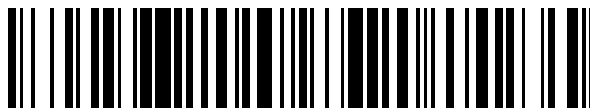


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 392**

21 Número de solicitud: 201530581

51 Int. Cl.:

C04B 7/12 (2006.01)

C04B 7/14 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

29.04.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

02.11.2016

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA (50.0%)
Campus de Arrosadía, s/n, Edificio de Rectorado
31006 Pamplona (Navarra) ES y
MAGNESITAS NAVARRAS, S.A (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SECO MENESES, Andrés;
URMENETA IBÁÑEZ GARCÍA, Pablo;
MIQUELEIZ JIMÉNEZ, Luis y
GANGUTIA PEPIN, Nicolás Manuel**

74 Agente/Representante:

ILLESCAS TABOADA, Manuel

54 Título: **Ligante hidráulico para materiales de construcción**

57 Resumen:

Ligante hidráulico para materiales de construcción que comprende: un activador provisto de óxido y/o hidróxido de magnesio y un material puzolánico que comprende óxidos de calcio, silicio y aluminio; en el que el activador tiene un tamaño de partícula inferior a 150µm, un contenido en óxido y/o hidróxido de magnesio entre el 60 y el 77%, un contenido en óxido y/o hidróxido de calcio de hasta el 15% y una relación óxido y/o hidróxido de magnesio/óxido y/o hidróxido de calcio mayor o igual a 4:1; y en el que el material puzolánico tiene un tamaño de partícula inferior a 50µm, teniendo además al menos un 60% de las partículas de material puzolánico un tamaño en el rango entre 3 y 30 µm

DESCRIPCIÓN

Ligante hidráulico para materiales de construcción.

5 OBJETO DE LA INVENCION

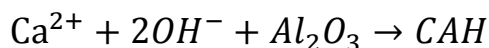
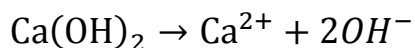
La presente invención pertenece al campo técnico de la construcción. Más concretamente al desarrollo de ligantes hidráulicos que comprenden materiales puzolánicos. El objeto de la invención es proporcionar unos nuevos ligantes hidráulicos que, solos o en combinación con
10 otros materiales, den lugar a materiales de construcción.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los ligantes hidráulicos (también conocidos como conglomerantes hidráulicos) son
15 sustancias inorgánicas que comprenden materiales puzolánicos. Dichos materiales puzolánicos contienen a su vez, óxidos de calcio, aluminio y silicio.

La principal característica de los ligantes hidráulicos es que, cuando se muelen por debajo de los 50 μm (típicamente hasta un 60-70% de las partículas en el rango entre 3 y 30 μm) y
20 entran en contacto con el agua, experimentan reacciones de hidratación que conducen a su fraguado y endurecimiento con carácter permanente.

Dichas reacciones se conocen como reacciones puzolánicas y se producen a partir de óxidos de aluminio, silicio y calcio en presencia de agua, que se combinan dando lugar a
25 los llamados geles puzolánicos: Calcio Silicatos Hidratados (CSH) y Calcio Aluminatos Hidratados (CAH), según las siguientes reacciones:



30 Los geles puzolánicos son los responsables del endurecimiento del material de construcción, en el seno del cual se forman. Dicho endurecimiento depende, entre otros factores, de la cantidad de óxidos, de su disponibilidad y de sus proporciones relativas. Una manera de establecer las proporciones más adecuadas entre los óxidos implicados en la

formación de geles puzolánicos es el Módulo de Hidraulicidad (IH) que se define como:

$$IH = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad [2]$$

- 5 Tradicionalmente se considera que el rango óptimo para obtener un endurecimiento adecuado es: $1,7 < IH < 2,3$, según se divulga por ejemplo en "Ghosh, S.N., Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing. Tech Books International, 2003".

10 En la actualidad los ligantes hidráulicos más empleados son los cementos, los cuales son productos artificiales que contienen los óxidos de calcio, aluminio y silicio arriba citados y cuya hidratación desencadena las reacciones puzolánicas. Las proporciones típicas de los principales óxidos en los cementos son las siguientes: CaO (58-67%), SiO₂ (16-26%) y Al₂O₃ (4-8%).

15 La norma UNE EN 197-1 establece la existencia de los siguientes tipos de cementos comunes, en función de la proporción de clinker (producto que contiene óxidos de calcio, silicio y aluminio obtenido por la estabilización de sus fases mineralógicas) y de otros componentes principales:

- CEM I: Clinker
- 20 • CEM II: Clinker + escoria de horno alto, humo de sílice, puzolanas, cenizas volantes, esquistos calcinados, caliza.
- CEM III: Clinker + escoria de horno alto.
- CEM IV: Clinker + humo de sílice, puzolanas, cenizas volantes.
- CEM V: Clinker + escoria de horno alto, puzolanas.

