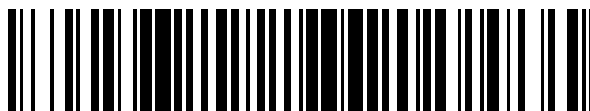


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 992**

51 Int. Cl.:

**C04B 7/02** (2006.01)  
**C04B 28/00** (2006.01)  
**C04B 20/06** (2006.01)  
**C04B 28/04** (2006.01)  
**C04B 20/04** (2006.01)  
**C04B 7/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2010 PCT/EP2010/054713**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.11.2010 WO10130511**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2010 E 10713336 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2429966**

54 Título: **Cemento de arcilla calcinada Portland con piedra caliza**

30 Prioridad:

**14.05.2009 EP 09160271**  
**14.05.2009 US 213174 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.02.2019**

73 Titular/es:

**AALBORG PORTLAND A/S (100.0%)**  
**Rordalsvej 44**  
**9220 Aalborg Ost, DK**

72 Inventor/es:

**HERFORT, DUNCAN y**  
**DAMTOFT, JESPER SAND**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 700 992 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 arcilla calcinada Portland con piedra caliza

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un tipo novedoso de cemento basado en clínker de cemento Portland y un material cementoso complementario, cemento que conserva altas resistencias mecánicas a bajos contenidos de clínker. La presente invención también se refiere a métodos de fabricación de dicho cemento y a materiales de hormigón que comprenden dicho cemento. Además, la presente invención se refiere a un uso del material cementoso complementario para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> durante la producción de cemento.

**Antecedentes de la invención**

15 El hormigón es el material de construcción más importante en el mundo. Se compone de áridos de arena y piedra aglomerados mediante un aglomerante cementoso. El aglomerante cementoso se fabrica moliendo clínker de cemento Portland con sulfato de calcio con o sin materiales cementosos complementarios adicionales u otros materiales de reemplazo de clínker tales como piedra caliza (de aquí en adelante se incluyen también las piedras calizas como material cementoso complementario). Se produce clínker de cemento Portland a través de la reacción de piedra caliza con materias primas aluminosas y ferrosas a 1450-1500°C en un horno rotatorio. El consumo de energía necesario para calentar el material hasta esta alta temperatura combinado con la descomposición química (descarbonatación) de la piedra caliza que libera CO<sub>2</sub> a la atmósfera da como resultado una emisión de normalmente 0,8 kg de CO<sub>2</sub> por kg de clínker producido.

25 La demanda creciente para viviendas, obras públicas y edificios industriales en regiones en vías de desarrollo del mundo ha conducido a un brusco aumento de la demanda de cemento. Se espera que la producción de cemento global en 2050 sea de más del doble del nivel de 2010. Por tanto, existe una necesidad urgente de aumentar la capacidad de producción de cemento mientras se reducen al mismo tiempo las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas con la producción de clínker de cemento Portland.

30 Una manera efectiva de aumentar la capacidad como cemento mientras se reducen simultáneamente las emisiones de CO<sub>2</sub> es reemplazar la parte del clínker por materiales cementosos complementarios tales como cenizas volantes o escoria granulada molida de alto horno. Sin embargo, el uso de materiales cementosos complementarios está limitado por la disponibilidad de materiales adecuados y restricciones técnicas en la técnica actual, lo que limita a su vez el contenido de clínker que puede sustituirse.

35 Los cementos Portland con piedra caliza se usan ampliamente en muchas partes del mundo incluyendo Europa donde se clasifican según la norma EN 197-1:2000 como CEM II/A LL, que aparte de clínker como constituyente mayoritario pueden contener hasta el 20% en peso de piedra caliza, o cementos CEM II/B LL, que aparte de clínker pueden contener hasta el 35% en peso de piedra caliza.

40 Como norma, la sustitución de clínker de cemento Portland en el cemento molido por piedra caliza de área de superficie alta o similar da como resultado menores resistencias ya que la mayor parte de la piedra caliza no reacciona y su efecto es principalmente uno de dilución.

45 Una excepción notable es cuando la piedra caliza se usa junto con clínker mineralizado tal como se enseña en la patente europea EP 0 640 062 B1 en la que se obtienen mayores resistencias de lo que se predeciría por el efecto de dilución por sí solo. Sin embargo, incluso en este caso hay un límite en cuanto a cuánta piedra caliza puede añadirse al cemento (generalmente en la región del 10 al 15% de reemplazo de clínker) antes de que las resistencias se reduzcan significativamente. Por supuesto es importante cuando se evalúa la información dada a conocer por el documento EP 0 640 062 B1 o en otras publicaciones de la bibliografía que se mantengan constantes otros factores que puedan afectar a las resistencias tales como la fineza de la fracción de clínker de cemento Portland después de la molienda, o la razón de agua con respecto a aglomerante (en este caso agua/(clínker + piedra caliza)). A pesar del efecto diluyente en gran medida de la piedra caliza sobre las resistencias como mortero convencionales, los cementos Portland con piedra caliza representan aproximadamente una cuarta parte de todos los cementos vendidos en Europa donde se usan para producir hormigón de resistencia relativamente baja y donde su papel principal es lograr el contenido de cemento requerido en la mezcla de hormigón necesaria para una reología óptima.

