 45% molar, preferiblemente al menos 80% molar de todas las unidades estructurales del copolímero son producidas por incorporación de monómeros ácidos, preferiblemente monómeros de ácido carboxílico, y macromonómeros de poliéter en la forma de
35 unidades polimerizadas. El monómero de ácido debe entenderse como monómeros que son capaces de copolimerización por radicales libres, que tienen al menos un doble enlace de carbono, contienen al menos una función ácido, preferiblemente una función ácido carboxílico y reacciona como ácido en un medio acuoso. Además, el monómero ácido debe entenderse como monómeros que son capaces de copolimerización por radicales libres, tienen al menos un

000022

doble enlace de carbono, forman al menos un función ácida, preferiblemente una función de ácido carboxílico, en un medio acuoso como resultado de una reacción de hidrólisis y reacciona como ácido en un medio acuoso (ejemplo: anhídrido maléico o ésteres hidrolizables de ácido (met) acrílico).

En el contexto de la presente invención, los macromonómeros de poliéter son compuestos que son capaces de copolimerización por radicales libres, tienen al menos un doble enlace de carbono, y tienen al menos dos átomos de oxígeno de éter, con la condición de que las unidades estructurales de macromonómero de poliéter presentes en el copolímero tienen cadenas laterales que contienen al menos dos átomos de oxígeno de éter, preferiblemente al menos 4 átomos de oxígeno de éter, más preferiblemente al menos 8 átomos de oxígeno de éter, lo más preferible al menos 15 átomos de oxígeno de éter.

Las unidades estructurales, que no constituyen un monómero de ácido o un macromonómero de poliéter pueden ser por ejemplo estireno y derivados de estireno (por ejemplo derivados sustituidos con metilo), acetato de vinilo, vinil pirrolidona, butadieno, propionato de vinilo, hidrocarburos insaturados tales como por ejemplo etileno, propileno y/o (iso) butileno. El listado no es una enumeración exhaustiva. Son preferibles monómeros con no más de un doble enlace de carbono.

En una realización preferida de la invención el polímero de peine soluble en agua adecuado como plastificante para aglomerantes hidráulicos es un copolímero de estireno y un hemiéster de ácido maléico con un polialquilén glicol monofuncional. Preferiblemente tal copolímero puede ser producido por polimerización por radicales libres de los monómeros estireno y anhídrido maléico (o ácido maléico) en una primera etapa. En la segunda etapa se hacen reaccionar polialquilén glicoles, preferiblemente alquilpolialquilén glicoles (preferiblemente alquilpolietilén glicoles, lo más preferible metilpolietilén glicol) o del copolímero de estireno u anhídrido maléico con el fin de alcanzar una esterificación de los grupos ácido. El estireno puede ser reemplazado completa o parcialmente por derivados del estireno, por ejemplo derivados sustituidos con metilo.

Copolímeros de esta realización preferida están descritos en la US 5,158,996, cuya divulgación se incorpora a la presente solicitud de patente.

Frecuentemente, se produce una unidad estructural en el copolímero por incorporación del monómero ácido en las unidades de forma polimerizada, cuya unidad estructural está de acuerdo con las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id).



donde

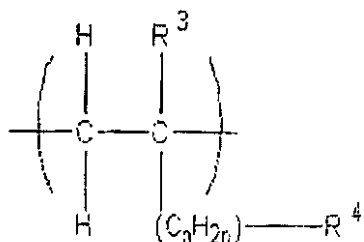
. 000023

R^1 son idénticos o diferentes y están representados por H y/o un grupo alquilo C_1-C_4 de cadena no ramificada o ramificada;

X son idénticos o diferentes y están representados por $NH-(C_nH_{2n})$ donde $n = 1, 2, 3$ ó 4 y/o $O-(C_nH_{2n})$ donde $n = 1, 2, 3$ ó 4 y/o por una unidad no presente;

- 5 R^2 son idénticos o diferentes y están representados por OH, SO_3H , PO_3H_2 , $O-PO_3H_2$ y/o $C_6H_4-SO_3H$ sustituido en la posición para, con la condición de que, si X es una unidad no presente, R^2 está representado por OH;

10 (lb)



15

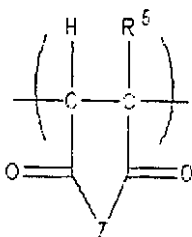
donde

R^3 son idénticos o diferentes y están representados por H y/o un grupo alquilo C_1-C_4 de cadena no ramificada o ramificada;

$N = 0, 1, 2, 3$ ó 4

- 20 R^4 son idénticos o diferentes y están representados por SO_3H , PO_3H_2 , $O-PO_3H_2$ y/o $C_6H_4-SO_3H$ sustituido en la posición para;

(lc)



25

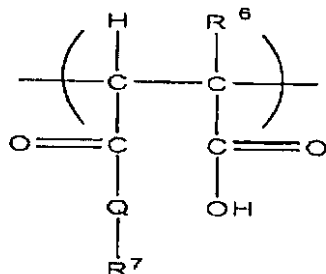
donde

R^5 son idénticos o diferentes y están representados por H y/o un grupo alquilo C_1-C_4 de cadena no ramificada o ramificada;

30

Z son idénticos o diferentes y están representados por O y/o NH;

(ld)



35

donde

• 000024

R^6 son idénticos o diferentes y están representados por H y/o un grupo alquilo C_1-C_4 de cadena no ramificada o ramificada;

Q son idénticos o diferentes y están representados por O y/o NH;

R^7 son idénticos o diferentes y están representados por H (C_nH_{2n})-SO₃H donde $n = 0, 1, 2, 3$ ó 4

preferiblemente 1, 2, 3, ó 4, (C_nH_{2n})-OH donde $n = 0, 1, 2, 3$ ó 4 preferiblemente 1, 2, 3 ó 4;

(C_nH_{2n})-PO₃H₂ donde $n = 0, 1, 2, 3$ ó 4, preferiblemente 1, 2, 3 ó 4 (C_nH_{2n})-OPO₃H₂ donde $n =$

0, 1, 2, 3 ó 4, preferiblemente 1, 2, 3 ó 4, (C_6H_4)-SO₃H, (C_6H_4)-PO₃H₂, (C_6H_4)-OPO₃H₂ y/o