25 El uso de los cementos es especialmente adecuado para aquellas aplicaciones en las cuales por ejemplo se requieren altas prestaciones mecánicas (por ejemplo, una resistencia de referencia en compresión simple de 1,5 a 5 MPa en aplicaciones de bloques de tierra comprimida, mayor que 4,5 MPa en gravacimientos o de 20MPa en hormigones no

30 estructurales) o cortos tiempos de curado (del orden de 28 días) y es de uso obligado en la fabricación de productos donde su presencia en la composición esté fijada en la normativa, como es el caso de los hormigones estructurales. En aquellas aplicaciones no reguladas normativamente, el cemento puede ser sustituido por otros tipos de ligantes, hidráulicos o no, siempre y cuando se garantice la presencia de óxidos de calcio, silicio y aluminio para

que las reacciones puzolánicas tengan lugar. Este es el caso por ejemplo de la estabilización de suelos arcillosos mediante la adición de cal, donde el calcio aportado por ésta se combina con los óxidos de silicio y aluminio constituyentes de los minerales arcillosos para formar los geles puzolánicos, responsables del aumento de las propiedades mecánicas de los suelos estabilizados, de manera análoga a como se producen en la hidratación del cemento.

De entre todas estas aplicaciones la construcción en suelos arcillosos es especialmente sensible, debido a las siguientes causas:

- El suelo arcilloso exhibe un comportamiento mecánico diferente en función del nivel de humedad existente. Esto genera incertidumbre en el cálculo de resistencias;
- El suelo arcilloso puede poseer una inestabilidad volumétrica (expansión en presencia de humedad) que puede dar lugar a movimientos indeseados e incluso a que dicho suelo colapse en presencia de la suficiente humedad;
- El suelo arcilloso presenta una afinidad por el agua, que dificulta el drenaje;

Para poder estabilizar los suelos arcillosos suele añadirse cal al suelo, donde el calcio aportado por la cal se combina con los óxidos de silicio y aluminio constituyentes de los minerales arcillosos para formar los geles puzolánicos, responsables del aumento de las propiedades mecánicas de los suelos estabilizados, de manera análoga a como se producen en la hidratación del cemento.

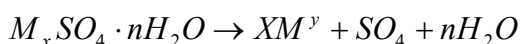
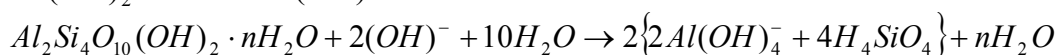
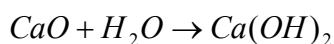
A pesar de la ventaja que supone el uso del cemento o la cal desde el punto de vista técnico, desde el punto de vista ambiental estos aditivos tienen el problema de que su fabricación se realiza a partir de la descarbonatación de rocas naturales, lo cual supone grandes emisiones de CO₂ a la atmósfera y una alta huella de carbono de los productos fabricados. Por consiguiente, en el sector de la construcción existe la necesidad de desarrollar un ligante hidráulico medioambientalmente más sostenible que posea, además, unas prestaciones mecánicas similares, cuando no superiores, a las de los ligantes del estado de la técnica, basados en cal y/o cemento.

Por otro lado el ion sulfato (SO_4^{2-}) es bastante abundante tanto en la naturaleza como en muchos materiales artificiales con potencial puzolánico. En condiciones de humedad, la combinación de los óxidos de calcio y aluminio junto con el sulfato producen una molécula

fuertemente hidratada y expansiva denominada ettringita, lo cual hace inadecuado el uso de aditivos (o activadores) basados en calcio, en suelos ricos en sulfatos.

La formación de ettringita se produce según la siguiente reacción:

5



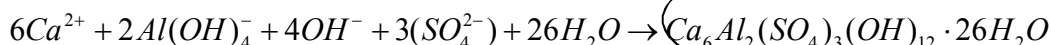
[3]

donde

$$x = 1, y = 2$$

o

$$x = 2, y = 1$$



ETTRINGITA



En vista de lo anterior también existe la necesidad de desarrollar un ligante hidráulico que permita la estabilización de todo tipo de suelos, ya sean estos arcillosos y/o ricos en sulfatos.

