

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 409**

51 Int. Cl.:

C04B 7/345 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2008 PCT/EP2008/005785**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2009 WO09015770**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2008 E 08784793 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2183194**

54 Título: **Aglutinante hidráulico monofásico, métodos de fabricación y materiales de construcción fabricados con este aglutinante**

30 Prioridad:

27.07.2007 DE 102007035259

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

27.04.2017

73 Titular/es:

**KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE
(100.0%)
KAISERSTRASSE 12
76131 KARLSRUHE, DE**

72 Inventor/es:

**BEUCHLE, GÜNTER;
STEMMERMANN, PETER;
SCHWEIKE, UWE y
GARBEV, KRASSIMIR**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 610 409 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 monofásico, métodos de fabricación y materiales de construcción fabricados con este aglutinante

Descripción

La invención hace referencia a un aglutinante hidráulico monofásico, a una mezcla que contiene un aglutinante de este tipo, a un procedimiento para fabricar el aglutinante y la mezcla así como a un material de construcción que ha sido fabricado con el aglutinante o la mezcla.

La reactividad hidráulica describe la reacción de un aglutinante con agua formando un material sólido. La definición de este proceso tiene lugar en cumplimiento con el aglutinante hidráulico hasta el momento conocido como cemento de Portland. Según Härig, Günther, in Klausen, Technologie der Baustoffe, C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 1996, pág. 53, los aglutinantes hidráulicos se endurecen tras la adición de agua tanto en contacto con aire como bajo el agua. Según H.F.W. Taylor, The Chemistry of cements, Academy Press, London 1964, página 2f, el cemento es un aglutinante hidráulico que mezclado con agua da una pasta (pasta de cemento), que adquiere una rigidez propia a consecuencia de las reacciones químicas entre el agua y el cemento y al endurecerse forma la pasta de cemento. Esa rigidez y el endurecimiento dependen de un secado o de las reacciones con el CO_2 del aire. La reacción transcurre tanto en el aire como en el agua.

Además se conocen aglutinantes latentes hidráulicos (denominados puzolánicos). Según Härig, estos se endurecen tras la adición de agua únicamente en presencia de un activador. Al comienzo de la reacción de fraguado o secado se añade entonces, por ejemplo, hidrato de calcio o cemento Portland; no obstante no tiene lugar ninguna reacción independiente.

Los aglutinantes hidráulicos a base de silicato conocidos por el momento no contienen agua molecular, sus componentes hidráulicos no contienen en su fórmula global ningún hidrógeno unido a oxígeno y los componentes hidráulicos constan preferiblemente de silicatos alcalinotérreos cristalinos. Los aniones de silicato de las fases activas hidráulicas se presentan según H.F.W. Taylor, The chemistry of cements, Academic Press, London 1964, S.2f en forma de tetraedros de silicato aislados o monómeros (Q^0). Todos los aglutinantes hidráulicos a base de silicato conocidos hasta el momento poseen un cociente molar $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ de al menos dos.

Este tipo de aglutinantes hidráulicos se emplea solo o bien mezclado con otras sustancias como cemento para la fabricación de materiales de construcción rígidos como el hormigón, argamasa o en aglutinantes especiales. Además otros dos tipos de aglutinantes silicáticos y amorfos mayoritariamente condensados (pero no hidráulicos), es decir por un lado vidrios solubles y por otro lado materiales hidráulicos o puzolánicos latentes como escorias de altos hornos, cenizas volátiles etc. tienen un gran significado técnico.

1. El cemento se fabrica por combustión común de carbonato cálcico y un soporte de silicato a aproximadamente 1450°C para obtener un producto que se conoce como el clínker y que consta básicamente de las fases reactivas hidráulicas de silicato tricálcico (Alita, Ca_3SiO_5), silicato dicálcico (belita, sobre todo $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) y aluminato tricálcico $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ y aluminato ferrita cálcica $\text{Ca}_4(\text{Al,Fe})_4\text{O}_{10}$. Mediante la mezcla y adición de otras sustancias, sobre todo de yeso o anhidrita como retardador de la reacción, se obtiene el conocido Cemento de Portland (CEM I). El CEM I a menudo se muele con silicatos hidráulicos latentes hasta obtener los tipos de cemento CEM II hasta CEM V. Mediante esta molienda se crea una superficie superior que acelera la velocidad de la reacción hidráulica. Conforme a DIN 1164 el cemento de Portland contiene entre un 61% hasta un 69% de óxido de calcio CaO , un 18% hasta un 24% de dióxido de silicio SiO_2 , un 4% hasta un 8% de dióxido de aluminio Al_2O_3 y entre un 1% hasta un 4% de óxido de hierro Fe_2O_3 .
2. Además se fabrican los conocidos vidrios solubles. Se trata de vidrios solubles en agua, sólidos, a base de óxidos alcalinos y SiO_2 , que se funden a aproximadamente 1400°C . Los vidrios solubles se emplean como soluciones fuertemente alcalinas, concentradas o bien en polvo.
3. Además las sustancias de partida a base de silicatos al reaccionar con una solución alcalina se convierten en un aglutinante, donde los hidróxidos alcalinos actúan como soluciones alcalinas. El producto formado se conoce mayoritariamente como geopolímero, pero tiene un significado poco económico.

Los tipos 2 y 3, los vidrios solubles y los geopolímeros se han previsto únicamente como aglutinantes hidráulicos en el sentido de la definición antes mencionada, puesto que o bien se presentan como solución, es decir no son sólidos, o bien debido a su elevada solubilidad en agua no se endurecen bajo agua (silicatos alcalinos) o bien no son reactivos como sustancias sólidas y necesitan aditivos como CEM I o soluciones alcalinas para interrumpir la reacción hidráulica. Requieren para su fabricación tanto materiales de partida especiales como costosas etapas del proceso por lo que su fabricación es cara. Al mismo tiempo su tolerancia a diferentes aditivos es extremadamente limitada debido al elevado valor del pH y la velocidad de reacción normalmente muy lenta no se ve influida eficazmente, en particular no aumenta. Debido a la limitada tolerancia (endurecimiento lento, fuerte reacción alcalina) y a su escasa solidez, su espectro de uso es muy limitado.

