

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 863**

51 Int. Cl.:

**C04B 7/32** (2006.01)

**C04B 28/06** (2006.01)

**C04B 41/50** (2006.01)

**C04B 111/00** (2006.01)

**C04B 111/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2013 E 13003310 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2803649**

54 Título: **Cemento aluminoso**

30 Prioridad:

**15.05.2013 US 201361823543 P**

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

**07.09.2016**

73 Titular/es:

**CALUCEM GMBH (100.0%)**

**Besselstrasse 8**

**68219 Mannheim, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMID, MARKUS y**

**OSTRANDER, DOUGLAS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 581 863 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

Cemento aluminoso

La presente invención se refiere a un cemento aluminoso.

5 El primer cemento aluminoso, el "Ciment Fondu Lafarge" que contenía hierro y se había preparado en un procedimiento de fusión, se puso en el mercado en el año 1918. En 2006 se estandarizaron por primera vez los cementos aluminosos en la norma EN 14647. Debido a su contenido de aluminato considerablemente elevado en comparación con el cemento Portland, en los países de habla inglesa se denominó inicialmente "High Alumina Cement" (cemento con alto contenido de alúmina). En Alemania ha sido habitual, y aún lo es, la denominación "Tonerdezement" (cemento aluminoso). En la bibliografía se ha impuesto el nombre de cemento de aluminato de calcio, por analogía con los cementos Portland, que son cementos de silicato de calcio.

En cuanto a su contenido de óxido de aluminio, los cementos aluminosos habituales en el comercio engloban una gama de 36 - 85% en peso de óxido de aluminio. Se pueden producir, o bien por el procedimiento de fusión o bien por el de sinterización. Los diferentes tipos de cemento aluminoso se pueden clasificar de manera razonable en las siguientes categorías: ricos en hierro, bajos en hierro y exentos de hierro.

15 Los cementos aluminosos ricos en hierro típicos se preparan mediante el procedimiento de fusión, tienen un color de gris a gris negruzco y se pueden caracterizar, en cuanto a su composición química, de la manera siguiente:

36 - 42% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 - 6% de  $\text{SiO}_2$ , 14 - 19% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 37 - 40% de  $\text{CaO}$  y menos de 1,5% de  $\text{MgO}$ , así como menos de 0,4% de  $\text{SO}_3$ .

Los cementos aluminosos bajos en hierro son de color beis a gris y contienen típicamente:

20 50 - 55% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 - 6% de  $\text{SiO}_2$ , 1 - 3% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 37 - 40% de  $\text{CaO}$  y menos de 1,5% de  $\text{MgO}$ , así como menos de 0,4% de  $\text{SO}_3$ .

Los cementos aluminosos exentos de hierro no están incluidos en la norma EN 14647, son de color blanco y tienen diversos grados de claridad o blancura, se producen generalmente mediante el procedimiento de sinterización, pueden contener  $\text{Al}_2\text{O}_3$  añadido y presentan, por lo tanto, las siguientes composiciones típicas: 68 - 85% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , < 1% de  $\text{SiO}_2$ , < 0,5% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 26 - 31% de  $\text{CaO}$ .

Por tanto, es claro que los cementos aluminosos tienen un color más oscuro cuanto mayor es su contenido de hierro.

En la fabricación de los cementos aluminosos se forman, dependiendo de la relación de óxido de aluminio a óxido de calcio escogida, las siguientes fases minerales:

30 - en el caso de cemento aluminoso rico en hierro: monoaluminato de calcio (CA), brownmillerita ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), belita ( $\text{C}_2\text{S}$ ), gehlenita ( $\text{C}_2\text{AS}$ ), mayenita ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) y perovskita (CT),

- en el caso de cemento aluminoso bajo en hierro: CA,  $\text{C}_2\text{AS}$ , CT,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  y

- en el caso de cemento aluminoso exento de hierro: CA,  $\text{CA}_2$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , A.

Aquí significan, según las abreviaturas de la química de cementos:

35 C:  $\text{CaO}$ ; A:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; F:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; H:  $\text{H}_2\text{O}$ ; AH<sub>3</sub>:  $2\text{Al}(\text{OH})_3$ ; S:  $\text{SiO}_2$ ; y T:  $\text{TiO}_2$ .

Sobre la composición química y mineralógica de cementos aluminosos véanse, por ejemplo, Taylor, "Cement Chemistry", 2ª edición, pág. 296, y "Lea's Chemistry of Cement and Concrete", 4ª edición, 2004, págs. 716 y siguientes.

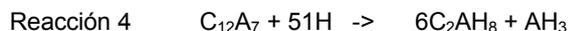
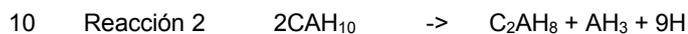
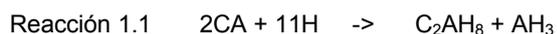
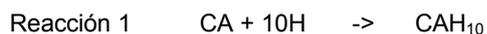
40 La fase de monoaluminato de calcio CA es, sobre todo, responsable de las especiales propiedades hidráulicas de los cementos aluminosos, es decir, su desarrollo muy considerable de resistencia temprana, ya en un plazo de horas, en comparación con los tipos de cemento Portland de alta calidad. La reacción con agua del  $\text{CA}_2$  presente en los cementos aluminosos con alto contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tiene lugar muy lentamente. Las fases de CA y, en caso de estar presente,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , son las únicas fases del cemento aluminoso que reaccionan con agua en un plazo breve, véase, por ejemplo, Taylor, "Cement Chemistry", 2ª edición, pág. 298, y "Lea's Chemistry of Cement and Concrete", 4ª edición, 2004, pág. 727. Se puede afirmar, en principio, que la reactividad de aluminatos de calcio frente al agua aumenta cuando crece la relación molar C/A, como se muestra en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1 Reactividad hidráulica relativa de aluminatos de calcio

Aluminato de calcio	Relación molar C/A	Reactividad relativa
C <sub>3</sub> A	3,0	muy alta
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	1,7	muy alta
CA	1,0	alta
CA <sub>2</sub>	0,5	muy baja
CA <sub>6</sub>	0,17	inerte

Un contenido de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> excesivamente elevado puede conducir, a causa de su muy elevada reactividad hidráulica, a un fraguado prematuro del cemento aluminoso.

- 5 La reacción de hidratación, formadora de resistencia, entre la fase de CA y el agua, discurre, en principio, de la siguiente manera:



- 15 La temperatura del material y del entorno desempeñan en la hidratación de los cementos aluminosos un papel más importante que en el caso de los cementos Portland. La formación de CAH<sub>10</sub> metaestable según la Reacción 1 discurre preferiblemente a temperaturas < 10°C. A temperaturas más altas, entre 10°C y 27°C, se forman según la Reacción 1.1, además de CAH<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> metaestable y AH<sub>3</sub>. A temperaturas superiores aumenta además la formación, según la Reacción 1.2, del hidrato estable C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>. Preferiblemente, el C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> se hidrata directamente, según la Reacción 4, a C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> y AH<sub>3</sub>. Las Reacciones 2 y 3 muestran que también el CAH<sub>10</sub> formado en principio se transforma progresivamente, a temperaturas > 10°C, en C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> y C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, con reducción manifiesta de volumen y liberación de hidróxido de aluminio y agua.
- 20

- 25 Los cementos aluminosos son componentes de muy distintos productos químicos para la construcción. No son los denominados cementos rápidos. De manera similar al cemento Portland, su característica sobresaliente consiste en que, después del amasado con agua, primeramente exhiben una fase de reposo de una a varias horas. Según la norma EN 14647, el comienzo de la solidificación, determinado conforme a la norma EN 196-3, debe aparecer como muy pronto cuando hayan transcurrido 90 minutos. Por tanto, los cementos aluminosos se pueden elaborar muy adecuadamente para preparar mortero y hormigón y también se pueden transportar. Sin embargo, después de la solidificación, experimentan una hidratación extremadamente rápida en comparación con los cementos Portland, con el resultado de desarrollar una resistencia extraordinariamente elevada a la compresión en el transcurso de solo unas pocas horas.

- 30 Cuando se ensayan en morteros estándar según la norma EN 14647, los cementos aluminosos ricos en hierro y bajos en hierro, tales como los comercializados con las denominaciones de Istra 40 (Calucec), Ciment Fondu (Kerneos), Electroland (Cementos Molins), así como Gorkal 40 (Gorka) e Istra 50 (Calucec), SECAR 51 (Kerneos) y Gorkal 50 (Gorka), pueden presentar ya una resistencia a la compresión al cabo de 6 horas que corresponda a la de los cementos Portland de la categoría CEM I 32.5 o incluso la categoría 42.5 al cabo de 28 días. Sin embargo, puesto que en Alemania no se autoriza el uso de cementos aluminosos para la construcción de edificios, su uso principal se encuentra en formulaciones químicas para la construcción, morteros y hormigones refractarios para la industria de refractarios, y otros ámbitos de aplicación especiales. Tales ámbitos son, por ejemplo, el revestimiento de tuberías de aguas residuales en caso de presencia de aguas ácidas o agresivas, para las que el cemento Portland no proporciona suficiente resistencia, o la solidificación de materiales de desecho problemáticos y la inmovilización de sustancias contaminantes que impiden o dificultan el endurecimiento de cementos Portland.
- 35
- 40 También se utilizan cementos aluminosos en el tratamiento de aguas residuales, por ejemplo para la desulfatación, a través de la formación de hidratos de aluminato-sulfato de calcio poco solubles.

Los requisitos establecidos en la norma EN 14647 se basan en resultados de ensayos de cemento según las normas EN 196-1 (determinación de la resistencia), 196-2 (análisis químico), 196-3 (determinación de los tiempos de solidificación y de la estabilidad de volumen), 196-5 (ensayo de la puzolanicidad de cementos puzolánicos), 196-6 (determinación de la finura de molienda) y 196-7 (métodos de toma y selección de muestras). En esta patente se ofrecen algunos resultados de pruebas haciendo referencia a la sección relevante en cada caso de la norma EN 196.

