

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 729**

51 Int. Cl.:

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 28/14 (2006.01)

C04B 20/10 (2006.01)

C04B 103/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.05.2015 PCT/FR2015/051275**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2015 WO15173525**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2015 E 15732768 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 3142985**

54 Título: **Cemento de fraguado ultrarrápido basado en aluminato de calcio amorfo**

30 Prioridad:

16.05.2014 FR 1454425

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

19.10.2018

73 Titular/es:

**KERNEOS (100.0%)
11 Cours Valmy Immeuble Pacific Paris la
Defense
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:

TOUZO, BRUNO

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 686 729 T3

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

DESCRIPCIÓN

Cemento de fraguado ultrarrápido basado en aluminato de calcio amorfo

Campo técnico al que se refiere la invención

5 La presente invención se refiere al campo de los cementos de fraguado ultrarrápido destinados a la preparación de mortero o de hormigón.

En particular, la presente invención se refiere a una composición de cemento de fraguado ultrarrápido basado en aluminato de calcio amorfo, su procedimiento de fabricación, así como su utilización con el fin de acelerar particularmente el fraguado de cementos Portland con el fin de optimizar la formación de etringita.

Antecedentes de la técnica

10 Existen numerosas situaciones en las que se desea regular el fraguado de una composición de mortero o de hormigón basada en cemento Portland y/o cemento de aluminato de calcio. Se puede citar, en particular, la construcción y la reparación de obras de infraestructura, como calzadas de calles o carreteras o aceras. Se puede citar todavía el mantenimiento y la construcción de redes de cables eléctricos, canalizaciones de gas o de agua. Los trabajos de reparación de obras necesitan a menudo la excavación de cavidades, molestas los usuarios de estas
15 obras. También es indispensable cubrir rápidamente estas cavidades, de forma que estas obras puedan ser puestas en servicio lo más rápidamente posible después de la finalización de los trabajos.

En el transcurso de los últimos años, la composición de los sistemas cementosos ha evolucionado hacia formulaciones de hormigón que permiten la obtención de una resistencia inicial (muy) elevada. Estas resistencias mecánicas elevadas van acompañadas a menudo, no obstante, de un fraguado inicial muy rápido (de
20 aproximadamente algunos minutos) lo que hace que la extensión de este tipo de hormigón sin adyuvantes sea difícil, incluso imposible.

Con el fin de ralentizar los tiempos de fraguado, se han desarrollado reguladores del fraguado.

La solicitud de patente EP 0081385 divulga un cemento aluminoso cuyo fraguado es inhibido por un inhibidor del fraguado, por ejemplo ácido bórico. El fraguado del cemento aluminoso es provocado por la introducción en el
25 cemento aluminoso de un reactivador, por ejemplo, cal, que presenta un contenido comprendido entre 0,1 y 10% en peso con respecto al peso del cemento aluminoso.

Se conoce también en el estado de la técnica, el documento WO 2004/060828 que describe un acelerador del fraguado para una composición que comprende cemento Portland. Este acelerador del fraguado se encuentra en forma acuosa y comprende: un aluminato de calcio y, en peso con respecto al peso total de este aluminato de calcio,
30 de 0,5 a 4% de un inhibidor del fraguado y un agente antisedimentación. En particular, el inhibidor del fraguado de cemento de aluminato de calcio se escoge entre ácido bórico, ácido cítrico o sus sales.

El documento JP 2007-297250 describe una composición de cemento de fraguado ultrarrápido que comprende cemento Portland, aluminato de calcio amorfo que tiene una relación en moles de $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 1,25 y 1,75, sulfato de calcio anhidro y un regulador del fraguado (aluminato de metal alcalino y ácido orgánico).

35 El documento CN 102 765 738 describe una composición de aluminato de calcio amorfo, así como su procedimiento de obtención. El aluminato de calcio amorfo puede ser utilizado como aditivo para una composición cementosa con el fin mejorar su tiempo de fraguado o como aditivo para la fabricación de acero. En particular, el aluminato de calcio amorfo comprende, en peso, con respecto a su peso total, de 40 a 60% de CaO (C), de 30 a 60% de Al_2O_3 (A), de 0,01 a 1% de S, de 1 a 10% de SiO_2 , de 0,05 a 3% de Fe_2O_3 , de 0,01 a 5% de CaF_2 , de 1 a 10% de MgO , de 0 a 3%
40 de TiO_2 y de 0,01 al 1% de P.

El documento JP 2007 297250 describe una composición cementosa que comprende cemento Portland, aluminato de calcio amorfo, yeso anhidro (sulfato de calcio), un aluminato de metal alcalino y aditivos (un agente atrapador de gases), así como impurezas. Este documento expone que si la cantidad de todas las impurezas es inferior a 10%, entonces estas no afectan a las propiedades del aluminato de calcio amorfo.

45 El documento KR 10200 7001 6170 describe un agente acelerador de fraguado que comprende aluminato de calcio (grado de vitrificación de 80% o más), yeso y un aluminato de metal alcalino.

Aunque los aceleradores del fraguado según la técnica anterior son satisfactorios, existe siempre una necesidad de

nuevas composiciones que permitan regular el fraguado de un cemento y, en particular, de un cemento basado en aluminato de calcio amorfo combinado o no con un cemento Portland, que no deteriore además las propiedades mecánicas del mortero u hormigón obtenido.

5 El objeto de la presente invención por lo tanto es proponer una nueva composición de cemento de fraguado ultrarrápido que evite, al menos en parte, los inconvenientes anteriormente mencionados y, en particular, que permita una mejor regulación del fraguado del cemento en el tiempo con respecto al estado de la técnica anteriormente citado.

Objeto de la invención

10 Con el fin de remediar el inconveniente anteriormente citado del estado de la técnica, la presente invención propone una composición de cemento de fraguado ultrarrápido que comprende al menos aluminato de calcio amorfo que comprende, en peso con respecto al peso total aluminato de calcio amorfo:

1. (a) de 35 a 55% de óxido de calcio CaO (C),
2. (b) de 19 a 55% de alúmina Al₂O₃ (A), siendo la relación en moles C/A superior o igual a 1,5, preferentemente 1,7,
3. (c) de 0 a 10% de sílice SiO₂,

15 caracterizada porque dicho aluminato de calcio amorfo comprende (d) de 5 a 16% de óxido de hierro Fe₂O₃.

