

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 519 116**

51 Int. Cl.:

C04B 28/08 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 28/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2009 E 09786072 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.09.2014 EP 2310336**

54 Título: **Aglutinante hidráulico**

30 Prioridad:

07.08.2008 AT 12312008

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

06.11.2014

73 Titular/es:

**HOLCIM TECHNOLOGY LTD. (100.0%)
Zürcherstrasse 156
8645 Rapperswil-Jona, CH**

72 Inventor/es:

**ADLER, MICHAEL y
KO, SUZ-CHUNG**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 519 116 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

Aglutinante hidráulico.

- 5 La presente invención se refiere a un aglutinante hidráulico que contiene CaSO_4 , escoria de alto horno y arcillas y margas tratadas térmicamente.

10 La composición y fabricación de cemento metalúrgico supersulfatado se basa en la adición de sulfato de cal al cemento. Según la Organización Internacional de Normalización (ISO) se define el cemento sulfatado como mezcla de por lo menos un 75 % en peso de escoria de alto horno granulada triturada, grandes adiciones de sulfato de cal (> 5 % en peso de SO_3) y como máximo un 5 % en peso de cal apagada, clinker de cemento portland o cemento portland.

15 Para la fabricación de cemento supersulfatado la escoria granulada debe contener, según la norma alemana, por lo menos un 13 % en peso de Al_2O_3 y corresponder a la fórmula $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2 > 1,6$. Según Keil se prefiere la cantidad de 15 a 29 % de escoria de alúmina con un módulo mínimo de $(\text{CaO} + \text{CaS} + 0,5 \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2 + \text{MnO}) > 1,8$. Según Blondiau la relación entre CaO/SiO_2 debe estar entre 1,45 y 1,54 y la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ entre 1,8 y 1,9.

20 Aquí se añade cal, clinker o cemento con el fin de aumentar el valor del pH en la pasta de cemento y facilitar la solubilidad de alúmina en la fase líquida durante la hidratación del cemento. El endurecimiento de cemento metalúrgico supersulfatado puede tener lugar sin aditivos químicos o un tratamiento de conformación especial.

25 En cementos portland y cementos metalúrgicos usuales, en los cuales la hidratación en fase líquida tiene lugar libre de alúmina que se encuentra en la solución, el contenido en sulfato de cal está limitado a un tanto por ciento bajo, para evitar una eventual descomposición interna debida a la formación de sulfoaluminato de calcio (Candlot bacilli) como consecuencia de que no haya tenido lugar la disolución de la alúmina. En estos cementos la influencia principal del sulfato de calcio consiste en el efecto de retardo que ejerce sobre el tiempo de fraguado. La basicidad de los aluminatos de calcio hidratados así como la insolubilidad de la alúmina contenida en los aluminatos depende de la concentración de cal en la fase líquida del cemento durante la hidratación, y ello independientemente de si los aluminatos de calcio hidratados están presente, en el cemento endurecido, en forma cristalina o en forma amorfa. La concentración de cal en la fase líquida determina el tipo de la influencia del sulfato de calcio sobre el tiempo de fraguado del cemento y la cantidad máxima de sulfato de calcio que el cemento puede contener, sin que se produzca una descomposición interna a causa de formación con diferencia de hora de etringita.

35 En el cemento metalúrgico supersulfatado la concentración de cal en la fase líquida está por debajo del límite de insolubilidad de la alúmina. Adiciones grandes de sulfato de calcio con propósito de activación de las reacciones de la escoria de alto horno determinan la formación de sulfoaluminato de tricalcio con una elevada actividad hidráulica sobre la base de la cal que se encuentra en disolución y de la alúmina que se encuentra en la disolución, sin conducir a una eventual descomposición. La adición de sulfato de calcio a la escoria de alto horno granulada no genera cemento de expansión, sino que actúa como acelerante durante la formación de componentes hidratados. En el cemento supersulfatado no deben considerarse como perturbadoras porciones grandes de sulfato de calcio. Los aluminatos de sulfato de tricalcio a los que dan lugar contribuyen más bien a un aumento de la actividad hidráulica en lugar de dar lugar a una descomposición, como es el caso para el cemento portland y el cemento metalúrgico normal.

50 El fraguado inicial y endurecimiento del cemento supersulfatado va de la mano de la formación de la forma superior del sulfato del sulfoaluminato de calcio de los componentes de escoria y el sulfato de calcio añadidos. La adición de cemento portland a cemento es necesario aquí para el ajuste de la alcalinidad correcta, para hacer posible la formación de etringita.

Los productos de hidratación más importantes son las fases similares a tobermorita de mono- y trisulfoaluminato y la alúmina.

55 El cemento supersulfatado se liga durante la hidratación con más agua que el cemento portland. Cumple todas las especificaciones normalizadas del cemento en lo que se refiere a la finura de molienda. Se considera cemento con una baja potencia calorífica. Como cualquier otro cemento portland o metalúrgico se puede utilizar en forma de hormigón, mortero de enlucido o mortero para fugas. Las condiciones que hay que tener en cuenta durante la utilización de cemento supersulfatado son idénticas a las que son determinantes durante la elección, la mezcla y la aplicación de otros cementos.

