

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 127**

51 Int. Cl.:

C04B 7/32 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 28/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2009 PCT/FR2009/001456**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2010 WO10070214**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2009 E 09804276 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 2379466**

54 Título: **Aglomerante hidráulico a base de Clinker sulfoaluminoso y de Clinker Portland**

30 Prioridad:

19.12.2008 FR 0807182

23.01.2009 FR 0900291

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.11.2019

73 Titular/es:

HOLCIM TECHNOLOGY LTD (100.0%)
Zürcherstrasse 156
8645 Jona, CH

72 Inventor/es:

WALENTA, GÜNTHER;
COMPARET, CÉDRIC;
MORIN, VINCENT y
GARTNER, ELLIS

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 732 127 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

Aglomerante hidráulico a base de Clinker sulfoaluminoso y de Clinker Portland.

5 La presente invención se refiere a una composición que comprende por lo menos un Clinker sulfoaluminoso y un Clinker Portland, a su procedimiento de fabricación y a su utilización para la preparación de aglomerantes hidráulicos.

10 La mayoría de los hormigones modernos se realizan con cementos hidráulicos obtenidos generalmente a partir de Clinker. La fabricación del Clinker Portland se realiza calentando una mezcla fina e íntima que comprende, por ejemplo piedra caliza, arcilla, sílice y mineral de hierro, a una temperatura generalmente superior a 1350°C, en un horno rotativo. Después de la calcinación de la mezcla, el Clinker se presenta en forma de nódulos duros que, después del enfriamiento, se trituran con sulfatos de calcio y otras adiciones minerales para formar el cemento Portland. Se necesita un contenido muy elevado de piedra caliza en la mezcla de las materias primas introducidas en el horno con el fin de obtener un Clinker que tiene como fase mineral principal la alita. La alita es una forma impura de trisilicato de calcio, Ca_3SiO_5 , que se escribe con la forma convencional C_3S . Es indispensable un alto contenido en alita, generalmente superior al 50%, porcentaje en masa, en la composición mineralógica de los cementos modernos, ya que es la que permite un desarrollo rápido de la resistencia mecánica justo después de fraguar, y adquirir una resistencia mecánica suficiente a los 28 días y más allá, con el fin de satisfacer las exigencias, en este campo, de la mayoría de las normas cementeras. En la continuación de la descripción de la invención, se utilizarán las abreviaturas siguientes, salvo que se indique lo contrario explícitamente, para designar los componentes mineralógicos del cemento:

- 25 - C representa CaO (cal),
- A representa Al_2O_3 (alúmina),
- F representa Fe_2O_3 ,
- S representa SiO_2 (sílice),
- \$ representa SO_3 ,
- 30 - H representa H_2O (agua).

Ahora bien, la fabricación del Clinker Portland emite en la atmósfera dióxido de carbono. En efecto, la industria del cemento es responsable de aproximadamente el 5% de las emisiones industriales de CO_2 . Estas emisiones de CO_2 durante la fabricación del Clinker Portland pueden reducirse aproximadamente un 10% si se elimina casi totalmente la alita. Esto puede llevarse a cabo si se reduce un 10% la cantidad de piedra caliza introducida en el horno; se reduce la cantidad de CO_2 ligada a la descarbonatación de la piedra caliza durante la calcinación, así como la cantidad de combustible necesaria para proporcionar la energía para descarbonatar la piedra caliza. Esto se acompaña de una reducción de la temperatura del horno, lo que permite ahorrar energía, y por lo tanto costes durante la fabricación del Clinker.

40 Sin embargo, la reducción de la alita durante la fabricación de los Clinker Portland no permite obtener unos Clinker que producen unos cementos cuyas resistencias mecánicas son satisfactorias. En efecto, los Clinker de bajo contenido en alita producen cementos cuyas resistencias mecánicas a corto plazo no satisfarán las exigencias normativas, ni los rendimientos requeridos en las aplicaciones de los hormigones modernos actuales.

45 Con el objetivo de desarrollar unos cementos comercialmente utilizables, cuya fabricación se asocie con bajas emisiones industriales de CO_2 , se ha vuelto necesario encontrar otro medio para fabricar un Clinker de baja emisión de CO_2 .

50 Asimismo, el problema que se plantea resolver la invención es proporcionar un nuevo Clinker.

De manera inesperada, los inventores han puesto en evidencia que era posible mezclar unos Clinker Portland con un Clinker sin alita, eventualmente con un muy bajo contenido en alita, conservando y/o aumentando al mismo tiempo las resistencias mecánicas, especialmente a corto plazo.