Gracias a la propiedad de, cuando se combinan con cementos Portland, provocar tiempos de solidificación o endurecimiento cortos, los cementos aluminosos permiten, como componentes aceleradores en las más diversas formulaciones de la química para la construcción, un comportamiento de solidificación y endurecimiento ajustable con precisión en el intervalo desde unos pocos minutos hasta horas después del amasado con agua, de masas fluidas, pastas, morteros y hormigones.

Para conseguir y controlar de forma precisa otras propiedades adicionales, tales formulaciones de la química para la construcción contienen a menudo un gran número de otros aditivos como, por ejemplo, retardantes y/o acelerantes de la solidificación, fluidificantes, agentes para conferir consistencia, materiales de carga, etc., con cuya ayuda se ajusta, por ejemplo, el comportamiento de solidificación, se reduce la demanda de agua para alcanzar una consistencia determinada, se aumenta la capacidad de retención de agua y se incrementa el poder de adherencia a determinados materiales, como se requiere, por ejemplo, en enlucidos, pegamentos para baldosas, masas para nivelación de pisos y para emplastecer. Es casi imposible compilar una lista mínimamente completa de los productos químicos para la construcción disponibles en el mercado. El desarrollo y la optimización de las formulaciones correspondientes, hasta que están listas para la comercialización, son normalmente muy costosos y requieren mucho tiempo y, por lo tanto, las formulaciones exactas son generalmente secretos industriales.

No es posible el uso de las calidades estándar de cementos aluminosos con contenidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en torno a 40 o 50% antes descritas, para preparar productos químicos para la construcción de color blanco puro y determinadas formulaciones, tales como enlucidos, masas para emplastecer, morteros de rejuntado, etc., coloreadas, para que los que están disponibles, en el lado del cemento Portland, los denominados "cementos blancos", ya que generalmente aquellas tienen un color de gris a negro grisáceo o negro (cementos aluminosos que contienen hierro) o bien un color de beis a pardo amarillento a gris claro (cementos aluminosos bajos en hierro), véase Taylor, "Cement Chemistry", 2ª edición, pág. 295 y Betoniek, "High Alumina Cement", septiembre de 1998, pág. 2. Por esta razón, la industria de la construcción tiene que recurrir a los cementos aluminosos blancos disponibles hasta la fecha en el mercado para obtener productos de color blanco puro.

Se entienden comprendidos en el término "blanco", en el sentido de la presente invención, los siguientes rangos de valores determinados según el sistema  $L^*a^*b^*$ :

$$L^*: \geq 88$$

$$a^*: \text{de } -0,6 \text{ a } +0,7$$

$$b^*: \text{de } -0,6 \text{ a } +2,5$$

La medición del color en el ámbito de esta patente se basa en el sistema de color  $L^*a^*b^*$  conocido como "CIE Lab" de la Comisión Internacional de la Iluminación CIE (Commission Internationale de l'Eclairage), de 1976. En este sistema de color los valores medidos designan lugares de color sobre tres coordenadas espaciales. El valor  $a^*$  define el lugar de color sobre el eje  $a$ , con los colores complementarios verde y rojo. Los valores negativos representan verde y los valores positivos representan rojo. El valor  $b^*$  define un lugar de color sobre el eje  $b$  entre los colores complementarios azul y amarillo. Los valores negativos representan azul y los valores positivos representan amarillo. El rango numérico de  $a^*$  y  $b^*$  se extiende en cada caso entre -100 y +100. El valor  $L^*$  describe el brillo (luminancia) del material, con independencia del color. El eje  $L$  es perpendicular a los ejes  $a$  y  $b$  e incluye los "tonos complementarios del gris" negro ( $L^* = 0$ ) y blanco ( $L^* = 100$ ).

Las medidas se llevaron a cabo por duplicado con un aparato Konica Minolta Chroma Meter CR-400, sobre la superficie de muestras de polvo compactadas, alisadas y sin grietas.

El cemento aluminoso blanco "Ternal White", de la razón social Kerneos, y los cementos Portland blancos "Dyckerhoff Weiss-Contact" y "Dyckerhoff Weiss-Decor" son reconocidos en la industria del cemento como productos de color blanco puro y por lo tanto pueden servir de referencia para el criterio de "blanco". Para el "Ternal White" se indican en la hoja de datos del producto (15/9/06) los siguientes intervalos de valores  $L^*a^*b^*$ :  $L^*$ : 93 - 96;  $a^*$ :  $-0,5 < a^* < 0$ ;  $b^*$ :  $0,8 < b^* < 1,5$ . Productos de las razones sociales Gorka (Gorkal 70), Kerneos (SECAR 71, SECAR 80) o Almatís (CA-14, CA-270, CA-25), que también se utilizan en productos químicos para la construcción, presentan asimismo valores de color similares. En el caso del "Dyckerhoff Weiss", en el folleto "Dyckerhoff Weiss - Starke Typen" se indican para el tipo "Contact" los siguientes valores de  $a^*$  y  $b^*$ :  $a^*$ : aprox. -0,6;  $b^*$ : aprox. 2,0, y en el sitio web de la empresa se encuentran, para el tipo "Decor":  $L^*$  93;  $a^*$  -0,6;  $b^*$  2,5. Según declara la empresa, con estos valores el cemento blanco no tiene ningún tono amarillo ni verde.

Debido a su alto contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la composición mineralógica resultante de ello, los cementos aluminosos

blancos usuales en el mercado presentan, si su uso se sitúa principalmente en el sector de los refractarios, una reactividad hidráulica limitada que proviene de sus bajos contenidos de monoaluminato de calcio (CA) y sus altos contenidos de dialuminato de calcio (CA<sub>2</sub>), hidráulicamente poco reactivo.

5 En forma pura, el monoaluminato de calcio (CA) contiene 64,5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por lo tanto, un cemento aluminoso preparado sin adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con un contenido mayor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contiene menos monoaluminato de calcio (CA) y, además, más cantidad de dialuminato de calcio (CA<sub>2</sub>) que contiene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, grossita, que es considerablemente menos reactivo hidráulicamente, véase Taylor, "Cement Chemistry", 2ª edición, pág. 298, y "Lea's Chemistry of Cement and Concrete", 4ª edición, 2004, pág. 727, y sólo puede proporcionar una contribución desde escasa a nula a la resistencia temprana. El contenido de monoaluminato de calcio (CA) se reduce aún más en cementos aluminosos a los que, para mejorar sus cualidades refractarias, se ha añadido Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hidráulicamente no reactivo, con lo que a su vez aumenta, además, el "contenido blanco" de este cemento.

15 En la industria de refractarios se utilizan cementos aluminosos como aglutinantes para hormigones refractarios. En este caso, producen el endurecimiento posterior a la elaboración, del mismo modo que en los hormigones usuales en la industria de la construcción. Los hormigones refractarios se definen como una mezcla de aglutinantes hidráulicos, fracciones finas y áridos refractarios granulados. Estos materiales se componen de un aglutinante hidráulico, en la mayoría de los casos cemento aluminoso, así como áridos de grano fino y de grano grueso tales como chamotas y bauxita, y hasta materias primas altamente refractarias, tales como corindón, alúminas sinterizadas o carburo de silicio.

20 La elaboración de los hormigones refractarios se realiza por vibración, vertido, apisonado o proyección. Después del amasado con agua se endurecen, y después se preparan para el uso mediante un proceso de secado y calentamiento. Junto a los demás componentes, la cantidad y tipo del aglutinante determinan propiedades importantes de los hormigones refractarios, como su resistencia, contracción, resistencia a la abrasión y especialmente su refractariedad.

25 La refractariedad de un hormigón refractario depende decisivamente de su contenido de los principales componentes químicos, como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o MgO. Cuanto mayor sea la proporción de estos componentes principales y menor el contenido de componentes secundarios, como CaO e impurezas tales como álcalis o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mayor es la refractariedad. Por esta razón, en la fabricación de hormigones refractarios de altas prestaciones, es importante utilizar solo cementos aluminosos muy puros, y al mismo tiempo reducir al mínimo sus contenidos.

30 En las últimas décadas se ha atendido a estos requisitos mediante el desarrollo de los denominados hormigones refractarios desfloculados, cuyo contenido de cemento de la cual se ha reducido hasta < 5% en masa. A pesar del reducido contenido de cemento, es posible conseguir propiedades de elaboración muy satisfactorias mediante el uso de materias primas muy finas adecuadas, tales como alúmina reactiva y/o calcinada, microsílíce y aditivos orgánicos y/o inorgánicos adecuados, manteniendo o mejorando el desarrollo de la resistencia. La refractariedad de estos hormigones refractarios de altas prestaciones se incrementa por el hecho de que, debido a su menor fracción de cemento, tienen un contenido inferior de CaO.

40 La siguiente Tabla 2 reproduce la clasificación de los hormigones refractarios según la norma DIN EN ISO 1927-1. Aunque en los hormigones vaciables (en inglés, "castables") con contenido regular de cemento (RCC, por sus siglas en inglés) se utilizan todos los tipos de cemento aluminoso, en las variantes con < 2,5% de CaO en peso se utilizan los cementos aluminosos con contenidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 70% en peso. El término "castables" es de uso generalizado también en Alemania para masas vaciables refractarias.

Tabla 2 Clasificación de los hormigones refractarios según la norma DIN EN ISO 1927-1

Clasificación	Contenido de CaO	Requisito adicional
hormigones vaciables con contenido regular de cemento (RCC)	> 2,5%	al menos 2% de finos <1µm; sin desfloculante
hormigones vaciables con contenido medio de cemento (MCC)	> 2,5%	-
hormigones vaciables con bajo contenido de cemento (LCC)	de 1,0 a 2,5%	-
hormigones vaciables con contenido ultrabajo de cemento (ULCC)	de 0,2 a 1,0%	-
hormigones vaciables sin cemento	< 0,2%	-

La misión de los cementos aluminosos en los hormigones refractarios consiste en, después del amasado con agua, alcanzar primeramente la resistencia en verde y, a continuación, en el endurecimiento, formar una aglomeración hidráulica. A medida que aumenta la temperatura, los valores de resistencia pasan generalmente a través de un mínimo que en el caso de los cementos aluminosos es considerablemente más bajo que en el caso de los cementos Portland, y que es más bajo en el caso de cementos aluminosos blancos exentos de hierro con altos contenidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\geq 70\%$  en peso, que en el caso de cementos aluminosos ricos en hierro y cementos aluminosos bajos en hierro. El inicio de la transformación de la aglomeración hidráulica original a una aglomeración cerámica se manifiesta por una clara recuperación de la resistencia a la compresión y se alcanza a una temperatura de aprox. 1.000°C, véase la Tabla 103. Salmang, Scholze: Keramik, 7ª edición, 2007, Springer Verlag, pág. 762.

