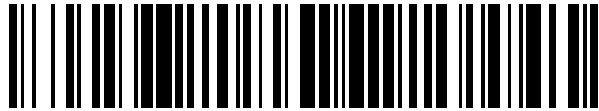


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 778**

51 Int. Cl.:

C04B 28/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2008 E 08162336 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015 EP 2030956**

54 Título: **Ligante mineral y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

27.08.2007 DE 102007040349

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

12.06.2015

73 Titular/es:

**DYCKERHOFF GMBH (100.0%)
Biebricher Strasse 69
65203 Wiesbaden, DE**

72 Inventor/es:

**PARKER, FRANK;
STRUNGE, JOSEF y
DEUSE, THOMAS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 537 778 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

Ligante mineral y procedimiento para su fabricación

5 La invención se refiere a un ligante mineral y a un procedimiento para su fabricación basado en especial en cementos normalizados, en especial para la fabricación de hormigones de fraguado rápido y/o de gran resistencia o de morteros o de suspensiones de cemento.

10 Se denominan también hormigones de fraguado rápido y/o de gran resistencia los hormigones de altas prestaciones, que solidifican y fraguan con rapidez (hormigones rápidos) o que proporcionan resistencia mecánicas mayores y son especialmente resistentes a los medios agresivos (hormigones de gran resistencia).

15 Los hormigones rápidos se fabrican por lo general con los llamados cementos rápidos de ladrillos (Klinker) especiales, que están formados en lo esencial p. ej. por sulfoaluminatos cálcicos, o por cementos rápidos de arcillas o por mezclas de cemento de fusión de arcilla y cemento portland o por ladrillos especiales, en los que el fraguado rápido puede regularse por lo general mediante aditivos orgánicos. Tales aditivos son componentes extraños dentro de estas mezclas inorgánicas, pueden tener efectos secundarios moles y reaccionante de manera incontrolada cuando hay diferencias de temperatura y/o variaciones en las materias primas, que pueden llegar incluso a efectos contrarios, por ejemplo solidificación y fraguado lento o incluso la ausencia de solidificación y fraguado. En este sentido, este diseño del cemento rápido es relativamente inadecuado en especial para la fabricación del hormigón premezclado.

20 Otro concepto de cemento rápido prevé un ligante hidráulico con un componente ligante fluido y solidificable después de la adición de agua y un componente acelerante que sirve para acelerar el fraguado, dicho componente acelerante deberá ser el hidróxido cálcico de gran finura, superficies específicas y/o tamaños de partícula determinados (DE 10 2005 018 100 A1). En este documento se describe y resume el estado de la técnica conocido en aquel momento para este ámbito industrial, pero se llama la atención acerca de que para la generación de la resistencia es determinante la formación acelerada de las fases de silicato cálcico hidratado a partir de los silicatos cálcicos de las partículas de cemento. Por lo tanto, el hidróxido cálcico de gran finura que se añade deberá acelerar por nucleación la formación del silicato cálcico hidratado (formación del CSH) que se inicia aprox. después de 6 - 8 horas.

25 En el caso de los cementos rápidos con hidróxido cálcico como componente acelerante según DE 10 2005 018 100 A1 se corre el riesgo de una estabilidad insuficiente al almacenado. Como es sabido, el hidróxido cálcico se carbonata con la entrada del dióxido de carbono del aire. Como consecuencia de ello, el comportamiento de reacción de estos cementos rápidos no es constante. Por consiguiente no siempre puede agotarse su gran potencial de fraguado rápido.

30 Para hormigones de gran resistencia (mecánica) y en especial resistencia química se emplean por lo general cementos portland de bajo contenido de C_3A , de la clase de resistencia 42,5 ó 52,5R en combinación con la microsílíce, que precipitan en forma de polvos volátiles durante la fabricación del ferrosilicio y están formados p. ej. por un 85 - 98 % en peso de SiO_2 amorfo. El objetivo consiste en realizar ya en la fase seca un empaquetado esférico lo más compacto posible, que después de la adición de agua conduce a un aglutinante de cemento en suspensión de gran densidad de partículas. Después la microsílíce tiene que reaccionar con el hidróxido cálcico ($Ca(OH)_2$), que no se libera hasta pasadas de 6 a 8 horas por reacción de las fases de los ladrillos de cemento (fases de silicato cálcico, en especial C_3S) con agua.

