

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 271**

51 Int. Cl.:

C04B 7/32 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 7/345 (2006.01)

C04B 28/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2010** **E 10752051 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014** **EP 2467346**

54 Título: **Aditivos para aglutinante hidráulico a base de clínker de Belita-Calcio-Sulfoaluminoso-Ferrita**

30 Prioridad:

17.08.2009 FR 0903985

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

14.07.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WALENTA, GUNTHER;
GARTNER, ELLIS y
MORIN, VINCENT**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 476 271 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 aglutinante hidráulico a base de clínker de Belita-Calcio-Sulfoaluminoso-Ferrita

5 La presente invención se refiere a una composición que comprende un clínker de Belita-Calcio-Sulfoaluminoso-Ferrita (clínker BCSAF) con al menos un ácido policarboxílico o una de sus sales, a su utilización para la preparación de aglutinantes hidráulicos, a un cemento que comprende dicho clínker, así como a la utilización de ácido policarboxílico o una de sus sales para aumentar las resistencias mecánicas de los aglutinantes hidráulicos.

Los clínteres BCSAF son clínteres de bajo contenido de alita o carentes de alita, que es una de las fases mineralógicas de los clínteres tradicionales del tipo Portland. La alita es una forma impura de trisilicato de calcio, Ca_3SiO_5 , que se escribe de la forma convencional C_3S .

10 Para el resto de la presentación de la invención, se utilizarán las siguientes notaciones abreviadas, a menos que se indique expresamente lo contrario, para designar los componentes mineralógicos del cemento:

- C representa CaO (cal),
- A representa Al_2O_3 (alúmina),
- F representa Fe_2O_3 ,

15 - S representa SiO_2 (sílice),

- \$ representa SO_3 ,
- H representa H_2O (agua).

20 Estos clínteres BCSAF presentan además como ventaja reducir significativamente las emisiones de CO_2 de forma comparativa a la fabricación de los clínteres del tipo Portland. Los cementos que han sido desarrollados por los industriales, a partir de los clínteres BCSAF, son los cementos BCSAF.

Sin embargo, se ha hecho necesario producir los cementos BCSAF a base de clínteres BCSAF cuyas resistencias mecánicas son mayores que las de una cantidad de clínker idéntica.

25 Además, es habitual durante el transcurso de la producción de cementos BCSAF añadir caliza al clínker BCSAF, comúnmente denominada carga de caliza (CaCO_3). Esta caliza permite reducir la cantidad de clínker en el cemento, y, por lo tanto, disminuir las emisiones de CO_2 .

O la caliza tiene como inconveniente presentar bajas propiedades hidráulicas y también retrasar la adquisición de resistencia mecánica del cemento BCSAF después de su fraguado.

Asimismo, el problema que se propone resolver la invención es encontrar un medio para mejorar la adquisición de las resistencias mecánicas después del fraguado de los cementos BCSAF que contienen o no la caliza.

30 De forma inesperada, los inventores han destacado que es posible mezclar al menos un ácido policarboxílico o una de sus sales con un clínker BCSAF, mientras se mantienen y/o se aumentan las resistencias mecánicas, especialmente a largo plazo (28 días).

Para este fin, la presente invención propone una composición que comprende al menos, en % expresado en masa respecto a la masa total de la composición,

35 - de 0,01 a 3% de ácido policarboxílico o una de sus sales, comprendiendo dicho ácido policarboxílico de 2 a 4 grupos carboxilo por molécula; y de 97 a 99,99% de un clínker de Belita-Calcio-Sulfoaluminoso-Ferrita (clínker BCSAF) que comprende al menos en % expresado en masa respecto a la masa total de clínker BCSAF

- de 5 a 30%, de fase aluminoferrita cálcica de una composición correspondiente a la fórmula general $\text{C}_2\text{A}_x\text{F}_{(1-x)}$, con X comprendido entre 0,2 y 0,8;
- 40 ▪ de 10 a 35%, de fase sulfoaluminato de calcio «yelimita» $\text{C}_4\text{A}_3\text{\$}$,
- de 40 a 75% de belita (C_2S),
- de 0,01 a 10% de una o varias fases minerales seleccionadas entre sulfatos de calcio, sulfatos alcalinos, perovskita, gehlenita, cal libre y periclase, y/o una fase vítrea,

y en la que el total de los porcentajes de estas fases es superior o igual a 97%.

45 La invención tiene igualmente como objeto un cemento que comprende al menos

- de 30 a 99,9% de una composición tal como la descrita anteriormente; y
- de 0,1 a 40% de sulfato de calcio, % en masa respecto a la masa total de cemento;
- de 0,1 a 70% de adiciones minerales, % en masa respecto a la masa total de cemento.

5 La invención se refiere igualmente a un hormigón o un mortero que comprende al menos un cemento BCSAF y al menos un ácido policarboxílico o una de las sales, comprendiendo dicho ácido policarboxílico de 2 a 4 grupos carboxilo por molécula.

La invención se refiere también a la utilización de al menos un ácido policarboxílico o una de sus sales, comprendiendo dicho ácido policarboxílico de 2 a 4 grupos carboxilo por molécula para aumentar la resistencia mecánica de los cementos BCSAF después de su fraguado.

10 Finalmente, la invención tiene igualmente como objeto un proceso de preparación de un hormigón o de un mortero que comprende una etapa de mezcla de un cemento BCSAF con áridos, agua, al menos un ácido policarboxílico o una de sus sales, comprendiendo dicho ácido policarboxílico de 2 a 4 grupos carboxilo por molécula y, opcionalmente, aditivos.

La invención ofrece al menos una de las ventajas determinantes descritas a continuación.

15 Ventajosamente, los cementos de acuerdo con la invención presentan resistencias mecánicas elevadas a largo plazo, en particular después de 28 días.

