

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 385 221

51 Int. Cl.: C04B 28/06

(2006.01)

$\bigcirc$	
12	TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA
$\bigcirc$	INADOCCION DE LA TENTE ECITOTEA

**T3** 

- 96 Número de solicitud europea: 05014634 .9
- 96 Fecha de presentación: 06.07.2005
- 97 Número de publicación de la solicitud: 1614670
   97 Fecha de publicación de la solicitud: 11.01.2006
- 64 Título: Empleo de una mezcla ligante para la formulación de un sistema de mortero cementicio
- 30 Prioridad: **06.07.2004 DE 102004032529**

73) Titular/es:
PCI AUGSBURG GMBH

- PICCARDSTRASSE 11 86159 AUGSBURG, DE
- Fecha de publicación de la mención BOPI: 19.07.2012
- 72 Inventor/es:

Baier, Herbert; Holland, Uwe; Degenkolb, Mathias y Kozel, Thomas

- 45 Fecha de la publicación del folleto de la patente: 19.07.2012
- 74) Agente/Representante:

Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 385 221 T3

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

### **DESCRIPCIÓN**

Empleo de una mezcla ligante para la formulación de un sistema de mortero cementicio

5

20

25

30

35

45

La presente invención hace referencia al empleo de una mezcla ligante a base de harina de clínker de cemento Portland y cemento de aluminato cálcico (cemento de alúmina) para la formulación de sistemas de mortero cementicios.

Los sistemas de ligantes hidráulicos a base de cemento Portland dado el caso en combinación con cemento de aluminato cálcico muestran una evolución del fraguado, del endurecimiento y de la hidratación, que se controla generalmente mediante la sulfatación adicional de la harina de clínker de cemento Portland.

La adición de diferentes portadores de sulfato (fundamentalmente yeso/dihidrato, semihidrato y anhidrito) en el proceso de molienda garantiza en los cementos Portland una trabajabilidad suficientemente larga, regula el comportamiento de fraguado y la evolución del endurecimiento mediante la formación de etringita condicionada por sulfato. La existencia de pequeñas fluctuaciones en el portador de sulfato de estos sistemas de ligantes, así como en las mezclas elaboradas a partir de ellos, que están técnicamente condicionados por parte del fabricante de cemento, conducen a variaciones indeseadas de las propiedades y a un drástico aumento de los gastos por la necesidad de controles durante la introducción, la formulación posterior, los ajustes de recetas, así como casos de daños y de reclamaciones, lo que se produce con mucha frecuencia, particularmente en la producción y en el empleo de formulaciones químicas de la construcción.

Ya se han descrito, conforme al estado actual de la técnica, diferentes enfoques para la inserción de cementos Portland no sulfatados en ligantes y mezclas de materiales de construcción, particularmente en el ámbito de los cementos rápidos y cementos de inyección.

Así se describe ejemplarmente, conforme a la DE 101 41 864 A1, una mezcla de ligantes para cementos rápidos para un hormigón de curado rápido (particularmente para superficies viales), que tenga un tiempo de procesamiento controlable y una resistencia rápidamente creciente tras concluir el tiempo de procesamiento. Resulta con ello interesante para la presente invención, que esta mezcla de ligantes consista en una harina extremadamente fina de clínker de cemento Pórtland, así como un regulador del endurecimiento, como por ejemplo, ácido glucónico. Sin embargo, resulta de nuevo inconveniente el hecho de que tenga que regularse o controlarse la reactividad del clínker de cemento Portland con aditivos especiales, que funcionen como restitución para el portador de sulfato.

La EP1072566A1 muestra una mezcla hidráulica de ligantes de curado rápido, que comprende, como constituyente ligante, del 25 al 99,7% másico de una harina de clínker de cemento Portland libre de portadores sulfatados, del 0 al 30% másico de un cemento de alúmina, del 0 al 30% másico de sustancias puzolánicas y/o hidráulicas latentes como harina de escoria de altos hornos o ceniza volátil libre de sulfatos, así como lignosulfonatos y carbonatos alcalinos como aceleradores del fraguado y el endurecimiento.

La presente invención se basa, por tanto, en el objeto de proporcionar un sistema hidráulico de ligantes para la formulación de sistemas de mortero cementicios, que no precise adición alguna de un portador de sulfato o de un aditivo controlador del fraguado y, al mismo tiempo, garantice una trabajabilidad y resistencia satisfactorios con un desarrollo estable.

Este objeto se resuelve conforme a la invención haciendo que la mezcla de ligantes contenga

- a) del 35 al 60% en peso de harina de clínker de cemento Portland sin regulador del endurecimiento en forma de portadores de sulfato
- 40 b) del 35 al 60% en peso de cemento de aluminato cálcico así como
  - c) del 5 al 20% en peso de aditivos, seleccionados del grupo de las sustancias puzolanas y/o hidráulicas latentes.