50 Por tanto, la adición de piedra caliza desempeña un papel importante en la reducción significativa de las emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de la producción de clínker asociada con la producción de aproximadamente una cuarta parte del hormigón producido en Europa. Sin embargo, para el hormigón restante en el que el contenido de otros tipos de cementos Portland necesarios para lograr las resistencias del hormigón especificadas para una aplicación dada son suficientes para una reología óptima y/o especificadas por la normativa aplicable al hormigón relevante, los cementos Portland con piedra caliza son generalmente inadecuados.

65

Para hormigones de mayor resistencia, son necesarios materiales de reemplazo de clínker alternativos a la piedra caliza para reducir el coste de producción de cemento y menores emisiones de CO<sub>2</sub>. Un prerrequisito para estos materiales es que contribuyan al desarrollo de resistencia. Existen dos clases principales de estos materiales en la normativa europea aplicable a cementos, es decir escoria granulada de alto horno (EGAT), y puzolanas naturales o artificiales incluyendo cenizas volantes silíceas como material más importante en esta última clase. Desafortunadamente, sin embargo, la disponibilidad de estos materiales es limitada. En Europa, por ejemplo, se utilizan materiales de desecho tales como EGAT y cenizas volantes silíceas casi totalmente o bien en la producción de cementos o bien añadidos directamente al hormigón, mientras que puzolanas naturales tales como cenizas volcánicas no están distribuidas geográficamente de forma regular.

Un enfoque para resolver este dilema es producir otra clase de puzolanas calentando arcilla hasta entre 500°C y 800°C tal como se enseña, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 5.626.665. Desafortunadamente, la reactividad de la arcilla calcinada varía según el tipo de arcilla (Mielenz, R.C., Witte, L.P. & Glantz, O.J. (1950). STP-99, American Society for Testing of Materials. Filadelfia. 43-91. Sólo las mezclas con caolín obtienen una resistencia comparable al cemento Portland puro. Se obtienen resultados intermedios usando arcillas de tipo esmectita calcinadas, mientras que la illita presenta una reactividad limitada.

El resultado de esto es que para la mayor parte de tipos de arcillas que se encuentran en cantidades suficientes, la contribución a la resistencia no ha sido satisfactoria.

La patente estadounidense 4.737.191 describe un producto que comprende una mezcla íntima de arcilla y piedra caliza que se trata térmicamente en una atmósfera de CO<sub>2</sub> a 700-900°C, mediante lo cual se fomenta una reacción química entre piedra caliza y arcilla. Por tanto, tiene lugar una reacción química entre los minerales de arcilla y el carbonato. Sin embargo, la resistencia notificada es significativamente menor que la de un cemento Portland puro del estado de la técnica.

La patente estadounidense n.º 1.521.967 se refiere a una mezcla de mortero seca que contiene arena, cemento Portland, arcilla y piedra caliza. De forma previa al mezclado de los componentes, la piedra caliza pulverizada se calienta hasta 1200°F (650°C) y la arcilla se calienta hasta 900°F (482°C; columna 2, filas 69-84). El propósito de calentar la arcilla hasta esta temperatura comparativamente baja se establece simplemente que es secar el material. Significativamente, el documento US 1.521.967 no menciona nada sobre la resistencia como mortero del material obtenido.

La solicitud de patente europea EP 0 895 972 A1 se refiere a un cemento hidráulico de aluminofosfosilicato alcalino que puede contener clínker de cemento Portland, metacaolín y dolomía sinterizada a 800-950°C. Tal como se reconoce en el documento EP 0 895 972 A1, el tratamiento térmico a alta temperatura conduce a una descarbonatación y descomposición total de dolomía para dar CaO y MgO.

La patente estadounidense n.º 6.030.447 da a conocer una formulación para preparar un material cementoso curado en autoclave, comprendiendo dicho material un material cementoso tal como cemento Portland y/o cal (CaO), un material silíceo tal como arena molida, y un mineral de arcilla deshidroxilada tal como metacaolín. El documento US 6.030.447 se refiere a la mejora de la permeabilidad al agua del material obtenido y, por tanto, no menciona nada sobre el potencial de reducción de CO<sub>2</sub> en relación con la resistencia como cemento convencional.

Por tanto, existe la necesidad en la técnica de cementos que tengan una resistencia satisfactoria pero que usen menos energía y emitan menores cantidades de CO<sub>2</sub> cuando se produzcan.

Por tanto, un objeto de la invención es proporcionar un cemento con menores emisiones netas de CO<sub>2</sub> que tenga el mismo nivel de rendimiento como hormigón.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un cemento con un contenido comparativamente alto de material cementoso complementario, cemento que conserva una alta resistencia a la compresión.

### Sumario de la invención

Sorprendentemente, los presentes inventores hallaron que cuando los materiales cementosos complementarios consisten en una mezcla de un material de carbonato y una material de arcilla tratado técnicamente esto da como resultado un cemento que tiene las propiedades deseadas. La presente invención se define en la reivindicación 1 y se refiere a un cemento que comprende clínker de cemento Portland y un material cementoso complementario, caracterizado porque el material cementoso complementario comprende un material de arcilla tratado térmicamente y un material de carbonato, en el que el material de arcilla se ha tratado térmicamente de tal manera que el material de arcilla tratado térmicamente se deshidroxila sustancialmente.