El solicitante ha descubierto de forma sorprendentemente que un contenido particular de óxido de hierro Fe₂O₃ permitiría regular la cinética de reacción de los aluminatos de calcio amorfos ultrarreactivos, sin afectar por ello a la resistencia mecánica del cemento obtenido y, particularmente, su resistencia inicial.

20 En efecto, cuando la relación en moles C/A de los aluminatos de calcio amorfos es elevada (> 1,5), como es el caso para la composición de cemento según la invención, la reacción de hidratación de los aluminatos de calcio amorfos es ultrarrápida. Desde un punto de vista práctico, la realización de una composición de cemento basada en estos compuestos puede resultar difícil, incluso imposible, debido a la velocidad de endurecimiento muy elevada de los aluminatos de calcio amorfos (de aproximadamente una decena de minutos). De forma conocida en el estado de la técnica, era por tanto necesario añadir un inhibidor del fraguado, como ácido bórico o ácido cítrico, con el fin de retrasar el fraguado. No obstante, esta adición presenta un efecto negativo sobre el desarrollo de las resistencias mecánicas y perjudica particularmente la cuantía de la resistencia del mortero o del hormigón. En particular, la dosificación eficaz de retardante para prever un tiempo de fraguado puede resultar difícil, particularmente sobre la anticipación del efecto de la temperatura. Por tanto, la composición de cemento según la invención presenta la ventaja de evitar este regulador del fraguado y, en consecuencia, asegurar una mejor resistencia mecánica inicial.

30 Además, la composición de cemento según la invención tiene la ventaja de reducir los costes de producción debidos al empleo de materias primas menos costosas que las utilizadas para las composiciones de cemento según la técnica anterior, particularmente las basadas en aluminato de calcio amorfo con un acelerador y un retardante del fraguado. En efecto, según la invención, ya no es necesario añadir un inhibidor del fraguado ni seleccionar materias primas con mucho contenido de aluminio y de óxido de calcio.

35 En el contexto de la presente invención, se entiende por "cemento" un aglutinante hidráulico, es decir, un material mineral finamente triturado que, mezclado con agua, forma una pasta que hace fraguar y endurecer a continuación de una reacción y procedimiento de hidratación y que, después del endurecimiento, conserva su resistencia y su estabilidad incluso respecto al agua (Norma NF EN 197-1).

40 En lo que sigue de la descripción, al menos que se especifique otra cosa, la indicación de un intervalo de valores "de X a Y" o "entre X e Y", en la presente invención, se entiende que incluye los valores X e Y.

45 En el contexto de la presente invención, por aluminato de calcio amorfo se entiende que el aluminato de calcio comprende un grado de al menos 60% de fase amorfa y, por tanto una grado de fase de cristalización inferior o igual a 40 % de fase cristalina. En el contexto de la invención, un grado de agua de menos de 60% de fase amorfa significa al menos 65%, al menos 70%, al menos 75%, al menos 80%, al menos 85%, al menos 90%, al menos 95%, al menos 97%, al menos 98% o incluso al menos 99%.

Las fases cristalinas pueden ser CaO.Al₂O₃, CaO.2Al₂O₃, 3CaO.Al₂O₃, 3CaO.3Al₂O₃ + CaF₂, 11CaO.7Al₂O₃.CaF₂, 12CaO.7Al₂O₃ o 3CaO.3Al₂O₃ + CaSO₄ o una de sus mezclas. De forma preferente, las fases cristalinas son CaO.Al₂O₃ o 12CaO.7Al₂O₃ o una de sus mezclas.

Otras características no limitativas y ventajosas de la composición según la invención, tomadas individualmente o cualesquiera combinaciones técnicamente posibles, se describirán en lo que sigue.

La invención se trata igualmente de un procedimiento de fabricación de una composición de cemento de fraguado ultrarrápido como se describe con anterioridad, que comprende las etapas siguientes:

- 5 1. i) la introducción en un horno de fusión de las materias primas que son fuente de al menos óxido de calcio, alúmina y óxido de hierro;
- 10 2. ii) la cocción en el horno de fusión a una temperatura mínima que permita la fusión de la composición, en general de aproximadamente de 1.250 °C hasta 2.300 °C, durante un período que permita obtener la fusión completa de las materias primas, en general de 10 minutos a 10 horas, de manera que se forme un clinker de aluminato de calcio líquido;
- 15 3. iii) la recuperación a la salida del horno de dicho clinker de aluminato de calcio líquido que presenta, en general, una temperatura de 1.000 °C a 1.600 °C;
4. iv) el enfriamiento después de la cocción de dicho Clinker de aluminato de calcio líquido de forma que se haga bajar enormemente la temperatura del clinker de aluminato de calcio a una temperatura inferior a su temperatura de cristalización (que es generalmente de al menos 1.200 °C) con el fin de obtener un aluminato de calcio amorfo;
5. v) ocasionalmente, la trituración del clinker de aluminato de calcio amorfo obtenido en la etapa iv) con, opcionalmente, sulfato de calcio.

Finalmente, la invención se refiere también a la utilización de la composición de cemento de fraguado ultrarrápido para acelerar el fraguado de cementos Portland, así como para formar etringita, particularmente cuando el aluminato de calcio amorfo se combina con sulfato de calcio.

Descripción detallada de un ejemplo de realización

La descripción que sigue en relación con los dibujos anejos, proporcionados como ejemplos no limitativos, facilitará comprender en que consiste la invención y el modo en que puede ser realizada.

En los dibujos anejos:

- 25 • la figura 1 es un gráfico que ilustra la subida la temperatura en °C de cuatro composiciones de mortero: m C-a según la invención, m D-a, que es también un aluminato de calcio amorfo pero que contiene menos hierro, m A-c y m B-c con carácter comparativo que son aluminatos de calcio cristalizados en función del tiempo en minutos (reacción exotérmica);
- 30 • la figura 2 es un gráfico que representa el grado de calentamiento en °C de las cuatro composiciones de mortero m C-a, m D-a, m A-c y m B-c calculado durante la reacción exotérmica ilustrada en la figura 1; y
- la figura 3 es un gráfico que representa las cargas de tracción medidas en daN en función del tiempo en minutos durante el ensayo de tracción de las cuatro composiciones de morteros m C-a, m D-a, m A-c y m B-c.