En particular, los cementos aluminosos que tienen que cumplir altas exigencias en sus propiedades refractarias no deben contener ninguna sustancia a causa de la cual disminuya su punto de fusión. Estas sustancias son, por ejemplo, los ya mencionados óxidos alcalinos  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ , pero también óxidos de hierro como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{FeO}$ , que en el caso de las calidades estándar, que contienen hierro o que son bajas en hierro, de los cementos aluminosos con 40 y 50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son los principales responsables de la coloración de gris claro a gris oscuro. Incluso niveles muy bajos de hierro metálico actúan ya de manera especialmente negativa sobre la resistencia de los hormigones refractarios frente al monóxido de carbono CO.

La refractariedad de los cementos aluminosos es incluso mayor cuanto mayor es su porcentaje en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A) respecto a CaO (C), es decir, cuanto mayor es su relación A/C, calculada sobre los valores de porcentaje en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  del análisis químico. Por esta razón, para altas exigencias en este campo se utilizan cementos aluminosos blancos con contenido elevado de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La siguiente sinopsis tomada de "Lea's Chemistry of Cement and Concrete", 4ª edición, 2004, pág. 772, ilustra esta correlación:

Rico en hierro, gris:	A/C = 1,15	PCE: 1.270 - 1.290°C
Bajo en hierro, pardo:	A/C = 1,40	PCE: 1.430 - 1.450°C
Exento de hierro, blanco:	A/C = 2,50	PCE: 1.590 - 1.620°C.
Exento de hierro, blanco:	A/C = 4,70	PCE: 1.770 - 1.810°C

Se puede observar que el PCE, o punto de reblandecimiento del cono pirométrico, que es una medida de la refractariedad de un material, se desplaza a temperaturas más altas cuando aumenta el valor A/C de los cementos aluminosos. "PCE" significa, por sus siglas en inglés, "equivalente de cono pirométrico".

El contenido de CaO de hormigones refractarios procede principalmente de los aluminatos de calcio del cemento aluminoso (CA,  $\text{CA}_2$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ). Los aluminatos de calcio hidráulicamente reactivos y formadores de resistencia temprana, tales como el monoaluminato de calcio (CA), tienen contenidos de CaO mayores que el dialuminato de calcio ( $\text{CA}_2$ ), que no es hidráulicamente reactivo. Por esta razón, con vistas a las propiedades refractarias del aglutinante en hormigones refractarios, se utilizan preferiblemente cementos aluminosos con bajo contenido de CaO y alto contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En consecuencia, los cementos aluminosos blancos para la industria de refractarios contienen menos monoaluminato de calcio (CA), que tiene un valor A/C de 1,82, y en lugar de ello contienen fracciones de la fase de dialuminato de calcio ( $\text{CA}_2$ ), que tiene un valor A/C de 3,64. En caso necesario, se añade incluso  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro, con lo que se puede incrementar todavía más el valor de A/C y, por lo tanto, la refractariedad del cemento aluminoso.

Sin embargo, lo decisivo para el desarrollo de la resistencia hidráulica temprana de los cementos aluminosos son los aluminatos de calcio con un mayor contenido de CaO tales como el monoaluminato de calcio (CA), el componente principal del cemento aluminoso, que también es importante para el comportamiento reológico y de solidificación de los cementos aluminosos.

Por tanto, el requisito acerca del contenido de CaO del cemento aluminoso como aglutinante y el requisito acerca del contenido de CaO del hormigón refractario son opuestos.

Hasta la fecha no ha estado disponible para el sector de la química para la construcción y la industria de refractarios un cemento aluminoso que estuviese exento de hierro, y por lo tanto fuera blanco y adecuado para la producción de hormigones refractarios, y al mismo tiempo presentase la reactividad hidráulica, formadora de resistencia, más alta posible. Por lo tanto, el objeto de la presente invención era proporcionar un cemento aluminoso de este tipo.

Sorprendentemente, se ha hallado ahora que un cemento aluminoso blanco que contiene al menos 90% en peso de monoaluminato de calcio (CA), presenta un valor A/C en el intervalo de 1,75 a 2,0, se ha molido hasta una finura de molienda de 3.500 a 6.000  $\text{cm}^2/\text{g}$  y tiene una distribución de tamaños de partícula con un grado de escarpadura o pendiente "n" en el intervalo de 1,1 a 1,5, con un parámetro de posición  $x'$  de 8 - 20  $\mu\text{m}$  en una cuadrícula

granulométrica RRSB, satisface los requisitos anteriores.

5 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un cemento aluminoso blanco que contiene al menos 90% en peso de monoaluminato de calcio (CA) y presenta un valor A/C en el intervalo de 1,75 a 2,0, una finura de molienda en el intervalo de 3.500 a 6.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , una pendiente  $n$  en el intervalo de 1,1 a 1,5 y un parámetro de posición  $x'$  de 8 - 20  $\mu\text{m}$  en una cuadrícula granulométrica RRSB conforme a la norma DIN 66145. La invención también se refiere a su uso como componente aglutinante en formulaciones de la industria de refractarios, de la industria química para la construcción y en todos los campos de aplicación de los cementos aluminosos en donde resulten ventajosas las propiedades según la invención.

10 El cemento aluminoso contiene preferiblemente menos de 3% en peso de  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  y/o menos de 7% en peso de  $\text{CA}_2$ . Corresponde en su reactividad hidráulica, con una consistencia de mortero comparable, al menos a los cementos aluminosos habituales en el comercio que tienen contenidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en torno a 40% en peso y a 50% en peso, es decir, muestra o incluso supera su conocido altísimo desarrollo de resistencia a la compresión, especialmente en el período de hasta 24 horas.

Su color en el sistema de color  $L^*a^*b^*$  se sitúa dentro de los siguientes rangos de valores:

15  $L^*$ :  $92 \pm 4$ , preferiblemente  $93 \pm 2$   
 $a^*$ : de -0,6 a +0,7  
 $b^*$ : de -0,6 a +2,5

20 Se ha puesto de manifiesto que el cemento aluminoso según la invención tiene sorprendentemente una serie de ventajas como aglutinante en formulaciones refractarias y composiciones químicas para la construcción en sí conocidas.

25 Estas ventajas provienen, por una parte, del hecho de que cuando se utiliza en hormigones refractarios el cemento aluminoso según la invención, hidráulicamente muy activo, se puede reducir considerablemente el contenido de aglutinante en comparación con formulaciones habituales hasta la fecha que utilizan cementos aluminosos exentos de hierro con 70 y 80% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sin que se originen por ello inconvenientes en las propiedades de elaboración, en la resistencia a la compresión o en las propiedades refractarias. Debido a las propiedades refractarias conocidas de los distintos aluminatos de calcio, eran de esperar inconvenientes cuando se utilizase el cemento aluminoso según la invención.

30 Debido a las sorprendentes propiedades del cemento aluminoso según la invención, se puede reducir su proporción en materiales refractarios y hormigones refractarios hasta el punto de que el contenido de monoaluminato de calcio (CA) en estos morteros y hormigones es comparable al que introducen en estos morteros refractarios los cementos aluminosos blancos convencionales, con alto contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , al tiempo que se evita la incorporación de CaO a través de fases de aluminato de calcio hidráulicamente no reactivas tales como dialuminato de calcio ( $\text{CA}_2$ ). Se obtienen así propiedades refractarias comparables o mejores del mortero refractario y los hormigones refractarios.

35 También se ha evidenciado que, cuando se utiliza el cemento aluminoso según la invención en lugar de los cementos aluminosos convencionales del estado de la técnica que contienen 70 y 80% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la fluidez de las formulaciones refractarias conocidas mejora claramente. Esto resulta sorprendente, ya que el cemento aluminoso según la invención tiene valores de pendiente  $n$  relativamente altos, de 1,1 - 1,5, en la cuadrícula granulométrica RRSB conforme a la norma DIN 66145. El cemento aluminoso según la invención, cuya preparación se ilustra en los Ejemplos 1 y 2, y que se ha ensayado en los Ejemplos 3 a 6, presentaba un parámetro de posición  $x'$  de 13,60 y una pendiente  $n = 1,29$ , con una finura de molienda de 4.323  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Su demanda de agua, medida en la pasta conforme a la norma EN 196-3, era 39,0%.

40 La correlación fundamental entre la demanda de agua de un cemento, conforme a la norma EN 196-3, y la superficie específica según Blaine, así como el parámetro de posición  $x'$  y la pendiente  $n$  en la cuadrícula RRSB conforme a la norma DIN 66145 se ha investigado exhaustivamente y ya es conocida; véase, por ejemplo, S. Sprung, K. Kuhlmann, H.-G. Ellerbrock, "Korngrößenverteilung und Eigenschaften von Zement", parte II, ZKG n.º 9/1985, pág. 530 y VDZ Zementtaschenbuch 2002, punto 5, págs. 139 y siguientes.

45 El parámetro de situación  $x'$  en la cuadrícula granulométrica RRSB conforme a la norma DIN 66145 designa aquellos tamaños de partícula en los que la proporción de partículas con un tamaño (en  $\mu\text{m}$ ) mayor que  $x'$  es 36,8% y la proporción de partículas menores que  $x'$  es 63,2%. La pendiente  $n$  de las rectas RRSB es una medida de la amplitud de la distribución. Cuanto mayor es el valor de  $n$ , más estrecha es la distribución de tamaños de partícula.

50 Debido al hecho reconocido de que la demanda de agua de un cemento aumenta con valores Blaine crecientes y parámetros de posición  $x'$  decrecientes de la distribución de tamaños de partícula, y de que también se incrementa, siendo el parámetro de posición  $x'$  el mismo, con una distribución de tamaños de partícula que se hace más estrecha, es inesperada la mejora en el comportamiento de fluencia cuando se emplea el cemento aluminoso según la invención en formulaciones tanto de la industria de refractarios como en la química para la construcción.

