

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 833 101**

51 Int. Cl.:

C04B 28/14 (2006.01)

C04B 7/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.04.2019 PCT/EP2019/060201**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2019 WO19206824**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2019 E 19719484 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2020 EP 3630700**

54 Título: **Cemento CSA minimizado en belita para aplicaciones químicas de construcción**

30 Prioridad:

26.04.2018 DE 102018110136

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

14.06.2021

73 Titular/es:

CALUCEM GMBH (100.0%)

Besselstrasse 8

68219 Mannheim, DE

72 Inventor/es:

WALENTA, GUENTHER;

KADEN, RONNY y

SCHMID, MARKUS

74 Agente/Representante:

URÍZAR VILLATE, Ignacio

ES 2 833 101 T3

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

DESCRIPCIÓN

Cemento CSA minimizado en belita para aplicaciones químicas de construcción

- 5 La presente invención se refiere a un clínker de CSA y a su producción, así como al cemento molido a partir del mismo y a su uso.

10 El término CSA se usa en este caso como un término abreviado y representa el término químico sulfoaluminato de calcio. Por sulfoaluminato de calcio se entiende en el sentido más estricto a este respecto el compuesto químico $C_4A_3\$$, cuya variante producida industrialmente también se conoce como kleinita o compuesto de Klein. La forma natural se conoce en mineralogía como Ye'elemit. La composición de la fase de CSA pura y su formación a partir de los óxidos corresponde a la ecuación 1.



La ecuación está anotada en la abreviatura de la química del cemento. En el contexto de la presente solicitud, se cumple la siguiente notación: C: CaO, A: Al_2O_3 , \$: SO_3 , F: Fe_2O_3 , S: SiO_2 , H: H_2O , T: TiO_2 , M: MgO, Zn: ZnO, dado el caso, la composición química exacta se puede deducir del contexto.

20 Los cementos CSA se utilizan en la industria de la construcción y la química de la construcción en diversos campos: como de cementos de bajo consumo de energía y de bajo contenido de CO_2 , como cementos hinchadores y como aglutinantes tempranos de alta resistencia y/o de solidificación rápida. Patentado por primera vez en el año 1934 como agente aglutinante de fraguado rápido y resistente al agua de mar, la aplicación industrial de los cementos CSA comenzó a finales de la década de 1950 como cementos hinchadores o expansivos. Los cementos CSA de volumen estable fueron desarrollados por primera vez en la década de 1970 por la Academia China de Materiales de Construcción y hoy en día están estandarizados en China como cemento hinchador, cemento expansivo, cemento temprano de alta resistencia y cemento bajo en álcali (Luigi Buzzi et al. Highperformance and low- CO_2 cements based on calcium sulphoaluminate, ZKG International n.º 50, 2010, páginas 39 - 45).

30 Los materiales de partida y las temperaturas de cocción en la fabricación de clínker de CSA se eligen por regla general de modo que el cemento además de $C_4A_3\$$ contiene la fase de clínker C_2S (belita), ya que ambas fases requieren para su formación temperaturas similares y relativamente más bajas claramente que el clínker de cemento Portland o el clínker de cemento de alúmina. Dado que la temperatura de cocción tiene una influencia decisiva en la temperatura requerida para la producción, estos cementos representan "cementos de baja energía" en comparación con el cemento Portland, cuyo clínker se sinteriza a $1450\text{ }^\circ\text{C}$. Otra ventaja considerable es el contenido de CaO significativamente más bajo del clínker de CSA y un contenido de piedra caliza correspondientemente más bajo en la mezcla en bruto, lo que conduce a una reducción significativa de la emisión de CO_2 por t de clínker generado. Por lo tanto, los cementos CSA también se denominan "cementos de bajo contenido de CO_2 ".

40 En la tabla 1 se muestran algunos valores comparativos para la demanda energética específica y emisión de CO_2 . Estos valores proceden de: J.H. Sharp et.al. Calcium sulfoaluminate cements - low-energy cements, special cements or what, Advances in Cement Research, 1999, 11, n.º 1, páginas 3-13.

Tabla 1: Demanda energética específica y emisión de CO_2 de las fases puras

Fase de cemento (pura)	Entalpía de formación [Kj/kg de clínker]	Salida de CO_2 [kg/kg de clínker]
C_3S	1848	0,578
β - C_2S	1336	0,511
CA	1030	0,278
$C_4A_3\$$	aproximadamente 800	0,216

45 De la tabla 1 se desprende claramente que pueden producirse cementos a base de $C_4A_3\$$ y C_2S con un consumo de energía térmica significativamente menor y menor emisión de CO_2 que los cementos Portland, en los que las fases C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$, silicato de tricalcio, "alita") y C_2S ($2CaO \cdot SiO_2$, silicato de dicalcio, "belita") forman los componentes principales mineralógicos del clínker. Los clínker de cemento Portland producidos en Alemania presentan contenidos medios de aproximadamente el 63 % en peso de C_3S y el 16 % en peso de C_2S (VDZ Zement-Taschenbuch 51ª edición, tabla I.3.1-2). La fase CA ($CaO \cdot Al_2O_3$, aluminato de monocalcio) es el componente principal mineralógico de los cementos de alúmina o de los cementos de aluminato de calcio, abreviado CAC o cementos CA según la norma DIN EN 14647. El contenido de aluminato de monocalcio de cementos de alúmina convencionales asciende al menos al 40 % en peso (Friedrich W. Locher, Zement, Verlag Bau + Technik, 2000). Una cocción conjunta de $C_4A_3\$$ y C_3S (alita) mucho más reactiva en comparación con C_2S está prácticamente descartada, ya que la formación de alita requiere temperaturas $> 1350\text{ }^\circ\text{C}$, en las que el porcentaje de anhídrita ($CaSO_4$) de la mezcla en bruto de CSA y también $C_4A_3\$$ formado ya no son estables.

