

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 766 803**

51 Int. Cl.:

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 7/32 (2006.01)

C04B 111/60 (2006.01)

C04B 111/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2013** **E 13004314 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019** **EP 2842925**

54 Título: **Aglutinantes compuestos de sulfoaluminato de calcio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.06.2020

73 Titular/es:

HEIDELBERGCEMENT AG (100.0%)
Berliner Strasse 6
69120 Heidelberg, DE

72 Inventor/es:

BULLERJAHN, FRANK;
BEN HAH, MOHSEN;
SCHMITT, DIRK y
MIKANOVIC, INGRID

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

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

ES 2 766 803 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

Aglutinantes compuestos de sulfoaluminato de calcio

- 5 La presente invención se refiere a aglutinantes que comprenden tipos de cemento/clínker basados en sulfoaluminato de calcio y materiales cementosos complementarios, a un procedimiento para fabricar aglutinantes compuestos y a su uso para fabricar materiales de construcción de fraguado hidráulico o composiciones químicas para construcción especiales.
- 10 Los cementos de sulfoaluminato de calcio (CSA) se fabrican a partir de clínkers que incluyen y/o limita ($\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_6\text{SO}_4$ o $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ en la notación de los químicos del cemento) como fase principal. Estos aglutinantes se utilizan como constituyentes en cementos expansivos, en cementos de resistencia temprana ultraalta y en cementos de "baja energía". La hidratación de los cementos CSA conduce a la formación de, principalmente, etringita y/o monofases tales como, por ejemplo, monosulfato. El hidróxido de aluminio puede ser, probablemente, otro producto de hidratación de este aglutinante. La cantidad y la cinética de formación dependen en gran medida de la
- 15 composición del cemento como, por ejemplo, la cantidad y el tipo de fases que contienen sulfato presente. Se obtienen propiedades físicas especiales (tales como un comportamiento expansivo intencionado o una reacción rápida) mediante el ajuste de la disponibilidad de iones de calcio y sulfato. El uso de cemento CSA como alternativa de baja energía al cemento Portland ha sido pionero en China, donde se producen varios millones de toneladas por año. La demanda de energía para la producción es más baja debido a las menores temperaturas del horno requeridas para las reacciones, la mejor triturabilidad y la menor cantidad de piedra caliza en la mezcla bruta, que necesita descarbonatarse endotérmicamente. Además, el menor contenido de piedra caliza y el menor consumo de combustible conduce a una emisión de CO_2 que es aproximadamente la mitad de la del clínker de cemento Portland.
- 20 Dentro del contexto de la presente invención, clínker significará un producto de sinterización que se obtiene quemando una mezcla de materias primas a una temperatura elevada y que contiene al menos una fase hidráulicamente reactiva. Cemento denota un clínker que se tritura con o sin la adición de componentes adicionales. Aglutinante o mezcla de aglutinante denota una mezcla que se endurece hidráulicamente y que comprende cemento y típicamente, pero no necesariamente, componentes finamente molidos adicionales, y que se utiliza después de añadir agua, opcionalmente agentes de adición y/o aditivos y agregado. Un clínker puede contener ya todas las fases necesarias o deseadas y utilizarse directamente como aglutinante después de triturarlo para obtener cemento.
- 25 Otro enfoque para ahorrar energía y materias primas valiosas es la aplicación de materias primas secundarias o subproductos industriales tales como componentes de harina bruta para reemplazar las materias primas basadas en minerales primarios durante la producción de clínker.
- 30 En un enfoque adicional se utilizan materiales cementosos complementarios, que a menudo son subproductos o desechos industriales, para reemplazar partes del clínker durante la producción de cemento y, de esta forma, ahorrar energía y fuentes de materias primas primarias. Estos materiales poseen muy a menudo una reactividad hidráulica puzolánica o latente y contribuyen al rendimiento mecánico de estos aglutinantes compuestos.
- 35 Los componentes que están permitidos en los cementos compuestos Portland son puzolanas artificiales (tales como, por ejemplo, escoria de alto horno, humo de sílice, vidrios sintéticos y cenizas volantes) o puzolanas naturales (tales como, por ejemplo, materiales silíceos o silíceos aluminosos, tales como vidrios de cenizas volcánicas, arcillas y pizarras calcinadas). El cemento Portland de alto horno contiene hasta el 70% de escoria de alto horno granulada molida, siendo el resto clínker Portland y un poco de sulfato tal como, por ejemplo, yeso. Estos cementos compuestos generalmente producen una alta resistencia final, pero a medida que aumenta el contenido de escoria se reduce la resistencia temprana, mientras que aumenta la resistencia potencial a los sulfatos y disminuye la evolución de calor. El cemento de cenizas volantes Portland contiene hasta un 35% de cenizas volantes. Las
- 40 cenizas volantes poseen un comportamiento puzolánico, por lo que se mantiene o incluso aumenta la resistencia final. Debido a que la adición de cenizas volantes permite una menor relación de agua con respecto a aglutinante y, como resultado de ello, un menor contenido total de agua, también se puede mantener la resistencia temprana.
- 45 Los materiales cementosos complementarios se pueden dividir en materiales hidráulicos latentes y puzolanas. Los materiales hidráulicos latentes no son hidráulicos por sí mismos o reaccionan solo muy lentamente. Necesitan una activación para experimentar una reacción hidráulica dentro de períodos de tiempo útiles. La activación se logra típicamente mediante (la adición de) compuestos de metales alcalinotérreos o metales alcalinos (por ejemplo, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , KOH , etc.) o materiales que proporcionan sulfato (CaSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , etc.), que son capaces de apoyar la formación de silicatos de calcio (aluminio) hidratados y/o etringita y/u otros tales como, por ejemplo, fases AF_m (etringita, monosulfato, monocarbonato, hemicarbonato, etc.) o minerales similares a la zeolita. Las puzolanas son materiales silíceos o aluminosilíceos que reaccionan con el hidróxido de calcio de otros componentes de un aglutinante para formar hidratos de silicato de calcio. La distinción anterior no siempre se aplica estrictamente, es decir, muchas cenizas volantes contienen cantidades considerables de calcio y son, por lo tanto, materiales
- 50 hidráulicos latentes pero, no obstante, generalmente se denominan puzolanas. Para la presente invención, la distinción no es importante y ambas se consideran, en resumen, materiales cementosos complementarios, parcialmente denominados de forma abreviada SCM en el presente documento.
- 55
- 60
- 65