La empresa solicitante se ha dedicado al desarrollo de nuevas composiciones de cemento basadas en aluminato de calcio amorfo muy reactivo adaptadas a las exigencias de los profesionales de la construcción, a saber, que presentan resistencias mecánicas elevadas, haciendo posible siempre la extensión del hormigón o mortero obtenido a partir de este cemento sin que sea necesario añadir reguladores de fraguado clásicos.

Como se indicó anteriormente, la presente invención se refiere a una composición de cemento de fraguado ultrarrápido que comprende al menos aluminato de calcio amorfo que comprende, en peso con respecto al peso total del aluminato de calcio amorfo:

- 40 1. (a) de 35 a 55% de óxido de calcio CaO (C),
2. (b) de 19 a 55% de alúmina Al₂O₃ (A), siendo la relación en moles C/A mayor o igual que 1,5, preferentemente 1,7,
3. (c) de 0 a 10% de sílice SiO₂,

ES 2 686 729 T3

caracterizada porque dicho aluminato de calcio amorfo comprende (d) de 5 a 16% de óxido de hierro Fe_2O_3 .

En el contexto de la invención, "al menos 5% de óxido de hierro Fe_2O_3 " abarca los porcentajes en peso siguientes: 5%, 5,5%, 6%, 6,5%, 7%, 7,5%, 8%, 8,5%, 9%, 9,5%, 10%, 10,5%, 11%, 11,5%, 12%, 12,5%, 13%, 13,5%, 14%, 14,5%, 15%, 15,5%, 16%.

5 Por tanto, contrariamente a lo que se podría esperar por un experto en la técnica, un contenido de óxido de hierro relativamente elevado en la composición de cemento no deteriora la ultrarreactividad del aluminato de calcio amorfo, sino que permite simplemente regular su fraguado permitiendo sin embargo obtener una composición de mortero que presenta una excelente resistencia.

10 Además, la utilización de mortero o de hormigón que adquieren rápidamente resistencias mecánicas representa una considerable ventaja económica.

Según la invención, el aluminato de calcio presente en la composición de cemento tiene un elevado contenido de hierro. En particular, el aluminato de calcio amorfo puede comprender, en peso, con respecto al peso total del aluminato de calcio: (d) de 5 a 15% y, de forma incluso más preferida, de 5 a 10%, idealmente de 5 a 8% de óxido de hierro.

15 En particular, el aluminato de calcio amorfo comprende, en peso con relación a su peso total de: (a) 35 a 55%, preferentemente 42 a 52% y, de forma todavía más preferida, de 47 a 51% de óxido de calcio.

Cuando el contenido de óxido de calcio es inferior a 35% en peso, la composición de cemento según la invención es menos reactiva; mientras que cuando el contenido de óxido de calcio es superior a 55%, se hace más difícil fundir el compuesto en un horno de fusión y, en particular, en un horno de reverbero.

20 En general, el aluminato de calcio amorfo puede comprender, en peso con respecto al peso total, de (b) de 19 a 55%, preferentemente de 25 a 48% y, de forma todavía más preferida, de 34 a 42% de alúmina.

El contenido de alúmina es función, en particular, del contenido de óxido de calcio, de forma que la relación en moles C/A sea superior o igual a 1,5, preferentemente superior o igual a 2 e idealmente de aproximadamente 1,5 a 3.

25 También, el aluminato de calcio amorfo puede comprender, en peso con relación a su peso total, de 1 a 8% y, más particularmente, de 3 a 6% de sílice SiO_2 .

El aluminato de calcio amorfo según la invención puede comprender impurezas (diferentes de los compuestos (a) a (d) anteriormente mencionados) que van de 0 a 5%, preferentemente de 0 a 3% en peso, con relación al peso total de aluminato de calcio. Estas impurezas pueden ser, por ejemplo, un óxido de titanio (TiO_2) o de magnesio (MgO).

30 Según una característica de la invención, el aluminato de calcio presente en la composición de cemento según la invención tiene una velocidad de disolución en agua superior o igual a $15 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^2$, preferentemente superior o igual a $20 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^2$.

35 Esta tasa se mide mediante la dosificación de calcio liberado en el agua en 5 minutos por aluminato de calcio en una suspensión a $0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. La concentración de calcio se divide por 300 segundos (5 minutos) y por la superficie de aluminato de calcio calculada por producto de la superficie BET expresada en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ por peso de materia (0,5 g para 1 litro).

Según otra característica de la invención, el aluminato de calcio presenta una superficie específica Blaine medida según la norma NF EN 196-6 que va de 2.000 a 7.000 cm^2/g y que, preferentemente, va de 3.000 a 5.000 cm^2/g .

40 Según otra característica de la invención, la composición de cemento comprende una densidad que va de 2 a 5 g/cm^3 , preferentemente de 2,5 a 3,5 g/cm^3 e idealmente de 2,7 a 3,1 g/cm^3 .

En general, el sulfato de calcio se encuentra en forma de anhidrita, yeso o hemihidrato, de origen natural o sintético. Preferentemente, el sulfato de calcio está en forma de anhidrita.

45 Ventajosamente, la composición de cemento comprende, en peso con relación al peso total de la composición de cemento: en particular, la composición de cemento según la invención puede comprender de 45 a 55% de aluminato de calcio amorfo y de 45 a 55% de sulfato de calcio.

Un mortero o un hormigón compuesto de este tipo de compuestos, a saber, de sulfato de calcio amorfo como se

describe con anterioridad y sulfato de calcio, incluye muchas ventajas con respecto a una composición clásica, siendo las principales un tiempo de fraguado y de desarrollo de resistencias rápidos y una compensación de la retrada. Estas ventajas están relacionadas con la hidratación y, particularmente, a la presencia de sulfato cálcico hemihidrato y anhidro.