Con el cemento aluminoso según la invención es posible producir formulaciones químicas para la construcción, de color blanco puro y de colores específicos, con la mayor reactividad hidráulica posible y también por encima de lo que antes era posible. Al mismo tiempo se pone de manifiesto, en estas formulaciones químicas para la construcción y en otras, es decir, que no son de color blanco, la sorprendente propiedad del cemento aluminoso según la invención de originar, con una cantidad añadida claramente menor, un comportamiento de fluencia mejorado debido a, o a pesar de, su escarpada curva de distribución granulométrica.

Un cemento aluminoso según la invención contiene al menos 90% en peso de CA, preferiblemente 92% en peso o más y, de manera especialmente preferida, 95% en peso o más. El contenido de  $C_{12}A_7$  se sitúa preferiblemente en 3% en peso o inferior, especialmente en 2% en peso o inferior y, de manera muy especialmente preferida, en 1% en peso o inferior. El contenido de  $CA_2$  se sitúa preferiblemente en 7% en peso o inferior, en particular en 6% en peso o inferior y, de manera muy especialmente preferida, en 4% en peso o inferior.

Para cementos aluminosos según la invención, la pendiente  $n$  en una cuadrícula granulométrica RRSB vale de 1,1 a 1,5, preferiblemente de 1,15 a 1,4 y en particular de 1,2 a 1,3. El parámetro de posición  $x'$  se sitúa en el intervalo de 8 a 20  $\mu\text{m}$ , preferiblemente en el intervalo de 10 a 18  $\mu\text{m}$  y de manera especialmente preferida, en el intervalo de 11 a 17  $\mu\text{m}$ . La finura según Blaine se sitúa en el intervalo de 3.500 a 6.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , preferiblemente en el intervalo de 4.000 a 5.000  $\text{cm}^2/\text{g}$  y en especial en el intervalo de 4.200 a 4.800  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

El cemento aluminoso según la invención puede fundirse o sinterizarse de manera en sí conocida a partir de una mezcla exacta correspondiente de materias primas que contengan aluminio y cal. Es particularmente adecuada la preparación en estado fundido por medio de un procedimiento de plasma en un horno de arco eléctrico.

Después de enfriado, se muele el clínker de una manera en sí conocida. El sistema de molienda, la duración la misma y el aporte de energía se seleccionan de manera que se consiga la distribución de tamaños de partícula y la finura de molienda requeridas. En caso necesario, se puede realizar también una operación de tamizado. El clínker de cemento aluminoso enfriado, que se presenta en trozos pequeños, se muele finamente en instalaciones de molienda adecuadas, según la norma EN 14647, apartado 5, por regla general sin aditivos adicionales. Son adecuados, en principio, molinos de bolas en los que bolas de molienda de distintos tamaños, en un cuerpo de molino cilíndrico rotatorio, desmenuzan el material a moler por medio de movimientos de rodadura y de caída. Por lo general, los sistemas de molinos de bolas están equipados con controles de flujo másico y los llamados clasificadores por aire, que extraen del circuito de molienda la fracción del cemento que ha llegado al objetivo de finura y a los parámetros granulométricos deseados. Sin embargo, también son adecuados molinos de rodillos de lecho de material, con mayor eficiencia energética, que trabajan por el procedimiento de desmenuzamiento a presión, solos o en combinación con sistemas de molinos de bolas y molinos de rodillos verticales. Los cementos que se han molido en molinos de rodillos de lecho de material y molinos de rodillos verticales presentan, comparados con cementos procedentes de molinos de bolas, una distribución de tamaños de partícula más estrecha. También es posible ajustar los parámetros granulométricos según la invención mediante la mezcla de distintos lotes de cemento procedentes de los mismos o distintos sistemas de molienda.

Dado que el cemento aluminoso según la invención, además de tener una reactividad hidráulica muy alta, también es muy adecuado para el uso en hormigones refractarios, se prefiere realizar la molienda del clínker según la invención en sistemas en los que el molino de bolas esté equipado con cuerpos de molienda de óxido de aluminio en lugar de bolas de acero, y están provistos de un revestimiento de óxido de aluminio. Es asimismo adecuado, por ejemplo, un molino de lecho fluidizado de chorros opuestos. De esta manera se reduce al mínimo la introducción de hierro metálico y se consiguen contenidos de hierro metálico muy pequeños, por debajo de 100 ppm, lo que contribuye a una resistencia particularmente elevada frente al CO de los hormigones vaciables producidos con ello.

Debido a sus propiedades ventajosas, el cemento aluminoso según la invención es muy adecuado para la producción de productos químicos para la construcción, tales como masillas para emplastecer, enlucidos, pegamentos para baldosas, morteros para reparaciones, masas fluidas, masas niveladoras para suelos, morteros y hormigones proyectados, hormigones para revestimientos de tuberías y también para solidificar materiales de desecho problemáticos e inmovilizar sustancias contaminantes, así como para el uso en procesos de desulfatación dentro del tratamiento de las aguas residuales. Las formulaciones existentes se pueden conservar en sus principales términos. Gracias al buen grado de asentamiento que se alcanza cuando se utiliza el cemento aluminoso según la invención en las formulaciones, por regla general se puede mantener las proporciones de licuantes y fluidificantes en las formulaciones existentes, mientras que la necesidad de adición de retardantes permanece inalterada o bien aumenta ligeramente debido a la alta reactividad hidráulica del cemento aluminoso.

El cemento aluminoso según la invención es muy adecuado, además, para producir hormigones vaciables y otros productos para la industria de refractarios. También aquí es eventualmente necesaria y recomendada una adaptación de las formulaciones de la manera que los especialistas consideren necesaria, a causa, por un lado, de la disminución de la fracción de aglutinante y, por otro lado, del cambio positivo del comportamiento de fluencia. Mediante el uso del cemento aluminoso según la invención es posible ahora, en principio, transformar hormigones vaciables existentes en tipos de hormigón refractario con bajo contenido de CaO conforme a la norma DIN EN ISO 1927-1. Resulta ventajoso aquí que el contenido de hierro, calculado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sea preferiblemente 0,3% en peso

o inferior, de manera especialmente preferida 0,2% en peso o inferior y, en especial, 0,1% en peso o inferior.

Se explicará la invención por medio de los siguientes ejemplos sin que, sin embargo, la misma esté limitada a las formas particulares de realización descritas. Salvo que se indique otra cosa, o sea evidente por el contexto, los datos en porcentaje se refieren al peso, y en caso de duda al peso total de la mezcla.

- 5 La invención se refiere a todas las combinaciones de ejecuciones preferidas, en tanto que no sean mutuamente excluyentes. Las indicaciones de "alrededor de" o "aproximadamente", en relación con un dato numérico, significan que están incluidos valores superiores o inferiores en al menos 10%, o valores superiores o inferiores en 5%, y en todo caso valores superiores o inferiores en 1%.

Ejemplo 1

- 10 Para preparar cemento aluminoso según la invención se produjo clínker en una instalación de arco eléctrico trifásica de 300 KVA, con camisa de horno refrigerada por agua y tres electrodos de grafito de 60 mm de diámetro dispuestos verticalmente. Se emplearon como materiales de partida alúmina de grano fino,  $Al_2O_3$  (SO 143, razón social DADCO) y cal calcinada, CaO (Precal 30s, razón social SchäferKalk) con la composición química de la Tabla 3.

- 15 Tabla 3: Composición química de los materiales de partida

Materiales de partida	Alúmina	CaO
Pérdida por calcinación a 1.000°C	3,00%	2,40%
$SiO_2$	0,00%	0,13%
$Al_2O_3$	96,67%	0,10%
$TiO_2$	0,00%	0,00%
$Fe_2O_3$	0,01%	0,03%
CaO	0,00%	96,59%
MgO	0,00%	0,75%
$Na_2O$	0,32%	0,00%
$SO_3$	0,00%	0,00%

- 20 A partir de los materiales de partida se preparó una mezcla homogénea compuesta de 65% en peso de alúmina y 35% en peso de CaO. El horno se hizo funcionar principalmente en el modo de arco eléctrico y se vertió la masa fundida en recipientes de fundición gris de 7,5 litros, de dimensiones 250 x 125 x 250 mm<sup>3</sup>. Tras la solidificación externa de la masa fundida, se retiró del molde y se enfriaron los lingotes a temperatura ambiente sin medidas adicionales. En 25 recipientes de colada medidos, la temperatura de la masa fundida al salir del horno se situó entre 1.640°C y 1.690°C. El material enfriado se molió en un molino de bolas, utilizando elementos de molienda de  $Al_2O_3$  y revestimiento de  $Al_2O_3$ , hasta diversos grados de finura según Blaine, y se ajustaron así diversos parámetros de finura.

- 25 También se ofrecen cementos aluminosos blancos como productos químicos para la construcción y se anuncia que corresponden en todos los parámetros de calidad a los cementos aluminosos tradicionales. Sin embargo, según investigaciones realizadas por los inventores estos cementos aluminosos corresponden predominantemente, en su composición química y mineralógica, a las calidades optimizadas para su uso en el sector de refractarios con contenidos de  $Al_2O_3$  en torno a 70%. En la Tabla 4 se presentan los resultados de los análisis mineralógicos en algunos de estos cementos aluminosos blancos, junto con el clínker de cemento aluminoso según la invención (ETZ/K1 y ETZ/K2).
- 30

Tabla 4: Análisis mineralógico de cementos aluminosos blancos

Cemento aluminoso	Análisis de fases [%]			
	CA	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	CA <sub>2</sub>	A
CA-25R (razón social Almatís)	40,7	4,9	10,2	44,2
CA-270 (razón social Almatís)	57,9	0,0	17,8	24,3
SECAR 71 (razón social Kerneos)	58,2	0,3	40,6	0,9
TERNAL WHITE (razón social Kerneos)	60,5	0,5	37,5	1,5
SECAR 80 (razón social Kerneos)	34,8	0,9	25,7	38,6
GORKAL 70 (razón social Gorka)	76,3	0,3	22,8	0,6
ETZ/K1	95,4	0,4	3,7	0,5
ETZ/K2	94,6	0,7	4,1	0,6

5 De los datos de la Tabla 4 se desprende claramente que los contenidos de monoaluminato de calcio (CA) en cementos aluminosos habituales en el comercio, con 70 y 80% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o más, son significativamente menores que en el cemento aluminoso según la invención. En el SECAR 71 se encontró un contenido de CA de aprox. 58% en peso. En el SECAR 80 se encontró aprox. 40% en peso de alúmina y, correspondientemente, un contenido de CA de 34,8% en peso. El contenido máximo relativo de monoaluminato de calcio, con 76% en peso, lo presentó la muestra de GORKAL 70 que, sin embargo, todavía se sitúa 19% por debajo del cemento aluminoso según la invención.