Los materiales cementosos complementarios típicos son puzolanas naturales o artificiales y materiales hidráulicos latentes, por ejemplo, pero no exclusivamente, escoria de alto horno granulada molida y puzolanas naturales o artificiales, por ejemplo, pero no exclusivamente, cenizas volantes de tipo C y/o tipo F, arcillas o pizarras calcinadas, tierra de trass, polvo de ladrillo, vidrios artificiales, humo de sílice y residuos de materia orgánica quemada ricos en sílice tales como cenizas de cáscara de arroz o mezclas de los mismos.

Un problema del cemento Portland y los cementos compuestos Portland es la creciente demanda de alta resistencia temprana. El tiempo otorgado para la construcción está disminuyendo continuamente. En la fabricación de elementos de construcción se desea un desencofrado rápido para optimizar el rendimiento de la inversión. Por lo tanto, se requieren aglutinantes que proporcionen una alta resistencia temprana, por supuesto sin disminuir la resistencia final, la durabilidad o la trabajabilidad. Aún existe el objetivo de proporcionar cementos que tengan un impacto ambiental mínimo con respecto a la energía y las materias primas naturales.

Ha habido algunas propuestas para añadir SCM a cementos de sulfoaluminato de calcio.

El documento GB 2490010 describe composiciones cementosas que contienen (a) el 60 - 94% de al menos un material puzolánico; (b) al menos el 0,5% de sulfoaluminato de calcio; (c) el 1,2 - 11%, expresado como SO_3 , de al menos un sulfato inorgánico; y (d) un contenido total de sulfato, expresado como SO_3 , de al menos el 3%, incluyendo la composición cementosa, como máximo, el 3% de cal natural, y como máximo el 10% de cemento de alúmina. El desarrollo de resistencia de este sistema se basa principalmente en la etringita, siendo un sistema denominado supersulfatado con una relación de sulfato de calcio con respecto a ye'elimita + aluminatos + ferritas superior a 1, utilizándose el CSA y al menos una fuente de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, que se origina por medio de la adición de, por ejemplo, CaO u OPC, como activador para la resistencia temprana.

En Zivica V., "Possibility of the modification of the properties of sulfoaluminate belite cement by its blending", *Ceramics - Silikaty* 45 (1), 24 - 30, (2001) se estudia la adición del 5%, el 15% y el 30% de SCM a un cemento CSA que contiene aproximadamente el 53% de C_2S , el 34% de $\text{C}_4\text{A}_3\text{F}$, el 8% de C_4AF y el 5% C_3A . A partir de las explicaciones, es evidente que la anhidrita sobrequemada o "calcinada" es parte del clínker y que los SCM actúan principalmente como materiales de carga inactivos. En consecuencia, el artículo sugiere que los contenidos de SCM inferiores a 15% son óptimos. No parece posible con ello un ahorro significativo de energía.

En Quillin K., BRE "Low-CO2 Cements based on Calcium Sulfoaluminate" (http://www.soci.org/News/~media/Files/Conference%20Downloads/Low%20Carbon%20Cements%20Nov%2010/Sulphoaluminate_Cements_Keith_Quillin_R.ashx, estado junio 2013), se estudia el efecto de añadir el 30 o el 50% de escoria de alto horno granulada molida o el 30% de cenizas volantes a un cemento CSA que contiene aproximadamente el 22% de C_2S , el 60% de $\text{C}_4\text{A}_3\text{F}$, el 7% de C_4AF , el 8% de C_3S y el 5% de C_3A , así como el efecto del contenido de sulfato sobre el mismo. La relación de sulfato de calcio con respecto a la suma de $\text{C}_4\text{A}_3\text{F}$, aluminatos y ferritas se ajusta a 0, 0,35, 0,93 o a más de 1.

Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que los aglutinantes compuestos que comprenden cemento de sulfoaluminato de calcio y materiales cementosos complementarios con una relación en peso $R_{\text{S}}/(\text{Y}+\text{A}+\text{F})$ de sulfato de calcio con respecto a la suma de ye'elimita, aluminatos y ferritas en el intervalo de 0,5 a 0,9 proporcionan una buena resistencia temprana y final, mientras que también disminuyen el impacto medioambiental en comparación con los aglutinantes basados en cementos de sulfoaluminato de calcio sin la adición de SCM. $R_{\text{S}}/(\text{Y}+\text{A}+\text{F})$ significa especialmente $\text{CaSO}_4/(\sum \text{ye'elimita} + \sum \text{aluminatos} + \sum \text{ferritas})$, en la que

- CaSO_4 representa la cantidad de sulfato de calcio anhidro procedente de CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presente en el aglutinante

- Ye'elimita representa $\text{C}_4\text{A}_3\text{xFx}$, en la que x varía de 0 a 2, $\text{C}_4\text{A}_3\text{F}$ con otras sustituciones con uno o más iones extraños, o sus mezclas

- $\sum$ Aluminatos representa la suma de todas las fases basadas en aluminatos de calcio, preferentemente significa CA , C_{12}A_7 , CA_2 , C_3A , fases de aluminato amorfas y sus mezclas.