55 Con este objetivo, la presente invención propone una composición que comprende, por lo menos en % expresado en masa con respecto a la masa total de la composición

- del 10 al 85% de un Clinker Portland o cemento Portland; y
- del 90 al 15% de Clinker belita-calcio-sulfoaluminoso-ferrita (BCSAF)

60 que comprende, por lo menos en % expresado en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF

- 65 ▪ del 5 al 30% de fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general $\text{C}_2\text{A}_x\text{F}_{(1-x)}$, estando X comprendido entre 0,2 y 0,8;
- del 10 al 35% de fase sulfoaluminato de calcio "ye'elimita" $\text{C}_4\text{A}_3\$$,

- del 40 al 75% de belita (C₂S),
- del 0,01 al 10% de una o varias fases menores seleccionadas de entre los sulfatos de calcio, los sulfatos alcalinos, la perovskita, la gehlenita, la cal libre y la periclasa, y/o una fase vítrea,

y cuyo total de los porcentajes de estas fases es superior o igual al 97%.

La invención tiene también por objeto un cemento que comprende por lo menos

- una composición tal como se ha descrito anteriormente; y
- del 1 al 40% de sulfato de calcio, % en masa con respecto a la masa total de cemento.

La invención se refiere también a un hormigón que comprende por lo menos un cemento descrito anteriormente.

Finalmente, la invención tiene también por objeto un procedimiento de preparación de un hormigón según la invención que comprende una etapa de mezcla de un cemento según la invención con unos granulados, agua, eventualmente unos aditivos, y eventualmente unas adiciones minerales.

La invención ofrece por lo menos una de las ventajas determinantes descritas a continuación.

Ventajosamente, los aglomerantes hidráulicos según la invención presentan unas resistencias mecánicas elevadas a corto plazo, en particular después de 24 horas.

La invención ofrece como otra ventaja que las composiciones según la invención pueden fabricarse con hornos rotativos convencionales y/o hornos diferentes.

Finalmente, la invención tiene por ventaja poder realizarse en cualquier industria, especialmente la industria de la construcción, la industria cementera, y en el conjunto de los mercados de la construcción (edificio, ingeniería civil o fábrica de prefabricación).

Otras ventajas y características de la invención aparecerán claramente a la lectura de la descripción y de los ejemplos dados a título puramente ilustrativos y no limitativos a continuación.

Mediante la expresión "aglomerante hidráulico" se entiende según la presente invención cualquier compuesto que tiene la propiedad de hidratarse en presencia de agua y cuya hidratación permite obtener un sólido que tiene unas características mecánicas. El aglomerante hidráulico según la invención puede ser en particular un cemento.

Mediante el término "hormigón" se entiende una mezcla de aglomerantes hidráulicos, de granulados, de agua, eventualmente de aditivos, y eventualmente de adiciones minerales como, por ejemplo, el hormigón de altos rendimientos, el hormigón de muy altos rendimientos, el hormigón autocolocable, el hormigón autonivelante, el hormigón autocompactante, el hormigón fibrado, el hormigón listo para el uso o el hormigón coloreado. Mediante el término "hormigón" se entiende también los hormigones que han sufrido una operación de acabado, tal como el hormigón abujardado, el hormigón desactivado o lavado, o el hormigón pulido. Se entiende también según esta definición el hormigón pretensado. El término "hormigón" comprende los morteros, en este caso preciso el hormigón comprende una mezcla de aglomerante hidráulico, arena, agua y eventualmente aditivos y eventualmente adiciones minerales. El término "hormigón" según la invención designa indistintamente el hormigón fresco o el hormigón endurecido.

Mediante el término "granulados" se entiende según la invención gravas, gravillas y/o arena de granulados ligeros y/o de granulados artificiales.

Mediante la expresión "adiciones minerales" se entiende, según la invención, las escorias (tales como se definen en la norma "Ciment" NF EN 197-1 párrafo 5.2.2), las escorias de acero, los materiales puzolánicos (tales como se definen en la norma "Ciment" NF EN 197-1 párrafo 5.2.3), las cenizas volantes (tales como se definen en la norma "Ciment" NF EN 197-1 párrafo 5.2.4), los esquistos calcinados (tales como se definen en la norma "Ciment" NF EN 197-1 párrafo 5.2.5), las calizas (tales como se definen en la norma "Ciment" NF EN 197-1 párrafo 5.2.6), o también los humos de sílices (tales como se definen en la norma "Ciment" NF EN 197-1 párrafo 5.2.7) o sus mezclas.

Mediante la expresión "cemento Portland" se entiende según la invención un cemento de tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V según la norma "Cemento" NF EN 197-1.

Mediante la expresión "Clinker Portland" se entiende según la invención un Clinker tal como se define en la norma "Cemento" NF EN 197-1.

Mediante el término “feldespatos” se entiende, según la invención, un mineral a base de silicato doble de aluminio, de potasio, de sodio o de calcio. Los feldespatos son de la familia de los tectosilicatos. Existen numerosos feldespatos de los cuales los principales son la ortosa, potásica, la albita, sódica, y la anortita, cálcica. La mezcla de estas dos últimas da la serie de las plagioclasas.

5

Mediante el término “Clinker” se entiende según la invención el producto obtenido después de la cocción (clinkerización) de una mezcla (el crudo) compuesta, entre otros por ejemplo de piedra caliza y por ejemplo de arcilla.

10

Mediante la expresión “cemento BCSAF” se entiende según la invención un cemento que comprende por lo menos un Clinker FCSAF y por lo menos una fuente de sulfato de calcio.

