

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 512**

51 Int. Cl.:

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 28/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2015 PCT/FR2015/050739**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15145060**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2015 E 15719780 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 3122698**

54 Título: **Aglutinante sulfoaluminoso belítico**

30 Prioridad:

25.03.2014 FR 1452535

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

22.02.2019

73 Titular/es:

HOLCIM TECHNOLOGY LTD. (100.0%)

Zürcherstrasse 156

8645 Jona, CH

72 Inventor/es:

GARTNER, ELLIS y

MORIN, VINCENT

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 701 512 T3

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

DESCRIPCIÓN

Aglutinante sulfoaluminoso belítico.

5 La presente invención se refiere a un aglutinante hidráulico que comprende un clínker sulfoaluminoso belítico, por ejemplo, un clínker belita-calcio-sulfoaluminato-ferrita (BCSAF).

10 Los clínters sulfoaluminosos son unos clínters que tienen un bajo contenido de alita, en particular un contenido de alita inferior o igual al 5% en masa, o que no tienen nada de alita. La alita es una de las "fases mineralógicas" (denominadas "fases" en la continuación de la descripción) de los clínters conocidos del tipo Portland. La alita comprende silicato tricálcico Ca_3SiO_5 (que también se puede simbolizar como C_3S o $3(\text{CaO})\cdot(\text{SiO}_2)$, tal como se explica más adelante).

15 El procedimiento de fabricación de los clínters sulfoaluminosos belíticos es tal que estos clínters tienen como ventaja reducir considerablemente las emisiones de CO_2 en comparación con la fabricación de los clínters conocidos del tipo Portland.

Se conocen unos clínters y unos aglutinantes hidráulicos que comprenden sulfoaluminato de calcio y belita.

20 El documento FR 2 941 449 A1 divulga una composición que comprende por lo menos, en % expresado en masa con respecto a la masa total de composición, del 5 al 80% de adiciones minerales como los humos de sílices; y del 20 al 95% de un clínker belita-calcio-sulfoaluminoso-ferrita (BCSAF) que comprende por lo menos en % expresado en masa con respecto a la masa total de clínker BCSAF del 5 al 30%, de fase aluminoferrita cálcica de una composición correspondiente a la fórmula general $\text{C}_2\text{A}_x\text{F}_{(1-x)}$, con X comprendido entre 0,2 a 0,8, del 10 al 35%, de fase sulfoaluminato de calcio "ye'elimita" $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, de 40 a 75 % de belita (C_2S), del 0,01 al 10% de una o varias fases menores de entre los sulfatos de calcio, los sulfatos alcalinos, la perovskita, los aluminatos de calcio, la gehlenita, la cal libre y la periclase, y/o una fase vítrea, y que contiene uno o varios elementos secundarios seleccionados de entre el azufre, el magnesio, el sodio, el potasio, el boro, el fósforo, el zinc, el manganeso, el titanio, el flúor, el cloro.

30 La adquisición de las resistencias mecánicas, en particular más allá de 1 día después del mezclado, depende de la cinética de hidratación de las fases presentes en el clínker o en el aglutinante hidráulico, en particular en la fase belita. Sin embargo, es difícil mejorar la adquisición de las resistencias mecánicas, en particular más allá de 1 día después del mezclado, para los clínters o aglutinantes hidráulicos que comprenden una fase belita. De hecho, los aceleradores de endurecimiento que funcionan con un clínker o con un aglutinante hidráulico que comprenden mayoritariamente una fase alita, generalmente no funcionan con un clínker o un aglutinante hidráulico que comprende mayoritariamente una fase belita. Las propiedades de los clínters o aglutinantes hidráulicos que comprenden sulfoaluminato de calcio y mayoritariamente una fase belita se ven afectadas por las fases principales y las fases menores suplementarias que están presentes en el clínker o el aglutinante, así como sus cantidades respectivas. Las propiedades de estos clínters o aglutinantes también se ven afectadas por la presencia de elementos secundarios en el clínker o el aglutinante y sus cantidades respectivas. La interacción entre estos diferentes factores hace que sea muy difícil predecir las propiedades de un clínker o de un aglutinante simplemente a partir del conocimiento de su composición química, de las fases que están presentes y de las cantidades respectivas de estas fases. La facilidad de fabricación de un clínker, la facilidad de trituración de un clínker para obtener un aglutinante hidráulico y las diferentes propiedades químicas y mecánicas de una composición hidráulica que comprende el aglutinante, pueden verse afectadas.

50 Las fórmulas químicas en el campo de los aglutinantes hidráulicos a menudo se expresan en forma de sumas de los óxidos que contienen: de esta manera, el silicato tricálcico Ca_3SiO_5 , también puede escribirse como $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Se entiende que esto no significa que los óxidos tengan una existencia propia en el aglutinante hidráulico.

