

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 474**

51 Int. Cl.:

C04B 22/08 (2006.01)

C04B 24/12 (2006.01)

C04B 28/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2009 E 09725265 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 2285749**

54 Título: **Aditivos para cemento**

30 Prioridad:

28.03.2008 EP 08356056

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

06.05.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GARTNER, ELLIS y
MORIN, VINCENT**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 402 474 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

Aditivos para cemento.

La presente invención se refiere a aditivos para cemento, en particular cementos de belita-sulfoaluminato de calcio-ferrita.

5 La mayoría de los hormigones modernos están hechos de cementos hidráulicos que usan generalmente cemento Portland. El cemento Portland es un cemento hidráulico producido pulverizando clinker de cemento Portland, usualmente con pequeñas adiciones de sulfato de calcio. El clinker se fabrica calentando la mezcla específica de materias primas (finamente divididas, íntimamente mezcladas y homogéneas) que contienen CaO, SiO₂, Al₂O₃ y otros materiales a temperaturas cerca o mayores de 1.400°C. La principal fuente de CaO es usualmente carbonato de calcio en forma de caliza.

10 El clinker, producido en la forma de nódulos duros, contiene por lo menos dos tercios en masa de silicatos de calcio (silicato de tricalcio, alita, (CaO)₃SiO₂ y silicato de dicalcio, belita, (CaO)₂SiO₂; y la práctica corriente en la mayor parte de las plantas de cemento es que mucho más del 60% del clinker sea silicato de tricalcio); aluminato de tricalcio y aluminoferrita de tetracalcio.

15 Estos cuatro componentes constituyentes principales del clinker Portland se abrevian convencionalmente como:

C₃S (silicato de tricalcio);

C₂S (silicato de dicalcio);

C₃A (aluminato de tricalcio); y

C₄AF (aluminoferrita de tetracalcio).

20 En esta memoria descriptiva, incluyendo las reivindicaciones adjuntas, a menos que se especifique lo contrario, se usan los siguientes términos para designar los componentes minerales del cemento.

C representa CaO,

A representa Al₂O₃,

F representa Fe₂O₃,

25 S representa SiO₂,

\$ representa SO₃.

30 La producción de cemento Portland da como resultado la producción de dióxido de carbono: el combustible que contiene carbono requerido para generar las altas temperaturas (alrededor de 1.400°C) requeridas para sinterizar se oxida a dióxido de carbono (CO₂); y el carbonato de calcio se calcina durante el procedimiento en una reacción endotérmica para formar óxido de calcio y dióxido de carbono.

En las últimas décadas el nivel de dióxido de carbono en la atmósfera se ha incrementado considerablemente y continúa creciendo. Los efectos climáticos del incremento han sido motivo de preocupación y es deseable reducir las emisiones de dióxido de carbono. La industria de cemento es responsable de alrededor del 5% de todas las emisiones industriales de CO₂.

35 Se requiere una mezcla de materias primas ricas en caliza para obtener un clinker de cemento Portland rico en alita (que es una forma impura de C₃S). Las emisiones de CO₂ en la producción de clinker de cemento Portland se podrían reducir en alrededor del 10% si el componente de C₃S del clinker de cemento Portland se eliminara casi totalmente. Esto se podría hacer si la cantidad de caliza en la materia prima se redujera en alrededor del 10%; la cantidad de CO₂ desprendida de la caliza durante la calcinación a óxido de calcio se reduciría entonces, como lo haría la cantidad de combustible necesario para suministrar la energía para esta conversión endotérmica. Sin embargo el C₃S es el constituyente más importante del cemento Portland y en gran medida controla su fraguado y endurecimiento.

40 Los clinkers de cemento Portland con un bajo contenido de alita son ricos en belita (que es una forma impura de C₂S). Sin embargo los cementos Portland ricos en belita no dan suficiente resistencia a corto plazo para cumplir los requerimientos estándar y no consiguen el rendimiento requerido para las modernas aplicaciones del hormigón.

45 Se conocen otros tipos de cemento, cuya producción genera menos CO₂ que el cemento Portland. Los cementos basados en sulfoaluminatos de calcio, abreviados como CSA, son importantes porque se pueden producir con más bajas emisiones industriales de CO₂ y sin tener que usar materias primas caras. Los cementos de sulfoaluminato comprenden una fase de sulfoaluminato de calcio C₄A₃\$, conocida como "sal de Klein" o "yeelimita" que hace posible obtener sustancial resistencia a la compresión inicial.