10

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Con objeto de abordar los problemas y desventajas de la técnica anterior arriba indicados, la invención proporciona un ligante hidráulico para materiales de construcción que comprende:

15

- Un activador que contiene óxido y/o hidróxido de magnesio con un tamaño de partícula inferior a 150 μm , con un contenido en óxido y/o hidróxido de magnesio entre el 60 y el 77%, un contenido en óxido y/o hidróxido de calcio de hasta el 15% y una relación óxido y/o hidróxido de magnesio / óxido y/o hidróxido de calcio mayor o igual a 4:1;

20

- Un material puzolánico que comprende óxidos de calcio, silicio y aluminio con un tamaño de partícula inferior a 50 μm , teniendo además al menos un 60% de las partículas material puzolánico un tamaño entre 3 y 30 μm ;

25

El hecho de que en el activador según la invención se mantenga siempre una relación óxido y/o hidróxido de magnesio / óxido y/o hidróxido de calcio mayor o igual a 4:1 evita la

formación de ettringita y los consiguientes efectos adversos de la combinación del calcio con el sulfato en aquellas aplicaciones en las que dicho ligante hidráulico se emplee en la estabilización de suelos ricos en sulfatos. Asimismo, las proporciones entre componentes descritas en el párrafo anterior, permiten que el ligante hidráulico de la invención pueda emplearse igualmente en la estabilización de suelos arcillosos y que, simultáneamente, la huella de carbono de dicho ligante hidráulico, sea inferior a la de los ligantes basados en cementos y/o cal de la técnica anterior.

Preferiblemente, en el ligante hidráulico según la invención la proporción en peso entre el activador y el material puzolánico está en el rango de 1:9 y 3:7. Con dicho rango de proporciones, el ligante hidráulico de la invención adquiere una mayor resistencia mecánica, según se describe en detalle más adelante en los ejemplos de realizaciones preferidas de la invención.

La composición específica del activador y la proporción entre dicho activador y el material puzolánico, arriba reivindicadas, hacen posible que el ligante hidráulico de la invención pueda utilizarse en el tratamiento de suelos ricos en sulfatos, ya que la cantidad de magnesio es mayor que la cantidad de calcio, en una proporción suficiente como para neutralizar la presencia de sulfatos. Todo ello provoca que tengan lugar las reacciones puzolánicas [1] que consumen los iones Ca y Al del suelo y se eviten, por tanto, las reacciones [3], que dan lugar a la formación de la ettringita.

Simultáneamente, el ligante hidráulico de la invención puede emplearse, además, en suelos expansivos (arcillosos) ya que el magnesio y calcio presentes en dicho ligante hidráulico se combinan con los óxidos de silicio y aluminio presentes en la arcilla, permitiendo la estabilización del suelo.

Además tal y como se explicará más adelante en la presente memoria descriptiva, el ligante hidráulico de la invención presenta sorprendentemente, una vez que han tenido lugar las reacciones puzolánicas, una mayor resistencia mecánica que un ligante hidráulico con un activador basado exclusivamente en CaO.

Preferiblemente, en el ligante hidráulico de la presente invención se utilizan escorias granuladas como material puzolánico. Dichas escorias granuladas son un subproducto del proceso de producción del acero y por tanto la huella de carbono corresponde a dicho proceso de producción de acero, siendo solo imputables a las escorias granuladas, los costes ambientales del secado y molienda. Esto implica que, independientemente de qué

activador se use combinado con las escorias granuladas, la huella de carbono del ligante resultante sea muy inferior a la de los cementos del estado de la técnica, que deben ser fabricados expresamente, liberando grandes cantidades de CO₂ debido a la descarbonatación de la roca caliza de la que procede y con grandes consumos energéticos de horneado y molienda.

Asimismo, el magnesio contenido en el ligante hidráulico de la invención favorece la inmovilización de metales pesados, habitualmente presentes en suelos contaminados, porque la adición de dicho componente tiene un efecto de elevación y tamponamiento del pH. Más en particular, la presencia de MgO eleva el pH del suelo hasta los 10,4 aproximadamente. Como la movilidad de los metales pesados depende del pH del medio, y a este valor de pH la mayoría de los metales pesados presentan una movilidad mínima (según se divulga, por ejemplo, en "Low-Grade MgO Used to Stabilize Heavy Metals in Highly Contaminated Soils", Chemosphere, Volumen 56, edición 5, agosto de 2004, Páginas 481-491). Además, dicho valor de pH se mantiene estable con independencia del cambio de las condiciones del suelo.

Los tamaños de partícula inferiores a 150 µm garantizan que el activador y el material puzolánico sean reactivos.

El activador de óxido y/o hidróxido de magnesio incluido en un ligante hidráulico según la invención puede comprender, preferiblemente, Mg CO₃ sometido a un tratamiento térmico a una temperatura de entre 540 -1.100 °C dependiendo del tamaño inicial de las partículas, como para lograr la descabonatación de Mg CO₃, sin llegar a su calcinación total o sinterización.