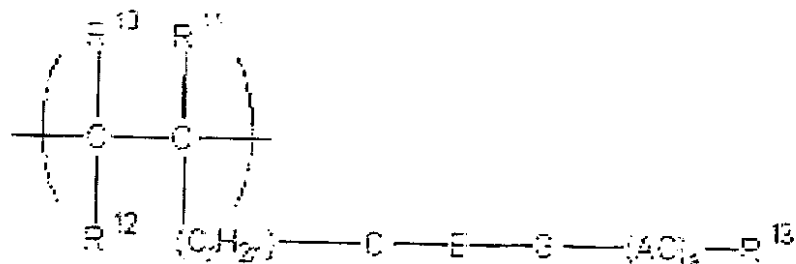
(C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_α-R⁹ donde $m = 0, 1, 2, 3$ ó 4, preferiblemente 1, 2, 3 ó 4, $e = 0, 1, 2, 3$ ó 4,

preferiblemente 1, 2, 3 ó 4, A' = $C_{x'}H_{2x'}$ donde $x' = 2, 3, 4$ ó 5 y/o $CH_2C(C_6H_5)H-$, $α = a$ un

entero de 1 a 350 donde R⁹ son idénticos o diferentes y están representados por un grupo alquilo C_1-C_4 de cadena no ramificada o ramificada.

Típicamente, una unidad estructural se produce en el copolímero por incorporación del macromonomero poliéter en la forma de unidades polimerizadas, unidad estructural que está de acuerdo con las fórmulas generales (IIa), (IIb) y/o (IIc)

(IIa)



donde

R^{10} , R^{11} y R^{12} son en cada caso idénticos o diferentes y, independientemente uno de otro, son representados por H y/o un grupo alquilo C_1-C_4 de cadena no ramificada o ramificada;

E son idénticos o diferentes y están representados por un grupo alquileo C_1-C_6 de cadena no ramificada o ramificada, preferiblemente un grupo alquileo C_2-C_6 , un grupo ciclohexileno, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 sustituido en orto, meta o para y/o una unidad no presente;

G son idénticos o diferentes y están representados por O, NH y/o CO-NH, con la condición de que, si E es una unidad no presente, G también está presente como una unidad no presente;

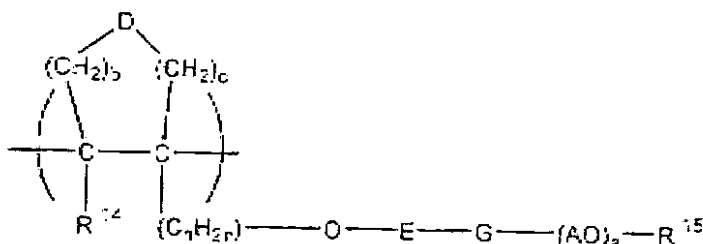
A son idénticos o diferentes y están representados por $C_{x'}H_{2x'}$ donde $x = 2, 3, 4$ y/o 5 (preferiblemente $x = 2$) y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

n son idénticos o diferentes y están representados por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

a son idénticos o diferentes y están representados por un entero de 2 a 350 (preferiblemente 10 - 200);

R³ son idénticos o diferentes y están representados por H, una cadena no ramificada o un grupo alquilo C_1-C_4 ramificado, en CO-NH₂ y/o COCH₃;

(IIb)



donde

R^{14} son idénticos o diferentes y están representados por H y/o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ de cadena no ramificada o ramificada;

E son idénticos o diferentes y están representados por un grupo alquileo $\text{C}_1\text{-C}_6$ de cadena no ramificada o ramificada, preferiblemente un grupo alquileo $\text{C}_2\text{-C}_6$, un grupo ciclohexileno, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{10}$, C_6H_4 con sustitución orto, meta o para y/o por una unidad no presente;

G son idénticos o diferentes y están representados por una unidad no presente, o, NH y/o CO-NH, con la condición de que, si E es una unidad no presente, G también está presente como una unidad no presente;

A son idénticos o diferentes y están representados por C_xH_{2x} , donde $x = 2, 3, 4$ y/o 5 y/o $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$;

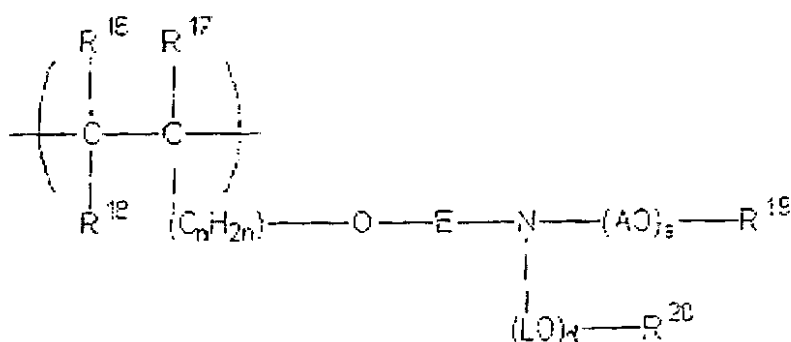
n son idénticos o diferentes y están representado por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

a son idénticos o diferentes y están representados por un entero de 2 a 350;

D son idénticos o diferentes y están representados por una unidad no presente, NH y/o O, con la condición de que si D es una unidad no presente; $b = 0, 1, 2, 3$ ó 4 y $c = 0, 1, 2, 3$ ó 4, donde $b + c = 3$ ó 4, y con la condición de que si D es NH y/o O, $b = 0, 1, 2$ ó 3, $c = 0, 1, 2$ ó 3, donde $b + c = 2$ ó 3;

R^{15} son idénticos o diferentes y están representados por H, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ de cadena no ramificada o ramificada, CO-NH₂ y/o COCH₃;

(IIc)



donde

R^{16} , R^{17} y R^{18} son en cada caso idénticos o diferentes y, independientemente uno de otro, están representados por H y/o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ de cadena no ramificada o ramificada;

E son idénticos o diferentes y están representados por un grupo alquileo $\text{C}_1\text{-C}_6$ de cadena no ramificada o ramificada, preferiblemente un grupo alquileo $\text{C}_2\text{-C}_6$, un grupo ciclohexileno, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{10}$, C_6H_4 sustituido en orto, meta o para y/o por una unidad no presente; preferiblemente E

000026

es una unidad no presente;

A son idénticos o diferentes y están representados por C_xH_{2x} donde $x = 2, 3, 4$ y/o 5 y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

n son idénticos o diferentes y están representados por $0, 1, 2, 3, 4$ y/o 5 ;

5 L son idénticos o diferentes y están representados por C_xH_{2x} donde $x = 2, 3, 4$ y/o 5 y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

