

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 015 225**

51 Int. Cl.:

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 7/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2018** **PCT/FR2018/052747**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2019** **WO19092360**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2018** **E 18812243 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2025** **EP 3707111**

54 Título: **Aglutinante etringítico para la fabricación de materiales de construcción y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

07.11.2017 FR 1760422

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.04.2025

73 Titular/es:

**HOFFMANN GREEN CEMENT TECHNOLOGIES
(100.00%)**

**La Bretauière - Chaillé-sous-les-Ormeaux
85310 Rives de l'Yon, FR**

72 Inventor/es:

HOFFMANN, DAVID

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 015 225 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 etringítico para la fabricación de materiales de construcción y procedimiento para su preparación

Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de los materiales de construcción. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un aglutinante etringítico a partir de una fuente de aluminosilicato, una fuente de sulfato de calcio y una fuente de hidróxido de calcio (o cal apagada, CH); comprendiendo dicho aglutinante un catalizador y un activador.

La presente invención igualmente se refiere a la uso del aglutinante etringítico obtenido mediante el procedimiento de la invención para proporcionar cementos, cementos para mampostería, morteros, hormigones, aglutinantes para carreteras y/o cales formuladas.

Estado de la técnica

La preparación de materiales de construcción como el hormigón o el cemento, por ejemplo, requiere la disponibilidad de aglutinantes cada vez más innovadores para satisfacer las crecientes necesidades en esta materia.

Entre los aglutinantes conocidos y usados, los aglutinantes etringíticos tienen la ventaja, cuando se mezclan con agua, de endurecerse rápidamente para proporcionar materiales con baja contracción y buena resistencia química.

Estos aglutinantes se preparan principalmente según dos métodos: por hidratación de un clínker a base de Ye'elemita (documento WO88/04285), o por formulación a partir de un cemento aluminoso (documento WO03/091179).

El documento US2014/360721 A tiene como objetivo proporcionar un cemento de bajo coste con propiedades mecánicas y de endurecimiento adaptadas a su uso en el refuerzo de formaciones subterráneas, como pozos de perforación de gas o petróleo. En él se describe una composición de cemento que puede comprender una fuente de aluminosilicato, una fuente de sulfato de calcio, una fuente de hidróxido de calcio y un activador tal como un ácido hidrocarboxílico.

El primer método, mediante hidratación, requiere la fabricación de un clínker a altas temperaturas (1200 °C-1300 °C). El segundo método, por formulación, requiere el uso de numerosos adyuvantes y materias primas costosas.

Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar un procedimiento para preparar un aglutinante etringítico que sea más simple de usar y menos costoso en términos de energía. En particular, existe la necesidad de proporcionar un procedimiento para preparar un aglutinante etringítico sin calentamiento. Es más, existe la necesidad de proporcionar un procedimiento más económico, que pueda llevarse a cabo a partir de materias primas que estén fácilmente disponibles y sean económicas, y que tenga una huella de carbono más baja que los procedimientos de la técnica anterior. Para este propósito, la solicitante busca, en especial, proporcionar un procedimiento aglutinante etringítico que pueda obtenerse sin el empleo de cemento Portland. De hecho, su fabricación, además de requerir numerosos recursos, produce una cantidad importante de contaminantes, lo que hace que su uso no sea deseable para la preparación de aglutinantes con una huella de carbono reducida.

Sorprendentemente, la solicitante ha demostrado que una mezcla que comprende al menos una fuente de aluminosilicato, una fuente de sulfato de calcio y cal, caracterizada por una relación estequiométrica de sulfato de calcio (RMK) disponible en la mezcla dentro de un intervalo de 0,05 a 1,25; y una tasa de saturación de hidróxido de calcio, Sat(CH), dentro de un intervalo de 0,75 a 8, permite la preparación de un aglutinante etringítico estable.

Es más, la solicitante ha demostrado que una mezcla que comprende al menos una fuente de aluminosilicato, una fuente de sulfato de calcio y una fuente de hidróxido de calcio, en presencia de un activador seleccionado entre compuestos que complejan cationes tales como calcio, aluminio y/o silicio, permite obtener materiales con mayores resistencias a la compresión y con mejores rendimientos que con los aglutinantes etringíticos convencionales.

Ventajosamente, el procedimiento de la invención permite proporcionar un aglutinante etringítico estable. Por tanto, cuando se usa el aglutinante etringítico de la invención, en la fabricación de un material de construcción, no conduce a ningún hinchamiento del material final con el tiempo, pero presenta mejores desempeños mecánicos que los aglutinantes puzolánicos convencionales.

Compendio

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un aglutinante etringítico que comprende:

- al menos una fuente de aluminosilicato caracterizada por un índice de actividad puzolánica (IPZ) determinado mediante el método de ensayo de Chapelle dentro de un intervalo de 200 mg/g a 2200 mg/g;
- al menos una fuente de sulfato de calcio;
- al menos una fuente de hidróxido de calcio;

- al menos un catalizador alcalino seleccionado entre fluoruro de sodio, aluminato de sodio, fosfato trisódico, ortosilicato de sodio, metasilicato de sodio, hexafluorosilicato de sodio, fluorofosfato de sodio, hexametafosfato de sodio, carbonato de sodio, borato de sodio, hexafluoroaluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de potasio o mezclas de estos; y

- 5 – al menos un activador seleccionado entre compuestos capaces de formar complejos con cationes, preferiblemente compuestos capaces de formar complejos con calcio, aluminio y/o silicio;

caracterizándose dicho aglutinante etringítico por:

- una tasa de saturación de hidróxido de calcio, denominada Sat(CH), dentro de un intervalo de 0,75 a 8; y
- una tasa de sulfato de calcio, denominada RMK, dentro de un intervalo de 0,05 a 1,25; definiéndose el parámetro RMK mediante la siguiente ecuación:

$$RMK = \frac{[Qm(CS) \times 552000]}{IPZ \times Q(MK) \times 3}$$

en la que:

IPZ representa el índice puzolánico de la fuente de aluminosilicato;

Q(MK) representa la cantidad en gramos de aluminosilicatos presentes en el aglutinante etringítico; y

- 15 Según una realización, el activador se selecciona entre sacarosa, alfa-hidroxiácidos o sus sales, etanolaminas o sus sales, y/o catecoles o derivados de estos. Según una realización, el aglutinante comprende asimismo un catalizador alcalino seleccionado preferiblemente entre fluoruro de sodio, aluminato de sodio, fosfato trisódico, ortosilicato de sodio, metasilicato de sodio, hexafluorosilicato de sodio, fluorofosfato de sodio, hexametafosfato de sodio, carbonato de sodio, borato de sodio, hexafluoroaluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de potasio o mezclas de estos.

- 20 Según una realización, la cantidad de catalizador está dentro de un intervalo de más del 0 % al 20 % en masa con respecto a la cantidad total del aglutinante.

Según una realización, la fuente de aluminosilicato es una puzolana, un producto fino obtenido de la producción de arcilla refractaria o ceniza de lodo de papel, preferiblemente un metacaolín.

- 25 Según una realización, la fuente de hidróxido de calcio es la cal apagada, la cal hidráulica, la cal viva, la cal viva con efecto retardado, la cal aérea, la cal apagada convencional o cualquier cal comercial.

Según una realización, la fuente de sulfato de calcio se selecciona entre anhidrita, yeso natural o yeso obtenido como subproducto de reacciones industriales tales como desulfoyeso, titanoyeso, fluoyeso o fosfoyeso.

Según una realización, el aglutinante asimismo comprende aditivos, preferiblemente escoria, más preferiblemente escoria de alto horno o escoria de aluminato amorfo.

- 30 La fuente de aluminosilicato se caracteriza por un índice de actividad puzolánica (IPZ) determinado mediante el método de ensayo de Chapelle dentro de un intervalo de 200 mg/g a 2200 mg/g.

Según una realización, la mezcla (fuente de aluminosilicato / fuente de sulfato de calcio / fuente de hidróxido de calcio) comprende o consiste en:

- un 50 % en masa de metacaolín triturado ARGICEM® de IPZ aproximadamente igual a 800 mg/g;

- 35 – un 25 % en masa de cal; y

- un 25 % en masa de yeso, con respecto a la masa total de la mezcla.

Según una realización, la mezcla (fuente de aluminosilicato / fuente de sulfato de calcio / fuente de hidróxido de calcio) comprende o consiste en:

- un 60 % en masa de metacaolín triturado ARGICEM® de IPZ aproximadamente igual a 800 mg/g;

- 40 – un 30 % en masa de cal; y

- un 10 % en masa de yeso, con respecto a la masa total de la mezcla.

La presente invención igualmente se refiere a un procedimiento para preparar un aglutinante como se describió anteriormente, que comprende la mezcla de al menos:

- una fuente de aluminosilicato caracterizada por un índice de actividad puzolánica (IPZ) determinado mediante el método de ensayo de Chapelle dentro de un intervalo de 200 mg/g a 2200 mg/g;
 - una fuente de sulfato de calcio;
 - una fuente de hidróxido de calcio;
- 5 – al menos un catalizador alcalino seleccionado entre fluoruro de sodio, aluminato de sodio, fosfato trisódico, ortosilicato de sodio, metasilicato de sodio, hexafluorosilicato de sodio, fluorofosfato de sodio, hexametáfosfato de sodio, carbonato de sodio, borato de sodio, hexafluoroaluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de potasio o mezclas de estos; y
- 10 – al menos un activador seleccionado entre compuestos capaces de formar complejos con cationes, preferiblemente compuestos capaces de formar complejos con calcio, aluminio y/o silicio; estando caracterizado dicho aglomerante etringítico por
- una tasa de saturación de hidróxido de calcio, denominada Sat(CH), dentro de un intervalo de 0,75 a 8;
- y
- 15 – una tasa de sulfato de calcio, denominada RMK, dentro de un intervalo de 0,05 a 1,25; definiéndose el parámetro RMK mediante la siguiente ecuación:

$$RMK = \frac{[Qm(C\$) \times 5920000]}{IPZ \times Q(MK) \times 3}$$

en la que:

IPZ representa el índice puzolánico de la fuente de aluminosilicato;

Q(MK) representa la cantidad en gramos de aluminosilicatos presentes en el aglutinante etringítico; y

- 20 Qm(C\$) representa la cantidad, en moles, de sulfato de calcio presente en el aglutinante etringítico.

Según una realización, la temperatura a la que se efectúa la mezcla es de más de 0 °C a 50 °C, preferiblemente de 10 °C a 40 °C, de manera más preferible aproximadamente 25 °C.