En la bibliografía sobre la producción de clínker de CSA, el intervalo de temperatura se indica para maximizar al

mismo tiempo la formación de $C_4A_3\$$ y C_2S (belita), principalmente entre 1250 - 1350 °C. Entonces se tiene en cuenta en parte la baja reactividad del C_2S y en otros casos se intenta actuar activando con distintos métodos y aditivos a la mezcla en bruto. Dado que $C_4A_3\$$ es inestable incluso a partir de temperaturas alrededor de 1330 - 1350 °C (anhidrita se descompone ya a temperaturas > 1200 °C), se imponen altos requisitos en cuanto a la producción de clínker de CSA en cuanto a la composición y preparación de las materias primas, control de procesos y medidas para el control de la contaminación del aire (Ivan Odler, Inorganic Cements, 2000; Luigi Buzzi et al., loc. Cit.).

La posibilidad de poder utilizar cementos CSA por un lado como cementos hinchadores o expansivos, pero por otro lado también como cementos especiales dimensionalmente estables con propiedades controlables de fraguado y endurecimiento, se puede explicar en algunas reacciones básicas de hidratación de la fase $C_4A_3\$$. En la Tabla 2, estas reacciones están representadas para $C_4A_3\$$ puro así como para mezclas de $C_4A_3\$$ con sulfato de calcio y óxido de calcio/hidróxido de calcio solos y en combinación.

Tabla 2 Reacciones de hidratación de $C_4A_3\$$

N.º	Materiales de partida			Productos	Fraguado ¹⁾	Expansivo ²⁾
1	$C_4A_3\$$	+	18H	$\rightarrow C_4A\$H_{12} + 2AH_3$	largo	
2.1	$2C_4A_3\$ + 2C\$$	+	56H	$\rightarrow C_6A\$_3H_{32} + 4AH_3 + C_4A\H_{12}	corto	-
2.2	$C_4A_3\$ + 2C\$$	+	38H	$\rightarrow C_6A\$_3H_{32} + 2AH_3$	largo	-
3	$C_4A_3\$ + 7CH$	+	24H	$\rightarrow C_3AH_6 + 2(C_3A \cdot 0.5C\$ \cdot 0.5CH \cdot 12H)$	muy corto	
4	$C_4A_3\$ + 8C\$ + 6C$	+	96H	$\rightarrow 3C_6A \$_3H_{32}$	muy corto	+

¹⁾ Documento US 2003 / 0183131 A1; ²⁾ Buzzi et. al., loc. cit.

Por el documento US 2003 / 0183131 A1 se conoce que una pasta hecha de $C_4A_3\$$ puro y agua (Tabla 2, n.º 1) presenta una característica de fraguado y endurecimiento muy lenta. Como productos de hidratación se generan monosulfato $C_4A\$H_{12}$ e hidróxido de aluminio AH_3 . Con la adición de cantidades crecientes de sulfato de calcio (anhidrita, dihidrato, etc.), se forma etringita $C_6A\$_3H_{32}$ que aumenta la resistencia, además de monosulfato e hidróxido de aluminio. (Tabla 2, n.º 2.1), hasta una relación molar de C\$: $C_4A_3\$ = 2 : 1$ no aparece más monosulfato y solo están presentes etringita e hidróxido de aluminio (Tabla 2, n.º 2.2). Con una relación molar creciente C\$: $C_4A_3\$ = >2$ el producto de hidratación se vuelve cada vez más expansivo. Por el documento DE 37 11 549 C2 se conoce un procedimiento para producir un objeto de silicato de calcio. Se describe además el uso del objeto de silicato de calcio en distintos campos de aplicación, entre otros, como material de construcción. Del artículo científico "Solid-state synthesis of pure ye'elemite", Y. El Khessaimi *et al.* Journal of the European Ceramic Society 30 (2018) 3401-3411 se conoce una especificación de procedimiento para la síntesis de una fase de $C_4A_3\$$ pura así como su caracterización.

La hidratación de mezclas de $C_4A_3\$$ e hidróxido de calcio u óxido de calcio conduce al hidrogranate C_3AH_6 y fases Afm. En la Tabla 2, n.º 3, se da un ejemplo de reacción con hidróxido de calcio.

Al agregar sulfato de calcio y óxido de calcio (o hidróxido de calcio) juntos, se puede producir una mezcla que se solidifica y endurece rápidamente y que forma exclusivamente etringita de acuerdo con la Tabla 2, n.º 4.

Los distintos tipos de cemento de sulfobelita que se han producido industrialmente hasta el día de hoy, que además de $C_4A_3\$$ y belita pueden contener otras fases en diferentes cantidades, se pueden dividir en 5 categorías. En la Tabla 3 están recogidas estas categorías, que caracterizan esencialmente el sistema de cementos de belita-sulfoaluminato-ferrita (Ivan Odler loc. Cit.).

Tabla 3: Caracterización de cementos CSA comercialmente disponibles

Abreviatura	Denominación de cemento	Caracterización
SAB	sulfoaluminato-belita-	componente principal belita, contenido de CSA rel. bajo
SFAB	sulferoaluminato-belita-	SAB, sustitución parcial de Al por Fe
BSA	belita-sulfoaluminato-	Componente principal CSA, menor porcentaje de belita
BSFA	belita-sulferoaluminato-	BSA, sustitución parcial de Al por Fe
BSAF	belita-sulfoaluminato-ferrita	SAFB, alto porcentaje de Fe en CSA, contenido de ferrita claro

El estado de la técnica proporciona una amplia gama de cementos CSA que contienen un componente de $C_4A_3\$$ y belita como otro componente principal esencial.