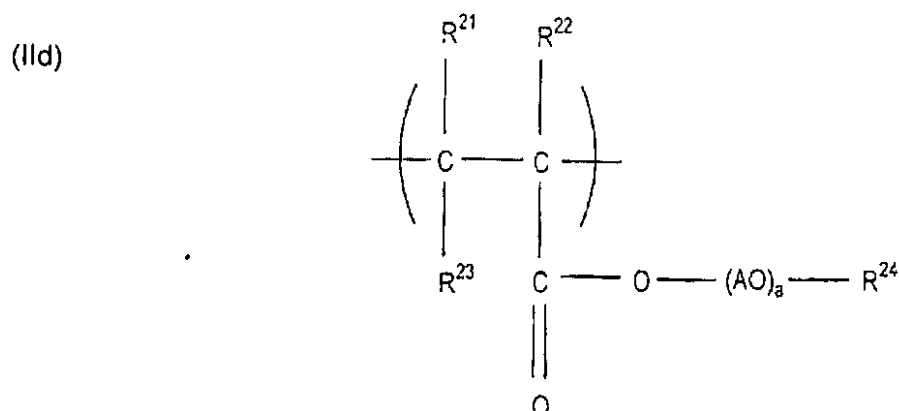
a son idénticos o diferentes y están representados por un entero de 2 a 350 ;

d son idénticos o diferentes y están representados por un entero de 1 a 350 ;

R^{19} son idénticos o diferentes y están representados por H y/o un grupo alquilo C_1-C_4 de cadena no ramificada o ramificada,

10 R^{20} son idénticos o diferentes y están representados por H y/o un grupo alquilo C_1-C_4 de cadena no ramificada.

En una realización adicional de la invención se produce una unidad estructural en el copolímero por incorporación del macromonomero de poliéter en la forma de unidades polimerizadas, con una unidad estructural que está de acuerdo con la fórmula general (IIId)



donde

R^{21} , R^{22} y R^{23} son en cada caso idénticos o diferentes y, independientemente uno de otro, están representados por H y/o un grupo alquilo C_1-C_4 de cadena no ramificada o ramificada;

A son idénticos o diferentes y están representados por C_xH_{2x} donde $x = 2, 3, 4$ y/o 5 y/o $CH_2CH(C_6H_5)$;

a son idénticos o diferentes y están representados por un entero de 2 a 350 ;

R^{24} son idénticos o diferentes y están representados por H y/o un grupo alquilo C_1-C_4 de cadena no ramificada o ramificada, preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_4 .

Como macromonomero de poliéter se usa preferiblemente isoprenol alcoxlado y/o isobutilvinil éter alcoxlado y/o (met)alil alcoxlado y/o metilpolialquilén glicol vinilado que tiene preferiblemente en cada caso un número en media aritmética de 4 a 340 grupos oxialquileno. El ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maléico, anhídrido maléico, un monoéster del ácido maléico o una mezcla de una pluralidad de estos componentes se utilizan preferiblemente como monómero ácido.

Usualmente, se obtiene una suspensión que contiene el hidrato de silicato de calcio (C-S-H) en forma finamente dispersada. Esta suspensión acelera efectivamente el proceso de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos.

5 Frecuentemente, el compuesto de calcio soluble en agua está presente como cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, bicarbonato de calcio, bromuro de calcio, carbonato de calcio, citrato de calcio, clorato de calcio, fluoruro de calcio, gluconato de calcio, hidróxido de calcio, hipoclorito de calcio, yodato de calcio, yoduro de calcio, lactato de calcio, nitrito de calcio, oxalato de calcio, fosfato de calcio, propionato de calcio, silicato de calcio, estearato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de calcio semihidratado, dihidrato de sulfato
10 de calcio, sulfuro de calcio, tartrato de calcio y/o aluminato de calcio, silicato de tricalcio y/o silicato de dicalcio.

El compuesto de calcio soluble en agua está presente preferiblemente como cloruro de calcio, nitrato de calcio y/o formiato de calcio.

15 Frecuentemente, el compuesto de silicato soluble en agua está presente como silicato de sodio, silicato de potasio, cristal de agua, silicato de aluminio, silicato tricálcico, silicato dicalcico, silicato de calcio, ácido silícico, metasilicato de calcio y/o metasilicato de potasio.

El compuesto de silicato soluble en agua está presente preferiblemente como metasilicato de sodio, metasilicato de potasio y/o cristal de agua.

20 En principio, un silicato de calcio (con la condición de que sea soluble) puede utilizarse tanto como fuente de silicato como fuente de calcio. En muchos casos, sin embargo, esto no es preferido. Como regla, se utilizan especies de diferentes tipos como compuesto de silicato soluble en agua y como compuesto de calcio soluble en agua.

25 La composición aglomerante hidráulica es asperjable preparada por el método de la invención no solamente mejora el fraguado y/o el desarrollo temprano de resistencia en composiciones aglomerantes hidráulicas, sino que también hace posible reducir el contenido de cemento y alcanzar el mismo o mejor desarrollo de resistencia temprana.

30 En una realización preferida de la presente invención el aglomerante hidráulico es *clinker*, yeso, sulfato de calcio, basanita (sulfato de calcio semihidratado), anhidrita (sulfato de calcio anhidro), caliza, un aglomerante hidráulico latente (por ejemplo, cenizas volantes, escoria de hornos de explosión o pozzolanos), y mezclas de los mismos, preferiblemente cemento Portland.

El cemento se utiliza típicamente en la industria de la construcción como un aglomerante hidráulico finamente triturado para fabricar concreto, mortero, piedras de concreto y partes acabadas.

35 El cemento Portland es un ingrediente básico de concreto, mortero y de la mayoría de las lechadas no especializadas. El uso más común para el cemento Portland está en la producción de concreto. El concreto es un material compuesto que consiste principalmente de agregados (grava y arena), cemento y agua. Como material de construcción, el concreto puede ser

moldeado en casi cualquier forma deseada, y una vez endurecido, puede constituir un elemento estructural (soporte de carga). El cemento Portland puede ser gris o blanco.

En una realización preferida, los agregados son seleccionados del grupo consistente de arena, granulados orgánicos y/o inorgánicos, grava, preferiblemente con una distribución de tamaño de 0 - 16 mm, preferiblemente 0 - 8 mm.

En una realización preferida el acelerador de fraguado contiene como componentes principales sulfato, aluminio en estado de oxidación +3 o mezclas de los mismos.