15

Mediante la expresión “Clinker BCSAF” se entiende según la invención un Clinker que puede obtenerse según el procedimiento descrito en la solicitud WO 2006/018569 o también un Clinker que comprende por lo menos, en % con respecto a la masa total de Clinker BCSAF

20

- del 5 al 30% de fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general $C_2A_xF_{(1-x)}$, estando X comprendido entre 0,2 y 0,8;

25

- del 10 al 35% de fase sulfoaluminato de calcio “ye'elimita” $C_4A_3\$$,

30

- del 40 al 75% de belita (C_2S),

35

- del 0,01 al 10% de una o varias fases menores seleccionadas de entre los sulfatos de calcio, los sulfatos alcalinos, la perovskita, la gehlenita, la cal libre y la periclase, y/o una fase vítrea,

y cuyo total de los porcentajes de estas fases es superior o igual al 97%.

40

Mediante el término “fase” se entiende según la invención una fase mineralógica.

45

Mediante el término “elemento” se entiende según la invención un elemento químico según la tabla periódica de los elementos.

50

Mediante los términos siguientes, se entiende según la presente invención:

55

- C_3S : Silicato tricálcico impuro (Ca_3SiO_5): (Alita) $3(CaO) \cdot (SiO_2)$

60

- C_2S : Silicato bicálcico impuro (Ca_2SiO_4): (Belita) $2(CaO) \cdot (SiO_2)$

65

- C_3A : Aluminato tricálcico ($Ca_3Al_2O_6$): (Aluminato) $3(CaO) \cdot (Al_2O_3)$

70

- C_4AF : Ferro-aluminato tetracálcico ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$): (Ferrita o aluminoferrita o brownmillerita) $4(CaO) \cdot (Al_2O_3) \cdot (Fe_2O_3)$, o más generalmente un compuesto de fórmula general $2(CaO) \cdot x(Al_2O_3) \cdot (1-x)(Fe_2O_3)$ estando X de 0,2 a 0,8

75

- $C_4A_3\$$: sulfoaluminato de calcio “ye'elimita” $4(CaO) \cdot 3(Al_2O_3) \cdot (SO_3)$

80

- Piedra caliza (limestone): $CaCO_3$

85

- Yeso: $CaSO_4 \cdot 2(H_2O)$;

90

- sulfato de calcio semihidratado: $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$;

95

- sulfato de calcio anhidro: $CaSO_4$;

100

- Periclase: MgO ;

105

- Arena, sílice: SiO_2 .

110

Mediante el término “arcilla” se entiende según la presente invención una roca sedimentaria, compuesta en su mayor parte de minerales específicos, silicatos en general de aluminio más o menos hidratados, que presentan una estructura laminada (filosilicatos) o bien una estructura fibrosa (sepiolita y paligorskita).

115

Mediante el término “fraguado” se entiende según la presente invención el paso al estado sólido por reacción química de hidratación del aglomerante hidráulico. El fraguado va seguido generalmente por el periodo de endurecimiento.

Mediante el término “endurecimiento” se entiende según la presente invención la adquisición de propiedades mecánicas de un aglomerante hidráulico, después del final del fraguado.

5 Mediante la expresión “elementos para el campo de la construcción” se entiende según la presente invención cualquier elemento constitutivo de una construcción como, por ejemplo, un suelo, una cubierta, una cimentación, un muro, un tabique, un techo, una viga, una superficie de trabajo, un pilar, un pilar de puente, un bloque de hormigón, un tubo, un poste, una cornisa, un elemento de carretera (por ejemplo, un bordillo de acera), una teja, un elemento de saneamiento.

10 En primer lugar, la presente invención tiene por objeto una composición que comprende por lo menos, en % expresado en masa con respecto a la masa total de la composición

- del 10 al 85% de un Clinker Portland o cemento Portland; y
- del 90 al 15% de un Clinker belita-calcio-sulfoaluminoso-ferrita (BCSAF) que comprende por lo menos, en % expresado en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF
 - del 5 al 30% de fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general $C_2A_xF_{(1-x)}$, estando X comprendido entre 0,2 y 0,8;
 - del 10 al 35% de fase sulfoaluminato de calcio “ye'elimita” $C_4A_3\$,$
 - del 40 al 75% de belita (C_2S),
 - del 0,01 al 10% de una o varias fases menores seleccionadas de entre los sulfatos de calcio, los sulfatos alcalinos, la perovskita, la gehlenita, la cal libre y la periclase, y/o una fase vítrea,

25 y cuyo total de los porcentajes de estas fases es superior o igual al 97%.

30 La belita es una fase mineralógica bien conocida por el experto en la materia que, en estado puro, posee la composición Ca_2SiO_4 , pero que puede también contener impurezas.

35 La fase “ye'elimita” es una fase mineralógica que, en estado puro, posee la composición $Ca_4Al_6SO_{16}$, pero que puede también contener impurezas.

La fase aluminoferrita es una fase mineralógica que, en estado puro, posee la fórmula $C_2A_xF_{(1-x)}$ estando X comprendido entre 0,2 y 0,8, pero que puede también contener unas impurezas.