El documento US 2013/233207 divulga un procedimiento para la producción del cemento de sulfoaluminato de calcio usando una mezcla de materias primas que contienen entre el 10 y el 35 % en peso de Al_2O_3 , entre el 40 y el 50 % en peso de CaO y entre el 5 y el 25 % en peso de SO_3 , así como entre el 0 y el 28 % en peso de SiO_2 y entre el 0 y el 30 % en peso de Fe_2O_3 , teniendo lugar la cocción de la mezcla a una temperatura de cocción de al menos 1200-

1300 °C.

- Los cementos CSA habituales en el mercado están realizados por regla general como variantes de SAB/SAFB a BSA/BSFA, de manera correspondiente a la Tabla 3. Mediante el uso de materias primas que contienen silicato, se
- 5 posibilitan diferentes contenidos de belita, que por un lado aseguran un postendurecimiento lento y a largo plazo y por otro lado sirven para limitar la cantidad máxima de etringita que se puede formar. Ambos aspectos tienen sentido cuando se utiliza cemento CSA como aglutinante en morteros y hormigones y son absolutamente necesarios en cuanto a la durabilidad y estabilidad espacial del cemento endurecido.
- 10 Restos de componentes formadores de etringita que permanecen sin hidratar en el sistema endurecido pueden conducir a la formación secundaria de etringita y, por lo tanto, dañar el molde o el componente o incluso su destrucción completa en caso de entrada posterior de humedad o agua, por ejemplo, en el caso de sistemas porosos o como resultado de microfisuras.
- 15 Este problema se hace evidente cuando se considera el contenido de agua de cristalización de la etringita pura. $C_6A_3H_{32}$, que asciende del 45,9 % en peso y, por tanto, corresponde a un valor de W/C o agua/sólidos de 0,85. En las formulaciones de mortero en las que este valor W/C suele ser significativamente más bajo, el contenido de aglutinante de los componentes formadores de etringita debe limitarse en consecuencia, por ejemplo, por un
- 20 contenido de belita, para asegurar su completa hidratación.
- Sin embargo, en las formulaciones químicas de construcción de múltiples componentes, que pueden contener cemento Portland y un contenido equilibrado de sulfato de calcio además del cemento CSA, es deseable tener un agente aglutinante con el mayor contenido posible de fase formadora de etringita hidráulicamente activa y sin
- 25 componentes limitadores, hidráulicamente pequeños o inactivos.
- Es objetivo de la presente invención proporcionar un cemento CSA de este tipo con un alto contenido de fase activa C_4A_3 , con bajos porcentajes de fases hidráulicamente poco reactivas y no reactivas, en particular para el uso en química de la construcción. El cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención presenta solo
- 30 pequeños porcentajes de fases poco reactivas o no reactivas y, por lo tanto, se puede usar en formulaciones químicas de construcción en cantidades inferiores que un cemento CSAB que contiene porcentajes esenciales de belita poco reactiva o no reactiva. Esta ventaja tiene un efecto positivo en varios aspectos, un ejemplo de los cuales es la reducción del volumen de almacenamiento requerido.
- El cemento CSA de acuerdo con la invención presenta solo bajos contenidos de fases altamente reactivas
- 35 hidráulicamente distintas a las de los aluminatos de calcio ($C_{12}A_7$, C_3A , CA) o también CaO y/o $Ca(OH)_2$ que, en determinadas circunstancias, podrían ejercer influencias perjudiciales sobre la hidratación de C_4A_3 . Por un lado, esto consigue un alto nivel de uniformidad y, por otro lado, una alta eficacia del componente hidráulico, lo que es interés en particular en la química de la construcción.
- 40 También se desprende de la Tabla 1 que el cemento CSA de acuerdo con la invención tanto en lo que respecta a su demanda energética específica en kJ/kg como en lo que respecta a la producción de CO_2 específica en kg/kg de clínker producido presenta ventajas considerables en términos de costes y aspectos ambientales en comparación con los cementos CSA con un mayor contenido de belita. La demanda energética específica para generar C_4A_3 es
- 45 alrededor de un 40 % más baja, la producción de CO_2 específica más de un 50 % menor que la generación de belita.
- La invención se refiere además de a formulaciones químicas de la construcción y al uso del cemento CSA de acuerdo con la invención como componente aglutinante en formulaciones de la industria química de la construcción, también a otros campos de aplicación para cementos CSA en los que la adición del componente altamente eficaz
- 50 C_4A_3 es ventajosa, como por ejemplo, los sistemas de contracción compensada o la inmovilización de contaminantes y metales pesados o recubrimientos y revestimientos.
- El cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención contiene al menos un 90 % en peso de C_4A_3 en forma cristalina o amorfa o como mezcla de partes cristalinas y amorfas, presentando una finura de molienda
- 55 específica según Blaine de 3500 cm^2/g , preferentemente de 4000 cm^2/g , preferentemente de 4500 cm^2/g , hasta 6250 cm^2/g , preferentemente hasta 6000 cm^2/g , preferentemente hasta 5750 cm^2/g , preferentemente hasta 5500 cm^2/g . El cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención presenta además como máximo el 0,5 % en peso de cal libre, calculado como CaO , y/o como máximo el 0,5 % en peso de C_3A , y/o como máximo el 2,0 % en peso de mayenita calculado como $C_{12}A_7$ y/o como máximo el 10,0 % en peso de krotita calculado como CA , y además entre el 0,5 y el 10 % en peso de C_4AF y sus cristales mixtos $C_6A_{3-x}F_x$ con $1 \leq x \leq 3$, y/o entre el 0,5 y el 10 % en peso de
- 60 belita calculado como C_2S , y/o al menos el 0,5 % en peso de krotita calculado como CA . El cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención presenta con ello propiedades ventajosas de procesamiento y resistencia.
- El cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención contiene ventajosamente como máximo el
- 65 99,5 % en peso, preferentemente como máximo el 99 % en peso, preferentemente como máximo el 98 % en peso, preferentemente como máximo el 97 % en peso, preferentemente como máximo el 96 % en peso, preferentemente

como máximo el 95 % en peso de $C_4A_3\$$. Esto simplifica la producción sin dejar de tener propiedades de resistencia y procesamiento ventajosas.