Las fórmulas de los óxidos que se encuentran comúnmente en el campo de los aglutinantes hidráulicos también se abrevian con una sola letra, como se indica a continuación:

55 C representa CaO ,
 A representa Al_2O_3 ,
 F representa Fe_2O_3 ,
 S representa SiO_2 ,
 60 \$ representa SO_3 ,
 M representa MgO , y
 T representa TiO_2 .

65 Estas fórmulas de óxidos se utilizan en una forma conocida por el experto en la materia, en el campo de materiales de construcción para representar la composición elemental de un aglutinante hidráulico, ya que todos los elementos relevantes están presentes generalmente en combinación con el oxígeno en las proporciones

indicadas anteriormente por las fórmulas de estos óxidos. No obstante, se entiende que esto no significa que los óxidos tengan necesariamente una existencia propia en el aglutinante hidráulico.

5 Un problema de los aglutinantes y composiciones hidráulicos que comprenden un clínker sulfoaluminoso belítico es la adquisición de resistencias mecánicas en compresión satisfactorias más allá de 1 día a 20°C.

10 Existen soluciones para mejorar la adquisición de las resistencias mecánicas en compresión más allá de 1 día a 20°C para los clínkers Portland, pero como se ha explicado anteriormente, el clínker sulfoaluminoso belítico tiene una química diferente del clínker Portland, y no es posible predecir si una solución eficaz con un clínker Portland funcionará con un clínker sulfoaluminoso belítico. Por ejemplo, se sabe que el cloruro de calcio mejora la cinética de adquisición de las resistencias mecánicas de un clínker Portland, pero disminuye la cinética de adquisición de las resistencias mecánicas de un clínker sulfoaluminoso belítico.

15 Por otro lado, existen soluciones para mejorar la adquisición de las resistencias mecánicas en compresión más allá de 1 día a 20°C de un clínker sulfoaluminoso belítico, pero la mayoría de estas soluciones se basa en unos adyuvantes orgánicos que a menudo tienen unos efectos secundarios no deseados. Por ejemplo, se sabe que el ácido cítrico mejora las resistencias mecánicas en compresión 28 días después del mezclado, pero disminuye las resistencias mecánicas en compresión 1 día después del mezclado.

20 Para responder a las exigencias de los usuarios, ha resultado necesario encontrar un medio para mejorar la cinética de adquisición de las resistencias mecánicas en compresión más allá de 1 día a 20°C de un clínker sulfoaluminoso belítico, evitando al mismo tiempo los efectos secundarios no deseados de las soluciones conocidas.

25 Por ello, el problema que la invención pretende resolver es el de proporcionar un medio para mejorar la cinética de adquisición de las resistencias mecánicas en compresión más allá del día 1, en particular a aproximadamente 20°C, de un clínker sulfoaluminoso belítico.

30 De manera inesperada, los inventores demostraron que es posible utilizar una sílice particular para mejorar la cinética de adquisición de las resistencias mecánicas en compresión más allá del día 1, preferentemente a partir de 7 días, más preferentemente a partir de 14 días después del mezclado, en particular a aproximadamente 20°C, de los aglutinantes hidráulicos que comprenden un clínker sulfoaluminoso belítico.

35 La presente invención se refiere a un aglutinante hidráulico que comprende un clínker sulfoaluminoso belítico y sílice que tiene una superficie específica BET bajo nitrógeno de por lo menos 50 m²/g, la cantidad de sílice varía del 0,5 al 3%, porcentaje expresado en masa de SiO₂ con respecto a la masa de aglutinante.

40 Preferentemente, la superficie específica BET de la sílice utilizada según la presente invención es superior o igual a 60 m²/g bajo nitrógeno.

Preferentemente, la sílice utilizada de acuerdo con la presente invención es hidrófila.

45 La cantidad de sílice utilizada según la presente invención es del 0,5 al 3%, expresada en masa seca con respecto a la masa de aglutinante. El aglutinante comprende el clínker, eventualmente sulfato de calcio y eventualmente por lo menos una adición mineral.

La sílice utilizada de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente por lo menos el 80% en masa de SiO₂.

50 La sílice utilizada según la presente invención es preferentemente una sílice precipitada en fase gaseosa o líquida, por ejemplo en fase acuosa.

55 La sílice utilizada según la presente invención se puede preparar mediante cualquier procedimiento conocido. Por ejemplo, la sílice utilizada según la presente invención se puede preparar por neutralización de una solución de silicato alcalino por un ácido (por ejemplo el ácido clorhídrico), y después por filtración. La sílice también se puede preparar por hidrólisis de alcóxido de silicio en agua o en una fase vapor. La sílice también se puede preparar por reacción entre un cloruro o un fluoruro de silicio y vapor de agua o dióxígeno. En general, la sílice precipitada en fase gaseosa es más fina.

60 Preferentemente, el aglutinante hidráulico según la presente invención no comprende ningún compuesto de aluminio seleccionado de entre el sulfato de aluminio, los sulfatos básicos de aluminio, los alumbres y sus mezclas.