40 Por impureza, se entiende cualquier elemento de la clasificación periódica de los elementos.

Ventajosamente, el total de los porcentajes de dichas fases del Clinker BCSAF es superior o igual al 97%, preferentemente superior o igual al 98%, más preferentemente superior o igual al 99%, aún más preferentemente igual al 100%.

45 Preferentemente, las fases mineralógicas del Clinker BCSAF de la composición según la invención comprenden además uno o varios elementos secundarios seleccionados de entre el magnesio, el sodio, el potasio, el boro, el fósforo, el zinc, el manganeso, el titanio, el flúor, el cloro.

50 Preferentemente, el Clinker Portland o el cemento Portland conveniente según la invención comprende un Clinker o cemento Portland de tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V.

55 Preferentemente, la composición según la invención comprende un Clinker belita-calcio-sulfoaluminoso-ferrita (BCSAF) que comprende por lo menos en % expresado en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF en la composición

- * del 10 al 25% de fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general $C_2A_xF_{(1-x)}$, estando X comprendido entre 0,2 y 0,8;
- * del 15 al 30% de fase sulfoaluminato de calcio “ye'elimita” $C_4A_3\$,$
- * del 45 al 70% de belita (C_2S),
- * del 0,01 al 10% de una o varias fases menores seleccionadas de entre los sulfatos de calcio, los sulfatos alcalinos, la perovskita, la gehlenita, la cal libre y la periclase, y/o una fase vítrea,

y cuyo total de los porcentajes de estas fases es superior o igual al 97%.

Más preferentemente, la composición según la invención comprende un Clinker belita-calcio-sulfoaluminoso-ferrita (BCSAF) que comprende, en % expresado en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF en la composición, por lo menos

* del 15 al 25% de fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general $C_2A_xF_{(1-x)}$, estando X comprendido entre 0,2 y 0,8;

* del 20 al 30% de fase sulfoaluminato de calcio "ye'elimita" C_4A_3S ,

* del 45 al 60% de belita (C_2S),

* del 0,01 al 10% de una o varias fases menores seleccionadas de entre los sulfatos de calcio, los sulfatos alcalinos, la perovskita, la gehlenita, la cal libre y la periclusa, y/o una fase vítrea,

y cuyo total de los porcentajes de estas fases es superior o igual al 97%.

* y por que las fases mineralógicas del Clinker BCSAF comprenden uno o varios elementos secundarios seleccionados de entre el magnesio, el sodio, el potasio, el boro, el fósforo, el zinc, el manganeso, el titanio, el flúor, el cloro.

Las fases mineralógicas del Clinker BCSAF de la composición según la invención pueden comprender como elementos principales el calcio, el aluminio, la sílice, el hierro, el oxígeno y el azufre.

El Clinker BCSAF de la composición según la invención puede comprender por lo menos los óxidos principales siguientes presentes en las proporciones relativas, % expresados en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF:

CaO: del 45 al 61%

Al₂O₃: del 8 al 22%

SiO₂: del 15 al 25%

Fe₂O₃: del 3 al 15%

SO₃: del 2 al 10%.

Las fases mineralógicas del Clinker BCSAF de la composición según la invención pueden comprender de uno a varios elementos secundarios, en % expresado en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF en la composición, seleccionados de entre el magnesio, el sodio, el potasio, el boro, el fósforo, el zinc, el manganeso, el titanio, el fluoruro, el cloro, presentes preferentemente en las cantidades siguientes:

- del 0 al 5% de magnesio expresado en óxido de magnesio,

- del 0 al 5% de sodio expresado en óxido de sodio,

- del 0 al 5% de potasio expresado en óxido de potasio,

- del 0 al 3% de boro expresado en óxido de boro,

- del 0 al 7% de fósforo expresado en anhídrido fosfórico,

- del 0 al 5% de zinc, manganeso, titanio o sus mezclas, expresado en óxidos de estos elementos,

- del 0 al 3% de fluoruro, de cloruro, o sus mezclas, expresado en fluoruro de calcio y cloruro de calcio,

siendo el contenido total de dichos elementos secundarios inferior o igual al 15%.

Las fases mineralógicas del Clinker BCSAF de la composición según la invención pueden comprender, en % expresado en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF en la composición, de manera preferida los elementos secundarios siguientes:

- del 1 al 4% de magnesio expresado en óxido de magnesio,

- del 0,1 al 2% de sodio expresado en óxido de sodio,

- del 0,1 al 2% de potasio expresado en óxido de potasio,

- del 0 al 2% de boro expresado en óxido de boro,

- del 0 al 4% de fósforo expresado en anhídrido fosfórico,

- del 0 al 3% de zinc, manganeso, titanio o sus mezclas, expresado en óxidos de estos elementos,

- del 0 al 1% de fluoruro, de cloruro, o sus mezclas, expresado en fluoruro de calcio y cloruro de calcio.