La US-5340385 divulga que son bien conocidos varios aceleradores químicos de fraguado. Incluidos y comprendidos por la presente invención son hidróxidos alcalinos, silicatos, fluorosilicatos, formiato de calcio, cloruro de sodio, cloruro de calcio, nitrato de calcio y nitrito de calcio. Adicionalmente, el efecto acelerador del fraguado en el cemento se incrementa mezclando el hidróxido de aluminio amorfo con sulfatos, nitratos y formiatos solubles en agua de los metales alcalinotérreos y de transición.

En una realización preferida el acelerador del fraguado contiene el sulfato en cantidades entre 15 y 40% en peso, con referencia al peso de dicho acelerador, y/o aluminio en estado de oxidación 3 en cantidades entre 3 y 10% en peso, con referencia al peso de dicho acelerador.

En una realización preferida de la invención el hidrato de silicato de calcio que contiene el componente es un hidrato de silicato de calcio por sí mismo o un hidrato de silicato de calcio o una mezcla que contiene hidrato de silicato de calcio.

En una realización preferida adicional el hidrato de silicato de calcio se utiliza con una relación molar calcio/silicio (Ca/Si) de 0.5 a 2.0, preferiblemente 0.7 a 1.9, más preferiblemente 1.6 a 1.8.

En una realización preferida adicional el componente que contiene el hidrato de silicato de calcio (C-S-H) es una suspensión o un sólido, preferiblemente una suspensión.

En una realización preferida del aglomerante hidráulico se utiliza en cantidades de 300 a 600 kg/m³, preferiblemente 380 a 500 kg/m³, más preferiblemente 350 a 450 kg/m³.

En una realización preferida adicional el componente que contiene el hidrato de silicato de calcio (C-S-H) se agrega al aglomerante hidráulico en la planta de cemento, en la planta de mezcla lista al camión mezclador, a la bomba propulsora y/o a la boquilla de aspersión, más preferiblemente al agua del lote.

En una realización preferida el componente que contiene el hidrato de silicato de calcio (C-S-H) se obtiene por reacción de un compuesto de calcio soluble en agua con un compuesto de silicato soluble en agua, llevándose a cabo preferiblemente la reacción del compuesto de calcio soluble en agua con el compuesto de silicato soluble en agua en la presencia de una solución acuosa que contiene al menos un polímero soluble en agua, preferiblemente un plastificante o un súper plastificante, lo más preferible un polímero de peine como dispersante preferiblemente adecuado como plastificante para los aglomerantes hidráulicos de acuerdo con EN 934-2. Puede contener cualquier otro tipo de mezcla tal como retardantes, atrapadores de aire o combinaciones de los mismos.

En el contexto de la presente invención, el término "polímero de peine" debe entenderse como polímeros que tienen cadenas laterales relativamente largas (con un peso molecular en cada caso de al menos 200 g/mol, de forma particular preferiblemente al menos 400 g/mol) o una cadena principal lineal en intervalos más o menos regulares. Las longitudes de estas cadenas laterales son aproximadamente con frecuencia iguales pero también pueden diferir grandemente una de otra (por ejemplo cuando los macromonómeros de poliéter tienen cadenas laterales de diferentes longitudes que están incorporadas en la forma unidades polimerizadas).

Una realización preferida adicional de esta invención es una composición que contiene un aglomerante hidráulico asperjable que puede ser preparada mediante un proceso.

La invención comprende adicionalmente una composición que contiene un aglomerante hidráulico asperjable que comprende adicionalmente un súper plastificante, preferiblemente un éter de policarboxilato y más preferiblemente una dispersión del mismo.

Los plastificantes o dispersantes son aditivos que incrementan la plasticidad o fluidez del material al cual se agregan, incluyendo plásticos, cemento, concreto, tabiques para paredes y cuerpos de arcilla. Los plastificantes para concreto fluidifican la mezcla antes de que se endurezca, incrementando la facilidad de manipulación o reduciendo el agua y usualmente no pretenden afectar las propiedades del producto final después de que se endurece. Adicionalmente, los súper plastificantes de concreto son mezclas de composiciones basadas en polímeros de policarboxilato éter y/o condensados de sulfato de melanina formaldehído, condensados de sulfonato de naftaleno formaldehído, o familias de polímeros acrílicos. Tienen el efecto ventajoso de una capacidad de retención de aplastamiento. Está adaptado especialmente para la producción de concreto de alta durabilidad, concreto autocompactante, concreto con retención de manipulabilidad, y también concreto con requerimientos de buena apariencia.

Finalmente, la invención comprende un método para el uso de la composición para el recubrimiento de sustratos con concreto asperjado o mortero asperjado.

Asperjando el recubrimiento bajo los pilares (bajo cabeza) su capacidad de soporte de carga se incrementa. El recubrimiento también puede ser aplicado para reducir o evitar los efectos del clima, que son la erosión de superficies de roca recién expuestas al aire en el túnel o mina, para la supresión del gas radón en una mina de uranio para estabilizar las bancadas por ejemplo en una cantera, para estabilizar techos de túneles o similares.

De acuerdo con esta invención los términos "concreto" y "mortero", respectivamente "concreto asperjado" y "mortero asperjado", pueden comprender también otros materiales cementosos. Por ejemplo lechadas basadas en cemento para minería y morteros cementosos para la protección frente al fuego del concreto.

Esta invención se describe en más detalle a continuación en referencia con los ejemplos del trabajo.

000030

Los siguientes ejemplos ilustran esta invención.

Ejemplo 1:

5 Influencia sobre la cinética de hidratación temprana de la combinación de hidrato de silicato de calcio (C-S-H) y los aceleradores del fraguado libres de álcali ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} < 1\%$ en peso) (Figura 1)

Este ejemplo muestra el efecto de la combinación de la invención de hidrato de silicato de calcio (C-S-H) y un acelerador de fraguado (libre de álcali, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} < 1\%$ en peso, de acuerdo con EN 480-12) sobre la cinética de hidratación temprana de pasta de cemento de Portland.

10 Para medir la cinética de hidratación, se pesaron aproximadamente 2 g de cemento en una ampolla de vidrio la cual fue sellada herméticamente de forma inmediata después de mezclar con el agua o con la solución de mezcla de agua (las mezclas, si se requieren se disolvieron previamente en el agua) y luego se colocó en un calorímetro isotérmico TAM Air. Las mediciones se llevaron a cabo a una temperatura de 20°C.