- Los aglutinantes hidráulicos más empleados y más conocidos son el cemento, en particular el cemento de Portland. El proceso de combustión necesario para la fabricación del clínker de cemento a temperaturas de hasta 1450°C es especialmente intensivo en energía según H.F.W. Taylor, Cement chemistry, Academic Press, Londres 1990, pág 64f con una entalpía de reacción teórica de +1761 kJ por kg de clínker de cemento. El porcentaje de consumo energético baja con la desacidificación (o descarbonización) del carbonato cálcico que procede de la piedra caliza, de la marga caliza p de otros materiales que contienen calcio. La reacción que transcurre liberando CO₂ se lleva a cabo con una entalpía de reacción de +2138 kJ por kg de clínker de cemento de forma endotérmica hasta una reacción total.
- Para la fabricación de 1 kg de cemento de Portland se necesita aproximadamente 1,2 kg de cal. Adicionalmente para la formación de las fases de clínker activas hidráulicamente alita, belita, aluminato tricálcico y aluminato ferrita cálcica se necesita la fusión parcial de los materiales de partida. Para el producto final el cemento de Portland se obtiene un gasto total energético real de aprox. +4300 kJ por kg como suma del consumo energético teórico, de las pérdidas de calor, de la energía de molienda.
- En la fabricación del cemento de Portland se liberan cantidades considerables de CO₂ de los materiales de partida que contienen carbonato de calcio, que en total corresponden a unos 850 g de CO₂ por kg de clínker.
- La reacción del cemento de Portland con agua conduce a un refuerzo (endurecimiento). Se forman según la H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, Academic Press, London 1990, pág 218, unos geles de C-S-H, es decir hidratos de silicato de calcio poco cristalinos, hidratos de aluminato de calcio y Portlandit Ca(OH)₂. Este último es una consecuencia necesaria de la reacción de enlace y se presenta en un porcentaje de aproximadamente un 20% en peso en piedra de cemento endurecida.
- El contenido total de calcio en el cemento de Portland en general y en particular en el clínker no se puede rebajar puesto que de lo contrario la reactividad hidráulica retrocede enormemente. El contenido total en calcio es siempre de 3,0±0,2, expresado como relación molar Ca:Si, que por cierto es idéntica a la relación molar (CaO): (SiO₂). La matriz de aglutinante presente en la piedra de cemento del cemento de Portland a base del gel C-S-H, que procede de la reacción del silicato tricálcico (Ca₃SiO₅), posee un cociente Ca:Si molar de 1,7 hasta 1,8. El CaO restante se presenta tras la hidratación como Portlandit Ca(OH)₂.
- El Portlandit coopera de forma poco importante en la estabilidad mecánica del material de construcción. El Portlandit define en la fase de aprovechamiento del cemento el valor del pH del material de construcción que entonces se sitúa en aproximadamente un pH de 12,5. Los ataques de acidez son amortiguados por el Portlandit; sin embargo, éste es consumido de manera que debido al CO₂ se convierte en CaCO₃, el valor del pH disminuye y la matriz de aglutinante de gel de C-S-H es atacada y descompuesta.
- Se puede lograr inhibir esa reacción mediante una estructura a ser posible gruesa y por tanto una velocidad de transporte de la sustancia mínima. La solución propiamente del Portlandit genera, sin embargo, nuevas posibilidades de ataque. El tamponaje del valor del pH en el cemento representa por tanto una protección limitada de la corrosión para el acero de la construcción. La elevada alcalinidad generada por el Portlandit impide por el contrario el empleo de aditivos sensibles a las bases o álcalis en los materiales de construcción unidos al cemento, como por ejemplo, las fibras orgánicas. Para la proteger de la corrosión sería suficiente con un valor de pH superior a 9,5.
- El cemento de Portland muestra en el fraguado una elevada entalpía de reacción, que esencialmente procede de la formación de Portlandit y lleva a una acumulación de calor en las piezas grandes, macizas o voluminosas de la construcción. La evolución del calor por unidad de tiempo puede reducirse reduciendo la velocidad de reacción por medio de aditivos, incrementos de grano o diluyendo las cenizas finas. Esto en general frena también la evolución o el desarrollo de la rigidez o resistencia.
- La rigidez de la piedra de cemento se determina mediante el componente principal del gel C-S-H, que únicamente constituye un 50% en peso aproximadamente. Por tanto el gasto energético efectivo para la fabricación de los componentes que definen esa rigidez o resistencia de la piedra de cemento del cemento de Portland es de aproximadamente 8600 kJ por kg. La otra mitad de la piedra de cemento, básicamente hidrato de aluminato de calcio y Portlandit apenas contribuye a la rigidez del material de construcción y es, en lo que respecta a la rigidez, un producto secundario no deseado. La cantidad de Portlandit se puede reducir en los sistemas técnicos mediante la mezcla de microsílíce o bien sustancias hidráulicas latentes. El Portlandit en exceso reacciona entonces lentamente mientras se consume la microsílíce en hidratos de silicato de calcio. Este proceso es costoso y caro.
- Los geles de C-S-H pueden tener además cantidades de calcio variables. Con un contenido creciente de calcio el grado de reticulación de las correspondientes unidades de silicato disminuye y con ello su aportación a la rigidez de la sustancia de construcción así como su resistencia química. En la piedra de cemento de Portland fraguada los geles de C-S-H se presentan con un contenido en calcio en una relación Ca:Si de 1,7 hasta 1,8. Los hidratos de silicato de calcio existen, por el contrario, en una proporción molar Ca:Si de 0,5 hasta 3,0. Esto naturalmente demuestra o justifica las sustancias que se han fabricado sintéticamente o bien por una vía natural.

De los motivos mencionados sería importante pretender en un aglutinante hidráulico endurecido en general y en la piedra de cemento de cemento de Portland en particular unos geles de C-S-H con un contenido escaso de calcio. En general incluso una reducción escasa del contenido de calcio en la producción del clínker del cemento de Portland en los hornos giratorios conduce a silicatos de calcio capaces de reaccionar, en particular a un incremento del contenido en belita. Otro descenso del contenido de calcio conduce a productos inactivos hidráulicamente como la wollastonita β -CaSiO₃, la pseudowollastonita α -CaSiO₃ o la rankinita Ca₃Si₂O₇. De ese modo, es decir en una "ruta clínker", no se obtienen aglutinantes hidráulicos pobres en calcio.

En un sistema CaO-SiO₂-H₂O existen hidratos de silicato cálcico puros con proporciones molares de Ca:Si inferiores a 2,0 y en particular inferiores o iguales a 1,0. Se trata de minerales de origen natural, por ejemplo, la Tobermorite 11 Å, Tobermorite 14 Å, Xonotlita, α -C₂SH o Suolunita (conforme a Young-Hwei Huang, Suolunita, un mineral nuevo, American Mineralogist 53 (1968), pág. 349) conocidos como productos de síntesis. Estos compuestos poseen debido a su relación molar Ca:Si un grado de reticulación del silicato entre Q⁰ y Q³ y en algunos casos contienen grupos silanol, pero de ninguna de estas fases se conoce una reactividad hidráulica o un comportamiento hidráulico latente.