Las fases mineralógicas del Clinker BCSAF de la composición según la invención pueden comprender, en % expresado en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF en la composición, de manera preferida los elementos secundarios siguientes:

- del 0,2 al 1,5% de sodio expresado en óxido de sodio,
- del 0,2 al 1,5% de potasio expresado en óxido de potasio,
- del 0,2 al 2% de boro expresado en óxido de boro,
- del 0 al 1% de fluoruro plus cloruro, o sus mezclas, expresado en fluoruro de calcio y cloruro de calcio.

5

De manera preferida, las fases mineralógicas del Clinker BCSAF de la composición según la invención pueden comprender, en % expresado en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF en la composición, los elementos secundarios siguientes:

- del 0,2 al 2% de boro expresado en óxido de boro;
- del 0,1 al 2% de potasio expresado en óxido de potasio.

10

De otra manera preferida, las fases mineralógicas del Clinker BCSAF de la composición según la invención pueden comprender, en % expresado en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF en la composición, los elementos secundarios siguientes:

15

- del 0,2 al 2% de boro expresado en óxido de boro;
- del 0,1 al 2% de sodio expresado en óxido de sodio.

20

De otra manera preferida, las fases mineralógicas del Clinker BCSAF de la composición según la invención pueden comprender, en % expresado en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF en la composición, el elemento secundario siguiente:

25

- del 0,2 al 2% de boro expresado en óxido de boro.

De otra manera preferida, las fases mineralógicas del Clinker BCSAF de la composición según la invención pueden comprender, en % expresado en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF en la composición, los elementos secundarios siguientes:

- del 0,2 al 2% de potasio expresado en óxido de potasio;
- del 0,5 al 4% de fósforo expresado en óxido de fósforo (P_2O_5).

30

De otra manera preferida, las fases mineralógicas del Clinker BCSAF de la composición según la invención pueden comprender, en % expresado en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF en la composición, los elementos secundarios siguientes:

35

- del 0,2 al 2% de potasio expresado en óxido de potasio;
- del 0,5 al 4% de fósforo expresado en óxido de fósforo (P_2O_5);
- menos del 0,1% de boro expresado en óxido de boro;

40

Según una variante de la invención, el Clinker BCSAF según la invención no comprende bórax, o boro o compuesto que comprende boro.

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

45

Preferentemente, el Clinker BCSAF de la composición según la invención no comprende fase mineralógica C_3S .

Otro objeto de la invención es proponer un procedimiento de fabricación de una composición según la invención que comprende una etapa de poner en contacto de un Clinker Portland y de un cemento Portland y de un Clinker BCSAF. Este procedimiento de fabricación de una composición según la invención puede eventualmente comprender una etapa de trituración y/o de homogeneización.

50

El Clinker Belita-Calcio-Sulfoaluminoso-Ferrita (BCSAF) de la composición según la invención se puede obtener según el procedimiento descrito en la solicitud WO 2006/018569 o también el Clinker BCSAF puede ser el mismo que el descrito en la solicitud WO 2006/018569.

55

El Clinker BCSAF de la composición según la invención se puede realizar según otros procedimientos y especialmente de la manera siguiente:

- a) preparar un crudo que comprende una materia prima o una mezcla de materias primas capaz, por clinkerización, de proporcionar las fases $C_1A_xF_{(1-x)}$, estando X comprendido entre 0,2 y 0,8, fase C_4A_3S , y fase C_2S en las proporciones requeridas;

60

- b) añadir y mezclar con el crudo obtenido en la etapa a) por lo menos un aditivo de aportación de elemento secundario seleccionado de entre el magnesio, el sodio, el potasio, el boro, el fósforo, el zinc, el manganeso, el titanio, el flúor, el cloro, o sus mezclas, en una cantidad calculada para que, después de la clinkerización,

65

la cantidad correspondiente de elementos secundarios, expresada como se ha indicado anteriormente, sea inferior o igual al 20% en masa con respecto a la masa total del Clinker BCSAF; y

- 5 c) calcinar la mezcla obtenida en la etapa b) a una temperatura comprendida entre 1150°C a 1400°C, preferentemente de 120°C a 1325°C, 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 convenir para realizar la etapa a) son:

- 10 - una fuente de sílice como por ejemplo una arena, una arcilla, una marga, las cenizas volantes, las cenizas de combustión del carbón, una puzolana, un humo de sílice; la fuente de sílice puede proceder de canteras o resultar de un procedimiento industrial;
- 15 - una fuente de calcio como, por ejemplo, la piedra caliza, la marga, las cenizas volantes, las cenizas de combustión del carbón, las puzolanas, los residuos de calcinación de los desechos domésticos; la fuente de calcio puede proceder de canteras o resultar de un procedimiento industrial;
- 20 - una fuente de alúmina como, por ejemplo, una arcilla, una marga, las cenizas volantes, las cenizas de combustión del carbón, una puzolana, una bauxita, un lodo rojo de alúmina especialmente un lodo de alúmina que procede de desechos industriales durante la extracción de la alúmina, las lateritas, las anortrositas, las albitas, los feldespatos; la fuente de alúmina puede proceder de canteras o resultar de un procedimiento industrial;
- 25 - una fuente de hierro como, por ejemplo, el óxido de hierro, las lateritas, las escorias de acerías, el mineral de hierro; la fuente de hierro puede proceder de canteras o resultar de un procedimiento industrial;
- 30 - una fuente de sulfato de calcio como, por ejemplo, yeso, sulfato de calcio semihidratado (α o β), o también sulfato de calcio anhidro; las fuentes de sulfato de calcio que convienen según la invención pueden proceder de canteras, o resultar de un procedimiento industrial.

