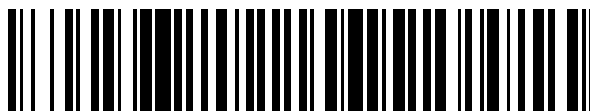


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 490**

51 Int. Cl.:

C04B 28/04 (2006.01)
C04B 28/06 (2006.01)
C04B 28/16 (2006.01)
C04B 111/70 (2006.01)
C04B 111/76 (2006.01)
C04B 7/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2013 PCT/FR2013/053085**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14096649**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2013 E 13824609 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2935146**

54 Título: **Material cementoso endurecible a base de aglutinantes hidráulicos para una utilización a bajas temperaturas**

30 Prioridad:

18.12.2012 FR 1262226

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

15.02.2017

73 Titular/es:

**CIMENTS FRANÇAIS (100.0%)
Tour Ariane Quartier Villon 5 place de la
Pyramide
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:

GRELAUD, JEAN-PIERRE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 601 490 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

Material cementoso endurecible a base de aglutinantes hidráulicos para una utilización a bajas temperaturas

5 La presente invención tiene por objeto unos materiales cementosos endurecibles que pueden fraguar a temperaturas bajas, ofreciendo al mismo tiempo unos rendimientos mecánicos satisfactorios a corto y largo plazo. La presente invención tiene también por objeto la utilización de estos materiales cementosos endurecibles en una utilización a temperaturas bajas.

10 La utilización de un aglomerante hidráulico en materiales cementosos endurecibles tales como unos revestimientos, lechadas, pastas de cemento, morteros u hormigones en condiciones invernales, en altitud, o dentro de países habitualmente muy fríos es problemática. Las bajas temperaturas (-10°C a +5°C) alargan considerablemente los tiempos de fraguado y penalizan las resistencias a corto plazo, estas resistencias a 1 día son típicamente débiles (del orden de 1 a algunos MPa). Por el contrario, las resistencias a largo plazo (28 días) no son afectadas por el frío, siguen siendo similares a las de los revestimientos, lechadas, pastas de cemento, morteros u hormigones vertidos a temperaturas habituales (+20°C).

20 Esta limitación en cuanto a la resistencia a corto plazo de los hormigones y morteros presenta una desventaja para la industria de la construcción. Las obras están obligadas a pararse cuando las temperaturas exteriores pasan por debajo de un cierto umbral. Los hormigones y morteros fundidos no desarrollan resistencias suficientes para ser explotables, y el desencofrado es peligroso, incluso imposible. Las estructuras obtenidas no pueden soportar las tensiones ejercidas por la masa de los vertidos siguientes, y las rotaciones diarias habituales para desencofrado no se pueden considerar. En resumen, las obras de construcción se detienen cuando la temperatura exterior cae para acercarse a los 0°C.

25 Por lo tanto, es deseable disponer de materiales cementosos endurecibles que permitan desarrollar unas resistencias satisfactorias a corto plazo por tiempo frío (típicamente -10°C a +5°C), conservando al mismo tiempo unas resistencias mecánicas a largo plazo comparables a los materiales cementosos endurecibles a base de cemento Portland vertidos a temperaturas más clásicas (+20°C).

30 El experto en la materia conoce la combinación de cemento Portland y de cemento de tipo sulfoaluminoso (EP0353062, EP0439372, WO2002/098622, WO2002/098815). Estas combinaciones son conocidas por desarrollar rápidamente fuertes resistencias mecánicas.

35 La utilización de cementos de tipo sulfoaluminoso es delicada debido a la posibilidad de formación de especies minerales indeseables después del fraguado de la matriz cementosa, en particular la formación de etringita denominada diferida. Estos cristales expansivos pueden provocar la ruptura de la matriz cementosa, y las resistencias mecánicas a largo plazo de la obra pueden estar comprometidas. Además, los cementos de tipo sulfoaluminoso tienen tiempos de fraguado frecuentemente muy cortos, del orden de algunos minutos, lo que no permite una utilización fácil del producto.

40 El experto en la materia se enfrenta, por lo tanto, a una doble problemática: proponer un material cementoso endurecible que ofrezca buenas propiedades mecánicas a corto plazo cuando se utiliza a baja temperatura, sin que ello perjudique exageradamente los tiempos de fraguado, la duración de trabajabilidad y las resistencias a largo plazo.

45 Un objetivo de la presente invención es proponer un material cementoso endurecible que permita obtener unas resistencias a corto y largo plazos comparables con las de los materiales endurecibles a base de cementos Portland aplicados o vertidos a aproximadamente +20°C.

50 Otro objetivo de la presente invención es proponer un material cementoso endurecible que pueda ser utilizado a bajas temperaturas, y que permita obtener unas resistencias a corto y largo plazos satisfactorias para el experto en la materia.

55 La presente invención permite responder a estas problemáticas gracias a un material cementoso endurecible en presencia de agua que comprende una composición de aglutinantes hidráulicos que contienen una mezcla de aglutinantes hidráulicos y una mezcla de fuentes de sulfatos,

60 caracterizado por que dicha mezcla de aglutinantes hidráulicos comprende

- al menos un aglutinante que contiene una fase mineralógica de tipo Alite, y

- al menos un aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo aluminato, mayoritariamente constituido de Yeelimita C4A3\$ o de una mezcla de Yeelimita y de mono-aluminato de calcio CA

65 comprendiendo dicha mezcla de fuentes de sulfatos

- al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} , y

- al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} ,

5 comprendiendo dicho material cementoso además de dicha composición de aglutinantes hidráulicos, eventualmente unas adiciones minerales, eventualmente unos granulados finos, eventualmente unos granulados grandes, y eventualmente unos adyuvantes.

10 En la presente invención, salvo que se mencione lo contrario, todas las solubilidades son consideradas a una temperatura de 0°C , en agua pura, y son expresadas en g.L^{-1} .

15 La presencia de al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} es necesaria para poder formar rápidamente la etringita; ésta participa en el desarrollo de las resistencias del material a corto plazo. La etringita está formada a partir de las fases aluminatos que provienen al mismo tiempo del aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo aluminato y del aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo Alite.

20 La presencia de al menos una fuente de sulfatos que tienen una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} permite asegurarse que el agua de amasado está inicialmente muy fuertemente concentrada en sulfatos a fin de que haya suficientes iones sulfatos para formar toda la etringita posible en función de las fases en presencia. Es deseable evitar la formación de monosulfato hidratado (AF, o $3\text{C}4\text{A}\cdot\text{H}_{12}$ en la nomenclatura de cemento). En efecto, una carencia en sulfatos conlleva la formación de monosulfato hidratado directamente o por descomposición de la etringita. Este monosulfato hidratado, muy inestable, no aporta resistencia a la matriz cementosa. Además, una exposición a una

25 fuente de sulfatos en solución en agua después de la etapa de endurecimiento ocasionaría una reacción de formación de etringita denominada "diferida" a partir del monosulfato hidratado. La formación de etringita diferida se acompaña de un hinchamiento y puede provocar unas expansiones, unos descascarillados, incluso unas explosiones de estructura peligrosas.