15 Dichas mezclas de pasta de cemento están compuestas como sigue:

Tabla 1

Componente (en g)	M 1.1	M 1.2	M 1.3	M 1.4	M 1.5	M 1.6
CEM I 42.5N Heidelberg Anläggning	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Agua	0.900	0.812	0.900	0.900	0.812	0.812
Suspensión de hidrato de silicato de calcio		0.112			0.112	0.112
Acelerador de fraguado 1 libre de álcali			0.160		0.160	
Acelerador de fraguado 2 libre de álcali				0.180		0.180

Ambos aceleradores de fraguado libres de álcali 1 y 2 están basados en sulfato de aluminio.

20 Los resultados se muestran en la Figura 1. Las líneas son datos calorimétricos isotérmicos, y los símbolos identifican conjuntos de datos individuales. La adición de hidrato de silicato de calcio (C-S-H) tiene un efecto de aceleración significativo sobre el segundo pico (hidratación C_3S) (la velocidad máxima se incrementa y el tiempo para alcanzar el pico de velocidad disminuye), mientras que la adición del acelerador de fraguado tiene un efecto acelerador significativo sobre el primer pico (disolución). La combinación de ambos muestra la aceleración de ambos picos de hidratación.

25 Ejemplo 2:

La influencia sobre la cinética de hidratación temprana de la combinación de hidrato de silicato de calcio (C-S-H) y los aceleradores de fraguado ricos en álcali ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} > 1\%$ en peso de acuerdo con EN 480-12) Figura 2.

000031

Este ejemplo muestra el efecto de la combinación de la invención de hidrato de silicato de calcio (C-S-H) y un acelerador de fraguado rico en álcali ($\text{Na}_2\text{O} > 1.0\%$ en peso de acuerdo con EN 480-12) sobre la cinética de hidratación temprana de la pasta de cemento de Portland. Se prepara una pasta de cemento y se mide la cinética de hidratación como se describe en el

5 Ejemplo 1.

Dicha mezcla de pasta de cemento está compuestas como sigue:

Tabla 2

Componente (en g)	M 2.1	M 2.2	M 2.3	M 2.4	M 2.5	M 2.6
CEM I 42.5N Heidelberg Anläggning	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Agua	0.900	0.812	0.900	0.900	0.812	0.812
Suspensión de hidrato de silicato de calcio		0.112			0.112	0.112
Acelerador de fraguado 3			0.180		0.180	
Acelerador de fraguado 4				0.140		0.140

10 El acelerador de fraguado 3 está basado en silicato de sodio mientras que el acelerador de fraguado 4 está basado en aluminato de sodio.

Los resultados se muestran en la Figura 2. Las líneas son los datos calorimétricos isotérmicos y los símbolos identifican grupos de datos individuales. Como en el ejemplo 1, la adición de hidrato de silicato de calcio (C₀S-H) tiene un efecto acelerador significativo sobre el

15 segundo pico (hidratación C₃S) (La velocidad máxima se incrementa y el tiempo para alcanzar el pico de velocidad disminuye), mientras que la adición del acelerador de fraguado tiene un efecto acelerador significativo sobre el primer pico (disolución). La combinación de ambos muestra la aceleración de ambos picos de hidratación.

Ejemplo 3:

20 Influencia de la combinación de la invención sobre el desarrollo temprano de resistencia de un cemento Portland tipo I (Figura 3).

En el ejemplo 3 el efecto de un acelerador de fraguado libre de álcalis sobre el desarrollo de resistencia temprana de un cemento Portland tipo I se compara con el efecto de la combinación de la invención (hidrato de silicato de calcio (C-S-H) + acelerador de fraguado). Se

25 escogieron morteros preparados de acuerdo con la norma Europea EN 196-1 como mezclas para examen. Dichas mezclas están compuestas como sigue:

Tabla 3

Componente (en g)	M 3.1	M 3.2
CEM I 42.5N Heidelberg Anläggning	450	450
Arena norma EN 196	1350	1350
Agua	202.5	177.5
Súper plastificador de alto rango	0.9	0.45
Suspensión de hidrato de silicato de calcio		32.0
Acelerador de fraguado libre de álcali	49.5	40.5

Las muestras de mortero fueron examinadas en un penetrómetro de la compañía LBG, el cual mide y registra un incremento gradual continuo de la consistencia de las mezclas.

5 La influencia positiva de la combinación del hidrato de silicato de calcio (C-S-H) y el acelerador de fraguado sobre el desarrollo de la resistencia temprana es obvio y puede verse en la Figura 3. La adición del hidrato de silicato de calcio (C-S-H) mejora el rendimiento del acelerador de fraguado convencional con este cemento Portland tipo I por un factor de 2 al cabo de 1 - 6 horas, a una dosificación de acelerador de fraguado inferior a 2% por peso de cemento.

10 Ejemplo 4:

Influencia de la combinación de la invención sobre el desarrollo de resistencia temprana de un cemento Portland tipo II (Figura 4).

15 En el ejemplo 4 el efecto de un acelerador de fraguado libre de álcali sobre el desarrollo de resistencia temprana de un cemento Portland tipo II se compara con el efecto de la combinación de la invención (hidrato de silicato de calcio (C-S-H) + acelerador de fraguado). Las mezclas de mortero se preparan y examinan como se describe en el ejemplo 3. Dichas mezclas están compuestas como sigue:

Tabla 4

Componente (en g)	M 4.1	M 4.2
CEM II/A-V 42.5R Norcem	450	450
Arena norma EN 196	1350	1350
Agua	202.5	177.5
Súper plastificador de alto rango	0.9	0.45
Suspensión de hidrato de silicato de calcio		32.0
Acelerador de fraguado libre de álcali	49.5	40.5

20 La influencia positiva de la combinación de la invención sobre el desarrollo de resistencia temprana de un cemento Portland tipo II es obvia y se muestra en la Figura 4. La adición del hidrato de silicato de calcio (C-S-H) mejora el rendimiento del acelerador de fraguado

000033

convencional al cabo de 1 - 6 horas en un factor de 1.5 con una dosificación de acelerador de fraguado inferior a 2% por peso de cemento.

Ejemplo 5:

5 Influencia de la combinación de la invención sobre el desarrollo de resistencia temprana de un cemento Portland tipo II en diferentes dosificaciones de hidrato de silicato de calcio (C-S-H) (Figura 5).