Además, la presente invención se refiere en la reivindicación 12 a un método de producción de un cemento que comprende clínker de cemento Portland y un material cementoso complementario que comprende las etapas de a) proporcionar un material de carbonato y un material de arcilla, b) calentar el material de arcilla por separado de tal

manera que el material de arcilla se deshidroxila sustancialmente, c) mezclar el material de arcilla tratado térmicamente con el material de carbonato, y d) combinar la mezcla de c) con un clínker de cemento Portland.

5 Además, la invención se refiere a un uso del material cementoso complementario de la presente invención para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> durante la producción de cemento.

**Definiciones:**

10 Tal como se usa en el presente documento, el término “% p/p” se refiere al porcentaje en peso basado en el peso de materiales secos, a menos que se indique de otro modo. Además, en toda esta memoria descriptiva, las razones en peso se expresan basándose en el peso de materiales secos.

15 Tal como se usa en el presente documento, el término “material de carbonato” se refiere a un material sólido que se compone principalmente (el 75% p/p o más) de minerales de carbonato tales como los minerales calcita (CaCO<sub>3</sub>) o dolomía (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Ejemplos de materiales de carbonato son piedra caliza, dolomía o creta.

20 Tal como se usa en el presente documento, el término “material de arcilla” se refiere a un material sólido que se compone principalmente (el 75% p/p o más) de minerales de arcilla tales como minerales pertenecientes al grupo del caolín, o al grupo de la esmectita, o al grupo de la vermiculita, o mezclas de los mismos.

El experto entenderá que un “material de arcilla” dado puede tener diferentes propiedades antes y después del tratamiento térmico, respectivamente.

25 Por tanto, un “material de arcilla tratado térmicamente” puede tener propiedades diferentes en comparación con el material de arcilla original antes del calentamiento.

30 En toda esta memoria descriptiva la composición química del cemento Portland y la piedra caliza son tal como se definen en la normativa armonizada europea para cementos comunes, norma EN 197-1:2000 a menos que se establezca de otro modo. El contenido de piedra caliza y arcilla calcinada (arcilla calcinada se trata en este caso como constituyente mayoritario) se calcula en relación con la suma de los constituyentes minoritarios y mayoritarios según la norma EN 197-1:2000, y en el que las adicionales de sulfato de calcio no se incluyen en el cálculo. A menos que se establezca de otro modo se supone que el contenido de sulfato se optimiza a un contenido de SO<sub>3</sub> de hasta el 4,0% en el cemento final, y las resistencias mencionadas se refieren a resistencias con mortero determinadas mediante la norma europea EN 196-1:1995. El término MCC que significa material cementoso complementario incluye todos los constituyentes definidos en la norma EN 197-1:2000 como constituyentes mayoritarios excepto por el clínker de cemento Portland. Esto también incluye piedra caliza que en la bibliografía no siempre se clasifica como MCC.

40 La determinación del área de superficie específica del material de carbonato se lleva a cabo usando el método de Blaine descrito en la norma EN 196-6:1989.

La determinación de la distribución de tamaño de los materiales en esta invención es según la norma ASTM C 430-96(2003).

45 Tal como se hace referencia en el presente documento, el contenido de C<sub>3</sub>S de clínker de cemento Portland se calcula según la norma ASTM, C150-04.

50 Tal como se usa en el presente documento, el término “deshidroxilación” se refiere a la pérdida de uno o más grupos hidroxilo (OH) como agua (H<sub>2</sub>O) de minerales de arcilla tras el calentamiento de una material de arcilla dado. Por ejemplo, cuando se calienta el mineral de arcilla caolinita a desde 300 hasta 600°C se pierde agua según la siguiente reacción (por ejemplo, Suitch PR, J. Am. Ceram. Soc., 69 [1], 61-65, 1986):



55 Por consiguiente, la metacaolinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) resultante es un material deshidroxilado.

60 El término “sustancialmente deshidroxilado” se refiere a una situación en la que, debido al tratamiento térmico, los minerales de arcilla en el material de arcilla respectivo han perdido al menos el 70% (mol/mol) de sus grupos OH presentes antes del tratamiento térmico. En la reacción mencionada anteriormente de caolinita para dar metacaolinita (ec. 1) el 100% de los cuatro grupos OH presentes originariamente se pierden. Por tanto, un material de arcilla tratado térmicamente que consiste en minerales de metacaolinita de la ec. 1 cumpliría el requisito de estar “sustancialmente deshidroxilado”. La composición mineralógica del material de arcilla puede valorarse mediante difracción de rayos X (XRD), análisis térmico diferencial (DTA) y/o espectrometría de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR). El grado de deshidroxilación puede determinarse mediante termogravimetría y/o DTA (por ejemplo, Bich *et al.*, Applied Clay Science, 44 (2009) 194-200). Además, puede determinarse el contenido de arcilla tal cual mediante un método adecuado para medir el residuo soluble en ácido y/o mediante difracción de rayos X

cuantitativa.

Tal como se hace referencia en el presente documento, el término "resistencia a la compresión a los 28 días" se refiere a una resistencia convencional de cemento determinada según la norma EN 196-1:1995.

Todos los demás términos deben entenderse en su significado habitual en la técnica, tal como se indica en la norma EN 197-1:2000, a menos que se facilite una definición diferente en el presente documento.