50

5 Se conoce el uso de "alcanolaminas" tales como, por ejemplo, dietanolamina y trietanolamina como aceleradores para acortar el tiempo de fraguado e incrementar la resistencia a la compresión de las primeras etapas (por ejemplo, un día) del hormigón que contiene cemento Portland. Por ejemplo la solicitud de patente número WO 03/054346 describe el uso de un aditivo para acelerar el fraguado de cementos Portland en condiciones frías en el campo de pozos de petróleo, comprendiendo el aditivo sales de calcio y una alcanolamina.

Se ha publicado que la trietanolamina en bajas dosis (típicamente < 0,03%) se usa como ayuda de molido para clinker de cemento Portland. Se sabe también usar ciertas sales de calcio como aceleradores para el fraguado y endurecimiento en cemento Portland. Se ha publicado que la aceleración por cloruro de calcio es esencialmente catalítica y es el C₃S el que es el más afectado.

10 Se ha descubierto ahora que se puede usar una alcanolamina para modificar las propiedades de un cemento que contiene belita-sulfoaluminato de calcio-ferrita (denominado de aquí en adelante cemento BCSAF) para mejorar las propiedades de resistencia en etapas posteriores, especialmente mayores de 30 días, del cemento y del mortero y hormigón que lo contienen. El uso de una sal de calcio junto con una alcanolamina puede proporcionar también una mejora de la resistencia adicional, especialmente en etapas posteriores. La presente invención busca proporcionar una mezcla de cemento BCSAF que dé, en aglomerantes hidráulicos que la contienen, propiedades reológicas y de resistencia mecánica comparables a las del cemento Portland convencional y/o que proporcione una resistencia a la compresión incrementada a los 28 días y/o los 90 días en mortero y hormigón que la contiene.

20 La presente invención por consiguiente proporciona una composición de cemento BCSAF que comprende: un clinker de BCSAF, clinker que tiene la siguiente composición mineralógica, basada en el peso total del clinker:

de 5 a 30%, preferentemente de 10 a 20% de una fase de aluminoferrita de calcio que tiene la fórmula general C₂A_xF_(1-x), en la que X es de 0,2 a 0,8;

de 10 a 35% de una fase de sulfoaluminato de calcio;

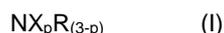
de 40 a 75%, preferentemente de 45 a 65%, de belita (C₂S);

25 de 0,01 a 10% en total de una o más fases minoritarias seleccionadas de sulfatos de calcio, sulfatos de metal alcalino, perusquita, aluminatos de calcio, gelenita, cal libre y periclusa y/o una fase vítrea tal como una escoria de alto horno o un vidrio hidráulico;

y

de 0,01 a 1% en peso de una alcanolamina.

30 La alcanolamina de la composición de cemento BCSAF según la invención preferentemente puede tener la fórmula general:



en la que p representa un número entero de 1 a 3, R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de fórmula general:



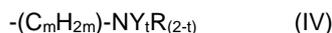
en la que q representa un número entero de 1 a 5;

X representa un grupo de la fórmula general:



en la que n es un número entero de 2 a 5 y -(C_nH_{2n})- puede ser lineal o ramificado;

40 o X representa un grupo de la fórmula general:



en la que m es un número entero de 2 a 5, Y representa un grupo de fórmula general (III) como se define aquí anteriormente, t es 1 o 2 y el -(C_mH_{2m})- puede ser lineal o ramificado.

La más preferentemente, p representa un número entero 2 o 3.

45 Lo más preferentemente R es un átomo de hidrógeno (-H) o un grupo metilo (-CH₃).

Lo más preferentemente el grupo representado por -OA en la fórmula general (III) anterior es hidroxilo (-OH), en cuyo caso A representa un átomo de hidrógeno. Pero A puede representar también un grupo protector compatible con

cemento, en cuyo caso –OA es preferentemente hidrolizable a hidroxilo en las condiciones alcalinas que existen en la mezcla de cemento BCSAF después de la adición de agua.