En otras realizaciones preferidas de la invención el activador de óxido y/o hidróxido de magnesio comprende PC-8 (nombre comercial). Este es un polvo de ciclón que comprende una mezcla de óxidos de magnesio con distinto grado de calcinación, generado en horno durante el proceso de la calcinación de la magnesita natural. Este proceso se da en un horno rotativo con circulación de aire en contracorriente, el cual arrastra las partículas de óxido de magnesio que, tras su recuperación en los diferentes ciclones, constituyen el PC-8. Debido a que el polvo es arrastrado por toda la longitud del horno, dicho polvo contiene partículas de MgCO₃ (inerte), MgO calcinado (reactivo) y MgO calcinado a muerte o sinterizado (inerte). La composición del PC-8 es la siguiente:

OXIDOS (% en peso)	PC-8
SiO ₂	2,5–4,2
CaO	7,0–9,5
Fe ₂ O ₃	2,2–2,7
Al ₂ O ₃	0,3–0,9
SO ₃	4,0–9,0
MgO	60,0–73,0
Partículas por debajo de las 25 µm	<25%
Pérdida al fuego (1.050 °C)	10–20%

Dado el pequeño tamaño de las partículas (<150 µm) este material puede ser empleado sin tratamiento previo de molienda.

5

Asimismo, el uso de PC-8 como activador implica la reducción de la huella de carbono del ligante hidráulico de la invención, porque dicho PC-8 es un subproducto industrial. Por lo tanto, la huella de carbono de la producción del PC-8 está asignada a la producción de la magnesita calcinada, producto en cuya fabricación se genera dicho PC-8. Además, el

pequeño tamaño de las partículas de PC-8 permite utilizar directamente este componente y evita el coste ambiental asociado a su molienda.

10

En otras realizaciones preferidas de la invención el activador de óxido y/o hidróxido de magnesio comprende Cáustica L (nombre comercial). Ésta es la fracción más gruesa (1-4

mm) de la producción de cáustica (0-4 mm), que debe ser molida para conferirle una mayor reactividad. La cáustica recibe un tratamiento térmico hasta los 1.100 °C, con el que se consigue descarbonatar la magnesita, pero sin llegar a que se cierre la estructura porosa generada, con el objeto de que sea reactiva. La composición de la Cáustica L es la siguiente:

15

OXIDOS (% en peso)	Caustica L
SiO ₂	7,0–12,0
CaO	11,0–15,0
Fe ₂ O ₃	2,7–2,9
Al ₂ O ₃	0,4–1,0
MgO	61,0–77,0
Partículas por debajo de las 25 µm	<33,8%
Pérdida al fuego (1.050 °C)	0,5–3,5%

20

Un ejemplo de material puzolánico según una realización preferida de la invención, es una escoria granulada de horno alto con la siguiente composición:

OXIDOS (% en peso total)	ESCORIA
SiO ₂	34-37
CaO	34-43
Al ₂ O ₃	7-14
MgO	1-6

El ligante hidráulico objeto de la invención puede combinarse con materiales de relleno, de origen mineral natural y/o artificial, para fabricar materiales de construcción, que también son objeto de la presente invención. En este caso, los materiales de relleno suponen, preferiblemente, un 80-90% del peso total.

Preferiblemente, dichos materiales de relleno no están clasificados como materiales tóxicos ni peligrosos según la "Lista Europea de Residuos" (publicada en el BOE, el 19 de febrero de 2003), y son, por ejemplo:

- Suelos naturales: arcillas, limos, gravas y/o fragmentos de rocas;
- Residuos de construcción y demolición: machaqueos de hormigón, tabiquería y/o pavimentos;
- Residuos y subproductos industriales: escorias de fundición, lodos de depuradoras, materiales cerámicos, y/o cenizas volantes.

La adecuación granulométrica de los materiales de relleno se ajustará, preferiblemente, en función del material de construcción a fabricar, pero siempre será inferior a los 50 mm y preferiblemente inferior a 20 mm.

Ejemplos de materiales de construcción según la presente invención son, entre otros, bloques de tierra comprimida (BTC), hormigones, morteros, capas de firmes y explanadas estabilizadas.

Los bloques de tierra comprimida (BTC) son bloques de suelos, definidos en la norma UNE 41410. Los BTC según la presente invención están preferiblemente provistos de una matriz arcillosa como material de relleno, aunque también pueden estar provistos al menos de otro tipo de material de relleno disponible como carga. En este caso, La adición de ligante hidráulico es de hasta un 10% del peso del material de construcción.

Los hormigones y morteros son materiales de construcción, compuestos por un ligante hidráulico (normalmente cemento), al menos un material de relleno, agua y aditivos específicos. En los hormigones y morteros fabricados según la presente invención el ligante hidráulico sustituye total o parcialmente al cemento, tanto si el material de relleno (árido) es de origen natural como si es reciclado.

Los hormigones y morteros de la presente invención son preferiblemente hormigones no estructurales para la fabricación de elementos auxiliares de construcción, mobiliario urbano, bloques de cerramiento, así como hormigones estructurales para firmes de hormigón en zonas de baja carga de tráfico; o morteros comunes de construcción; que en la fabricación de todos ellos el cemento ha sido sustituido por el ligante hidráulico de la presente invención.