### Descripción detallada de la invención

Se ha hallado sorprendentemente que uno o más de los objetos mencionados anteriormente se logran proporcionando un cemento que comprende clínker de cemento Portland y un material cementoso complementario, caracterizado porque el material cementoso complementario consiste en a) una arcilla calcinada producida a una temperatura de entre 500°C y 900°C y b) un material de carbonato seleccionado del grupo que comprende piedra caliza, carbonato de magnesio, carbonato de calcio y magnesio, o mezclas de los mismos, en el que dicho material de carbonato se ha molido hasta un área de superficie específica de 3000-15000 cm<sup>2</sup>/g determinada usando el método de Blaine descrito en la norma EN 196, y en el que sólo se ha tratado térmicamente el material de arcilla, y en el que la razón en peso de material de arcilla calcinada con respecto a material de carbonato está entre 0,25 y 3, y en el que el cemento comprende del 15 al 90% p/p del material cementoso complementario.

Sorprendentemente, se ha mostrado que los cementos novedosos producidos a partir de mezclas de material de arcilla tratado térmicamente, material de carbonato y clínker de cemento Portland mezclados habitualmente con pequeñas cantidades de retardante de sulfato dan como resultado resistencias significativamente mayores prácticamente a todos los niveles de contenido de material cementoso complementario de lo que se esperaría a partir de los sistemas binarios individuales solos, es decir cemento Portland + material de carbonato, o cemento Portland + material de arcilla tratado térmicamente. El material de arcilla es arcilla calcinada.

El efecto sorprendente se halla cuando se tratan las materias primas de tal manera que los minerales de arcilla se deshidroxilan sin descarbonatar sustancialmente el material de carbonato. Esto puede lograrse calcinando la arcilla por separado antes de mezclarse con el material de carbonato (por ejemplo, piedra caliza).

En el cemento de la invención, sólo se ha tratado térmicamente el material de arcilla. Dicho de otro modo, el material de carbonato no se ha tratado térmicamente. Una manera de asegurar que los minerales de arcilla y el material de carbonato están en su estado deseado es procesando los minerales de arcilla y el material de carbonato por separado. Según esta realización, el material de arcilla se procesa mediante tratamiento térmico, mediante lo cual puede formarse arcilla calcinada. La arcilla calcinada puede mezclarse entonces con un material de carbonato tal como piedra caliza, que no se ha tratado térmicamente. Esta mezcla se combina entonces con el clínker de cemento Portland y ventajosamente una pequeña cantidad de un material que contiene sulfato tal como yeso para producir el cemento de la invención.

Los inventores han hallado sorprendentemente que los cementos según la presente invención que comprenden clínker de cemento Portland y las mezclas del material de arcilla tratado térmicamente y el material de carbonato presentan resistencias mucho mayores de los que se predeciría a partir de las resistencias logradas con combinaciones de dos constituyentes por sí solos, es decir combinaciones de cemento Portland-piedra caliza y combinaciones de cemento Portland-arcilla calcinada, o combinaciones de cemento Portland-vidrio de aluminosilicato.

El material de arcilla tratado térmicamente es arcilla calcinada producida a una temperatura de entre 500°C y 900°C.

Según otra realización de la presente invención, el material de arcilla tratado térmicamente es arcilla calcinada producida a una temperatura de entre 500°C y 750°C.

Según otra realización de la presente invención, el material de arcilla tratado térmicamente se produce tratando térmicamente el material de arcilla por separado de los demás constituyentes del material cementoso complementario a una temperatura suficiente para a) deshidroxilar el material de arcilla para dar un material cristalográficamente amorfo, y b) impedir la formación de fases de aluminosilicato de alta temperatura tales como mullita. Se halló que es preferible usar arcilla que se ha calcinado tratando térmicamente la arcilla a una temperatura suficiente para a) deshidroxilar la arcilla para dar un material cristalográficamente amorfo, y b) impedir la formación de fases de aluminosilicato de alta temperatura cristalinas tales como mullita. La temperatura a la que se satisfacen estos requisitos puede variar entre materiales de arcilla pero está entre 500 y 750°C cuando la arcilla se trata térmicamente antes del mezclado con la piedra caliza.

El material de carbonato se selecciona del grupo que comprende piedra caliza, carbonato de magnesio, carbonato de calcio y magnesio, o mezclas de los mismos. Según una realización preferida, el material de carbonato es piedra caliza.

El cemento de la invención comprende del 15 al 90% p/p del material cementoso complementario. Se halló sorprendentemente que incluso altos contenidos de material cementoso complementario podían producir un cemento con una resistencia suficiente, en algunos casos incluso una resistencia aumentada.

5 Los inventores han hallado sorprendentemente que la razón de material de carbonato y material de arcilla en el material cementoso complementario tiene un impacto significativo sobre la resistencia del hormigón producido a partir del mismo. Por tanto, según realizaciones adicionales de la presente invención, la razón en peso de material de arcilla tratado térmicamente con respecto a material de carbonato en el material cementoso complementario está entre 0,25 y 3.

10 En una realización preferida de la presente invención, el material de arcilla tratado térmicamente constituye al menos el 7% p/p y el material de carbonato constituye al menos el 8% p/p del cemento. Se halló que esta combinación de contenidos mínimos está ligada a un grado particularmente alto de ahorro de energía y reducción de CO<sub>2</sub> mientras se mantiene una resistencia a la compresión satisfactoria del cemento.