Lo más preferentemente, n representa el número entero 2.

5 Adviértase también que cuando n=2 en todos los grupos de la fórmula general III presentes en la molécula, la alcanolamina se denomina aquí “alcanolamina inferior”, y cuando n es mayor de 2 en alguno o todos los grupos de la fórmula general III presentes en la molécula, la alcanolamina se denomina aquí “alcanolamina superior”.

La alcanolamina es preferentemente un alcanolamina inferior tal como trietanolamina (TEA), dietanolamina (DEA), o metil-dietanolamina (MDEA), más preferentemente DEA o MDEA.

10 Según una realización de la invención, la alcanolamina es una trietanolamina (TEA), dietanolamina (DEA), tetraquis-hidroxi-etil-etilendiamina (THEED), o metil-dietanolamina (MDEA), o una de sus mezclas.

La alcanolamina preferida según la invención es DEA o MDEA.

15 La alcanolamina puede estar en la forma de una base libre o una de sus sales, por ejemplo, una sal de acetato, gluconato, sulfato, nitrato o cloruro. Cuando A es un grupo protector es preferentemente un grupo alcoilo, por ejemplo, de la fórmula R'CO en la que R' representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente un grupo acetilo (en el que R' representa metilo).

La alcanolamina podría ser según una realización específica una alcanolamina superior, por ejemplo, triisopropanolamina (TIPA).

La composición de cemento BCSAF según la invención comprende preferentemente de 0,03 a 0,3%, por ejemplo, alrededor de 0,1% de alcanolamina.

20 La composición de cemento BCSAF según la invención puede comprender adicionalmente una sal de calcio soluble en agua.

25 La expresión “sal de calcio soluble en agua” como se usa en esta memoria descriptiva incluyendo las reivindicaciones adjuntas se refiere a una sal de calcio que tiene una solubilidad en agua a 25°C de por lo menos 100 g/l. La sal de calcio tiene preferentemente un peso molecular menor de 1.000, más preferentemente menor de 400. Las sales de calcio incluyen el nitrito, nitrato, cloruro, bromuro, tiocianato, formiato, acetato y tiosulfato. Son preferidas nitrito de calcio y nitrato de calcio.

La composición de cemento BCSAF según la invención puede comprender preferentemente de 0,1 a 10% en peso, preferentemente de 1 a 4%, por ejemplo, alrededor de 2% de sal de calcio (expresado como sal anhidra).

30 El clinker en la composición de cemento BCSAF según la invención preferentemente comprende uno o más elementos secundarios seleccionados de azufre, magnesio, sodio, potasio, boro, fósforo, cinc, manganeso, titanio, flúor y cloro, presentes en las siguientes cantidades:

de 3 a 10% de azufre expresado como anhídrido sulfúrico;

hasta 5% de magnesio expresado como óxido de magnesio;

hasta 5% de sodio expresado como óxido de sodio;

35 hasta 5% de potasio expresado como óxido de potasio;

hasta 3% de boro expresado como óxido de boro;

hasta 7% de fósforo expresado como anhídrido fosfórico;

hasta 5% de cinc, manganeso, titanio o sus mezclas, expresado como óxidos de estos elementos;

hasta 3% de flúor, cloro, o una de sus mezclas, expresado como fluoruro de calcio y cloruro de calcio;

40 siendo el contenido total de los elementos secundarios, expresado como se define anteriormente, menor o igual que 15%.

Se entenderá que el contenido de azufre dado anteriormente es el azufre total presente en el clinker.

Preferentemente, el clinker en la composición de cemento BCSAF según la invención comprende como elementos secundarios en la formulación química:

45 de 4 a 8% de azufre expresado como anhídrido sulfúrico;

de 1 a 4% de magnesio, expresado como óxido de magnesio;

de 0,1 a 2% de sodio, expresado como óxido de sodio;

de 0,1 a 2% de potasio expresado como óxido de potasio;

hasta 2% de boro, expresado como óxido de boro;

5 hasta 4% de fósforo expresado como anhídrido fosfórico;

hasta 3% de cinc, manganeso, titanio o sus mezclas, expresado como óxidos de estos elementos;

hasta 1% de flúor, cloro, o una de sus mezclas, expresado como fluoruro de calcio y cloruro de calcio.