65 El clínker sulfoaluminoso belítico utilizado según la presente invención comprende generalmente hasta el 80%, preferentemente hasta el 60%, más preferentemente hasta el 50% en masa de sulfoaluminato de calcio. Comprende preferentemente por lo menos el 10%, más preferentemente por lo menos el 20% en masa de

sulfoaluminato de calcio. El sulfoaluminato de calcio, también conocido con el nombre de ye'elimita, tiene la fórmula general $C_4A_3\$$.

5 El clínker sulfoaluminoso belítico también comprende belita. La belita tiene la fórmula general C_2S . La cantidad mínima de belita es generalmente de por lo menos el 15%, preferentemente de por lo menos el 20%, más preferentemente de por lo menos el 30% en masa. La cantidad máxima de belita preferentemente es de menos del 80%, más preferentemente de menos del 70%, aún más preferentemente de menos del 65% en masa. En este caso, el clínker sulfoaluminoso es un clínker sulfoaluminoso belítico.

10 Preferentemente, la belita está parcial o totalmente cristalizada en la forma α' . Más preferentemente, por lo menos el 50%, por ejemplo por lo menos el 80%, particularmente del 85% al 100% en masa de la belita, está cristalizada en la forma α' .

15 El clínker sulfoaluminoso belítico también comprende preferentemente aluminoferrita de calcio. La aluminoferrita de calcio tiene la fórmula general $C_2A_xF_{(1-x)}$, en la que x es de 0,2 a 0,8. La cantidad de aluminoferrita de calcio es preferentemente de por lo menos el 5%, más preferentemente de por lo menos el 10%, aún más preferentemente de por lo menos el 15% en masa.

20 En el caso en que el clínker sulfoaluminoso belítico comprende sulfoaluminato de calcio, belita y aluminoferrita de calcio, se trata de un clínker de tipo belita-calcio-sulfoaluminato-ferrita (BCSAF).

Preferentemente, el clínker utilizado según la presente invención es un clínker BCSAF.

25 El clínker sulfoaluminoso belítico comprende preferentemente, en masa con respecto a la masa total de clínker sulfoaluminoso belítico:

del 5 al 30% de la fase aluminoferrita de calcio;
del 10 al 35% de la fase sulfoaluminato de calcio; y
del 40 al 75% de la fase belita.

30 Preferentemente, el clínker sulfoaluminoso belítico comprende como máximo el 5%, más preferentemente menos del 1% en masa de una fase alita.

35 El clínker sulfoaluminoso belítico también puede comprender del 0,01 al 10% de por lo menos una de las fases menores seleccionadas de entre: sulfato de calcio, sulfato de metal alcalino, perovskita, mono-aluminato de calcio (por ejemplo aluminato tricálcico), gehlenita, cal libre, periclase, $C_{11}S_4B$, mayenita, ferropervskita, espinela, ternesita y/o una fase vítrea.

40 El total de los porcentajes de aluminoferrita de calcio, sulfoaluminato de calcio, de belita y de fases menores preferentemente es superior o igual a aproximadamente el 97%, más preferentemente superior o igual a aproximadamente el 98%, aún más preferentemente superior o igual a aproximadamente el 99%, por ejemplo aproximadamente el 100%.

Según una variante, el clínker sulfoaluminoso belítico puede comprender:

45 del 10 al 25% de la fase aluminoferrita de calcio;
del 15 al 30% de la fase sulfoaluminato de calcio;
del 45 al 70% de la fase belita; y
del 0,01 al 5% de por lo menos una de las fases menores.

50 Más preferentemente, el clínker sulfoaluminoso comprende:

55 del 15 al 25% de la fase aluminoferrita de calcio;
del 20 al 30% de la fase sulfoaluminato de calcio;
del 45 al 60% de la fase belita; y
del 0,01 al 5% de por lo menos una de las fases menores.

60 La belita pura tiene la fórmula general $2(CaO) \cdot (SiO_2)$, (es decir, C_2S); el sulfoaluminato de calcio puro tiene la fórmula general $4(CaO) \cdot 3(Al_2O_3) \cdot (SO_3)$, (es decir, $C_4A_3\$$). La belita, el sulfoaluminato de calcio, la ferropervskita, la ternesita y las demás fases adicionales de fórmulas generales indicadas anteriormente también pueden comprender unos elementos de sustitución.

65 Cada fase mencionada en el clínker utilizado según la presente invención es cristalina (a excepción de la fase vítrea) y tiene su propio espectro de difracción de rayos X. La cantidad de las fases en el clínker se determina generalmente por difracción de rayos X utilizando un análisis de tipo Rietveld. La fase vítrea no es cristalina y, por lo tanto, no tiene ningún perfil característico de difracción de rayos X. La cantidad de fase vítrea se determina

generalmente a partir del espectro completo por difracción de rayos X del clínker.

El clínker sulfoaluminoso belítico utilizado según la presente invención puede comprender la fase C_2AS (generalmente menos del 5%), CA (generalmente menos del 10%), C_3FT (generalmente menos del 3%) y/o $C_{12}A_7$ (generalmente menos del 3%).