35 Las fases hidratadas se forman p. ej. del C_3A y el C_3S de las partículas de ladrillo, mientras que la microsílíce y el $Ca(OH)_2$ forman fases C-S-H adicionales, que crecen hacia el interior de las cavidades huecas todavía disponibles y de este modo hacen que sea más compacta la matriz de ladrillo de cemento a fraguar. Como resultado y gracias a esta reacción puzolana entre la microsílíce y el $Ca(OH)_2$ se forman hormigones especialmente densos y por ello resistentes y duraderos, que en algunos casos tienen una resistencia a la compresión extraordinariamente alta. El inconveniente del uso de la microsílíce (polvo de sílice resultante de la obtención del siliciuro de hierro) estriba en el color del hormigón, que por lo general es demasiado oscuro y desigual para el hormigón arquitectónico (hormigón visto), así como la necesidad de un dispositivo dosificador separado, costoso y complicado.

40 El principio de la reacción puzolana p. ej. de la microsílíce con el $Ca(OH)_2$ se deduce esquemáticamente de las figuras 1a, b, c. En primer lugar existe una mezcla seca de partículas de cemento 1 y de partículas de microsílíce 2 (figura 1a). Después de la adición de agua, el mezclado y el fraguado tiene lugar la fase de reposo de la mezcla, que los expertos ya conocen, sin fraguado notable ni progresivo. Pero cuando han pasado p. ej. de 6 a 8 horas se produce la reacción de fraguado de las fases silicato y aluminato con agua, formándose p. ej. los cristales 3 de fases CSH aciculares, liberándose el $Ca(OH)_2$ 4 (figura 1b). El $Ca(OH)_2$ reacciona con las partículas de la microsílíce 2 y forma además cristales finos de la fase C-S-H 5. Estos compactan la estructura del ladrillo de cemento a fraguar y gracias a esta reacción puzolana generan una estructura más densa, con resistencia mecánica y durabilidad mayores (figura 1c).

Para el principio de reacción puzolana ya conocido se dispone no sólo de la microsilíce, sino que se emplean también otros componentes de tipo SiO_2 , por ejemplo el polvo de sílice, la nanosilíce, el metacaolín o las cenizas volátiles.

5 Una tecnología ulterior para la fabricación de hormigones de altas prestaciones, que con una base solamente inorgánica permite aumentar la resistencia mecánica inicial y puede salir adelante sin reacciones puzolanas, se basa en ligantes optimizados únicamente en la granulometría. Se emplean cementos normales que se combinan con cementos muy finos; la fabricación de estos últimos se ha descrito p. ej. en el documento EP 0 696 558 B1. Los cementos muy finos tienen una finura de grano inferior a $20 \mu\text{m}$ y pueden fabricarse a escala industrial de forma económicamente viable con finuras de grano de hasta $2 \mu\text{m}$.

10 Con esta tecnología y en función de la formulación se puede asegurar la producción de cementos de altas prestaciones para hormigones de gran resistencia inicial, cementos para hormigones de gran resistencia, en especial también para hormigones vistos de gran resistencia y cementos con una resistencia química especial, p. ej. a medios químicos agresivos. Son cementos normalizados de propiedades extraordinarias, que para ajustar la procesabilidad solamente exigen la presencia de aditivos.

15 En la figura 2 se representa de modo esquemático el principio de esta tecnología. Se reconocen los gránulos 6 relativamente groseros del cemento normal, con tamaños de grano d_{95} p. ej. entre 25 y $30 \mu\text{m}$ e intercalados entre los gránulos groseros 6 los gránulos relativamente pequeños 7 del cemento muy fino, con tamaños de grano d_{95} p. ej. entre 2 y $20 \mu\text{m}$. La resistencia inicial puede experimentar un complemento y un incremento p. ej. después de 6 a 8 horas con la adición de Ca(OH)_2 (DE 10 2005 018 100 A1) o de ácido silícico de partículas finas.