10 En el ejemplo 5 se muestra el efecto sobre el desarrollo de resistencia temprana de cemento Portland tipo I de la combinación de la invención con diferentes dosificaciones de hidrato de silicato de calcio (C-S-H). En mezclas de mortero se preparan y se examinan como se describe en el ejemplo 3. Dichas mezclas están compuestas como sigue:

Tabla 5

Componente (en g)	M 5.1	M 5.2	M 5.3	M 5.4
CEM II/A-V 42.5R Norcem Fluvio®4	450	450	450	450
Arena norma EN 196	1350	1350	1350	1350
Agua	202.5	198.3	190.0	177.5
Súper plastificador de alto rango	0.9	0.45	0.45	0.45
Suspensión de hidrato de silicato de calcio		5.34	16.0	32.0
Acelerador de fraguado libre de álcali	36.0	36.0	36.0	36.0

15 Incrementando la dosificación del componente de hidrato de silicato de calcio (C-S-H) se muestra una mejora proporcional en la resistencia temprana en la Figura5.

Ejemplo 6:

Influencia de la combinación de la invención sobre el desarrollo de resistencia temprana de un cemento Portland tipo II a diferentes temperaturas (Figura 6).

20 En el ejemplo 6 se muestra el efecto sobre el desarrollo de resistencia temprana de cemento Portland tipo II de la invención a diferentes temperaturas. Las mezclas de mortero se preparan y examinan como se describe en el ejemplo 3. Dichas mezclas están compuestas como sigue:

25 Tabla 6

Componente (en g)	M 6.1	M 6.2	M 6.3
CEM II/A-V 42.5R Norcem Fluvio®4	450	450	450
Arena norma EN 196	1350	1350	1350
Agua	202.5	202.5	177.5
Súper plastificador de alto rango	0.9	0.9	0.45
Suspensión de hidrato de silicato de calcio			32.0

000034

Acelerador de fraguado libre de álcali	36.0	36.0	36.0
Temperatura durante los experimentos (°C)	20	20	10

Como se muestra en la Figura 6, la adición de hidrato de silicato de calcio (C-S-H) a un mortero acelerado puede compensar el desarrollo de resistencia más bajo a bajas temperaturas dentro de las primeras horas de hidratación. La combinación de hidrato de silicato de calcio (C-S-H) y el acelerador de fraguado a 10°C y el acelerador de fraguado solo a 20°C tienen un desarrollo de resistencia comparable en las primeras 2 horas.

Ejemplo 7:

Efecto de la combinación de la invención en el fraguado y resistencia a la compresión de un cemento Portland tipo II cuando se agrega el componente de hidrato de silicato de calcio (C-S-H) en polvo o en forma de suspensión (Tabla 7b).

En el ejemplo 7 se compara el efecto de la combinación de la invención sobre el tiempo de fraguado y sobre la resistencia a la compresión de un cemento Portland tipo I cuando se agrega el componente de hidrato de silicato de calcio (C-S-H) en forma de polvo con la adición de hidrato de silicato de calcio (C-S-H) en forma de suspensión. Las mezclas de mortero se preparan y examinan de acuerdo con EN 196 1-3. Dichas mezclas están compuestas como sigue:

Tabla 7a

Componente (g)	M 6.1	M 6.2	M 6.3
CEM II/A-V 42.5R Norcem	450.00	450.00	450.00
Hidrato de silicato de calcio en polvo		7.00	
Hidrato de silicato de calcio en suspensión			25.30
Arena norma EN 196	1350.00	1350.00	1350.00
Agua	202.50	202.50	202.50
Súper plastificante de alto rango	0.90	0.90	0.45
Acelerador de fraguado libre de álcali	36.0	36.0	36.0

Composición (% bcw)			
Agua/cemento	0.45	0.45	0.45
Súper plastificante de alto rango	0.20	0.20	0.10
Contenido activo de hidrato de silicato de calcio		0.60	0.60
Acelerador de fraguado libre de álcali	8.0	8.0	8.0

La adición del hidrato de silicato de calcio (C-S-H) en polvo muestra una mejora comparable del rendimiento del acelerador de fraguado tal como la adición del hidrato de silicato de calcio (C-S-H) en suspensión que puede verse en la Tabla 7b.

000035

Tabla 7b

	M 7.1	M 7.2	M 7.3
Fraguado inicial (min:s)	02:30	02:30	02:00
(continuación)			
	M 7.1	M 7.2	M 7.3
Fraguado final (min:s)	13:30	14:30	13:00
Resistencia a la compresión 6 h (N/mm ²)	2,9	4,6	4,5
Resistencia a la compresión 1 d (N/mm ²)	18,7	22,3	22,4
Resistencia a la compresión 7 d (N/mm ²)	34	38,9	33,7

5 Ejemplo 8:

Influencia de la combinación de la invención sobre el desarrollo de resistencia a la compresión temprana de concreto asperjado en diferentes dosificaciones de hidrato de silicato de calcio (C-S-H) (Tabla 8b).

10 Las pruebas con concreto asperjado fueron llevadas a cabo con el hidrato de silicato de calcio (C-S-H) y la combinación de acelerador de fraguado de acuerdo con la invención y los ejemplos comparativos con respecto al desarrollo de resistencia a la compresión de acuerdo con la Especificación Europea para Concreto Asperjado EFNARC 1999. Dichas mezclas de concreto están compuestas como sigue:

15 Tabla 8a

Composición

		M 8.1	M 8.2	M 8.3
CEMENTO	CEM II/A-LL 42.5 Holcim [kg]	420	420	420
	Fluvio® 4			
ARENA TIPO A	0 - 4 mm [kg]	1246	1246	1246
ARENA TIPO B	4 - 8 mm [kg]	534	534	534
ADITIVO	Súper plastificante de alto rango [% bcw]	1.2	1.2	1.2
	Hidrato de silicato de calcio			
ADITIVO	Suspensión [% bcw]*	0.0	0.2	0.4
ACELERADOR	Acelerador de fraguado libre de álcali [% bcw]	8	8	8
Proporción agua/cemento		0.45	0.43	0.44

* Porcentaje con base en sustancia activa

000036

Los resultados de las pruebas de concreto asperjado con la combinación de la invención muestran una fuerte mejora sobre el desarrollo de resistencia temprana como puede verse en la Tabla 8b.