30 La presencia de al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} permite asegurarse de una liberación prolongada de sulfatos dentro de la matriz cementosa a lo largo de la maduración. Permite en particular asegurarse de que las reacciones de hidratación que tienen lugar a largo plazo no modifiquen las especies formadas rápidamente al principio del fraguado del material cementoso endurecible (por ejemplo una conversión de la etringita en monosulfato hidratado).

35 Así, de manera sorprendente, los dos tipos de fuentes de sulfatos tienen cada uno una función crucial e intervienen en etapas diferentes de la formación de los hidratos en el material cementoso endurecible.

40 Se ha observado asimismo que un material cementoso endurecible utilizado según la presente invención presenta un fenómeno de contracción menos marcado que el mismo material utilizado con un aglutinante de tipo Portland sólo. Esta ventaja parece relacionada con la presencia de los cristales expansivos de etringita que compensarían en parte la contracción. Tal uso de la etringita es conocido por el experto en la técnica.

45 Por "material cementoso endurecible" se designa cualquier tipo de mezcla susceptible de desarrollar unas resistencias mecánicas, en particular unas lechadas, pastas de cemento, revestimiento, morteros y hormigones.

50 Por "lechadas" o "pasta de cemento" se designa la adición de agua a la composición de aglutinantes hidráulicos según la presente invención. La distinción entre estas dos denominaciones está relacionada con la relación másica entre el agua y la mezcla de aglutinantes hidráulicos, si la relación es inferior a 0,35, la mezcla se denomina pasta de cemento, si la relación es superior a 0,35 la mezcla se denomina lechada. De manera habitual las pastas de cemento son adyuvantadas con unos superplastificantes y eventualmente unos modificadores de la reología, y las lechadas son eventualmente complementadas con unos superplastificantes y/o unos modificadores de reología.

55 Por "superplastificante" se designa un compuesto orgánico, defloculante, que actúa por repulsión electrostática y/o por impedimento estérico. A título de ejemplo de superplastificante, se pueden citar los policarboxilatos, las melaminas sulfonatos, los poli-naftalenos sulfonatos.

60 Por "modificador de reología" se designa un compuesto orgánico, que permite aumentar la viscosidad, la cohesión y el umbral de cizallamiento de la matriz de cemento. Los modificadores de reología según la presente invención tienen un efecto anti-exudación. A título de ejemplo de modificador de reología, se pueden citar los polisacáridos modificados o no (las gomas de diutano, las gomas de xantano, las gomas gellan, las gomas welan) y los productos retenedores de agua (los éteres de almidones, los éteres de celulosa).

65 Por "revestimiento" se designa una lechada o una pasta de cemento, a la cual se añaden unos granulados muy finos, es decir con un diámetro comprendido entre $150 \mu\text{m}$ y 1 mm (por ejemplo unos polvos de relleno).

Por “mortero” se designa una lechada o una pasta de cemento, a la que se añaden unos granulados finos, es decir unos granulados cuyo diámetro está comprendido entre 150 μm y 5 mm (por ejemplo arena), y eventualmente unos granulados muy finos.

5 Por “hormigón” se designa un mortero al cual se añaden unos granulados grandes, es decir unos granulados cuyo diámetro es superior a 5 mm.

Los revestimientos, morteros y hormigones son habitualmente adyuvantados con unos superplastificantes, y eventualmente unos modificadores de reología.

10 Las pastas de cemento, revestimiento, lechada, morteros y hormigones, y las composiciones secas (es decir los revestimientos, morteros y hormigones, antes de la adición de agua) denominados “prémix”, descritos anteriormente pertenecen al objeto de la presente invención.

15 Por “aglutinante” se entiende un aglutinante hidráulico en el sentido de la norma EN 197.1, y en particular la definición del párrafo 4: material mineral finamente molido que, amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece tras reacciones y procesos de hidrataciones y que, después del endurecimiento, conserva su resistencia y su estabilidad, incluso bajo el agua.

20 El material cementoso endurecible según la presente invención es asimismo susceptible de contener además de la composición de aglutinantes hidráulicos unos aditivos, unos adyuvantes, unas adiciones o una composición de estos.

25 Por “polvo de relleno” se designa un material mineral finamente triturado del cual el 85% de los elementos tienen un diámetro inferior a 80 μm . Los polvos de relleno son utilizados en particular para optimizar la compactabilidad por relleno de los huecos.

30 Por “adición” se designa un material mineral finamente triturado que tiene, o no, un efecto puzolánico. El término “efecto puzolánico” designa aquí una contribución al desarrollo de las resistencias mecánicas. Las adiciones son en general finamente trituradas y tienen un diámetro inferior a 400 μm , en particular inferior a 150 μm . Las adiciones pueden ser trituradas separadamente de los aglutinantes hidráulicos, o co-trituradas con éstos.

35 Entre los polvos de relleno y las adiciones que tienen un efecto puzolánico se pueden citar: las escorias de alto horno, las cenizas volantes, los humos de sílice.

Entre los polvos de rellenos y adiciones que no tienen efecto puzolánico se pueden citar: los polvos de relleno calcáreos, los polvos de relleno silíceos.

40 Según una variante, el material cementoso endurecible comprende además de dicha composición de aglutinantes hidráulicos, una adición mineral finamente triturada seleccionada entre: caliza, lechada, cenizas volantes, humos de sílices o una combinación de varios de estos minerales.

45 Estas adiciones minerales están definidas en la norma EN 197-1, párrafo 5.2. En el sentido de la presente invención, el Clinker Portland es un aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo Alite, por lo tanto no se considera como una adición mineral.

50 Habitualmente, unos sulfatos de calcio, en particular de yeso o del anhidrito, son a veces añadidos al clinker Portland (durante la trituración) para constituir un aglutinante hidráulico. Estas adiciones de yeso de altura del 3 al 8% (en porcentaje máxico, adición de yeso puro) se realizan a fin de regular el fraguado y evitar en particular los fenómenos de fraguado “ultrarrápido” del cemento Portland.

Se ha observado que estas adiciones no permiten asegurar la totalidad de las aportaciones en fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} , según la presente invención (véase la parte experimental).

55 Por “adyuvante, se designa una sustancia en el sentido de la norma EN 206.1, y en particular la definición del párrafo 3.1.22: un producto añadido al hormigón durante el proceso de mezcla, en pequeñas cantidades con respecto a la masa de cemento, para modificar las propiedades del hormigón fresco o endurecido.