En el ²⁹Si NMR Study of the Hydration of Ca₃SiO₅ and β -Ca₂SiO₄ in the presence of Silica Fume de G. Sun, A.R. Brough, J.F. Young, de J.Am.Ceram. Soc., 82(11), 3225-3230 (1999) se investiga la hidratación de las mezclas de Ca₃SiO₅ and β -Ca₂SiO₄ con distintas proporciones de polvo de cuarzo ("humo de sílice"). Las sustancias de partida se mezclan. En las mezclas se obtienen distintas proporciones del grado de reticulación Q₀ (C₂S y C₃S) y Q₄ (cuarzo). Las mezclas de partida son anhidras. Las mezclas se trituran con metanol y luego se secan a 60°C. La masa secada se pulveriza. Las mezclas resultantes se mezclan con agua desionizada y se observa la hidratación a 21°C. Para ello se extraen muestras con distintos grados de hidratación, se trituran y se analizan por medio de la espectroscopia ²⁹NMR. De este modo se observa que al sumergir una especie con un grado de reticulación de Q³ se forma una cadena de tres unidades de silicato en el hidrato de silicato de calcio formado (C-S-H).

En K. Garbev, P. Stemmermann, L. Black, C. Breen, J. Yarwood, B. Gasharaova, Structural Features of C-S-H(I) and its Carbonation in Air-A Raman Spectroscopic Study, Part I: Fresh Phaes, J. Am. Ceram. Soc., 90(3), 900-907(2007) se analizan hidratos de silicato de calcio del tipo C-S-H(I) preparados por vía mecanoquímica mediante espectroscopia Raman. Para ello se fabrican fases C-S-H(I) nanocristalinas bajo nitrógeno siguiendo un método mecanoquímico, a partir de mezclas estequiométricas de CaO y SiO₂ (aerosil). Los óxidos son triturados añadiendo agua destilada en un molino de bolas durante 36 horas. Seguidamente se secan las suspensiones a 60°C durante 120 horas. Se analizan las muestras con distintas proporciones C/S. Las fases C-S-H(I) no son activas desde el punto de vista hidráulico.

Además existen compuestos en los cuales algunas partes de los iones calcio son sustituidas: M^(+II)H_xM^(+I)_(2-x)[SiO₄], donde M^(+II)=compuestos alcalinotérreos y M^(+I)=álcalis. Aquí también aparecen relaciones molares similares Ca:Si y por tanto grados de reticulación similares como en los hidratos de silicato de calcio puros antes mencionados y de nuevo en algunos casos grupos silanol. De ninguna de estas fases se conoce una reactividad hidráulica o un comportamiento hidráulico latente.

La DE 10 2005 037 771 A1 informa sobre un procedimiento para la fabricación de belita-aglutinante, en el cual un material de partida que tiene óxido de calcio y dióxido de silicio en una relación molar Ca:Si entre 2,5:1 y 1,5:1, se mezcla con gérmenes de cristalización de α -dicalcio-silicato-hidrato, α -C₂SH. El material de partida así modificado se trata entonces por vía hidrotermal a una temperatura entre 100 y 300°C, de manera que se convierte predominantemente en un producto intermedio α -C₂SH. Tras el secado del producto intermedio a una temperatura entre 500 y 1000°C y posterior enfriado se separa la belita-aglutinante deseada.

La WO 2007/017142 A2 informa sobre un procedimiento para la fabricación de aglutinantes de belita. La belita no contiene ningún hidrógeno ligado al oxígeno y posee un grado de reticulación de Q⁰.

De la DE 22 22 545 B2 se conoce un método para la fabricación de un silicato de calcio del tipo xonotlita, que contiene hidrógeno ligado a un oxígeno, donde la Xonotlita es cristalina. El producto de partida amorfo descrito en esta patente, condicionado por la fabricación hidrotermal, es un hidrato que no se endurece hidráulicamente.

La EP 0500 840 B1 informa sobre cemento de textoalumosilicato así como sobre un procedimiento de fabricación correspondiente, donde el textoalumosilicato presenta un grado de reticulación de Q⁴. El endurecimiento hidráulico de los compuestos correspondientes no se basa además en la formación de las fases C-S-H.

Conforme a la DE 195 48 645 A1, que describe un método para la fabricación de sustancias brutas secundarias a base de material deshecho, se activa la rotura del hormigón por molienda. Sin embargo, se tritura de manera que no se forme ningún producto reactivo hidráulico, sino un producto que se pueda emplear como componente de la masa bruta del cemento. Utilizando la demolición del hormigón aparece en el componente de partida un soporte de sulfato, que como producto de reacción debería impedir la fabricación de un producto monofásico.

Partiendo de todo esto el cometido de la presente invención es un aglutinante hidráulico monofásico, una mezcla, que contiene un aglutinante de este tipo, un método para la fabricación del material de construcción y la mezcla así como un material de construcción, que se haya fabricado con el aglutinante o la mezcla y que no presente las desventajas y limitaciones antes mencionadas.

En particular se debe disponer de un aglutinante hidráulico monofásico a base de silicato y una mezcla que contiene este aglutinante, que en comparación al cemento de Portland convencional o a los aglutinantes hidráulicos o a los aglutinantes hidráulicos latentes, consiga que

- El consumo energético en la fabricación del aglutinante disminuya, es decir, que se fabrique a temperaturas bajas,
- Descienda el nivel de emisiones de CO₂,
- Aparezca una liberación de calor total inferior o más moderada en la hidratación y
- Se consiga una resistencia y solidez mayor de los materiales de construcción fabricados con este aglutinante

Este cometido se resuelve en términos del aglutinante hidráulico monofásico mediante las características de la reivindicación 1, respecto a la mezcla mediante la característica de la reivindicación 4, respecto al método de fabricación mediante las características de una de las reivindicaciones 6 hasta 8 y respecto al material de construcción mediante las características de la reivindicación 12. Las subreivindicaciones describen las configuraciones preferidas de la invención.