5 La composición de cemento también puede comprender un tratamiento superficial antienvjecimiento.

El solicitante ha descubierto también, de forma sorprendente, que un compuesto orgánico que comprende al menos dos funciones hidrófilas y una cadena hidrófoba permitiría mejorar la duración de la vida de un cemento de aluminato de calcio amorfo, sin afectar sin embargo a la reactividad o incluso a la resistencia mecánica del cemento obtenido.

10 Este compuesto orgánico puede comprender al descrito en el documento WO 03/010109 relativo a aglutinantes hidráulicos no amorfos. No obstante como se menciona con anterioridad, los aluminatos de calcio amorfos según la invención presentan propiedades superficiales muy diferentes a los aglutinantes hidráulicos cristalinos y, en particular, una velocidad de disolución mucho más considerable, que no hacen evidente que la composición de cemento según la invención pudiera estar recubierta de este agente superficial antienvjecimiento.

15 La concentración en peso de este compuesto orgánico en la composición de cemento está comprendida ventajosamente entre 0,025 y 5% en peso con respecto al peso de la composición de cemento, preferentemente entre 0,05% y 2,5%, ventajosamente entre 0,1% y 1%.

Mediante función con carácter hidrófilo se entiende funciones que permiten obtener una compatibilidad con un medio que contiene agua. Además, estas funciones hidrófilas tienen ventajosamente la capacidad de reaccionar con los cationes o elementos metálicos presentes en el aglutinante hidráulico.

20 Las funciones convenientes para la invención son, particularmente, funciones de ácidos carboxílicos, anhídridos de ácidos, halogenuros de ácidos o aminas primarias.

Las funciones preferidas de la invención son funciones ácidos o anhídridos de ácidos.

25 El carácter hidrófobo del producto orgánico es aportado por una cadena hidrocarbonada alifática, aromática, alquil-aromática o aril-alifática. Las cadenas alifáticas, aril-alifáticas lineales o cíclicas, ramificadas o sustituidas son preferidas para la invención. Comprenden preferentemente entre 2 y 13 átomos de carbono.

30 Como se describirá con posterioridad en la descripción del procedimiento según la invención, el compuesto orgánico, según una primera variante de realización, se introduce en la composición de cemento según la invención durante una etapa de co-trituración entre dicho compuesto orgánico que se encuentra en forma de polvo y un clinker de aluminato de calcio amorfo según la invención (a saber, un considerable contenido de óxido de hierro). Según una segunda variante de la invención, el compuesto orgánico se mezcla en caliente con un clinker de aluminato de calcio amorfo a una temperatura superior a la temperatura de fusión de dicho compuesto orgánico y a una temperatura inferior a su temperatura de descomposición antes de ser triturado.

Por tanto, se preferirán los compuestos orgánicos que presentan un carácter de formación de película.

35 No obstante, esta propiedad es deseada únicamente de forma preferente. Por tanto también un compuesto orgánico no formador de película pero moje o se adsorba sobre los granos de aglutinante hidráulico es también conveniente para la invención.

40 Como compuestos orgánicos convenientes para la invención, se pueden citar ácidos policarboxílicos como ácidos dicarboxílicos como ácido glutárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido octanodioico, ácido decanodioico, dodecanodioico, brasílico y sus anhídridos y halogenuros de ácido, ácidos ftálicos como ácido ortoftálico, tereftálico, isoftálico. En particular, es preferido el ácido adípico.

También es posible, sin apartarse del contexto de la invención, utilizar ácidos en mezcla y, más particularmente, utilizar una mezcla de ácido adípico, succínico y glutárico. Esta mezcla es un subproducto en los procedimientos industriales de fabricación de ácido adípico.

45 Los aluminatos de calcio amorfos así revestidos con el compuesto orgánico anti-envejecimiento según la invención son menos sensibles a la reabsorción de la humedad, permitiendo así aumentar su duración de conservación en los diferentes acondicionadores como silos, sacos o contenedores, por ejemplo. Además, la capacidad de extensión del polvo se mejora durante la operación de vaciado de los embalajes.

La presente invención se refiere también a un procedimiento dirigido a fabricar la composición de cemento según la

invención.

En particular, el procedimiento de fabricación de una composición de cemento de fraguado ultrarrápido comprende etapas siguientes:

- 5 1. i) la introducción en un horno de fusión de materias primas fuentes de al menos óxido de calcio, alúmina y óxido de hierro;
2. ii) la cocción en el horno a fusión a una temperatura mínima que permita la fusión de la composición, en general de aproximadamente 1.250 °C, hasta 2.300 °C, durante un período que permita obtener la fusión completa de las materias primas, en general de 10 minutos a 10 horas, de manera que se forme un clinker de aluminato de calcio líquido;
- 10 3. iii) la recuperación a la salida del horno de dicho clinker de aluminato de calcio líquido que presenta una temperatura que va generalmente de 1.000 a 1.600 °C;
4. iv) el enfriamiento después de la cocción de dicho clinker de aluminato de calcio líquido de manera que se haga bajar enormemente la temperatura del clinker de aluminato de calcio a una temperatura inferior a su temperatura de cristalización con el fin de obtener un clinker de aluminato de calcio amorfo;
- 15 5. v) ocasionalmente, la trituración del clinker de aluminato de calcio amorfo obtenido en la etapa iv) de manera que se obtenga un cemento de aluminato de calcio opcionalmente con sulfato de calcio y/o un agente antienviejecimiento integrado por un compuesto orgánico (como se describe con anterioridad) y
- 20 6. vi) ocasionalmente, la mezcla del cemento de aluminato de calcio obtenido en la etapa v) con sulfato de calcio y/o opcionalmente la adición de un compuesto orgánico de manera que se obtenga un cemento de aluminato de calcio amorfo que presente un tratamiento superficial antienviejecimiento, si estos no han sido añadidos durante la etapa v).

25 Según una primera variante de realización, el sulfato de calcio y/o el compuesto orgánico antienviejecimiento pueden ser mezclados con el clinker de aluminato de calcio amorfo durante la etapa de trituración v). En general, el compuesto orgánico está en forma de polvo, por ejemplo, con una granulometría media inferior o igual a 300 µm, de forma que se obtenga un cemento de aluminato de calcio que comprende un tratamiento superficial antienviejecimiento.