15 Según otra realización de la presente invención, el material de arcilla se produce a partir de arcilla que consiste en al menos el 90% p/p de minerales de arcilla pertenecientes al grupo del caolín, o al grupo de la esmectita, o al grupo de la vermiculita, o mezclas de los mismos. Se ha hallado que los materiales de arcilla adecuados que proporcionan el buen rendimiento inesperado con material de carbonato tal como piedra caliza, pertenecen al grupo del caolín tales como caolinita, dickita, nacrita o haloisita. Incluso más sorprendentemente se ha descubierto que también pueden obtenerse resistencias aceptables usando arcillas del grupo de la esmectita, incluyendo esmectitas dioctaédricas tales como montmorillonita y nontronita y esmectitas trioctaédricas tales como saponita, o al grupo de la vermiculita. Esto abre la posibilidad de usar arcillas que están disponibles de manera mucho más amplia que el caolín dado que en la técnica convencional sin piedra caliza, estas arcillas no pueden proporcionar una contribución suficientemente alta a la resistencia para recortes reales de las emisiones de CO<sub>2</sub> para la misma resistencia de hormigón lograda por los cementos Portland convencionales.

20 Por tanto, el material de arcilla usado según la invención puede producirse a partir de arcilla que consiste predominantemente en minerales de arcilla pertenecientes al grupo del caolín (tales como caolinita, dickita, nacrita o haloisita), o el grupo de la esmectita (incluyendo esmectitas dioctaédricas tales como montmorillonita y nontronita y esmectitas trioctaédricas tales como saponita), o el grupo de la vermiculita, o mezclas de los mismos.

25 Según otra realización de la presente invención, el material de arcilla se ha tratado en un horno rotatorio u horno de lecho fluido.

30 Preferiblemente, el clínker de cemento Portland usado según la invención tiene un contenido de C<sub>3</sub>S mayor del 30% en peso, preferiblemente mayor del 50%, más preferiblemente mayor del 70%, calculado según la norma ASTM, C150-09. Así, según una realización preferida de la presente invención, el clínker de cemento Portland tiene un contenido de C<sub>3</sub>S mayor del 70% p/p.

35 Preferiblemente, el clínker de cemento Portland usado tiene un contenido de aluminio menor del 10% en peso, preferiblemente menor del 8%, más preferiblemente menor del 6% expresado como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Así, según una realización preferida de la presente invención, el contenido de aluminio del clínker de cemento Portland expresado como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es menor del 6% p/p.

40 Preferiblemente, el clínker de cemento se muele hasta un área de superficie específica usando el método de Blaine descrito en la norma EN 196 de 1500-10000 cm<sup>2</sup>/kg, preferiblemente 2000-9000 cm<sup>2</sup>/kg, más preferiblemente 3000-7000 cm<sup>2</sup>/kg. Por tanto, según una realización preferida de la presente invención, el clínker de cemento Portland se muele hasta un área de superficie específica de 3000-7000 cm<sup>2</sup>/g.

45 El material de carbonato se muele hasta un área de superficie específica usando el método de Blaine descrito en la norma EN 196 de 3000-15000 cm<sup>2</sup>/g.

50 Preferiblemente, el material de arcilla tratado térmicamente se muele por separado hasta un residuo de 45 μm, determinado según la norma ASTM C 430-96(2003), mayor del 0,5% en peso del material de arcilla tratado térmicamente, preferiblemente mayor del 2%, más preferiblemente mayor del 10%, en particular mayor del 20%, es decir la fracción de material más gruesa de 45 μm es preferiblemente mayor del 0,5% en peso del material de arcilla tratado térmicamente, preferiblemente mayor del 2%, más preferiblemente mayor del 10%, en particular mayor del 20%. Tal cemento da como resultado una menor demanda de agua y, por tanto, una fluidez de hormigón mejorada pero resistencias generalmente menores. Por eso, según una realización preferida de la presente invención, el material de arcilla tratado térmicamente se muele por separado para formar un material de arcilla que tiene un residuo de 45 μm que constituye más del 20% en peso del material de arcilla tratado térmicamente.

55 Según otra realización de la presente invención, el material cementoso complementario constituye más del 35% p/p de la masa total del cemento.

Según una realización particularmente preferida de la presente invención, el cemento tiene una resistencia a la compresión a los 28 días de al menos 55 MPa.

5 Según una realización ventajosa de la presente invención, el clínker de cemento Portland, el material de arcilla tratado térmicamente y el material de carbonato constituyen conjuntamente al menos el 95% p/p de la masa total del cemento. Se ha hallado que un cemento de este tipo presenta una resistencia a la compresión particularmente alta así como un alto potencial de reducción de CO<sub>2</sub>.

10 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un material de hormigón que comprende un cemento según la presente invención.