- $\sum$ Ferritas representan la suma de todas las fases basadas en óxido de calcio y óxido de hierro, preferentemente significa $\text{C}_2\text{A}_y\text{F}_{1-y}$, en la que y varía de 0,2 a 0,8, C_2F , CF , CF_2 , fases ferríticas amorfas y sus mezclas.

Las fases tales como $\text{C}_4\text{A}_3\text{xFx}$, $\text{C}_2\text{A}_y\text{F}_{1-y}$, CA , C_{12}A_7 , CA_2 , C_3A , C_2F , CF , CF_2 etc. pueden ser cristalinas, parcialmente cristalinas o amorfas. Las fases mencionadas podrían contener sustituciones con iones extraños (o iones diferentes/extraños adicionales a los establecidos explícitamente), como es común con los materiales técnicos. En el caso de las fases que contienen C, A y F, no importa si se consideran aluminatos o ferritas, siempre que se incluyan y no se calculen dos veces.

El sulfato de calcio también puede estar presente dentro de los materiales cementosos complementarios o en el clinker CSA. Este sulfato de calcio también debe tenerse en cuenta para el cálculo de $P_{\$/Y+A+F}$. El aluminato amorfo o las fases ferríticas son formas especiales de, por ejemplo, pero no exclusivamente, $C_{12}A_7$, CA, C_4AF , CF. También deben tenerse en cuenta los aluminatos y/o ferritas introducidos mediante la adición de otros componentes tales como el aluminato de calcio o los cementos Portland para el cálculo de $R_{\$/Y+A+F}$.

La presente invención resuelve los problemas mencionados anteriormente con un aglutinante compuesto que comprende cemento de sulfoaluminato de calcio que comprende el 20 - 80% en peso de $C_4A_{3-x}F_x$, en la que x varía de 0 a 2, el 0 - 70% en peso de C_2S , el 3 - 30% en peso de aluminatos seleccionados de entre CA, $C_{12}A_7$, CA_2 , C_3A , el 0 - 30% en peso de ferritas seleccionadas de entre $C_2A_yF_{1-y}$, en la que y varía de 0,2 a 0,8, C_2F , CF, CF_2 , el 0 - 30% en peso de ternesita, el 0 - 30% en peso de sulfato de calcio y hasta el 20% de fases secundarias en las que las fases pueden estar presentes en el clinker CSA o añadirse para obtener el cemento CSA, y materiales cementosos complementarios con una relación en peso de sulfato con respecto a la suma de ye'elimita, aluminatos y ferritas en el intervalo de 0,5 a 0,9, en el que preferentemente

- sulfato de calcio significa la cantidad de sulfato de calcio anhidro procedente de $CaSO_4$, $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$ y $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ presente en el aglutinante,

- ye'elimita significa el contenido de $C_4A_{3-x}F_x$, en la que x varía de 0 a 2, C_4A_3 con otras sustituciones con uno o más iones extraños, o sus mezclas

- aluminatos significa el contenido de, por ejemplo, pero no exclusivamente, CA, $C_{12}A_7$, CA_2 , C_3A , fases de aluminato amorfas o sus mezclas y

- ferritas representa el contenido de, por ejemplo, pero no exclusivamente, $C_2A_yF_{1-y}$, en la que y varía de 0,2 a 0,8, C_2F , CF, CF_2 , fases ferríticas amorfas o sus mezclas y su uso para fabricar materiales de construcción de fraguado hidráulico o composiciones químicas de contrucción especiales. Además satisface el objeto con un procedimiento de fabricación de un aglutinante compuesto que comprende las etapas siguientes:

a) proporcionar al menos un cemento de sulfoaluminato de calcio

c) proporcionar al menos un material cementoso complementario

d) mezclar del 10 al 80% en peso de cemento(s) de sulfoaluminato de calcio con del 20 al 90% en peso de material(es) cementoso(s) complementario(s), en el que la relación en peso $R_{\$/Y+A+F}$ de sulfato con respecto a la suma de ye'elimita, aluminatos y ferritas varía de 0,5 a 0,85.

Para simplificar la descripción, se utilizan las siguientes abreviaturas, que son habituales en la industria del cemento: H - H_2O , C - CaO, A - Al_2O_3 , F - Fe_2O_3 , M - MgO, S - SiO_2 y \$ - SO_3 . Además, los compuestos generalmente se indican en sus formas puras, sin mencionar explícitamente series de soluciones sólidas/sustitución con iones extraños y similares, como es habitual en materiales técnicos e industriales. Como comprenderá cualquier experto en la técnica, la composición de las fases mencionadas mediante la denominación de la presente invención puede variar, dependiendo de la química de la harina bruta y del tipo de producción, debido a la sustitución con varios iones extraños, estando dichos compuestos igualmente abarcados por el alcance de la presente invención.