Más preferentemente, el clinker en la composición de cemento BCSAF según la invención comprende como elementos secundarios en la formulación química:

10 de 0,2 a 1% de sodio, expresado como óxido de sodio;

de 0,2 a 1% de potasio, expresado como óxido de potasio;

de 0,2 a 2% de boro, expresado como óxido de boro;

un contenido de flúor más cloro menor o igual a 1%, expresado como fluoruro y cloruro de calcio.

15 El elemento secundario preferido en el clinker en la composición de cemento BCSAF según la invención es boro que, introducido en la mezcla de materia prima en la forma de, por ejemplo, bórax, estimula la formación de una fase α' de belita durante la clinkerización. La fase de belita del clinker está preferentemente parcial o totalmente cristalizada en la forma α' . Preferentemente por lo menos 50% en peso de la fase belita del clinker está en la forma α' .

20 El clinker comprende preferentemente por lo menos los siguientes óxidos principales presentes en las proporciones relativas expresadas en % del peso total del clinker:

CaO: de 50 a 61%

Al₂O₃: de 9 a 22%

SiO₂: de 15 a 25%

Fe₂O₃: de 3 a 11%.

25 En comparación con la fase de alita (C₃S), el componente principal de los cementos Portland, es beneficiosa una cantidad mayor de la fase de belita (C₂S) en el clinker. Conduce a una reducción del consumo de energía y de emisiones de CO₂. Además, la belita contribuye al desarrollo de la resistencia a largo plazo del cemento BCSAF.

30 El clinker BCSAF se puede preparar por un procedimiento que comprende calcinar, a una temperatura de 1.150°C a 1.350°C, preferentemente de 1.220°C a 1.320°C, durante por lo menos 15 minutos en una atmósfera que es suficientemente oxidante para evitar la reducción sustancial de sulfato de calcio presente para producir dióxido de azufre:

35 una mezcla de materia prima que comprende una materia prima o una mezcla de materias primas capaces de proporcionar por clinkerización las fases C₂A_xF_(1-x), en la que X es de 0,2 a 0,8, C₄A₃S y C₂S en las proporciones requeridas; y, preferentemente uno o más aditivos que suministran un elemento secundario seleccionado de azufre, magnesio, sodio, potasio, boro, fósforo, cinc, manganeso, titanio, flúor, cloro, o una de sus mezclas, en cantidades calculadas de modo que, después de la clinkerización, la cantidad que corresponde a elementos secundarios, expresada como se define aquí anteriormente, es menor o igual al 15% en peso basado en el peso total del clinker.

La emisión de CO₂ se disminuye típicamente en más del 20% con respecto a la resultante de la clinkerización de un cemento Portland típico.

40 Las materias primas usadas en la producción del clinker para su uso en la invención incluyen caliza de fosfato, caliza de magnesio, arcillas, cenizas volcánicas, cenizas de madera, cenizas de lecho fluidizado, laterita, bauxita, barro rojo, escoria, clinker, yeso, desulfoyeso, fosfoyeso, barro de desulfuración, escoria industrial, y sus mezclas.

45 Los aditivos que suministran elementos secundarios pueden ser las materias primas mismas hasta el punto de que contienen los elementos secundarios requeridos en proporciones apropiadas o compuestos particulares de estos elementos secundarios, por ejemplo, óxidos tales como los óxidos de sodio, potasio, magnesio, boro (particularmente bórax), cinc,, magnesio, titanio, haluros tales como fluoruro de calcio y cloruros y sulfatos particularmente sulfato de calcio.

La expresión “aditivos que suministran elementos secundarios” se debe entender que significa compuestos que mejoran la capacidad de clinkerización de la mezcla de materias primas, y que estabilizan una forma cristalina requerida de una o más fases, por ejemplo, para mejorar su reactividad.

5 Según una característica de la invención la composición de cemento según la invención se prepara moliendo un clinker de BCSAF, opcionalmente con una sal de calcio soluble en agua y/o una alcanolamina y, si es necesario, añadir al clinker molido una sal de calcio soluble en agua y/o una alcanolamina para producir una composición de cemento según la invención.