5 El cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención contiene ventajosamente como máximo el 0,2 % en peso, preferentemente como máximo el 0,1 % en peso de cal libre calculado como CaO.

El cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención contiene ventajosamente como máximo el 0,2 % en peso, preferentemente como máximo el 0,1 % en peso, de C_3A .

10 El cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención contiene ventajosamente como máximo el 1,0 % en peso, preferentemente como máximo el 0,5 % en peso, de mayenita calculado como $C_{12}A_7$.

15 El cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención contiene ventajosamente como máximo el 7,5 % en peso, preferentemente como máximo el 5,0 % en peso, preferentemente como máximo el 2,5 % en peso, preferentemente como máximo el 1,0 % en peso de krotita calculado como CA.

20 El cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención contiene ventajosamente como máximo el 7,5 % en peso, preferentemente como máximo el 5,0 % en peso, preferentemente como máximo el 2,5 % en peso, preferentemente como máximo el 1,0 % en peso, de C_4AF y sus cristales mixtos $C_6A_{3-x}F_x$ con $1 \leq x \leq 3$.

El cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención contiene ventajosamente como máximo el 7,5 % en peso, preferentemente como máximo el 5,0 % en peso, preferentemente como máximo el 2,5 % en peso, preferentemente como máximo el 1,0 % en peso de belita calculado como C_2S .

25 El cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención contiene ventajosamente al menos el 1 % en peso, preferentemente al menos el 1,5 % en peso, preferentemente al menos el 2 % en peso, preferentemente al menos el 2,5 % en peso de krotita calculada como CA.

30 El cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención contiene ventajosamente al menos el 1 % en peso, preferentemente al menos el 1,5 % en peso, preferentemente al menos el 2 % en peso, preferentemente al menos el 2,5 % en peso, de C_4AF y sus cristales mixtos $C_6A_{3-x}F_x$ con $1 \leq x \leq 3$.

35 El cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención contiene ventajosamente al menos el 1 % en peso, preferentemente al menos el 1,5 % en peso, preferentemente al menos el 2 % en peso, preferentemente al menos el 2,5 % en peso de belita calculada como C_2S .

40 El cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención contiene ventajosamente uno o varios de los siguientes elementos adicionales: Si, Na, K, Mg, Sr, Ba, Ti, Zr, V, P, Cr, Mn, Zn. Los elementos pueden estar presentes en forma pura y/o en forma de sus óxidos en distintos estados de oxidación y/o en forma de otros compuestos. Adicional o alternativamente, otros metales de transición también pueden estar contenidos en forma pura y/o en forma de sus óxidos en distintos estados de oxidación y/o en forma de otros compuestos.

45 En el cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención, las fases minerales también pueden presentarse parcialmente en forma criptocristalina y amorfa, o como mezclas de formas cristalinas, criptocristalinas y/o amorfas además de la forma cristalina. En la indicación de los contenidos de fase en % en peso, se incluyen sus partes amorfas de la misma composición química.

50 Se sabe que dentro de la red cristalina de los aluminatos de calcio (CA, CA_2 , C_3A , $C_{12}A_7$) y sulfoaluminatos de calcio ($C_4A_3\$$) puede tener lugar un reemplazo de Al^{3+} por Fe^{3+} . Tales formaciones de solución sólida de Fe^{3+}/Al^{3+} se incluyen expresamente al nombrar las fases minerales, pero no se identifican explícitamente en la representación formal de los componentes.

55 Una invención independiente es el uso del cemento de sulfoaluminato de calcio descrito en el presente caso de acuerdo con la invención como componente aglutinante en formulaciones para la industria química de la construcción.

60 Otra invención independiente proporciona un procedimiento para producir un cemento de sulfoaluminato de calcio con al menos un 90 % en peso de $C_4A_3\$$ en forma cristalina o amorfa o como mezcla de partes cristalinas y amorfas y una finura de molienda específica según Blaine entre $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ y $6250 \text{ cm}^2/\text{g}$, con una mezcla de materias primas que se utiliza para la producción del cemento de sulfoaluminato de calcio que contiene entre el 41 y el 50 % en peso, preferentemente entre el 42,5 y el 50 % en peso, de Al_2O_3 y entre el 34 y el 41 % en peso, preferentemente entre el 35 y el 40 % en peso, de CaO y entre el 11 y el 19 % en peso, preferentemente entre el 12 y el 18 % en peso, de SO_3 , y entre el 0,1 y el 3 % en peso de SiO_2 y/o entre el 0,1 y el 1 % en peso de Fe_2O_3 y/o entre el 0,05 y el 2,5 % en peso de TiO_2 y/o entre el 0,05 y el 2,5 % en peso de ZnO, el procedimiento comprende además las etapas de cocer la mezcla de materias primas a una temperatura de cocción de al menos $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ y moler las materias primas en una mezcla de materias primas con una finura de molienda específica según Blaine entre $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ y

6000 cm²/g.