La invención ofrece como ventaja que el clínker BCSAF puede mezclarse con la caliza para reducir la cantidad de clínker en el cemento, sin retrasar la adquisición de las resistencias mecánicas, o sin perder las resistencias mecánicas del cemento después de su fraguado.

20 La invención ofrece como otra ventaja que el ácido policarboxílico utilizado de acuerdo con la invención permite además fluidificar la pasta de cemento BCSAF.

La invención ofrece como otra ventaja que las composiciones de acuerdo con la invención satisfagan o superen las prestaciones requeridas en las aplicaciones de los hormigones modernos actuales.

25 Finalmente, la invención tiene como ventaja poder ponerla en marcha en todas las industrias, especialmente la industria de la construcción, la industria cementera, y en el conjunto de los mercados de la construcción (construcción, ingeniería civil o fábrica de prefabricación).

Otras ventajas y características de la invención se deducen claramente de la lectura de la descripción y los ejemplos dados a título puramente ilustrativo y no limitativos de lo que sigue.

30 Por la expresión «aglutinante hidráulico», se entiende según la presente invención todo compuesto que tenga la propiedad de hidratarse en presencia de agua y cuya hidratación permite obtener un sólido que tiene características mecánicas. El aglutinante hidráulico de acuerdo con la invención puede ser, en particular, un cemento.

35 Por el término «hormigón», se entiende una mezcla de aglutinantes hidráulicos, áridos, agua, opcionalmente aditivos, y opcionalmente adiciones minerales como por ejemplo hormigón de altas prestaciones, hormigón de muy altas prestaciones, hormigón de auto-colocación, hormigón autonivelante, hormigón autocompactante, hormigón con fibra, hormigón listo para el uso u hormigón coloreado. Por el término «hormigón», se entienden igualmente hormigones que han sufrido una operación de terminación tal como el hormigón abujardado, el hormigón desactivado o lavado, o el hormigón pulido. Se entiende igualmente según esta definición el hormigón pretensado. El término «hormigón» comprende los morteros, en este caso preciso el hormigón comprende una mezcla de aglutinante hidráulico, arena, agua y opcionalmente aditivos y opcionalmente adiciones minerales. El término 40 «hormigón» de acuerdo con la invención designa indistintamente el hormigón fresco o el hormigón endurecido.

Por el término «áridos», se entiende de acuerdo con la invención un material granular utilizado en la construcción que puede ser natural, artificial o reciclado, tal como se define en la norma francesa XP P18-545. A modo de ejemplo de áridos, se pueden citar gravas, gravillas, arena, áridos ligeros y/o áridos artificiales.

45 Por la expresión «adiciones minerales» se entiende, de acuerdo con la invención, las escorias (tal como las definidas en la norma «Cemento» NF EN 197-1 párrafo 5.2.2), las escorias de acero, los materiales puzolánicos (tal como los definidos en la norma «Cemento» NF EN 197-1 párrafo 5.2.3), las cenizas volantes (tales como las definidas en la norma «Cemento» NF EN 197-1 párrafo 5.2.4), los esquistos calcinados (tal como los definidos en la norma «Cemento» NF EN 197-1 párrafo 5.2.5), las calizas (tal como las definidas en la norma «Cemento» NF EN 197-1 párrafo 5.2.6) o aún las sílices pirógenas (tales como las definidas en la norma «Cemento» NF EN 197-1 párrafo 5.2.7) o sus mezclas. 50

Por el término «clínker», se entiende de acuerdo con la invención el producto obtenido después de la cocción (la clinkerización) de una mezcla (el crudo) compuesta, entre otros, por ejemplo de caliza y por ejemplo de arcilla.

Por la expresión «cemento Portland», se entiende de acuerdo con la invención un cemento de tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V, según la norma «Cemento» NF EN 197-1.

Por la expresión «clínker Portland», se entiende de acuerdo con la invención un clínker tal como se define en la norma «Cemento» NF EN 197-1.

5 Par la abreviatura «BCSAF», se entiende de acuerdo con la invención, Belita-Calcio-Sulfoaluminoso-Ferrita.

Por la expresión «cemento BCSAF», se entiende de acuerdo con la invención un cemento que comprende al menos un clínker BCSAF y al menos una fuente de sulfato de calcio.

10 Por el término «clínker BCASF», se entiende de acuerdo con la invención un clínker que puede obtenerse según el proceso descrito en la solicitud WO 2006/018569 o incluso un clínker que comprende al menos en % expresado en masa respecto a la masa total de clínker BCSAF

- de 5 a 30%, de fase aluminoferrita cálcica de una composición correspondiente a la fórmula general $C_2A_xF_{(1-x)}$, con X comprendido entre 0,2 y 0,8;
- de 10 a 35%, de fase sulfoaluminato de calcio «yelimita» C_4A_3S ,
- de 40 a 75% de belita (C_2S),

15 ▪ de 0,01 a 10% de una o varias fases minerales seleccionadas entre sulfatos de calcio, sulfatos alcalinos, perovskita, gehlenita, cal libre y periclase, y/o una fase vítrea,

y en la que el total de los porcentajes de estas fases es superior o igual a 97%.

Por el término «fase», se entiende de acuerdo con la invención una fase mineralógica.

20 Por el término «elemento», se entiende de acuerdo con la invención un elemento químico según la tabla periódica de los elementos.