Los materiales cementosos complementarios se pueden elegir entre todos los materiales disponibles que muestran propiedades hidráulicas y/o puzolánicas latentes. Se prefieren escorias de alto horno granuladas molidas, cenizas volantes tipo C y F y puzolanas naturales, arcillas o pizarras calcinadas, tierra de trass, vidrios artificiales, otras escorias diferentes a la escoria de altos hornos granulada molida, polvo de ladrillo y residuos de materia orgánica quemada ricos en sílice tales como cenizas de cáscara de arroz. Se prefieren especialmente vidrios artificiales ricos en calcio, cenizas volantes tipo C y escorias granuladas molidas de alto horno.

Los clínters de sulfoaluminato de calcio contienen principalmente polimorfos de ye'elimita. Dependiendo de las materias primas utilizadas y la temperatura de combustión, típicamente también contienen belita, ferritas y/o aluminatos, anhidrita y pueden contener también ternesita; véase, por ejemplo, el documento WO 2013/023728 A2. Los cementos de sulfoaluminato de calcio se obtienen de los clínters CSA mediante trituración, añadiéndose generalmente sulfato de calcio. La fabricación de los cementos de sulfoaluminato de calcio tiene lugar de una forma conocida de por sí. Por lo general, las materias primas se mezclan en cantidades apropiadas, se muelen y se queman en un horno para obtener un clínter. Por lo general, el clínter se muele junto con sulfato de calcio y, opcionalmente, algunos o todos los demás componentes para proporcionar el cemento. Un molido separado también es posible y puede ser ventajoso cuando la triturbilidad de los componentes es muy diferente. El sulfato de calcio puede ser yeso, bassanita, anhidrita o mezclas de los mismos. Se utiliza preferentemente anhidrita.

Se puede obtener un cemento de sulfoaluminato de calcio moliendo un clínter CSA cuando ya contiene la cantidad deseada de sulfato de calcio. Típicamente, se obtiene combinando el clínter CSA con cantidades adecuadas de sulfato de calcio. Esto significa que, tal como se define para la presente invención, el componente de cemento CSA

proporciona y limita y sulfato, así como opcionalmente aluminatos, ferritas, belita y otros componentes, independientemente de si proceden del clinker CSA o de una mezcla de clinker CSA con los mismos, ya sea antes, durante o después del molido del clinker CSA. Por supuesto, el sulfato, la ye'elimita, los aluminatos y las ferritas también pueden proceder del componente SCM o de los componentes adicionales opcionales del aglutinante compuesto, de forma que se desee menos en el cemento CSA. Esto significa que para fabricar el aglutinante, el sulfato (y también cualquier otra fase) puede proceder del clinker CSA, el cemento CSA, el SCM e incluso de componentes adicionales. Con respecto al sulfato, no importa si se añade al clinker CSA antes de mezclarlo con el SCM o durante el mezclado, es decir, el cemento CSA se puede añadir como un componente o como dos componentes, a saber, el clinker CSA molido y el sulfato molido.

Los clinkers y los cementos de sulfoaluminato de calcio que contienen $C_4A_3\$$ como fase principal son conocidos y están disponibles en diferentes calidades/composiciones. Por ejemplo, los cementos CSA siguientes están disponibles (comercialmente)/son conocidos:

Lafarge BCSAF:

Belita (α ; +/- β) C_2S	40 - 75%;	Ye'elimita $C_4A_3\$$	15 - 35%;
Ferrita $C_2(A, F)$	5 - 25%;	Fases secundarias	0,1 - 10%

Lafarge Rockfast®:

Belita (α ; +/- β) C_2S	0 - 10%;	Ye'elimita $C_4A_3\$$	50 - 65%
Aluminato CA	10 - 25%;	Gehlenita C_2AS	10 - 25%;
Ferrita $C_2(A, F)$	0 - 10%;	Fases secundarias	0 - 10%

Italcementi Alipre®:

Belita (α ; +/- β) C_2S	10 - 25%;	Ye'elimita $C_4A_3\$$	50 - 65%;
Anhidrita C \$	0 - 25%;	Fases secundarias	1 - 20%

Cemex CSA:

Belita (α ; +/- β) C_2S	10 - 30%;	Ye'elimita $C_4A_3\$$	20 - 40%
Anhidrita C \$	> 1%;	Alita C_3S	> 1 - 30%;
Cal libre CaO	< 0,5 - 6%;	Portlandita $Ca(OH)_2$	0 - 7%;
Fases secundarias	0 - 10%		

Denka® CSA

Belita (α ; +/- β) C_2S	0 - 10%;	Ye'elimita $C_4A_3\$$	15 - 25%;
Anhidrita $C_2(A, F)$	30 - 40%;	Portlandita $Ca(OH)_2$	20 - 35%;
Cal libre CaO	1 - 10%;	Fases secundarias	0 - 10%

China Tipo II y III CSA

Belita (α ; +/- β) C_2S	10 - 25%;	Ye'elimita $C_4A_3\$$	60 - 70%;
Ferrita $C_2(A, F)$	1 - 15%;	Fases secundarias	1 - 15%

Barnstone CSA

Belita (α ; +/- β) C_2S	22%;	Ye'elimita $C_4A_3\$$	60%;
Aluminato $C_{12}A_7$	5%;	Alita C_3S	8%;
Ferrita $C_2(A, F)$	4%;	Fases secundarias	1%

HeidelbergCement BCT

Belita (α ; +/- β) C_2S	1 - 80%;	Ye'elimita $\sum C_4A_3\$$	5 - 70%;
--	----------	----------------------------	----------