Según otra variante de realización, estos compuestos pueden ser mezclados con cemento de aluminato de calcio obtenido al final de la etapa de trituración v).

30 En general, el compuesto orgánico (como se define con anterioridad) es mezclado en caliente con cemento de aluminato de calcio a una temperatura superior a la temperatura de fusión de dicho compuesto orgánico y a una temperatura inferior a su temperatura de descomposición. Estas temperaturas o intervalos de temperaturas debe entenderse que dependen de la naturaleza del compuesto orgánico.

35 Según el procedimiento de la invención, la fuente de calcio se puede escoger entre: la caliza, la cal y los subproductos procedentes consumidores de caliza y de cal como productos lácteos o escorias de siderurgia o electrometalurgia, o sus mezclas; mientras que la fuente de alúmina y también de óxido de hierro se puede escoger entre: bauxita (bauxita monohidratada y/o bauxita trihidratada), muelas de corindón, soportes de catalizador, ladrillos refractarios, hidróxidos, alúminas metalúrgicas, alúminas calcinadas y fundidas, subproductos del sector del aluminio y los que no son conformes a la fabricación con alto contenido de alúmina o una de sus mezclas.

Por ejemplo, la bauxita trihidratada puede comprender en peso de 46 a 50% de alúmina, de 14 a 20% de óxido de hierro y de 7 a 12% de sílice. Por tanto, es al mismo tiempo fuente de alúmina y de óxido de hierro.

40 Estas materias primas fuentes de óxido de calcio, de aluminio o de hierro se presentan generalmente en forma de bloques, como bloques de bauxita o bloques de caliza.

En general, se introduce en el horno de 30 a 50%, preferentemente de 35 a 45% e idealmente de 40% en peso de la fuente de óxido de calcio y de 50 a 70%, preferentemente de 55 a 65% e idealmente de 60% en peso de fuente de alúmina (bloque de bauxita) con respecto al peso total de fuentes de óxido de calcio y de alúmina.

45 En particular, el horno a fusión utilizado en el procedimiento según la invención es generalmente un horno de reverbero.

Un horno de reverbero presenta, por ejemplo, una sección en L, a saber, una parte vertical y una parte horizontal

que se comunican entre ellas. La parte vertical puede alcanzar una decena de metros de altura.

5 Generalmente, los bloques de caliza y de bauxita se introducen en el horno de fusión por una abertura dispuesta sobre la parte alta de parte vertical. Estos bloques son introducidos en el horno con el fin de rellenar todo el volumen de esta parte vertical y que forman así, en una unión entre la parte horizontal y la parte vertical, un talud de bloques. Este último es seguidamente atacado por una llama dispuesta en la parte horizontal del horno, de frente al talud. La llama caliente a una temperatura superior a 1.500 °C, aproximadamente 2000 °C. Aporta así las calorías necesarias para fundir los bloques de caliza y de bauxita que forman un baño líquido de materias. La temperatura de las materias primas en el horno alcanza en general 1.400-1.500 °C. Las materias, una vez fundidas, salen por un agujero de colada dispuesto en la parte horizontal del horno.

10 En el transcurso del procedimiento, se forman gases de combustión y toman una trayectoria en contracorriente a la de los bloques. Seguidamente son evacuados por una chimenea situada sobre la parte alta de la parte vertical del horno. Estos gases presentan una temperatura de aproximadamente 1.500 °C, circulan así entre los bloques dispuestos por encima del talud y los precalientan mediante transferencia de calor.

15 Los bloques de materias primas, desde su puesta en contacto con la llama, se someten así previamente: a un secado, seguido de deshidratación y una descarbonatación por los gases de combustión que suben hasta la parte vertical del horno. El precalentamiento de las materias primas por los gases de combustión se hace posible debido al apilamiento poroso de los bloques de bauxita y de caliza de un diámetro suficientemente grande adecuado para dejar pasar los gases.

20 Por tanto, la cocción de las materias primas que son fuentes de al menos óxido de calcio, alúmina y óxido de hierro se efectúa a una temperatura preferentemente de 1.250 a 2.300 °C, preferentemente de 1.300 a 2.000 °C y en general de 1.400 a 1.600 °C, durante un período que preferentemente de 5 a 12 horas, en particular de 6 a 10 horas.

A la salida del horno, se obtiene así un clinker de aluminato de calcio. Este clinker se enfría muy rápidamente justo después de la cocción de forma que se obtiene un clinker de aluminato de calcio amorfo.

25 Preferentemente, el enfriamiento se puede efectuar a un gradiente de 10 a 25 °C/segundo, preferentemente de 15 a 20 °C/segundo.

30 Como ejemplo, el enfriamiento enorme se puede efectuar por inmersión del clinker líquido en aire que presenta una temperatura no más elevada que 500 °C, preferentemente no más elevada que 100 °C, durante un periodo de tiempo inferior o igual a 1 minuto, ventajosamente inferior o igual a 15 segundos. Como ejemplo, se va a disponer un chorro de aire horizontal a la salida del horno para soplar y dispersar el clinker de forma que se acelere su enfriamiento.

Una vez enfriado, el clinker de aluminato de calcio amorfo puede ser finamente triturado con el fin de obtener un cemento de aluminato de calcio amorfo (aglutinante hidráulico) que presenta una granulometría media inferior o igual a 500 µm.

35 Según una variante de realización, el clinker de aluminato de calcio puede ser conjuntamente triturado con sulfato de calcio con el fin formar un cemento de sulfo-aluminato de calcio amorfo.

Según otra variante de realización, el sulfato de calcio puede ser mezclado con el cemento de aluminato de calcio amorfo previamente triturado al final de la etapa v).

40 Cuando el procedimiento de fabricación de una composición de cemento según la invención comprende una etapa de adición de sulfato de calcio, la composición de cemento comprende preferentemente, en peso con relación al peso total de la composición de cemento, de 40% a 60% de aluminato de calcio amorfo (como se define con anterioridad) y de 40 a 60% de sulfato de calcio, en particular la composición de cemento según la invención puede comprender de 45 a 55% de aluminato de calcio amorfo y 45 a 55% de sulfato de calcio.