15 La presente invención se refiere a un método de producción de un cemento que comprende clínker de cemento Portland y un material cementoso complementario que comprende las etapas de a) proporcionar un material de carbonato seleccionado del grupo que comprende piedra caliza, carbonato de magnesio, carbonato de calcio y magnesio, o mezclas de los mismos, moliéndose dicho material de carbonato hasta un área de superficie específica de 3000-15000 cm<sup>2</sup>/g determinada usando el método de Blaine descrito en la norma EN 196 y un material de arcilla, b) calentar el material de arcilla por separado de tal manera que el material de arcilla se deshidroxila sustancialmente, c) mezclar el material de arcilla tratado térmicamente con el material de carbonato en una razón en peso de material de arcilla tratado térmicamente con respecto a material de carbonato de entre 0,25 y 3, y d) combinar la mezcla de c) con un clínker de cemento Portland. El material de carbonato preferido es piedra caliza. Opcionalmente, la mezcla obtenida puede molerse hasta un área de superficie específica de más de 3000 cm<sup>2</sup>/g determinada mediante el método de la norma EN 196 de determinación del área de superficie de Blaine. Opcionalmente cualquiera de los constituyentes individuales puede molerse por separado antes de combinarse, en cuyo caso cada uno de los constituyentes se muele preferiblemente hasta un área de superficie de más de 3000 cm<sup>2</sup>/g. La presente invención también se refiere a cualquier producto que puede obtenerse mediante un método de este tipo.

El material de arcilla tratado térmicamente es arcilla calcinada.

30 Según otra realización del método de la invención, el material de arcilla se calienta hasta una temperatura suficiente para i) deshidroxilar el material de arcilla para dar un material cristalográficamente amorfo, y ii) impedir la formación de fases de aluminosilicato de alta temperatura tales como mullita.

35 Según otra realización del método de la invención, el material de arcilla tratado térmicamente se produce en un horno rotatorio u horno de lecho fluido.

40 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un uso del material cementoso complementario de la presente invención para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> durante la producción de cemento. El material cementoso complementario comprende un material de arcilla tratado térmicamente y material de carbonato, en el que el material de arcilla se ha tratado de tal manera que el material de arcilla tratado térmicamente se deshidroxila sustancialmente mientras que el material de carbonato permanece sustancialmente carbonatado. Cuando se usa este material cementoso complementario en la producción de cemento, reduciendo por tanto la necesidad de clínker de cemento Portland que requiere mucha energía, se han observado reducciones considerables del consumo de energía y la producción de CO<sub>2</sub>.

45 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un cemento que comprende clínker de cemento Portland y un material de reemplazo de clínker, en el que el material de reemplazo de clínker comprende un material de carbonato y un material de arcilla, caracterizándose el material de arcilla porque el material de carbonato y/o el material de arcilla se han tratado de tal manera que no tiene lugar ninguna reacción química entre el material de arcilla y el material de carbonato. El término "material de reemplazo de clínker" tiene el mismo significado que el término "material cementoso complementario". El efecto sorprendente se halla cuando se tratan las materias primas de tal manera que no tiene lugar ninguna reacción química entre los minerales de arcilla y la piedra caliza, calcinando la arcilla por separado antes del mezclado con la piedra caliza.

50 Según una realización, el material de arcilla se ha tratado térmicamente por separado antes del mezclado con el material de carbonato. Una manera de asegurar que no tiene lugar ninguna reacción química entre los minerales de arcilla y el material de carbonato es procesando los minerales de arcilla y el material de carbonato por separado. El material de arcilla se procesa mediante tratamiento térmico, mediante lo cual se forma arcilla calcinada.

60 La invención se refiere a un cemento tal como se definió anteriormente, en el que el material de arcilla se trata térmicamente por separado antes del mezclado con el material de carbonato.

## Ejemplos

65 Ejemplo 1

## ES 2 700 992 T3

5 Este ejemplo describe diferentes composiciones de cemento en las que el material cementoso complementario constituye el 35% p/p de la masa total del cemento. Dentro del material cementoso complementario, el contenido relativo de material de carbonato y material de arcilla tratado térmicamente se hace variar entre el 0 y el 100% (filas 2 y 3 en la tabla 1). El resto (65% p/p) del cemento consiste en cemento Portland (clínker de cemento Portland más pequeñas cantidades de yeso).

El material de carbonato usado en este ejemplo es piedra caliza que no se ha tratado térmicamente. Se muele la piedra caliza por separado hasta un área de superficie de Blaine de 11430 cm<sup>2</sup>/g.

10 El material de arcilla en este ejemplo es "arcilla Lillebælt", un yacimiento de arcilla del Eoceno de grano fino de Dinamarca occidental que consiste en el 40-45% p/p de illita, el 25-30% p/p de caolinita y el 25-30% p/p de esmectita. Se calcinó el material de arcilla a 750°C durante 20 minutos. Se molió entonces este material de arcilla tratado térmicamente hasta un área de superficie de Blaine de 11760 cm<sup>2</sup>/g.

15 El cemento de referencia (comparativo) usado en este ejemplo consiste en el 100% de cemento Portland que contiene el 5% de yeso y se muele hasta un área de superficie de Blaine de 4140 cm<sup>2</sup>/kg, y con una composición mineral calculada mediante el método de Bogue según la norma ASTM C150-09, del 57% de C<sub>3</sub>S, el 18% de C<sub>2</sub>S, el 7% de C<sub>3</sub>A, el 9% de C<sub>4</sub>AF.