10 El clinker se puede moler también con, por ejemplo, un sulfato de calcio (tal como yeso). Cuando se introduce un exceso de sulfato de calcio en la mezcla de materia prima para obtener anhidrita en el clinker, el cemento se puede preparar directamente moliendo el clinker sin yeso adicional. Preferentemente, el clinker se muele hasta una superficie específica Blaine de más de 3.000 cm²/g, preferentemente más de 3.500 cm²/g.

El cemento puede comprender materiales fuente de sulfato de calcio y/o óxido de calcio.

15 La composición de cemento según la invención preferentemente comprende hasta 15% en peso del peso total del cemento, de un material seleccionado de yeso, anhidrita y hemihidrato. La composición de cemento según la invención preferentemente comprende también hasta 30% en peso del cemento basado en el peso total, de una carga (que puede ser, por ejemplo, inerte o puede ser un material cementoso suplementario), por ejemplo, por lo menos un material seleccionado de caliza, puzolana, cenizas volcánicas y escoria de alto horno. Cuando está presente una carga la cantidad de sal de calcio y alcanolamina está basada en la cantidad de cemento+carga.

20 La composición de cemento BCSAF según la invención puede comprender también un acelerador o retardador para fraguado y/o endurecimiento. Los retardadores del fraguado incluyen gluconatos, sacáridos, retardadores de ácido fosfórico o ácido carboxílico o sus mezclas.

Cuando se usa la composición de cemento BCSAF según la invención la relación agua/cemento se puede ajustar usando, por ejemplo, agentes que reducen el agua y/o superplastificantes.

25 En el Concrete Admixtures Handbook, Properties Science and Technology, V.S. Ramachandran, Noyes Publications, 1984:

Un reductor de agua se define como un aditivo que reduce la cantidad de agua de mezcla de hormigón para una trabajabilidad dada en típicamente 10-15%. Los reductores de agua incluyen, por ejemplo, lignosulfonatos, ácidos hidroxicarboxílicos, carbohidratos, y otros compuestos orgánicos especializados, por ejemplo, glicerol, poli(alcohol vinílico), alumino-metil-siliconato de sodio, ácido sulfanílico y caseína.

30 Los superplastificantes pertenecen a una nueva clase de reductores de agua químicamente diferentes de los reductores de agua normales y capaces de reducir los contenidos de agua en alrededor de 30%. Los superplastificantes se han clasificado generalmente en cuatro grupos, condensado de naftaleno-formaldehído sulfonado (SNF) (generalmente una sal de sodio); o condensado de melamina formaldehído sulfonado (SMF); lignosulfonatos modificados (MLS); y otros. Los superplastificantes más recientes incluyen compuestos policarboxílicos tales como poliacrilatos. El superplastificante es preferentemente un superplastificante de nueva generación, por ejemplo, un copolímero que contiene polietilenglicol como cadena de injerto y funciones carboxílicas en la cadena principal tales como éter policarboxílico. Se pueden usar también policarboxilato-polisulfonatos de sodio y poliacrilatos de sodio. También se pueden usar superplastificantes derivados de ácido fosfónico. La cantidad de superplastificante requerido generalmente depende de la reactividad del cemento. Cuanto más baja la reactividad más baja la cantidad de superplastificante requerida. Para reducir al contenido total de álcali el superplastificante se puede usar como sal de calcio en lugar de la sal de sodio. Estas mezclas son productos comercialmente disponibles. Los ejemplos incluyen los productos OPTIMA 100® y OPTIMA 175®, comercializados por CHRYSO®.

Las composiciones de cemento según la invención se pueden usar en construcción o en la producción de unidades prefabricadas.

45 La presente invención también proporciona una suspensión, un hormigón o un mortero que comprende una composición de cemento BCSAF según la invención y un procedimiento para su preparación. La relación de agua a cemento (W/C) es generalmente ≤1, por ejemplo, de 0,1 a 1, preferentemente de 0,3 a 0,8, por ejemplo, alrededor de 0,5.

La invención proporciona también un procedimiento para la preparación de una suspensión, un hormigón o un mortero que comprende mezclar el cemento BCSAF con una alcanolamina.

50 El procedimiento de la invención puede comprender adicionalmente una etapa de adición de una sal de calcio soluble en agua.