Ternesita C_5S_2

5 - 75%;

Fases secundarias

0 - 30%;

El clinker o el cemento de sulfoaluminato de calcio generalmente comprende el 10 - 100% en peso, preferentemente el 20 - 80% en peso y de la forma más preferida del 25 al 50% en peso de $C_4A_{3-x}F_x$, en la que x varía de 0 a 2, preferentemente de 0,05 a 1 y de la forma más preferida de 0,1 a 0,6. Típicamente comprende además el 0 - 70% en peso, preferentemente el 10 a 60% en peso y de la forma más preferida del 20 al 50% en peso de C_2S , el 0 - 30% en peso, preferentemente del 1 al 15% en peso y de la forma más preferida del 3 al 10% en peso de aluminatos, el 0 - 30% en peso, preferentemente del 3 al 25% en peso y de la forma más preferida del 5 al 15% en peso de ferritas, el 0 - 30% en peso preferentemente del 3 al 25% en peso y de la forma más preferida del 5 al 15% en peso de ternesita, el 0 - 30% en peso, preferentemente del 5 al 25% en peso y de la forma más preferida del 8 al 20% en peso de sulfato de calcio y hasta el 20% de fases secundarias. Según la invención, se utiliza un cemento CSA que comprende el 20 - 80% en peso de $C_4A_{3-x}F_x$, en la que x varía de 0 a 2, el 0 - 70% en peso de C_2S , el 3 - 30% en peso de aluminatos seleccionados de CA , $C_{12}A_7$, CA_2 , C_3A , el 0 - 30% en peso de ferritas seleccionadas de $C_2A_yF_{1-y}$, en la que y varía de 0,2 a 0,8, C_2F , CF , CF_2 , el 0 - 30% en peso de ternesita, el 0 - 30% en peso de sulfato de calcio y hasta el 20% de fases secundarias. Tal como se ha indicado, las fases pueden estar presentes en el clinker CSA o añadirse para obtener el cemento CSA.

La invención es beneficiosa para todo tipo de cementos de sulfoaluminato de calcio, tanto ricos como pobres en belita, así como con diferentes cantidades de aluminatos y ferritas, siempre que la relación en peso $R_{\$/((Y+A+F))}$ en el aglutinante compuesto se mantenga en el intervalo de 0,5 a 0,85. Con una relación inferior a 0,5, solo se observa una contribución secundaria o incluso nula del material cementoso con respecto al desarrollo de resistencia. Con una relación superior a 0,9, se ha observado ya una expansión acompañada de la formación de grietas finas o incluso grandes después de 24 horas de hidratación de prismas de mortero fabricados con los cementos compuestos. Niveles más altos de adición de sulfato conducen a una expansión y un agrietamiento aún más pronunciados. Preferentemente, la relación en peso según la invención se establece de 0,55 a 0,85, de forma especialmente preferida de 0,6 a 0,85. Dentro de los intervalos, una relación superior conduce a un mayor aumento de la resistencia en periodos de tiempos más cortos, es decir, una relación superior acelera el desarrollo de la resistencia. El sulfato, el aluminato, la ferrita o la ye'elimita de los materiales cementosos complementarios y de otros componentes se tiene en cuenta al calcular la relación.

Los materiales cementosos complementarios se pueden añadir según la invención en cantidades de al menos el 10% y hasta el 90% en peso, añadiéndose preferentemente del 20 al 80% en peso. La cantidad de materiales hidráulicos latentes en el SCM generalmente varía del 0 al 100% en peso, preferentemente del 20 al 80% en peso y de la forma más preferida del 30 al 70% en peso de la cantidad total de SCM. El contenido de materiales puzolánicos varía del 0 al 40% en peso, preferentemente del 5 al 35% en peso y de la forma más preferida del 10 al 30% en peso de la cantidad total de materiales cementosos complementarios.

La cantidad preferida de SCM en el aglutinante depende de la reactividad del SCM. Si el SCM consiste únicamente o principalmente en materiales hidráulicos latentes, la cantidad preferida de adición varía del 10 al 90% en peso, de la forma más preferida del 30 al 60% en peso. Cuando se utilizan únicamente o principalmente materiales puzolánicos, el SCM se añade preferentemente en una cantidad del 10 al 40% en peso, de la forma más preferida del 20 al 30% en peso. Las cantidades preferidas de SCM que son mezclas de materiales latentes hidráulicos y puzolánicos dependen de la reactividad de la mezcla de SCM utilizada. Es decir, se utilizan preferentemente mezclas SCM más reactivas en cantidades mayores que aquellas con una reactividad principalmente puzolánica baja.

En otra forma de realización de la invención, el cemento o el aglutinante de sulfoaluminato de calcio producido a partir del mismo tiene una finura, según la distribución del tamaño de partícula determinada por granulometría láser, con un $d_{90} \leq 90 \mu m$, preferentemente un $d_{90} \leq 60 \mu m$ y de forma más preferida un $d_{90} \leq 40 \mu m$, por lo que el parámetro Rosin Rammler (pendiente) n puede variar de 0,7 a 1,5, preferentemente de 0,8 a 1,3 y de la forma más preferida de 0,9 a 1,15.

El cemento según la invención se obtiene moliendo el clinker, con o sin adición de otras sustancias. Por lo general, se añade sulfato de calcio antes del molido o durante el mismo cuando su contenido en el clinker no es el deseado. También se puede añadir después del molido.