60 Por “adición” se designan unas sustancias o unos materiales que pueden ser añadidos a los materiales endurecibles, pero que no son unas adiciones, polvos de relleno o adyuvantes tales como se describen en el presente texto. A título de ejemplo de adición, se pueden citar: las fibras que sirven para reforzar la estructura (fibras metálicas, orgánicas, minerales), los óxidos que confieren unas propiedades foto-catalíticas (TiO_2), las partículas pesadas que permiten aislar unas radiaciones ionizantes (partículas de minerales, en particular de Fer), las partículas conductoras de electricidad que permiten blindar unas construcciones contra las radiaciones electromagnéticas ofreciendo unas jaulas de Faraday (como el grafito), unas partículas conductoras térmicas (metales), unas partículas de cambio de fase (PCM: “phase change materials”) para almacenar la energía calorífica

en una estructura, o las partículas ligeras que aseguran el aislamiento térmico y acústico (partículas orgánicas tales como el poliestireno o minerales como la vermiculita, la perlita, los silico-aluminatos o vidrios fundidos y soplados).

5 Las fases mineralógicas son indicadas por su nombre habitual seguido de su nomenclatura de cemento. Los compuestos primarios están representados en la nomenclatura de cemento por las variedades oxidadas: C por CaO, S por SiO₂, A por Al₂O₃, \$ por SO₃, H por H₂O; esta nomenclatura se utiliza en el conjunto del presente texto.

10 Por fase mineralógica de tipo Alite, se designa el mineral Alite de fórmula química 3CaO SiO₂, o "C3S" en nomenclatura de cemento, y todos sus polimorfos tales como las estructuras monoclinicas (M2, y particularmente M1 y M3), triclínicas (T1, T2 y T3), y romboédrica (R).

Preferiblemente, dicho al menos un aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo Alite, es un clínker de tipo Portland o un cemento de tipo Portland.

15 Por tipo Portland, se designa cualquier cemento compuesto que contiene un clínker Portland, en particular los CEM I, II, III, IV y V en el sentido de la norma EN 197-1, párrafo 5.2.

20 La presente invención puede ser realizada con una combinación de varios aglutinantes que contienen cada uno una fase mineralógica de tipo Alite. Sin embargo, por razones de simplicidad de realización, se prefiere realizar la presente invención con un único aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo Alite.

Preferentemente, dicho al menos un aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo Alite está principalmente constituido de Alite.

25 Por "principalmente constituido" se entiende estar constituido por más del 50%, en particular por más del 60%, preferiblemente por más del 63% en masa.

30 Por "fase mineralógica de tipo aluminato" se designa cualquier fase mineralógica que resulta de la combinación de aluminato (de fórmula química Al₂O₃, o "A" en la nomenclatura de cemento), con otras especies minerales.

Más precisamente, dicha fase mineralógica de tipo aluminato comprende también Mayenite (C12A7), aluminoferrita tetracálcica (C4AF), aluminato tricálcico (C3A), o una combinación de varias de estas fases.

35 Dicho al menos un aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo aluminato se selecciona entre un clínker sulfoaluminoso, un clínker sulfo-belítico, o una mezcla de estos clínkers.

40 La presente invención se puede realizar con una combinación de varios aglutinantes que contienen cada uno una fase mineralógica de tipo aluminato. Sin embargo, por razones de simplicidad de realización, se realiza preferiblemente la presente invención con un solo aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo aluminato.

Preferiblemente, dicho al menos un aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo aluminato es un clínker sulfoaluminoso.

45 Por "sulfoaluminoso" se designa cualquier material que resulta de la cocción a una temperatura comprendida entre 900°C y 1350°C de mezclas que contienen al menos una fuente de cal, al menos una fuente de aluminio y al menos una fuente de sulfato.

50 El clínker sulfoaluminoso que pertenece al aglutinante de la presente invención contiene un contenido en Yeelimita (de fórmula química 4CaO.3Al₂O₃.SO₃ o C₄A₃\$ en la nomenclatura de cemento), superior al 30% en peso, preferentemente comprendido entre el 50 y el 70% en peso.

55 Por "fuente de sulfatos" se designa una sustancia al origen de la disolución de iones sulfato. Las fuentes de sulfatos más evidentes son las sales de sulfato, el yeso, unos lodos u otros residuos industriales ricos en sulfatos (por ejemplo el fosfoyeso, el titanoyeso). Las fuentes de sulfatos pueden ser utilizadas en mezcla. Estos productos están raramente disponibles en cantidades industriales con una gran pureza, su coste sería prohibitivo. Conviene por lo tanto considerar unas mezclas de productos que pueden contener unas impurezas. En este caso, el experto en la materia adaptará las cantidades de las fuentes de sulfatos razonando sobre el número de moles de sulfatos (expresada SO₃ o \$ en la nomenclatura de cemento) deseadas.

60 En la presente invención, la solubilidad de una fuente de sulfatos se asimila a la solubilidad de los iones sulfatos que contiene. Dicho de otra manera, para determinar la solubilidad de una fuente de sulfatos no pura, se considera la solubilidad de la principal especie de iones sulfatos que comprende esta fuente.

65 Preferiblemente, dicha al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L⁻¹ se selecciona entre el yeso (CaSO₄.2H₂O) o el anhidrito (CaSO₄).

5 Preferiblemente, dicha al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} se selecciona entre el sulfato de aluminio dodeca a octadecahidratado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12 \text{ a } 18 \text{ H}_2\text{O}$), de sulfato de hierro tetra a heptahidratado ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 4 \text{ a } 7 \text{ H}_2\text{O}$) del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$). De manera ventajosa, la fuente de sulfato de solubilidad $> 4 \text{ g/L}$ puede ser añadida al agua de amasado.

10 La característica que permite distinguir las dos fuentes de sulfatos es, en realidad, la cinética de disolución. Pero esta característica es difícil de determinar *a priori* ya que depende de múltiples parámetros. En realidad, debe ser determinada experimentalmente para cada sulfato considerado en función de numerosas condiciones tales como: la temperatura, la salinidad del medio (naturaleza y concentración de los iones presentes), el pH, etc. Otras características tales como la fineza de trituración de la fuente de sulfato, y su grado de cristalización, influyen también de manera significativa sobre la cinética de disolución. En la práctica, es más fácil considerar la solubilidad de las especies en agua a una temperatura dada. Estas características son bien conocidas por el experto en la materia (CRC Handbook of Chemistry and Physics (92ª edición), William M. Haynes, Ediciones: CRC Press/Taylor y Francis).

20 De forma pertinente, el inventor ha observado que la solubilidad a 0°C permite estimar la cinética de disolución de una especie sin tener que recurrir a largos experimentos. Son posibles unos errores de estimación, pero este criterio tiene la ventaja de ser simple de realizar y permitir una primera selección que podrá ser completada por unos ensayos de cinética de disolución precisa, si es necesario.

En un modo de realización particular, el material cementoso endurecible según la invención se caracteriza por una composición de aglutinantes hidráulicos que comprenden:

25 de más del 75% a menos del 95% de dicha mezcla de aglutinantes hidráulicos, y

de más del 5% a menos del 25% de dicha mezcla de fuentes de sulfatos,

30 siendo dichas proporciones expresadas con respecto a la masa total de la composición de aglutinantes hidráulicos.