Preferentemente, el clínker comprende del 5 al 13%, más preferentemente del 9 al 13%, de hierro expresado como Fe_2O_3 .

El clínker sulfoaluminoso belítico utilizado según la invención comprende generalmente del 2 al 10% de azufre expresado como SO_3 . Preferentemente, el clínker sulfoaluminoso no comprende ninguna fase C_3S .

El clínker comprende, según una variante, del 0,2 al 3%, más preferentemente del 0,2 al 2%, por ejemplo del 1 al 2%, de boro expresado como anhídrido bórico.

El clínker utilizado según la presente invención puede comprender, en las fases principales y/o en las demás fases, uno o varios de los elementos secundarios seleccionados de entre el sodio, el potasio, el flúor, el cloro, el magnesio, el titanio, el manganeso, el estroncio, el zirconio, el fósforo y sus mezclas. La cantidad total de elementos secundarios en el clínker sulfoaluminoso es preferentemente inferior o igual al 19%, más preferentemente inferior o igual al 15%, expresados como óxidos equivalentes.

En el clínker sulfoaluminoso belítico utilizado según la presente invención, el elemento secundario está generalmente presente en las siguientes cantidades:

del 0 al 5%, preferentemente del 0,01 al 2%, más preferentemente del 0,02 al 1,5%, por ejemplo del 0,02 al 1% de sodio expresado como equivalente óxido de sodio;

del 0 al 5%, preferentemente del 0,1 al 2%, más preferentemente del 0,2 al 1,5%, por ejemplo del 0,2 al 1%, de potasio expresado como equivalente óxido de potasio;

del 0 al 7%, preferentemente del 0 al 5%, más preferentemente del 0 al 3%, de fósforo expresado como equivalente pentóxido de fósforo.

Preferentemente, el clínker utilizado según la invención comprende el sodio y el potasio como elementos secundarios.

Según una variante, el clínker sulfoaluminoso belítico utilizado según la presente invención puede comprender como fases principales, en % expresado en masa con respecto a la masa total de clínker:

(i) del 15 al 36% de una fase belita;

(ii) del 37 al 56% de una fase sulfoaluminato de calcio; y

(iii) del 1 al 28% de una fase ferropervskita, que comprende calcio, aluminio, silicio, magnesio y hierro, y caracterizada por unos picos de difracción de rayos X (2-theta) a $33,2^\circ$, $47,7^\circ$ y $59,4^\circ$ que utiliza unos rayos X $CuK\alpha$ que tienen una longitud de onda de 0,15406 nm;

comprendiendo el clínker: del 3 al 15% de hierro expresado como Fe_2O_3 ; y del 0,2 al 5% de boro expresado como anhídrido bórico.

Según otra variante, el clínker sulfoaluminoso belítico utilizado según la presente invención puede comprender como fases principales, en % expresado en masa con respecto a la masa total de clínker:

(i) del 36 al 53% de una fase sulfoaluminato de calcio; y

(ii) del 31 al 50% de una fase belita;

comprendiendo el clínker: menos del 3% de hierro expresado como Fe_2O_3 ; y del 0,2 al 5% de boro expresado como anhídrido bórico.

El clínker sulfoaluminoso belítico se puede obtener, por ejemplo, según el procedimiento descrito en la solicitud de patente WO 2006/018569.

El clínker sulfoaluminoso belítico también se puede realizar según un procedimiento que comprende la clinkerización, preferentemente a una temperatura de $1150^\circ C$ a $1400^\circ C$, más preferentemente de $1200^\circ C$ a $1325^\circ C$, de fuentes de calcio, silicio, azufre, alúmina, magnesio, hierro y boro capaces de proporcionar, por clinkerización, las fases tal como las descritas anteriormente.

ES 2 701 512 T3

El clínker sulfoaluminoso belítico según la invención puede, por ejemplo, ser realizado de la siguiente forma:

- 5 a) preparar un crudo que comprende una materia prima o una mezcla de materias primas capaz de proporcionar, por clinkerización, las fases tales como las descritas anteriormente;
- 10 b) mezclar el crudo obtenido en la etapa a) con por lo menos un aditivo que proporcione un elemento secundario como el mencionado anteriormente, en unas cantidades tales que, después de la clinkerización, la cantidad total de elementos secundarios, expresada tal como se ha indicado anteriormente, sea inferior o igual al 19% en masa con respecto a la masa total de clínker sulfoaluminoso belítico; y
- 15 c) calcinar la mezcla obtenida en la etapa b), por ejemplo a una temperatura de 1150°C a 1400°C, preferentemente de 1200°C a 1325°C, por ejemplo durante como mínimo 15 minutos en atmósfera suficientemente oxidante para evitar la reducción del sulfato de calcio en dióxido de azufre.