Se pueden añadir componentes adicionales elegidos de, por ejemplo, pero no exclusivamente, cementos de aluminato de calcio, cemento Portland o clinker de cemento Portland, piedra caliza, dolomita, ternesita, sales alcalinas y/o alcalinotérreas en cantidades del 0,01 al 20% en peso, preferentemente en cantidades que varían del 0,5 al 15% por peso. Se prefiere especialmente que el contenido de clinker de cemento Portland, piedra caliza, ternesita y/o dolomita varíe del 0,01 al 20% en peso, preferentemente del 3 al 20% en peso y de la forma más preferida del 5 al 15% en peso y que el contenido de sales alcalinas y sales alcalinotérreas varíe del 0% al 5% en peso, preferentemente del 0,1 al 3% en peso y de la forma más preferida del 0,5 al 2% en peso.

Además, pueden estar presentes agentes de adición y/o aditivos comunes. Los agentes de adición se añaden preferentemente en una cantidad de hasta el 20% en peso, los aditivos en una cantidad de hasta el 3% en peso. Naturalmente, las cantidades de todos los componentes de una mezcla específica suman el 100%.

- 5 Los agentes de adición generalmente se añaden al hormigón, al mortero, etc., fabricados a partir de un aglutinante, pero también se pueden añadir al aglutinante. Los agentes de adición típicos son:
- Aceleradores, que aceleran la hidratación (endurecimiento), tales como CaO , Ca(OH)_2 , CaCl_2 , $\text{Ca(NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, KOH , K_2SO_4 , K_2CO_3 , NaOH , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaNO_3 , LiOH , LiCl , Li_2CO_3 , MgCl_2 , MgSO_4 .
 - 10 - Retardantes que ralentizan la hidratación. Los retardantes de poliol típicos son azúcar, sacarosa, gluconato de sodio, glucosa, ácido cítrico y ácido tartárico.
 - Agentes aireantes que añaden y retienen burbujas de aire, lo que reduce el daño durante los ciclos de congelación-descongelación, aumentando la durabilidad.
 - 15 - Plastificantes que aumentan la trabajabilidad del plástico u hormigón "fresco", lo que permite su colocación más fácil y con menos esfuerzo de consolidación. Un plastificante típico es el lignosulfonato. Los plastificantes se pueden utilizar para reducir el contenido de agua de un hormigón manteniendo mientras la trabajabilidad y a veces se les llama reductores de agua debido a este uso. Dicho tratamiento mejora sus características de resistencia y durabilidad.
 - 20 - Superplastificantes (también llamados reductores de agua de alto rango) que son una clase de plastificantes que tienen menos efectos nocivos y pueden utilizarse para aumentar la trabajabilidad más de lo que es la práctica con plastificantes tradicionales. Los compuestos utilizados como superplastificantes incluyen condensado de naftaleno-formaldehído sulfonado, condensado de melamina-formaldehído sulfonado, condensado de acetona-formaldehído y éteres de policarboxilato.
 - 25 - Se pueden utilizar pigmentos para cambiar el color del hormigón con fines estéticos.
 - Se utilizan inhibidores de la corrosión para minimizar la corrosión del acero y las barras de acero en el hormigón.
 - Se utilizan agentes adhesivos para crear una unión entre el hormigón viejo y el nuevo (típicamente un tipo de polímero).
 - 30 - Los coadyuvantes del bombeo mejoran la capacidad de bombeo, espesan la pasta y reducen la separación y el sangrado.
 - 35
 - 40 Preferentemente, se incluyen (super)plastificantes y/o retardantes. Típicamente, se añaden (super)plastificantes y/o retardantes en las cantidades comúnmente conocidas, por ejemplo del 0,05 al 1% en peso, preferentemente del 0,05 al 0,5% en peso, con respecto a la suma de cemento CSA, SCM y, si corresponde, cualquier componente hidráulico adicional añadido.
 - 45 Los aditivos típicos son, por ejemplo, pero no exclusivamente, materiales de carga, fibras, tejidos/textiles, humo de sílice y vidrio triturado o molido. Los materiales de carga son, por ejemplo, cuarzo, piedra caliza, dolomita, cenizas inertes y/o cristalinas. Las fibras son, por ejemplo, fibras de acero, fibras de vidrio o fibras de plástico.
 - El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo con dispositivos conocidos de por sí. El cemento CSA se puede mezclar con SCM y otros componentes, si corresponde, directamente después de la producción. Alternativamente, los componentes se pueden almacenar antes del mezclado. El aglutinante se puede almacenar y transportar tal como se conoce, por ejemplo empaquetado en un silo de cemento o en bolsas de cemento o suministrarse como hormigón premezclado después de añadir agregado, agua y cualquier otra adición deseada, posiblemente después de haber estado almacenado durante algún tiempo.
 - 50
 - 55 Tal como se ha mencionado anteriormente, el procedimiento se describe como el mezclado de cemento CSA y SCM, que incluirá una situación en la que se utilice un clínker CSA molido con poco, o incluso sin, sulfato y el sulfato se mezcle en forma de un componente separado junto con eventuales componentes adicionales para proporcionar el aglutinante. En otras palabras, el cemento CSA incluye un solo componente que comprende al menos y/elimita molida y sulfato, así como los componentes separados sulfato y clínker CSA molido con poco o muy poco sulfato.
 - 60 Incluso sería posible mezclar clínker CSA y SCM sin moler y realizar el molido sobre la mezcla, pero esto último no se prefiere. La triturbabilidad generalmente difiere. Un molido separado también proporciona más flexibilidad.
 - 65 El aglutinante según la invención puede utilizarse para fabricar hormigón, mortero, enlucido y otros materiales de construcción de fraguado hidráulico. También es útil para fabricar composiciones químicas para construcción especiales tales como adhesivos para baldosas, soleras, etc. Su utilización puede producirse de la misma forma que

la de los aglutinantes o cementos conocidos. El aglutinante es específicamente adecuado para aplicaciones que se benefician de un menor calor de hidratación, es decir, especialmente para estructuras masivas tales como presas. También es muy útil para hormigón premezclado para cualquier finalidad.