45 Este procedimiento permite fabricar una composición de cemento basada en aluminatos de calcio amorfos con elevado contenido de óxido de hierro Fe₂O₃, como se describe con anterioridad. Naturalmente, la composición de cemento fabricada según este procedimiento presenta las mismas características que las de la composición según la invención. Por cuanto ya han sido descritas, ya no se detallarán más ampliamente en lo que sigue.

La presente invención tiene también como objeto la utilización de la composición de cemento de fraguado ultrarrápido, como se describe con anterioridad para acelerar el fraguado de cementos Portland.

Se puede utilizar como cemento cualquier cemento Portland, como el cemento Portland normal, el cemento Portland

de endurecimiento rápido, el cemento Portland de endurecimiento super-rápido o el cemento Portland blanco, etc.

5 La cantidad de composición de cemento según la invención que va a ser añadida para esta utilización varía preferentemente de 8 a 20% en peso del peso del cemento Portland, según la naturaleza de los demás constituyentes utilizados y de las características buscadas. La naturaleza del Portland, principalmente su contenido de C3A, su finura, los tipos de aditivos y la naturaleza del sulfato de calcio cuando está presente en la composición de cemento según la invención o la presente en el Portland, van a tener influencia sobre la cantidad que va a ser añadida.

10 La composición de cemento según la invención, por su estructura química (aluminato de calcio amorfo con elevado contenido de óxido de hierro mezclado o no con un sulfato de calcio), su carácter amorfo y su finura hacen de aluminato de calcio sea muy reactivo. El grado de combinación con los sulfatos Portland será más considerable y más rápido que con los aluminatos de calcio clásicos (cristalizados). Además, la presencia de anhídrido de sulfato de calcio permite obtener resistencias rápidas por la formación de etringita complementaria en las fases hidratadas del Portland. Por tanto, la eficacia de la composición de cemento según la invención es superior a la de un aluminato de calcio clásico y las cantidades utilizadas para la misma rapidez son inferiores.

15 También, la presente invención tiene por objeto la utilización de la composición de cemento de fraguado ultrarrápido como se describe con anterioridad para formar etringita cuando comprende sulfato de calcio.

La composición de cemento según la invención puede ser utilizada también para preparar composiciones de mortero o de hormigón.

20 Una composición de mortero se presenta generalmente en forma de un polvo seco, listo para ser empleado y puede comprender al menos la composición de cemento como se describe con anterioridad como aglutinante hidráulico y al menos un granulado, así como ocasionalmente un aditivo y/o adyuvante habitual.

Como ejemplo, una composición de mortero o de hormigón seco comprende, en peso, con respecto al peso total de dicha composición de mortero:

- 25 • de 15 a 50%, preferentemente de 30 a 40% de aglutinante hidráulico, como la composición de cemento según la invención y/o un cemento Portland,
- de 25 a 80%, preferentemente de 50 a 70% de materiales de carga minerales,
- de 0 a 2%, preferentemente de 0,05 a 0,5% de composición fluidificante,
- 30 • de 0 a 5% de otros aditivos (acelerador, retardante, antiespumante, inclusores de aire, adyuvantes que modifican la capacidad de manejo del hormigón o los materiales hidrófugos). Estos últimos son conocidos por el experto en la técnica.

35 Como se indicó con anterioridad, en la medida en que la composición de cemento según la invención tenga un elevado contenido de óxido de hierro adecuado para regular el fraguado del aglutinante hidráulico (aluminato de calcio con o sin sulfato de calcio), no es necesario añadir un retardante de fraguado en la composición del mortero o de hormigón seco.

De forma conocida, el mortero comprende una mezcla de cemento y de arena/materiales de carga, mientras que el hormigón puede comprender además agregados, cada uno en las proporciones conocidas por el experto en la técnica.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla. A menos que se indique otra cosa en el resto de la descripción, los porcentajes están expresados en peso.

40 Ejemplos

Ejemplo 1

A) Preparación de composiciones de cemento

45 Se preparó una composición de cemento según la invención (Ca) y tres composiciones comparativas (A-c; B-c y D-a): A-c y B-c son cementos de aluminato de calcio clásicos (cristalizados) mientras que D-a es un cemento de aluminato de calcio hecho amorfo pero que presenta óxido de hierro Fe_2O_3 en estado de residual (0,7% en peso).

50 Todos los cementos fueron producidos mediante fusión en un horno de fusión de reverbero durante un período de 8 horas a una temperatura de 1.500 °C. Los clinkers C-a y D-a fueron sometidos a la salida del horno a enorme enfriamiento de un flujo de aire a 20 °C durante 15 segundos de forma que se obtuvo un clinker de aluminato de calcio amorfo; mientras que los clinkers A-c y B-c fueron sometidos a un enfriamiento lento. Los clinkers fueron seguidamente triturados para obtener una superficie Blaine de 5.000 cm²/g.

Las formulaciones de estas composiciones se ilustran en la Tabla 1 siguiente:

Tabla 1

	Peso en %				
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	otros
C-a	47,4	38,0	4,7	7,2	2,8
A-c	38,6	39,0	4,5	15,2	2,7
B-c	47,7	37,8	4,2	7,6	2,7
D-a	51,4	39,1	5,7	0,7	2,5

Los cementos ensayados presentan las fases mineralógicas siguientes:

Tabla 2

Tipo	Fases (%)							
	NC*	C12A7	CA	C3A	C2S	C4AF/CT	C2AS	Espinela
C-a	98	2	0	0	0	0	0	0
A-c	0	4	57	0	12	19	2	6
B-c	0	61	0	0	16	23	0	0
D-a	99	0	0	1	0	0	0	0

NC: no cristalizado

B) Preparación de composiciones de morteros

- 5 Las cuatro composiciones de cemento anteriores fueron utilizadas con el fin de preparar cuatro composiciones de mortero cuyas formulaciones se ilustran en la Tabla 3:

Tabla 3

Compuestos	Funciones	Dosificación (% en peso)			
		m A-c	m B-c	m C-a	m Da
A-c	Aglutinante	60	-	-	-
B-c		-	60	-	-
C-a		-	-	60	-
D-a		-	-	-	60
NE 14	Arena	Hasta 100%			
Conpac500	Superplastificante (Peramin)	0,2			
Ácido cítrico	Inhibidor del fraguado	-	-	-	0,05
Carbonato de litio	Acelerador del fraguado	0,4	0,15	-	-
Agua		13	16	13	14

- 10 El tiempo de fraguado de estas cuatro formulaciones fue ajustado a 3 minutos por medio de reguladores de fraguado y la cantidad de agua se definió de manera que se obtuviera el mismo aspecto para las diferentes composiciones de mortero ensayadas.