Preferiblemente, el material cementoso endurecible, según la invención, está caracterizado por la presencia, en dicha mezcla de aglutinantes hidráulicos, de las fases mineralógicas siguientes: Yeelimita (C4A3\$), Mayenita (C12A7), mono aluminato de calcio (CA), Ferrita (C4AF), Belita (C2S), aluminato tricálcico (C3A), y Alita (C3S), teniendo dichas fases mineralógicas, con respecto a la masa total de dicha mezcla de los aglutinantes hidráulicos, las proporciones siguientes:

35 - Yeelimita (C4A3\$) y mono aluminato de calcio (CA): del 4 al 47%, preferiblemente del 12 al 35%

40 - Mayenita (C12A7): del 0 al 4%, preferiblemente del 0 al 2%

- Ferrita (C4AF): del 1 a 16%, preferiblemente del 2 al 14%

- Belita (C2S): del 5 al 29%, preferiblemente del 6 al 26%

45 - Aluminato tricálcico (C3A): del 1 al 14%, preferiblemente del 1 al 11%

- Alita (C3S): del 21 al 76%, preferiblemente del 29 al 64%.

50 Estas proporciones corresponden a las fases mineralógicas presentes en la mezcla de aglutinantes hidráulicos; no tienen en cuenta las al menos dos fuentes de sulfatos.

Más precisamente, la fase mineralógica Belita está compuesta de Belita en su forma β (C2S(β)).

55 Preferiblemente, el material cementoso endurecible según la invención está caracterizado por las proporciones siguientes de dichas fases mineralógicas, con respecto a la masa total de dicha composición de aglutinantes hidráulicos:

- Yeelimita (C4A3\$) y mono aluminato de calcio (CA): del 3 al 40%, preferiblemente del 10 al 30%

60 - Mayenita (C12A7): del 0 al 3%, preferiblemente del 0 al 2%

- Ferrita (C4AF): del 1,2 al 14%, preferiblemente del 2 al 12%

- Belita (C2S): del 4 al 25%, preferiblemente del 5 al 22%

65 - Aluminato tricálcico (C3A): del 1 al 12%, preferiblemente del 1 al 9%

- Alita (C3S): del 18 al 65%, preferiblemente del 25 al 55%.

5 Estas proporciones corresponden a las fases mineralógicas presentes en la composición de aglutinantes hidráulicos; tiene en cuenta las fuentes de sulfatos.

En un modo de realización particular, el material cementoso endurecible según la invención se caracteriza por que dicha composición de aglutinantes hidráulicos comprende:

10 - una proporción másica de dicho aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo Alita superior a un valor: A-D-C, e inferior a un valor: C, y

15 - una proporción másica de dicho aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo aluminato superior a un valor: A-C, e inferior a un valor: D+B, y

- una proporción másica de dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} , superior al 6% e inferior a un valor: B, y

20 - una proporción másica de dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} , superior al 0% e inferior a un valor: B,

siendo dichas proporciones másicas expresadas en porcentaje con respecto a la masa total de la composición de aglutinantes hidráulicos, y

25 correspondiendo dichos valores A, B, C y D a las fórmulas siguientes:

$$A = 100 \times [115,3 / (X_1 + X_2)],$$

30 $B = 100 - A,$

$$C = [100 \times (53,7 - B) / X_1] + B,$$

$$D = 100 - C,$$

35 en las que los valores X_1 y X_2 corresponden:

- para X_1 al porcentaje másico de la fase mineralógica Alita en dicho al menos un aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo Alita, y

40 - para X_2 al porcentaje másico de la suma de las fases mineralógicas Yeelimita y monoaluminato de calcio, en dicho al menos un aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo aluminato,

con la condición de que la suma $X_1 + X_2$ sea superior a 115,3.

45 Las cantidades de fases mineralógicas presentes dentro de un aglutinante hidráulico son datos técnicos proporcionados por el productor. En caso de ausencia de tales datos o de duda sobre el contenido exacto, estos valores pueden ser determinados por análisis (DRX, cuantificación por método de Rietveld).

50 Se ha observado que este modo de realización basado en cálculos empíricos permite ajustar las proporciones de cada constituyente de la composición de aglutinantes hidráulicos en función de la naturaleza exacta de los aglutinantes hidráulicos que contienen respectivamente una fase mineralógica de tipo Alita, y una fase mineralógica de tipo aluminato, utilizados. Más exactamente, en función de los contenidos en Alita, Yeelimita y monoaluminato de calcio de estos aglutinantes hidráulicos.

55 Más particularmente, el material cementoso endurecible, según la presente invención, se caracteriza por que la proporción másica de dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} , es superior al 6,5%, y más particularmente es superior al 7%.

60 Preferentemente, el material cementoso endurecible según la presente invención se caracteriza por que comprende al menos un adyuvante seleccionado entre:

- los plastificantes,

- los superplastificantes, en particular los policarboxilatos, las melaminas sulfonatos, los poli-aftalenos sulfonatos,

65

- los retardadores de fraguado, por ejemplo los gluconatos, los ácidos carboxílicos (ácido cítrico, ácido tártrico), el ácido bórico, los fosfatos alcalinos,
- 5 - los aceleradores de fraguado, por ejemplo las sales, los nitratos, los tiocianatos, los cloruros,
- los aceleradores de endurecimiento, en particular los carbonatos alcalinos,
- los formadores de poros de aire, en particular los laurilsulfatos de sodio,
- 10 - los agente anti-contracción,
- los agentes anti-burbuja o anti-espuma,
- los impermeabilizantes, por ejemplo el estearato de calcio,
- 15 - los agentes anti-sedimentación, en particular las bentonitas, las atapulgitas,
- los pigmentos coloreados minerales u orgánicos,
- 20 - los látex, en particular los copolímeros estireno-butandio o los vinilacetato-vinilversatato o los vinilacetato-monómero acrílico, y
- los modificadores de reología;
- 25 - en particular los polisacáridos modificados o no, preferiblemente las gomas diutanos, las gomas xantana, las gomas gelanas, las gomas welan; y
- en particular los retenedores de agua, preferiblemente los éteres de almidones, los éteres de celulosa.
- 30 La adyuvación del material cementoso endurecible, según la presente invención, por una muy baja cantidad de carbonato alcalino (por ejemplo aproximadamente 1% de Li_2CO_3 o Na_2CO_3 con respecto a la masa total de la composición de aglutinante puede ser necesaria cuando dicho aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo Alita resulta ser rico en cal libre (CaO) y en Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Por "rico" se entiende más del 1,5% en masa de cal libre y de Portlandita. Más particularmente, la adyuvación en carbonado alcalino puede
- 35 corresponder a al menos 2% de la masa de cal libre y de Portlandita, de dicho aglutinante hidráulico que comprende una fase mineralógica de tipo alita.

La invención se refiere también a un material cementoso endurecible caracterizado por que presenta una resistencia a la compresión a 1 día superior a 14 MPa, y una resistencia a 28 días superior a 30 MPa, cuando se utiliza a una

- 40 temperatura comprendida entre -10°C y $+5^\circ\text{C}$.

A título de indicación, un cemento de tipo Portland CEM II 32,5 tiene una resistencia a la compresión, a 1 día, a $+20^\circ\text{C}$, del orden de 12 o 13 MPa.