Preferentemente, las materias primas que pueden ser adecuadas para realizar la etapa a) del procedimiento descrito anteriormente pueden proceder de canteras o ser el resultado de un procedimiento industrial y comprenden:

20 una fuente de silicio, por ejemplo una arena, una arcilla, una marga, cenizas volantes, cenizas de combustión del carbón, una puzolana o un humo de sílice;

25 una fuente de calcio, por ejemplo una piedra caliza, una marga, cenizas volantes, cenizas de combustión del carbón, una escoria, una puzolana o residuos de la calcinación de basura doméstica;

30 una fuente de alúmina, por ejemplo una arcilla, una marga, cenizas volantes, cenizas de combustión del carbón, una puzolana, una bauxita, un lodo rojo de alúmina (en particular un lodo de alúmina procedente de residuos industriales durante la extracción de la alúmina), una laterita, una anortosita, una albita o un feldespato;

una fuente de azufre;

35 una fuente de magnesio;

una fuente de hierro, por ejemplo un óxido de hierro, una laterita, una escoria de acerería o un mineral de hierro; y

40 una fuente de boro.

La fuente de boro puede comprender, por ejemplo, la colemanita (dicalcio hexaborato pentahidrato), el bórax o el ácido bórico, preferentemente la colemanita. La fuente de boro puede proceder de canteras o ser el resultado de un procedimiento industrial.

45 El crudo también puede comprender un sulfato de calcio, por ejemplo yeso, sulfato de calcio hemihidratado (α o β) o sulfato de calcio anhidro.

50 Se puede realizar la preparación del crudo de la etapa a) por mezcla de las materias primas. Se pueden mezclar las materias primas en la etapa a) por puesta en contacto, que comprende eventualmente una etapa de trituración y/o de homogeneización. Eventualmente, secar las materias primas de la etapa a) antes de la etapa e) o se pueden calcinar antes de la etapa a).

55 Se pueden añadir las materias primas secuencialmente, en la entrada principal del horno, y/o en otras entradas del horno. Además, también se pueden integrar los residuos de combustión en el horno.

Preferentemente, las materias primas que pueden ser adecuadas para realizar la etapa b) del procedimiento descrito anteriormente son las siguientes:

60 una fuente de boro, por ejemplo bórax, el ácido bórico, la colemanita o cualquier otro compuesto que contenga boro: la fuente de boro puede proceder de una cantera o ser el resultado de un procedimiento industrial;

una fuente de magnesio, por ejemplo una sal de magnesio;

65 una fuente de sodio, por ejemplo una sal de sodio;

una fuente de potasio, por ejemplo una sal de potasio;

una fuente de fósforo, por ejemplo una sal de fósforo;

5 o sus mezclas.

Las materias primas que pueden ser adecuadas para realizar la etapa b) se encuentran en forma sólida (por ejemplo de polvo), de semisólido o de líquido.

10 La etapa c) es una etapa de clinkerización, lo cual significa en el sentido de la invención, una etapa de cocción. Por clinkerización, se entiende el sentido de la invención, la reacción entre los elementos químicos de la etapa b) que conduce a la formación de las fases del clínker sulfoaluminoso según la presente invención. Esta etapa se puede realizar en un horno de cementera convencional (por ejemplo un horno rotativo) o en cualquier otro tipo de horno (por ejemplo un horno continuo).

15 Por atmósfera suficientemente oxidante se entiende, por ejemplo, el aire atmosférico, pero otras atmósferas suficientemente oxidantes también pueden ser adecuadas.

20 Un aglutinante hidráulico es un material que cuaja y endurece por hidratación. Un aglutinante hidráulico comprende generalmente un clínker, sulfato de calcio y eventualmente una adición mineral.

25 Un clínker sulfoaluminoso belítico puede ser cotriturado con sulfato de calcio para obtener un cemento. El sulfato de calcio utilizado incluye el yeso, (sulfato de calcio dihidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), el semihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), la anhidrita (sulfato de calcio anhidro, CaSO_4) o una de sus mezclas. El yeso y la anhidrita existen en estado natural. También es posible utilizar un sulfato de calcio que es un subproducto de algunos procedimientos industriales.

30 Preferentemente, el aglutinante hidráulico según la invención comprende del 0,1 al 40%, más preferentemente del 0,1 al 20%, aún más preferentemente del 0,1 al 10%, de sulfato de calcio, % en masa con respecto a la masa total de aglutinante hidráulico.

35 Preferentemente, el aglutinante hidráulico también comprende una adición mineral. Las adiciones minerales son, por ejemplo, unas escorias (por ejemplo, tales como las definidas en la norma NF EN 197-1 de febrero de 2001, párrafo 5.2.2), unas puzolanas naturales o artificiales (por ejemplo, tales como las definidas en la norma NF EN 197-1 de febrero de 2001, párrafo 5.2.3), unas cenizas volantes (por ejemplo, tales como las definidas en la norma NF EN 197-1 de febrero de 2001, párrafo 5.2.4), unos esquistos calcinados (por ejemplo, tales como los definidos en la norma NF EN 197-1 de febrero de 2001, párrafo 5.2.5), unas adiciones minerales a base de carbonato de calcio, por ejemplo piedra caliza (por ejemplo, tal como la definida en la norma NF EN 197-1 de febrero de 2001, párrafo 5.2.6), unos humos de sílice (por ejemplo, tales como los definidos en la norma NF EN 197-1 de febrero de 2001, párrafo 5.2.7), unos metacaolines, unas cenizas de biomasa (por ejemplo unas cenizas de cascarilla de arroz) o sus mezclas.