Las capas de firmes y explanadas estabilizadas se emplean habitualmente para crear vías para el tránsito rodado. Comprenden ligantes hidráulicos que se aplican sobre los materiales locales de la traza (es decir, los materiales de relleno originalmente presentes en el suelo sobre el que se construye) para la estabilización de los mismos.

En España, es obligatorio construir las carreteras utilizando cemento o cal. No obstante, en aquellas vías de tránsito de baja intensidad de tráfico que no tengan la categoría de carreteras (caminos rurales, pistas forestales, etc.) es posible utilizar un ligante hidráulico según la invención.

Las capas de firmes y explanadas estabilizadas según la presente invención se forman mezclando in-situ el material de la traza con el ligante de la invención y agua. Posteriormente se compacta la mezcla de material de construcción resultante mediante un rodillo vibrante.

El uso de un ligante hidráulico según la invención en firmes y explanadas estabilizadas es especialmente ventajoso en el caso de los suelos con sulfatos, ya que en ellos no es posible utilizar ligantes hidráulicos basados en calcio.

Un segundo objeto de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de materiales de construcción que comprende las siguientes etapas:

- a) Mezclar en seco los materiales de relleno en una mezcladora hasta la homogenización de los mismos;

- b) Agregar al menos un ligante hidráulico según el primer objeto de la invención a los materiales de relleno;
- c) Mezclar en seco los materiales de relleno con el ligante hidráulico en la mezcladora para formar una mezcla de material de construcción;
- 5 d) Añadir agua a la mezcla de material de construcción;
- e) Mezclar en húmedo la mezcla de material de construcción hasta su completa homogeneización;
- f) Introducir la mezcla de material de construcción en moldes o, alternativamente extender la mezcla de material de construcción para la creación de capas
- 10 estabilizadas;
- g) Curar la mezcla de material de construcción durante entre 7 y 28 días para obtener los materiales de construcción.

Preferiblemente, el procedimiento de la invención comprende, entre la etapa f) (enmoldar) y la etapa g) (curado), la etapa adicional de compactar, prensar y/o someter a vibración la mezcla de material de construcción.

Preferiblemente, en la etapa a) el mezclado en seco de los materiales de relleno en la mezcladora hasta su homogenización se realiza durante un tiempo en el rango de 3 a 5 minutos.

Preferiblemente, en la etapa b) el ligante se añade a lo largo de 1 minuto, para favorecer su correcta distribución.

Preferiblemente, en la etapa c) la mezcla de material de construcción se mantiene varios minutos (entre 3 y 5 minutos) en la mezcladora tras la adición del ligante hidráulico.

Preferiblemente, en la etapa d) el agua se añade a lo largo de 2 minutos para favorecer la homogeneidad de la humedad de la mezcla de material de construcción.

Preferiblemente, en la etapa e) la mezcla de material de construcción se mantiene varios minutos en la mezcladora (aproximadamente 5 minutos).

Preferiblemente, si el material de construcción a fabricar es un bloque de tierra comprimida entre las etapas f) y g) se prensará la mezcla de material de construcción. Si el material de construcción a fabricar es un hormigón o mortero, entre las etapas f) y g) se someterá a vibración la mezcla de material de construcción. Si el material de construcción a fabricar es

una capa estabilizada entre las etapas f) y g) se compactará la mezcla de material de construcción.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

5

Se describen ahora varias realizaciones concretas de la invención, dadas como ejemplos ilustrativos y no limitativos.

10 EJEMPLO 1. FABRICACIÓN DE BLOQUES DE TIERRA COMPRIMIDA CON DIFERENTES MATERIALES DE RELLENO TRATADOS CON EL LIGANTE HIDRAÚLICO SEGÚN LA INVENCION Y ESCORIAS GRANULADAS DE HORNO ALTO

En este ejemplo, el ligante hidráulico según la invención se mezcló con 6 tipos diferentes de materiales de relleno, provenientes de suelos de origen natural y artificial, cuyas
15 propiedades se presentan en la siguiente tabla:

Denominación	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Origen	Natural	Natural	Natural	Artificial	Artificial	Natural
Composición	Arcilla	arcilla	arcilla	Machaqueo de residuos de construcción y demolición	Escoria de biomasa mezclado con marga gris	Marga gris
Contenido en sulfatos (%)	23,5	23,7	0,3	11,4	7,5	0,0

El ligante hidráulico de la invención comprendía PC-8 como activador y material puzolánico en forma de escoria granulada en proporción 2:8, en el que el ligante supone el 10% sobre
20 el total de la mezcla de material de construcción. La mezcla de los materiales de relleno y aditivos de cada una de las combinaciones a ensayar se realizó en una mezcladora industrial, en seco hasta su completa homogeneización, tras lo cual se añadió el agua poco a poco (durante un tiempo del orden de un minuto), correspondiente al óptimo del ensayo del Próctor Normal en cada caso, mientras se mantenía el mezclado para favorecer la
25 correcta distribución de la humedad. Tras un tiempo de mezcla suficiente, (del orden de 5 minutos) la mezcla de material de construcción se hizo pasar por una homogeneizadora de alta velocidad, girando a 2.800 rpm, para eliminar los grumos y corregir cualquier otro

defecto de mezclado.