Por los siguientes términos, se entiende según la presente invención:

- C_3S : Silicato tricálcico impuro (Ca_3SiO_5): (Alita) $3(CaO) \bullet (SiO_2)$
- C_2S : Silicato bicálcico impuro (Ca_2SiO_4): (Belita) $2(CaO) \bullet (SiO_2)$
- C_3A : Aluminato tricálcico ($Ca_3Al_2O_6$): (Aluminato) $3(CaO) \bullet (Al_2O_3)$
- 25 - C_4AF : Ferro-aluminato tetracálcico ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$): (Ferrita o aluminoferrita o brownmillerita) $4(CaO) \bullet (Al_2O_3) \bullet (Fe_2O_3)$ o, más en general, un compuesto de fórmula general $2(CaO) \bullet x(Al_2O_3) \bullet (1-x)(Fe_2O_3)$ con X de 0,2 a 0,8
- C_4A_3S : sulfoaluminato de calcio «yelimita» $4(CaO) \bullet 3(Al_2O_3) \bullet (SO_3)$
- Caliza (piedra caliza): $CaCO_3$
- 30 - Yeso: $CaSO_4 \bullet 2(H_2O)$;
- Sulfato de calcio semihidrato (escayola): $CaSO_4 \bullet 0,5H_2O$;
- Sulfato de calcio anhidro (anhidrita): $CaSO_4$;
- Periclase: MgO ;
- Sílice o cuarzo: SiO_2 .

35 Por el término «arcilla», se entiende según la presente invención una roca sedimentaria, compuesta por una gran parte de minerales específicos, silicatos en general de aluminio más o menos hidratados, que presentan una estructura estratificada (filosilicatos), o bien una estructura fibrosa (sepiolita y paligorskita).

Por el término «fraguado», se entiende según la presente invención el paso al estado sólido por reacción química de hidratación del aglutinante hidráulico. El fraguado generalmente va seguido de un periodo de endurecimiento.

40 Por el término «endurecimiento», se entiende según la presente invención la adquisición de las propiedades mecánicas de un aglutinante hidráulico, tras el final del fraguado.

Por la expresión «elementos para el sector de la construcción», se entiende según la presente invención todo aquel elemento constitutivo de una construcción como por ejemplo un suelo, una losa, una cimentación, una pared, un

tabique, un techo, una viga, una zona de trabajo, un pilar, una pila de puente, un bloque, un tubo, un poste, una cornisa, un elemento de la red viaria (por ejemplo, un bordillo de acera), una teja, un elemento de saneamiento.

Ante todo, la presente invención tiene como objeto una composición que comprende al menos, en % expresado en masa respecto a la masa total de la composición,

- 5 - de 0,01 a 3% de ácido policarboxílico o una de sus sales, comprendiendo dicho ácido policarboxílico de 2 a 4 grupos carboxilo por molécula; y
- de 97 a 99,99% de un clínker de Belita-Calcio-Sulfoaluminoso-Ferrita (clínker BCSAF) que comprende al menos en % expresado en masa respecto a la masa total de clínker BCSAF
 - 10 ▪ de 5 a 30%, de fase aluminoferrita cálcica de una composición correspondiente a la fórmula general $C_2A_xF_{(1-x)}$, con X comprendido entre 0,2 y 0,8;
 - de 10 a 35%, de fase sulfoaluminato de calcio «yelimita» C_4A_3S ,
 - de 40 a 75% de belita (C_2S),
 - 15 ▪ de 0,01 a 10% de una o varias fases minerales seleccionadas entre sulfatos de calcio, sulfatos alcalinos, perovskita, gehlenita, cal libre y periclase, y/o una fase vítrea, y en la que el total de los porcentajes de estas fases es superior o igual a 97%, preferiblemente superior o igual a 98%, más preferiblemente superior o igual a 99%, aunque más preferiblemente igual a 100%.

La belita es una fase mineralógica bien conocida por el experto en la materia, que puede poseer la composición Ca_2SiO_4 , pero que también puede contener impurezas.

- 20 La «yelimita» es una fase mineralógica que puede poseer la composición $Ca_4Al_6SO_{16}$ pero que también puede contener impurezas.

La fase aluminoferrita es una fase mineralógica que puede poseer la fórmula $C_2A_xF_{(1-x)}$, con X comprendido entre 0,2 y 0,8 pero que también puede contener impurezas.

Por impureza, se entiende cualquier elemento de la clasificación periódica de los elementos.

- 25 Preferiblemente, las fases mineralógicas del clínker BCSAF de la composición de acuerdo con la invención comprenden además uno o varios elementos secundarios seleccionados entre el magnesio, el sodio, el potasio, el boro, el fósforo, el cinc, el manganeso, el titanio, el flúor, el cloro.

Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención comprende de 0,01 a 3% de ácido policarboxílico, más preferiblemente de 0,03 a 1%, aunque más preferiblemente de 0,1 a 0,5%, % en masa respecto a la masa total de la composición.

- 30 Ventajosamente, la composición de acuerdo con la invención comprende al menos un ácido policarboxílico o una de sus sales seleccionada entre el ácido cítrico, el ácido malónico, el ácido málico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido oxálico, el ácido maleico, el ácido tártrico, el ácido succínico, el ácido ascórbico, el ácido glutámico o sus mezclas.

- 35 Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención comprende al menos un ácido policarboxílico o una de sus sales seleccionada entre el ácido cítrico, el ácido málico, el ácido ascórbico, el ácido oxálico, el ácido succínico o sus mezclas.

Aún más preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención comprende al menos un ácido cítrico o una de sus sales.

Ventajosamente, la composición de acuerdo con la invención comprende además una alcanolamina.

- 40 Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención comprende además una alcanolamina seleccionada entre la trietanolamina (TEA), la dietanolamina (DEA), la tetraquis-hidroxi-etil-etilen-diamina (THEED), o la metil-dietanolamina (MDEA).

Aún más preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención comprende además la dietanolamina o la metil-dietanolamina.

- 45 Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención comprende de 97 a 99,99% de un clínker BCSAF, más preferiblemente de 99 a 99,97%, aunque más preferiblemente 99,5 a 99,9%, % en masa respecto a la masa total de la composición.

Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención comprende un clínker de Belita-Calcio-Sulfoaluminoso-Ferrita (clínker BCSAF) que comprende al menos, en % expresado en masa respecto a la masa total de clínker

BCSAF en la composición

- de 10 a 25%, de fase aluminoferrita cálcica de una composición correspondiente a la fórmula general $C_2A_xF_{(1-x)}$, con X comprendido entre 0,2 y 0,8;
- de 15 a 30%, de fase sulfoaluminato de calcio «yelimita» C_4A_3S ,
- 5 • de 45 a 70% de belita (C_2S),
- de 0,01 a 10% de una o varias fases minerales seleccionadas entre sulfatos de calcio, sulfatos alcalinos, perovskita, gehlenita, cal libre y periclase, y/o una fase vítrea,

y en la que el total de los porcentajes de estas fases es superior o igual a 97%, preferiblemente superior o igual a 98%, más preferiblemente superior o igual a 99%, aunque más preferiblemente igual al 100%.

10 Más preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención comprende un clínker de Belita-Calcio-Sulfoaluminoso-Ferrita (clínker BCSAF) que comprende, en % expresado en masa respecto a la masa total de clínker BCSAF en la composición, al menos

- de 15 a 25%, de fase aluminoferrita cálcica de una composición correspondiente a la fórmula general $C_2A_xF_{(1-x)}$, con X comprendido entre 0,2 y 0,8;
- 15 • de 20 a 30%, de fase sulfoaluminato de calcio «yelimita» C_4A_3S ,
- de 45 a 60% de belita (C_2S),
- de 0,01 a 10% de una o varias fases minerales seleccionadas entre sulfatos de calcio, sulfatos alcalinos, perovskita, gehlenita, cal libre y periclase, y/o una fase vítrea,

20 y en la que el total de los porcentajes de estas fases es superior o igual a 97%, preferiblemente superior o igual a 98%, más preferiblemente superior o igual a 99%, aunque más preferiblemente igual al 100%,

- y en el que contiene uno o varios elementos secundarios seleccionados entre el azufre, el magnesio, el sodio, el potasio, el boro, el fósforo, el cinc, el manganeso, el titanio, el flúor, el cloro, el aluminio.

Las fases mineralógicas del clínker BCSAF de la composición de acuerdo con la invención pueden comprender como elementos principales el calcio, el aluminio, la sílice, el hierro, el oxígeno y el azufre.

25 El clínker BCSAF de la composición de acuerdo con la invención puede comprender al menos los siguientes óxidos principales presentes en las proporciones relativas, % expresados en masa respecto a la masa total de clínker BCSAF:

CaO: de 45 a 61%

Al_2O_3 : de 8 a 22%

30 SiO_2 : de 15 a 25%

Fe_2O_3 : de 3 a 15%

SO_3 : del 2 al 10%.

35 Las fases mineralógicas del clínker BCSAF de la composición de acuerdo con la invención pueden comprender de uno a varios elementos secundarios, en % expresado en masa respecto a la masa total de clínker BCSAF en la composición, seleccionados entre el magnesio, el sodio, el potasio, el boro, el fósforo, el cinc, el manganeso, el titanio, el flúor, el cloro, presentes preferiblemente en las siguientes cantidades:

- de 0 a 5% de magnesio expresado como óxido de magnesio,
- de 0 a 5% de sodio expresado como óxido de sodio,
- de 0 a 5% de potasio expresado como óxido de potasio,
- 40 - de 0 a 3% de boro expresado como óxido de boro,
- de 0 a 7% de fósforo expresado como anhídrido fosfórico,
- de 0 a 5% de cinc, manganeso, titanio o su mezcla, expresado como óxidos de estos elementos,
- de 0 a 3% de fluoruro, de cloruro, o su mezcla, expresado como fluoruro de calcio y cloruro de calcio,

siendo el contenido total de dichos elementos secundarios inferior o igual a 15%.

Las fases mineralógicas del clínker BCSAF de la composición de acuerdo con la invención pueden comprender, en % expresado en masa respecto a la masa total de clínker BCSAF en la composición, de forma preferible los siguientes elementos secundarios:

- 5
 - 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,
 - de 0 a 2% de boro expresado como óxido de boro,
 - de 0 a 4% de fósforo expresado como anhídrido fosfórico,
- 10
 - de 0 a 3% de cinc, manganeso, titanio o su mezcla, expresado como óxidos de estos elementos,
 - de 0 a 1% de fluoruro, de cloruro, o su mezcla, expresado como fluoruro de calcio y cloruro de calcio.

Las fases mineralógicas del clínker BCSAF de la composición de acuerdo con la invención pueden comprender, en % expresado en masa respecto a la masa total de clínker BCSAF en la composición, de forma preferible los siguientes elementos secundarios:

- 15
 - de 0,2 a 1,5% de sodio expresado como óxido de sodio,
 - de 0,2 a 1,5% de potasio expresado como óxido de potasio,
 - de 0,2 a 2% de boro expresado como óxido de boro,
 - de 0 a 1% de fluoruro más cloruro, o su mezcla, expresado como fluoruro de calcio y cloruro de calcio.

20 De forma preferible, las fases mineralógicas del clínker BCSAF de la composición de acuerdo con la invención pueden comprender, en % expresado en masa respecto a la masa total de clínker BCSAF en la composición, los siguientes elementos secundarios:

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

25 De otra forma preferible, las fases mineralógicas del clínker BCSAF de la composición de acuerdo con la invención pueden comprender, en % expresado en masa respecto a la masa total de clínker BCSAF en la composición, los siguientes elementos secundarios:

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

30 De otra forma preferible, las fases mineralógicas del clínker BCSAF de la composición de acuerdo con la invención pueden comprender, en % expresado en masa respecto a la masa total de clínker BCSAF en la composición, el siguiente elemento secundario:

- de 0,2 a 2% de boro expresado como óxido de boro.

35 De otra forma preferible, las fases mineralógicas del clínker BCSAF de la composición de acuerdo con la invención pueden comprender, en % expresado en masa respecto a la masa total de clínker BCSAF en la composición, los siguientes elementos secundarios:

- de 0,2 a 2% de potasio expresado como óxido de potasio;
- de 0,5 a 4% de fósforo expresado como óxido de fósforo (P_2O_5).