La invención también se refiere al uso de una alcanolamina para incrementar la resistencia a la compresión del mortero y hormigón que contiene cemento BCSAF en etapas posteriores, preferentemente mayores de 30 días, lo más preferentemente mayores de 60 días, incluso más preferentemente mayores de 90 días.

5 La invención se refiere también al uso de trietanolamina (TEA), dietanolamina (DEA), tetraquis-hidroxi-etil-etilendiamina (THEED), o metildietanolamina (MDEA), o una de sus mezclas para incrementar la resistencia a la compresión de mortero y hormigón que contienen cemento BCSAF en etapas posteriores, preferentemente mayores de 30 días, lo más preferentemente mayores de 60 días, incluso más preferentemente mayores de 90 días. Se prefiere el uso de dietanolamina (DEA) o metildietanolamina (MDEA).

La invención se refiere también al uso de dietanoldiamina (DEA) o metildietanolamina (MDEA) para incrementar la resistencia a la compresión del mortero y hormigón que contiene cemento BCSAF a los 90 días.

10 La invención se refiere también al uso de una alcanolamina con una sal de calcio soluble en agua para incrementar la resistencia a la compresión del mortero y hormigón que contienen cemento BCSAF en etapas posteriores, preferentemente mayores de 30 días, lo más preferentemente mayores de 60 días, incluso más preferentemente mayores de 90 días.

15 La invención se refiere también al uso de una sal de calcio soluble en agua con trietanolamina (TEA), dietanolamina (DEA), tetraquis-hidroxi-etil-etilendiamina (THEED), o metildietanolamina (MDEA), triisopropanolamina (TIPA) o una de sus mezclas para incrementar la resistencia a la compresión de mortero y hormigón que contiene cemento BCSAF en etapas posteriores, preferentemente mayores de 30 días, lo más preferentemente mayores de 60 días, incluso más preferentemente mayores de 90 días.

En esta memoria descriptiva, incluyendo las reivindicaciones adjuntas, a menos que se especifique lo contrario, los porcentajes son en peso.

La invención se ilustra con los siguientes Ejemplos

20 Ejemplo 1

Se preparó un mortero estándar según la EN 196 usando los siguientes ingredientes:

Cemento BCSAF (lote nº 1)	450 g
Agua	225 g
Arena estándar	1.350 g

25 El cemento BCSAF se preparó como se describe en el Ejemplo 6, para el clinker 2 en la Tabla 7 del documento US-A-20070266903.

30 Se incluyeron una alcanolamina (trietanolamina (TEA) o triisopropanolamina (TIPA)) y/o nitrito de calcio en muestras de mortero en las cantidades indicadas en la Tabla 1 a continuación para producir los morteros 1 a 12. La cantidad de sal de calcio se expresa como % de masa seca/cemento. La cantidad de alcanolamina se expresa como % por masa de cemento.

Se midió la resistencia a la compresión de los morteros obtenidos de este modo en probetas prismáticas de 4x4x16 cm³ preparadas a 20°C usando moldes metálicos. Las probetas se almacenaron en agua a 20°C durante 7 o 28 días hasta la medida de la resistencia a la compresión.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1

Tabla 1

Número del mortero	Nitrito de calcio	Alcanolamina	Resistencia a la compresión		
			7 días	28 días	90 días
1	-	-	29	32	-
2	-	0,1% de TIPA	30	34	-
3	-	0,1% de TEA	29	36	-
4	1%	-	29	32	51
5	1%	0,1% de TIPA	31	34	59
6	1%	0,1% de TEA	29	34	65
7	2%	-	31	35	39
8	2%	0,1% de TIPA	33	36	68
9	2%	0,1% de TEA	34	41	67
10	4%	-	35	42	45
11	4%	0,1% de TIPA	34	42	73
12	4%	0,1% de TEA	36	46	76

La TEA o TIPA solas tienen poco efecto o ninguno en la resistencia a la compresión a los 7 días pero incrementan los valores a los 28 días, dando la TEA el mayor efecto de las dos.

- 5 El nitrito de calcio solo incrementa la resistencia a la compresión tanto a los 7 como a los 28 días con el incremento de la concentración.