35 La preparación del crudo en la etapa a) se puede realizar por mezcla de las materias primas. Las materias primas pueden mezclarse en la etapa a) por puesta en contacto, que comprende eventualmente una etapa de trituración y/o de homogeneización. Preferentemente, las materias primas de la etapa a) se secan eventualmente antes de la etapa a) o también eventualmente se calcinan antes de la etapa a).

Las materias primas pueden añadirse secuencialmente, bien en la entrada principal del horno, y/o en otras entradas del horno.

Además, los residuos de combustión pueden también integrarse en el horno.

40 Las materias primas que pueden ser adecuadas para realizar la etapa b) son:

- 45 - una fuente de boro como, por ejemplo, el bórax, el ácido bórico, la colemanita o cualquier otro compuesto que contiene boro; la fuente de boro puede proceder de canteras o resultar de un procedimiento industrial;
- una fuente de magnesio como por ejemplo una sal de magnesio;
- una fuente de sodio como por ejemplo una sal de sodio;
- 50 - una fuente de potasio como por ejemplo una sal de potasio;
- una fuente de fósforo como por ejemplo una sal de fósforo;
- 55 - una fuente de zinc como por ejemplo el óxido de zinc;
- una fuente de manganeso como por ejemplo el óxido de manganeso;
- una fuente de titanio como por ejemplo el óxido de titanio;
- 60 - una fuente de flúor como por ejemplo las sales de flúor;
- una fuente de cloro como por ejemplo las sales de cloro;

o sus mezclas

65 Las materias primas que pueden convenir para realizar la etapa b) están o bien en forma de polvo, o bien de semi-

sólido, o bien de líquido o bien de sólido.

5 La etapa c) es una etapa de calcinación, lo que significa, en el sentido de la invención, una etapa de cocción. Por calcinación, se entiende en el sentido de la invención, la reacción entre los elementos químicos de la etapa b) que conduce a la formación de fases mineralógicas del Clinker BCSAF. Esta etapa puede realizarse en un horno de cementera convencional (por ejemplo un horno rotativo) o en otro tipo de horno (por ejemplo un horno de paso).

10 Preferentemente, la calcinación tiene lugar durante 20 minutos mínimo, más preferentemente durante 30 minutos como mínimo, aún más preferentemente durante 45 minutos como mínimo.

10 Por atmósfera suficientemente oxidante, se entiende por ejemplo el aire atmosférico, pero otras atmósferas suficientemente oxidantes pueden convenir.

15 La invención tiene también por objeto un cemento que comprende por lo menos

- una composición según la invención y descrita anteriormente; y
- del 1 al 40% de sulfato de calcio, % en masa con respecto a la masa total de cemento.

20 Preferentemente, el cemento según la invención comprende del 5 al 30%, más preferentemente del 5 al 15% de sulfato de calcio, aún más preferentemente del 3 al 10% de sulfato de calcio, % en masa con respecto a la masa total e cemento.

25 El sulfato de calcio que conviene según la invención es preferentemente yeso, sulfato de calcio semihidratado (α o β) o también sulfato de calcio anhidro. Los sulfatos de calcio que convienen según la invención pueden proceder de canteras, o ser el resultado de un procedimiento industrial.

El cemento según la invención se puede obtener por co-trituración de la composición según la invención, con la cantidad adecuada de yeso o de otras formas de sulfato de calcio determinadas por ensayo o cálculo.

30 Según una variante de la invención, unas adiciones minerales pueden añadirse en el cemento según la invención. El cemento según la invención puede comprender además del 5 al 70% de adiciones minerales, más preferentemente del 10 al 60%, aún más preferentemente del 10 al 50%, % en masa con respecto a la masa total de cemento. La adición de añadidos minerales puede llevarse a cabo por homogeneización o por co-trituración.

35 Según una variante de la invención, el cemento según la invención se puede obtener por co-trituración de la composición según la invención con la cantidad adecuada de yeso o de otras formas de sulfato de calcio determinadas por ensayo o cálculo y con la cantidad adecuada de adiciones minerales.

40 Preferentemente, el cemento según la invención comprende del 10 al 70% de adiciones minerales.

45 Según un modo preferido, el cemento según la invención puede comprender por lo menos unas adiciones minerales seleccionadas de entre las escorias (tales como se definen en la norma "Ciment" NF EN 197-1 párrafo 5.2.2), las escorias de acería, los materiales puzolánicos (tales como se definen en la norma "Ciment" NF EN 197-1 párrafo 5.2.3), las cenizas volantes (tales como se definen en la norma "Ciment" NF EN 197-1 párrafo 5.2.4), o las calizas (tales como se definen en la norma "Ciment" NF EN 197-1 párrafo 5.2.6), o sus mezclas.