En este procedimiento, la mezcla de materias primas contiene preferentemente entre el 0,1 y el 2,5 % en peso de SiO₂ y/o entre el 0,1 y el 0,7 % en peso, de Fe₂O₃ y/o entre el 0,05 y el 2,1 % en peso, de TiO₂ y/o entre el 0,05 y el 2,4 % en peso, de ZnO.

Preferentemente, el procedimiento comprende las etapas de cocer la mezcla de materias primas a una temperatura de cocción de al menos 1175 °C, preferentemente al menos 1200 °C, preferentemente al menos 1225 °C, y como máximo 1350 °C, preferentemente al menos 1325 °C, preferentemente de al menos 1300 °C, y/o moler las materias primas en una mezcla de materias primas con una finura de molienda específica según Blaine de 4000 cm²/g, preferentemente 4500 cm²/g, hasta 5500 cm²/g, realizándose la trituración preferentemente en un molino de bolas, preferentemente en dos etapas, utilizándose diferentes cuerpos de molienda en el molino de bolas en las dos etapas.

15 Ejemplo 1

Con el uso de los materiales de partida: bauxita calc., piedra caliza, sulfato de calcio y alúmina calc., se prepararon 7 mezclas homogéneas con una finura de molienda específica según Blaine de aproximadamente 5000 cm²/g. La composición química respectiva de los materiales de partida se indica en la Tabla 4.

La mezcla 7 contenía adicionalmente el componente de sustancia pura en forma de polvo ZnO como mineralizador. Las cantidades respectivas de materiales de partida para la preparación de las 7 mezclas se indican en la Tabla 5. La composición química respectiva de las 7 mezclas se indica en la Tabla 6.

25

Tabla 4: Caracterización química de los materiales de partida

Materia prima	Bauxita calc.	Piedra caliza	Sulfato de calcio	Alúmina calc.
L.o.i.	0,21	43,72	10,85	0,14
SiO ₂	5,13	0,19	0,27	0,02
Al ₂ O ₃	88,52	0,04	0,35	99,86
TiO ₂	4,45	0,01	0,01	0
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe ₂ O ₃	1,12	0,04	0,07	0,03
CaO	0	55,77	40,49	0
MgO	0,29	0,43	0,11	0,03
K ₂ O	0,54	0,03	0,03	0,01
Na ₂ O	0,01	0	0	0,1
SO ₃	0,03	0,05	47,79	0,03
Total	100,31	100,29	99,98	100,23

todos los datos en % en peso

Tabla 5: Composición de 7 mezclas en bruto

Mezcla	1	2	3	4	5	6	7
Bauxita calc.	-	30,4	39,2	20,5	-	-	-
Piedra caliza	34,4	38,6	40,2	36,9	33,3	33,3	34,4
Sulfato de calcio	24,6	21,5	20,6	22,1	26,7	30,0	24,0
Alúmina calc.	41,0	9,5	-	20,5	40,0	36,7	40,0
ZnO	-	-	-	-	-	-	1,6

todos los datos en % en peso

Tabla 6: Análisis químico (sin pérdida por calcinación) de las mezclas en bruto según la Tabla 5

Mezcla	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	0,2	1,9	2,5	1,3	0,2	0,2	0,1
Al ₂ O ₃	49,9	44,4	42,5	46,4	47,5	45	47,2
TiO ₂	0,0	1,6	2,1	1,1	0,0	0,0	0,0
Fe ₂ O ₃	0,1	0,5	0,6	0,4	0,1	0,1	0,1
CaO	35,5	38,3	39,5	37,2	36,3	37,1	35,7
SO ₃	13,9	12,9	12,5	13,0	15,6	17,4	13,8

(continuación)

Mezcla	1	2	3	4	5	6	7
ZnO	-	-	-	-	-	-	2,31
Total	99,6	99,6	99,7	99,4	99,7	99,8	99,21
todos los datos en % en peso							

5 Se prensaron gránulos a partir de cantidades parciales de cada una de las 7 mezclas y se cocieron en cada caso a 1250 °C durante 1 hora. Después se sacaron del horno, se enfriaron a temperatura ambiente y se molieron de nuevo hasta la finura inicial. En estos materiales se llevó a cabo un análisis de XRD cuantitativo con el método de Rietveld y después se coció una vez más toda la muestra durante una hora a la misma temperatura. Después de enfriar y moler de nuevo, se llevó a cabo un análisis de XRD en estas muestras. Los resultados de estos análisis se compilan en la siguiente Tabla 7.

10 Tabla 7: Análisis mineralógicos de las mezclas 1 - 7 (fuego a 1250 °C)

Mezcla	1	2	3	4	5	6	7
Ye'elimit (C ₄ A ₃ \$)	94,3	93,7	91,3	95,3	91,0	92,3	98,5
Anhidrita (C\$)	0,8	-	-	0,4	3,7	6,8	-
Perovskita (CT)	-	3,1	3,2	1,6	-	-	-
Krotita (CA)	4,4	-	-	-	3,9	-	0,4
Mayenita (C ₁₂ A ₇)	0,4	-	0,5	-	1,3	-	-
Cal libre (CaO)	-	0,1	-	-	-	0,8	-
Belita (C ₂ S _{α,β})	0,1	3,1	5,0	2,3	0,1	0,1	-
Gehlenita (C ₂ AS)	-	-	-	0,4	-	-	-
Gahnita (ZnAl ₂ O ₄)	-	-	-	-	-	-	1,1
todos los datos en % en peso							

La Tabla 7 muestra que el contenido de Ye'elimit deseado de > 90 % en peso está presente en las 7 mezclas en las condiciones indicadas con las materias primas usadas.