Cuando están presentes tanto la alcanolamina como el nitrito de calcio se incrementa la resistencia a la compresión a los 7 días con el incremento de la concentración de nitrito de calcio. Las resistencias a la compresión a los 28 días se incrementan también sustancialmente. Además, la TEA es notablemente más efectiva que la TIPA como mejorador de la resistencia en cemento BCSAF, mientras que en morteros de cemento Portland la TIPA es mucho más efectiva que la TEA.

- 10

Las resistencias a los 90 días usando alcanolamina y nitrito de calcio se incrementan enormemente comparado con el nitrito de calcio solo.

Ejemplo 2

- 15 Como en EN 196 se preparó un mortero estándar usando los siguientes ingredientes:

Cemento BCSAF (lote nº 1)	315 g
Carga de piedra caliza	135 g
Agua	225 g
Arena	1.350 g

- 20 (nota: para el propósito de la formulación de mortero EN 196, la carga de piedra caliza se considera como parte del cemento, tal que el contenido total de cemento es todavía 450 g)

Se incluyeron una alcanolamina (trietanolamina (TEA) o triisopropanolamina (TIPA)) y/o nitrito o nitrato de calcio en muestras de mortero en las cantidades indicadas en la Tabla 2 a continuación para producir los morteros 13 a 21. La cantidad de sal de calcio se expresa como % de masa seca/(cemento + carga). La cantidad de alcanolamina se expresa como % por masa de cemento + carga.

- 25

La resistencia a la compresión de los morteros obtenidos de este modo se midió usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2

Tabla 2

Número del mortero	Nitrito de calcio	Alcanolamina	Resistencia a la compresión		
			7 días	28 días	90 días
13	-	-	15	17	-
14	1%	-	17	19	21
15	1%	0,1% de TEA	15	20	24
16	2%	-	17	20	23
17	2%	0,1% de TEA	16	21	25
18	4%	-	18	21	22
19	4% Nitrato de calcio	0,1% de TEA	17	25	35
20	7,1%	-	21	22	-
21	7,1%	0,1% de TEA	22	27	-

5 La dosis de nitrato de calcio en los morteros 20 y 21 es equivalente, en base molar relativa a cemento + carga al 4% de dosis de nitrito de calcio usada en los morteros 18 y 19. El nitrito de calcio se añadió en forma de una disolución concentrada. El nitrito de calcio (anhidro) tiene un peso molar de 138 g. Se añadió nitrato de calcio en forma de tetrahidrato en polvo (peso molar de 236 g).

La cantidad de cada sal añadida por 100 g de cemento + carga era:

Nitrito de calcio $4/132 = 30$ mmol;

Nitrato de calcio $7,1/236 = 30$ mmol.

10 El nitrito de calcio o nitrato de calcio solo incrementa las resistencias a la compresión tanto a los 7 como a los 28 días.

15 Cuando están presentes tanto alcanolamina como nitrito o nitrato de calcio la resistencia a los 7 días no se ve afectada o se incrementa ligeramente. Las resistencias a la compresión a los 28 días se incrementan sustancialmente. Sin embargo en contraste con sus actividades relativas para incrementar la resistencia a la compresión de morteros de cemento Portland (en los que la TIPA es más efectiva que la TEA) la TEA es más efectiva que la TIPA.

Ejemplo 3

Se preparó un mortero estándar según la EN 196 usando los siguientes ingredientes:

20 Cemento BCSAF (lote nº 2) 337,5 g
 Carga de piedra caliza 112,5 g
 Agua 225 g
 Arena 1.350 g

(nota: para el propósito de la formulación de mortero EN 196, la carga de piedra caliza se considera como parte del cemento, tal que el contenido total de cemento es todavía 450 g)

25 Se incluyeron alcanolaminas, con o sin nitrito o nitrato de calcio, en muestras de mortero en las cantidades indicadas en la Tabla 3 a continuación para producir los morteros 22 a 30. La cantidad de sal de calcio se expresa como % de masa seca/(cemento + carga). La cantidad de alcanolamina se expresa como % por masa de cemento + carga.