- La presente invención igualmente se refiere a la uso del aglutinante etringítico de la invención tal como se describió anteriormente, para la preparación de cementos, cementos para mampostería, morteros, hormigones, aglutinantes para carreteras y/o cal formulada.
- 25

Definiciones

En la presente invención, los términos a continuación se definen de la siguiente manera:

- “Alfahidroxiácido” se refiere a un ácido carboxílico que comprende un grupo hidroxilo (-OH) en el carbono adyacente a la función carboxílica.
- 30 – “Activador” se refiere a cualquier producto capaz de aumentar el rendimiento de la reacción durante la formación de la etringita.
- “Aluminosilicato” se refiere a un compuesto químico mineral de la familia de los silicatos en el que ciertos átomos de silicio (Si) han sido reemplazados por átomos de aluminio.
 - “Anhidrita” se refiere a un compuesto mineral químico de sulfato de calcio anhidro, con la fórmula bruta CaSO₄.
- 35 – “Hormigón” se refiere a un mortero en el que el tamaño de los granulados es superior a 4 mm.
- “Catalizador” se refiere a cualquier producto que participe en una reacción química para aumentar su velocidad, pero que se regenere o elimine durante la reacción o al final de esta. Según una realización, el término “catalizador” significa cualquier producto químico capaz de acelerar la velocidad de reacción entre la fuente de aluminosilicato (tal como un metacaolín, por ejemplo) y la fuente de hidróxido de calcio (tal como la cal apagada, por ejemplo); preferiblemente para obtener aluminato de calcio.
- 40 – “Catalizador alcalino” se refiere a un catalizador que comprende al menos un elemento alcalino (es decir, al menos un metal del grupo de los metales alcalinos, preferiblemente litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs) o francio (Fr)).

- “Catecol” o “pirocatecol” o “benceno-1,2-diol” se refieren a un compuesto orgánico con la fórmula bruta $C_6H_4(OH)_2$.
- “Ceniza de lodo” se refiere a la ceniza resultante de la combustión del lodo obtenido durante la fabricación de pasta de papel.
- 5 – “Cal” o “cal aérea” o “cal apagada” se refieren a un compuesto químico mineral de hidróxido de calcio, con la fórmula bruta $Ca(OH)_2$. Estos términos se refieren a la cal obtenida al hidratar la cal viva. Según una realización, estos términos igualmente se refieren a compuestos que tienen hidróxido de calcio como su componente principal y que comprenden impurezas sólidas como compuestos minoritarios.
- 10 – “Cal hidráulica natural” se refiere a una cal que fragua primero con agua y luego con aire, formada a partir de un depósito de piedra caliza que contiene un poco de arcilla.
- “Cal viva” se refiere a la cal anhidra obtenida tras sacarla del horno de cal tras pirólisis a 900 °C. El componente mayoritario de la cal viva es el óxido de calcio (CaO).
- “Cal con efecto retardado” se refiere a la cal viva obtenida de un procedimiento de cocción especial que ralentiza la rehidratación durante el contacto con el agua.
- 15 – “Cemento” se refiere a un aglutinante hidráulico (es decir, un polvo mineral) que, en contacto con el agua o una solución salina, fragua y se endurece.
- “Cemento para mampostería” se refiere al cemento cuyos desempeños se han modificado para que sea directamente usable en mampostería.
- 20 – “Agente complejante” se refiere a cualquier producto capaz de complejar un ion; preferiblemente un catión; más preferiblemente un catión de un metal alcalinotérreo. Según una realización, el agente complejante es un compuesto capaz de complejar los elementos calcio (Ca), aluminio (Al) y silicio (Si).
- “Desulfoyeso” se refiere al yeso obtenido durante la desulfuración de los gases de combustión del carbón y los combustibles, en particular, en el caso de las centrales térmicas o nucleares. Según una realización, el desulfoyeso es un subproducto de fabricación (residuos de centrales térmicas).
- 25 – “Etringita” se refiere a una especie mineral compuesta de sulfato de calcio y aluminio hidratado, con la fórmula $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$.
- “Etanolaminas” se refiere a un compuesto orgánico de fórmula $HO-(CH_2)_2-NH_2$ (monoetanolamina), de fórmula $HO-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-OH$ (dietanolamina), o de fórmula $N[(CH_2)_2-OH]_2$ (ietanolamina).
- 30 – “Fluoyeso” se refiere al yeso obtenido durante la fabricación del ácido fluorhídrico. Según una realización, el fluoyeso es un subproducto de la fabricación de ácido fluorhídrico (residuo).
- “Yeso” se refiere a un compuesto de sulfato de calcio dihidratado, con la fórmula $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.
- “IPZ” o “índice puzolánico” o “índice de actividad puzolánica” representan la fracción activa de un aluminosilicato como un metacaolín, es decir, la cantidad de hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$, que puede fijarse en un gramo de aluminosilicato. Este índice (expresado en mg/g) se puede determinar mediante métodos conocidos por los expertos en la materia, tales como, por ejemplo, el ensayo de Chapelle (M. CYR y G. ESCADEILLAS, <http://dspace.univtlemcen.dz/bitstream/112/624/1/Normalisation-du-metakaolin-pourquoiccomment.pdf>).
- 35 – “Escoria” se refiere al desecho formado durante la fusión o elaboración de un metal por medios líquidos. La escoria está compuesta por una mezcla de silicatos, aluminatos y cal y, opcionalmente, óxidos metálicos con la excepción de los óxidos de hierro.
- 40 – “Escoria de alto horno” se refiere a cualquier subproducto de la industria siderúrgica que se forme durante la preparación del hierro fundido a partir del mineral de hierro.
- “Escoria de aluminato amorfo” se refiere a una escoria de acero con un alto contenido de aluminio cuyo proceso de enfriamiento ha hecho que la estructura sea amorfa.
- 45 – “Aglutinante hidráulico” se refiere a cualquier mezcla en polvo que, cuando está hidratada, tiene la propiedad de solidificarse y luego endurecerse al adquirir características mecánicas como la resistencia a la compresión, la resistencia a la tracción o la adherencia.
- “Aglutinante etringítico” se refiere a un aglutinante hidráulico cuyos constituyentes, durante su hidratación, se

transforman y proporcionan etringita con la fórmula $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ como hidrato principal.

- “Metacaolín” se refiere a un polvo resultante de la calcinación y molienda de la arcilla. Según una realización, la metakaloína es un polvo obtenido de la calcinación y molienda de una arcilla compuesta mayoritariamente de caolinita. Según una realización, el metacaolín es un polvo constituido principalmente por partículas amorfas de silicato de alúmina compuestas esencialmente por óxido de silicio reactivo (SiO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3).
- “Mortero” se refiere a una formulación que comprende un aglutinante, arena, agua y, opcionalmente, aditivos, o está constituido por estos.
- “Fosfoyeso” se refiere al yeso formado durante la fabricación de ácido fosfórico a partir de fosfato natural. Según una realización, el fosfoyeso es un subproducto de la fabricación de ácido fosfórico (residuo).
- “Puzolana” se refiere a un material silicoaluminoso, natural o artificial, que puede combinarse con la cal a temperatura ambiente y en presencia de agua.
- “RMK” se define mediante la ecuación siguiente:

$$RMK = \frac{[Qm(C\$) \times 592000]}{IPZ \times Q(MK) \times 3}$$

en la que:

- IPZ representa el índice puzolánico de la fuente de aluminosilicato;
- Q(MK) representa la cantidad en masa, preferiblemente en gramos, de aluminosilicatos presentes en el aglutinante etringítico; y
- Qm(C\$) representa la cantidad, en moles, de sulfato de calcio presente en el aglutinante etringítico.
- “Sacarosa” se refiere a un compuesto químico de una molécula de glucosa y una molécula de fructosa unidas por sus agrupamientos reductores y que tiene la fórmula $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.
- “Sat(CH)” representa la tasa de saturación en masa de hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en una composición dada. Se determina según la siguiente ecuación (e1):

$$Sat(CH) = \frac{Q(CH)}{QST(CH)} \quad (e1)$$

donde:

- Q(CH) representa la cantidad, en gramos, de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en la mezcla de la invención; y
- QST(CH) representa la cantidad, en gramos, de hidróxido de calcio estequiométricamente necesaria para la reacción de formación de etringita. El parámetro QST(CH) se puede determinar según la siguiente ecuación (e2):

$$QST(CH) = \frac{[IPZ \times Q(MK) \times 0,000625]}{P(CH)} \quad (e2)$$

- donde:
- IPZ representa el índice puzolánico tal como se ha definido anteriormente;
- Q(MK) representa la cantidad, en gramos, de metacaolín o aluminosilicatos presentes en la mezcla; y
- P(CH) representa la pureza de la fuente de hidróxido de calcio, tal como, por ejemplo, la cal, en el hidróxido de calcio.
- “Sulfato de calcio” se refiere a un compuesto mineral químico anhidro, con la fórmula CaSO_4 .
- “Titanoyeso” se refiere al yeso formado durante la fabricación del titanio. Según una realización, el titanoyeso es un subproducto durante la fabricación del titanio (residuo).

- “Yeso de demolición” se refiere al yeso obtenido por molienda de cartón yeso o todas las formas de yeso de construcción.

Descripción detallada

Procedimiento

- 5 Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento para preparar un aglutinante etringítico. Según una realización, el procedimiento de la invención se refiere a la preparación de un aglutinante hidráulico para la formación de etringita como hidrato principal, preferiblemente etringita primaria.

En particular, la invención se refiere a un procedimiento para preparar un aglutinante etringítico que comprende una etapa de mezcla de al menos:

- 10 – una fuente de aluminosilicato caracterizada por un índice de actividad puzolánica (IPZ) determinado mediante el método de ensayo de Chapelle dentro de un intervalo de 200 mg/g a 2200 mg/g;
- una fuente de sulfato de calcio; y
- una fuente de hidróxido de calcio (o cal);
- 15 – al menos un catalizador alcalino seleccionado entre fluoruro de sodio, aluminato de sodio, fosfato trisódico, ortosilicato de sodio, metasilicato de sodio, hexafluorosilicato de sodio, fluorofosfato de sodio, hexametáfosfato de sodio, carbonato de sodio, borato de sodio, hexafluoroaluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de potasio o mezclas de estos; y
- al menos un activador seleccionado entre compuestos capaces de formar complejos con cationes, preferiblemente compuestos capaces de formar complejos con calcio, aluminio y/o silicio; presentando dicha mezcla:
- 20 – una tasa de saturación de hidróxido de calcio, denominada Sat(CH), incluida en un intervalo de 0,75 a 8; y
- una tasa de sulfato de calcio, denominada RMK, dentro de un intervalo de 0,05 a 1,25; estando definidos los parámetros RMK y Sat(CH) según la reivindicación 1.

- 25 Según una realización, la fuente de aluminosilicato comprende aluminosilicato o está constituida por un aluminosilicato. Según una realización, la fuente de aluminosilicato comprende metacaolín, arcilla calcinada o un producto fino obtenido de la producción de arcilla refractaria, o está constituida por estos. Según una realización, el procedimiento para preparar un aglutinante etringítico no comprende la uso de cemento Portland. Según una realización, la fuente de aluminosilicato es una puzolana, un producto fino obtenido de la producción de arcilla refractaria o ceniza de lodo de papel, preferiblemente metacaolín.