10 La Tabla 5 contiene los análisis químicos de los cementos aluminosos (respectivamente ETZ 1 y ETZ 2) molidos a partir de los clínkeres ETZ/K1 y ETZ/K2 de cemento aluminoso y los cementos aluminosos habituales en el comercio de la Tabla 4. El contenido de K<sub>2</sub>O de todas las muestras de la Tabla 5 fue 0,00%, y por lo tanto ya no se indica.

Tabla 5: Análisis químico de cementos aluminosos blancos

Cemento aluminoso	Análisis químico [%]						A/C	Pérdida por calcinación a 1.000°C
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O		
CA-25R (razón social Almatís)	0,04	80,51	0,07	18,44	0,05	0,15	4,37	0,72
CA-270 (razón social Almatís)	0,08	74,28	0,09	25,65	0,14	0,00	2,90	0,18
SECAR 71 (razón social Kerneos)	0,26	70,22	0,11	29,48	0,12	0,00	2,38	0,25
TERNAL WHITE (razón social Kerneos)	0,15	70,67	0,04	28,76	0,13	0,00	2,45	0,19
SECAR 80 (razón social Kerneos)	0,12	80,82	0,06	16,53	0,03	0,40	4,89	2,43
GORKAL 70 (razón social Gorka)	0,15	70,15	0,07	28,86	0,06	0,00	2,43	0,71
ETZ 1	0,43	64,43	0,03	34,70	0,18	0,00	1,86	0,24
ETZ 2	0,40	64,24	0,02	34,83	0,17	0,00	1,84	0,30

Ejemplo 2

5 A partir de los clínkeres de cemento aluminoso del Ejemplo 1 se molieron un cemento aluminoso según la invención (ETZ 1) y un cemento aluminoso que no es según la invención (ETZ 2). Ambos cementos se molieron en un molino de bolas con elementos de molienda de  $Al_2O_3$  y revestimiento de  $Al_2O_3$ . El cemento aluminoso según la invención se molió en un sistema de molienda con clasificador, mientras que el cemento aluminoso que no es según la invención se preparó con funcionamiento continuo sin clasificación. Como característica diferenciadora primaria con respecto al cemento aluminoso según la invención, en el cemento aluminoso que no es según la invención, se pretendía una pendiente n en la cuadrícula granulométrica RRSB conforme a la norma DIN 66145 de <1,1, teniendo una finura de molienda específica según Blaine comparable.

10 En ambos cementos se determinó conforme a la norma EN 14647 la demanda de agua para lograr el fraguado estándar, los tiempos de endurecimiento en pasta y en mortero, y la resistencia a la compresión en mortero estándar después de 24 horas. De acuerdo con las especificaciones de la norma EN 14647, para determinar el fraguado estándar y la demanda de agua requerida para ello se aplica el procedimiento de ensayo de la norma EN 196-3. La determinación de la resistencia a la compresión según la norma EN 14647 se lleva a cabo en un mortero normalizado, que se desvía ligeramente en su composición de las prescripciones de la norma EN 196-1. Con el mismo contenido de arena normalizada de 1.350 g, el mortero contiene 500 g de cemento aluminoso y 250 g de agua. La determinación de los tiempos de solidificación en el mortero se llevó a cabo de manera análoga al procedimiento de la norma EN 196-3 en este mortero normalizado. Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 6. La Tabla 6 muestra además los valores para cementos aluminosos blancos, habituales en el comercio, examinados de la misma manera.

Tabla 6: Datos técnicos/físicos

Cemento aluminoso	Agua [%]	Solidificación en pasta [h:min.]		Solidificación en mortero [h:min.]		Resistencia a la compresión 24 h [MPa]
		Comienzo	Final	Comienzo	Final	
CA-25R	24,8	0:45	0:55	0:30	0:40	40,6
CA-270	22,0	12:00	14:40	4:10	4:15	78,7
SECAR 71	26,0	5:45	6:40	2:50	2:55	76,0
TERNAL WHITE	28,6	3:55	8:30	00:40	1:25	69,6
SECAR 80	-	-	-	1:30	2:20	20,3
ETZ 1	39,0	08:00	11:00	03:50	04:15	76,1
ETZ 2	28,0	1:30	2:05	00:15	00:35	62,9

25 En la Tabla 7 se resumen, para los mismos cementos aluminosos, los resultados de las determinaciones de la finura de molienda según Blaine y de los parámetros granulométricos  $x'$  y n en la cuadrícula granulométrica RRSB conforme a la norma DIN 66145, así como los parámetros de color según el sistema  $L^*a^*b^*$ . La determinación de los parámetros granulométricos  $x'$  y n se realizó con el granulómetro láser HELOS, con RODOS T4.1, de la razón social Sympatec GmbH.

Tabla 7: Parámetros granulométricos y de color

Cemento aluminoso	Blaine [cm <sup>2</sup> /g]	x' [μm]	n	Parámetro de color		
				L*	a*	b*
CA-25R	8.910	12,79	0,57	95,42	-0,10	1,09
CA-270	4.120	16,39	0,68	93,86	0,00	0,38
SECAR 71	4.120	25,27	0,71	92,99	0,16	0,57
TERNAL WHITE	3.890	24,85	0,85	94,01	0,00	0,59
SECAR 80	8.750	14,06	0,53	95,93	-0,05	-0,04
GORKAL 70	4.410	23,07	0,89	91,83	0,19	0,38
ETZ 1	4.323	13,60	1,29	93,08	0,27	0,66
ETZ 2	4.160	16,61	0,80	94,54	0,35	1,27

De la Tabla 6 se deduce claramente la demanda de agua relativamente alta, de 39,0%, del cemento aluminoso según la invención ETZ 1 para llegar al fraguado estándar. El cemento aluminoso ETZ 2 que no es según la invención, con 28%, se mueve dentro del intervalo normal. Si se buscan los parámetros granulométricos correspondientes en la Tabla 7, se puede observar que las diferentes demandas de agua se pueden achacar, en particular, a la pendiente relativamente alta según la invención, de 1,29, del cemento aluminoso según la invención y la moderada pendiente que no es según la invención, de 0,80, del cemento aluminoso que no es según la invención. Las pendientes n medidas de los cementos aluminosos blancos comparativos habituales en el comercio se sitúan entre 0,57 (CA-25R) y 0,89 (GORKAL 70). Se puede apreciar que los valores de Blaine de estos cementos son muy distintos.

Los análisis llevados a cabo sobre los materiales del comercio tienen carácter de muestreo puntual, y no constituyen datos medios representativos. Sin embargo, según la experiencia, los productos de marcas europeas tienen un alto nivel de homogeneidad, de modo que estas investigaciones permiten deducir la composición de los cementos durante periodos de tiempo más largos.

Ejemplo 3

Con el cemento aluminoso ETZ 1 según la invención se prepararon, conforme a la clasificación de la norma DIN EN ISO 1927-1, "hormigones vaciables con contenido medio de cemento (MCC)", "hormigones vaciables con bajo contenido de cemento (LCC)" y "hormigones vaciables con contenido ultrabajo de cemento (ULCC)" y se ensayaron en cuanto a sus propiedades de elaboración y refractarias. Como aglutinantes comparativos en los respectivos hormigones refractarios se utilizaron CA-270 (razón social Almatís) y SECAR 71 (razón social Kerneos). La cantidad añadida del cemento aluminoso según la invención se redujo de valores medios a valores bajos (máx. 10%, mín. 3%). Estos ensayos son representativos de variantes, habituales en el ramo, de otras formulaciones. En la Tabla 8 se refleja la composición de las formulaciones. La composición mineralógica y el análisis químico de los cementos aluminosos se encuentran en las Tablas 4 y 5.

Las formulaciones se componen de cementos aluminosos en calidad de aglutinante hidráulico, fracciones finas de alúmina reactiva y calcinada y microsílíce, así como alúmina sinterizada (alúmina tabular) con diversas granulometrías.

Los contenidos de cemento aluminoso en las formulaciones ascendieron a 10% (MTS1, MTS2, MTS3), 5% (MTS4, MTS5) y 3% (MTS6). Los ensayos MTS1 a MTS3 sirvieron para la comparación directa del cemento aluminoso según la invención con SECAR 71 y CA-270 en un MCC. En los ensayos MTS4 a MTS6 se investigó el rendimiento del cemento aluminoso según la invención. El ensayo MTS5 se diferenciaba de MTS4 por una adición de agua aproximadamente 10% inferior. En MTS6 se utilizó 3% de cemento aluminoso según la invención. Al disminuir el contenido de cemento aluminoso según la invención, aumentó la proporción de alúmina reactiva y calcinada en la formulación.

5 Los hormigones vaciables se prepararon de la manera siguiente: se pesaron y se homogeneizaron en cada caso 4.000 g de las formulaciones MTS1 a MTS6, a partir de los materiales de partida conforme a la Tabla 8. Se dispuso la mezcla en la artesa de un mezclador de mortero según la norma EN 196. Tras poner en marcha el mezclador en el nivel 1, se añadió de manera uniforme la cantidad respectiva de agua desmineralizada en el transcurso de 30 segundos. Después se continuó el proceso de mezcla durante 4 minutos más en el nivel 1.