40 De otra forma preferible, las fases mineralógicas del clínker BCSAF de la composición de acuerdo con la invención pueden comprender, en % expresado en masa respecto a la masa total de clínker BCSAF en la composición, los siguientes elementos secundarios:

- de 0,2 a 2% de potasio expresado como óxido de potasio;
- de 0,5 a 4% de fósforo expresado como óxido de fósforo (P_2O_5);
- menos de 0,1% de boro expresado como óxido de boro.

Una fuente de boro adecuada de acuerdo con la invención es por ejemplo el bórax, el ácido bórico o todos los demás compuestos que contienen boro; la fuente de boro puede provenir de canteras o ser el resultado de un proceso industrial.

5 Según una variante de la invención, el clínker BCSAF no comprende bórax, o boro o compuestos que comprenden boro.

Preferiblemente la composición de acuerdo con la invención comprende sodio y potasio como elementos secundarios.

Preferiblemente, el clínker BCSAF de la composición de acuerdo con la invención no comprende la fase mineralógica C_3S .

10 Otro objeto de la invención es proponer un proceso de fabricación de una composición de acuerdo con la invención que comprende una etapa de puesta en contacto de al menos un ácido policarboxílico o una de sus sales con el clínker BCSAF. Este proceso de fabricación de una composición de acuerdo con la invención puede comprender opcionalmente una etapa de molienda y/o de homogeneización.

15 El clínker de Belita-Calcio-Sulfoaluminoso-Ferrita (clínker BCSAF) de la composición de acuerdo con la invención puede obtenerse según el proceso descrito en la solicitud WO 2006/018569 o incluso el clínker BCSAF puede ser el mismo que el descrito en la solicitud WO 2006/018569.

El clínker BCSAF de la composición de acuerdo con la invención puede realizarse según otros procesos y especialmente de la siguiente manera:

20 a) preparar un crudo que comprende una materia prima o una mezcla de materias primas capaces de proporcionar por clinkerización las fases $C_2A_xF_{(1-x)}$, comprendiendo X entre 0,2 y 0,8, fase $C_4A_3\$$, y fase C_2S en las proporciones requeridas;

25 b) añadir y mezclar al crudo obtenido en la etapa a) al menos un agregado de aporte de elemento secundario seleccionado entre el magnesio, el sodio, el potasio, el boro, el fósforo, el cinc, el manganeso, el titanio, el flúor, el cloro o sus mezclas, en una cantidad calculada para que, después de la clinkerización, la cantidad correspondiente de elementos secundarios, expresada como se ha indicado anteriormente, sea al20% en peso respecto al peso total del clínker; y

c) calcinar la mezcla obtenida en la etapa b) a una temperatura comprendida de 1150°C a 1400°C, preferiblemente de 1200°C a 1325°C, durante al menos 15 minutos en atmósfera suficientemente oxidante para evitar la reducción del sulfato de calcio en dióxido de azufre.

30 Preferiblemente, las materias primas que pueden ser adecuadas para realizar la etapa a) son:

- una fuente de sílice como por ejemplo una arena, una arcilla, una marga, las cenizas volantes, las cenizas de combustión del carbón, una puzolana, una sílice pirógena; la fuente de sílice puede provenir de canteras o ser el resultado de un proceso industrial;

35 - una fuente de calcio como por ejemplo la caliza, la marga, las cenizas volantes, las cenizas de combustión del carbón, las escorias, las puzolanas, los residuos de calcinación de los residuos domésticos; la fuente de calcio puede provenir de canteras o ser el resultado de un proceso industrial;

40 - una fuente de alúmina como por ejemplo una arcilla, una marga, las cenizas volantes, las cenizas de combustión del carbón, una puzolana, una bauxita, un lodo rojo de alúmina, especialmente un lodo de alúmina proveniente de los desechos industriales durante la extracción de la alúmina, las lateritas, las anortositas, las albitas, los feldespatos; la fuente de alúmina puede provenir de canteras o ser el resultado de un proceso industrial;

- una fuente de hierro como por ejemplo el óxido de hierro, las lateritas, las escorias de aceros, el mineral de hierro; la fuente de hierro puede provenir de canteras o ser el resultado de un proceso industrial;

45 - una fuente de sulfato de calcio como por ejemplo el yeso, el sulfato de calcio hemihidratado (α o β), o incluso el sulfato de calcio anhidro; las fuentes de sulfato de calcio adecuadas de acuerdo con la invención pueden provenir de la cantera, o ser el resultado de un proceso industrial.

La preparación del crudo en la etapa a) puede realizarse por mezcla de las materias primas. Las materias primas pueden mezclarse en la etapa a) por puesta en contacto, que comprende opcionalmente una etapa de molienda y/o de homogeneización. Preferiblemente, las materias primas de la etapa a) opcionalmente se secan antes de la etapa a) o incluso opcionalmente se calcinan antes de la etapa a).

50 Las materias primas pueden añadirse secuencialmente, ya sea en la entrada principal del horno y/o en otras entradas del horno.

Además, los residuos de combustión pueden integrarse también en el horno.

Las materias primas que pueden ser adecuadas para realizar la etapa b) son:

- una fuente de boro como por ejemplo el bórax, el ácido bórico, la colemanita o todos los demás compuestos que contienen boro; la fuente de boro puede provenir de canteras o ser el resultado de un proceso industrial;
- 5 - una fuente de magnesio como por ejemplo una sal de magnesio;
- una fuente de sodio como por ejemplo una sal de sodio;
- una fuente de potasio como por ejemplo una sal de potasio;
- una fuente de fósforo como por ejemplo una sal de fósforo;
- una fuente de cinc como por ejemplo el óxido de cinc;
- 10 - una fuente de manganeso como por ejemplo el óxido de manganeso;
- una fuente de titanio como por ejemplo el óxido de titanio;
- una fuente de flúor como por ejemplo las sales de flúor;
- una fuente de cloro como por ejemplo las sales de cloro;
- o sus mezclas.