- 45 En un modo de realización preferido, la presente invención tiene por objeto un material cementoso endurecible, caracterizado por una composición de aglutinantes hidráulicos que comprende:
 - del 62 al 66% de cemento Portland, comprendiendo dicho cemento Portland del 60 al 70% de fase mineral
 - 50 alita, y
 - del 22 al 28% de cemento sulfoaluminoso, comprendiendo dicho cemento sulfoaluminoso del 50 al 72% de una mezcla de fases minerales yeelimita y monoaluminato de calcio, y
 - del 1,7 al 3% de sulfato de aluminio dodeca a octadecahidratado, y
 - 55 - del 8,5 al 13% de anhidrita.

La presente invención se refiere también a la utilización de un material cementoso endurecible tal como se ha

- 60 definido anteriormente, para la realización de un material capaz de fraguar con tiempo frío.

Por "material capaz de fraguar con tiempo frío" se designa en particular las lechadas, pastas de cemento, revestimientos, morteros u hormigones definidos anteriormente, con la condición de que desarrollen con tiempo frío unas resistencias comparables a las que desarrollarían un material del mismo tipo a base de cemento Portland a $+20^\circ\text{C}$ en los mismos plazos.

- 65 Por "tiempo frío" se entienden unas temperaturas comprendidas entre $+10^\circ\text{C}$ y -20°C . Estas temperaturas pueden

estar relacionadas con la geografía (latitud, altitud), al clima (invierno) o a condiciones artificiales (cámaras frías), esto no influye en nada sobre la presente invención.

5 En un modo de realización particular, la presente invención tiene por objeto la utilización de un material cementoso endurecible tal como se ha definido anteriormente, para una utilización a una temperatura que varía de -10°C a +5°C.

Por debajo de -10°C se hace difícil mantener el agua de amasado líquida.

10 Preferiblemente, la utilización de un material cementoso endurecible, según la presente invención, se caracteriza por una utilización con un agua que no contiene hielo.

15 La presencia de partículas de agua sólida (hielo), no es deseable para la utilización de los materiales según la presente invención. En efecto, el agua sólida no se moviliza para la formación de los hidratos necesarios para el desarrollo de las resistencias, en particular para la aparición de etringita. La etringita (fórmula $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) requiere 32 moléculas de agua mediante malla cristalina. Por otro lado, fundiéndose, el hielo formará cavidades (poros) dentro de la matriz cementosa, perjudicando las resistencias mecánicas del material.

20 Idealmente, la temperatura de los diferentes materiales (granulados, composición de aglutinantes hidráulicos) debería ser superior a 0°C, para evitar un efecto de glaseado (efecto "sorbete") durante el amasado, que conduce también a la formación de cristales de hielo durante el amasado.

25 La presente invención tiene también por objeto la utilización de un material cementoso endurecible tal como se ha definido anteriormente, y caracterizada por un tratamiento de maduración realizado a temperaturas que varían entre -20°C y +10°C.

30 Por "tratamiento de maduración" se designa el periodo durante el cual el material cementoso endurecible fresco, es decir justo después de su amasado y su colocación, se deja en reposo con el fin de que los hidratos que contribuyen al desarrollo de las resistencias se formen. El intervalo de temperaturas aceptables para el tratamiento del material es más amplio que el intervalo de temperaturas aceptables para su utilización (vertido). Estas variaciones de temperaturas pueden estar relacionadas por ejemplo con los ciclos día-noche, con la exposición al sol, con variaciones meteorológicas (ola de frío, o templanza).

35 De manera sorprendente, la temperatura negativa mínima, en particular más baja que durante la realización, no plantea ya los problemas de presencia de hielo en el agua de amasado evocados anteriormente. En efecto, por un lado el agua se satura rápidamente en sales de sulfatos (presencia de la fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) bajando así su punto de fusión; y por otro lado apareciendo la etringita rápidamente, las moléculas de agua necesarias para su formación están ya integradas en la etringita y ya no se quiebran por las heladas, es decir son susceptibles de helarse. La aparición eventual de hielo dentro de la matriz cementosa algunas horas después de la realización del material es mínima, y no plantea por lo tanto más problemas particulares.

40 El material cementoso endurecible, según la presente invención, encuentra una utilización particularmente interesante para la realización de un hormigón, de un mortero, de una lechada, de un revestimiento, o de una pasta de cemento.

45 Materiales y métodos

Normas

50 Los controles de las características fisicoquímicas y mecánicas de los materiales endurecibles se han realizado según la norma Europea EN 196 párrafos 1 a 7.

Materiales utilizados

55 Las cantidades de materiales utilizadas en los ejemplos siguientes obedecen a la norma Europea EN 196-1, en este caso:

- 1350 g de arena normalizada CEN

60 - 225 g de agua

- 450 g de la composición de aglutinantes hidráulicos.

Todos los ensayos se han realizado a +5°C, según el protocolo siguiente:

65 Método: pesar la arena CEN y todos los constituyentes en polvo de la composición de aglutinantes hidráulicos, para

ES 2 601 490 T3

preparar en total 1,8 kg; introducirlos en un recipiente de amasado de 3 litros. Mezcla en seco durante 1 minuto a velocidad baja (140 rpm con tren epicicloidal (o planetario) accionando la pala de mezcla a 1 rps), cubrir el recipiente con una tapa de plástico estanca, después conservar este conjunto durante 24 horas a +5°C en cámara de refrigeración.

5 Amasar esta composición de aglutinantes hidráulicos y de arena añadiendo 225 g de agua a +5°C, en el recipiente que contiene la composición mezclada de aglutinantes y la arena. Mezclar durante 60 segundos a 140 rpm con tren epicicloidal (o planetario) accionando la pala de mezcla de 1 rps (velocidad baja), después amasar durante 30 s a 280 rpm con tren epicicloidal de 2 rps (velocidad alta).

10 Los ensayos de caracterizaciones se realizan después sobre estos morteros.

15 Los constituyentes de la composición de aglutinantes hidráulicos pueden ser el sulfato de aluminio ($Al_2(SO_4)_3$ 14 a 16 H₂O (SMA) sulfato de hierro 7 H₂O, anhidrita micronizada (sulfato de calcio, Metausel), clínker sulfoaluminoso (Argalum, Guardiareggia, Italia), cemento Portland de clase CEM I 52,5N CE CP2 NF. El cemento utilizado en las composiciones de los ejemplos nº 1 a 8 y nº 13 a 18 es un cemento producido en la fábrica de Couvrot; en las composiciones de los ejemplos nº 9 y 10 un cemento producido en la fábrica de Bussac; en la composición del ejemplo nº 11 un cemento producido en la fábrica de Gargenville; y en la composición del ejemplo nº 12 un cemento producido en la fábrica de Airvault.

