

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 521**

51 Int. Cl.:

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 7/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2005 PCT/IB2005/000877**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2005 WO05097700**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2005 E 05718351 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 1732861**

54 Título: **Aglutinante hidráulico**

30 Prioridad:

05.04.2004 AT 6002004

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

15.02.2017

73 Titular/es:

HOLCIM TECHNOLOGY LTD. (100.0%)

ZÜRCHERSTRASSE 156

8645 JONA, CH

72 Inventor/es:

KO, SUZ-CHUNG;

ADLER, MICHAEL y

GEBAUER, JURAJ

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 601 521 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aglutinante hidráulico.

5 La invención se refiere a un aglutinante hidráulico que contiene escorias, silicatos de aluminio y sulfato de calcio.

10 La composición y la fabricación de cemento siderúrgico supersulfatado se basa en la adición de sulfato de calcio al cemento. Según la Organización Internacional para la Normalización (ISO) se define el cemento supersulfatado como la mezcla de por lo menos el 75% en peso de escoria de altos hornos granuladas molidas, adiciones grandes de sulfato de calcio (> 5% en peso de SO_3) y un máximo del 5% en peso de cal disuelta, clínker de cemento Portland o cemento Portland.

15 Para la fabricación de cemento supersulfatado la escoria granulada debe contener según la norma alemana por lo menos el 13% en peso de Al_2O_3 y corresponder a la fórmula $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2 > 1,6$. Según Keil se prefiere una cantidad del 15 al 20% de escoria de alúmina con un módulo mínimo de $(\text{CaO} + \text{CaS} + 0,5 \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2 + \text{MnO}) > 1,8$. Según Blondiau la relación CaO/SiO_2 debe encontrarse entre 1,45 y 1,54 y la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ entre 1,8 y 1,9.

20 Se añade cal, clínker o cemento para aumentar el valor del pH en la pasta de cemento y facilitar la solubilidad de la alúmina en la fase líquida durante la hidratación del cemento. El endurecimiento del cemento siderúrgico supersulfatado puede realizarse sin aditivos químicos o sin un tratamiento de conformación especial.

25 La patente US-5 626 665 divulga una puzolana mixta para su utilización con cemento Portland para la fabricación de un sistema cementoso. La puzolana mixta contiene arcilla calcinada y por lo menos un componente seleccionado del grupo constituido por de aproximadamente el 2% a aproximadamente el 30% de yeso, de aproximadamente el 0% a aproximadamente el 25% de polvo de horno hidratado, de aproximadamente el 0% a aproximadamente el 20% de cal hidratada, de aproximadamente el 0% a aproximadamente el 20% de polvo de horno de cal hidratado, de aproximadamente el 0% a aproximadamente el 50% de cenizas volantes y de aproximadamente el 0% a aproximadamente el 5% de plastificante orgánico. La cal viva está presente en una cantidad suficiente para proporcionar una puzolana mixta con un peso total final del 100%. La puzolana mixta se mezcla con el cemento Portland en una relación en peso de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1, preferentemente de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:3.

35 En cementos Portland y cementos siderúrgicos habituales, en los que la hidratación en fase líquida tiene lugar de forma libre de alúmina que se encuentra en solución, el contenido de sulfato de calcio está limitado a un porcentaje reducido, para evitar una eventual descomposición interna debida a la formación de sulfoaluminato de calcio (Candlot bacilli) como consecuencia de la alúmina que no se haya solubilizado. En estos cementos la influencia principal de sulfato de calcio consiste en el efecto retardante que se ejerce sobre el tiempo de fraguado. La basicidad de los aluminatos de calcio hidratados, así como la insolubilidad de la alúmina contenida en los aluminatos, depende de la concentración de cal en la fase líquida del cemento durante la hidratación, y de hecho es independiente de si los aluminatos de calcio hidratados están presentes en el cemento endurecido en forma cristalina o en forma amorfa. La concentración de cal en la fase líquida determina el tipo de influencia del sulfato de calcio sobre el tiempo de fraguado del cemento y la cantidad máxima de sulfato de calcio que puede contener el cemento sin que se produzca una descomposición interna debida a la formación con retraso de etringita.

45 En cemento siderúrgico supersulfatado la concentración de cal en la fase líquida se encuentra por debajo del límite de insolubilidad de la alúmina. Adiciones grandes de sulfato de calcio con el fin de activar las reacciones de escoria de altos hornos determinan la formación de sulfoaluminato de tricalcio con una actividad hidráulica elevada en base a la cal que se encuentra en solución y de la alúmina que se encuentra en solución, sin que se produzca una descomposición eventual. La adición de sulfato de calcio a escoria de altos hornos granulada no produce cemento de expansión, sino que actúa como acelerador en la formación de componentes hidratados. En cemento supersulfatado no se deben considerar problemáticas grandes proporciones de sulfato de calcio. Los sulfoaluminatos de tricalcio a los que conducen contribuyen más bien a un aumento de la actividad hidráulica, en vez de producir una descomposición, como es el caso en cemento Portland y cemento siderúrgico normal.