- 30 Según una realización, el metacaolín es un producto comercial, preferiblemente el metacaolín es metacaolín Argicem®, metacaolín Argical M1000®, Argical M1200S®, Metastar® M501, Soka Metasial® o sus equivalentes. Según una realización, la fuente de aluminosilicato es un producto fino procedente de la industria de la arcilla refractaria. Según una realización, la fuente de sulfato de calcio se selecciona entre anhidrita, yeso natural o yeso obtenido como subproducto de reacciones industriales tales como desulfoyeso, titanoyeso, fluoyeso o fosfoyeso. Según una
- 35 realización, la fuente de sulfato de calcio comprende yeso, anhidrita y/o escayola, o está constituida por estos. Según una realización, la fuente de sulfato de calcio es la escayola alfa y/o beta. Según una realización, la fuente de sulfato de calcio comprende anhidrita, preferiblemente anhidrita natural, o está constituida por esta.

- Según una realización, la fuente de hidróxido de calcio es la cal apagada. Según una realización, la fuente de hidróxido de calcio es la cal aérea. Según una realización, la fuente de hidróxido de calcio es la cal hidráulica. Según una
- 40 realización, la fuente de hidróxido de calcio es la cal aérea. Según una realización, la fuente de hidróxido de calcio se obtiene de la cal viva.

Según una realización, la fuente de hidróxido de calcio se selecciona de entre cales comerciales tales como, por ejemplo, cal LHOIST® CL80, cal LHOIST® CL90, cal LHOIST Sorbacal® o cal aérea apagada Decorchaux® CL90.

- 45 Según una realización, el aglutinante de la invención asimismo puede comprender al menos un aditivo secundario, tal como una carga, preferiblemente una carga calcárea.

Según una realización, el aditivo secundario es una carga mineral, preferiblemente seleccionada entre cargas calcáreas, cargas síliceas o escoria granulada.

La invención se refiere a un procedimiento para preparar un aglutinante etringítico que comprende una etapa de mezcla de al menos:

- 50 – una fuente de aluminosilicato;

- una fuente de sulfato de calcio;
- una fuente de hidróxido de calcio (o cal);
- y una mezcla aceleradora de fraguado que comprende un catalizador y un activador.

5 La adición de al menos un catalizador y al menos un activador al aglutinante permite acelerar el fraguado del aglutinante durante su hidratación para obtener un material de construcción.

Según una realización, la invención se refiere a un procedimiento para preparar un aglutinante etringítico que comprende una etapa de mezcla de al menos:

- una fuente de aluminosilicato;
- una fuente de sulfato de calcio;
- 10 – una fuente de hidróxido de calcio (o cal);
- sacarosa;
- ácido tartárico; y
- un aluminato alcalino, preferiblemente aluminato de sodio.

15 Según una realización, el aglutinante de la invención no comprende ácido oxálico, trietanolamina y/o aluminato de potasio. Según una realización, el aglutinante de la invención no comprende ácido tartárico y/o sacarosa. Según una realización, el aglutinante de la invención no comprende ácido mícico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico, sacarosa y/o ácido hidroxipolicarboxílico.

Según una realización, la mezcla comprende:

- metacaolín triturado ARGICEM® de IPZ entre 700 mg/g y 800 mg/g;
- 20 – cal apagada del tipo CL90 con un contenido de cal LEDUC de aproximadamente el 90 %, y
- yeso.

Según una realización, el aglutinante de la invención comprende:

- metacaolín Argical M1000®;
- sulfato de calcio de cantera;
- 25 – cal CL90;
- un catalizador; y
- un activador.

30 Según una realización, el aglutinante comprende de más del 0 % al 20 %, preferiblemente de más del 0 % al 15 %, más preferiblemente del 1 % al 10 %, en masa de catalizadores con respecto a la masa total del aglutinante. Según una realización, el aglutinante comprende del 1 % al 20 %, preferiblemente del 2 % al 20 %, del 3 % al 20 %, del 4 % al 20 %, del 5 % al 20 %, del 6 % al 20 %, del 7 % al 20 %, del 8 % al 20 %, del 9 % al 20 %, del 10 % al 20 %, del 11 % al 20 %, del 12 % al 20 %, del 13 % al 20 %, del 14 % al 20 %, del 15 % al 20 %, del 16 % al 20 %, del 17 % al 20 %, del 18 % al 20 %, del 19 % al 20 %, en masa de catalizadores con respecto a la masa total del aglutinante. Según una realización, el aglutinante comprende el 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 % en masa de catalizadores con respecto a la masa total del aglutinante.

35 Según una realización, el aglutinante comprende del 1 % al 10 % en masa de activadores con respecto a la masa total del aglutinante. Según una realización, el aglutinante comprende del 1 % al 20 %, preferiblemente del 2 % al 20 %, del 3 % al 20 %, del 4 % al 20 %, del 5 % al 20 %, del 6 % al 20 %, del 7 % al 20 %, del 8 % al 20 %, del 9 % al 20 %, del 10 % al 20 %, del 11 % al 20 %, del 12 % al 20 %, del 13 % al 20 %, del 14 % al 20 %, del 15 % al 20 %, del 16 % al 20 %, del 17 % al 20 %, del 18 % al 20 %, del 19 % al 20 %, en masa de activadores con respecto a la masa total del aglutinante. Según una realización, el aglutinante comprende el 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 % en masa de activadores con respecto a la masa total del aglutinante.

Según una realización, el aglutinante comprende de más del 0 % al 2 %, preferiblemente de más del 0 %; el 0,1 %; el 0,2 %; el 0,3 %; el 0,4 %; el 0,5 %; el 0,6 %; el 0,7 %; el 0,8 %; el 0,9 %; el 1 %; el 1,1 %; el 1,2 %; el 1,3 %; el 1,4 %;

el 1,5 %; el 1,6 %; el 1,7 %; el 1,8 %; el 1,9 % o el 2 %, de activadores y/o catalizadores en masa con respecto a la masa total del aglutinante.

Según una realización, la mezcla comprende del 1 % al 30 %, preferiblemente del 5 % al 20 %, de aditivos secundarios en masa con respecto a la masa total de la mezcla o del aglutinante. Según una realización, la mezcla comprende del 1 % al 30 %, preferiblemente del 2 % al 30 %, del 3 % al 30 %, del 4 % al 30 %, del 5 % al 30 %, del 6 % al 30 %, del 7 % al 30 %, del 8 % al 30 %, del 9 % al 30 %, del 10 % al 30 %, del 12 % al 30 %, del 13 % al 30 %, del 14 % al 30 %, del 15 % al 30 %, del 16 % al 30 %, del 17 % al 30 %, del 18 % al 30 %, del 19 % al 30 %, del 20 % al 30 %, del 21 % al 30 %, del 22 % al 30 %, del 23 % al 30 %, del 24 % al 30 %, del 25 % al 30 %, del 26 % al 30 %, del 27 % al 30 %, del 28 % al 30 % o del 29 % al 30 % de aditivos secundarios en masa con respecto a la masa total de la mezcla o del aglutinante. Según una realización, la mezcla comprende el 1 %, el 2 %, el 3 %, el 4 %, el 5 %, el 6 %, el 7 %, el 8 %, el 9 %, el 10 %, el 11 %, el 12 %, el 13 %, el 14 %, el 15 %, el 16 %, el 17 %, el 18 %, el 19 %, el 20 %, el 21 %, el 22 %, el 23 %, el 24 %, el 25 %, el 26 %, el 27 %, el 28 %, el 29 % o el 30 % en masa de aditivos con respecto a la masa total de la mezcla o del aglutinante.

Según una realización, la adición de un aditivo secundario permite un aumento del 1 % al 100 %, preferiblemente del 5 % al 60 %, en los desempeños mecánicos, en particular, de la resistencia a la compresión, del material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención, con respecto a la misma mezcla de la invención sin aditivo secundario.

Ventajosamente, la adición de aditivo secundario a la mezcla de la invención conduce a una sinergia de los desempeños mecánicos del material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención. Ventajosamente, la adición de aditivo secundario a la mezcla de la invención permite disminuir la demanda de agua y modificar la contracción dimensional cuando se usa el aglutinante etringítico de la invención.

Según una realización, la mezcla de la invención asimismo comprende un adyuvante, preferiblemente seleccionado de entre reductores de agua y/o superplastificantes, agentes hidrófugos, agentes antiespumantes, agentes arrastradores de aire y/o fibras.

Según una realización, el reductor de agua y/o el superplastificante es un polímero; se selecciona preferiblemente entre poli(met)acrílicos, policarboxilatos y/o poliolefinas tales como polietilenos (PE), o sus copolímeros; más preferiblemente, el reductor de agua se selecciona entre los productos comercializados por la empresa SIKA: Tempo 9®, Tempo 12®, Viscocrete 125®, Viscocrete 150®, Viscocrete 225®, Viscocrete 430®, Viscocrete 111®, Viscocrete 510® o Viscocrete 250®.

Según una realización, el reductor de agua no es un lignosulfonato.

Según una realización, el agente hidrófugo se selecciona entre siliconas y/o sales de ácido carboxílico; preferiblemente siliconas y/o estearatos. Según una realización, el agente hidrófugo se selecciona entre los productos comerciales SiKA Hydrofuge HW®, SiKA WT-115®, Dow Corning SHP 50®, Dow Corning SHP 60+® y Dow Corning IE 6692®. Según una realización, el agente hidrófugo se selecciona entre estearato de magnesio, estearato de calcio y estearato de aluminio.

Según una realización, el agente antiespumante es un siloxano, preferiblemente un poli(siloxano), más preferiblemente un polidimetilsiloxano (PDMS).

Según una realización, el arrastrador de aire se selecciona de entre los productos comerciales SIKA AER®, preferiblemente SIKA AER 5® y SIKA AER 200®. En la presente invención, el término "arrastrador de aire" significa cualquier compuesto o formulación química que permita introducir burbujas de aire finas en una mezcla. Según una realización, el arrastrador de aire proporciona burbujas de aire con un diámetro promedio de entre 10 µm y 500 µm. Según una realización, las fibras se seleccionan entre fibras metálicas, fibras poliméricas tales como fibras de polietileno, fibras vegetales y/o fibras de vidrio.

Según una realización, los agentes de curado se seleccionan entre los productos comerciales Pieri Cure & Fix® y Antisol®. En la presente invención, el término "producto de curado" significa cualquier compuesto capaz de limitar la evaporación del agua durante el endurecimiento del hormigón o mortero usando el aglutinante etringítico de la invención.

Según una realización, el aceite de encofrado se selecciona entre aceites naturales o sintéticos, vegetales o minerales; preferiblemente aceites vegetales; más preferiblemente aceite Decoffre Emulsion Végétale E® comercializado por la empresa SIKA o aceite Decoffre Végétale E® comercializado por la empresa Deltapro.

Según una realización, el aglutinante etringítico es anhidro. Según una realización, el aglutinante etringítico no comprende una cantidad suficiente de agua para hidratar los compuestos de la mezcla y/o hacer que el aglutinante etringítico se endurezca. Según una realización, el aglutinante etringítico asimismo comprende agua.