Tabla 8: Formulaciones de hormigón refractario y sus propiedades

Formulación	MTS 1	MTS 2	MTS 3	MTS 4	MTS 5	MTS 6
Contenido total de CaO en el hormigón vaciable	3,0%	2,6%	3,5%	1,7%	1,7%	1,0%
Tipo de hormigón vaciable según la norma DIN EN ISO 1927-1	MCC	MCC	MCC	LCC	LCC	ULCC
Componentes						
SECAR 71, Kerneos	10,0%					
CA-270, Almatís		10,0%				
ETZ 1			10,0%	5,0%	5,0%	3,0%
Alúmina reactiva, razón social Almatís CL 370	2,5%	2,5%	2,5%	3,5%	3,5%	3,5%
Alúmina calcinada CT 9 FG, razón social Almatís	5,0%	5,0%	5,0%	9,0%	9,0%	11,0%
Microsílice Q 1, razón social RW silicium GmbH	2,5%	2,5%	2,5%	2,5%	2,5%	2,5%
Fluidificante Castament FS 60, razón social BASF	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
Alúmina tabular T-60 0-0,5 mm, razón social Almatís	14,9%	14,9%	14,9%	14,9%	14,9%	14,9%
Alúmina tabular T-60 0-1 mm, razón social Almatís	27,5%	27,5%	27,5%	27,5%	27,5%	27,5%
Alúmina tabular T-60 1-3 mm, razón social Almatís	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%
Alúmina tabular T-60 3-6 mm, razón social Almatís	17,5%	17,5%	17,5%	17,5%	17,5%	17,5%
Agua añadida a la mezcla seca	5,4%	5,4%	5,4%	5,4%	4,8%	5,2%

10 Inmediatamente después de finalizar el proceso de mezcla se midió el grado de asentamiento del hormigón refractario utilizando un embudo de asentamiento (EN 1015-3) y la mesa vibratoria A (EN 196-1). La determinación del grado de asentamiento sirve para evaluar el comportamiento de elaboración. Para ello se colocó el embudo de asentamiento en el centro de la placa metálica seca, de la mesa de sacudidas. Se llenó vertiendo gradualmente, con vibración, el hormigón refractario en el transcurso de 30 segundos. Después de separar y levantar inmediatamente el embudo de asentamiento, se sometió a vibración de nuevo durante 30 segundos.

15 A continuación se midió con el calibre el diámetro del hormigón refractario extendido, en dos direcciones en ángulo recto entre sí, se redondearon a 1 mm los valores medidos y se determinó el grado de asentamiento a5 en mm. El proceso de medida se repitió de la misma manera en el hormigón refractario almacenado de manera protegida, en cada caso al cabo de 15 y 30 minutos desde el inicio de la mezcla, y así se determinaron respectivamente el grado de asentamiento a15 y el grado de asentamiento a30.

20 Para la prueba de resistencia a la compresión se prepararon los hormigones refractarios de la misma manera que se ha descrito más arriba. La preparación de los prismas normalizados (4 cm x 4 cm x 16 cm) y la medida de la resistencia a la compresión en frío y la resistencia a la flexotracción en frío se realizaron conforme a la norma EN 196-1. El almacenamiento de los prismas se realizó en condiciones normalizadas durante 48 horas en el aire y

## ES 2 581 863 T3

después 24 horas a 110°C en una estufa de secado, con posterior enfriamiento a 20°C. En estos prismas se realizó la determinación de la densidad aparente, la resistencia a la flexión en frío y la resistencia a la compresión en frío después de 110°C, el tratamiento térmico a 1.000°C y 1.250°C, según la norma EN 1402-5 y la posterior determinación de la densidad aparente. La resistencia a la flexión en frío y la resistencia a la compresión en frío se determinaron conforme a la norma EN 196-1.

5

Los resultados de medida están reunidos en la Tabla 9.

Tabla 9: Propiedades de los hormigones vaciables

Formulación	MTS 1	MTS 2	MTS 3	MTS 4	MTS 5	MTS 6
Grado de asentamiento a5 [mm]	233	185	261	262	236	255
Grado de asentamiento a15 [mm]	235	153	245	247	214	245
Grado de asentamiento a30 [mm]	217	215	224	238	210	220
Densidad aparente después de 110°C [g/cm <sup>3</sup> ]	3,03	2,99	3,11	3,09	3,14	3,09
Resistencia a la flexión en frío después de 110°C [MPa]	16,8	11,1	17,9	15,1	15,4	9,4
Resistencia a la compresión en frío después de 110°C [MPa]	142,1	65,0	185,8	104,3	161,6	118,1
Densidad aparente después de 1.000°C [g/cm <sup>3</sup> ]	2,97	2,94	3,02	3,02	3,08	3,05
Resistencia a la flexión en frío después de 1.000°C [MPa]	17,9	17,3	18,5	22,4	21,5	13,8
Resistencia a la compresión en frío después de 1.000°C [MPa]	130,6	93,3	147,5	145,2	153,6	135,1
Densidad aparente después de 1.250°C [g/cm <sup>3</sup> ]	2,97	2,94	3,01	3,02	3,08	3,05
Resistencia a la flexión en frío después de 1.250°C [MPa]	18,2	19,4	20,2	>23,3	>23,3	>23,3
Resistencia a la compresión en frío después de 1.250°C [MPa]	129,8	105,9	152,0	141,4	168,4	171,6

10 Los preparados MTS1 a MTS3 muestran que el cemento aluminoso según la invención en la formulación MTS3 tiene el mejor grado de asentamiento en todos los puntos temporales de ensayo, con un contenido de cemento y de agua constantes.

En el caso de MTS3, las resistencias a la flexión en frío y a la compresión en frío son considerablemente más altas a todas las temperaturas de pretratamiento, en comparación con los preparados de los dos cementos aluminosos habituales en el comercio (MTS1 y MTS2).

15 Basándose en estos resultados, la cantidad añadida del cemento aluminoso según la invención se redujo gradualmente a 5% (MTS4 y MTS5) y 3% (MTS6). El preparado MTS4, con 5% de cemento aluminoso según la invención, mostró en todos los puntos temporales de medida un comportamiento de fluencia mejorado en comparación con MTS1, MTS2 y MTS3. En el caso de MTS4, con el contenido de 5% de cemento aluminoso según la invención, reducido a la mitad en comparación con MTS3, que tenía 10% de cemento aluminoso según la  
 20 invención, las resistencias a la compresión en frío después de 1.000°C y 1.250°C se sitúan ligeramente por debajo, pero en comparación con MTS1 y MTS2, que tenían 10% de cementos aluminosos habituales en el comercio, se

sitúan claramente por encima.

5 Dado que el MTS4, con un contenido de agua de 5,4%, presenta todavía muy buenas propiedades de nivelación, se repitió el preparado MTS5 con un contenido de agua reducido, en una proporción de 10%, hasta 4,8%. En comparación con MTS4, MTS5 mostró, con comportamiento de fluencia todavía bueno, un claro incremento de las resistencias a la compresión en frío después de todas las temperaturas.

10 En un paso ulterior se redujo aún más el contenido de cemento, yendo hacia un hormigón vaciable con contenido ultra bajo de cemento (MTS6). En este caso se puso de manifiesto, sorprendentemente, que incluso con una reducción de 30% de la cantidad original, lo que corresponde a una disminución en el contenido de cemento de 7% en términos absolutos en comparación con MTS3, se consiguió un excelente comportamiento de fluencia y la mayor resistencia a la compresión en frío tras la precocción a 1.250°C. Los valores de resistencia de MTS6 se sitúan, especialmente después de la precocción a 1.250°C, muy claramente por encima de los de los cementos comparativos, y por lo tanto satisfacen los requisitos establecidos para hormigones refractarios de alta calidad.

15 Los resultados de las investigaciones sobre los hormigones refractarios MTS3 a MTS6 muestran que, cuando se utiliza el cemento aluminoso según la invención, se puede reducir el contenido de aglutinante en los MCC, LCC y ULCC habituales, y se pueden producir hormigones refractarios que son generalmente de más alta calidad en comparación con el estado de la técnica.

Ejemplo 4

20 En un ensayo de reblandecimiento bajo carga conforme a la norma DIN EN ISO 1893 se comparó el cemento aluminoso según la invención con el cemento aluminoso CA-270 habitual en el comercio (razón social Almatris). El contenido de cemento en las formulaciones, 5% de cemento CA-270 y 3% de cemento aluminoso según la invención, se eligió de manera que en ambas formulaciones estaba presente el mismo contenido de 2,9% de monoaluminato de calcio (CA). El objetivo de este modo de proceder era estandarizar el contenido de fases de aluminato de calcio hidráulicamente activas, formadoras de resistencia temprana a la compresión. La formulación global con el CA-270 correspondía al preparado MTS4 de la Tabla 8. La formulación global con el cemento aluminoso según la invención correspondía al preparado MTS6 de la Tabla 8. Como diferencia con respecto a estos, en ambas formulaciones se utilizó 4,0% de agua. El pretratamiento térmico para la resistencia a la compresión en frío después de 1.000°C se realizó conforme a la norma EN 1402-5, y la determinación de la resistencia se realizó conforme a la norma EN 196-1.

30 El reblandecimiento bajo carga evalúa el comportamiento de reblandecimiento de materiales refractarios al aumentar la temperatura, bajo una carga constante.  $D_{max}$  indica el máximo alargamiento de la probeta a la temperatura  $T_{Dmax}$ . Partiendo de  $T_{Dmax}$ , los puntos T05 a T5 indican temperaturas en las que las probetas han experimentado una deformación (aplastamiento) de 0,5% (T05), 1% (T1), 2% (T2) o 5% (T5). Como carga constante se eligieron 0,2 MPa. En la Tabla 10 se exponen las formulaciones y resultados de los ensayos de reblandecimiento bajo carga.

Tabla 10: Reblandecimiento bajo carga conforme a la norma DIN EN ISO 1893

	MTS 4	MTS 6
CA-270 (razón social Almatris)	5,0%	
ETZ 1		3,0%
Monoaluminato de calcio (CA)	2,9%	2,9%
Adición de agua a la mezcla seca	4,0%	4,0%
$T_{Dmax}$ [°C]	1.328	1.331
$D_{max}$ [%]	0,92	0,85
T05 [°C]	1.441	1.442
T1 [°C]	1.459	1.462
T2 [°C]	1.477	1.481
T5 [°C]	1.522	1.532
Resistencia a la compresión en frío después de 1.000°C [MPa]	166,5	203,0

Los valores T05 a T5 de la Tabla 10 muestran que el cemento aluminoso según la invención presenta la misma o mayor refractariedad en comparación con el cemento aluminoso blanco habitual en el comercio CA-270 (razón social Almatís), teniendo el mismo contenido, 2,9%, de monoaluminato de calcio (CA) formador de resistencia temprana en la formulación. El contenido absoluto de cemento aluminoso según la invención se sitúa en solo 60% del contenido de cemento aluminoso habitual en el comercio (CA-270, razón social Almatís).