C) Características

Perfiles exotérmicos

- 15 Los morteros se mezclan a mano durante 30 segundos, seguidamente, se vierten de forma inmediata 30 g de la materia mezclada en un recipiente cilíndrico de plástico (25 mm x 100 mm, diámetro x altura) que contiene un termopar de tipo K asociado a un registrador de la temperatura Testo 177.

Ensayos de tracción

Por razones prácticas asociadas al tiempo de fraguado muy corto de las composiciones estudiadas, la resistencia inicial se midió utilizando principalmente un ensayo de tracción que necesita menos material.

- 20 Para cada ensayo, la prueba se efectúa por medio de una losa de hormigón normalizado (30x30x10 cm, Rocholl GmbH). Se perforan 9 orificios que presentan una dimensión de 10 mm x 70 mm (diámetro x altura) sobre cada losa.

Cada orificio es desempolvado y saturado con agua durante 5 minutos. Antes del ensayo de tracción, el exceso de agua se elimina del orificio y la composición de mortero que va a ser ensayada se extiende en el orificio después de la mezcla. Seguidamente, se integra de forma inmediata una estructura de acero (8 mm x 90 mm, diámetro x altura) en el mortero y se asocia a un dinamómetro para medir la carga a la rotura en función del tiempo.

5 D) Resultados

Como se indicó con anterioridad, los perfiles exotérmicos se realizaron sobre morteros cuyo tiempo de fraguado fue ajustado de forma que se obtuviera una reactividad similar de aproximadamente 3 a 6 minutos, lo que se consideró como bastante larga para colocar la estructura de acero y bastante corta para ofrecer un endurecimiento ultrarrápido.

10 Por tanto, los morteros obtenidos a partir de los cementos "A-c" y "B-c" fueron acelerados con Li_2CO_3 . El mortero obtenido a partir del cemento "D-a" fue retardado con ácido cítrico, mientras que no se utilizó ningún regulador del fraguado clásico para el mortero obtenido según la invención a partir del cemento "C-a".

Los datos recogidos se presentan en la figura 1, mientras que la figura 2 ilustra el grado de calentamiento calculado a partir de este experimento (a partir de la aplicación de la primera temperatura máxima del pico).

15 Los perfiles correspondientes exotérmicos en el transcurso del tiempo para todos los morteros permiten una clasificación en función de la forma de la curva de temperatura, en dos grupos principales:

- los morteros obtenidos a partir de los cementos "B-c" y "A-c" en los que aparece un ligero aumento de la temperatura durante los 10 primeros minutos y una baja cinética de la temperatura (5 °C/minuto y 14 °C/minuto, respectivamente, para "A-c" y "B-c").

20 • los morteros obtenidos a partir de los cementos "D-a" y "C-a", que presentan un aumento brusco del perfil exotérmico justo después de que la temperatura comenzara a subir y una cinética a temperatura elevada (66,5 °C/minuto y 56 °C/minuto, respectivamente, para "D-a" y "C-a").

La figura 3 ilustra los resultados del ensayo de tracción.

25 En lo que se refiere a los morteros obtenidos a partir de los cementos "A-c" y "B-c", la carga de tracción aumenta lentamente durante los 15 primeros minutos con un valor de 1.063 daN para el mortero "A-c" y 1.770 daN para el mortero "B-c". Como comparación, se obtienen valores de 1.800 daN en solamente un minuto después de la aplicación de tracción de los morteros obtenidos a partir de los cementos "C-a" y "D-a". Este valor de restricción de la tracción no cambia de forma significativa en lo que sigue, lo que demuestra la ultrarreactividad de estos dos aglutinantes.

30 Ejemplo 2

Se prepararon una composición de cemento según la invención que comprende un tratamiento superficial antienviejecimiento, a saber B3, y una composición según la invención sin tratamiento antienviejecimiento, a saber A3.

35 Siempre como en lo que antecede, los cementos se produjeron mediante fusión en un horno de fusión de reverbero durante un período de 8 horas a una temperatura de 1.500 °C. Los clinkers se sometieron a la salida del horno a un enorme enfriamiento de un flujo de aire de 20 °C durante 15 segundos de forma que se obtuviera un clinker de aluminato de calcio amorfo. Los clinkers fueron seguidamente triturados para obtener una superficie Blaine de 3.000 cm^2/g según las composiciones ensayadas.

Las formulaciones de estas composiciones se ilustran en la Tabla 4 siguiente:

40 Tabla 4

Ejemplo de composición de cemento	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Otros	Finura Blaine (cm ² /g)	Tratamiento superficial (% en peso con respecto al peso de la composición de cemento)
A3	47,5	36,5	4,4	7,2	4,4	3.00	Ninguno
B3	47,5	36,5	4,4	7,2	4,4	3.00	0,1% de ácido adípico y 0,2% de parafina

45 Se realizó un ensayo de recuperación de peso sobre el cemento solo (A3 o B3) por medio de una taza de aluminio en la que se colocaron 25 gramos de cemento que va a ser ensayado. La taza así preparada se pesa y se coloca a 20 °C y 70% de humedad relativa. El ensayo de recuperación de peso consiste en seguir la evolución del peso de la taza en función del tiempo de exposición. El resultado se expresa en % de recuperación de peso con respecto al

peso de cemento.

El solicitante encontró que la adición de un agente antienviejecimiento permite reducir la recuperación en peso después de 13 días de exposición a 20 °C y 70% de humedad relativa en más de 70% (71%) para las composiciones B3 con respecto, respectivamente, a A3.