20 Con ello se agota este principio, sin que puedan aumentarse las resistencias finales (véase DE 10 2005 018 100 A1, tabla 1: resistencia a la compresión después de 28 días) ni ajustarse o regularse previamente las resistencias iniciales.

25 Es objetivo de la invención desarrollar un ligante hidráulico, en especial estable al almacenado, de base únicamente mineral, con resistencia iniciales elevadas y resistencia finales más altas que los ligantes hidráulicos similares ya conocidos, que sea idóneo en especial para la fabricación no solo de hormigones rápidos sino también muy resistentes y también en especial (químicamente) resistentes, pudiendo regularse el nivel de las resistencias de un modo sencillo.

30 Este objetivo se alcanza con las características definidas en la reivindicación 1. Los desarrollos ventajosos posteriores de la invención se definen en las reivindicaciones posteriores.

35 Con los nuevos ligantes hidráulicos de la invención pueden producirse ahora resistencias inicial elevadas, ya en la fase de reposo de la mezcla acuosa, porque el sistema es independiente del desarrollo posterior de resistencia de las fases minerales del cemento. En este sentido el sistema es también relativamente independiente del desarrollo del Ca(OH)_2 del posterior desarrollo de las fases minerales del cemento, en especial del C_3S . Por lo tanto se pueden emplear una gran variedad de tipos de cemento, que presentan diferentes mecanismos de reacción para el fraguado después de la fase de reposo. Pero para la fabricación de los ligantes hidráulicos de la invención se emplearán con preferencia los cementos portland, los cementos compuestos portland y los cementos de altos hornos, cuyo fraguado normal se inicia por lo general p. ej. después de la fase de reposo después de unas 6 - 8 horas debido a la reacción de las fases minerales del cemento. Existen también cementos que tienen fases de reposo más cortas, p. ej. de 2 a 6 horas. La invención prevé ajustar la reacción puzolana inicial de manera que tenga lugar en la fase de reposo del cemento en cuestión.

40 El principio de la invención se ilustra en las figuras 3a, b, c. La mezcla seca de partida del ligante hidráulico de la invención contiene partículas de cemento 8 relativamente groseras. Intercaladas entre estas partículas de cemento 8 se hallan las partículas 9 de un componente SiO_2 de partículas finas (como la harina) añadidas y las partículas 8 de un componente CaO de partículas finas (como la harina) añadido (ver figura 3a). Después de la adición del agua se inicia en especial en la fase reposo, pero en cualquier caso antes del desarrollo de las fases CSH a partir de los minerales del cemento, la reacción entre el componente SiO_2 y el componente CaO . Se forman ya al cabo p. ej. aprox. 1 hora fases de silicato cálcico 11 fraguantes, que tienen una finura suficiente (figura 3b), sin que resulte perjudicada la procesabilidad (la reología). A continuación o incluso al final de esta primera fase de fraguado puzolano, a partir de las partículas de cemento 8 se forma el Ca(OH)_2 12 y a continuación las fases C-S-H 13, estas últimas crecen hacia el interior de la estructura de fases C-S-H 11 ya existente de la reacción puzolana previa (figura 3c).

45 Se ha puesto de manifiesto que las reacciones posteriores de fraguado de las partículas de cemento se inician antes de la fase de reposo y por lo tanto dicha fase de reposo se acorta, cuando según la invención ya están presentes las fases de fraguado puzolano desarrolladas previamente. En este sentido, el sistema puzolano inicial actúa de modo sinérgico.

50

Es sorprendente que la reacción puzolana no tenga ningún efecto negativo en la procesabilidad ni en las reacciones posteriores de fraguado de los minerales del cemento después de la fase de reposo.