45 Preferentemente, la adición mineral comprende una puzolana, una escoria, una ceniza volante o sus mezclas. La adición mineral también puede comprender una adición mineral que comprende carbonato de calcio, por ejemplo piedra caliza.

50 Preferentemente, el aglutinante hidráulico comprende del 0,1 al 70%, más preferentemente del 0,1 al 50%, aún más preferentemente del 0,1 al 30%, de adiciones minerales, % en masa con respecto a la masa total de aglutinante hidráulico.

55 Preferentemente, el aglutinante hidráulico comprende en masa del 30 al 99,8% de un clínker según la presente invención; del 0,1 al 40% de sulfato de calcio; y del 0,1 al 69,9% de adiciones minerales; siendo el total de los porcentajes superior o igual al 97%.

Se entiende que reemplazar una parte del clínker por una adición mineral permite reducir las emisiones de dióxido de carbono (producidas en la fabricación del clínker) por disminución de la cantidad de clínker, obteniéndose al mismo tiempo las mismas resistencias mecánicas.

60 La presente invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de un aglutinante hidráulico según la presente invención, en el que se pone en contacto un clínker sulfoaluminoso belítico con del 0,5 al 3% de sílice que tiene una superficie específica BET bajo nitrógeno de por lo menos 50 m^2/g , preferentemente de por lo menos 60 m^2/g , estando el porcentaje expresado en masa con respecto a la masa de aglutinante. Preferentemente, el clínker y la sílice se mezclan o se cotrituran.

65 La presente invención también se refiere a una composición hidráulica que comprende el aglutinante hidráulico según la presente invención y agua.

Una composición hidráulica comprende generalmente un aglutinante hidráulico y agua, eventualmente unos granulados y eventualmente unos adyuvantes. Las composiciones hidráulicas incluyen al mismo tiempo unas composiciones en estado fresco y en estado endurecido, por ejemplo una lechada de cemento, un mortero o un hormigón. La composición hidráulica se puede utilizar directamente en la obra en estado fresco y se vierte en un encofrado adaptado a la aplicación prevista, utilizar en una planta de prefabricación o utilizar como recubrimiento en un soporte sólido.

Preferentemente, la cantidad de agua es tal que la relación másica agua eficaz/aglutinante es de 0,2 a 1,2, más preferentemente de 0,3 a 0,8.

Los granulados utilizados incluyen arena (cuyas partículas tienen generalmente un tamaño máximo (Dmax) inferior o igual a 4 mm), y gravas (cuyas partículas tienen generalmente un tamaño mínimo (Dmin) superior 4 mm y, preferentemente, un Dmax inferior o igual a 20 mm).

Los granulados incluyen materiales calcáreos, silíceos y silico-calcáreos. Incluyen materiales naturales, artificiales, residuos y materiales reciclados. Los granulados también pueden comprender, por ejemplo, madera.

La composición hidráulica también puede comprender un adyuvante para composición hidráulica, por ejemplo un acelerador, un agente arrastrador de aire, un agente viscosante, un inertizante de arcillas, un plastificante y/o un superplastificante.

Los inertizantes de las arcillas son unos compuestos que permiten reducir o prevenir los efectos perjudiciales de las arcillas en las propiedades de los aglutinantes hidráulicos. Los inertizantes de las arcillas incluyen los descritos en los documentos WO 2006/032785 y WO 2006/032786.

El término "superplastificante" tal como se utiliza en la presente descripción y en las reivindicaciones adjuntas se debe entender que incluye al mismo tiempo los reductores de agua y los superplastificantes tales como los descritos en el libro titulado "Concrete Admixtures Handbook, Properties Science and Technology", V.S. Ramachandran, Noyés Publications, 1984.

El mezclado de la composición hidráulica se puede efectuar, por ejemplo, según unos procedimientos conocidos.

La composición hidráulica puede ser conformada para producir, después de la hidratación y el endurecimiento, un objeto conformado para el campo de la construcción. La invención se refiere asimismo a un objeto conformado de este tipo, que comprende un aglutinante hidráulico según la presente invención. Los objetos conformados para el campo de la construcción incluyen, por ejemplo, un suelo, una brida, una cimentación, una pared, un tabique, un techo, una viga, una superficie de trabajo, un pilar, una pila de puente, un perpiño, una canalización, un poste, una escalera, un panel, una cornisa, un molde, un elemento de carretera (por ejemplo un bordillo), una teja, un revestimiento (por ejemplo de carretera o de pared) o un elemento aislante (acústico y/o térmico).