Para la mejora de los aglutinantes de aluminosilicato se propuso ya activarlos con alcali y, en especial, con lejía de sosa o lejía de potasa cáustica.

65 Los aglutinantes de aluminosilicato activado con álcali (AAAS) son materiales de tipo cemento que se forman, mediante transformación de sustancias sólidas de sílice fina y albúmina con una solución de álcali o sal de álcali,

para la fabricación de geles y compuestos cristalinos. La tecnología de la activación de álcali fue desarrollada, originariamente, de 1930 a 1940 por Purdon, el cual había descubierto que la adición de álcali a la escoria da un aglutinante que endurece rápidamente.

5 Al contrario que el cemento supersulfatado se puede utilizar una gran variedad de materiales (arcilla natural o cocida, escoria, ceniza volante, lodos de belita, piedra molida, etc.) como fuente para materiales de aluminosilicato. Se pueden utilizar diferentes soluciones de álcali para la generación de reacciones de endurecimiento (hidróxido de álcali, silicato, sulfato y carbonato, etc.). Esto significa que las fuentes para aglutinantes AAAS son casi ilimitadas.

10 Durante la activación de álcali actúa una elevada concentración de iones OH en la mezcla sobre los aluminosilicatos. Mientras que en la pasta de cemento portland o supersulfonado se genera un pH > 12, a causa de la solubilidad del hidróxido de calcio, el valor del pH es superior a 13,5 en el sistema AAAS. La cantidad de álcali, la cual supone en general un 2 a un 25 % en peso de álcali (> 3 % de Na₂O), depende de la alcalinidad de los aluminosilicatos.

15 La reactividad de un aglutinante AAAS depende de su composición química y mineral, del grado de vitrificación y de la finura de molienda. En general los aglutinantes AAAS pueden empezar en unos 15 minutos con el fraguado y ofrecen, a largo plazo, un endurecimiento rápido y un fuerte aumento de la resistencia. La reacción de fraguado y el proceso de endurecimiento no están, al igual que antes, muy claros. Se producen con una lixiviación inicial del álcali y con la formación de hidrosilicatos de calcio levemente cristalinos del grupo de la tobermorita. Los aluminosilicatos de calcio empiezan a cristalizar para formar productos del tipo zeolita y, como consecuencia, zeolitas alcalinas.

20 Los valores de resistencia en el sistema AAAS se asignan al fuerte contacto de cristalización entre las zeolitas y los hidrosilicatos de calcio. La actividad hidráulica se mejora mediante un aumento de las dosis de álcali. La relación entre la actividad hidráulica y la cantidad de álcali así como la presencia de zeolita en los productos hidratados ha demostrado que los álcalis no solo pueden actuar como simples catalizadores sino que participan en reacciones de igual manera que la cal y el yeso y que presentan una resistencia relativamente alta a causa de una fuerte influencia de cationes.

25 Se ha informado de muchos estudios referidos a la activación de materiales de silicoaluminato con álcali y sus sales.

30 En el documento WO 00/00447 se propuso un aglutinante hidráulico en el cual la activación se llevó a cabo evitando ampliamente la utilización de productos químicos costosos tales como sosa cáustica o potasa cáustica con la conservación, al mismo tiempo, de los valores de resistencia de los aglutinantes estándar. Esto se pudo conseguir gracias a que se utilizaron los aluminosilicatos del grupo formado por escoria de alto horno, arcilla, margas y subproductos industriales tales como por ejemplo la ceniza volante, con la medida de que el contenido en Al₂O₃ sea mayor del 5 %, utilizándose escoria de alto horno en cantidades de más del 35 % en peso y estaban presentes arcilla, margas y/o ceniza volante en cantidades mayores que el 5 % en peso y se añadió polvo de horno de cemento en cantidades de un 3 a un 10 % en peso como activador, utilizándose sulfato de calcio en cantidades superiores al 5 % en peso. Mediante la utilización de polvo de horno de cemento como activador se pudo hacer descender correspondientemente el valor del pH y se demostró que la activación mediante polvo de horno de cemento era mucho más insensible frente a la elección de los materiales de partida. En este aglutinante hidráulico se utilizó arcilla o margas tras una activación térmica a temperaturas de 600 °C a 850 °C y se pudo utilizar cualquier escoria de alto horno granulada, de manera que la composición exacta de la escoria de alto horno era ampliamente poco crítica.

45 El documento EP 1195361 A y el documento EP 1091913 A dan a conocer el acetato de calcio o el hidróxido de calcio como activadores alcalinos.