Con ello se ha demostrado sorprendentemente que la mezcla de ligantes utilizada conforme a la invención confiere a los sistemas de mortero cementicios excelentes propiedades de cara a una buena trabajabilidad y largos tiempos de procesamiento. Además, los sistemas de mortero correspondientemente fraguados muestran una alta resistencia al ataque del ácido carbónico agresivo a la caliza y al ácido sulfúrico biogénico, así como ninguna tendencia al enflorecido, lo que tampoco era previsible.

La mezcla de ligantes utilizada conforme a la invención consiste en, al menos, tres componentes.

El primer componente a) consiste en del 35 al 60% en peso de harina de clínker de cemento Portland. Aquí es interesante para la invención que a la harina de clínker de cemento Pórtland no se le haya añadido ningún regulador del endurecimiento en forma de portadores de sulfato.

- El segundo componente b) consiste en del 35 al 60% en peso de cemento de aluminato cálcico (cemento de alúmina), constando el cemento de aluminato cálcico preferentemente del 30 al 85% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, del 15 al 50% en peso de CaO, del 0 al 20% en peso de SiO<sub>2</sub>, así como del 0 al 25% en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+FeO. El tamaño de partícula del cemento de aluminato cálcico utilizado es considerablemente no crítico, aunque ha resultado ser especialmente ventajoso usar cemento de aluminato cálcico con un diámetro medio (valor de d<sub>50</sub>-) que valga de 0,1 a 250 μm, particularmente de 0,5 a 25 μm,.
- Como tercer componente c), la mezcla de ligantes utilizada conforme a la invención contiene del 5 al 20% en peso de aditivos seleccionados del grupo de las sustancias puzolanas y/o hidráulicas latentes. Éstas se seleccionan preferentemente entre: microsílice, nanosílice, metacaolín, cenizas volátiles, cenizas de cáscara de arroz, escorias sin sulfatos (escorias granuladas de altos hornos), sílice amorfo precipitado, hidratos de silicato cálcico sintéticos, harina de trass, harina de pizarra, dispersiones coloidales acuosas de SiO<sub>2</sub>, zeolitas, tierras diatomáceas, minerales arcillosos y minerales arcillosos activados.

En el marco de la presente invención es también posible, que la mezcla de ligantes utilizada conforme a la invención contenga además del 0,1 al 5% en peso de aditivos del grupo de los plastificantes, promotores, dispersiones plásticas, éteres de almidón, éteres de celulosa, retenedores de agua, pigmentos de color, formadores de poros de aire, desespumantes, hidrofobizantes, agentes hinchadores o propelentes libres de sulfatos (por ejemplo, polvo de Al) y estabilizantes.

La mezcla de ligantes propuesta conforme a la invención sirve extraordinariamente para la producción de morteros de fraguado hidráulico, como por ejemplo, morteros de juntas, cementos cola, morteros de reparación, morteros de colada, enlucidos, masillas tapaporos y sellados cementicios, pudiendo estos sistemas de mortero cementicios emplearse también en forma mono- o bicomponente.

- Las ventajas de la mezcla de ligantes utilizada conforme a la invención se pueden resumir de la siguiente manera:
  - ningún problema con fluctuaciónes del portador de sulfato, ya que no hay ningún portador de sulfato presente
  - evolución propicia de la hidratación incluso por debajo de 5 °C
  - mayores resistencias, por ejemplo, contra el ácido carbónico agresivo a la caliza y ácido sulfúrico biogénico
  - reducida tendencia al florecido
- 30 Los siguientes ejemplos deberían explicar la invención más a fondo.

### **Ejemplos**

20

#### Ejemplo 1: Mortero de juntas

agua de amasado:

55% en peso de	arena de cuarzo (0,1 - 0,7 mm) de la empresa Haida
20% en peso de	harina de clínker de cemento Portland (libre de portador sulfatado)
20% en peso de	cemento de aluminato cálcico con bajo contenido en hierro (<0,4% en peso)
2% en peso de	microsílice Fesil LM del Fab. Fesil
1% en peso de	metacaolín
2% en peso de	pigmento blanco (TiO <sub>2</sub> )

165 g/kg de polvo

## Ejemplo comparativo 2: Mortero de juntas

60% en peso de arena de cuarzo HS<sub>4</sub>

35% en peso de cemento Portland CEM1 42,5R

5% en peso de harina de piedra caliza

agua de amasado: 200 g/kg de polvo

Tabla 1: Resultados de la resistencia frente al ataque del ácido carbónico agresivo a la caliza y del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> biogénico.