5 Es también sorprendente según la invención no solo que se puedan lograr resistencias iniciales en un momento temporal muy temprano, a saber, durante la fase de reposo, sino también que las resistencias finales después de 28 días puedan incrementarse de modo notable.

10 Una forma de ejecución de la invención prevé combinar cementos normales de granulometría d_{95} entre 20 y 70, en especial d_{95} entre 25 y 35 μm , con el componente SiO_2 y el componente CaO . Según otra forma de ejecución de la invención se mezclan entre sí cementos normales con cementos muy finos, de granulometría d_{95} entre 2 y 20 μm , en especial d_{95} entre 6 y 16 μm y se combinan con el componente SiO_2 y con el componente CaO para la reacción puzolana inicial. Finalmente, una tercera forma de ejecución de la invención prevé emplear por lo menos dos componentes SiO_2 distintos como componente SiO_2 , que se diferencia por su espectro de tamaños de grano y con preferencia también por su fabricación. Para ello se emplea un primer componente SiO_2 , p. ej. el ácido silícico sintético precipitado, con tamaños de grano de aglomerado d_{95} entre 3 y 15, en especial d_{95} entre 3 y 5 μm (tamaño medio de partícula, medido con un aparato Multisizer provisto de un capilar de 100 μm con arreglo a la norma ASTM C 690-1992) y un segundo componente SiO_2 , p. ej. el ácido silícico sintético pirogénico con tamaños medios de partículas primarias entre 0,007 y 0,04 μm (de 7 a 40 nm), en especial entre 0,01 y 0,02 μm . Con la proporción de las cantidades de estos dos componentes puede regularse o controlarse de manera sencilla el desarrollo de la resistencia de la reacción puzolana, porque los elementos finos que forman el componente SiO_2 de más finura reaccionan con mayor rapidez.

25 De partículas finas en el sentido de esta invención y en su ámbito técnico indica tamaños de grano $< 15 \mu\text{m}$; de partículas muy finas indica nanométrico, con tamaños de partícula p. ej. tamaños de partícula primaria $< 0,04 \mu\text{m}$. Los cementos normales tienen tamaños de grano d_{95} entre 20 y 70 μm y superficies específicas entre 0,3 y 0,8 m^2/g según Blaine y los cementos muy finos tienen tamaños de grano d_{95} entre 2 y 20 μm y superficies específicas entre 1 y 5 m^2/g , medidas según BET.

30 Otra posibilidad sencilla de regulación consiste en el uso de distintos componentes CaO , ya que el uso de CaO (cal viva) produce una reacción más rápida y mayores resistencias iniciales y finales que el uso del Ca(OH)_2 (cal apagada). Al parecer la reacción de apagado de la cal viva cuando se produce el contacto con el agua de amasado desempeña un papel esencial, ya que el Ca(OH)_2 resultante en estadio naciente genera condiciones de reacción especialmente favorables con el componente SiO_2 .

35 Las composiciones especialmente efectivas de ligantes hidráulicos de la invención se recogen en la tabla 1.

Tabla 1

	tamaño de grano d_{95} (μm)	cantidad (partes en peso)
cemento normal	20 - 70 en especial 25 - 35	0 - 100 con preferencia 40 - 90 en especial 50 - 80
cemento muy fino y/o ladrillo molido muy fino y/o arena siderúrgica muy fina	2 - 20 en especial 6 - 16	0 - 100 con preferencia 1 - 50 en especial 25 - 30
primer componente SiO_2 (partículas de aglomerado)	3 - 15 en especial 3 - 5	0 - 5 con preferencia 0,1 - 5 en especial 0,1 - 5
segundo componente SiO_2 (partículas primarias)	0,007 - 0,04 en especial 0,01 - 0,02	0 - 5 con preferencia 0,1 - 5 en especial 0,1 - 3
componente CaO	0,5 - 100 en especial 20 - 80	0 - 15 con preferencia 0,1 - 15 en especial 0,1 - 5
componente Ca(OH)_2	0,7 - 100 en especial 0,7 - 35	0 - 15 con preferencia 0,1 - 15 en especial 0,1 - 5

40 Como cementos normales se emplean con preferencia los cementos portland normalizados (estándar), los cementos compuestos portland y los cementos de altos hornos, empleándose en particular los cementos portland. Se emplean con preferencia los cementos muy finos, que se fabrican con arreglo al documento EP 0 696 558 B1.