El aglutinante hidráulico conforme a la invención es un compuesto activo hidráulicamente, que contiene calcio, silicio, oxígeno e hidrógeno. Otros elementos pueden ser asimismo componentes del aglutinante y según su estructura se distinguen: metales alcalinos, en particular el sodio; alcalinotérreos, como el magnesio o bien otros cationes bivalentes, en particular el Fe(+II) y el manganeso; cationes trivalentes, en particular el Al(+III), e incluso seis veces o más coordinados con oxígeno como M(6)^{x+}, donde el M(6)^{x+} equivale al calcio. Los elementos coordinados en forma de tetraedro, en particular el fósforo, aluminio o Fe³⁺ forman aniones de oxígeno y se incorporan como fosfatos, aluminatos o ferratos a las posiciones tetraédricas como M(4)^{y+}, donde el silicio es sustituido parcialmente. El aluminio anfótero es asimismo adecuado así como el magnesio para ambas variantes. Las cifras x+ e y+ indican respectivamente la carga de los cationes correspondientes.

La estequiometría del aglutinante hidráulico conforme a la invención se define por medio de un cociente molar Ca:Si entre 0,75 y 2,75; en particular de 1,0 hasta 2,0. En los casos en que una parte de los átomos de calcio o de silicio son sustituidos por los sustituyentes M(6)^{x+}O_{x/2} o bien M(4)^{y+}O_{y/2}, en lugar de la relación simple molar Ca:Si, que es idéntica a la relación molar (CaO):(SiO₂), se obtiene la relación molar modificada [CaO+(x/2).(M[6]^{x+}O_{x/2}): [SiO₂ +M[4]^{y+}O_{y/2}].

El aglutinante hidráulico monofásico conforme a la invención se caracteriza por un grado de reticulación medio bajo de las unidades de silicato de Q^{L.S} o inferior. Este valor indica la existencia de unidades de silicato de bajo peso molecular, es decir, de monómeros hasta trímeros (por ejemplo, dímeros en Suolunita o trímeros en Rosenhahnita), donde las unidades de silicato monoméricas que también se conocen como silicatos insulares o como unidades Q⁰ son especialmente preferidas. Otra característica del aglutinante hidráulico monofásico conforme a la invención es la formación de grupos silanol, que pueden formar los débiles puentes de hidrógeno.

Las unidades de silicato se determinan mediante cromatografía de gas tras la trimetilsililación. El aglutinante hidráulico monofásico conforme a la invención es amorfo en el examen radioscópico.

La presente invención se refiere a un aglutinante hidráulico monofásico, que consta de silicato cálcico activo hidráulico. En comparación con el cemento de Portland este aglutinante contiene menos calcio o menos elementos que sustituyen el calcio, de manera que el cociente molar [CaO+(x/2).(M[6]^{x+}O_{x/2}): [SiO₂ +M[4]^{y+}O_{y/2}]] es menor. El aglutinante hidráulico monofásico conforme a la invención se puede fabricar de forma cualitativa a partir de los mismos materiales de partida que el cemento de Portland, pero se emplea en cantidades distintas. Además el proceso de fabricación requiere temperaturas inferiores, de manera que el gasto de energía y las emisiones de dióxido de carbono disminuyen.

La presente invención hace referencia además a una mezcla, que comprende un porcentaje de aglutinante hidráulico monofásico. El porcentaje es preferiblemente de un 10% en peso como mínimo, en particular de un 25% en peso y muy especialmente de al menos un 50% en peso.

El fraguado o curado tiene lugar, tal como se conoce por el cemento de Portland, mezclando con agua y si fuera preciso en agua. Mediante la hidratación se forma un material de construcción rígido mecánicamente. En la reacción hidráulica del aglutinante hidráulico conforme a la invención no se forma ningún Portlandit Ca(OH)₂, pues en ningún momento se detecta por vía radioscópica. La reacción de fraguado transcurre liberando algo más de calor que en la hidratación del cemento de Portland. La velocidad de fraguado se puede ajustar en un amplio intervalo como se conoce en el caso del cemento de Portland, mediante la sustitución de distintos elementos, la variación de la manipulación (por ejemplo, la molienda) así como mediante sustancias tensoactivas como aditivos orgánicos. El

máximo del calor de hidratación se alcanza entonces después de un periodo de tiempo de unos minutos o bien tras varios días.

5 En el fraguado el aglutinante hidráulico conforme a la invención reacciona para obtener un hidrato de silicato cálcico (fase C-S-H) con un cociente Ca:Si molar inferior a 1,5. A nivel molecular tiene lugar una reticulación de las unidades de silicato por polimerización, y a nivel macroscópico tiene lugar una fijación.

10 Según la composición del material de partida el producto de hidratación puede contener otros metales alcalinos, alcalinotérreos o bien otros elementos, de manera que se forme un hidrato de silicato cálcico con un cociente molar modificado $[CaO+(x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2}) : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ inferior a 1,5. El cemento de Portland fraguado consta, por el contrario, de un gel C-S-H (*gel de cemento*) con un cociente molar Ca:Si de 1,7 hasta 1,8 y contiene además Portlandit $Ca(OH)_2$.

15 El material de construcción creado conforme a la invención a partir de la reacción de fraguado es químicamente más resistente que la piedra de cemento de Portland gracias a la presencia de Portlandit, al bajo cociente molar Ca:Si en comparación con la piedra de cemento del cemento de Portland y gracias a la mayor ligadura de las unidades de silicato. La resistencia a la presión medida después de 28 días supera los 20 N/mm². Este valor se encuentra dentro de los parámetros de la norma europea EN 197 para cementos, que muestra 3 clases distintas de resistencia de 20

20 En el caso de que el aglutinante conforme a la invención contenga menos de un 1% en Na₂O, puede transcurrir la reacción junto con aditivos sensibles al medio alcalino como, por ejemplo, las fibras inorgánicas o bien orgánicas, con una resistencia menor a los álcalis para obtener un material de construcción conforme a la invención.

25 La fabricación del aglutinante hidráulico a base de silicatos conforme a la invención se realiza en un proceso de dos etapas.

30 En una primera etapa (a) una mezcla a base de sustancias de partida sólidas reacciona con o sin agua en un medio de silicato cálcico hidratado. Esta mezcla contiene calcio, silicio, oxígeno e hidrógeno. En un silicato cálcico hidratado el silicio se encuentra en forma de unidades de silicato de bajo peso molecular, que tienen grupos silanol. Preferiblemente se trata de unidades de silicato de bajo peso molecular, es decir monómeros que tienen grupos silanol. La reacción se realiza mediante la aportación de energía mecánica, térmica o química.