- 15 Las materias primas que pueden ser adecuadas para realizar la etapa b) están, ya sea en forma de polvo, ya sea de semi-sólido, ya sea de líquido, o ya sea de sólido.

- 20 La etapa c) es una etapa de calcinación (clinkerización), lo que significa, en el sentido de la invención, una etapa de cocción. Por calcinación, se entiende en el sentido de la invención la reacción entre los elementos químicos de la etapa b) que conduce a la formación de las fases mineralógicas del clínker BCSAF. Esta etapa se puede realizar en un horno de cementera convencional (por ejemplo, un horno rotativo) o en otro tipo de horno (por ejemplo, un horno tipo túnel).

Preferiblemente, la calcinación tiene lugar durante al menos 20 minutos, más preferiblemente durante al menos 30 minutos, aunque más preferiblemente durante al menos 45 minutos.

- 25 Por atmósfera suficientemente oxidante, se entiende por ejemplo el aire atmosférico, pero pueden convenir otras atmósferas suficientemente oxidantes.

La invención tiene igualmente como objeto un cemento que comprende al menos

- de 30 a 99,9% de una composición de acuerdo con la invención; y
- de 0,1 a 40% de sulfato de calcio, % en masa respecto a la masa total de cemento;
- de 0,1 a 70% de adiciones minerales, % en masa respecto a la masa total de cemento.

- 30 Preferiblemente, el cemento de acuerdo con la invención comprende de 0,1 a 40%, más preferiblemente de 0,1 a 20%, aunque más preferiblemente de 0,1 a 10% de sulfato de calcio, % en masa respecto a la masa total de cemento.

- 35 El sulfato de calcio adecuado de acuerdo con la invención es preferiblemente el yeso natural o sintético, el sulfato de calcio semihidratado (α o β), o incluso el sulfato de calcio anhidro. Los sulfatos de calcio adecuados de acuerdo con la invención pueden provenir de la cantera, o como resultado de un proceso industrial.

Preferiblemente, el cemento de acuerdo con la invención comprende de 0,1 a 70% de adiciones minerales, más preferiblemente del 0,1 al 50% de adiciones minerales, aunque más preferiblemente de 0,1 a 30% de adiciones minerales, % en masa respecto a la masa total de cemento.

- 40 Según un modo preferente, el cemento de acuerdo con la invención comprende al menos las adiciones minerales seleccionadas entre las escorias (tal como las definidas en la norma «Cemento» NF EN 197-1 párrafo 5.2.2), las escorias de acero, los materiales puzolánicos (tal como los definidos en la norma «Cemento» NF EN 197-1 párrafo 5.2.3), las cenizas volantes (tales como las definidas en la norma «Cemento» NF EN 197-1 párrafo 5.2.4) o las calizas (tal como las definidas en la norma «Cemento» NF EN 197-1 párrafo 5.2.6), o sus mezclas.

Según una variante de la invención, las adiciones minerales preferidas son las calizas.

- 45 La aportación de adiciones minerales se puede realizar por homogeneización o por molienda conjunta.

Según una variante, el cemento de acuerdo con la invención puede comprender al menos un clínker Portland o un cemento Portland del tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V.

Según una variante, el cemento de acuerdo con la invención puede comprender agentes retardantes o acelerantes del fraguado.

- 5 Según una variante, el cemento según de la invención puede obtenerse por molienda conjunta de la composición de acuerdo con la invención con la cantidad adecuada de yeso o de otras formas de sulfato de calcio determinadas por ensayos o cálculo y con opcionalmente la cantidad adecuada de adiciones minerales, especialmente de caliza.

10 La invención tiene igualmente como objeto un hormigón o un mortero que comprende al menos un cemento BCSAF y al menos un ácido policarboxílico o una de sus sales, comprendiendo dicho ácido policarboxílico de 2 a 4 grupos carboxilo por molécula. El hormigón según una variante de la invención puede obtenerse por puesta en contacto del cemento BCSAF con áridos, agua y, opcionalmente, aditivos y/o adiciones minerales, pudiendo contener el agua ácido carboxílico o sus sales. Según el hormigón, el ácido carboxílico está presente en el agua de mezcla o puede estar presente con los áridos o incluso puede estar presente con las adiciones minerales, especialmente con la caliza.

15 La invención tiene igualmente como objeto un hormigón o un mortero que comprende al menos un cemento de acuerdo con la invención. Según el hormigón, el ácido policarboxílico está presente con el cemento de acuerdo con la invención.

20 La invención tiene también como objeto la utilización de al menos un ácido policarboxílico o una de las sales, comprendiendo dicho ácido policarboxílico de 2 a 4 grupos carboxilo por molécula para aumentar la resistencia mecánica de los cementos BCSAF después de su fraguado.

El ácido policarboxílico o una de sus sales utilizado de acuerdo con la invención puede ponerse en contacto directamente con el agua de mezcla, con los áridos, o las adiciones minerales o el cemento.

Según una variante de la utilización de acuerdo con la invención, dicho ácido está presente en el agua de mezcla del cemento BCSAF.

25 Según una variante de la utilización de acuerdo con la invención, dicho ácido está presente con los áridos o las arenas.

La invención tiene igualmente como objeto un proceso de preparación de un hormigón o de un mortero de acuerdo con la invención que comprende una etapa de mezcla de un cemento de acuerdo con la invención con áridos, agua y opcionalmente aditivos.

30 La invención tiene igualmente como objeto un proceso de preparación de un hormigón o de un mortero que comprende una etapa de mezcla de un cemento BCSAF con áridos, agua, al menos un ácido policarboxílico o una de las sales, comprendiendo dicho ácido policarboxílico de 2 a 4 grupos carboxilo por molécula y, opcionalmente, aditivos y/o adiciones minerales.

35 La invención tiene igualmente como objeto elementos para el sector de la construcción fabricados utilizando el hormigón o el mortero de acuerdo con la invención o el cemento de acuerdo con la invención.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar el alcance.