El aglutinante o la mezcla etringítica se caracteriza por:

- una tasa de saturación de hidróxido de calcio, denominada Sat(CH), dentro de un intervalo de 0,75 a 8; y
- una tasa de sulfato de calcio, denominada RMK, dentro de un intervalo de 0,05 a 1,25; definiéndose el parámetro

RMK mediante la siguiente ecuación:

$$RMK = \frac{Qm(C\$)}{Q(MK) \times IPZ}$$

en la que:

IPZ representa el índice puzolánico de la fuente de aluminosilicato;

- 5 Q(MK) representa la cantidad en gramos de aluminosilicatos presentes en el aglutinante etringítico; y
- Qm(C\$) representa la cantidad, en moles, de sulfato de calcio presente en el aglutinante etringítico.

El índice puzolánico, IPZ, está dentro de un intervalo de 200 mg/g a 2200 mg/g, preferiblemente de 400 mg/g a 2000 mg/g, más preferiblemente de 600 mg/g a 1800 mg/g. Según una realización, el índice puzolánico, IPZ, está comprendido preferiblemente en un intervalo de 550 mg/g a 2200 mg/g, de 600 mg/g a 2200 mg/g, de 700 mg/g a 2200 mg/g, de 800 mg/g a 2200 mg/g, de 900 mg/g a 2200 mg/g, de 1000 mg/g a 2200 mg/g, de 1100 mg/g a 2200 mg/g, de 1200 mg/g a 2200 mg/g, de 1300 mg/g a 2200 mg/g, de 1400 mg/g a 2200 mg/g, de 1500 mg/g a 2200 mg/g, de 200 mg/g a 1900 mg/g, de 200 mg/g a 1800 mg/g, de 200 mg/g a 1700 mg/g, de 200 mg/g a 1600 mg/g, de 200 mg/g a 1500 mg/g, de 200 mg/g a 1400 mg/g, de 200 mg/g a 1300 mg/g, de 200 mg/g a 1200 mg/g, de 200 mg/g a 1100 mg/g, de 200 mg/g a 1000 mg/g, de 200 mg/g a 900 mg/g. Según una realización, el índice puzolánico, IPZ, es de 600 mg/g, 700 mg/g, 800 mg/g, 900 mg/g, 1000 mg/g, 1100 mg/g, 1200 mg/g, 1300 mg/g o 1400 mg/g.

El parámetro RMK tal como se definió antes está dentro de un intervalo de 0,05 a 1,25; preferiblemente de 0,1 a 1; más preferiblemente de 0,2 a 0,8. Según una realización, el parámetro RMK tal como se definió antes está dentro de un intervalo de 0,1 a 1,25; de 0,2 a 1,25; de 0,3 a 1,25; de 0,4 a 1,25; de 0,5 a 1,25; de 0,6 a 1,25; de 0,7 a 1,25; de 0,8 a 1,25; de 0,9 a 1,25; de 1 a 1,25. Según una realización, el parámetro RMK tal como se definió antes está comprendido en el intervalo de 0,1 a 1,25; de 0,1 a 1,2; de 0,1 a 1,25; de 0,1 a 1,1; de 0,1 a 1; de 0,1 a 0,9; de 0,1 a 0,8; de 0,1 a 0,7; de 0,1 a 0,6; de 0,1 a 0,5; de 0,1 a 0,4; de 0,1 a 0,3 o de 0,1 a 0,2. Según una realización, el parámetro RMK tal como se definió antes está dentro de un intervalo de 0,20 a 0,80; preferiblemente de 0,25 a 0,80; 0,30 a 0,80; 0,35 a 0,80; 0,40 a 0,80; 0,45 a 0,80; 0,50 a 0,80; 0,55 a 0,80; 0,60 a 0,80; 0,65 a 0,80 o 0,70 a 0,80. Según una realización, el parámetro RMK tal como se definió antes está dentro de un intervalo de 0,20 a 0,80; preferiblemente de 0,20 a 0,75; de 0,20 a 0,70; de 0,20 a 0,65; de 0,20 a 0,60; de 0,20 a 0,55; de 0,20 a 0,50; de 0,20 a 0,45; de 0,20 a 0,40; de 0,20 a 0,35; de 0,20 a 0,30 o de 0,20 a 0,25.

El parámetro Sat(CH) tal como se definió antes está dentro de un intervalo de 0,75 a 8; preferiblemente de 1 a 8; de 2 a 8; de 3 a 8; de 4 a 8; de 5 a 8; de 6 a 8 o de 7 a 8. Según una realización, el parámetro Sat(CH) es igual a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8. Según una realización, el parámetro Sat(CH) tal como se definió antes está dentro de un intervalo de 0,75 a 7; de 0,75 a 6; de 0,75 a 5; de 0,75 a 4; de 0,75 a 3; de 0,75 a 2 o de 0,75 a 1. En la presente invención, la tasa de hidróxido de calcio en estas sales se puede determinar mediante cualquier método conocido por un experto en la materia, tal como, por ejemplo, el método Leduc (Hornain, 1995).

Aglutinante etringítico

La invención se refiere a un aglutinante etringítico. En particular, la invención se refiere a un aglutinante etringítico que puede obtenerse a partir del procedimiento de la invención tal como se ha descrito anteriormente.

Según una realización, el aglutinante etringítico se obtiene a partir de una mezcla de al menos:

- al menos una fuente de aluminosilicato como la descrita anteriormente;
- al menos una fuente de sulfato de calcio como se describió anteriormente;
- al menos una fuente de hidróxido de calcio tal como se describió anteriormente; y
- al menos un catalizador alcalino seleccionado entre fluoruro de sodio, aluminato de sodio, fosfato trisódico, ortosilicato de sodio, metasilicato de sodio, hexafluorosilicato de sodio, fluorofosfato de sodio, hexametáfosfato de sodio, carbonato de sodio, borato de sodio, hexafluoroaluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de potasio o mezclas de estos;
- al menos un activador tal como se describió anteriormente, de manera preferible seleccionado entre compuestos capaces de formar complejos con cationes, preferiblemente compuestos capaces de formar complejos con calcio, aluminio y/o silicio.

El ligando etringítico tiene un parámetro RMK tal como se definió antes, dentro de un intervalo de 0,05 a 1,25; preferiblemente de 0,1 a 1; más preferiblemente de 0,2 a 0,8. Según una realización, el parámetro RMK tal como se definió antes está dentro de un intervalo de 0,1 a 1,25; de 0,2 a 1,25; de 0,3 a 1,25; de 0,4 a 1,25; de 0,5 a 1,25; de 0,6 a 1,25; de 0,7 a 1,25; de 0,8 a 1,25; de 0,9 a 1,25; de 1 a 1,25. Según una realización, el parámetro RMK tal como

se definió antes está comprendido en el intervalo de 0,1 a 1,25; de 0,1 a 1,2; de 0,1 a 1,25; de 0,1 a 1,1; de 0,1 a 1; de 0,1 a 0,9; de 0,1 a 0,8; de 0,1 a 0,7; de 0,1 a 0,6; de 0,1 a 0,5; de 0,1 a 0,4; de 0,1 a 0,3 o de 0,1 a 0,2. Según una realización, el parámetro RMK tal como se definió antes está dentro de un intervalo de 0,20 a 0,80; preferiblemente de 0,25 a 0,80; 0,30 a 0,80; 0,35 a 0,80; 0,40 a 0,80; 0,45 a 0,80; 0,50 a 0,80; 0,55 a 0,80; 0,60 a 0,80; 0,65 a 0,80 o 0,70 a 0,80. Según una realización, el parámetro RMK tal como se definió antes está dentro de un intervalo de 0,20 a 0,80; preferiblemente de 0,20 a 0,75; de 0,20 a 0,70; de 0,20 a 0,65; de 0,20 a 0,60; de 0,20 a 0,55; de 0,20 a 0,50; de 0,20 a 0,45; de 0,20 a 0,40; de 0,20 a 0,35; de 0,20 a 0,30 o de 0,20 a 0,25.

El aglutinante etringítico tiene un parámetro Sat(CH) como se definió antes, dentro de un intervalo de 0,75 a 8; preferiblemente de 1 a 8; de 2 a 8; de 3 a 8; de 4 a 8; de 5 a 8; de 6 a 8 o de 7 a 8. Según una realización, el parámetro Sat(CH) es igual a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8. Según una realización, el parámetro Sat(CH) tal como se definió antes está dentro de un intervalo de 0,75 a 8; de 0,75 a 7; de 0,75 a 6; de 0,75 a 5; de 0,75 a 4; de 0,75 a 3; de 0,75 a 2 o de 0,75 a 1.

Uso

La invención igualmente se refiere a la uso del aglutinante etringítico de la invención para la preparación de materiales de construcción.

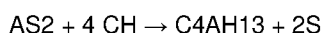
Según una realización, el aglutinante etringítico de la invención se usa para la preparación de cemento, cemento para mampostería, aglutinante para carreteras, hormigón, mortero y/o cal formulada.

Material de construcción

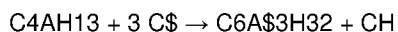
Se obtiene un material por hidratación del aglutinante etringítico de la invención.

Durante la hidratación del aglutinante etringítico, se llevan a cabo dos reacciones químicas para obtener etringita:

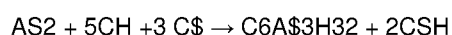
(1) Reacción entre la cal y el aluminosilicato que conduce a la formación de aluminato de calcio (C4AH13 en notación de cemento)



(2) Reacción del aluminato de calcio formado en (1) con sulfato de calcio que conduce a la formación de etringita



La ecuación de equilibrio para la reacción de hidratación del aglutinante etringítico es:



En la presente invención, la hidratación del aglutinante etringítico de la invención conduce a un material cuya densidad depende de las aplicaciones previstas. Según una realización, el material de la invención tiene una densidad de más de 0 kg/l a 2,1 kg/l, preferiblemente de 1 kg/l a 2 kg/l, más preferiblemente la densidad es de aproximadamente 1,9 kg/l. Ventajosamente, la densidad del material de la invención es inferior a la de los materiales obtenidos a partir del cemento Portland.

Según una realización, el material es cemento, cemento para mampostería, aglomerante para carreteras, hormigón, mortero y/o cal formulada.

Según una realización, los desempeños mecánicos, tales como la resistencia a la compresión, de un material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención aumentan del 1 % al 100 %, preferiblemente del 5 % al 80 %, más preferiblemente del 40 % al 70 % con respecto a los materiales derivados de composiciones puzolánicas convencionales, tales como los obtenidos a partir de una mezcla de aluminosilicato y cal.

Según una realización, el material asimismo comprende un adyuvante, preferiblemente seleccionado entre agentes de curado y/o aceites de encofrado. El término "aceite de encofrado" significa un aceite que se extiende sobre los revestimientos del encofrado para facilitar el desmoldeo del hormigón o del mortero endurecido en dicho encofrado.

Según una realización, el material obtenido del aglutinante etringítico de la invención presenta poca contracción o ninguna durante su conformación.

Según una realización, el material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención no comprende cemento Portland.