35 El silicato cálcico hidratado fabricado en la etapa (a) se estabiliza mediante un sistema de enlaces por puentes de hidrógeno. La tabla 1 muestra una composición de silicatos cálcicos hidratados que contienen algo de agua cristalina, ya conocidos, que son adecuados para la fabricación del aglutinante hidráulico monofásico conforme a la invención.

Tabla 1	
$Ca_{1,5}[SiO_3(OH)] \cdot 0,5(Ca(OH)_2)$	$\alpha-C_2SH$
$Ca_{1,5}[SiO_3(OH)] \cdot 0,5CaF$	
$Ca_{1,5}[SiO_3(OH)] \cdot 0,5(Mn(OH)_2)$	Poldervaarite
$NaCa[SiO_3(OH)]$	
$Ca_3[SiO_3(OH)]_2 \cdot 2H_2O$	Afwillit
$Ca_3[SiO_3(OH)]_2 \cdot 2H_2O \cdot CaF_2$	Bulfontein
$MnCaO[SiO_3(OH)]$	Mozartite
$Ca_3[Si_3O_8(OH)_2]$	Rosenhahnite
$Ca_2[Si_2O_5(OH)_2] \cdot H_2O$	Suolunit

40 El aglutinante hidráulico monofásico conforme a la invención se forma en definitiva conforme a la etapa (b) en la molienda del silicato cálcico hidratado, preferiblemente bajo un fuerte efecto de cizallamiento y presión, por ejemplo en un molino de discos oscilantes, un molino de bolas o un molino triturador de rodillos. Mediante la molienda los enlaces de los puentes de hidrógeno se reorganizan y se alteran en parte o totalmente por la separación del agua molecular. La modificación de los enlaces de los puentes de hidrógeno y la reacción en agua molecular se puede 45 detectar mediante espectroscopia de la oscilación.

50 Finalmente se ajusta, siempre que se requiera, durante la etapa (c), el contenido de agua del aglutinante hidráulico monofásico a un valor de 3,5% hasta 20% en peso. Para ello se determina inicialmente el porcentaje de aglutinante ligado en los enlaces de oxígeno como contenido de H₂O. Mientras el contenido de H₂O del aglutinante se mantenga por encima del 20% en peso, el ajuste se realizará mediante el secado.

La fabricación de una mezcla que contenga el aglutinante hidráulico a base de silicatos conforme a la invención se realiza del mismo modo y asimismo en un proceso a base de dos etapas.

En una primera etapa (a') se prepara una mezcla a base de sustancias brutas que contienen silicatos y que contienen calcio, que contienen átomos de silicio, calcio, oxígeno e hidrógeno, con o sin agua y se deja que reaccionen para tener un producto de partida que contiene silicato cálcico hidratado con grupos silanol.

5 Como sustancias o materia bruta que contiene calcio son apropiados el CaO, CaCO₃ o Ca(OH)₂. Como sustancias brutas que contienen silicio se tienen en cuenta el cuarzo, la sílice, el feldespato, la mica, los vidrios o las escorias.

10 En una configuración especial se emplea para la primera etapa (a`) un único material de partida, que contiene todos los elementos químicos requeridos o se ajusta mediante aditivos. Para ello son adecuados en particular los hormigones viejos, que contienen tanto materia bruta a base de calcio como a base de silicato.

A continuación se muele conforme a la etapa (b') el producto de partida hasta que se forme el aglutinante hidráulico monofásico a partir de silicato cálcico hidratado.

15 En una configuración especial el aglutinante hidráulico conforme a la invención muestra una sustitución en distintas posiciones en un cuerpo sólido. Los elementos que aquí intervienen ya se encuentran en el material de partida o en el proceso de fabricación.

20 El aglutinante contiene unidades de silicato con grupos silanol, los cuales debido a su composición específica y a su manipulación se mantienen en un estado que permite su conservación y almacenamiento. Por otro lado al mezclar el aglutinante con agua éste reacciona hidráulicamente y conduce a un fraguado, es decir a una fijación. El tipo y la composición de la mezcla a base de sustancias de partida junto con los parámetros de la reacción definirán la composición exacta, la estructura y la reactividad hidráulica del aglutinante.

25 Como sustancias de partida para la etapa (b) o (b') son adecuados los productos de una síntesis hidrotermal realizada en una etapa (a) o (a`) o bien de una síntesis mecanoquímica, si es preciso combinados con un proceso hidrotermal.

30 - Las etapas (a) o (a`) se llevan a cabo en un *proceso hidrotermal* en un autoclave a 140°C hasta 300°C y en el autoclave reaccionan las materias brutas que contienen calcio como CaO, CaCO₃, o Ca(OH)₂ y las materias brutas que contienen silicio como cuarzo, sílice, mica, feldespato, hormigón viejo, vidrios o escorias así como otros elementos reactantes, mediante la reacción directa con agua o vapor de agua. Es posible añadir una solución alcalina, preferiblemente NaOH o KOH. La solución alcalina ajustará el pH entre 11 y 13, elevará la velocidad de reacción y permitirá el empleo de compuestos de silicio de reacción lenta.

35 - Las etapas (a) o (a`) se llevan a cabo en una fabricación *mecanoquímica* donde se trituran las materias brutas que contienen calcio como CaO, CaCO₃ o Ca(OH)₂ y las sustancias brutas que contienen silicio en un molino añadiendo una solución alcalina. En los sistemas en los que transcurre una reacción como, por ejemplo, en la molienda de CaO con arena de cuarzo, se deben añadir las etapas de tratamiento hidrotermal anteriormente descritas.

40 - Además es posible la fabricación de una primera sustancia de partida mediante la hidratación de clínker de cemento o bien el proceso sol-gel.

45 En otra configuración existe la posibilidad de fabricar aglutinantes de composite empleando escorias de altos hornos, cenizas volátiles, hormigón de puzolana natural o bien cemento de Portland convencional. Este último es especialmente interesante cuando el cemento conforme a la invención reacciona muy rápidamente (control de la reacción) o cuando la mezcla de materiales de partida contiene más calcio del requerido.

50 Los productos de hidratación formados a partir de un aglutinante hidráulico conforme a la invención contienen hidratos de silicato cálcico con un cociente molar Ca:Si bajo y por tanto son más resistentes químicamente que los geles C-S-H en la piedra de cemento de Portland, puesto que no se forma Portlandit y las unidades de silicato tienen un grado de reticulación superior en comparación con la piedra de cemento de Portland. Incluso en los lugares de contacto del aglutinante en argamasas y hormigones no aparece Portlandit sensible a la descomposición, de manera que no se producen puntos de ruptura teórica en la unión de argamasas y hormigones.