Tras verificar manualmente la adecuación del contenido de humedad se fabricaron bloques de tierra comprimida (en forma de probetas) en un molde cilíndrico mediante la compresión de la mezcla de material de construcción a una presión de 8 MPa, obteniéndose probetas cilíndricas de 65 mm de diámetro y 75 mm de altura aproximadamente. El curado de estas probetas hasta el momento de rotura se realizó en cámara húmeda. Los resultados de resistencia mecánica de las combinaciones ensayadas se muestran en la siguiente tabla:

Resistencias mecánicas de los BTC producidos con los diferentes tipos de suelo (MPa)						
SUELO	Tiempos de curado (días)					
	7	14	21	28	56	90
1	8,9	9,4	11,2	10,8	11,4	11,1
2	10,9	11,8	14,1	12,3	13,1	12,7
3	6,6	8,9	11,8	11,4	11,3	11,1
4	9,8	10,2	10,9	13,1	13,7	13,4
5	6,5	8,8	11,8	13,2	12,7	12,9
6	7,1	10,8	13,9	15,6	-	-

Evaluaciones mineralógicas realizadas por difracción de rayos X (DRX) sobre las muestras permitieron descartar la aparición de ettringita en las mismas, a diferencia de lo observado en muestras tratadas con aditivos con altas proporciones de calcio y bajo magnesio, poniendo de manifiesto la conveniencia y las ventajas de la utilización del ligante hidráulico objeto de la presente invención.

EJEMPLO 2. FABRICACIÓN DE MORTEROS CON EL LIGANTE OBJETO DE LA INVENCION Y ESCORIAS GRANULADAS DE HORNO ALTO

Los morteros fueron preparados con una proporción de ligante hidráulico (de la invención)-material de relleno (en este caso, arena silíceo) de 1:3. En el ligante hidráulico se probaron las combinaciones de Cáustica L y PC-8 con material puzolánico en forma escoria granulada de 1:9, 2:8 y 3:7.

Se formaron materiales de construcción en forma de probetas cúbicas de 50 mm de lado, elaboradas según la metodología descrita previamente en la presente memoria descriptiva y

ensayadas a 7, 14, 21 y 28 días. Los resultados obtenidos en la campaña de ensayos mecánicos se muestran, junto con los valores de resistencia mecánica del cemento 32,5 N del estado de la técnica (usado como referencia), en la siguiente tabla:

RESISTENCIA A COMPRESIÓN SIMPLE DE MORTEROS (MPa)				
COMBINACIÓN	7 Días	14 Días	21 Días	28 Días
CAUSTICA L +ESCORIA 1/9	10,3	14,4	14,1	13,2
CAUSTICA L +ESCORIA 2/8	11,1	13,6	14,5	14,1
CAUSTICA L +ESCORIA 3/7	8,7	10,4	11,3	9,4
PC-8+ESCORIA 1/9	8,4	11,6	14,1	15,9
PC-8+ESCORIA 2/8	10,4	14,3	18,0	19,0
PC-8+ESCORIA 3/7	8,2	12,3	13,5	15,5
CEMENTO 32,5 N (referencia)	9,4	12,3	14,0	16,4

5 EJEMPLO 3. FABRICACIÓN DE HORMIGONES CON EL LIGANTE OBJETO DE LA INVENCION Y ESCORIAS GRANULADAS DE HORNO ALTO

Las proporciones de materiales de relleno (áridos) y ligante hidráulico de la invención empleadas para la elaboración de las probetas de hormigón fueron un 17% de ligante hidráulico y un 83% de áridos. El ligante hidráulico de la invención comprendía un activador PC-8 y material puzolánico en forma de escorias granuladas en proporción 2:8, mientras que los materiales de relleno comprendían grava con granulometría entre 10 y 20 mm y arena con granulometría entre 0 y 4 mm. Como patrón de referencia se preparó un material de construcción en forma de probetas de hormigón con cemento. Las probetas cúbicas de 100 mm de lado fueron elaboradas según la metodología descrita previamente en la presente memoria descriptiva y ensayadas a 7, 14, 21 y 28 días. Los resultados obtenidos en la campaña de ensayos mecánicos se muestran, junto con los valores de resistencia mecánica del cemento 42,5 N del estado de la técnica (usado como referencia), en la siguiente tabla:

RESISTENCIA A COMPRESIÓN SIMPLE DE HORMIGONES (MPa)				
COMBINACIÓN	7 Días	14 Días	21 Días	28 Días
PC-8+ESCORIA	19,1	23,8	26,9	29,3
CEMENTO 42,5 N (referencia)	31,2	36,7	40,0	41,4

EJEMPLO 4. FABRICACIÓN DE CAPAS DE MATERIALES ESTABILIZADOS CON LIGANTE SEGÚN LA INVENCIÓN Y ESCORIAS GRANULADAS DE ALTO HORNO

En este ejemplo se analizó el comportamiento del ligante hidráulico de la invención en la fabricación de un suelo estabilizado a partir de un suelo artificial proveniente del machaqueo de residuos de la demolición de estructuras de hormigón. Este ejemplo se realizó de acuerdo al capítulo 513 del Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para Obras de Carreteras y Puentes (PG-3), materiales tratados con cemento.