Según una realización, el material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención tiene una resistencia a la compresión a los 3 días dentro de un intervalo de más de 0 A 60 MPa, preferiblemente de 2 A 45 MPa, más preferiblemente de 10 A 40 MPa. Según una realización, el material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención tiene una resistencia a la compresión a los 3 días dentro de un intervalo de más de 1 A 60 MPa, preferiblemente de 2 A 50 MPa, preferiblemente de 10 A 50 MPa, preferiblemente de 15 A 50 MPa, preferiblemente

de 20 A 50 MPa, preferiblemente de 25 A 50 MPa, preferiblemente de 30 A 50 MPa, preferiblemente de 35 A 50 MPa, preferiblemente de 40 A 50 MPa o preferiblemente de 45 A 50 MPa. Según una realización, el material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención tiene una resistencia a la compresión a los 3 días de aproximadamente 14 MPa, 21 MPa, 23 MPa o 26 MPa.

- 5 Según una realización, el material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención tiene una resistencia a la compresión a los 7 días dentro de un intervalo de más de 0 A 60 MPa, preferiblemente de 2 A 45 MPa, más preferiblemente de 10 A 40 MPa. Según una realización, el material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención tiene una resistencia a la compresión a los 7 días dentro de un intervalo de más de 1 A 60 MPa, preferiblemente de 2 A 50 MPa, preferiblemente de 10 A 50 MPa, preferiblemente de 15 A 50 MPa, preferiblemente de 20 A 50 MPa, preferiblemente de 25 A 50 MPa, preferiblemente de 30 A 50 MPa, preferiblemente de 35 A 50 MPa, preferiblemente de 40 A 50 MPa o preferiblemente de 45 A 50 MPa. Según una realización, el material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención tiene una resistencia a la compresión a los 7 días de aproximadamente 11 MPa, 17 MPa, 18 MPa, 21 MPa, 27 MPa, 30 MPa, 31 MPa, 32 MPa, 33 MPa, 35 MPa, 42 MPa o 46 MPa.

- 15 Según una realización, el material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención tiene una resistencia a la compresión a los 28 días dentro de un intervalo de más de 0 A 150 MPa, preferiblemente de 2 A 100 MPa, más preferiblemente de 20 A 90 MPa. Según una realización, el material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención tiene una resistencia a la compresión a los 28 días dentro de un intervalo de más de 2 A 150 MPa, preferiblemente de 20 A 150 MPa, preferiblemente de 30 A 150 MPa, preferiblemente de 40 A 150 MPa, preferiblemente de 50 A 150 MPa, preferiblemente de 60 a 150 MPa, preferiblemente de 70 A 150 MPa, preferiblemente de 80 A 150 MPa, preferiblemente de 90 A 150 MPa, preferiblemente de 100 A 150 MPa, preferiblemente de 110 A 150 MPa, preferiblemente de 120 A 150 MPa, preferiblemente de 130 A 150 MPa, preferiblemente de 140 A 150 MPa. Según una realización, el material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención tiene una resistencia a la compresión a los 28 días dentro de un intervalo de más de 2 A 150 MPa, preferiblemente de 2 A 140 MPa, preferiblemente de 2 A 130 MPa, preferiblemente de 2 A 130 MPa, preferiblemente de 2 A 120 MPa, preferiblemente de 2 A 120 MPa, preferiblemente de 2 A 110 MPa, preferiblemente de 2 A 100 MPa, preferiblemente de 2 A 90 MPa, preferiblemente de 2 A 80 MPa, preferiblemente de 2 A 70 MPa, preferiblemente de 2 A 60 MPa, preferiblemente de 2 A 50 MPa, preferiblemente de 2 A 40 MPa, preferiblemente de 2 A 30 MPa, preferiblemente de 2 A 20 MPa. Según una realización, el material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención tiene una resistencia a la compresión a 28 días de aproximadamente 44 MPa, 52 MPa o 54 MPa.

- 30 Según una realización, el material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención tiene una resistencia a la flexión a los 28 días dentro de un intervalo de más de 0 A 15 MPa, preferiblemente de 1 A 10 MPa, más preferiblemente de 2 A 9 MPa. Según una realización, el material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención tiene una resistencia a la flexión a los 28 días dentro de un intervalo de más de 0 A 15 MPa, preferiblemente de 1 A 10 MPa, más preferiblemente de 2 A 6 MPa. Según una realización, el material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención tiene una resistencia a la flexión a los 28 días dentro de un intervalo de más de 0 A 10 MPa, preferiblemente de 1 MPa, 2 MPa, 3 MPa, 4 MPa, 5 MPa, 6 MPa, 7 MPa, 8 MPa, 9 MPa o 10 MPa.

- 40 En la presente invención, las pruebas de resistencia a la compresión se realizaron en composiciones previamente moldeadas (moldes cúbicos, 40 mm x 40 mm o 10 cm x 10 cm) con el aparato Controlab clase A E0250/15 KN; o con muestras cilíndricas (16 cm x 32 cm). Igualmente se realizaron mediciones de resistencia a la compresión en paredes con el dispositivo esclerómetro Controlab.

Procedimiento para preparar un material de construcción

El procedimiento para preparar un material de construcción comprende una etapa de mezcla del aglutinante etringítico tal como se describió anteriormente, con agua.

El procedimiento para preparar un material de construcción asimismo comprende una etapa de conformación del material.

- 45 El procedimiento para preparar un material de construcción a partir del aglutinante etringítico de la invención no comprende la uso de cemento Portland. El procedimiento para preparar un material de construcción a partir del aglutinante etringítico de la invención no comprende la uso de sulfoaluminato de calcio.

Breve descripción de las figuras

- 50 La figura 1 es un gráfico que muestra el porcentaje de ganancia en los desempeños mecánicos después de 28 días, para un aglutinante etringítico de la invención con respecto a los de una composición puzolánica convencional, en función del valor del parámetro RMK.

La figura 2 presenta un gráfico que muestra el porcentaje de ganancia en los desempeños mecánicos después de 3 días (línea continua) o después de 7 días (línea discontinua), para un aglutinante etringítico de la invención con respecto a los de una composición puzolánica convencional, en función del valor del parámetro RMK.

55

Ejemplos

La presente invención se comprenderá mejor al leer los siguientes ejemplos que ilustran la invención de manera no limitativa.

Abreviaturas

- 5 A: en la notación de cemento se refiere al óxido de aluminio (Al_2O_3) o alúmina;
AS2: en notación de cemento se refiere a un metacaolín;
C: en notación de cemento se refiere al óxido de calcio (CaO);
CH: en la notación de cemento se refiere al hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$);
CSH2: en notación de cemento se refiere al yeso;
- 10 C4AH13: en notación de cemento se refiere al aluminato tetracálcico;
C_xSH: en notación de cemento se refiere a un silicato de calcio donde x tiene un valor de 1 a 3, preferiblemente de 1,2 a 2,5;
C2ASH8: en notación de cemento se refiere a la gehlenita hidratada;
C4A\$3: en notación de cemento se refiere a la yelem'nita;
- 15 C2S: en notación de cemento se refiere a belita;
CS: en notación de cemento se refiere al sulfato de calcio;
C6A\$3H32: en notación de cemento se refiere a etringita;
C4A\$H20: en notación de cemento se refiere al aluminomonosulfato tricálcico;
CL: cal aérea natural ("calcita");
- 20 DSF: desulfoyeso;
E/L: relación de masa del agua con respecto al aglutinante;
IPZ: índice puzolánico del metacaolín empleado;
L/T: relación de masa del aglutinante con respecto a la materia seca total (aglutinante, aditivos, etc.);
MK: metacaolín;
- 25 MSLKL: metasilicato de sodio pentahidratado;
NaHF: hexafluorosilicato de sodio;
NaHFA: hexafluoroaluminato de sodio;
NaAlO₂: aluminato de sodio;
NaF: fluoruro de sodio;
- 30 P: yeso de cantera;
P(C\$): pureza de la fuente de sulfato de calcio;
R: yeso de demolición;
RMK: la cantidad de sulfato de calcio con respecto a la cantidad de metacaolín introducida en la mezcla inicial y definida según la ecuación (e3);
- 35 S: en la notación de cemento se refiere al dióxido de silicio (SiO_2) o sílice;
\$: en notación de cemento se refiere al trióxido de azufre (SO_3);
Sc: sequedad de la mezcla;
H: en la notación de cemento se refiere al agua (H_2O);

Sat(CH): la saturación en masa de hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en una composición dada;

TEA: trietanolamina.

Material y métodos

Material

5 Los aluminosilicatos y metacaolines fueron suministrados por Argeco (producto Argicem®) o por Imerys (productos Argical M1000®, Argical M1200S, MetaStar M501), por Soka (Soka Metasia®) o son productos finos de la industria de la arcilla refractaria o se fabricaron en un laboratorio según protocolos convencionales.

10 LHOIST (cal LHOIST® CL80, cal LHOIST® CL90, cal LHOIST Sorbaca®) o C.E.S.A. (cal aérea apagada Decorchaux® CL90) suministró varios tipos de cal. La tasa de hidróxido de calcio en estas cales se determinó mediante el método de Leduc (Hornain, 1995).

Se han probado varias fuentes de sulfato de calcio, como el yeso. Los productos se obtuvieron de varios proveedores conocidos por los expertos en la materia.

Características de la mezcla de la invención

15 El aglutinante de la invención se caracteriza por los parámetros tal como se definen a continuación. El índice puzolánico (IPZ) es un parámetro que representa la fracción activa de un metacaolín, es decir, la cantidad de hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que se puede fijar en un gramo de metacaolín. Este índice se puede determinar mediante métodos conocidos por los expertos en la materia, tales como, por ejemplo, el ensayo de Chapelle.

El parámetro Sat(CH) representa la tasa de saturación en masa de hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en una composición dada. Se determina según la siguiente ecuación (e1):

$$Sat(Clif) = \frac{Q(Clif)}{Q(Clif) + Q(NClif)} \quad (e)$$

donde:

Q(CH) representa la cantidad, en gramos, de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en el aglutinante; y

QST(CH) representa la cantidad, en gramos, de hidróxido de calcio necesaria para la reacción de formación de etringita. El parámetro QST(CH) se puede determinar según la siguiente ecuación (e2):

$$QST(CH) = \frac{[IPZ \times Q(MK) \times 0.000625]}{P(CH)} \quad (e2)$$

donde:

IPZ representa el índice puzolánico tal como se ha definido anteriormente;

Q(MK) representa la cantidad, en gramos, de metacaolín o aluminosilicatos presentes en el aglomerante; y

P(CH) representa la pureza de la cal en hidróxido de calcio.

30 El parámetro RMK representa la relación estequiométrica del sulfato de calcio con respecto a la cantidad de aluminosilicatos, tales como el metacaolín, introducidos en la mezcla inicial. El parámetro QST(CH) se puede determinar según la siguiente ecuación (e3):

$$R_{\text{eff}} = \frac{Q_{\text{m}}(C_{\text{p}} \times 10^3 \text{ mg/L})}{(F \times 2.303 \times t)} \quad (2)$$

donde:

35 IPZ representa el índice puzolánico tal como se ha definido anteriormente;

Q(MK) representa la cantidad, en gramos, de metacaolín o aluminosilicatos presentes en el aglomerante; y

$Q_m(C\$)$ representa la cantidad, en moles, de sulfato de calcio presente en el aglutinante. El parámetro $Q_m(C\$)$ se puede determinar según la siguiente ecuación (e4):

$$Q_{eq}(C_0) = \frac{120 \times 10^3 \times C_0 \times 360}{\pi} \quad (64)$$

donde:

Q(G) representa la cantidad, en gramos, de fuente de sulfato de calcio introducida en la mezcla inicial;

P(C\$) representa la pureza en masa de la fuente de sulfato de calcio;

Sc representa la sequedad, es decir, el porcentaje en masa de materia seca contenida en la mezcla.