55 En el caso de que el aglutinante conforme a la invención contenga menos de un 1% de Na₂O, la estructura de aglutinante formada será menos propensa a reacciones de álcalis-ácido salicílico de aparición secundaria, de manera que se emplearán aditivos sensibles a los álcalis.

60 La invención se aclara con ayuda de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: Silicato cálcico hidratado como sustancia de partida

65 El silicato cálcico hidratado α-C₂SH se fabricaba conforme a DE 10 2005 037 771 A1 a partir de materiales de partida como el cuarzo, la arena, la piedra caliza, el hormigón viejo, el vidrio o las escorias en un proceso hidrotermal

a una temperatura de 140°C hasta 220°C con gérmenes de cristalización y con o sin añadir NaOH (pH 11-13). La duración del tratamiento oscilaba entre 6 horas y 3 días. A partir del producto de partida α -C₂SH se fabricaba el aglutinante hidráulico mediante un proceso de molienda según las dos variantes descritas. Se alteraba el sistema de puentes de H y se separaba parte del agua. A diferencia de la DE 10 2005 037 771 A1 se realizaba aquí una deshidratación parcial; no es necesaria la deshidratación total que conduce a la reacción en una fase similar a Ca₂SiO₄.

Ejemplo 1.1: Síntesis de α -C₂SH puro y transformación por molienda en el aglutinante hidráulico conforme a la invención

La síntesis hidrotermal del α -C₂SH a partir de los materiales de partida arena, Portlandit, H₂O y NaOH (cociente molar Ca:Si= 2,0) se llevaba a cabo mediante la vacunación con gérmenes de cristalización del α -C₂SH a 200°C durante 72 horas con un lavado en H₂O/etanol y posterior secado a 100°C durante 24 horas. En la molienda en un molino de discos oscilantes durante 60 hasta 300 segundos se transformaba el producto de partida en un proceso de deshidratación parcial y de reestructuración de los grupos OH en el aglutinante conforme a la invención.

Este efecto se puede detectar y seguir con espectroscopia de IR : Las líneas ν_1 OH (Ca) a 3540 cm⁻¹ y 5 OH(Si) a 1270 cm⁻¹ pierden intensidad a medida que avanza la molienda, mientras que se forma una banda de absorción ancha, en un intervalo de 3200 hasta 3500 cm⁻¹, que se puede atribuir a la oscilación del ν_1 OH. Otras bandas que asimismo se atribuyen a oscilaciones OH y ciertamente a 678 cm⁻¹ y 713 cm⁻¹ (ambas ν_1 OH) y a 747 cm⁻¹ y 754 cm⁻¹ (ambos ν_1 Si-O(H)) se ven influidos por el proceso de molienda. Finalmente varían las oscilaciones de los grupos OH en las bandas típicas de enlaces H ν_1 OH(O) a 2450 cm⁻¹ y 2840 cm⁻¹ en función de la duración de la molienda. Ambas bandas disminuyen en intensidad, son asimétricas y se desvían en la dirección hacia parámetros superiores de 2470 o 2930 cm⁻¹, lo que indica la formación de enlaces H más largos y nuevos.

El aglutinante conforme a la invención es amorfo a la vista de los rayos X y aparece superpuesto en el difractograma del polvo únicamente por una base elevada en el intervalo de 0,4 hasta 0,23 nm de reflejos muy débiles del α -C₂SH.

Los grupos OH reestructurados tienen acceso libre para otra reacción con agua. Esta reacción conducía en la reacción hidráulica del aglutinante a una policondensación de las unidades [SiO₃(OH)], es decir a la formación de fases C-S-H en el desarrollo de la resistencia. Para una relación agua aglutinante de 0,3 y adición de tres partes de arena por una de aglutinante se superaba una resistencia a la presión de 20 N/mm² después de 28 días.

La evolución del calor en la hidratación se seguía con un calorímetro de conductividad calórica. Para ello se añadía agua al aglutinante hasta la hidratación (cociente de masas de agua: aglutinante = 1,0). En los primeros segundos después de la adición de agua se observaba la liberación del calor de humectación. Tras un periodo de liberación de calor neto muy corto (llamado periodo de reposo) empezaba el propio proceso de hidratación. Ascendía exponencialmente la liberación del calor neto, luego descendía hasta alcanzar un máximo después de 12 horas. En las siguientes 5 hasta 10 horas descendía de forma progresiva, luego degresiva hasta finalmente aproximarse a la línea cero de forma asintomática.

La formación de fases C-S-H se detectaba con ayuda de la difracción de rayos: Aparecía una desviación amplia en el intervalo de 2,0 nm hasta 1,0 nm (reflejo basal) así como reflejos anchos típicos a 0,31 nm, a 0,28 nm y a 0,18 nm.

Ejemplo 1.2: Fabricación de silicato cálcico hidratado sustituido por aluminio y azufre y transformación en el aglutinante hidráulico conforme a la invención

Los materiales de partida arena, Portlandit, Al(OH)₃, CaSO₄·0,5 H₂O, H₂O, NaOH 1M (los cocientes molares eran CaO: [SiO₂ + Al₂O₃+SO₃]=2,0; SiO₂: [Al₂O₃+SO₃]=7; Al₂O₃:SO₃=1) se mezclaban con gérmenes de cristalización de α -C₂SH y se sometían a un tratamiento hidrotermal a 200°C durante 72 horas.

El silicato cálcico hidratado fabricado tiene la composición Ca₂[H Al_{0,08} S_{0,04} Si_{0,88}O₄](OH), es decir, los elementos aluminio y azufre están incorporados en la estructura del α -silicato dicálcico hidratado Ca₂[HSiO₄](OH). El montaje en la estructura se realiza en posiciones tetraédricas y reduce la simetría de ortorrómbico a monoclinico, lo que se ha podido detectar mediante la disociación de los reflejos en un difractograma de rayos X para sustancias pulverulentas. En los espectros IR en los cristales de α -C₂SH con Al y S sustituidos se constataba una desviación de las oscilaciones anti simétricas Si-O de 974 cm⁻¹ a 980 cm⁻¹. Otra consecuencia de la sustitución es la modificación de la frecuencia de doble banda para las oscilaciones γ -OH de 929 cm⁻¹ a 940 cm⁻¹ o bien de 955 a 947 cm⁻¹. Además se constataban las diferencias de intensidad al comparar las fases α -C₂SH puras con las sustituidas, en particular en las bandas con participación de H. A nivel de átomos aparecen imperfecciones. Las imperfecciones se exteriorizan como límites o bordes de ángulo pequeño, maclajes y estructuras de dominio, que se han constatado mediante TEM (microscopia de transmisión de electrones).