El ligante hidráulico de la invención empleado fue una mezcla de activador PC-8 y material puzolánico en forma de escorias granuladas en proporción 2:8, con una dosificación al 4, 6 y 8%. La compactación se realizó con la densidad óptima y la densidad máxima del ensayo próctor modificado. El curado del material de construcción resultante, en forma de probetas, se realizó en una cámara húmeda hasta la edad de rotura. Los resultados del ensayo de compresión simple a 7 días se muestran en la siguiente tabla:

COMBINACIÓN	LIGANTE HIDRÁULICO (%)	RESISTENCIA (MPa)
1	4	4,32
2	6	4,85
3	8	7,02

Los valores de resistencia de las combinaciones de 6 y 8% de ligante superaron los 4,5 MPa que el PG-3 marca como valores mínimos exigibles en la fabricación de gravacimientos, tal y como se especifica en la siguiente tabla:

Material	Zona	Mínima	Máxima
Gravacemento.	Calzada	4,5	7,0
	Arcenes	4,5	6,0
Suelocemento.	Calzada y arcenes	2,5	4,5

Esto implica que el ligante hidráulico según la invención puede sustituir al cemento convencional en diversas aplicaciones de estabilización de suelos.

REIVINDICACIONES

1. Ligante hidráulico para materiales de construcción que comprende:

5 - Un activador que contiene óxido y/o hidróxido de magnesio con un tamaño de partícula inferior a 150 μm con un contenido en óxido y/o hidróxido de magnesio entre el 60 y el 77%, un contenido en óxido y/o hidróxido de calcio de hasta el 15% y una relación óxido y/o hidróxido de magnesio / óxido y/o hidróxido de calcio mayor o igual a 4:1;

10 - Un material puzolánico que comprende óxidos de calcio, silicio y aluminio con un tamaño de partícula inferior a 50 μm , teniendo además al menos un 60% de las partículas de material puzolánico un tamaño entre 3 y 30 μm ;

15 2. Ligante hidráulico según la reivindicación 1 caracterizado porque la proporción en peso entre el activador y el material puzolánico está en el rango de 1:9 y 3:7.

3. Ligante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material puzolánico es escoria granulada.

20 4. Ligante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el activador comprende óxido de magnesio producido en un tratamiento térmico a una temperatura de entre 540 -1.100 °C.

25 5. Ligante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el activador comprende:

- Un 2,5 – 4,2 % en peso de SiO_2 ;
- Un 7,0 – 9,5 % en peso de CaO ;
- Un 2,2 – 2,7 % en peso de Fe_2O_3 ;
- 30 - Un 0,3 – 0,9 % en peso de Al_2O_3 ;
- Un 4,0 – 9,0 % en peso de SO_3 ; y
- Un 60,0 – 73,0 % en peso de MgO ;

35 Caracterizado además porque menos de un 25% de las partículas que comprenden dicho activador tienen un tamaño de partícula inferior a las 25 μm .

6. Ligante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el activador comprende:

- Un 7,0 – 12,0 % en peso de SiO_2 ;
- Un 11,0 – 15,0 % en peso de CaO ;
- Un 2,7 – 2,9 % en peso de Fe_2O_3 ;
- Un 0,4 – 1,0 % en peso de Al_2O_3 ; y
- Un 61,0 – 77,0 % en peso de MgO ;

Caracterizado además porque menos de un 33,8 % de las partículas que comprenden dicho activador tienen un tamaño de partícula inferior a las 25 μm .

7. Material de construcción que comprende un ligante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y materiales de relleno, de origen mineral natural y/o artificial.

8. Material de construcción según la reivindicación 7, caracterizado porque los materiales de relleno tienen una granulometría inferior a los 50 mm.

9. Material de construcción según cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado porque se selecciona de entre: un bloque de tierra comprimida, un hormigón, un mortero, una capa de firme o una explanada estabilizada.