- 5 Por tanto, las composiciones de cemento según la invención que comprenden un agente antienviejecimiento presentan una recuperación de peso mucho más baja que las composiciones de cemento según la técnica anterior.

En consecuencia, las composiciones de cemento según la invención presentan una sensibilidad a la humedad menor y, por tanto, un periodo de vida mejorado con respecto a las composiciones de cemento según la técnica anterior.

- 10 Aunque la invención se ha descrito en relación con un modo de realización particular, es evidente que no está en absoluto limitada y que comprende todas las técnicas equivalentes de los medios descritos, así como sus combinaciones, si entran dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición de cemento de fraguado ultrarrápido, que comprende al menos un aluminato de calcio amorfo que comprende, en peso con respecto al peso total del aluminato de calcio amorfo:
 - (a) de 35 a 55% de óxido de calcio CaO (C),
 - 5 (b) de 19 a 55% de alúmina Al₂O₃ (A),
siendo la relación en moles C/A mayor o igual que 1,5,
 - (c) de 0 a 10% de sílice SiO₂,
caracterizado porque dicho aluminato de calcio amorfo comprende (d) de 5 a 16% de óxido de hierro Fe₂O₃.
- 10 2. Composición de cemento según la reivindicación 1, en la que el aluminato de calcio amorfo comprende, en peso con respecto al peso total de aluminato de calcio amorfo, de 5 a 10%, preferentemente de 5 a 8% de óxido de hierro (d).
3. Composición de cemento según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el aluminato de calcio amorfo comprende, en peso con respecto al peso total de aluminato de calcio amorfo, de 42 a 52%, preferentemente de 47 a 51% de óxido de calcio (a).
- 15 4. Composición de cemento según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el aluminato de calcio amorfo comprende, en peso con respecto al peso total de aluminato de calcio amorfo, de 25 a 48%, preferentemente de 34 a 42% de alúmina (b).
5. Composición de cemento según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además, en peso con respecto al peso total de aluminato de calcio amorfo, de 1 a 8% y, más particularmente, de 3 a 6% de sílice SiO₂ (c).
- 20 6. Composición de cemento según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el aluminato de calcio amorfo comprende una velocidad de disolución en agua superior o igual a $15 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.
7. Composición de cemento según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el aluminato de calcio amorfo comprende una superficie específica Blaine medida según la norma NF EN 196-6 que va de 2.000 a 7.000 cm²/g.
- 25 8. Composición de cemento según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende un tratamiento superficial antienviejecimiento integrado por un compuesto orgánico que comprende al menos dos funciones hidrófilas y una cadena hidrófoba.
9. Composición de cemento según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende, en peso con respecto al peso total de la composición de cemento, de 45 a 55% de sulfato de calcio y de 45 a 55% de aluminato de calcio amorfo.
- 30 10. Procedimiento de fabricación de una composición de cemento de fraguado ultrarrápido según una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las siguientes:
 - i) la introducción en un horno de fusión de materias primas fuentes de al menos óxido de calcio, alúmina y óxido de hierro;
 - 35 ii) la cocción en el horno a fusión a una temperatura mínima que permita la fusión de la composición durante un período que permita obtener la fusión completa de las materias primas, de manera que se forme un clinker de aluminato de calcio líquido;
 - iii) la recuperación a la salida del horno de dicho clinker de aluminato de calcio líquido;
 - iv) el enfriamiento después de la cocción de dicho clinker de aluminato de calcio líquido de manera que se haga bajar enormemente la temperatura del clinker de aluminato de calcio a una temperatura inferior a su temperatura de cristalización, con el fin de obtener un clinker de aluminato de calcio amorfo;
 - 40 v) ocasionalmente, la trituración del clinker de aluminato de calcio amorfo obtenido en la etapa iv) de manera que se

obtenga un cemento de aluminato de calcio opcionalmente con sulfato de calcio y/o un agente antienviejecimiento integrado por un compuesto orgánico que comprende al menos dos funciones hidrófilas y una cadena hidrófoba; y

5 vi) ocasionalmente, la mezcla del cemento de aluminato de calcio obtenido en la etapa v) con sulfato de calcio y/o, opcionalmente, la adición de un compuesto orgánico de manera que se obtenga un cemento de aluminato de calcio amorfo que presente un tratamiento superficial antienviejecimiento, si estos no han sido añadidos durante la etapa v).

11. Procedimiento de fabricación de una composición de cemento de fraguado ultrarrápido según la reivindicación 10, en el que el horno a fusión es un horno de reverbero.

12. Utilización de la composición de cemento de fraguado ultrarrápido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para acelerar el fraguado de cementos Portland.

10 13. Utilización de la composición de cemento de fraguado ultrarrápido según la reivindicación 9, para formar etringita.

Fig.1

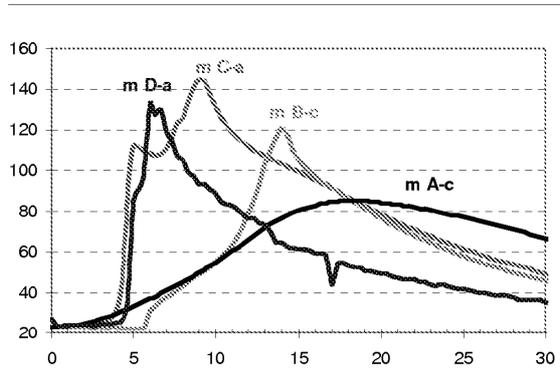


Fig.2

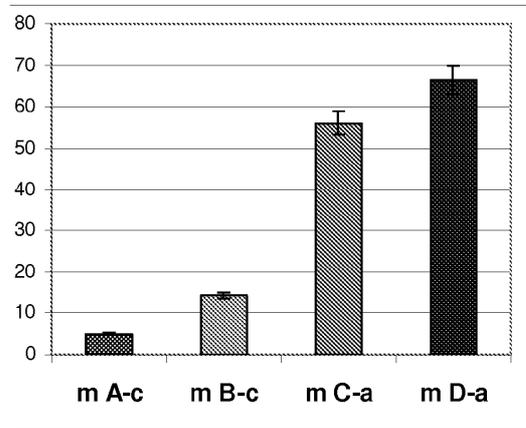


Fig.3