20 La tabla 1 agrupa las principales fases mineralógicas de estos cementos (% máxicos)

Tabla 1

Fábricas de producción	C3A	C3S	C2S	C4AF	SO3
Airvault	4,3	61	18,2	10,8	3,4
Bussac	5,5	64,3	10,8	12,1	3,2
Couvrot	13,1	63,2	10,2	4,1	3,5
Gargenville	6,6	66,1	10,6	10,4	3

25 La arena CEN es una arena natural, silíceas, en particular en sus fracciones más finas. Está limpia, los granos son de forma general isométrica y redondeada. Se seca y se criba (véase su composición granulométrica en la tabla 2)

Tabla 2

Aberturas de las mallas (mm)	Rechazos acumulados (%)
0,08	99 ± 1
0,16	87 ± 5
0,50	67 ± 5
1,00	33 ± 5
1,60	7 ± 5
2,00	0

Análisis químicos y mineralógicos

35 Los análisis de las diferentes composiciones químicas, en particular las diferentes determinaciones del SO₃ de las fuentes de sulfatos, se han realizado por espectrometría de fluorescencia X (espectrómetro Magix, Panalytical).

40 Los análisis mineralógicos que se refieren a las diferentes fases de los clínkers que constituyen la mezcla de aglutinantes hidráulicos, o de cemento, se han realizado por difracción X (DRX), con una cuantificación de las fases mineralógicas mediante el método de Rietveld (XPRT PRO, Panalytical, programas EVA y TOPAS).

Caracterizaciones mecánicas

Ensayos realizados a +5°C:

45 El tiempo de fraguado se midió con la aguja Vicat para morteros según la norma NF P15-431.

Los ensayos de resistencia a la flexión y a la compresión según la norma EN 196-1, y de densidad endurecida se han realizado sobre muestras de mortero (dimensiones: 4 cm x 4 cm x 16 cm).

50 Las muestras se realizaron a +°C y conservaron en agua a +5°C.

ES 2 601 490 T3

Las mediciones de las variaciones de dimensión según la norma NFP 15-433 se realizaron sobre muestras conservadas en agua a +5°C para las mediciones de hinchamiento. Las contracciones se miden a +5°C, sobre muestras conservadas con aire con un porcentaje de humedad relativa del 50%.

- 5 Para el cemento Portland de referencia (muestra nº 1), las contracciones se midieron a +20°C, sobre unas muestras conservadas con aire a un porcentaje de humedad relativa del 50%. Las muestras para el hinchamiento se han conservado en agua a +20°C.

Ensayos realizados a -10°C:

- 10 Los ensayos de resistencia a la compresión sobre muestras 16x32 cm y 4x4x16 cm según la norma NF EN 12390-4, y de densidad endurecida, se han realizado sobre unas muestras de mortero.

- 15 Las muestras se realizan a +5°C y después se conservan en sus moldes en un recinto climático con fuerte corriente de aire regulador consignado al 65% HR y a -10°C.

Resultados

- 20 Los resultados obtenidos se presentan en las tablas siguientes. A fin de simplificar la lectura, se han utilizado los términos siguientes:

Clínker S, designa un aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo Alite (C3S),

- 25 Clínker A, designa un aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo aluminato

SO₃ > 4, designa una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L⁻¹, a 0°C

SO₃ < 4, designa una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L⁻¹, a 0°C

- 30 Los términos clínker S, clínker A, SO₃>4 y SO₃<4 indican las proporciones másicas de cada uno de estos constituyentes con respecto a la masa total de la composición de aglutinantes hidráulicos.

La temperatura indica a qué temperatura se han preparado las muestras y se han efectuado las mediciones.

- 35 El principio y el final de la toma de muestras se indican en horas (valores de fracciones decimales).

Las resistencias a la compresión (Rc) y a la flexión (Rf) son indicadas en MPA (o N/mm²), a 1 día, 7 días y 28 días, después del final del amasado de la muestra.

- 40 Ejemplos de referencia 1 y 2

Las muestras nº 1 y 2 (tabla 3) son unos ejemplos comparativos de referencia a respectivamente +20 y +5°C, que contienen sólo un aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo alita (cemento Portland). Sirven de punto de comparación para evaluar los rendimientos de las composiciones según la presente invención (véase la tabla 3).

- 45

Ejemplos 3 a 8

- 50 Las composiciones según la invención (muestras nº 3 a 8) presentadas en la tabla 3 han dado unas muestras (muestras de 4x4x16) que presentan una resistencia a la compresión a 1 día superior a 14 MPa, y una resistencia a 28 días superior a 30 MPa, a pesar de una utilización a +5°C.

Tabla 3

Muestra	Ref. N°1	ref. N°2	N°3	N°4	N°5	N°6	N°7	N°8
Clinker S (%)	100	100	63,3	65,0	65,0	65,0	60,0	63,0
Clinker A (%)	-	-	24,7	23,0	24,0	23,5	28,0	25,0
SO ₃ <4 (%)	-	-	10,0	10,0	9,0	9,5	7,0	8,0
SO ₃ >4 (%)	-	-	2,0	2,0	2,0	2,0	5,0	4,0
Temperatura	+20	+5°C	+5°C	+5°C	+5°C	+5°C	+5°C	+5°C
Principio de fraguado (h)	4,10	5,90	0,79	0,80	0,80	0,80	0,81	0,80

ES 2 601 490 T3

Muestra	Ref. N°1	ref. N°2	N°3	N°4	N°5	N°6	N°7	N°8
final de fraguado (h)	5,00	7,72	2,00	2,17	1,83	1,97	1,40	1,25
Rf 1 día	5,2	0,7	5,5	6,7	6,6	6,2	4,7	6,3
Rc 1 día	22,5	2,0	26,1	27,3	27,1	26,0	21,4	26,8
Rf 7 días	8,9	6,6	6,0	7,8	7,8	7,3	5,3	6,3
Rc 7 días	52,8	41,4	36,6	47,7	42,0	36,7	29,2	38,4
Rf 28 días	8,4	8,2	6,0	9,2	7,7	7,7	6	6,1
Rc 28 días	55,7	55,6	47,3	57,4	50,1	51,3	41	44,2

Muestras nº 3, 4 5 y 6

5 La fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} utilizada es el sulfato de aluminio 14-16 H_2O , la fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} es la anhídrita. Se observa que los tiempos de fraguado son cortos, y que las resistencias desarrolladas a 1 día son comparables a las del cemento Portland a $+20^\circ\text{C}$, pero ampliamente superiores a las del mismo cemento Portland a $+5^\circ\text{C}$. Las resistencias a 28 días son comparables a las de los cementos Portland vertidos a $+5^\circ\text{C}$ o $+20^\circ\text{C}$.

10 Muestra 7

La fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} utilizada es el sulfato de hierro 7 H_2O , la fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} es la anhídrita. Los resultados son comparables a los de las muestras que utilizan sulfato de aluminio como fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} .

15 Muestra 8

20 La fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} utilizada es una combinación de sulfatos de hierro 7 H_2O y de aluminio 14-16 H_2O ; esta combinación está compuesta con un 25% (en masa) de sulfato de hierro 7 H_2O y un 75% (en masa) de sulfato de aluminio 14-16 H_2O . La fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} es la anhídrita. Los resultados son comparables a los de las otras muestras que utilizan sólo un tipo de fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} .