5 Tabla 8b

		M 8.1	M 8.2	M 8.3
Resistencia después de 3 min	[N/mm ²]	0,09	0,10	0,12
Resistencia después de 6 min	[N/mm ²]	0,14	0,17	0,14
Resistencia después de 15 min	[N/mm ²]	0,21	0,27	0,26
Resistencia después de 30 min	[N/mm ²]	0,32	0,45	0,43
Resistencia después de 1 h	[N/mm ²]	0,63	0,70	0,66
Resistencia después de 2 h	[N/mm ²]	2,44	3,37	4,56
Resistencia después de 4 h	[N/mm ²]	4,32	5,57	7,53
Resistencia después de 6 h	[N/mm ²]	7,73	8,67	12,52
Resistencia después de 24 h	[N/mm ²]	27,34	27,46	33,11

Descripción detallada de los Dibujos

10 La Figura 1 muestra la influencia sobre la cinética de hidratación temprana de la combinación de hidrato de silicato de calcio (C-S-H) y aceleradores de fraguado libres de álcali ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} < 1\%$ en peso).

La Figura 2 muestra la influencia de la cinética de hidratación temprana de la combinación de hidrato de silicato de calcio (C-S-H) y aceleradores de fraguado ricos en álcali ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} > 1\%$ en peso de acuerdo con EN 480-12).

15 La Figura 3 muestra la influencia de la combinación de la invención sobre el desarrollo de resistencia temprana de un cemento Portland tipo I.

La Figura 4 muestra la influencia de la combinación de la invención sobre el desarrollo de resistencia temprana de un cemento Portland tipo II.

20 La Figura 5 muestra la influencia de la combinación de la invención sobre el desarrollo de resistencia temprana de un cemento Portland tipo II con diferentes dosificaciones de hidrato de silicato de calcio (C-S-H).

La Figura 5 muestra la influencia de la combinación de la invención sobre el desarrollo de resistencia temprana de un cemento Portland tipo II a diferentes temperaturas.

Reivindicaciones

1. Proceso para la preparación de una composición de aglomerante hidráulico asperjable que contiene como principales componentes agua, agregados, aglomerante hidráulico, acelerador de fraguado, caracterizado porque se agrega un componente que contiene hidrato de silicato de calcio (C-S-H) antes de y/o en la boquilla de aspersión.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el aglomerante hidráulico es cemento, yeso, basanita o anhidrita, caliza, aglomerante hidráulico latente (por ejemplo, cenizas volantes, escoria de explosión de horno o pozzolanos), mezclas de los mismos, preferiblemente cemento Portland.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2, caracterizado porque los agregados se seleccionan del grupo consistente de arena, granulados, grava, preferiblemente con una distribución de tamaño de 0 - 16 mm, preferiblemente 0 - 8 mm.
4. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el acelerador de fraguado contiene como componentes principales sulfato, aluminio en estado de oxidación +3 o mezclas de los mismos.
5. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el acelerador de fraguado contiene sulfonato en cantidades entre 15 y 40% en peso, con referencia al peso de dicho acelerador, y/o aluminio en estado de oxidación 3 en cantidades entre 3 y 10% en peso con referencia al peso de dicho acelerado.
6. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el componente que contiene hidrato de silicato de calcio es hidrato de silicato de calcio (C-S-H) o una mezcla que contiene C-S-H.
7. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el hidrato de silicato de calcio se utiliza con una proporción molar calcio/silicio (Ca/Si) de 0.5 a 2.0, preferiblemente de 0.7 a 1.9, más preferiblemente de 1.6 a 1.8.
8. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el componente que contiene C-S-H está en una forma líquida o sólida, preferiblemente una dispersión.

000038

9. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el aglomerante hidráulico se utiliza en cantidades de 300 a 600 kg/m³, preferiblemente de 380 a 500 kg/m³, más preferiblemente de 350 a 450 kg/m³.
- 5 10. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el componente que contiene el hidrato de silicato de calcio (C-S-H) se agrega al aglomerante hidráulico a la planta de cemento, en la planta de mezcla rápida, en el camión mezclador, a la bomba transportadora y/o a la boquilla de aspersión.
- 10 11. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el componente que contiene el hidrato de silicato de calcio (C-S-H) se puede obtener por reacción de un compuesto de calcio soluble en agua con un compuesto de silicato soluble en agua, siendo llevada a cabo la reacción preferiblemente del compuesto de calcio soluble en agua con el compuesto de silicato soluble en agua en la presencia de al menos un polímero soluble en agua, más preferiblemente un polímero de peine, el copolímero de peine como dispersante preferiblemente adecuado como plastificante para aglomerantes hidráulicos de acuerdo con EN 934-2.
- 15
- 20 12. Aglomerante hidráulico asperjable que contiene la composición que se puede preparar mediante un proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes.
- 25 13. Composición de acuerdo con la reivindicación 12, que contiene adicionalmente un súper plastificante, preferiblemente un éter de policarboxilato y más preferiblemente como suspensión.
14. Método de uso de la composición de las reivindicaciones 12 ó 13, para el recubrimiento de sustratos como concreto asperjado o mortero asperjado.