45 El primer componente SiO_2 nanométrico es en especial un ácido silícico sintético precipitado (p. ej. el SIPERNAT de la empresa Degussa) con una superficie específica (superficie específica en atmósfera de N_2) medida con areámetro con arreglo a la norma ISO 5794-1, anexo D) entre 50 y 750, en especial entre 50 y 200 m^2/g y el segundo

componente SiO₂ nanométrico es el ácido silícico pirogénico (p. ej. el AEROSIL de la empresa Degussa) con una superficie específica BET medida con arreglo a la norma DIN 66136 entre 30 y 380, en especial entre 50 y 200 m²/g.

- 5 Estos ácidos silícicos sintéticos nanométricos pueden obtenerse por métodos pirogénicos por evaporación del tetracloruro de silicio en una llama de soplete oxhídrico o por un proceso de precipitación de química húmeda a partir de vidrio soluble y ácido sulfúrico. En los dos procesos se obtienen partículas primarias de unos pocos nanómetros de tamaño: p. ej. de 5 a 50 nanómetros en el caso del ácido silícico sintético pirogénico (Aerosil) y de 5 a 100 nanómetros en el caso del ácido silícico sintético precipitado (Sipernat). Durante el proceso de obtención, estas partículas primarias forman directamente agregados unidos por puentes de sólidos, que después se aglomeran.
- 10 Estos aglomerados pueden dispersarse de nuevo con posterioridad por incorporación mediante mezclado de gran cizallamiento a otros materiales, convirtiéndose otra vez en agregados. El tamaño de los agregados de ácidos silícicos pirogénicos se sitúa por debajo de los 200 nanómetros (p. ej. < 0,2 μm) y pero en el caso de los ácidos silícicos sintéticos precipitados en la región de los micrómetros (p. ej. > 3 μm).
- 15 El componente CaO es con preferencia cal viva, por ejemplo cal fina blanca y/o cal viva hidráulica, o una cal hidratada, por ejemplo la cal apagada fina blanca y/o la cal apagada hidráulica. La superficie específica de la cal viva se sitúa con preferencia entre 1 y 3 m²/g (BET). La superficie específica de la cal apagada se sitúa con preferencia entre 18 y 25 m²/g o superior (BET).
- 20 Según una forma especial de ejecución de la invención se puede lograr de modo sencillo una estabilidad especialmente grande de las mezclas de la invención al almacenado si se realiza un mezclado previo de por lo menos un ácido silícico sintético muy ligero con cal viva relativamente pesada y/o con cal apagada. Al parecer el componente ácido silícico protege los componentes Cao, muy hidrófilos, de las reacciones prematuras con la humedad del aire y con el dióxido de carbono del aire.
- 25 Aproximadamente una hora después de la adición del agua empieza según la invención la reacción puzolana temprana o previa que se traduce en la formación de las fases C-S-H 27 de Ca(OH)₂ y ácido silícico sintético, que prácticamente ha finalizado p. ej. al cabo de 3 horas de la adición de agua. Pero esta reacción puzolana puede durar más tiempo, p. ej. hasta 6 horas, porque depende de la reactividad de los reactivos.
- 30 Después de p. ej. unas 6 - 8 horas, las fases C-S-H de la reacción mineral del cemento con agua crecen penetrando en el conglomerado de las fases C-S-H de la reacción puzolana previa.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Ligante hidráulico mineral, en especial para la fabricación de hormigón o mortero o suspensiones de cemento, basado por lo menos en un cemento, dicho cemento contiene fases de ladrillo, en especial C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF y eventualmente componentes adicionales, que con el agua forman fases hidratadas que fraguan para formar el ladrillo de cemento y dicho cemento después del amasado con agua presenta una fase de reposo de unas horas, en la que no tiene lugar ninguna reacción notable de fraguado, caracterizado porque contiene