5 Resistencia a la compresión

Las pruebas de resistencia a la compresión se realizaron en composiciones previamente moldeadas (moldes cúbicos, 40 mm x 40 mm o 10 cm x 10 cm) con el aparato Controlab clase A E0250/15 KN; o con muestras cilíndricas (16 cm x 32 cm).

Igualmente se realizaron mediciones de resistencia a la compresión en paredes con el dispositivo esclerómetro Controlab.

10 Parte A: Composiciones

Ejemplo 1: Preparación de un aglutinante etringítico según el procedimiento de la invención

Protocolo general

15 Los aglutinantes etringíticos de la invención se prepararon a temperatura ambiente, mezclando aluminosilicato, sulfato de calcio y cal en proporciones tales que la relación RMK tal como se definió anteriormente esté dentro de un intervalo de 0,05 a 1,25; y que el parámetro de saturación de la cal, Sat(CH), esté dentro de un intervalo de 0,75 a 8.

Según la invención, a esta mezcla (aluminosilicato / sulfato de calcio / cal) se añaden (i) catalizadores alcalinos, (ii) activadores de reacción. Eventualmente, se pueden añadir aditivos secundarios, tales como cargas, preferiblemente cargas calcáreas.

Ejemplos de mezclas de la invención que comprenden aluminosilicato, sulfato de calcio y cal

Mezcla núm.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Aluminosilicato	Argical® M1000	Argical® M1000	Argical® M1000	Productos finos de arcilla refractaria	Productos finos de arcilla refractaria	Producto sintetizado	Argicem®	Argical® M1200S	Metastar® M501	Argical® M1000	Argical® M1000
IPZ	1000	1000	1000	850	900	600	700-800	1400	950	1000	1000
Sulfato de calcio	Titanoyeso	Titanoyeso	Desulfoyeso	Titanoyeso	Titanoyeso	Desulfoyeso	Yeso	Sulfato de calcio de cantera	Sulfato de calcio de cantera	Sulfato de calcio de cantera	Sulfato de calcio de cantera
Cal	CL90	CL90	CL90	CL90	CL80	CL90	CL90	CL90	CL90	CL90	CL90
RMK	0,88	0,91	0,49	0,86	1,03	0,96	0-1	0,93	0,90	0,60	0,91
Sat(CH)	1,15	1,02	1,03	1,19	1,01	1,19	1-1,1	1,10	1,07	1,10	1,07

20 Tabla 1. Ejemplos de mezclas para preparar un aglutinante etringítico según la invención

Ejemplos de catalizadores

Igualmente se añadieron catalizadores a las mezclas 1 a 11 como se ha descrito anteriormente (Tabla 1).

25 Los catalizadores empleados se seleccionaron entre: fluoruro de sodio, hexafluoroaluminato de sodio, hexafluorosilicato de sodio, fluorofosfato de sodio; tetrafluoroaluminato de potasio, metasilicato de sodio, ortosilicato de sodio, trisilicato de sodio, disilicato de sodio, aluminato de sodio, fosfato de sodio, carbonato de sodio y sulfato de sodio.

Ejemplos de activadores

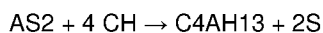
30 Igualmente se añadieron activadores a las mezclas 1 a 11 como se ha descrito anteriormente (Tabla 1). Los activadores empleados se seleccionaron entre compuestos capaces de formar complejos con cationes, en particular, calcio, tal como sacarosa, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido glucónico, ácido mandélico, ácido láctico o una etanolamina tal como la trietanolamina (TEA).

Ejemplo 2: Preparación de un material a partir del aglutinante etringítico de la invención

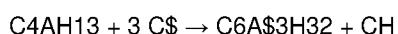
Se han podido obtener diversos materiales mezclando el aglutinante etringítico de la invención con una cantidad de agua, modulándose esta última según las aplicaciones previstas.

Durante la hidratación del aglutinante etringítico, se llevan a cabo dos reacciones químicas para obtener etringita:

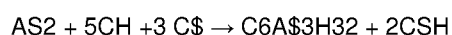
- 5 (1) Reacción entre la cal y el aluminosilicato que conduce a la formación de aluminato de calcio (C4AH13 en notación de cemento)



- (2) Reacción del aluminato de calcio formado en (1) con sulfato de calcio que conduce a la formación de etringita



- 10 La ecuación de equilibrio para la reacción de hidratación del aglutinante etringítico es:



Los siguientes ejemplos presentan los desempeños de los materiales obtenidos a partir del aglutinante etringítico de la invención.

- 15 Ejemplo 3: Preparación de un material a partir de un aglutinante etringítico que comprende una mezcla de metacaolín/cal/yeso sin catálisis ni activación y desempeño de este material (ejemplo de referencia)

El objetivo de este experimento es mostrar los desempeños de un material resultante de la hidratación de un aglutinante etringítico obtenido a partir de una mezcla de metacaolín, cal y yeso cuyo parámetro Sat(CH) está comprendido entre 1 y 1,1 para varios valores del parámetro RMK tal como se definió antes.

Para ello, se llevó a cabo una comparación entre un material derivado del aglutinante etringítico obtenido por la mezcla de:

- 20 – metacaolín triturado ARGICEM® de IPZ comprendido entre 700 mg/g y 800 mg/g;
– cal apagada del tipo CL90 con un contenido de cal LEDUC de aproximadamente el 90 %, y
– yeso;

y de un material derivado de una composición puzolánica convencional (es decir, una mezcla de cal y metacaolines).

- 25 En la figura 1 se presenta un gráfico que muestra el porcentaje de ganancia en los desempeños mecánicos después de 28 días de mezcla de la invención con respecto a los de una composición puzolánica convencional, en función del valor del parámetro RMK.

Los resultados muestran que:

- para valores de RMK comprendidos entre 0 y 1, siempre se observa una ganancia de desempeño para el material derivado del aglutinante etringítico; y
30 – para valores de RMK comprendidos entre 0,25 y 0,75, se obtiene una ganancia superior al 40 % en comparación con los desempeños de una composición puzolánica convencional.

En conclusión, estos resultados demuestran que la mezcla anterior permite aumentar significativamente los desempeños mecánicos, después de 28 días, del producto obtenido a partir del aglutinante de la invención. Es más, la solicitante ha observado en experimentos complementarios que, partiendo de un valor de RMK de 0,6, se podría obtener una ganancia adicional dependiendo de la naturaleza del yeso.

- 35

Desempeños en fase inicial

Uno de los mayores inconvenientes de un aglutinante puzolánico convencional (es decir, una mezcla de cal y metacaolín) obtenido del cemento Portland es su muy lenta velocidad de fraguado (o endurecimiento), lo que resulta en un desempeño mecánico deficiente en fase inicial.

- 40 Por lo tanto, se llevó a cabo un estudio para evaluar los desempeños del aglutinante etringítico durante períodos de tiempo más cortos, a saber, 3 días (D+3) o 7 días (D+7) después de la preparación de la mezcla que comprende:

- metacaolín triturado ARGICEM® de IPZ comprendido entre 700 mg/g y 800 mg/g;
– cal apagada del tipo CL90 con un contenido de cal LEDUC de aproximadamente el 90 %, y

- yeso.

En la figura 2 se presenta un gráfico que muestra el porcentaje de ganancia en los desempeños mecánicos después de 3 días o después de 7 días, para un aglutinante etringítico obtenido de la mezcla anterior con respecto a los de una composición puzolánica convencional, en función del valor del parámetro RMK.

5 Los resultados muestran que los resultados son comparables a los obtenidos después de 28 días. De hecho, igualmente se observa que:

- para valores de RMK comprendidos entre 0,3 y 0,7, se obtiene una ganancia superior al 40 % en comparación con los desempeños de una composición puzolánica convencional; y
- para valores superiores a 0,7, se observa una fuerte disminución de la ganancia.

10 En conclusión, estos resultados demuestran que la mezcla anterior permite obtener muy rápidamente un aglutinante etringítico con buenos desempeños mecánicos (resistencia a la compresión) incluso en tiempos cortos, tiempos en los que las composiciones de puzolana convencionales no permiten proporcionar resistencias mecánicas aceptables para su uso como materiales de construcción.

15 Ejemplo 4: Preparación de un material a partir de un aglutinante etringítico que comprende una mezcla de metacaolín/cal/yeso en presencia de un catalizador y un activador. Comparación de RMK

El objetivo es comparar los desempeños de un material obtenido a partir de un aglutinante de la invención, para valores de RMK superiores a 0,6.

20 Para ello, se preparó un material mediante la hidratación de un aglutinante etringítico que comprendía Argical M1000® / sulfato de calcio de cantera / cal CL90 en presencia de catalizador y activador. El parámetro Sat(CH) es 1,07-1,1. La relación agua/aglutinante es de aproximadamente 0,53. La resistencia a la compresión (CR) a los 28 días se midió para dos valores de RMK:

RMK	RC (MPa)
0,6	44
0,91	54

Estos resultados muestran que se obtiene una ganancia adicional para valores de RMK superiores a 0,6 cuando el material se prepara a partir de un aglutinante etringítico que comprende un catalizador y un activador.

25 Ejemplo 5: Preparación de un material a partir de un aglutinante etringítico que comprende una mezcla de metacaolín/cal/yeso en presencia de un catalizador y desempeños de este material

El objetivo de este experimento es estudiar los desempeños mecánicos de un aglutinante etringítico obtenido a partir de una mezcla de metacaolín/cal/yeso con o sin un catalizador alcalino.

30 La mezcla de metacaolín/cal/yeso se caracteriza por un valor de RMK igual a 0,67 y un valor de Sat(CH) aproximadamente igual a 1,03.

Se probaron varios catalizadores: fluoruro de sodio, aluminato de sodio, fosfato trisódico, ortosilicato de sodio y metasilicato de sodio y hexafluorato de sodio.

La resistencia a la compresión (CR) se midió 3 días (D+3) o 7 días (D+7) después de la preparación de la mezcla. Los resultados se presentan en la Tabla 2 a continuación.

35

Mezcla	D+3		D+7	
	RC* (MPa)	Ganancia (%)	RC* (MPa)	Ganancia (%)
Sin catalizador	13,6		26,7	
Fluoruro de sodio	20,9	54	32,3	21
Aluminato de sodio	20,5	51	29,9	12
Fosfato trisódico	25,8	90	29,5	11
Ortosilicato de sodio	23,2	70	31,2	17
Metasilicato de sodio	23,9	75	33,4	25
Hexafluorosilicato de sodio	23,9	75	33,4	25

Tabla 2. Resistencia a la compresión y ganancia porcentual de mezclas de metacaolín/yeso/cal en presencia de catalizador. *RC: resistencia a la compresión.