- 5 El aglutinante según la invención proporciona un importante ahorro de energía adicional en comparación con los aglutinantes basados únicamente en cemento CSA. Muestra un desarrollo de resistencia mejorado en comparación con los aglutinantes que comprenden CSA y SCM conocidos de la técnica anterior.

- 10 La invención se ilustrará adicionalmente con referencia a los ejemplos siguientes, sin restringir el alcance a las formas de realización específicas descritas. Si no se especifica lo contrario, cualquier cantidad en % o partes es en peso y, en caso de duda, se refiere al peso total de la composición/mezcla en cuestión.

- 15 La invención incluye además todas las combinaciones de características descritas y especialmente de características preferidas que no se excluyen entre sí. Una caracterización como "aproximadamente", "alrededor de" y una expresión similar con respecto a un valor numérico significa que se incluyen hasta el 10% de valores más altos y más bajos, preferentemente hasta el 5% de valores más altos y más bajos, y en cualquier caso al menos hasta el 1% de valores más altos y más bajos, siendo el valor exacto el valor o límite más preferido.

Ejemplo 1

- 20 Se formaron aglutinantes compuestos según la invención y para comparación a partir de un clínker que comprende aproximadamente 45 g/100 g de beta-C₂S, 35 g/100 g de ΣC_4A_3-xFx y 11 g/100 g de aluminato (C₃A, CA). El contenido de ferritas fue inferior a 1 g/100 g. Se utilizó anhidrita natural como fuente de sulfato. Como material cementoso complementario se utilizó escoria o una mezcla de escoria y piedra caliza. Para proporcionar mezclas para comparación, se utilizó cuarzo como componente inerte en lugar del SCM. La mezcla de aglutinante compuesto, la relación $R_{\$/ (Y+A+F)}$ y su desarrollo de resistencia se muestra en la tabla 1. El desarrollo de resistencia se midió tal como se describe en la norma EN 196-1 en cubos de mortero de 2 cm de longitud de borde a partir de una mezcla de 2 partes (en peso) de cemento, 3 partes de arena (ISS1, tamaño de Ø de 1 mm) y 1 parte de agua. La relación agua/aglutinante fue de 0,5. La velocidad de carga se ajustó a 0,4 kN/s.

- 30 Se puede observar que a valores bajos de $R_{\$/ (Y+A+F)}$, tales como, por ejemplo, 0,25 o 0,35, no se observó una contribución (medible) de la escoria al desarrollo de resistencia durante el período de tiempo investigado. Para las muestras con valores de $R_{\$/ (Y+A+F)}$ de 0,55 y 0,74 ya después de 90 días de hidratación se logró un aumento de la resistencia de alrededor de 7 MPa (0,55) a 12 MPa (0,74) en comparación con la referencia que contiene cuarzo.

35

Tabla 1

Nº	clínker (incluido sulfato)	escoria	piedra caliza	cuarzo	$R_{\$/ (Y+A+F)}$	resistencia [MPa] después de				
						1d	2d	7d	28d	90d
1	70%	30%			0,74	23,8	ND	28,5	35,3	50,0
2	70%	25%	5%		0,74	23,7	ND	27,8	36,2	49,1
3	70%	20%	10%		0,74	23,0	ND	27,3	35,4	45,0
4	70%			30%	0,74	15,0	ND	28,4	34,1	37,7
5	74,5%	25,5			0,55	20,3	23,5	34,9	37,2	45,4
6	74,5%			25,5	0,55	19,1	21,5	32,8	38,6	37,7
7	73%	27%			0,35	19,2	ND	22,9	28,6	31,2
8	73%	18%	9%		0,35	21,2	ND	26,0	30,3	31,3
9	73%			27%	0,35	21,6	ND	24,3	29,4	29,6
10	65%	35%			0,25	12,8	14,7	17,6	20,6	23,7
11	65%	30%	5%		0,25	13,4	15,2	17,8	21,2	24,8
12	65%	25%	10%		0,25	14,2	15,5	18,0	21,1	24,7
13	65%			35%	0,25	15,4	17,0	21,9	26,9	33,4
ND - no determinado										