- 10 - por lo menos un componente SiO_2 de partículas finas en forma de ácido silícico pirogénico con un tamaño de partículas primarias entre 0,007 y 0,04 μm y contenidos de SiO_2 entre el 96 y el 100 % en peso;
- por lo menos un componente CaO de partículas finas en forma de
- óxido cálcico, que contiene del 90 al 99 % en peso de CaO y presenta un tamaño de grano entre 0,5 y 100 μm y/o
- cal hidratada con un contenido de CaO entre el 60 y el 75 % en peso y un tamaño de grano entre 0,7 y 100 μm ;
- 15 - dicho por lo menos un componente SiO_2 y dicho por lo menos un componente CaO junto con el agua de amasado forman durante la fase de reposo fases de silicato cálcico hidratado que fraguan por una reacción puzolana y dan lugar a la resistencia inicial.
- 20 2. Ligante según la reivindicación 1, caracterizado por lo menos por dos componentes SiO_2 distintos debido al proceso de fabricación, con distintos intervalos de tamaños de grano; un componente SiO_2 es un ácido silícico pirogénico y el otro componente SiO_2 es un ácido silícico precipitado, y la proporción de las cantidades en % en peso se sitúa con preferencia entre 1:1 y 1:50, en especial entre 1:2 y 1:5.
- 25 3. Ligante según la reivindicación 1 y/o 2, caracterizado porque el ácido silícico pirogénico presenta un tamaño de partículas primarias d_{95} entre 0,01 y 0,02 μm .
- 30 4. Ligante según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque el componente SiO_2 está presente en cantidades del 0,1 al 5, en especial del 0,1 al 3 % en peso, porcentajes referido a la parte de cemento dentro del ligante.
- 35 5. Ligante según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque el componente CaO en forma de cal blanca fina o de cal hidráulica contiene del 90 al 99, en especial del 95 al 98 % en peso de CaO .
6. Ligante según la reivindicación 5, caracterizado porque el componente CaO presenta tamaños de grano d_{95} comprendidos entre 20 y 80 μm .
- 40 7. Ligante según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque el componente CaO es cal hidratada con contenidos de CaO entre el 60 y el 75, en especial entre el 70 y el 75 % en peso y tamaños de grano comprendidos entre 0,7 y 100 μm .
- 45 8. Ligante según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizado porque el cemento es un cemento estándar según la norma EN 197 y/o DIN 1164 y tiene una finura normal con tamaños de grano d_{95} entre 20 y 70 μm y una superficie específica comprendida entre 0,3 y 0,8 m^2/g .
- 50 9. Ligante según la reivindicación 8, caracterizado porque el cemento es un cemento portland o un cemento compuesto portland o un cemento de altos hornos.
10. Ligante según la reivindicación 9, caracterizado porque además está presente de modo especial un cemento muy fino, que tiene una finura de tamaños de grano d_{95} entre 2 y 20 μm y una superficie específica de 1 a 5 m^2/g , dicho cemento muy fino se fabrica a partir de ladrillos de cemento portland y/o de arena siderúrgica molida muy fina.
- 55 11. Ligante según la reivindicación 10, caracterizado porque la proporción ponderal entre cemento normal y cemento muy fino se sitúa entre 0:100 ó 100:0 y 20:1, en especial entre 3:1 y 5:1.
12. Ligante según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 11, caracterizado porque la cal blanca fina y/o la cal hidráulica tienen una superficie específica comprendida entre 1 y 3 m^2/g .
- 60 13. Ligante según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 12, caracterizado porque la cal blanca fina hidratada y/o la cal hidratada hidráulica tienen una superficie específica entre 18 y 25 m^2/g .
14. Procedimiento para la fabricación de un ligante según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 13 por mezcla seca de los componentes, caracterizado porque se realiza la mezcla previa de por lo menos un componente SiO_2 y por lo menos un componente CaO y después se mezcla esta mezcla previa con la mezcla que contiene el cemento