15 Se seleccionaron las muestras 1, 5, 6 y 7 de los siete clínkers así obtenidos, se molieron en cada caso durante 2 minutos en un molino de disco vibratorio con inserto de ágata a 700 rpm sin aditivos hasta una finura de 5000 cm²/g +/- 250 cm²/g según Blaine y a continuación se hidrataron en un calorímetro de flujo de calor a 20 °C con un W/C de 0,50 durante 50 h. Las curvas de flujo de calor medidas se muestran en la Figura 1.

20 La figura 1 muestra una comparación de las curvas de flujo de calor de las mezclas 1, 5, 6 y 7. Todas las mezclas examinadas en el calorímetro presentan un largo período de inactividad de al menos 2,5 h después de su encendido y muestran un máximo de flujo de calor pronunciado. En comparación con las curvas de flujo de calor de las mezclas 1, 5 y 6, la mezcla 7 muestra un tiempo abierto claramente más largo en la pasta de cemento de aproximadamente 7,5 horas. Al mismo tiempo, la mezcla 7 presenta una reacción de hidratación homogénea.

25 Ejemplo 2

30 Para un ensayo de cocción a escala semiindustrial, la mezcla en bruto se seleccionó de manera correspondiente a la composición química de la mezcla 7 en la Tabla 6 y se preparó a partir de nuevas materias primas bajo la denominación "R-BC7". Las composiciones químicas de estas materias primas se muestran en la Tabla 8. La Tabla 9 muestra la composición porcentual de la mezcla en bruto R-BC7.

Tabla 8: Caracterización química de las materias primas para la mezcla R-BC7

Materia prima	Anhidrita	Alúmina calc.	Piedra caliza	Hidrato de cal
L.O.I.	3,37	0,71	43,57	24,29
SiO ₂	0,74	0,01	0,26	1,94
Al ₂ O ₃	0,05	99,03	0,09	0,57
Fe ₂ O ₃	0,05	0,01	0,01	0,25
CaO	40,30	0,03	55,32	71,51
MgO	0,74	0,06	0,68	0,96
SO ₃	54,29	0,00	0,00	0,25
K ₂ O	0,02	0,00	0,00	0,10
Na ₂ O	0,06	0,16	0,03	0,04

(continuación)

Materia prima	Anhidrita	Alúmina calc.	Piedra caliza	Hidrato de cal
P ₂ O ₅	0,02	0,00	0,02	0,01
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,02
Mn ₂ O ₃	0,01	0,00	0,00	0,02
SrO	0,33	0,00	0,03	0,04
ZnO	0,01	0,01	0,00	0,01
Total	99,99	100,02	100,01	100,01
todos los datos en % en peso				

Tabla 9: Composición porcentual de la mezcla en bruto R-BC7

Alúmina calc.	39,7
Piedra caliza	27,8
Hidrato de cal	9,5
Anhidrita	21,0
ZnO	2,0
todos los datos en % en peso	

5 Con la ayuda de un plato de granulación, se produjeron gránulos de la mezcla en bruto R-BC7 con un diámetro medio de 10 mm. El porcentaje de hidrato de cal utilizado como componente de mezcla en bruto sirvió para mejorar la granulabilidad.

10 Los gránulos se colocaron en un horno rotatorio de planta piloto de aceite pesado de 7 m de longitud y 50 cm de diámetro interior. El horno se hizo funcionar a 1,5 revoluciones/min. La temperatura de cocción en la zona de sinterización se mantuvo en un promedio de 1270 °C. El tiempo de permanencia del material a cocer en la zona de sinterización ascendió a de 30 a 40 minutos.

15 Después de enfriar, el clínker K-BC7 de acuerdo con la invención se trituró en dos etapas. La primera molienda tuvo lugar en un molino de bolas con relleno de bolas, la segunda molienda en un molino de bolas con cuerpos de molienda cilíndricos. La molienda del clínker tuvo lugar sin aditivos adicionales. La finura objetivo ascendió a 5000 cm²/g según Blaine. En total, se produjeron varios 100 kg del cemento CSA de acuerdo con la invención con la denominación BC7 a partir del clínker K-BC7 de acuerdo con la invención.

20 En la tabla 10 se muestra el análisis químico del cemento CSA de acuerdo con la invención con la denominación BC7 procedente de la molienda del clínker K-BC7. Los análisis químicos de muestras aleatorias de los dos cementos CSA comercialmente disponibles "Alipre" (empresa Italcementi) y "Next Base" (empresa Buzzi Unicem) se muestran como datos comparativos.

25 Tabla 10: Análisis químicos del cemento CSA de acuerdo con la invención BC7 y dos productos comparativos comercialmente disponibles

Cemento	Parámetro de prueba	"Alipre" (empresa Italcementi)	"Next Base" (empresa Buzzi Unicem)	"BC7" (Calucem)
Composición química (% en peso)	L.o.i.	0,52	1,43	0,06
	SiO ₂	8,83	10,52	0,59
	Al ₂ O ₃	31,23	29,43	47,20
	TiO ₂	0,43	1,49	0,02
	MnO	0,17	0,04	0,00
	Fe ₂ O ₃	1,50	3,00	0,05
	CaO	40,18	41,68	36,90
	MgO	4,28	2,51	0,49
	K ₂ O	0,50	0,39	0,01
	Na ₂ O	0,81	0,37	0,00
	SO ₃	11,37	9,24	12,90
	P ₂ O ₅	0,12	0,00	0,01
	ZnO	0,00	0,00	1,90
	Total	99,94	100,10	100,12

(continuación)

Cemento	Parámetro de prueba	"Alipre" (empresa Italcementi)	"Next Base" (empresa Buzzi Unicem)	"BC7" (Calucem)
Residuos de tamiz (en peso)	90 µm	0,0	1,4	4,2
Finura	Blaine (cm ² /g)	4700	4600	5210

5 La composición mineralógica del cemento CSA de acuerdo con la invención BC7 se muestra en la Tabla 11. Estos valores se comparan con análisis de muestras aleatorias de los cementos de sulfoaluminato de calcio comercialmente disponibles "Alipre" (empresa Italcementi) y "Next Base" (empresa Buzzi Unicem).