Ejemplo 5

Con el cemento aluminoso según la invención se prepararon hormigones vaciables con contenido regular de cemento, RCC, conforme a la norma DIN EN ISO 1927-1, utilizando alúmina reactiva CL 370, alúmina calcinada CT 9 FG y alúmina tabular T-60 (todo de la razón social Almatís) así como el fluidificante Castament FS 60, de la razón social BASF. La clasificación como RCC, a pesar del uso de plastificante, se decidió por la ausencia de adición de materiales finos < 1 µm. La preparación, la mezcla y el análisis del hormigón refractario se realizaron de manera análoga a la metodología del Ejemplo 3. Se utilizó SECAR 80 como cemento de comparación. La cantidad añadida del cemento aluminoso según la invención se redujo en este caso de valores altos a valores medianos (máx. 20%, mín. 12,5%). Las propiedades del RCC con SECAR 80 se consideraron como valores objetivo. La Tabla 11 enumera las formulaciones y los resultados.

Tabla 11: Formulaciones de hormigón refractario RCC

	Denominación de las formulaciones de hormigón refractario		
	RA 1	RA 2	RA 3
Contenido de CaO	3,3%	6,9%	4,3%
Tipo de hormigón vaciable según la norma DIN EN ISO 1927-1*	RCC	RCC	RCC
Formulación			
SECAR 80, Kerneos	20,0%		
ETZ 1		20,0%	12,5%
Alúmina reactiva CL 370	-	-	1,5%
Alúmina calcinada CT 9 FG	-	-	3,5%
Fluidificante	0,3%	0,3%	0,3%
Alúmina tabular 0-0,5 mm	14,7%	14,7%	17,2%
Alúmina tabular 0-1 mm	30,0%	30,0%	30,0%
Alúmina tabular 1-3 mm	20,0%	20,0%	20,0%
Alúmina tabular 3-6 mm	15,0%	15,0%	15,0%
Adición de agua	8,3%	6,3%	6,6%
Grado de asentamiento a5 [mm]	247	270	287
Grado de asentamiento a15 [mm]	246	240	262
Grado de asentamiento a30 [mm]	260	222	253

Resistencia a la flexión en frío después de 110°C [N/mm <sup>2</sup> ]	14,3	17,3	18,9
Resistencia a la compresión en frío después de 110°C [N/mm <sup>2</sup> ]	81,8	>125	>125
Densidad aparente después de 1.000°C	2,80	2,92	2,97
Resistencia a la flexión en frío después de 1.000°C [N/mm <sup>2</sup> ]	3,6	2,9	4,5
Resistencia a la compresión en frío después de 1.000°C [N/mm <sup>2</sup> ]	48,8	69,1	96,1
Densidad aparente después de 1.250°C	2,85	2,92	2,95
Resistencia a la flexión en frío después de 1.250°C [N/mm <sup>2</sup> ]	2,8	2,4	2,8
Resistencia a la compresión en frío después de 1.250°C [N/mm <sup>2</sup> ]	57,1	71,1	76,7

\* Diferente de DIN EN ISO 1927-1 con fluidificante

Se observa que, en comparación con las formulaciones RA1 y RA2, el cemento aluminoso según la invención conduce a un mejor grado de asentamiento, con una cantidad añadida de agua 24% menor. Al reducir el aglutinante en 37,5%, desde 20% a 12,5% en términos absolutos en RA3, el comportamiento de fluencia permanece invariablemente bueno, teniendo prácticamente el mismo contenido de agua que RA2. En las formulaciones con el cemento aluminoso según la invención (RA2, RA3), las resistencias a la compresión en frío son, tras todas las temperaturas de pretratamiento, considerablemente más altas que cuando se utiliza el cemento aluminoso habitual en el comercio.

#### Ejemplo 6

Con el cemento aluminoso según la invención se prepararon distintas mezclas de productos químicos para la construcción tales como masas para emplastecer autonivelantes, utilizando componentes aglutinantes, aditivos y materiales de carga habituales en el ramo, como es típico para productos en el sector de pegamentos para baldosas, masas igualadoras, masas para emplastecer y morteros para reparaciones. Entre las formulaciones químicas para la construcción, la masa para emplastecer autonivelante es un producto especialmente exigente. Por un lado, estas formulaciones deben poseer de buena a muy buena nivelación durante todo el tiempo de elaboración de 30 minutos y, por otro lado, deben garantizar una elevada resistencia temprana y una rápida aptitud para ser pisadas. Por regla general, las masas para emplastecer autonivelantes de alta calidad contienen un alto contenido de cemento aluminoso.

La composición de las diversas formulaciones está reproducida íntegramente en las tres Tablas 12, 13 y 14. En ellas, los componentes de la formulación se dividen en "aglutinantes", "aditivos I y II" y "materiales de carga". Cada una de las tres formulaciones básicas se ejecutó con tres cementos aluminosos: el cemento aluminoso según la invención, el cemento de comparación blanco SECAR 71 (razón social Kerneos) y el cemento de comparación rico en hierro Istra 40 (razón social Calucem).

Cada una de las tres mezclas se preparó en cada caso con dos contenidos distintos de aglutinante, y se ensayó en cuanto a consistencia a lo largo de un período de 30 minutos después de su obtención mediante la medida de los valores de asentamiento a5, a15 y a30, y también en cuanto a su resistencia a la compresión en prismas normalizados de 4 cm x 4 cm x 16 cm al cabo de 4, 6 y 24 horas. A continuación se explican los términos y abreviaturas utilizados en las Tablas 12, 13 y 14.

Se entienden por "aglutinantes" los componentes de la formulación: cemento Portland (OPC) Dyckerhoff Weiß Strong CEM I 52,5 R, razón social Dyckerhoff, cemento aluminoso (CAC) y sulfato de calcio (HH) Alpha-Halbhydrat Special 40 W, razón social Casea.

Se designan "Aditivos I" los aditivos con efecto primario retardante y acelerante: ácido L(+)-tartárico p.a. (WS), razón social Neolab, n.º de artículo 5120; carbonato de sodio anhidro p.a. (NaC), razón social Neolab, n.º de artículo 4750; y carbonato de litio puro (LiC), razón social Merck, n.º de artículo 5670.

"Aditivos II" son aquellos aditivos que influyen principalmente en la consistencia de la mezcla: hidróxido de calcio p.a. (CH), razón social Neolab, n.º de artículo 3630; fluidificante Melflux 2641F (VF), razón social BASF; éter de celulosa Culminal MHPC-500 PF (CE), razón social Ashland; y antiespumante Agitan P 801 (ES), razón social Münzing Chemie GmbH.

- 5 Se denominan "materiales de carga" (F) a materiales inertes que no participan en las reacciones hidráulicas. En los ejemplos se utilizaron arena de cuarzo Quarzsand F33 (F1), razón social Quarzwerke GmbH y cuarzo en polvo Quarzmehl Millisil W3 (F2), razón social Quarzwerke GmbH.

10 Todos los valores porcentuales reflejados en las Tablas 12-14 se refieren a la fracción porcentual de un componente en el peso total de la mezcla. La diferencia principal entre las series de ensayos es la relación de los componentes aglutinantes OPC, CAC y HH entre sí.

Todas las mezclas de productos químicos para la construcción se amasaron con un valor constante de agua/sólido (valor W/S) de 0,21.

15 No se realizó ninguna modificación sustancial dentro de una formulación con una proporción dada de aglutinante, salvo la variación del cemento aluminoso y las ligeras adaptaciones de los contenidos de retardante y de hidróxido de calcio necesarios para ajustar a  $40 \pm 5$  minutos el inicio de la solidificación de la mezcla amasada.

20 El ensayo del grado de extensión se realizó pesando exactamente en cada caso 2.000 g de la mezcla de formulación seca y mezclándolos en un mezclador de mortero conforme a la norma EN 196 con 420 g de agua desmineralizada durante 30 segundos en el nivel I y después durante 90 segundos en el nivel II. Para ello se dispuso previamente el agua de amasado en la artesa de mezcla y luego se añadió la mezcla seca. La mezcla apta para el vertido obtenida se distribuyó inmediatamente entre tres anillos de derrame, es decir, recipientes de aluminio de forma anular con una altura de 35 mm y un diámetro interno de 68 mm, que estaban dispuestos de manera centrada sobre tres placas de extensión de plexiglás secas, provistas de graduaciones concéntricas. Cinco minutos después del inicio de la mezcla se levantó el primer anillo y se estableció como valor a5 el diámetro de la masa extendida circularmente, tomando el valor medio de dos mediciones realizadas con un calibre, en direcciones mutuamente perpendiculares. Se procedió del mismo modo con los otros dos anillos transcurridos 15 y 30 minutos, y se determinaron los valores a15 y a30.

30 Para determinar la resistencia a la compresión después de 4, 6 y 24 horas, se prepararon del mismo modo las mezclas de productos químicos para la construcción y se vertieron después los materiales aptos para el vaciado, una vez terminado el proceso de mezcla, sin medidas de compactación adicionales, en moldes prismáticos conforme a la norma EN 196. Se conservaron los moldes como especifica la norma EN 196 y, en los plazos previstos, se ensayaron los prismas conforme a la norma.

35 En la Tabla 12 se compara el cemento aluminoso según la invención ETZ 1 con un SECAR 71 y un Istra 40 en una masa para emplastecer con elevada proporción de cemento aluminoso y proporción media de sulfato de calcio en el aglutinante. El aglutinante comprendía en este caso 15% de OPC, 60% de CAC y 25% de HH. La relación OPC/CAC ascendía a 0,25 y la relación CAC/HH a 2,40. La formulación se llevó a cabo con un contenido de aglutinante de 30% y de 20%.