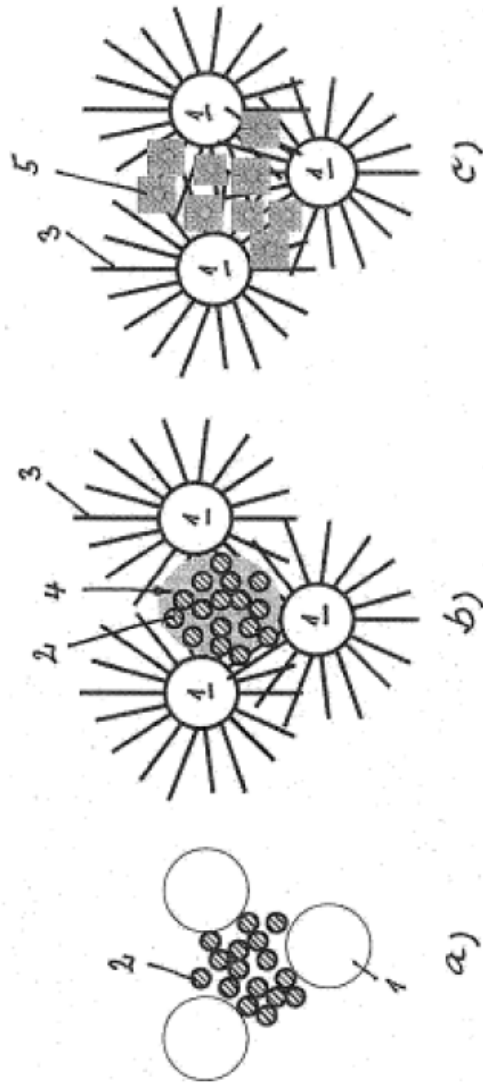


Fig. 1

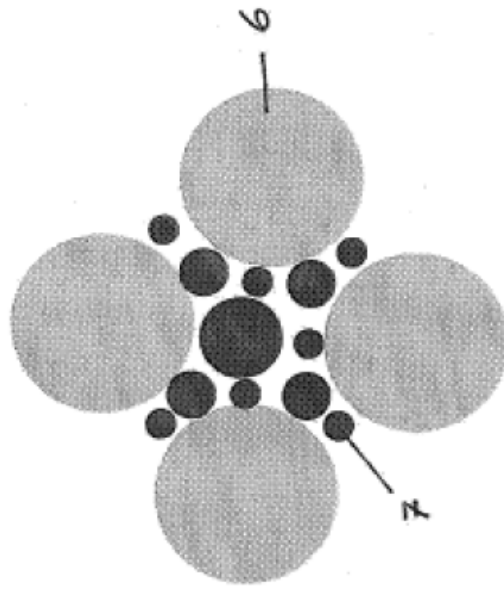


Fig. 2

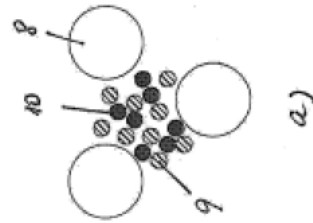
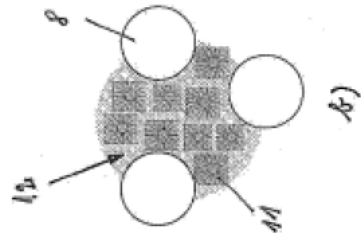
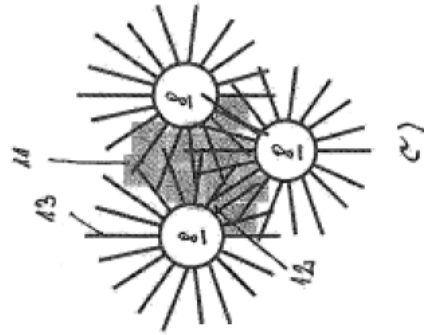


Fig. 3