20 Tabla 1

							Cemento de referencia (comparativo)
Piedra caliza [%], molida por separado hasta un área de superficie de Blaine de 11430 cm <sup>2</sup> /g	100	70	60	50	40	0	0
Arcilla "Lillebælts" calcinada [%], molida por separado hasta un área de superficie de Blaine de 11760 cm <sup>2</sup> /g y un residuo de 45 μ del 4%.	0	30	40	50	60	100	0
Resistencia a la compresión a los 28 días [MPa]	47	51	52	55	53	44	64
Contenido de cemento en hormigón dado en kg/m <sup>3</sup> necesario para lograr 35 MPa a una razón agua/cemento de 0,50	409	376	369	349	362	436	300
Emisiones netas de CO <sub>2</sub> a partir de cemento por m <sup>3</sup> de hormigón	258	240	236	224	234	286	270
Reducción neta de CO <sub>2</sub> en emisiones de CO <sub>2</sub> a partir de cemento por m <sup>3</sup> de hormigón en comparación con el 100% de cemento Portland	5	11	12	17	13	-6	

25 Este ejemplo muestra que el efecto sobre las resistencias como mortero a los 28 días según la norma EN 196-1 del reemplazo del 35% de cemento Portland por piedra caliza es ligeramente mejor que el reemplazo del 35% por arcilla "Lillebælt" calcinada (fila 4 en la tabla 1). Cuando esto se convierte en la cantidad de cemento necesaria para lograr el mismo rendimiento de hormigón, el cemento producido a partir del 35% de piedra caliza da como resultado una reducción neta de las emisiones de CO<sub>2</sub> del 4%, mientras que el cemento producido a partir del 35% de arcilla "Lillebælts" calcinada da como resultado un aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub> del 6%. Una mezcla 50/50 de arcilla calcinada y piedra caliza (todavía a un nivel del 35% de reemplazo de clínker global) da como resultado una  
30 reducción de las emisiones netas de CO<sub>2</sub> del 17% al mismo rendimiento de hormigón.



Ejemplo 2

5 Este ejemplo describe diferentes composiciones de cemento en las que el material cementoso complementario constituye el 40% p/p de la masa total del cemento. Dentro del material cementoso complementario, el contenido relativo de material de carbonato y material de arcilla tratado térmicamente se hace variar entre el 0 y el 100% (líneas 2 y 3 en la tabla 2). El resto (60% p/p) del cemento según la presente invención consiste en cemento Portland (clínker de cemento Portland más pequeñas cantidades de yeso).

10 Se produjo el material de arcilla calentado en este ejemplo a partir de caolín de la isla danesa de Bornholm (metacaolín) tratándolo térmicamente hasta 650°C durante 30 minutos. El contenido de caolinita fue de aproximadamente el 90% p/p de forma previa al tratamiento térmico.

15 Tanto la piedra caliza como el cemento Portland de referencia se tomaron del mismo lote usado en el ejemplo 1.

Tabla 2

						Referencia (comparativa)
Piedra caliza [%], molida por separado hasta un área de superficie de Blaine de 11430 cm <sup>2</sup> /g	100	76	51	26	0	0
metacaolín [%], molido por separado hasta un área de superficie de Blaine de 9570 cm <sup>2</sup> /g y un residuo de 45 μ del 4%.	0	24	49	74	100	0
Resistencia a la compresión a los 28 días [MPa]	41	49	58	59	49	57
Contenido de cemento en hormigón dado en kg/m <sup>3</sup> necesario para lograr 35 MPa a una razón agua/cemento de 0,50	417	349	295	290	349	300
Emisiones netas de CO <sub>2</sub> a partir de cemento por m <sup>3</sup> de hormigón	247	209	179	178	216	270
Reducción neta de CO <sub>2</sub> en emisiones de CO <sub>2</sub> a partir de cemento por m <sup>3</sup> de hormigón en comparación con el 100% de cemento Portland	9	23	34	34	20	

20 Este ejemplo muestra que el efecto sobre las resistencias como mortero a los 28 días según la norma EN 196-1 del reemplazo del 40% de cemento Portland por metacaolín da como resultado una reducción neta de las emisiones de CO<sub>2</sub> del 20% en comparación con el 9% para piedra caliza. Sin embargo, se logran los mejores resultados a razones piedra caliza/metacaolín del 26 y el 51% dando una reducción neta de las emisiones de CO<sub>2</sub> del 34%. Se logran probablemente reducciones incluso mayores a una razón de piedra caliza/metacaolín óptima del 35 al 40% de piedra caliza.

25 Ejemplo 3

30 Este ejemplo describe diferentes composiciones de cemento en las que el material cementoso complementario constituye el 35% p/p de la masa total del cemento. Dentro del material cementoso complementario, el contenido relativo de material de carbonato y material de arcilla tratado térmicamente se hace variar entre el 0 y el 100% (filas 2 y 3 en la tabla 3). El resto (65% p/p) del cemento según la presente invención consiste en cemento Portland (clínker de cemento Portland más pequeñas cantidades de yeso).

35 El material de arcilla en este ejemplo es "arcilla Holmehus" de Jutlandia central, que consiste en del 85 al 90% de esmectita, consistiendo el 10 al 15% restante en cantidades minoritarias de illita y cuarzo. Se calcinó el material de arcilla a 750°C durante 20 minutos.

Tanto la piedra caliza como el cemento Portland de referencia se tomaron del mismo lote usado en el ejemplo 1.