10. Procedimiento de fabricación de materiales de construcción que comprende las siguientes etapas:

a) Mezclar en seco materiales de relleno en una mezcladora hasta la homogenización de los mismos;

b) Agregar al menos un ligante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 a los materiales de relleno;

c) Mezclar en seco los materiales de relleno con el ligante o ligantes hidráulicos en la mezcladora para formar una mezcla de material de construcción;

d) Añadir agua a la mezcla de material de construcción;

e) Mezclar en húmedo la mezcla de material de construcción hasta su completa homogeneización;

f) Introducir la mezcla de material de construcción en moldes o, alternativamente extender la mezcla de material de construcción para la creación de capas estabilizadas;

5 g) Curar la mezcla de material de construcción durante entre 7 y 28 días para obtener el material de construcción.

10 11. Procedimiento según la reivindicación 10 caracterizado porque comprende, entre la etapa f) y la etapa g), la etapa adicional de compactar, prensar y/o someter a vibrado la mezcla de material de construcción.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11 en el que el material de construcción es un bloque de tierra comprimida, un hormigón, un mortero, una capa de firme o una explanada estabilizada.

15 13. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el material de construcción es un bloque de tierra comprimida y porque entre las etapas f) y g) se prensa la mezcla de material de construcción.

20 14. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el material de construcción es un hormigón o mortero y porque entre las etapas f) y g) se somete a vibración la mezcla de material de construcción.

25 15. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el material de construcción es una capa estabilizada y porque en entre las etapas f) y g) se compacta la mezcla de material de construcción.



- ②① N.º solicitud: 201530581
②② Fecha de presentación de la solicitud: 29.04.2015
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C04B7/12** (2006.01)
C04B7/14 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	FR 2515092 A1 (COMMINGES BETONS) 29.04.1983, reivindicación 3; página 2, líneas 1-5.	1-15
A	WO 2012136324 A1 (HEIDELBERGCEMENT AG et al.) 11.10.2012, reivindicaciones 1,3.	1-15
A	DE 3537812 A1 (DEUTAG MISCHWERKE GMBH) 30.04.1987, reivindicaciones 1-2.	1-15
A	GB 345145 A (GERALD OTLEY CASE et al.) 19.03.1931, reivindicación 1.	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
31.03.2016

Examinador
J. García Cernuda Gallardo

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, WPI, EPODOC, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 31.03.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	FR 2515092 A1 (COMMINGES BETONS)	29.04.1983
D02	WO 2012136324 A1 (HEIDELBERGCEMENT AG et al.)	11.10.2012
D03	DE 3537812 A1 (DEUTAG MISCHWERKE GMBH)	30.04.1987
D04	GB 345145 A (GERALD OTLEY CASE et al.)	19.03.1931

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un ligante hidráulico para materiales de construcción que comprende un activador que contiene óxido de magnesio con tamaño de partículas inferior a 150 μm y con un contenido de óxido de magnesio entre 60 y 77%, óxido de calcio hasta 15% y una relación óxido de magnesio/óxido de calcio mayor o igual a 4:1; y un material puzolánico que comprende óxidos de calcio, silicio y aluminio con un tamaño de partículas inferior a 50 μm con al menos 60% de las partículas del material puzolánico con un tamaño entre 3 y 30 μm (reiv. 1). Se reivindica también un procedimiento de fabricación de materiales de construcción con etapas de mezcla en seco de materiales en una mezcladora, adición de al menos un ligante hidráulico de la invención, mezcla, adición de un material de construcción, adición de agua, mezcla en húmido, moldeo de la mezcla y curado entre 7 y 29 días (reiv. 10).

El documento D01 se refiere a un procedimiento para la obtención de un material de construcción que está compuesto por arena, puzolana, cemento y sílice ultra-fina (reiv. 3). La composición química del material incluye óxidos de silicio, aluminio, hierro, calcio y magnesio (pág. 2 lín. 1-5). Al contrario que la solicitud, su composición incluye cemento.

El documento D02 se refiere a una composición aglutinante basada en óxido de magnesio. Comprende óxido de magnesio, un SiO_2 reactivo y carbonato de magnesio hidratado (reiv. 1). La fuente de SiO_2 reactivo se selecciona entre tierra de diatomeas, microsilíce, sílice de pirólisis, polvo de cuarzo ultra-fino, tierra silícea, puzolanas naturales y/o sintéticas y otros (reiv. 3). No incluye componentes de calcio y tampoco necesariamente un material puzolánico.

El documento D03 se refiere a una mezcla aglutinante de endurecimiento hidráulico que contiene residuo industrial, especialmente cenizas de lignita y un material hidráulico latente y/o puzolana (reiv. 1). Contiene proporciones elevadas de CaO y MgO , así como Al_2O_3 y Fe_2O_3 (reiv. 2). No está basado en una mezcla de activador de magnesio con puzolanas.

El documento D04 se refiere a mejoras en la producción de un material cementoso que comprende una mezcla en estado de polvo fino de óxido de calcio y/o magnesio y una puzolana artificial (reiv. 1). No incluye necesariamente óxidos de silicio y aluminio.

Se considera que la solicitud cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva en sus reivindicaciones 1-15, según los art. 6.1 y 8.1 de la L.P.