Los dos cementos CSA "Alipre" y "Next Base" presentan un contenido de C₄A₃\$ inferior al 90 % en peso y un contenido de belita (C₂S_{α,β}) del 11,80 % en peso ("Alipre") o del 17,70 % en peso ("Next Base").

10 El CSA de acuerdo con la invención - BC7 presenta un contenido de C₄A₃\$ del 94,5 % en peso y un contenido de belita (C₂S_{α,β}) del 2,0 % en peso. Fases de solidificación rápida, como C₁₂A₇ no están presentes o solo en trazas.

15 Todos los contenidos de las fases se determinaron con el software Rietveld HighScore Plus, versión 4.6a de la empresa PANalytical BV, Almelo, Países Bajos. Para el análisis se usó un difractor de rayos X Panalytical Cubix con un detector rápido Xcelerator.

Tabla 11: Análisis mineralógicos del cemento CSA de acuerdo con la invención BC7 y dos cementos CSA comercialmente disponibles

Cemento CSA	"Alipre" (empresa Italcementi)	"Next Base" (empresa Buzzi Unicem)	CSA de acuerdo con la invención - BC7 (Calucem)
C ₄ A ₃ \$	69,2	61,9	94,5
α-C ₂ S	4,2	11,3	0,8
β-C ₂ S	7,6	6,4	1,2
C\$	0,7	4,4	1,0
C ₃ MS ₂	2,1	5,3	-
C ₂ AS	2,3	4	-
3C ₂ S ₃ ·C\$·CaF ₂ (ellastadita-flúor)	5,3	-	-
CT	0	3,9	-
C ₃ FT	3,7	1,1	-
MgO	4,1	1,7	-
CA	-	-	1,1
C ₁₂ A ₇	0,8	0	0,3
ZnA (gahnita)	-	-	1,1
todos los datos en % en peso			

20 Para el cemento de acuerdo con la invención BC7 así como las muestras comparativas "Alipre" y "Next Base", se determinaron el requerimiento de agua para alcanzar la rigidez estándar, el tiempo de fraguado en la pasta así como el desarrollo de la resistencia a la compresión en el mortero estándar después de 24 horas de acuerdo con la norma EN 14647.

25 Según la norma EN 14647, el procedimiento de prueba de la norma EN 196-3 se utiliza para determinar la rigidez estándar y el requisito de agua requerido. La resistencia a la compresión según la norma EN 14647 se determinó utilizando un mortero estándar que, con un contenido de arena estándar de 1350 g, contiene 500 g de cemento y 200 g de agua (W/C = 0,40). Los resultados de las pruebas del requerimiento de agua y el comportamiento de fraguado en pasta, así como las pruebas de resistencia a la compresión se muestran en la Tabla 12.

30

Tabla 12: Resultados de la prueba de solidificación y la prueba de resistencia

Parámetro de prueba		"Alipre" (empresa Italcementi)	"Next Base" (empresa Buzzi Unicem)	CSA de acuerdo con la invención - BC7 (Calucem)
Fraguado pasta	Requerimiento de agua (%)	32,0	32,0	28,0
	EA (h:min)	0:09	0:17	1:45
	EE (h:min)	0:12	0:20	2:30

(continuación)

Parámetro de prueba		"Alipre" (empresa Italcementi)	"Next Base" (empresa Buzzi Unicem)	CSA de acuerdo con la invención - BC7 (Calucem)
Resistencia a la compresión	24 h (MPa)	25	6	44
EA = inicio de solidificación; EE = fin de solidificación				

Los dos cementos comparativos comercialmente disponibles muestran una solidificación rápida en la pasta de cemento de 9 minutos ("Alipre") o 17 minutos ("Next Base"), con un requerimiento de agua del 32 %.

5 El cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención BC7, por otro lado, presenta una característica de fraguado significativamente más larga en la pasta con un requerimiento de agua más bajo del 28 %. Los valores para el requerimiento de agua y las características de fraguado en la pasta son más comparables a los valores de los cementos Portland y de alúmina. El cemento comparativo "Alipre" muestra el tiempo de procesamiento más corto con un inicio de fraguado de 9 minutos.

Después de 24 horas, la resistencia a la compresión del "Next Base" es de 6 MPa y la del "Alipre" es de 25 MPa. Por el contrario, el cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención BC7 ya tiene una resistencia a la compresión de 44 MPa después de 24 horas y, por lo tanto, tiene una resistencia casi dos veces mayor que la muestra comparativa comercial "Alipre".

Ejemplo 3

20 Con el cemento CSA de acuerdo con la invención BC7 se produjeron diversas mezclas químicas de construcción como emplaste de autonivelación, con el uso de componentes aglutinantes, aditivos y materiales de relleno, habituales en las marchas, tal como son típicos de los productos del sector de los adhesivos para baldosas, masas de compensación, emplastes y morteros de reparación.

25 El emplaste de autonivelación es un producto particularmente exigente entre las formulaciones químicas de construcción. Por un lado, debe tener un flujo de bueno a muy bueno durante el tiempo de procesamiento de 30 minutos, por otro lado, debe garantizar una alta resistencia inicial y una rápida accesibilidad. Por regla general, los emplastes de autonivelación de alta calidad tienen un alto contenido de cemento de sulfoaluminato de calcio.