Tabla 12: Masa para emplastecer con alto contenido de cemento aluminoso y contenido medio de sulfato de calcio

Cemento aluminoso	ETZ1	Istra 40	SECAR 71	ETZ1	Istra 40	SECAR 71
Formulación						
OPC [%]	4,50	4,50	4,50	3,00	3,00	3,00
CAC [%]	18,00	18,00	18,00	12,00	12,00	12,00
HH [%]	7,50	7,50	7,50	5,00	5,00	5,00
Suma de aglutinantes	30,00	30,00	30,00	20,00	20,00	20,00
Aditivo I						
WS [%]	0,21	0,11	0,11	0,14	0,07	0,07
NaC [%]	0,36	0,21	0,21	0,26	0,16	0,16

ES 2 581 863 T3

LiC [%]	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
Aditivo II						
CH [%]	1,17	1,17	1,17	0,80	0,80	0,80
VF [%]	0,15	0,15	0,15	0,10	0,10	0,10
CE [%]	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08
ES [%]	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12
Materiales de carga						
F1 [%]	47,53	47,70	47,70	54,94	55,05	55,05
F2 [%]	20,37	20,45	20,45	23,54	23,60	23,60
Valor W/F	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
Grado de extensión						
a5 [mm]	225	221	223	209	202	205
a15 [mm]	228	217	226	206	205	200
a30 [mm]	210	189	202	206	170	190
Resistencia a la compresión						
4 h [MPa]	28,3	7,1	18,5	16,0	5,4	11,3
6 h [MPa]	28,6	7,4	23,6	17,3	10,9	14,3
24 h [MPa]	32,0	7,4	28,1	20,7	11,5	17,8

5 Los grados de extensión hallados muestran, tanto para la masa de emplastecer rica en aglutinante (30%) como para la pobre en aglutinante (20%), la mejor capacidad de fluencia y el desarrollo de la resistencia temprana considerablemente más pronunciado hasta 24 horas en el caso de utilizar el cemento aluminoso según la invención, en comparación con los dos cementos de comparación habituales en el comercio.

10 En la Tabla 13 se confronta el cemento aluminoso según la invención con un SECAR 71 y un Istra 40 en una masa para emplastecer con proporción media de cemento aluminoso y proporción media de sulfato de calcio en el aglutinante. El aglutinante comprendía en este caso 22,7% de OPC, 54,6% de CAC y 22,7% de HH. La relación OPC/CAC era 0,42 y la relación CAC/HD era 2,40. La formulación se ejecutó con contenidos de aglutinante de 30% y de 25%.

## ES 2 581 863 T3

Tabla 13: Masa para emplastecer con contenido medio de cemento aluminoso y contenido medio de sulfato de calcio

Cemento aluminoso	ETZ1	Istra 40	SECAR 71	ETZ1	Istra 40	SECAR 71
Formulación						
OPC [%]	6,82	6,82	6,82	5,68	5,68	5,68
CAC [%]	16,37	16,37	16,37	13,64	13,64	13,64
HH [%]	6,81	6,81	6,81	5,68	5,68	5,68
Suma de aglutinantes	30,00	30,00	30,00	25,00	25,00	25,00
Aditivo I						
WS [%]	0,18	0,11	0,11	0,15	0,09	0,09
NaC [%]	0,33	0,21	0,21	0,28	0,18	0,18
LiC [%]	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Aditivo II						
CH [%]	1,17	1,17	1,17	0,98	0,98	0,98
VF [%]	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
CE [%]	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08
ES [%]	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
Materiales de carga						
F1 [%]	47,57	47,70	47,70	51,25	51,36	51,36
F2 [%]	20,39	20,45	20,45	21,97	22,02	22,02
Valor W/F	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
Grado de extensión						
a5 [mm]	228	223	224	230	218	213
a15 [mm]	230	234	213	231	213	220
a30 [mm]	211	202	178	193	156	199
Resistencia a la compresión						
4 h [MPa]	25,3	8,7	10,2	19,8	9,2	14,3
6 h [MPa]	27,4	9,2	21,4	22,9	11,2	17,8
24 h [MPa]	29,4	9,4	24,1	26,3	12,1	23,4

También en la formulación con contenido medio de cemento aluminoso y contenido medio de sulfato de calcio demostró el cemento aluminoso según la invención sus propiedades ventajosas en comparación con el estado de la técnica, por sus mayores grados de extensión y el desarrollo considerablemente más intenso de resistencia temprana hasta 24 horas, en comparación con los dos cementos comparativos Istra 40 y SECAR71.

- 5 En la Tabla 14 se confronta el cemento aluminoso según la invención con un SECAR 71 y un Istra 40 en una masa para emplastecer con proporción media de cemento aluminoso y alto contenido de sulfato de calcio en el aglutinante. El aglutinante comprendía 20,4% de OPC, 49,6% de CAC y 30,0% de HH. La relación OPC/CAC era 0,41 y la relación CAC/HH era 1,65. La formulación se ejecutó con contenidos de aglutinante de 30% y de 20%.

- 10 Dentro de las formulaciones con el alto contenido de aglutinante de 30%, al cemento aluminoso según la invención ETZ 1 se le confrontó adicionalmente con el cemento aluminoso que no es según la invención ETZ 2. El cemento aluminoso que no es según la invención se molió a partir del clínker de cemento aluminoso según la invención ETZ/K2, con lo que se ajustaron una superficie específica según Blaine de 4.160 cm<sup>2</sup>/g, un parámetro de posición x' de 16,61 y una pendiente n de 0,80, que no es según la invención.

Tabla 14: Masa para emplastecer con contenido medio de cemento aluminoso y alto contenido de sulfato de calcio

Cemento aluminoso	ETZ 1	ETZ 2	Istra 40	SECAR 71	ETZ1	Istra 40	SECAR 71
Formulación							
OPC [%]	6,12	6,12	6,12	6,12	4,08	4,08	4,08
CAC [%]	14,88	14,88	14,88	14,88	9,92	9,92	9,92
HH [%]	9,00	9,00	9,00	9,00	6,00	6,00	6,00
Suma de aglutinantes	30,00	30,00	30,00	30,00	20,00	20,00	20,00
Aditivo I							
WS [%]	0,18	0,18	0,11	0,11	0,12	0,08	0,08
NaC [%]	0,33	0,33	0,21	0,21	0,24	0,16	0,16
LiC [%]	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
Aditivo II							
CH [%]	1,17	1,17	1,17	1,17	0,78	0,78	0,78
VF [%]	0,15	0,15	0,15	0,15	0,10	0,10	0,10
CE [%]	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08
ES [%]	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12
Materiales de carga							
F1 [%]	47,57	47,57	47,70	47,70	54,98	55,06	55,06
F2 [%]	20,39	20,39	20,45	20,45	23,56	23,60	23,60
Valor W/F	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
Grado de extensión							

## ES 2 581 863 T3

a5 [mm]	228	209	227	226	215	203	199
a15 [mm]	223	205	226	223	210	201	195
a30 [mm]	215	189	196	193	190	163	148
Resistencia a la compresión							
4 h [MPa]	30,2	15,7	5,8	7,0	18,8	1,5	4,1
6 h [MPa]	39,5	37,0	5,7	7,5	22,5	3,1	4,8
24 h [MPa]	45,8	40,0	6,9	7,1	24,9	4,3	5,3

5 Al igual que en las formulaciones con contenido medio y alto de cemento aluminoso y con contenido medio de sulfato de calcio, también en la formulación con alto contenido de sulfato de calcio se constataron de manera comparable las ventajas que se pueden conseguir mediante el uso del cemento aluminoso según la invención frente a los dos cementos aluminosos habituales en el comercio SECAR 71 e Istra 40. En la Tabla 14 se muestra además, en el ejemplo de la formulación rica en aglutinante (30%), que estas ventajas son claramente superiores en el caso de un cemento aluminoso preparado a partir de un clinker según la invención cuando se ajusta la pendiente  $n = 1,29$  según la invención que cuando se ajusta una pendiente  $n = 0,80$  que no es según la invención.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Cemento aluminoso blanco, caracterizado por que contiene al menos 90% en peso de monoaluminato de calcio, un valor de A/C en el intervalo de 1,75 a 2,0, una finura de molienda según Blaine en el intervalo de 3.500 a 6.000 cm<sup>2</sup>/g, una pendiente n en el intervalo de 1,1 a 1,5 y un parámetro de posición x' de 8 - 20 μm en una cuadrícula granulométrica RRSB conforme a la norma DIN 66145.
2. Cemento aluminoso según la reivindicación 1, caracterizado por que contiene ≤ 3% en peso de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, preferiblemente ≤ 2% en peso de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> y de manera especialmente preferida ≤ 1% en peso de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>.
3. Cemento aluminoso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que contiene ≤ 7% en peso de CA<sub>2</sub>, preferiblemente ≤ 6% en peso de CA<sub>2</sub> y de manera especialmente preferida ≤ 4% en peso de CA<sub>2</sub>.
- 10 4. Cemento aluminoso según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por que contiene ≥ 92% en peso de CA, preferiblemente ≥ 95% en peso de CA.
5. Cemento aluminoso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que su color en el sistema de color L\*a\*b\* se sitúa dentro de los intervalos de valores: L\* = 92 ± 4, preferiblemente 93 ± 2, a\* = de -0,6 a +0,7 y b\* = de -0,6 a +2,5.
- 15 6. Cemento aluminoso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que contiene ≤ 0,3% en peso de hierro, calculado como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preferiblemente ≤ 0,2% en peso, de manera especialmente preferida ≤ 0,1% en peso.
7. Cemento aluminoso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la pendiente n se sitúa en el intervalo de 1,15 a 1,40, preferiblemente en el intervalo de 1,20 a 1,30.
- 20 8. Cemento aluminoso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el parámetro de posición x' se sitúa en el intervalo de 10 a 18 μm, preferiblemente en el intervalo de 11 a 17 μm.
9. Cemento aluminoso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que tiene una finura según Blaine en el intervalo de 4.000 a 5.000 cm<sup>2</sup>/g, preferiblemente 4.200 a 4.800 cm<sup>2</sup>/g.
- 25 10. Uso de un cemento aluminoso según una de las reivindicaciones 1 a 9 como componente aglutinante en formulaciones de la industria química para la construcción.
11. Uso de un cemento aluminoso según una de las reivindicaciones 1 a 9 como componente aglutinante en formulaciones de la industria de refractarios.