	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 2
	% en peso	% en peso
desgaste por ataque e H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> agresivo a la caliza durante más de 28 días en % en peso	-0,2	-14,3
	-0,1	
	-0,0	
	valor	Valor
Evolución del ataque [1 - 6] de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> biogénico tras 3 meses de almacenamiento	1-2	4-5

Para cuantificar el ataque por H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> agresivo a la caliza, se depositaron prismas de 1 x 4 x 16 cm en una cubeta con agua, que contenía aprox. 230 mg / L de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> agresivo a la caliza (determinación según Heyer),. Cada 7 días se cepillaron y secaron los prismas y se calculó la disminución de peso.

Tabla 2: resultados de flexotracción (BZ), resistencia a la presión(DR), Contracción, Expansión, Disminución de peso 23/50, Incremento de peso 23 °C/90 % LF

		Ejemplo 1
BZ (siguiendo el ejemplo de la EN 196 1ª parte)	28 d/RT [N/mm2]	6,8
DR (siguiendo el ejemplo de la EN 196 1ª parte)	28 d/RT [N/mm2]	59,0
Contracción (según Graf-Kaufmann)	NK 23/50 28 d [N/mm2]	- 0,76
Expansión (según Graf-Kaufmann)	90 % LF 23 ℃ 28 d [N/mm2]	0,56
Disminución de peso	23/50 NK 28 d [%]	- 3,21
Incremento de peso	23/90 % LF 28 d [%]	0,48

# ES 2 385 221 T3

Tabla 3: resultados de tiempo de procesamiento y fraguado Vicat

	Ejemplo 1
agua de amasado g/kg de polvo	165
tiempo de procesamiento	40 min
fraguado Vicat	77 - 95 min

# Ejemplo comparativo 3: Mortero de juntas

60% en peso de arena de cuarzo HS<sub>4</sub>

5 20% en peso de cemento Portland CEM1 52,5R

20% en peso de cemento de aluminato cálcico con bajo contenido en hierro (<0,4% en peso)

agua de amasado: 190 g/kg de polvo

En el ejemplo comparativo 3 fue necesaria una elevada demanda de agua de amasado de 190 g/kg que condujo directamente al fraguado ("falso fraguado/ligante de cuchara"). No se presentó una trabajabilidad.

10

#### REIVINDICACIONES

- 1. Empleo de una mezcla ligante a base de harina de clínker de cemento Portland y cemento de aluminato cálcico para la formulación de sistemas de mortero cementicios, **caracterizado porque** ésta contiene:
- a) del 35 al 60% en peso de harina de clínker de cemento Portland sin regulador del endurecimiento en forma de portadores de sulfato,
  - b) del 35 al 60% en peso de cemento de aluminato cálcico,

10

15

20

- c) del 5 al 20% en peso de aditivos, seleccionados del grupo de las puzolanas y/o sustancias hidráulicas latentes.
- 2. Empleo conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque el cemento de aluminato cálcico consiste en del 30 al 85% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, del 15 al 50% en peso de CaO, del 0 al 20% en peso de SiO<sub>2</sub> así como del 0 al 25% en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+FeO.
- 3. Empleo conforme a la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el cemento de aluminato cálcico posee un diámetro medio (valor de  $d_{50}$ ) de 0,1 a 250  $\mu$ m, particularmente de 0,5 a 25  $\mu$ m.
- **4.** Empleo conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** como puzolanas y/o sustancias hidráulicas latentes se utilizan: microsílice, nanosílice, metacaolín, ceniza volátil, ceniza de cáscara de arroz, escorias libres de sulfatos (escorias granuladas de alos hornos), sílice precipitado amorfo, silicatos cálcicos hidratados sintéticos, harina de trass, harina de pizarra, dispersiones coloidales acuosas de SiO<sub>2</sub>, zeolitas, tierra diatomácea, minerales arcillosos, así como minerales arcillosos activados.
- **5.** Empleo conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la mezcla de ligantes para la formulación de sistemas de mortero cementicios contiene del 0,1 al 5% en peso de aditivos del grupo de los plastificantes, promotores, dispersiones plásticas, éteres de almidón, éteres de celulosa, retenedores de agua, pigmentos de color, formadores de poros de aire, desespumantes, hidrofobizantes, hinchadores o propelentes libres de sulfatos (por ejemplo, polvo de A1) y estabilizantes.
- **6.** Empleo conforme a una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la mezcla de ligantes se utiliza para la producción de morteros de fraguado hidráulico, como por ejemplo, mortero de juntas, cemento cola, mortero de reparación, mortero de colada, enlucidos, masillas tapaporos y cementicio sellados.
  - **7.** Empleo conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** los sistemas de mortero cementicios se emplean en forma mono- o bicomponente.