La presente invención se refiere asimismo a una utilización del 0,5 al 3% de sílice, porcentaje de masa con respecto a la masa del aglutinante, para mejorar la resistencia compresiva más allá del día 1, preferentemente a partir 7 días, más preferentemente a partir de 14 días después del mezclado, de un clínker sulfoaluminoso belítico, teniendo la sílice una superficie específica BET bajo nitrógeno de por lo menos 50 m²/g, preferentemente de por lo menos 60 m²/g.

En la presente descripción, y en las reivindicaciones que la acompañan, los porcentajes se expresan en masa, excepto cuando se especifique de otro modo.

Los porcentajes de las fases se determinan mediante unos procedimientos conocidos, por ejemplo por difracción de rayos X utilizando el análisis Rietveld. El análisis cuantitativo de un clínker se lleva a cabo mediante el análisis Rietveld del espectro obtenido por difracción de rayos X de este clínker. Se tritura finamente la muestra de clínker a analizar para proporcionar una muestra de la cual todas las partículas pasan a través de un tamiz cuyas mallas miden 63 µm. Los espectros de difracción de rayos X de referencia de las fases cristalinas presentes en la muestra a analizar (a excepción de la fase vítrea que no tiene ningún espectro bien definido) se obtienen a partir de muestras puras de estas fases. Para cuantificar cada fase cristalina y la fase vítrea, se utiliza como referencia un espectro de difracción de rayos X de una fase cristalina no presente en la muestra a analizar. Unos materiales de referencia convenientes incluyen el rutilo, el cuarzo y el corindón. El porcentaje de cada fase cristalina y de la fase vítrea en una muestra de clínker se calcula a continuación a partir del espectro de difracción de rayos X de la muestra utilizando el análisis Rietveld, los espectros de referencia de cada fase pura y el espectro del material de referencia que es generalmente el rutilo. Se puede utilizar el procedimiento de cálculo descrito en la patente europea 1 260 812. Como la fuerza de una fuente de rayos X en un difractómetro de rayos X puede disminuir con el tiempo, es deseable medir los espectros de difracción del material de referencia y de las fases cristalinas puras cuando se mide el espectro de la muestra a analizar.

La medición de la cantidad de los elementos químicos presentes en el clínker según la presente invención se realiza generalmente utilizando la espectroscopia de fluorescencia X. Los resultados se expresan normalmente en términos de óxido de cada elemento.

5

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran unos ejemplos de realización de la invención.

Ejemplos

10 El clínker BCSAF-1 tenía la composición mineralógica siguiente, estando las cifras expresadas en porcentajes máxicos, salvo que se especifique de otro modo:

Ye'elimita	39,1
Belita α'	32,5
Belita β	5,3
Ferrita	21,4
Ferropervoskita	1
Anhidrita	0,7

15

El cemento 1 comprendía 95,5% de clínker BCSAF-1 y 4,5% de anhidrita, en masa con respecto a la masa total de cemento.

El clínker BCSAF-2 tenía la composición mineralógica siguiente, estando las cifras expresadas en porcentajes máxicos, salvo que se especifique de otro modo:

Ye'elimita	30,5
Belita β	53,8
Belita gamma	1,7
Brownmillerita $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{(2-x)}\text{O}_5$	14,0

20

El cemento 2 comprendía 94,4% de clínker BCSAF-1 y 5,6% de anhidrita, en masa con respecto a la masa total de cemento.

25

El clínker BCSAF-3 tenía la composición mineralógica siguiente, estando las cifras expresadas en porcentajes máxicos, salvo que se especifique de otro modo:

Ye'elimita ortorrómbica	32,2
Belita β	39,4
Brownmillerita $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{(2-x)}\text{O}_5$	28,4

30

El cemento 3 comprendía 90% de clínker BCSAF-3 y 10% de anhidrita, en masa con respecto a la masa total de cemento.

La sílice era una sílice precipitada que tiene una superficie específica BET según la norma ISO 9277, de 55 m²/g; un tamaño de partícula Dv50 según la norma ISO 13320-1, de 18,5 μm ; y por lo menos 97% de SiO₂ según la norma ISO 3262-19 (n° CAS: 112926-00-8; nombre comercial: Sipernat 360; proveedor: Evonik Industries).

35 Ejemplo 1

El efecto de la sílice utilizada según la presente invención en la resistencia mecánica en compresión a partir de 1 día después del mezclado se ensayó en dos composiciones hidráulicas y se comparó con unos controles que no comprendían ninguna sílice.

40

La composición hidráulica ensayada era un mortero que comprendía 450 g de cemento, 1350 g de arena y 225 g de agua.

45

La arena era una arena estandarizada que era una arena silíceas de acuerdo con la norma EN 196-1 de abril de 2006, cuyo proveedor era Société Nouvelle du Littoral.

Cada uno de los morteros ensayados tenía una relación m sica agua/cemento de 0,5.

50

El mortero se fabric a según el protocolo descrito en la norma EN 196-1 de abril de 2006, con un cemento en el que se a nadi  silice antes del mezclado.