La invención tiene también como objeto un hormigón que comprende por lo menos un cemento según la invención.

50 La invención tiene también por objeto un procedimiento de preparación de un hormigón según la invención que comprende una etapa de mezcla de un cemento según la invención con unos granulados, agua, eventualmente unos aditivos, y eventualmente unas adiciones minerales.

55 La invención tiene también por objeto unos elementos para el campo de la construcción realizados utilizando el hormigón según la invención o el cemento según la invención.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitar su alcance.

Ejemplos

60 Materiales:

- cemento Portland (denominado a continuación OPC);
- Clinker BCSAF obtenido a partir de piedra caliza, de arcilla caolinita, de sulfato de calcio, de óxido de hierro cuyas composiciones químicas se indican en la tabla I siguiente y expresada en % en masa con respecto a la masa total:

composición en	Piedra caliza	Arcilla caolinita	Bauxita	Anhidrita (sulfato de calcio anhidro)	Óxido de hierro
SiO ₂ tot.	0.12	47.76	6.88	0.36	1.89
Al ₂ O ₃	0.14	35.36	85.11	0.18	0.00
Fe ₂ O ₃	0.09	1.34	1.85	0.12	95.30
CaO	55.34	0.73	0.46	40.80	0.00
MgO	0.19	0.27	0.18	0.00	0.03
SO ₃	0.03	0.05	0.00	56.84	0.00
Pérdida en fuego	44.06	12.04	0.46	1.70	2.00
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.01	0.00	0.06
TiO ₂	0.00	0.05	4.13	0.00	0.05
Mn ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.67
K ₂ O tot.	0.02	2.21	0.79	0.00	0.00
Na ₂ O tot.	0.01	0.19	0.13	0.00	0.00

Realización de un Clinker BCSAF:

5 Preparación de las materias primas:

Las materias primas se trituran previamente individualmente con el fin de verificar las características siguientes:

- 10
- 0% de rechazo a 200 µm
 - 10% de rechazo máximo a 100 µm

Pesajes, mezclas y homogeneización de las materias primas:

15 Preparación del crudo según la etapa a) del procedimiento según la invención. Los pesajes se realizan según las proporciones definidas a continuación en la tabla II y expresadas en % en masa con respecto a la masa total del crudo:

Tabla II

%	Piedra caliza	Arcilla caolinita	Bauxita	Anhidrita	Óxido de hierro
Crudo BCSAF	61.36	24.80	3.35	5.47	5.02

20 La mezcla de estos constituyentes se efectúa después del pesaje de los diferentes productos según la secuencia siguiente:

- 25
- mezclar manual tosca agitando la bolsa de plástico que contiene el conjunto de los constituyentes;
 - hacer pasar por un agitador rotatorio durante 4h con una mezcla: 2 kg de materia + 2 kg de agua desmineralizada;
 - secar en estufa durante una noche a 110°C;
 - introducción de 26,59 g de bórax por 1000 g de crudo obtenido en la etapa a) y homogeneización haciéndolo pasar por una mezcladora de tipo Eirich durante 3 minutos.
- 30

Granulación:

35 Después de la obtención del crudo conforme a la etapa a) del procedimiento según la invención, éste sufre una operación de granulación con el fin de obtener tamaños de gránulos de aproximadamente 1 cm de diámetro.

Cocción:

40 Detalle del procedimiento seguido por las cocciones de Clinker BCSAF;

- llenado 4 crisoles con 1 kg de crudo conforme a la etapa a) del procedimiento según la invención;
 - introducción de los 4 crisoles llenos (es decir aproximadamente 4x250 g de crudo) en el horno, sin tapa;
 - subida de la temperatura según una rampa de temperatura nº 1: 1000°C/h hasta 975°C;
 - mantenimiento a 975°C durante 1h;
- 45

- colocación de las tapas sobre los crisoles;
- realización de una rampa de temperatura nº 2: 300°C/h hasta 1350°C;
- mantenimiento a 1350°C durante 30 minutos, y después los crisoles se vacían; los gránulos se ponen a enfriar al aire.

Se obtiene un Clinker BCSAF.

Realización de un cemento según la invención:

Un cemento según la invención se realiza mezclando un 26 o un 27% de Clinker obtenido anteriormente, un 60 o un 70% de OPC, y un 3 o un 4% de sulfato de calcio, en % en masa con respecto a la masa total del aglomerante. Las proporciones definidas a continuación en la tabla III siguiente indican las proporciones de los aglomerantes realizados, expresadas en % en masa con respecto a la masa total del aglomerante.

Tabla III

Aglomerantes	OPC en %	BCSAF en %	CaSO₄ en %
Aglomerante 1	70	27	3
Aglomerante 2	60	26	4

Realización de un mortero según la invención:

El mortero se ha realizado según la norma EN 196-1.