Tras lavar el silicato cálcico hidratado con H₂O y etanol y secar a 100°C durante 24 horas se realizaba la molienda en el molino de discos oscilantes durante 60 segundos.

Después de que el aglutinante fabricado conforme a la invención se mezclara de ese modo con el agua, se realizaba la hidratación y la evolución de la resistencia claramente más rápido que en un ejemplo 1.1. El máximo del calor de hidratación se alcanzaba después de 10 horas. Para un cociente de masas de agua respecto a aglutinante de 0,3 y la adición de 3 partes de arena frente a una parte de aglutinante se superaba una resistencia a la presión de 20 N/mm² después de 28 días. El aluminio y el azufre en el silicato cálcico hidratado Ca₂[H Al_{0,08} S_{0,04} Si_{0,88}O₄](OH) fabricado facilitan la reacción para formar el aglutinante conforme a la invención y representan los centros de reacción en la posterior hidratación del aglutinante, que controlan la velocidad de la reacción con agua. De este modo es posible una aceleración del proceso de hidratación.

Ejemplo 1.3: Tratamiento hidrotermal acortado

La síntesis hidrotermal de un producto de partida a partir de los materiales de partida arena, Portlandit, H₂O y NaOH (cociente molar Ca:Si=2,0) se realizaba añadiendo gérmenes de cristalización de α-C₂SH a 190°C durante 6 horas. El precipitado acuoso formado se filtraba y a continuación se secaba a 70°C durante 48 horas.

Mediante el corto tratamiento hidrotermal el producto de partida era una mezcla poco homogénea a base de silicato cálcico hidratado y otros componentes. Los componentes principales de esta mezcla eran α-C₂SH, Jaffeit (Ca₆[Si₂O₇](OH)₆) y una parte amorfa. Como componentes secundarios se destacaban el cuarzo, el Portlandit y la calcita.

En otra etapa se mezclaba el producto de partida con arena en un cociente de masas 1:1 y en un molino de discos oscilantes durante 360 segundos (mezcla 1 conforme a la invención) o bien 720 segundos (mezcla 2 conforme a la invención).

La **tabla 2** muestra los componentes determinados con un análisis Rietveld cuantitativo y un estándar interno de dos mezclas conforme a la invención, que contienen un aglutinante hidráulico monofásico amorfo.

Tabla 2		
Componente	Mezcla 1 conforme a la invención	Mezcla 2 conforme a la invención
α-C ₂ SH	12,9% en peso	12,0% en peso
Jaffeit	13,0% en peso	10,4% en peso
Portlandit	No detectable	No detectable
Calcita	0,2% en peso	0,3% en peso
Cuarzo	47,7% en peso	49,0% en peso
Aglutinante hidráulico monofásico amorfo	26,2% en peso	28,3% en peso

El silicato cálcico hidratado reaccionaba únicamente en parte en un aglutinante conforme a la invención. Este fenómeno se constataba por medio de la espectroscopia de IR con una disminución de la intensidad de las bandas típicas del α-C₂SH.

El proceso de molienda producía además de la alteración del tamaño de grano sobre todo una reacción entre las sustancias de partida, por la cual se formaba el aglutinante hidráulico conforme a la invención. La superficie BET del producto de partida era de 30 m²/g y la del cuarzo de 2 m²/g, mientras que los valores de los productos de molienda eran de 6,6 m²/g (mezcla 1 conforme a la invención) y 5,8 m²/g (mezcla 2 conforme a la invención).

Las mezclas 1 y 2 conforme a la invención reaccionan al añadir el agua formando las fases C-S-H y la evolución de la resistencia. La formación de las fases C-S-H se detectaba con ayuda de la difracción por rayos X en sustancias pulverulentas mediante la formación de una desviación amplia en la zona de 2 hasta 1 nm (reflejo basal) así como de reflejos amplios a 0,31 nm, 0,28 nm y 0,18 nm. En un espectro de IR del producto hidratado se detectaba asimismo la formación de C-S-H.

Las investigaciones por medio del calorímetro demostraban que un periodo de molienda más corto conducía a una liberación de calor neto menor. El máximo de la liberación del calor se reducía claramente y se acortaba el tiempo necesario para alcanzar ese máximo.

Ejemplo 2: Silicato cálcico sódico hidratado como sustancia de partida

Como materiales de partida servían la arena de cuarzo (SiO₂), CaCO₃, agua y laminillas de NaOH (cociente molar Ca:Si = 1,0).

Las sustancias de partida arena de cuarzo y CaCO₃ se trituraban juntas o por separado para conseguir una buena mezcla y tamaños de grano pequeños (inferiores a 25µm) para la reacción. Luego se añadían el NaOH y el agua y la cantidad total se trataba a 220°C en autoclaves de teflón recubiertos de acero durante 87 horas por vía hidrotermal. Después de este tratamiento hidrotermal se filtraba el producto separado de la solución y se obtenía de nuevo el

NaOH. Luego se retiraba el NaOH adherido así como el Na_2CO_3 en exceso mediante un lavado con agua o etanol. El producto intermedio formado consta casi totalmente de $\text{NaCa}[\text{HSiO}_4]$, tal como indica el difractograma de rayos X en materia pulverulenta.

5 Mediante un lavado intensivo con agua se puede sustituir una parte del sodio en $\text{Na-Ca}[\text{HSiO}_4]$ por hidrógeno. El producto formado posee entonces la composición $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ca}[\text{H}_{(1+x)}\text{SiO}_4]$ con $x=[0,\dots,1]$. Respectivamente 30 g de $\text{NaCa}[\text{HSiO}_4]$ se lavaban con cantidades crecientes de agua (300, 1000, 3000 o 5000 ml). El intercambio de sodio por hidrógeno se muestran en las crecientes diferencias en los espectros IR. Se forma una banda ancha a aproximadamente 1300 cm^{-1} , que cubre los grupos IH adicionales y $\delta\text{-OH}(\text{Si})$ en los tetraedros de Si. Además algunas de las bandas en la zona de 750 hasta 1000 cm^{-1} (oscilaciones Si-O) varían. Ambas bandas a 865 y 930 cm^{-1} que originalmente presentan la misma intensidad, en el transcurso del lavado pasan a ser una banda intensa a 942 cm^{-1} .