000039

000040

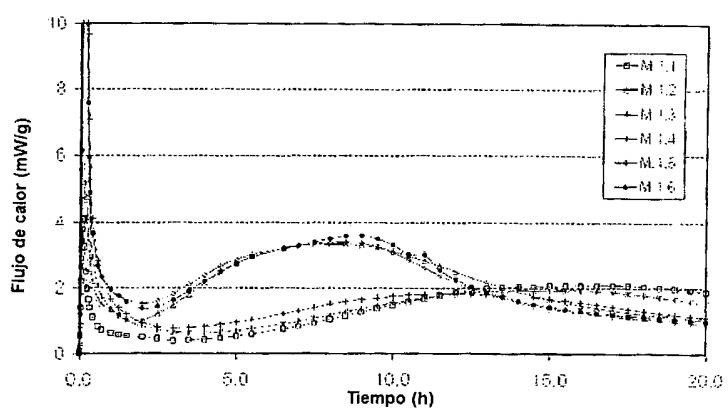


Figura 1

000041

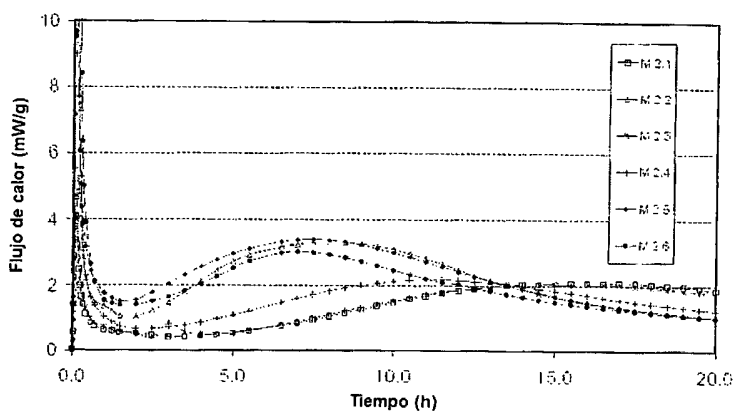


Figura 2

000042

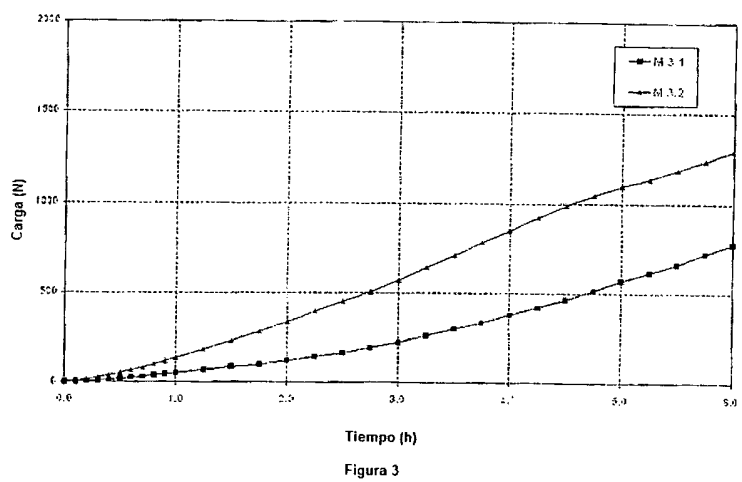


Figura 3

000043

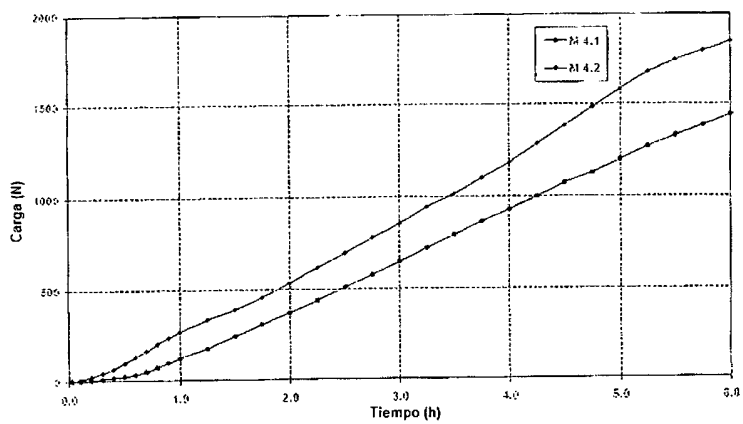


Figura 4

000044

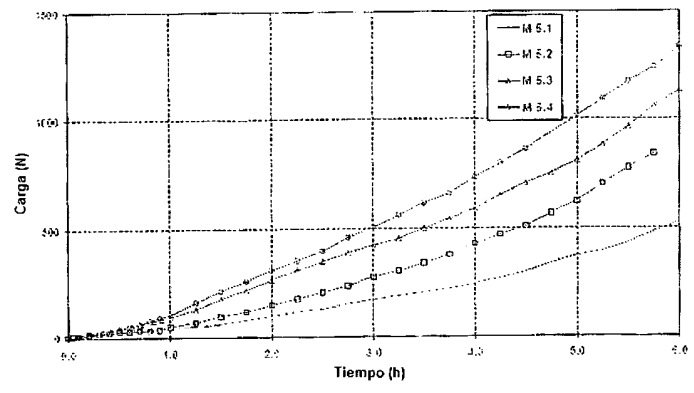


Figura 5

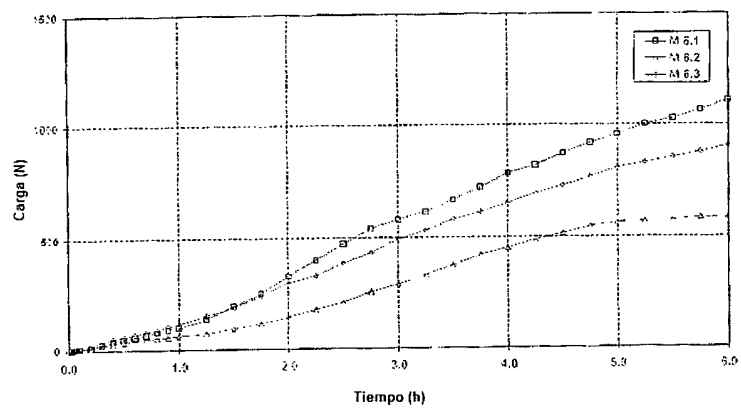


Figura 6

000045

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
10 March 2011 (10.03.2011)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2011/026825 A2

(51) International Patent Classification:
C04B 28/04 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2010/062671

(22) International Filing Date:
31 August 2010 (31.08.2010)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09169299.6, 2 September 2009 (02.09.2009) EP

(71) Applicant (for all designated States except US): CON-
STRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Str. 32, 83308 Trost-
berg (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): NICOLEAU, Luc
[FR/DE]; Offling 41, 83352 Altenmarkt an der Aiz (DE).
ALFONSO, Montserrat [ES/CH]; Oberhausenstraße 79,
CH-8907 Wettswil am Albis (CH). KOLOMIETS, Ele-
na [RU/CH]; Segnsstraße 9, CH-8048 Zürich (CH).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— without international search report and to be republished
upon receipt of that report (Rule 48.2(g))



WO 2011/026825 A2

000046

(54) Title: SPRAYABLE HYDRAULIC BINDER COMPOSITION AND METHOD OF USE

(57) Abstract: Process for the preparation of a sprayable hydraulic binder composition containing as main components water, ag-
gregates, hydraulic binder, set accelerator, characterized in, that a calcium silicate hydrate (C-S-H) containing component is added
before and/or at the spray nozzle.



No. 12-012765-00000-0000

Fecha: 2012-01-27 15:02:59

Tra. 11 PATENTEIYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 46

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Descripción de la invención
 - ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☒ Indicación que se solicita una PCT
 - ☒ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
 - ☒ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☒ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
- Completa ☒ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