- 5 Igualmente se realizó un estudio variando la naturaleza del yeso y los valores del parámetro RMK. Los resultados obtenidos después de 7 días (D+7) y 28 días (D+28) se presentan en la Tabla 3 a continuación.

Mezcla con el catalizador:	Cantidad de catalizador en la mezcla (en kilos por tonelada de aglutinante)	Yeso	RMK	D+7	D+28
				Ganancia (%)	Ganancia (%)
Fluoruro de sodio	10	desulfoyeso	0,76	31	18
	10	desulfoyeso	0,45	17	11
	10	desulfoyeso	0,3	11	5
Hexafluoroaluminato de sodio	20	desulfoyeso	0,3	35	13
Fluorofosfato	20	desulfoyeso	0,3	30	13
Aluminato de sodio	3,3	desulfoyeso	0,77	30	20
	6,7	desulfoyeso	0,77	42	20
	13,3	desulfoyeso	0,77	46	19
Hexametafosfato de sodio	4,1	titanoyeso	0,66	18	4
	8,3	titanoyeso	0,66	31	17
Carbonato de sodio	4,1	titanoyeso	0,66	21	17
Borato de sodio	4,1	titanoyeso	0,66	21	17

Aluminato de sodio	8,3	titanoyeso	0,66	36	15
	13,1	titanoyeso	0,66	50	29
	13,3	Yeso De Demolición	0,66	34	14
	13,3	Yeso De Demolición	0,43	31	34
	26,7	Yeso de demolición	0,61	57	41

Tabla 3. Ganancia porcentual de varias mezclas de metacaolín/yeso/cal en presencia de catalizador en función del parámetro RMK y de la fuente de yeso en comparación con la misma mezcla sin catalizador. *RC: resistencia a la compresión.

- 5 Los resultados muestran que la adición de un catalizador alcalino a la mezcla permite aumentar la resistencia a la compresión en tiempos cortos (D+7) o tiempos más largos (D+28).

Ejemplo 6: Preparación de un material a partir de un aglutinante etringítico que comprende una mezcla de metacaolín/cal/yeso en presencia de un catalizador y un activador y desempeños de este material

- 10 El progreso de la reacción de formación de etringita depende del suministro de aluminato de calcio formado por la reacción entre la fuente de aluminosilicato y la fuente de óxido de calcio (cal). Sin embargo, los desempeños mecánicos del material obtenido a partir del aglutinante etringítico de la invención dependen del rendimiento de la reacción entre el aluminato de calcio y la fuente de sulfato de calcio (tal como el yeso).

Por lo tanto, la solicitante ha buscado optimizar la mezcla de la invención para proporcionar mejores rendimientos y mayores resistencias a la compresión.

- 15 Se han probado varios compuestos sobre una base de mortero. La formulación del mortero consiste en mezclar arena, agua y el aglutinante etringítico de la invención que comprende una mezcla de:

- metacaolín triturado con ARGICEM® de IPZ aproximadamente igual a 700 mg/g;
- cal apagada del tipo CL90 con un contenido de cal LEDUC de aproximadamente el 90 %, y
- desulfoyeso; y

- 20 – NaAlO₂ (1,3 %) como catalizador;

- o en el que

- el parámetro RMK es igual a 0,82;
- el parámetro Sat(CH) es igual a 1,03.

- 25 El mortero comprende una relación de arena a aglutinante (LIT) igual a 0,33. La relación agua/aglutinante (E/L) está comprendida entre 0,47 y 0,55.

Sorprendentemente, la solicitante ha demostrado que los compuestos capaces de formar complejos con el calcio, tales como la sacarosa y/o los alfa-hidroxiácidos, permiten obtener resistencias a la compresión mejoradas después de 7 y 28 días con respecto a la formulación de referencia M1 (Cf. Tabla 4).

Ref.	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13
Ácido tartárico (kg/tonelada de aglutinante)	-	1,3	1,3	1,3	1,3	-	-	-	-	1,3	1,3	-	-
Sacarosa (kg/tonelada de aglutinante)	-	1,3	-	0,3	0,7	1,3	1,3	-	-	0,7	0	1,3	1,3
Otros (kg/tonelada de aglutinante)	-						Ácido cítrico (1,3)	Ácido glucónico (1,3)	Ácido cítrico (1,3)	TEA (1,3)	TEA (1,3)	Ácido salicílico (1,3)	Ácido mandélico (1,3)
E/L	0,55	0,47	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,54	0,55
RC D+7 (MPa)	29,2	39,5	34,7	33,1	39,2	36,1	31,4	36,2	37,2	35,8	35,6	32,3	33,1
Ganancia, %	-	35,3	18,8	13,4	34,2	23,6	7,5	24	27,4	22,6	21,9	10,6	13,4
RC D+28 (MPa)	34,5	52,6	43,6	46,4	47,8	43,1	45,8	42,4	46,8	48,8	45,6	38,7	38,7
Ganancia, %	-	52,5	26,4	34,5	38,6	24,9	32,8	22,9	35,7	41,4	32,2	12,2	12,2

Tabla 4. Desempeño de un aglutinante etringítico que comprende al menos un activador

Parte B: Uso del aglutinante etringítico para la fabricación de materiales de construcción

Ejemplo 7: Preparación de cemento

La solicitante preparó los cementos 3-5 a partir del aglutinante etringítico de la invención.

Los cementos 1 y 2 son comparativos.

- 5 La relación agua/aglutinante (E/L) es de 0,5. Las formulaciones y los resultados se presentan en la Tabla 5 a continuación.

Las resistencias a la flexión y a la compresión se realizaron a partir de muestras de 4 mm × 4 mm × 16 mm. Los resultados muestran que los desempeños de estos cementos respetan los valores de resistencia a la compresión exigidos por la norma EN-196.

	Compuesto (en kilo por 1 tonelada de aglutinante)	Cemento 1	Cemento 2	Cemento 3	Cemento 4	Cemento 5
Formulación de aglutinante	Metacaolín Argicem®	575	550	492	452.	452.
	Cal CL90	290	280	246	226	226
	Yeso seco	95	162	2,46	2.2.6	22,6
	Escoria HF	0	0	0	65,8	65,8
	Cargas	40	0	0	0	0
	Catalizador	0	NaF: 8	NaAlO ₂ : 13,4	MSLK : 19,4	NaHFS : 19,4
	Sacarosa	0	0	1,3	1,1	1,1
	Ácido tartárico	0	0	1,3	1,1	1,1
Parámetros	RMK	0,26	0,48	0,82	0,82	0,82.
	Sat(CH)	1,04	1,05	1,03	1,03	1,03
Desempeño a 28 días (MPa)	Flexión	4,9	6,7	6,9	7,9	7,9
	Compresión	33,7	36,4	44,1	47,6	47,6

10

Tabla 5. Desempeños de los cementos preparados a partir del aglutinante etringítico de la invención

Ejemplo 8: Preparación de aglutinante para carreteras

La solicitante ha preparado varios aglutinantes para carreteras a partir del aglutinante etringítico de la invención.

- 15 El objetivo es proporcionar un aglutinante para carreteras capaz de cumplir los objetivos de resistencia mecánica fijados por la norma NF P15-108, a saber, obtener una capacidad de carga (módulo EV2) superior a 50 MPa.

La capacidad de carga se determinó mediante el "ensayo de placa". Este método consiste en aplicar tensión a una superficie de diámetro y rigidez estandarizados para medir su penetración en el suelo. Este método permite determinar el coeficiente de reacción de Westergaard (Kw), los módulos EV1 y EV2 de la capacidad de carga, así como la relación de compactación (EV2/EV1).

- 20 El aglutinante de la invención estudiado comprende una mezcla de:

- 600 kg/tonelada de aglutinante, de metacaolín triturado ARGICEM® de IPZ aproximadamente igual a 700 mg/g;
- 300 kg/tonelada de aglutinante, cal apagada tipo CL90 con un contenido de cal LEDUC de aproximadamente el 90 %; y

- 100 kg/tonelada de aglutinante, de yeso;
- o en el que
- el parámetro RMK es igual a 0,27;
- el parámetro Sat(CH) es igual a 1,03.

5 Para ello, se estabilizó mecánicamente con el aglutinante de la invención un suelo arcilloarenoso con una superficie de 250 m² y una profundidad de 40 cm. La dosis es de entre 35 kg y 40 kg de aglutinante de carreteras por metro cuadrado. Después de 28 días, se midió la capacidad de carga del EV2 en este terreno estabilizado. Los resultados se presentan en la Tabla 6.

Kw	EVI (MPa)	EV2 (MPa)	Relación de compactación EV2/EV1
55	40	74	1,8
58	39	79	2,0

10 Tabla 6. Características del ensayo en placa obtenido a partir del aglutinante de la invención

Los resultados muestran que los módulos EV2 superan los 50 MPa.

En consecuencia, estos resultados confirman que el aglutinante de la invención puede emplearse como aglutinante de carreteras a la vez que cumple las exigencias de la norma NF P15-108.

Ejemplo 9: Preparación de mortero

15 La solicitante ha preparado los morteros MRT1, MRT2, MRT6 y MRT7 a partir del aglutinante etringítico de la invención. Los morteros MRT3 y MRT4 son comparativos.

En la Tabla 7 se presentan algunos ejemplos de morteros preparados por la solicitante a partir del aglutinante de la invención. En esta tabla, las cantidades se expresan en kilo por tonelada de aglutinante.

20 Estos morteros se han empleado como morteros de revestimiento sobre diversos soportes, como hormigón o escayola, o como morteros de montaje sobre soportes como bloques de cemento, ladrillos huecos, ladrillos biológicos y piedra natural. Tras 8 meses de observación, no se detectó visualmente ninguna incompatibilidad.

Formulación	MK	Tipo	Argicem®	MRT2	MRT3	MRT4	MRT5	MRT6	MRT7
		Cantidad	150	150	105	160	140	130	130
	Cal	Tipo	CL90	CL90	CL90	CL90	CL90	CL80	
		Cantidad	75	75	53	80	90	65	80
	Yeso	Tipo	Yeso de cantera	Yeso de cantera	Yeso de cantera	Desulfoyeso	Yeso de cantera	Desulfoyeso	Yeso de demolición
		Cantidad	75	75	18	45	55	65	90
	Catalizador	Tipo	NaAlO ₂	NaAlO ₂	-	NaF	NaF	NaF	NaAlO ₂
		Cantidad	4	4	-	3	3	4	6
	Acelerador	Ácido tartárico	0,4	0,4	0	0	0	0,35	0,4
	Acelerador	Sacarosa	0,4	0,4	0	0	0	0,35	0,4
Aditivos	Escoria de alto horno		0	0	0	15	15	40	0
	Sp*	Tipo	V225	V225	V225	V150	V150	V225	V430
		Cantidad	0,9	0,9	1	1	0,9	0,9	0,9
	Granulados	Fillcarb®	0	20	124	20	20	20	0
		Arena 0/1	0	100	0	100	100	100	0
		Arena 0/1	900	480	900	480	480	480	900
	Agua		125	120	138	114	161	115	150
			0,82	0,82	0,28	0,46	0,45	0,82	0,91
	Parámetros	RMK		1,03	1,03	1,03	0,93	1,03	1,12
		Sat(CH)							
Desempeños	RC (MPa)	D+7	21,9	31,5	9,6	42,6	32,1	39,7	30,1
		D+28	44,6	51,5	16,8	45,9	38,7	50,3	43,6
	Adhesión de terracota (MPa)		0,58	1,32	NA	NA	NA	NA	NA

Tabla 7. Formulaciones y características de los morteros obtenidos a partir de un aglutinante etringítico de la invención. *superplastificante

Ejemplo 10: Preparación del hormigón

La solicitante preparó los hormigones B1, B2 y B4 a partir del aglutinante etringítico de la invención. El hormigón B3 es comparativo.