10 En la segunda etapa de la fabricación del aglutinante conforme a la invención distintos productos de partida de la composición $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ca}[\text{H}_{(1+x)}\text{SiO}_4]$ con $x=[0,\dots,1]$ se han transformado mediante la molienda en un molino de discos oscilantes durante 120 segundos en un aglutinante hidráulico monofásico conforme a la invención. A través del proceso de molienda tiene lugar una deshidratación parcial y reestructuración de los grupos OH. La banda a 1397 cm^{-1} ($\delta\text{-OH}(\text{Si})$) pierde en intensidad como función de la duración de la molienda. El mismo destino tienen las bandas a 2435 y 2820 cm^{-1} (oscilaciones de grupos OH que participan en los enlaces H ($\nu_1\text{OH}(\text{O})$)). Las bandas serán más pequeñas, asimétricas y se desviarán en la dirección hacia números de ondas superiores, lo que demuestra un nuevo sistema de enlaces H. Por tanto la estructura del producto de partida se modifica. El nuevo aglutinante hidráulico conforme a la invención formado es amorfo frente a los rayos X y monofásico.

15 Al aglutinante se añadía agua para su hidratación (cociente de masa agua: aglutinante=1,0). En los primeros segundos después de la dosificación del agua se observaba la liberación del calor de humectación. Tras un periodo de liberación de calor neto muy escaso (denominada periodo de reposo) empezaba el propio proceso de hidratación que duraba de unos minutos hasta unas horas, donde el máximo aparecía como en los ejemplos pobres en sodio. Para un cociente de masas agua-aglutinante de 0,3 y la adición de tres partes de arena por una de aglutinante se superaba una resistencia a la presión de 20 N/mm^2 después de 28 días.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Aglutinante hidráulico monofásico que contiene átomos de silicio, calcio, oxígeno e hidrógeno en una disposición tal que comprende unidades de silicato con un grado de reticulación medio superior a $Q^{1,5}$ y grupos de silanol, de manera que ninguno o una parte de los átomos de calcio es sustituida seis veces o más por un átomo $M(6)^{x+}$ coordinado con el oxígeno, que se elige entre los átomos de Na, K, Li, Mg, Sr, Ba, Mn, Fe(+II) o bien Al(+III), y/o ninguno o bien una parte de los átomos de silicio es sustituida por un átomo $M(4)^{y+}$ coordinado en forma de tetraedro con el oxígeno, que se elige entre los átomos de Al, Ge, B, P, Fe, Be o Ti, teniendo el cociente molar de
- 10
$$[CaO + (x/2) \cdot (M(6)^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M(4)^{y+}O_{y/2}]$$
- un valor de 0,75 hasta 2,75 y conteniendo el aglutinante entre un 3,5% y un 20% en peso de H_2O .
- 15 2. Aglutinante hidráulico monofásico conforme a la reivindicación 1, donde el cociente molar
- $$[CaO + (x/2) \cdot (M(6)^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M(4)^{y+}O_{y/2}]$$
- tiene un valor de 1,0 hasta 2,0.
- 20 3. Aglutinante hidráulico monofásico conforme a la reivindicación 1 ó 2, que tras añadir agua reacciona dando hidratos, donde más del 50% en peso de los hidratos de silicato cálcico tiene un cociente molar
- $$[CaO + (x/2) \cdot (M(6)^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M(4)^{y+}O_{y/2}]$$
 inferior a 1,5.
- 25 4. Mezcla que contiene un aglutinante hidráulico monofásico conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3.
5. Mezcla conforme a la reivindicación 4, que contiene al menos un 10% en peso de aglutinante hidráulico monofásico.
- 30 6. Procedimiento para fabricar un aglutinante hidráulico monofásico conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3 con las etapas siguientes:
- 35 a) Preparar una mezcla de sustancias de partida sólidas, que contenga átomos de silicio, calcio, oxígeno e hidrógeno, y reacción hidrotermal y/o mecanoquímica de esta mezcla en un silicato de calcio hidratado que comprenda grupos de silanol,
- b) Triturar el silicato cálcico hidratado hasta que se forme el aglutinante hidráulico monofásico y
- c) Secado del aglutinante hidráulico monofásico hasta un contenido en H_2O del 3,5% hasta el 20% en peso mientras el contenido de H_2O no exceda el 20%.
- 40 7. Procedimiento para fabricar una mezcla conforme a las reivindicaciones 4 o 5 con las etapas
- (a') Preparar una mezcla de sustancias brutas que contengan silicatos y de sustancias brutas que contengan calcio, que contenga átomos de silicio, calcio, oxígeno e hidrógeno, y reacción hidrotermal y/o mecanoquímica de esta mezcla en un producto de partida, que contenga un silicato de calcio hidratado que comprenda grupos silanol,
- 45 (b') Molienda del producto de partida hasta que se forme el aglutinante hidráulico monofásico a partir de silicato cálcico hidratado, y
- (c') Secado de la mezcla que contiene el aglutinante hidráulico monofásico formado, hasta un contenido en H_2O del aglutinante hidráulico monofásico del 3,5% hasta el 20% en peso mientras el contenido de H_2O no exceda el 20%.
- 50
8. Procedimiento conforme a la reivindicación 7, donde para llevar a cabo la etapa (a') se mezclan cuarzo, sílice, mica, feldespato, vidrios o escoria como materia bruta que contiene silicato y CaO , $CaCO_3$ o $Ca(OH)_2$ como materia bruta que contiene calcio o bien hormigón viejo que contiene tanto materia bruta a base de calcio o de silicato.
- 55 9. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 6 hasta 8, donde en la etapa (a) o (a') se prepara un silicato cálcico hidratado con unidades monoméricas de silicato, que tienen grupos silanol.
- 60 10. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 6 hasta 9, de manera que durante la etapa (a) las sustancias de partida sólidas o bien durante la etapa (a') las sustancias brutas que contienen calcio y las sustancias brutas que contienen silicatos, reaccionan con el vapor de agua a una temperatura de $140^\circ C$ hasta $300^\circ C$.
- 65 11. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 6 hasta 10, donde durante el proceso se añade tanta solución alcalina que se ajusta un valor de pH de 11 hasta 13.

12. Material de construcción, fabricado mediante el fraguado del aglutinante hidráulico monofásico conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3 o bien de la mezcla conforme a la reivindicación 4 ó 5 con agua y posterior endurecimiento.
- 5 13. Material de construcción conforme a la reivindicación 12, que contiene los aditivos sensibles a los álcalis.