REIVINDICACIONES

1. Aglutinante compuesto que contiene al menos un cemento de sulfoaluminato de calcio, que comprende el 20 - 80% en peso de $C_4A_3 \cdot xF_x$, en la que x varía de 0 a 2,
 5 0 - 70% en peso de C_2S , el 3 - 30% en peso de aluminatos seleccionados de entre CA , $C_{12}A_7$, CA_2 , C_3A , el 0 - 30% en peso de ferritas seleccionadas de entre $C_2A_yF_{1-y}$, en la que y varía de 0,2 a 0,8, C_2F , CF , CF_2 , el 0-30% en peso de ternesita,
 10 0 - 30% en peso de sulfato de calcio y hasta el 20% de fases secundarias, y al menos un material cementoso complementario, en el que la relación en peso de sulfato de calcio con respecto a la suma de ye'elimita, aluminatos y ferritas en el aglutinante compuesto varía de 0,5 a 0,85.
2. Aglutinante compuesto según la reivindicación 1, en el que el material cementoso complementario se elige de entre materiales hidráulicos latentes y/o materiales puzolánicos naturales o artificiales, preferentemente escorias
 15 hidráulicas latentes tales como escorias de alto horno granuladas molidas, cenizas volantes de tipo C y/o tipo F, arcillas o pizarras calcinadas, tierra de trass, polvo de ladrillo, vidrios artificiales, humo de sílice y residuos de materia orgánica quemada ricos en sílice, tales como cenizas de cáscara de arroz, y combinaciones de los mismos.
3. Aglutinante compuesto según la reivindicación 1 o 2, en el que la relación en peso de sulfato de calcio con respecto a la suma de ye'elimita, aluminatos y ferritas varía de 0,55 a 0,85, preferentemente de 0,6 a 0,85.
 20
4. Aglutinante compuesto según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el cemento de sulfoaluminato de calcio comprende el 25 - 50% en peso de $C_4A_3 \cdot xF_x$, en la que x varía de 0 a 2, el 10 - 60% en peso de C_2S , el 3 - 15% en peso de aluminatos, el 3 - 25% en peso de ferritas, el 3 - 25% en peso de ternesita, el 5 - 25% en peso de sulfato de calcio y hasta el 20% de fases secundarias, siendo la suma de todas las fases el 100%, con la condición
 25 de que el sulfato de calcio se proporcione como un componente separado y/o esté comprendido en el material cementoso complementario cuando este no esté contenido en el cemento de sulfoaluminato de calcio.
5. Aglutinante compuesto según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido de cemento de sulfoaluminato de calcio varía del 10 al 90% en peso, preferentemente del 20 al 70% en peso y de la forma más
 30 preferida del 30 al 60% en peso del aglutinante.
6. Aglutinante compuesto según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que los materiales cementosos complementarios comprenden del 0 al 100% en peso, preferentemente del 20 al 80% en peso y de la forma más
 35 preferida del 30 al 70% en peso de materiales hidráulicos latentes y del 0 al 40% en peso, preferentemente del 5 al 35% en peso y de la forma más preferida el 10 - 30% en peso de materiales puzolánicos con respecto a la cantidad total de materiales cementosos complementarios.
7. Aglutinante compuesto según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que este comprende al menos uno de entre cemento de aluminato de calcio, cemento Portland, clínker de cemento Portland, piedra caliza, dolomita,
 40 ternesita, sales alcalinas, sales alcalinotérreas, agentes de adición y aditivos.
8. Aglutinante compuesto según la reivindicación 7, en el que el contenido de cemento de aluminato de calcio, cemento Portland, clínker de cemento Portland, piedra caliza, ternesita y/o dolomita contenidos varía del 0,1 al 20%
 45 en peso, preferentemente del 3 al 20% en peso y de la forma más preferida del 5 al 15% en peso del aglutinante.
9. Aglutinante compuesto según la reivindicación 7 u 8, en el que el contenido de sales alcalinas y/o sales alcalinotérreas contenidas varía del 0,05% al 5% en peso, preferentemente del 0,1 al 3% en peso y de la forma más
 50 preferida del 0,5 al 2% en peso del aglutinante.
10. Aglutinante compuesto según al menos una de las reivindicaciones 7 a 9, en el que este contiene uno o más
 55 agentes de adición elegidos de entre aceleradores, retardantes, agentes aireantes, plastificantes, súperplastificantes, pigmentos, inhibidores de la corrosión, agentes adhesivos y coadyuvantes de bombeo.
11. Aglutinante compuesto según la reivindicación 10, en el que el contenido de agentes de adición contenidos varía del 0,01 al 5% en peso, preferentemente del 0,1 al 3% en peso y de la forma más preferida del 0,5 al 1,5% en peso.
12. Aglutinante compuesto según al menos una de las reivindicaciones 7 a 11, en el que este contiene aditivos
 60 elegidos de entre materiales de carga, fibras, tejidos/textiles, humo de sílice y vidrio triturado o molido.
13. Procedimiento de fabricación de un aglutinante compuesto que comprende las etapas siguientes:
 65 a) proporcionar al menos un cemento de sulfoaluminato de calcio que comprende el 20 - 80% en peso de $C_4A_3 \cdot xF_x$, en el que x varía de 0 a 2,
 0 - 70% en peso de C_2S , el 3 - 30% en peso de aluminatos seleccionados de entre CA , $C_{12}A_7$, CA_2 , C_3A , el 0 - 30% en peso de ferritas seleccionadas de entre $C_2A_yF_{1-y}$, en la que y varía de 0,2 a 0,8, C_2F , CF , CF_2 , el 0 - 30% en peso de ternesita,

ES 2 766 803 T3

0 - 30% en peso de sulfato de calcio y hasta el 20% de fases secundarias

b) proporcionar al menos un material cementoso complementario

5 c) mezclar del 10 al 90% en peso de cemento(s) de sulfoaluminato de calcio con del 10 al 90% en peso de material(es) cementoso(s) complementario(s), en el que la relación en peso de sulfato de calcio con respecto a la suma de ye'elimita, aluminatos y ferritas varía de 0,5 a 0,85.

10 14. Uso de un aglutinante según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12 para fabricar materiales de construcción de fraguado hidráulico tales como hormigón y mortero o composiciones químicas para construcción especiales tales como adhesivo para baldosas y soleras.