Cantidades de materias utilizadas para realizar un mortero:

- 450 g de aglomerante
- 1350 g de arena normalizado
- 225 g de agua

Para la preparación del aglomerante, todas las materias se mezclan con la ayuda de una mezcladora Turbula durante 30 minutos, después el protocolo de mezcla respeta la norma EN196-1. El mortero se vierte después en unos moldes de acero y después estos moldes se colocan en un armario a higrometría controlada (>97%). Después de 1 día de hidratación del mortero, los prismas de mortero se desmoldan y se sumergen en agua a 20°C hasta la fecha de la rotura.

Las resistencias mecánicas en compresión medidas a los 28 días según la norma EN 196-1 se indican en la tabla siguiente.

	Resistencia mecánica en MPa medida a 28 días para un mortero normalizado
Aglomerante 1	43
Aglomerante 2	39
OPC 52,5	53
OPC 42,5	45

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende por lo menos, en % expresado en masa con respecto a la masa total de composición

- 5 - del 10 al 85% de un Clinker Portland o cemento Portland; y
- del 90 al 15% de un Clinker Belita-Calcio-Sulfoaluminoso-Ferrita (BCSAF) que comprende por lo menos, en % expresado en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF
- 10 ▪ del 5 al 30%, de fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general $C_2A_xF_{(1-x)}$, estando X comprendido entre 0,2 a 0,8;
- 15 ▪ del 10 al 35%, de fase sulfoaluminato de calcio "ye'elimita" C_4A_3S ,
- 15 ▪ del 40 al 75% de belita (C_2S),
- 20 ▪ del 0,01 al 10% de una o varias fases menores seleccionadas de entre los sulfatos de calcio, los sulfatos alcalinos, la perovskita, la gehlenita, la cal libre y la periclusa, y/o una fase vítrea,

y de la cual el total de los porcentajes de estas fases es superior o igual al 97%.

2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que las fases mineralógicas del Clinker BCSAF comprenden además uno o varios elementos secundarios seleccionados de entre el magnesio, el sodio, el potasio, el boro, el fósforo, el zinc, el manganeso, el titanio, el flúor, el cloro.

3. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el Clinker Belita-Calcio-Sulfoaluminoso-Ferrita (BCSAF) comprende por lo menos, en % expresado en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF en la composición

- 30 • del 10 al 25%, de fase aluminoferrita cálcica de una composición que corresponde a la fórmula general $C_2A_xF_{(1-x)}$, estando X comprendido entre 0,2 a 0,8;
- 35 • del 15 al 30%, de fase sulfoaluminato de calcio "ye'elimita" C_4A_3S ,
- 35 • del 45 al 70% de belita (C_2S),
- 40 • del 0,01 al 10% de una o varias fases menores seleccionadas de entre los sulfatos de calcio, los sulfatos alcalinos, la perovskita, la gehlenita, la cal libre y la periclusa, y/o una fase vítrea,

y de la cual el total de los porcentajes de estas fases es superior o igual al 97%.

4. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende, en % expresado en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF en la composición, los elementos secundarios siguientes:

- 45 - del 0,2 al 1,5% de sodio expresado en óxido de sodio,
- 45 - del 0,2 al 1,5% de potasio expresado en óxido de potasio,
- 45 - del 0,2 al 2% de boro expresado en óxido de boro,
- 50 - del 0 al 1% de fluoruro plus cloruro, o su mezcla, expresado en fluoruro de calcio y cloruro de calcio

5. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende, en % expresado en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF en la composición, los elementos secundarios siguientes:

- 55 - del 0,2 al 2% de boro expresado en óxido de boro;
- 55 - del 0,1 al 2% de potasio expresado en óxido de potasio.

6. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende, en % expresado en masa con respecto a la masa total de Clinker BCSAF en la composición, los elementos secundarios siguientes:

- 60 - del 0,2 al 2% de potasio expresado en óxido de potasio;
- 60 - del 0,5 al 4% de fósforo expresado en óxido de fósforo (P_2O_5).

7. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el Clinker Belita-Calcio-Sulfoaluminoso-Ferrita (BCSAF) no comprende ninguna fase mineralógica C_3S .

8. Procedimiento de fabricación de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por

que comprende una etapa de puesta en contacto de un Clinker Portland o de un cemento Portland y de un Clinker BCSAF.

5 9. Cemento que comprende por lo menos

- una composición según una de las reivindicaciones 1 a 7; y
- del 1 al 40% de sulfato de calcio, % en masa con respecto a la masa total de cemento.

10 10. Cemento según la reivindicación 9, que comprende, además, del 5 al 70% de adiciones minerales, % en masa con respecto a la masa total de cemento.

11. Hormigón que comprende por lo menos un cemento según una de las reivindicaciones 9 o 10.

15 12. Procedimiento de preparación de un hormigón según la reivindicación 11, que comprende una etapa de mezclado de un cemento según una de las reivindicaciones 9 a 10 con unos granulados, agua, eventualmente unos aditivos, y eventualmente unas adiciones minerales.

20 13. Elementos para el campo de la construcción realizados utilizando el hormigón según la reivindicación 11 o el cemento según una de las reivindicaciones 9 a 10.