5 En la Tabla 8 se presentan algunos ejemplos de morteros preparados por la solicitante a partir del aglutinante de la invención. En esta tabla, las cantidades se expresan en kilo por tonelada de aglutinante.

	Compuesto	B1	B2	B3	B4
Formulación	Metacaolín Argicem®	30	22	50	40
	Cal CL90	15	11	25	20
	Yeso	15	11	11	20
	Aluminato de sodio	0,80	0,60	0	1,07
	Sacarosa	0,80	0,60	0	0,11
	Ácido tartárico	0,80	0,60	0	0,11
	Fill Carb®	0	0	2	2
	Arena 0/1	0	55	17	17
	Arena 0/4	105	44	85	85
	Arena 4/10	84	121	84	84
	Agua	28	21	40	35
RC a 28 días (MPa)	Cubos 10 × 10	25,8	35,1	NA	NA
	Cilindros 16 × 32	20,7	27,9	25,8	40,1
Clase de resistencia (por esclerómetro) (MPa)		20-30	40-50	25-35	40-50

Tabla 8. Formulaciones de hormigón obtenidas a partir del aglutinante de la invención

Ejemplo 11: Preparación de cementos para mampostería y cal formulada

La solicitante preparó varios cementos para mampostería y cal (ejemplo de referencia).

10 Para poder usarse como cemento de mampostería o cal formulada, la formulación debe presentar una resistencia a la compresión después de 28 días de al menos 10 MPa para los cementos de mampostería; y de al menos 3,5 MPa en el caso de cal formulada.

En la Tabla 9 se presentan algunos ejemplos de cementos para mampostería preparados por la solicitante.

En esta tabla, las cantidades se expresan en kilo por tonelada de aglutinante.

15

Formulación	CM1	CM2	CM3	CM4	CM5	CM6
Metacaolín	Argicem®	Argicem®	Argicem®	Argicem®	Argicem®	Argicem®
Metacaolín (cantidad)	270	268	332	332	333	332
Cal CL90	135	134	332	400	333	266
Yeso	95	95	166	100	167	166
Carga calcárea	500	500	167	165	167	233
Catalizador (flúor)	0	3	3	3	0	3
RMK	0,58	0,58	0,82	0,49	0,57	0,57
RC (D+3)	5,7	7,2	10,2	9,8	11,6	11
RC (D+7)	9	14,6	15,8	13,9	23,4	23,9
RC (D+28)	15,2	20,5	22,3	16,8	34,3	32,6

Tabla 9. Formulaciones de cemento para mampostería y cal

Los resultados muestran que tan pronto como a los tres días se obtienen excelentes resultados.

REIVINDICACIONES

1. Aglutinante etringítico que comprende:

- al menos una fuente de aluminosilicato caracterizada por un índice de actividad puzolánica (IPZ) determinado mediante el método de ensayo de Chapelle dentro de un intervalo de 200 mg/g a 2200 mg/g;
- 5 – al menos una fuente de sulfato de calcio;
- al menos una fuente de hidróxido de calcio;
- al menos un catalizador alcalino seleccionado entre fluoruro de sodio, aluminato de sodio, fosfato trisódico, ortosilicato de sodio, metasilicato de sodio, hexafluorosilicato de sodio, fluorofosfato de sodio, hexametafosfato de sodio, carbonato de sodio, borato de sodio, hexafluoroaluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de potasio o mezclas de estos; y
- 10 – al menos un activador seleccionado entre compuestos capaces de formar complejos con cationes, preferiblemente compuestos capaces de formar complejos con calcio, aluminio y/o silicio; estando caracterizado dicho aglutinante etringítico por
- una tasa de saturación de hidróxido de calcio, denominada Sat(CH), dentro de un intervalo de 0,75 a 8; y
- 15 – una tasa de sulfato de calcio, denominada RMK, dentro de un intervalo de 0,05 a 1,25; definiéndose el parámetro RMK mediante la siguiente ecuación:

$$RMK = \frac{Qm(C\$) \times 100000}{IPZ \times Q(MK) \times 3}$$

en la que:

- 20 IPZ representa el índice puzolánico de la fuente de aluminosilicato; Q(MK) representa la cantidad en gramos de aluminosilicatos presentes en el aglutinante etringítico; y

Qm(C\$) representa la cantidad, en moles, de sulfato de calcio presente en el aglutinante etringítico.

2. Aglutinante etringítico según la reivindicación 1, en el que el activador se selecciona entre sacarosa, alfa-hidroxiácidos o sus sales, etanolaminas o sus sales, y/o catecoles o derivados de estos.

- 25 3. Aglutinante etringítico según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la cantidad de catalizador está dentro de un intervalo de más del 0 % al 20 % en masa con respecto a la cantidad total del aglutinante.

4. Aglutinante etringítico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la fuente de aluminosilicato es una puzolana, un producto fino obtenido de la producción de arcilla refractaria o ceniza de lodo de papel, preferiblemente metacaolín.

- 30 5. Aglutinante etringítico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la fuente de hidróxido de calcio es la cal apagada, la cal hidráulica, la cal viva, la cal viva con efecto retardado, la cal aérea, la cal apagada convencional o cualquier cal comercial.

6. Aglutinante etringítico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la fuente de sulfato de calcio se selecciona entre anhidrita, yeso natural o yeso obtenido como subproducto de reacciones industriales como el desulfoyeso, el titanoyeso, el fluoyeso o el fosfoyeso.

- 35 7. Aglutinante etringítico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que asimismo comprende aditivos, preferiblemente escoria, más preferiblemente escoria de alto horno o escoria de aluminatos amorfos.

8. Procedimiento para preparar un aglutinante etringítico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende la mezcla de al menos:

- 40 – una fuente de aluminosilicato caracterizada por un índice de actividad puzolánica (IPZ) determinado mediante el método de ensayo de Chapelle dentro de un intervalo de 200 mg/g a 2200 mg/g;
- una fuente de sulfato de calcio;
- una fuente de hidróxido de calcio;
- al menos un catalizador alcalino seleccionado entre fluoruro de sodio, aluminato de sodio, fosfato trisódico, ortosilicato de sodio, metasilicato de sodio, hexafluorosilicato de sodio, fluorofosfato de sodio, hexametafosfato de sodio, carbonato de sodio, borato de sodio, hexafluoroaluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de potasio o mezclas de estos; y
- 45

- al menos un activador seleccionado entre compuestos capaces de formar complejos con cationes, preferiblemente compuestos capaces de formar complejos con calcio, aluminio y/o silicio,

presentando dicha mezcla

- una tasa de saturación de hidróxido de calcio, denominada Sat(CH), dentro de un intervalo de 0,75 a 8; y
- 5 – una tasa de sulfato de calcio, denominada RMK, dentro de un intervalo de 0,05 a 1,25; estando definidos los parámetros RMK y Sat(CH) según la reivindicación 1.

9. Procedimiento de preparación según la reivindicación 8, en el que la temperatura a la que se efectúa la mezcla está comprendida en el intervalo de más de 0 °C a 50 °C, preferiblemente de 10 °C a 40 °C, de manera más preferible a aproximadamente 25 °C.

- 10 10. Uso del aglutinante etringítico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para la preparación de cementos, cementos para mampostería, morteros, hormigones, aglutinantes para carreteras y/o cal formulada.

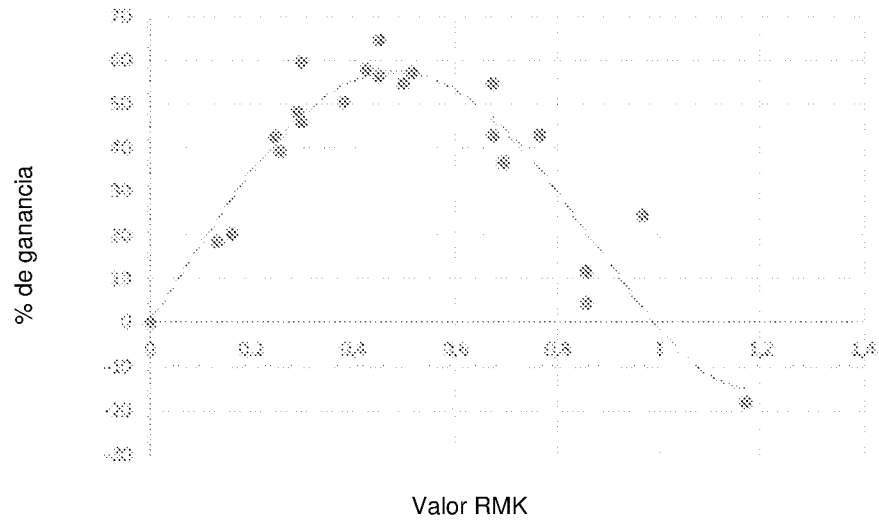


FIG. 1

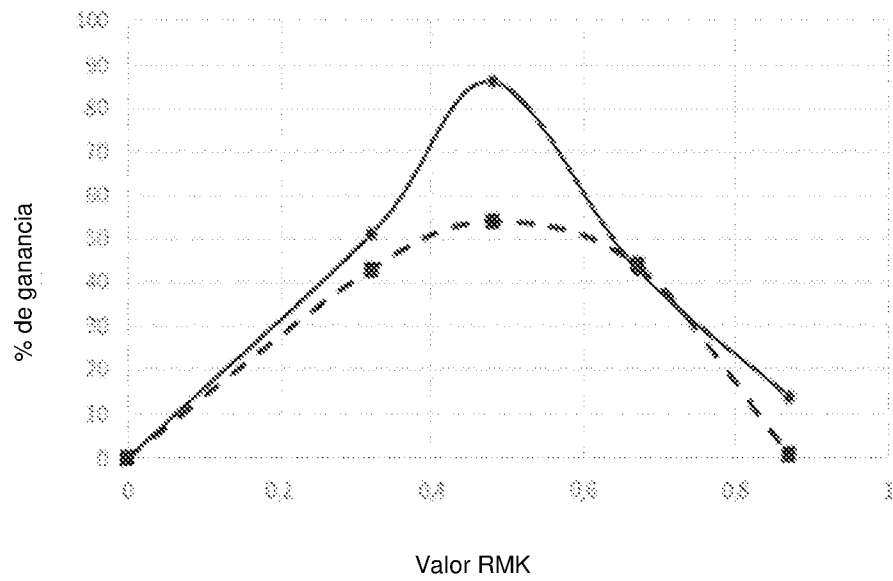


FIG. 2