25 Ejemplo 6bis

Esta muestra se ha realizado a la temperatura negativa de -10°C :

La composición de la muestra es la misma que la utilizada en la muestra nº 6.

30 Se ha realizado un ensayo dentro de un recinto climático que dispone de un fuerte flujo de aire regulador consignado al 65% HR y -10°C .

Se han realizado unas muestras cilíndricas de 16 x 32 cm de dimensión para plazos de 24 horas y de 7 días, las mediciones de las resistencias a la compresión han dado los resultados siguientes:

35 Resistencia a la compresión a 24 horas a -10°C : 11,5 MPa

Resistencia a la compresión a 7 días a -10°C : 21,5 MPa

40 Se ha utilizado la misma composición con muestras de 4 x 4 x 16 cm, las mediciones de las resistencias a la compresión han dado los resultados siguientes:

Resistencia a la compresión a 24 horas a -10°C : 8,5 MPa

45 Resistencia a la compresión a 7 días a -10°C : 23,2 MPa

Las resistencias obtenidas son más bajas que las de la muestra conservada a $+5^\circ\text{C}$ (muestra nº 6). Sin embargo, siguen siendo superiores a las de la muestra de referencia a $+5^\circ\text{C}$ (muestra nº 2) para corto plazo (24 horas).

50 Ejemplos 9 a 12

Las composiciones presentadas en la tabla 4 (muestras nº 9, 10, 11 y 12) han dado unas muestras (muestras de

ES 2 601 490 T3

4x4x16) que presentan las características mecánicas deseadas a corto plazo y largo plazo a pesar de una utilización a +5°C.

5 Estas muestras se han obtenido con unos aglutinantes hidráulicos que contienen una fase mineralógica de tipo alita (cemento Portland) diferentes, que provienen de las fábricas de Bussac (muestras nº9 et 10), Gargenville (muestra nº11), y Airvault (muestra nº 12).

10 La fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L⁻¹ utilizada es el sulfato de aluminio 14-16 H₂O, la fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L⁻¹ es la anhidrita.

Tabla 4

Muestra	N°9	N°10	N°11	N°12
CK S (%)	63,7	64,0	64,0	64,0
CK A (%)	25,6	25,0	25,0	25,0
SO ₃ <4 (%)	8,8	9,0	9,0	9,0
SO ₃ >4 (%)	1,9	2,0	2,0	2,0
Temperatura	+5°C	+5°C	+5°C	+5°C
Principio de fraguado (h)	0,85	0,70	1,17	1,58
Final de fraguado (h)	1,05	0,77	1,23	1,78
Rf 1 día	5,1	6,3	6,3	5,4
Rc 1 día	21,9	25,3	31,0	25,8
Rf 7 días	8,4	6,4	7,5	6,7
Rc 7 días	45,7	36,8	44,4	42,9
Rf 28 días	9,0	6,0	5,6	6,1
Rc 28 días	59,5	46,1	47,1	49,2
Contracción 28 días (µm/m)	-	-	-243	-300

15 Los resultados presentados en la tabla 4 demuestran la adaptabilidad de la presente invención a cementos de orígenes diferentes.

20 Las proporciones de mezcla de aglutinantes hidráulicos con respecto a la mezcla de fuentes de sulfatos varían un poco, entre las muestras nº 9 y 10. Las cuatro muestras presentan unas resistencias satisfactorias en el sentido de la presente invención: una resistencia a la compresión a 1 día superior a 14 MPa, y una resistencia a 28 días superior a 30 MPa, a pesar de una utilización a +5°C.

Ejemplos comparativos 13 a 18 (muestras 13 a 18)

25 Las composiciones presentadas en la tabla 5 han dado unas muestras que no presentan las características mecánicas deseadas a corto y largo plazo (a saber una resistencia a la compresión a 1 día superior a 14 MPa, y una resistencia a 28 días superior a 30 MPa, a pesar de una utilización a +5°C).

Tabla 5

Muestra	N°13	N°14	N°15	N°16	N°17	N°18
Clinker S (%)	67,0	61,0	70,0	50,0	83,0	87,0
Clinker A (%)	31,0	29,0	25,0	25,0	-	-
SO ₃ <4 (%)	-	10,0	2,6	23,5	14,0	9,0
SO ₃ >4 (%)	2,0	-	2,4	1,5	3,0	4,0
Temperatura	+5°C	+5°C	+5°C	+5°C	+5°C	+5°C

Muestra	N°13	N°14	N°15	N°16	N°17	N°18
Principio de fraguado (h)	0,53	0,75	0,75	0,80	1,80	1,30
Final de fraguado (h)	1,52	2,50	1,33	1,65	3,00	2,75
Rf 1 día	3,0	0,9	3,9	2,1	1,4	1,2
Rc 1 día	9,4	3,4	13,4	8,2	4,3	4,5
Rf 7 días	5,1	5,8	5,1	-	4,4	4,4
Rc 7 días	35,2	36,5	21,2	-	23,9	25,2
Rf 28 días	5,0	8,1	4,7	-	5,7	6,3
Rc 28 días	35,1	48,8	35,4	-	32,1	35,5

Muestras 13 y 14

- 5 Uno de los dos tipos de fuentes de sulfatos está omitido en la composición de cada una de las muestras. La fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} no está presente en la composición de la muestra nº 14, y la fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} no está presente en la composición de la muestra nº 13. Se observan unas resistencias a corto plazo débiles, particularmente en el caso de la muestra nº 14. Se observa también una resistencia a largo plazo débil, particularmente en el caso de la muestra nº 13. Estas composiciones no permiten obtener muestras que responden al problema técnico planteado. La utilización de los dos tipos de fuentes de sulfato, superior e inferior a 4 g.L^{-1} , es necesaria.

Muestra 15

- 15 La proporción de la mezcla de aglutinantes (95%) con respecto a la mezcla de fuentes de sulfatos (5%) es elevada. Las resistencias desarrolladas a las diferentes edades (1, 7 y 28 días) no permiten responder a las exigencias a corto y largo plazo.

Muestra 16

- 20 La proporción de la mezcla de aglutinantes (75%) con respecto a la mezcla de fuentes de sulfatos (25%) es débil. Se sitúa en el umbral inferior excluido de la presente invención. Las resistencias desarrolladas a las diferentes edades (1, 7 y 28 días) son muy malas, incluso inexistentes. Debido a su exceso de sulfatos, en particular de fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} , esta muestra presenta un hinchamiento destructivo después del endurecimiento (el volumen de la muestra se duplica, toda la estructura se rompe y se desmenuza). Este tipo de composición es totalmente inservible.

Muestras 17 y 18

- 30 El aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo aluminato está omitido en la composición de cada una de estas muestras. Diferentes proporciones de aglutinante hidráulico que contienen una fase mineralógica de tipo alita y de mezcla de fuentes de sulfatos se han ensayado a fin de verificar que las resistencias a 1 día no se deben a la presencia de una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} . Las resistencias a 1 día observadas son ligeramente superiores a la del cemento Portland de referencia, pero siguen siendo débiles y no permiten aportar una solución al problema técnico. La presencia del aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo aluminato es necesaria.