La medición de las resistencias mecánicas en compresión se realizó en unas muestras de mortero endurecido en

forma de pavimento de 40 mm x 40 mm x 160 mm de dimensión según el protocolo descrito en la norma EN 196-1 de abril de 2006.

La Tabla 1 siguiente muestra las composiciones ensayadas y los resultados obtenidos para unas resistencias mecánicas en compresión a 20°C, en diferentes plazos a partir de 1 día después del mezclado.

Tabla 1

	Sílice	Cemento-1	Cemento-2	Resistencia en compresión (MPa)	
				14 días	28 días
Control 1	0	100	-	40	45
Comp. 1	1	99	-	44	50
Comp. 2	3	97	-	43	52
Control 2	0	-	100	28	31
Comp. 3	0,5	-	99,5	28,5	32
Comp. 4	2	-	98	32,5	37
Comp. 5	3	-	97	34,5	40

En la tabla anterior, los valores están expresados en porcentajes máxicos, salvo que se especifique de otro modo.

Según la Tabla 1 anterior, al comparar los morteros que comprenden sílice tal como la utilizada según la presente invención (Comp. 1 a Comp. 5) y los controles que no comprenden sílice (Control 1 y Control 2), la adición de sílice tal como la utilizada según la presente invención ha mejorado las resistencias mecánicas en compresión más allá de 1 día después del mezclado.

Se realizaron unas composiciones con más del 5% en masa de sílice, pero esta cantidad de sílice provocó unos efectos secundarios negativos, por ejemplo en la reología de las composiciones.

Ejemplo 2

El efecto de la sílice utilizada según la presente invención en la cinética de adquisición de las resistencias mecánicas se ha podido ilustrar asimismo por la medición de la cantidad de estratlingita en la composición hidráulica después del mezclado. De hecho, la estratlingita es el hidrato formado en la hidratación de la fase belita del clínker sulfoaluminoso belítico.

La composición hidráulica ensayada era una lechada que comprende el cemento 3 y agua, y que tiene una relación másica agua/cemento de 0,5.

La lechada se preparó mezclando manualmente el cemento y el agua durante 2 minutos.

La lechada se vertió en unos pastilleros de 1 cm de diámetro y de 5 cm de altura.

En cada plazo de 3, 7 y 14 días, la lechada endurecida fue triturada manualmente en un mortero de porcelana hasta obtener un polvo.

La hidratación de este polvo fue detenida por un lavado con acetona y por un lavado con éter. Una vez seco, el residuo se analizó mediante microscopía por difracción de rayos X y análisis termogravimétrico (= ATG = pérdida de masa en función de la temperatura). Las fases mineralógicas se cuantificaron mediante análisis Rietveld. Los resultados obtenidos se han relacionado con la masa efectiva de la muestra, como ya se realiza normalmente.

La Tabla 2 siguiente muestra las composiciones ensayadas y los resultados obtenidos para la cantidad de estratlingita en diferentes plazos en porcentaje másico con respecto a la masa de lechada. La Lechada-1 no comprendía ninguna sílice utilizada según la presente invención. La Lechada-2 y la Lechada-3 comprendían respectivamente 1% y 2% de sílice utilizada según la presente invención en masa con respecto a la masa de cemento.

Tabla 2

	Lechada-1	Lechada-2	Lechada-3
3 días después del mezclado	0	0	10
7 días después del mezclado	0	12	28
14 días después del mezclado	5	35	42

Según la Tabla 2 anterior, al comparar la Lechada-2 y la Lechada 3 que comprenden sílice utilizada según la

ES 2 701 512 T3

presenten invención y la Lechada-1 que no comprende sílice, se constató que la adición de sílice permitió formar estratlingita más pronto y en mayor cantidad. Se pudo demostrar la mejora de la cinética de hidratación, y así de la cinética de adquisición de las resistencias, mediante la adición de sílice.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Aglutinante hidráulico que comprende un clínker sulfoaluminoso belítico y sílice que tiene una superficie específica BET bajo nitrógeno de por lo menos 50 m²/g, la cantidad de sílice varía del 0,5 al 3%, porcentaje expresado en masa con respecto a la masa de aglutinante.
2. Aglutinante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el clínker es un clínker de belita-calcio-sulfoaluminato-ferrita (BCSAF).
- 10 3. Composición hidráulica que comprende agua y un aglutinante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 15 4. Objeto conformado para el campo de la construcción que comprende un aglutinante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2.
5. Procedimiento de fabricación de un aglutinante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que se pone en contacto un clínker sulfoaluminoso belítico con 0,5 a 3% de sílice, porcentaje de masa con respecto a la masa de aglutinante.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el clínker y la sílice están mezclados o cotriturados.
7. Utilización de 0,5 a 3% de sílice, porcentaje de masa con respecto a la masa de aglutinante, para mejorar la resistencia en compresión más allá de 1 día después del mezclado de un clínker sulfoaluminoso belítico, teniendo la sílice una superficie específica BET bajo nitrógeno de por lo menos 50 m²/g.