Ejemplos

Materiales:

40 El clínker BCSAF se obtiene a partir de caliza, de arcilla caolinita, de sulfato de calcio, de óxido de hierro, cuyas composiciones químicas se indican en la tabla I a continuación y se expresan en % en masa respecto a la masa total:

Tabla I

Composición en (%)	Caliza	Arcilla caolinita	Bauxita	Anhidrita (sulfato de calcio anhidro)	Óxido de hierro
SiO ₂ total	0,12	47,76	6,88	0,36	1,89
Al ₂ O ₃	0,14	35,36	85,11	0,18	0,00
Fe ₂ O ₃	0,09	1,34	1,85	0,12	95,30

Composición en (%)	Caliza	Arcilla caolinita	Bauxita	Anhidrita (sulfato de calcio anhidro)	Óxido de hierro
CaO	55,34	0,73	0,46	40,80	0,00
MgO	0,19	0,27	0,18	0,00	0,03
SO ₃	0,03	0,05	0,00	56,84	0,00
Pérdida al fuego	44,06	12,04	0,46	1,70	2,00
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,01	0,00	0,06
TiO ₂	0,00	0,05	4,13	0,00	0,05
Mn ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,67
K ₂ O total	0,02	2,21	0,79	0,00	0,00
Na ₂ O total	0,01	0,19	0,13	0,00	0,00

Realización de un clínker BCSAF:

Preparación de las materias primas: Las materias primas se muelen previamente de forma individual de manera que se verifiquen las siguientes características:

- 5 - 0% de rechazo a 200 μm
-10% de rechazo máximo a 100 μm .

Pesaje, mezcla y homogeneización de las materias primas: Preparación del crudo según la etapa a) del proceso de acuerdo con la invención. Los pesajes se realizaron según las proporciones definidas posteriormente en la tabla II y se expresan en % en masa respecto a la masa total del crudo:

Tabla II

%	Caliza	Arcilla caolinita	Bauxita	Anhidrita	Óxido de hierro
BCSAF crudo	61,36	24,80	3,35	5,47	5,02

La mezcla de estos constituyentes se efectúa después de pesar los diferentes productos según la siguiente secuencia:

- | | |
|----|--|
| 15 | <ul style="list-style-type: none"> - mezclar manualmente de forma grosera agitando la bolsa de plástico que contiene todos los constituyentes; - hacer pasar por un agitador rotatorio durante 4 h con una mezcla: 2 kg de materia + 2 kg de agua desmineralizada - secar en la estufa durante una noche a 110°C - introducir 26,59 g de bórax por cada 1000 g de crudo obtenido en la etapa a) y homogeneizar haciéndolo pasar por una mezcladora de tipo Eirich durante 3 minutos. |
| 20 | <p><u>Granulación:</u> después de la obtención del crudo conforme a la etapa a) del proceso de acuerdo con la invención, este experimenta una operación de granulación con el fin de obtener tamaños de gránulos de aproximadamente 1 cm de diámetro.</p> |

Cocción: detalle del procedimiento seguido por las cocciones de los clínkeres BCSAF:

- 25
- llenar 4 crisoles con 1 kg de crudo conforme a la etapa a) del proceso de acuerdo con la invención;
 - introducir los 4 crisoles llenos (aproximadamente 4 x 250 g de crudo) en el horno, sin tapa;

- subir la temperatura según una rampa de temperatura N° 1: 1000°C/h hasta 975°C
 - mantener a 975°C durante 1 h;
 - poner en su sitio las tapas sobre los crisoles;
 - realizar una rampa de temperatura N° 2: 300°C/h hasta 1350°C;
- 5 - mantener a 1350°C durante 30 minutos después del vaciado de los crisoles y templar al aire en bandejas de acero.

Se obtiene un clinker BCSAF cuya superficie específica Blaine es de 4000 cm²/g.

Realización de un aglutinante de acuerdo con la invención:

10 Las proporciones definidas posteriormente en las tablas III y IV a continuación indican las proporciones de los constituyentes de los aglutinantes realizados de acuerdo con la invención.

El sulfato de calcio es un sulfato de calcio tipo anhidrita (AH) molido, proveniente de la fábrica Le Pin (Francia) con granulometría inferior o igual a 100 µm. El porcentaje de sulfato de calcio se expresa en masa respecto a la masa total del clinker BCSAF.

Tabla III

	Sulfato de calcio	Carga de caliza	Aditivo
Control 1	3,5% AH le Pin	0%	0%
Aglutinante 1	3,5% AH le Pin	0%	0,3% ácido succínico / cemento
Aglutinante 2	3,5% AH le Pin	0%	0,3% ácido ascórbico / cemento
Aglutinante 3	3,5% AH le Pin	0%	0,3% ácido oxálico / cemento
Aglutinante 4	3,5% AH le Pin	0%	0,3% ácido cítrico / cemento
Aglutinante 5	3,5% AH le Pin	0%	0,3% ácido málico / cemento

15

El porcentaje de los aditivos (ácidos) se expresa en masa respecto a la masa total del cemento.

Tabla IV

	Sulfato de calcio	Carga de caliza	Aditivo N°1	Aditivo N°2
Control 2	3,5% AH le Pin	25% en sustitución del cemento	0%	0%
Aglutinante 6	3,5% AH le Pin	25% en sustitución del cemento	0,225% ácido oxálico	0%
Aglutinante 7	3,5% AH le Pin	25% en sustitución del cemento	0,225% ácido succínico	0%
Aglutinante 8	3,5% AH le Pin	25% en sustitución del cemento	0,225% ácido málico	0%
Aglutinante 9	3,5% AH le Pin	25% en sustitución del cemento	0,225% ácido ascórbico	0%
Aglutinante 10	3,5% AH le Pin	25% en sustitución del cemento	0,225% ácido cítrico	0%
Aglutinante 11	3,5% AH le Pin	25% en sustitución del cemento	0,225% ácido cítrico	0,1% DEA
Aglutinante 12	3,5% AH le Pin	25% en sustitución del cemento	0,225% ácido cítrico	0,1% MDEA

El porcentaje de carga de caliza, se expresa en masa respecto a la masa total de cemento BCSAF + carga de caliza. El porcentaje de los aditivos (ácidos y alcanolaminas) se expresa en masa respecto a la masa total del aglutinante.