50 El fraguado y endurecimiento iniciales de cemento supersulfatado van a la par con la formación de la forma alto-sulfato de sulfoaluminato de calcio a partir de los componentes de escoria y del sulfato de calcio utilizado. La adición de cemento Portland a cemento es necesaria para ajustar la alcalinidad correcta, para posibilitar la formación de etringita. Los productos de hidratación más importantes son la fase similar a tobermorita de monosulfoaluminato y trisulfoaluminato y la alúmina.

55 El cemento supersulfatado se liga durante la hidratación con más agua que el cemento Portland. Cumple todos los requerimientos de la norma de cemento con respecto a la finura de la molienda. Se considera un cemento con un valor calorífico bajo. Como cualquier otro cemento Portland o siderúrgico, puede utilizarse en forma de hormigón, mortero de enlucido o mortero de rejuntado. Las condiciones que deben considerarse en la utilización de cemento supersulfatado son idénticas a las que son determinantes en la elección, el mezclado y la aplicación de otros

cementos.

Para la mejora de aglutinantes de aluminosilicato se ha propuesto ya activar estos con álcali y especialmente con lejía de sosa o lejía de hidróxido de potasio.

Los aglutinantes de aluminosilicato activados con álcali (AAAS) son materiales cementosos que se forman mediante reacción de sólidos de sílice y alúmina de grano fino con una solución alcalina o de sales alcalinas para la producción de geles y compuestos cristalinos. La tecnología de la activación con álcali se desarrolló inicialmente entre 1930 y 1940 por Purdon, que descubrió que la adición de álcali a la escoria proporciona un aglutinante que endurece rápidamente.

A diferencia del cemento supersulfatado puede recurrirse a una gran diversidad de materiales (arcilla natural o calcinada, escoria, cenizas volantes, lodos de belita, piedra molida, etc.) como fuente de materiales de aluminosilicato. Pueden utilizarse diferentes soluciones alcalinas para la producción de reacciones de endurecimiento (hidróxido, silicato, sulfato y carbonato alcalino, etc.). Esto significa que las fuentes de aglutinantes AAAS son casi ilimitadas.

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

La reactividad de un aglutinante AAAS depende de su composición química y mineral, del grado de vitrificación y de la finura de la molienda. En general, los aglutinantes AAAS pueden empezar con el fraguado dentro de un periodo de 15 minutos y proporcionan a largo plazo un endurecimiento rápido y un aumento considerable de la resistencia. La reacción de fraguado y el proceso de endurecimiento no se entienden aún completamente. Se producen con la lixiviación inicial de álcali y la formación de hidrosilicatos de calcio débilmente cristalinos del grupo de la tobermorita. Los aluminosilicatos de calcio comienzan a cristalizar formando productos similares a zeolita y como consecuencia zeolitas alcalinas.

Los valores de resistencia del sistema AAAS se atribuyen al intenso contacto de cristalización entre zeolitas e hidrosilicatos de calcio. La actividad hidráulica se mejora mediante un aumento de la dosis de álcali. La relación entre la actividad hidráulica y la cantidad de álcali, así como la presencia de zeolita en los productos hidratados, ha demostrado que los álcalis no solo actúan como simples catalizadores, sino que también participan en reacciones del mismo modo que la cal o el yeso y debido a una influencia intensa de cationes presentan una resistencia relativamente elevada.

Se ha informado de numerosos estudios que conciernen a la activación de materiales de silicoaluminato con álcali y sus sales.

En el documento WO 00/00447 se ha propuesto ya un aglutinante hidráulico supersulfatado en el que se utiliza sulfato de calcio en cantidades superiores al 5% en peso. Además de silicatos de aluminio, entre los que se han subsumido en la definición del documento WO 00/00447 también escoria de altos hornos, era esencial en el desarrollo conocido previamente del aglutinante hidráulico que el polvo de horno de cemento se añadiera en unas cantidades comprendidas entre el 3 y el 10% en peso como activador. Además, en este desarrollo conocido previamente era esencial utilizar por lo menos el 35% en peso de escoria de altos hornos, para poder asegurar valores de la resistencia en una fase inicial correspondientes. En conjunto, no obstante, una resistencia en una fase inicial relativamente reducida es el resultado de un contenido reducido de escoria de altos hornos, aumentando simultáneamente debido a la adición de polvo de horno de cemento el factor agua/cemento y el riesgo de contracción y, por lo tanto, de formación de grietas.

La invención tiene como objetivo, por lo tanto, reemplazar cantidades elevadas de escoria de altos hornos por silicatos de aluminio distintos de escoria de altos hornos, tales como, por ejemplo, cenizas volantes, y simultáneamente lograr una resistencia en una fase inicial mejorada y un comportamiento de contracción mejorado con una tendencia reducida a la formación de grietas.