50 La presente invención se plantea el problema de crear un aglutinante hidráulico en el cual la composición se pueda continuar simplificando y, en especial, la calidad de la escoria de alto horno utilizada tenga una importancia únicamente subordinada. Al mismo tiempo debe conseguirse con el aglutinante hidráulico dar lugar a un fraguado correspondientemente rápido y a conseguir valores de resistencia mejorados del aglutinante fraguado. Para la solución de este problema se ha perfeccionado un aglutinante hidráulico que contiene CaSO₄, escoria de alto horno y arcillas y margas tratadas térmicamente que como arcillas y margas tratadas térmicamente se utilicen esquistos bituminosos calcinados y como mejorador de la resistencia se utilicen NaSCN, KAl(SO₄)₂, Ca(NO₃)₂, Ca(NO₂)₂, Ca(HCOO)₂ y/o trietanolamina en cantidades comprendidas entre el 0,5 y el 5 % en peso. Con el hecho de que como arcillas y margas tratadas térmicamente se utilicen esquistos bituminosos calcinados, se puede formar cemento supersulfatado sin otro activador como, p. ej. clínker, polvo de horno de cemento o álcalis. La utilización de esquistos bituminosos calcinados en la composición según la invención mejora la resistencia tardía e impide decrecimientos, consiguiéndose además una permeabilidad al oxígeno reducida, la cual conduce de nuevo a una duración mejorada del producto aglutinante. Para mejorar aún más las propiedades del aglutinante fraguado se utilizan, según la invención, mejoradores de la resistencia en forma de compuestos de álcali y/o tierra alcalina, orgánicos y/o inorgánicos.

65 El aglutinante hidráulico según la presente invención está perfeccionado, con ventaja, para que se utilicen CaSO₄, en cantidades comprendidas entre el 5 y el 20 % en peso, escoria de alto horno en cantidades comprendidas entre

ES 2 519 116 T3

el 50 y el 85 % en peso y esquistos bituminosos calcinados en cantidades comprendidas entre el 10 y el 30 % en peso.

- 5 En general se consiguen valores de gran resistencia inicial mejorados cuando el aglutinante hidráulico presenta un grado de molienda alto. El aglutinante según la invención puede estar por ello perfeccionado ventajosamente para que los componentes del aglutinante hidráulico estén molidos a valores de Blaine ≥ 4500 Blaine.

La invención se explica a continuación con mayor detalle sobre la base de un ejemplo de forma de realización.

- 10 En la Tabla 1, se contraponen la composición de un aglutinante según el estado de la técnica a la composición de un aglutinante según la invención.

Tabla 1:

Escoria de alto horno granulada	84,5	63
Esquistos bituminosos calcinados		20
CaSO ₄	15	15
Activador	0,5	
Mejorador de la resistencia		2 %
1DCS [MPa]	2,4	11,5
7DCS [MPa]	28,0	42,6
28DCS [MPa]	51,6	58,8

- 15 En el aglutinante según la invención se pudo reducir, en cuanto a la cantidad, el contenido en escoria de alto horno granulada, gracias a que se añadieron esquistos bituminosos calcinados, manteniéndose el contenido en CaSO₄. Los esquistos bituminosos calcinados actúan aquí, adicionalmente, como activador, de manera que se puede suprimir la adición de un activador separado en el aglutinante según la presente invención. Mediante la adición de
20 mejoradores de la resistencia en cantidades del 2 % se pudieron mejorar con claridad, con respecto a los aglutinantes convencionales, los valores de resistencia tras 1, 7 o 28 días.

- 25 En la Tabla 2 se puede reconocer que, junto a valores de resistencia tardía claramente mejorados en el hormigón, se había reducido también la permeabilidad al oxígeno del aglutinante según la invención con respecto a un aglutinante supersulfatado industrial convencional.

Tabla 2:

Tipo de cemento	Cemento industrial supersulfatado (estado de la técnica)	Cemento supersulfatado con esquistos bituminosos calcinados y mejoradores de la resistencia (según la invención)
Contenido en cemento	400 kg/m ³	
Agua/cemento	0,53	0,52
1DCS [MPa]	7,3	7,8
2DCS [MPa]	16,3	14,4
7DCS [MPa]	32,3	33,5
28DCS [MPa]	40,3	49,5
Perm. O ₂ [E-16m ²]	2,44	0,81

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Aglutinante hidráulico, que contiene CaSO_4 , escoria de alto horno y arcillas y margas tratadas térmicamente, caracterizado por que como arcillas y margas tratadas térmicamente se utilizan esquistos bituminosos calcinados y por que como mejorador de la resistencia se utiliza NaSCN , $\text{KAl(SO}_4)_2$, $\text{Ca(NO}_3)_2$, $\text{Ca(NO}_2)_2$, Ca(HCOO)_2 y/o trietanolamina en cantidades comprendidas entre el 0,5 y el 5 % en peso.
- 10 2. Aglutinante hidráulico según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza CaSO_4 , en cantidades comprendidas entre el 5 y el 20 % en peso, escoria de alto horno en cantidades comprendidas entre el 50 y el 85 % en peso y esquistos bituminosos calcinados en cantidades comprendidas entre el 10 y el 30 % en peso.
3. Aglutinante hidráulico según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que los componentes del aglutinante hidráulico son molidos hasta valores de Blaine ≥ 4500 Blaine.