REIVINDICACIONES

1. Material cementoso endurecible en presencia de agua que comprende una composición de aglutinantes hidráulicos que contiene una mezcla de aglutinantes hidráulicos y una mezcla de fuentes de sulfatos,
- 5 caracterizado por que dicha mezcla de aglutinantes hidráulicos comprende
- al menos un aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo alita, y
 - 10 - al menos un aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo aluminato, mayoritariamente constituido de yeelimita (C4A3\$) o de una mezcla de yeelimita y de monoaluminato de calcio (CA) comprendiendo dicha mezcla de fuentes de sulfatos
 - 15 - al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} , y
 - al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} ,
 - 20 comprendiendo dicho material cementoso además de dicha composición de aglutinantes hidráulicos, eventualmente unas adiciones minerales, eventualmente unos granulados finos, eventualmente unos granulados gruesos, y eventualmente unos adyuvantes.
2. Material cementoso endurecible según la reivindicación 1,
- 25 caracterizado por que dicho al menos un aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo alita, es un clínker de tipo Portland o un cemento de tipo Portland.
3. Material cementoso endurecible según la reivindicación 1 o 2,
- 30 caracterizado por que dicho al menos un aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo aluminato se selecciona entre un clínker sulfoaluminoso, un clínker sulfobelítico, o una mezcla de estos clínkers.
4. Material cementoso endurecible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
- 35 caracterizado por que dicha fase mineralógica de tipo aluminato comprende también mayenita (C12A7), aluminoferrita tetracálcica (C4AF), aluminato tricálcico (C3A), o una combinación de varias de estas fases.
5. Material cementoso endurecible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
- 40 caracterizado por que dicha al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} se selecciona entre el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o la anhidrita (CaSO_4).
6. Material cementoso endurecible, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
- 45 caracterizado por que dicha al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} se selecciona entre el sulfato de aluminio dodeca a octadecahidratado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12 \text{ a } 18 \text{ H}_2\text{O}$), sulfato de hierro tetra a heptahidratado ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 4 \text{ a } 7 \text{ H}_2\text{O}$), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$).
7. Material cementoso endurecible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
- 50 caracterizado por una composición de aglutinantes hidráulicos que comprende:
- de más del 75% a menos del 95% de dicha mezcla de aglutinantes hidráulicos, y
 - 55 de más del 5% a menos del 25% de dicha mezcla de fuentes de sulfatos,
 - estando dichas proporciones expresadas con respecto a la masa total de la composición de aglutinantes hidráulicos.
8. Material cementoso endurecible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
- 60 caracterizado por la presencia, en dicha mezcla de aglutinantes hidráulicos, de las fases mineralógicas siguientes: Yeelimita (C4A3\$), Mayenita (C12A7), mono aluminato de calcio (CA), Ferrita (C4AF), Belita (C2S), aluminato tricálcico (C3A), y Alita (C3S), teniendo dichas fases mineralógicas, con respecto a la masa total de dicha mezcla de los aglutinantes hidráulicos, las proporciones siguientes:
- 65 - Yeelimita (C4A3\$) y mono aluminato de calcio (CA): del 4 al 47%, preferiblemente del 12 al 35%

- Mayenita (C12A7): del 0 al 4%, preferiblemente del 0 al 2%
- Ferrita (C4AF): del 1 al 16%, preferiblemente del 2 al 14%
- Belita (C2S): del 5 al 29%, preferiblemente del 6 al 26%
- Aluminato tricálcico (C3A): del 1 al 14%, preferiblemente del 1 al 11%
- Alita (C3S): 21 a 76%, preferiblemente 29 a 64%.

9. Material cementoso endurecible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicha composición de aglutinantes hidráulicos comprende:

- una proporción másica de dicho aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo Alita superior a un valor: A-D-C, e inferior a un valor: C, y
- una proporción másica de dicho aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo aluminato superior a un valor: A-C, e inferior a un valor: D+B, y
- una proporción másica de dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} , superior al 6% e inferior a un valor: B, y
- una proporción másica de dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} , superior al 0% e inferior a un valor: B,

siendo dichas proporciones másicas expresadas en porcentaje con respecto a la masa total de la composición de aglutinantes hidráulicos, y

correspondiendo dichos valores A, B, C y D a las fórmulas siguientes:

$$A = 100 \times [115,3 / (X_1 + X_2)],$$

$$B = 100 - A,$$

$$C = [100 \times (53,7 - B) / X_1] + B,$$

$$D = 100 - C,$$

en las que los valores X_1 y X_2 corresponden:

- para X_1 al porcentaje másico de la fase mineralógica Alita en dicho al menos un aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo Alita, y

- para X_2 al porcentaje másico de la suma de las fases mineralógicas Yeelimita y monoaluminato de calcio, en dicho al menos un aglutinante hidráulico que contiene una fase mineralógica de tipo aluminato,

con la condición de que la suma $X_1 + X_2$ sea superior a 115,3.

10. Material cementoso endurecible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado por que comprende al menos un adyuvante seleccionado entre:

los plastificantes, los superplastificantes, los retardadores de fraguado, los aceleradores de fraguado, los aceleradores de endurecimiento, los formadores de poros de aire, los agentes anti-contracción, los agentes anti-burbuja o antiespuma, los impermeabilizantes, los agentes anti-sedimentación, los pigmentos coloreados, los látex, y los modificadores de la reología;

en particular los polisacáridos modificados o no, preferiblemente las gomas diutanos, las gomas xantana, las gomas gelanas, las gomas welan; y

en particular los retenedores de agua, preferiblemente los éteres de almidones, los éteres de celulosa.

11. Material cementoso endurecible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

ES 2 601 490 T3

caracterizado por que presenta una resistencia a la compresión a 1 día superior a 14 MPa, y una resistencia a 28 días superior a 30 MPa, cuando se utilizan a una temperatura comprendida entre -10°C y +5°C.

5 12. Material cementoso endurecible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado por una composición de aglutinantes hidráulicos que comprende:

10 - del 62 al 66% de cemento Portland, comprendiendo dicho cemento Portland del 60 al 70% de fase mineral alita, y

- del 22 al 28% de cemento sulfoaluminoso, comprendiendo dicho cemento sulfoaluminoso del 50 al 72% de una mezcla de fases minerales yeelimita y monoaluminato de calcio, y

15 - del 1,7 al 3% de sulfato de aluminio dodeca a octadecahidratado, y

- del 8,5 al 13% de anhidrita.

20 13. Utilización de un material cementoso endurecible tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para la realización de un material capaz de fraguar con tiempo frío.

14. Utilización de un material cementoso endurecible según la reivindicación 13, caracterizada por una utilización a una temperatura que varía de -10°C a +5°C.

25 15. Utilización de un material cementoso endurecible según la reivindicación 13 o 14, para la realización de un hormigón, de un mortero, de una lechada, de un revestimiento, o de una pasta de cemento.