Para lograr este objetivo el aglutinante hidráulico según la invención se basa esencialmente en que están presentes escoria, en particular escoria de altos hornos, en unas cantidades comprendidas entre el 7 y el 50% en peso, así como en silicatos de aluminio distintos de escoria de altos hornos, preferentemente cenizas volantes y silicatos naturales, preferentemente basalto o andesita, en unas cantidades comprendidas entre el 5% en peso y el 75% en peso, con la condición de que la suma de escoria y silicatos de aluminio se encuentre entre el 82 y el 95,9% en peso, y CaSO₄ en unas cantidades comprendidas entre el 4 y el 15% en peso y en que se utilizan adicionalmente activadores alcalinos, en particular hidróxidos y/o carbonatos alcalinos de Na y/o K en unas cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 3% en peso, caracterizándose por que como acelerador de fraguado se utiliza clínker de cemento Portland en unas cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 5% en peso.

ES 2 601 521 T3

5 Según la invención puede renunciarse a la adición de polvo de horno de cemento totalmente, con lo que el factor agua/cemento se puede reducir y el riesgo de formación de grietas se puede minimizar. Una adición correspondientemente reducida de un activador alcalino proporciona valores de resistencia en una fase inicial extremadamente favorables, limitándose en el caso de utilizar polvo de horno de cemento como activador también como en el caso de otros activadores alcalinos la cantidad a este respecto expresamente a valores inferiores al 3% en peso, para no empeorar el comportamiento de contracción positivo.

10 En general puede renunciarse esencialmente en el aglutinante hidráulico según la invención a CaO, de modo que la fabricación del aglutinante sea más respetuosa con el medio ambiente, debido a que la emisión de CO₂ se reduce esencialmente al renunciar a la calcinación de piedra caliza. De un modo particularmente ventajoso la mezcla puede contener adicionalmente piedra caliza y/o arenas o cuarzos con la condición de que el contenido de Al₂O₃ de la mezcla sea ≥ 5% en peso.

15 Pueden dosificarse de una forma convencional superlicuantes o agentes plastificantes para mejorar la procesabilidad y/o para reducir la relación agua/cemento, añadiéndose preferentemente al aglutinante para reducir la relación agua/cemento plastificante y/o superlicuante en unas cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 1% en peso con respecto a la sustancia seca.

20 En general se produce mediante la posibilidad, sin renunciar a la resistencia en una fase inicial, de reemplazar otras escoria de altos hornos por silicatos de aluminio diferentes de las escoria de altos hornos, la posibilidad de mejorar el comportamiento de contracción en una fase inicial y de reducir la necesidad de agua. La consecuencia es una permeabilidad reducida y una resistencia a largo plazo superior.

25 La invención se explicará a continuación por medio de ejemplos de realización, tal como se indican en la tabla 1. La tabla 1 muestra simultáneamente también los valores de resistencia (CS) correspondientes después de un día, después de 2 días y después de 28 días.

Ejemplo		1	2	3
Escoria de altos hornos	%	41,9	42	25,5
Cenizas volantes	%	41,9	-	58,65
Andesita	%	-	42	
Anhidrita	%	15	15	15
KOH	%	0,5	0,3	0,5
Agente plastificante	%	0,7	0,7	0,7
Agua/cemento		0,26	0,29	0,29
CS 1 día	MPa	13,2	10,9	-
CS 2 días	MPa	27,4	23,7	16,7
CS 28 días	MPa	97,4	61,3	46,1

30 En la figura 1 se evidencia el comportamiento de contracción del aglutinante según la invención en el caso del reemplazo por lo menos parcial de escoria de altos hornos por cenizas volantes y se aclara la mejora resultante.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Aglutinante hidráulico que contiene escorias, silicatos de aluminio y sulfato de calcio, en el que la escoria, en particular una escoria de altos hornos, está presente en unas cantidades comprendidas entre el 7 y el 50% en peso, así como unos silicatos de aluminio diferentes de la escoria de altos hornos, preferentemente cenizas volantes y silicatos de aluminio naturales, preferentemente basalto o andesita, están presentes en unas cantidades comprendidas entre el 5% en peso y el 75% en peso, con la condición de que la suma de la escoria y los silicatos de aluminio esté comprendida entre el 82 y el 95,9 % en peso, y CaSO_4 está presente en unas cantidades comprendidas entre el 4 y el 15% en peso, y utilizándose además unos activadores alcalinos, en particular hidróxidos y/o carbonatos alcalinos de Na y/o K en unas cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 3% en peso, caracterizado por que como acelerador de fraguado se utiliza clínker de cemento Portland en unas cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 5% en peso.
- 10
- 15 2. Aglutinante hidráulico según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza escoria de altos hornos en unas cantidades comprendidas entre el 20 y el 35% en peso.
3. Aglutinante hidráulico según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la mezcla además contiene piedra caliza y/o cuarzos con la condición de que el contenido de Al_2O_3 de la mezcla sea $\geq 5\%$ en peso.
- 20 4. Aglutinante hidráulico según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por que se utiliza un agente plastificante y/o superlicuante en unas cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 1% en peso con respecto a la sustancia seca.