Realización de un mortero de acuerdo con la invención

El mortero se realiza según la norma EN 196-1.

5 Cantidades de materias utilizadas para realizar un mortero:

- 450 g de aglutinante
- 1350 g de arena normalizada
- 225 g de agua.

10 Para la preparación del aglutinante, todas las materias se mezclan con ayuda de una mezcladora Turbula durante 30 minutos siguiendo el protocolo de mezcla respecto a la norma EN196-1.

El mortero después se cuela en moldes de acero y estos moldes se colocan en un armario con higrometría controlada (> 97%). Después de 1 día de hidratación del mortero, los prismas de mortero se desmoldan y sumergen en agua a 20 °C hasta el momento de la rotura.

15 Las resistencias mecánicas en compresión medidas a los 28 días según la norma EN 196-1 se indican en las tablas V y VI a continuación. Para cada mortero, se prepara un mortero de control que no comprende ácido policarboxílico.

Tabla V

	Rc a los 28 días
Control 1	50 MPa
Aglutinante 1	56,8 MPa
Aglutinante 2	59,3 MPa
Aglutinante 3	59,9 MPa
Aglutinante 4	62,3 MPa
Aglutinante 5	63,5 MPa

Tabla VI

	Rc a los 28 días
Control 2	21 MPa
Aglutinante 6	23,7 MPa
Aglutinante 7	26,1 MPa
Aglutinante 8	28,6 MPa
Aglutinante 9	28,8 MPa
Aglutinante 10	35,7 MPa
Aglutinante 11	43,2 MPa
Aglutinante 12	44,7 MPa

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende al menos, en % expresado en masa respecto a la masa total de la composición,
 - de 0,01 a 3% de ácido policarboxílico o una de sus sales, comprendiendo dicho ácido policarboxílico de 2 a 4 grupos carboxilo por molécula; y
- 5 - de 97 a 99,99% de un clínker de Belita-Calcio-Sulfoaluminoso-Ferrita (clínker BCSAF) que comprende al menos en % expresado en masa respecto a la masa total de clínker BCSAF
 - de 5 a 30%, de fase aluminoferrita cálcica de una composición correspondiente a la fórmula general $C_2A_xF_{(1-x)}$, con X comprendido entre 0,2 y 0,8;
 - de 10 a 35%, de fase sulfoaluminato de calcio «yelimita» C_4A_3S ,
 - 10 ▪ de 40 a 75% de belita (C_2S),
 - de 0,01 a 10% de una o varias fases minerales seleccionadas entre sulfatos de calcio, sulfatos alcalinos, perovskita, gehlenita, cal libre y periclase, y/o una fase vítrea,

y en la que el total de los porcentajes de estas fases es superior o igual a 97%.
- 15 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende de 0,03 a 1%, más preferiblemente de 0,1 a 0,5%, % en masa respecto a la masa total de la composición.
3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que comprende al menos un ácido policarboxílico, o una de sus sales, seleccionado entre ácido cítrico, ácido malónico, ácido málico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido oxálico, ácido maleico, ácido tártrico, ácido succínico, ácido ascórbico, ácido glutámico o sus mezclas.
- 20 4. Composición según la reivindicación 3, caracterizada por que comprende al menos ácido cítrico o una de sus sales.
5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que comprende además una alcanolamina.
6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el clínker de Belita-Calcio-Sulfoaluminoso-Ferrita (clínker BCSAF) no comprende la fase mineralógica C_3S .
- 25 7. Cemento que comprende al menos
 - de 30 a 99,9% de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 6; y
 - de 0,1 a 40% de sulfato de calcio, % en masa respecto a la masa total de cemento;
 - de 0,1 a 70% de adiciones minerales, % en masa respecto a la masa total de cemento.
- 30 8. Cemento según la reivindicación 7 caracterizado por que las adiciones minerales se seleccionan entre las escorias (tal como las definidas en la norma «Cemento» NF EN 197-1 párrafo 5.2.2), las escorias de acero, los materiales puzolánicos (tal como los definidos en la norma «Cemento» NF EN 197-1 párrafo 5.2.3), las cenizas volantes (tales como las definidas en la norma «Cemento» NF EN 197-1 párrafo 5.2.4) o las calizas (tal como las definidas en la norma «Cemento» NF EN 197-1 párrafo 5.2.6), o sus mezclas.
- 35 9. Hormigón o mortero que comprende al menos un cemento BCSAF y al menos un ácido policarboxílico o una de sus sales, comprendiendo dicho ácido policarboxílico de 2 a 4 grupos carboxilo por molécula.
10. Utilización de al menos un ácido policarboxílico o una de sus sales, comprendiendo dicho ácido policarboxílico de 2 a 4 grupos carboxilo por molécula, para aumentar la resistencia mecánica de los cementos BCSAF después de su fraguado.
- 40 11. Utilización según la reivindicación 10, caracterizada por que dicho ácido está presente en el agua de mezcla del cemento BCSAF.
12. Proceso de preparación de un hormigón o de un mortero según la reivindicación 9, que comprende una etapa de mezcla de un cemento BCSAF con áridos, agua, al menos un ácido policarboxílico o una de sus sales, comprendiendo dicho ácido policarboxílico de 2 a 4 grupos carboxilo por molécula y, opcionalmente, aditivos.
- 45 13. Elementos para el sector de la construcción fabricados utilizando el hormigón o el mortero según la reivindicación 9 o el cemento según una de las reivindicaciones 7 u 8.