Tabla 3

				Referencia (comparativa)
Piedra caliza [%], molida por separado hasta un área de superficie de Blaine de 11430 cm <sup>2</sup> /g	100	50	0	0
Arcilla "Holmehus" calcinada [%], molida por separado hasta un área de superficie de Blaine de 9240 cm <sup>2</sup> /g	0	50	100	0
Resistencia a la compresión a los 28 días [MPa]	48	57	44	64

Ejemplo 4 (que no se encuentra dentro del alcance de las reivindicaciones)

- 5 También se ha hallado que si se trata térmicamente la arcilla a temperaturas muy altas superiores a 1100°C para formar un vidrio de composición similar, se hallan las mismas relaciones generales entre resistencias y composición química tal como se muestra en este ejemplo.
- 10 En este caso, se describen diferentes composiciones de cemento en las que el material cementoso complementario constituye el 35% p/p de la masa total del cemento. Dentro del material cementoso complementario, el contenido relativo de material de carbonato y material de arcilla tratado térmicamente se hace variar entre el 0 y el 100% (filas 2 y 3 en la tabla 4). Además, un material cementoso complementario consiste en el 50% p/p de piedra caliza y el 50% p/p de vidrio producido a partir de "arcilla Holmehus" (penúltima columna en la tabla 4). El resto (65% p/p) del
- 15 cemento consiste en cemento Portland (clínker de cemento Portland más cantidades pequeñas de yeso).

Tanto la piedra caliza como el cemento Portland de referencia se tomaron del mismo lote usado en el ejemplo 1.

Tabla 4

20

					Referencia (comparativa)
Piedra caliza [%], molida por separado hasta un área de superficie de Blaine de 11430 cm <sup>2</sup> /g	100	50	0	50	0
Arcilla "Holmehus" calcinada [%], molida por separado hasta un área de superficie de Blaine de 9240 cm <sup>2</sup> /g	0	50	100	0	0
Vidrio producido a 1300°C a partir de arcilla "Holmehus" y enfriado rápidamente al aire y molido hasta una superficie específica de 10090 cm <sup>2</sup> /g				50	
Resistencia a la compresión a los 28 días [MPa]	48	57	44	66	64

**REIVINDICACIONES**

1. Cemento que comprende clinker de cemento Portland y un material cementoso complementario, caracterizado porque el material cementoso complementario consiste en a) una arcilla calcinada producida a una temperatura de entre 500°C y 900°C y b) un material de carbonato seleccionado del grupo que comprende piedra caliza, carbonato de magnesio, carbonato de calcio y magnesio, o mezclas de los mismos, en el que dicho material de carbonato se ha molido hasta un área de superficie específica de 3000-15000 cm<sup>2</sup>/g determinada usando el método de Blaine descrito en la norma EN 196, y en el que sólo se ha tratado térmicamente el material de arcilla, y en el que la razón en peso de material de arcilla calcinada con respecto a material de carbonato está entre 0,25 y 3, y en el que el cemento comprende del 15 al 90% p/p del material cementoso complementario.
2. Cemento según la reivindicación 1, en el que el material de arcilla calcinada es arcilla calcinada producida a una temperatura de entre 500°C y 750°C.
3. Cemento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de arcilla tratado térmicamente constituye al menos el 7% p/p y el material de carbonato constituye al menos el 8% p/p del cemento.
4. Cemento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de arcilla se produce a partir de arcilla que consiste en al menos el 90% p/p de minerales de arcilla pertenecientes al grupo del caolín, o al grupo de la esmectita, o al grupo de la vermiculita, o mezclas de los mismos.
5. Cemento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el clinker de cemento Portland tiene un contenido de C<sub>3</sub>S mayor del 70% p/p.
6. Cemento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de aluminio del clinker de cemento Portland expresado como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es menor del 6% p/p.
7. Cemento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el clinker de cemento Portland se muele hasta un área de superficie específica de 3000-7000 cm<sup>2</sup>/g determinada usando el método de Blaine descrito en la norma EN 196.
8. Cemento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de arcilla tratado térmicamente se muele por separado para formar un material de arcilla que tiene un residuo de 45 µm que constituye más del 20% en peso del material de arcilla tratado térmicamente.
9. Cemento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material cementoso complementario constituye más del 35% p/p de la masa total del cemento.
10. Cemento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el clinker de cemento Portland, el material de arcilla tratado térmicamente y el material de carbonato constituyen conjuntamente al menos el 95% p/p de la masa total del cemento.
11. Material de hormigón que comprende un cemento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
12. Método de producción de un cemento que comprende clinker de cemento Portland y un material cementoso complementario que comprende las etapas de a) proporcionar un material de carbonato seleccionado del grupo que comprende piedra caliza, carbonato de magnesio, carbonato de calcio y magnesio, o mezclas de los mismos, moliéndose dicho material de carbonato hasta un área de superficie específica de 3000-15000 cm<sup>2</sup>/g determinada usando el método de Blaine descrito en la norma EN 196 y un material de arcilla, b) calentar el material de arcilla por separado a una temperatura de entre 500°C y 900°C, c) mezclar el material de arcilla tratado térmicamente con el material de carbonato en una razón en peso de material de arcilla tratado térmicamente con respecto a material de carbonato de entre 0,25 y 3, y d) combinar la mezcla de c) con un clinker de cemento Portland.
13. Método según la reivindicación 13 en el que el material de arcilla tratado térmicamente se produce en un horno giratorio o en un horno de lecho fluido.
14. Uso del material cementoso complementario según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-10, para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> durante la producción de cemento.