Se midió la resistencia a la compresión de los morteros obtenidos de este modo usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3

Tabla 3

Número del mortero	Nitrito de calcio	Alcanolamina	Resistencia a la compresión (MPa)	
			28 días	90 días
22	-	-	22,4	24,2
23	3%	0,1% de TEA	27,1	30
24	-	0,1% de DEA	23,3	32,7
25	3%	0,1% de DEA	26,1	29,1
26	-	0,1% de MDEA	25	31,7
27	3%	0,1% de ;MDEA	27,1	28,3
28	-	0,1% de THEED	24	25,5
29	3%	0,1% de THEED	27,1	28,5
30	3%	0,1% de TIPA	24,7	27,4

En ausencia de nitrato de calcio, la MDEA da la mayor mejora de la resistencia a los 28 días, y la DEA da la mayor mejora de resistencia a los 90 días.

- 5 En presencia de nitrato de calcio, todas las alcanolaminas dan buenas mejoras de la resistencia tanto a los 28 como a los 90 días.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de cemento de belita-sulfoaluminato de calcio-ferrita (BCSAF) que comprende:
un clinker de BCSAF, clinker que tiene la siguiente composición mineralógica, basada en el peso total del clinker:
de 5 a 30%, preferentemente de 10 a 20% de una fase de aluminoferrita de calcio que tiene la fórmula general $C_2A_xF_{(1-x)}$, en la que X es de 0,2 a 0,8;
de 10 a 35% de una fase de sulfoaluminato de calcio;
de 40 a 75% de belita (C_2S);
de 0,01 a 10% en total de una o más fases minoritarias seleccionadas de sulfatos de calcio, sulfatos de metal alcalino, perusquita, aluminatos de calcio, gelenita, cal libre y periclusa y/o una fase vítrea;
- 10 y
de 0,01 a 1% en peso de una alcanolamina.
2. Una composición según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente una sal de calcio soluble en agua.
3. Una composición según la reivindicación 2, en la que la cantidad de sal de calcio es de 0,1 a 10% en peso.
- 15 4. Una composición según la reivindicación 2 o 3, en la que la sal de calcio tiene una solubilidad en agua a 25°C de por lo menos 100 g/litro.
5. Una composición según la reivindicación 2 a 4, en la que la sal de calcio es nitrito de calcio.
6. Una composición según la reivindicación 2 a 4, en la que la sal de calcio es nitrato de calcio.
7. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la alcanolamina tiene la fórmula general:
- 20
$$NX_pR_{(3-p)} \quad (I)$$
en la que p representa un número entero de 1 a 3, R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de fórmula general:
- $$-C_qH_{2q+1} \quad (II)$$
en la que q representa un número entero de 1 a 5;
- 25 X representa un grupo de la fórmula general:
- $$-(C_nH_{2n})-OA \quad (III)$$
en la que n es un número entero de 2 a 5 y $-(C_nH_{2n})-$ puede ser lineal o ramificado;
o X representa un grupo de la fórmula general:
- $$-(C_mH_{2m})-NY_tR_{(2-t)} \quad (IV)$$
30 en la que m es un número entero de 2 a 5, Y representa un grupo de fórmula general (III) como se define aquí anteriormente, t es 1 o 2 y el $-(C_mH_{2m})-$ puede ser lineal o ramificado, y el grupo representado por $-OA$ en la fórmula (III) general es hidroxilo (-OH) o A representa un grupo protector compatible con cemento que es hidrolizable a hidroxilo en las condiciones alcalinas en una mezcla de cemento BCSAF después de la adición de agua.
- 35 8. Una composición según la reivindicación 7, en la que la alcanolamina es trietanolamina (TEA), dietanolamina (DEA), tetraquis-hidroxi-etil-etilendiamina (THEED), o metil-dietanolamina (MDEA), o una de sus mezclas.
9. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende de 0,03 a 0,3% en peso de alcanolamina.
10. Un procedimiento para la preparación de una composición de cemento BCSAF según la reivindicación 1, que comprende moler el clinker de BCSAF como se describe en la reivindicación 1 y mezclarlo con 0,01 a 1% en peso de una alcanolamina.
- 40 11. Una suspensión, mortero u hormigón que comprende una composición de cemento BCSAF según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

12. El uso de una alcanolamina para incrementar la resistencia a la compresión de mortero y hormigón que contiene cemento BC SAF en etapas posteriores.
13. El uso según la reivindicación 12, en el que la alcanolamina es dietanolamina (DEA) o metildietanolamina (MDEA).
- 5 14. El uso según la reivindicación 12 o 13 para incrementar la resistencia a la compresión a los 90 días.