30 Las composiciones de las distintas formulaciones se muestran en su totalidad en la Tabla 13. Los componentes de formulación se dividen a este respecto en "aglutinantes", "aditivos I y II" y "materiales de relleno". Cada una de las formulaciones básicas se realizó con el cemento de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la invención BC7. Las dos formulaciones con el cemento CSA de acuerdo con la invención BC7-1 y BC7-2 se comparan con las formulaciones con los cementos comparativos comercialmente disponibles "Alipre" (empresa Italcementi) y "Next Base" (empresa Buzzi Unicem). La formulación BC7-1 contiene el 19,66 % en peso del cemento CSA de acuerdo con la invención BC7. En la formulación BC7-2, el contenido de BC7 se redujo al 14,74 % en peso y la formulación se rellenó hasta el 100 % con polvo de piedra caliza (F2).

40 Las cuatro mezclas se comprobaron en cada caso durante un periodo de tiempo de 30 minutos después de su preparación midiendo las expansiones a5, a15 y a30 en cuanto a su consistencia, así como en prismas estándar de 4 cm x 4 cm x 16 cm en cuanto a su desarrollo de resistencia a la compresión después de 4 h, 6 h y 24 h. Los términos y abreviaturas usados en la Tabla 13 se explican a continuación.

45 Por "aglutinantes", se entienden los porcentajes de formulación: cemento Portland (OPC) Milke Premium CEM I 52.5 R, empresa HeidelbergCement AG, cemento de sulfoaluminato de calcio (CSA) y sulfato de calcio (C\$) anhidrita - Micro A, empresa Casea.

Como "Aditivo I" se denominan los aditivos con efecto principalmente retardador y acelerador: ácido tartárico L(+) p.a. (WS), empresa HARKE Chemicals GmbH y carbonato de litio puro. (LiC), empresa Merck n.º de art. 5670.

50 "Aditivos II" son aquellos aditivos que ejercen una influencia principal en la consistencia de la mezcla: Licuador ViscoCrete-225 P (VF), empresa SIKA; éter de celulosa Culminal MHPC-500 PF (CE), empresa Ashland; y antiespumante Agitan P 801 (ES), empresa Münzing Chemie GmbH, polvo polimérico redispersable (RPP) ELOTEX FL 2280, empresa Akzo Nobel Chemicals AG.

55 Los materiales inertes que no participan en las reacciones hidráulicas se denominan materiales de relleno (F). En los ejemplos, se utilizaron arena de cuarzo F34 (F1) empresa Quarzwerke GmbH y polvo de piedra caliza 40GU (F2) empresa Omya GmbH.

60 Los porcentajes indicados en la Tabla 13 se refieren al porcentaje de un componente en el peso total de la mezcla.

Todas las mezclas químicas de la construcción se prepararon con un valor constante de agua/sólidos (valor W/F) de 0,21.

- 5 La prueba de la expansión tuvo lugar de tal manera que se pesaron exactamente en cada caso 2000 g de la mezcla de formulación seca y se mezclaron en un mezclador de mortero según la norma EN 196 con 420 g de agua desmineralizada durante 30 segundos en el nivel I y después 90 segundos en el nivel II. El agua de preparación se colocó en la cubeta de mezcla y a continuación se añadió la mezcla seca. La mezcla vertible obtenida se distribuyó inmediatamente en 3 anillos de descarga, es decir, recipientes de aluminio en forma de anillo de 35 mm de alto y 68 mm de diámetro interior, que se centraron en 3 placas de extensión de plexiglás secas alineadas exactamente en horizontal con graduaciones concéntricas. 5 minutos después del inicio del mezclado, se elevó el primer anillo y se determinó el diámetro de la masa circular como el valor medio de dos medidas perpendiculares con el calibre, como valor a5. Se siguió el mismo procedimiento a los 15 y 30 minutos con los otros dos anillos y se determinaron los valores a15 y a30.
- 10
- 15 Para determinar la resistencia a la compresión después de 4, 6 y 24 h, las mezclas químicas de construcción se elaboraron de la misma manera y, una vez finalizado el mezclado, los materiales vertibles se vertieron en forma de prisma de acuerdo con la norma EN 196 sin medidas de compactación adicionales. Los moldes se almacenaron de acuerdo con la norma EN 196 y los prismas se probaron de acuerdo con las normas en las fechas indicadas.

20 Tabla 13: Emplastes de autonivelación con distintos cementos de sulfoaluminato de calcio

Cemento	"Alipre"	"Next Base"	BC7-1	BC7-2
Formulación				
CSA (%)	19,66	19,66	19,66	14,74
OPC (%)	4,91	4,91	4,91	4,91
C\$ (%)	4,91	4,91	4,91	4,91
Total aglutinante	29,49	29,49	29,49	24,57
Aditivos I				
WS (%)	0,13	0,13	0,13	0,13
LiC (%)	0,29	0,29	0,29	0,29
Aditivos II				
VF (%)	0,10	0,10	0,10	0,10
CE (%)	0,07	0,07	0,07	0,07
ES (%)	0,14	0,14	0,14	0,14
RPP (%)	0,98	0,98	0,98	0,98
Materiales de relleno				
F1 (%)	40,54	40,54	40,54	40,54
F2 (%)	28,26	28,26	28,26	33,17
Valor W/F	0,21	0,21	0,21	0,21
Expansión				
a5 (mm)	245	232	245	242
a15 (mm)	246	232	240	245
a30 (mm)	250	236	235	245
Resistencia a la compresión				
4 h (MPa)	15,3	13,9	17,8	14,3
6 h (MPa)	17,5	15,3	22,2	17,1
24 h (MPa)	26,3	21,2	33,9	27,1

De la Tabla 13 queda claro que todos los emplastes de autonivelación tienen un muy buen flujo durante 30 minutos. El emplaste BC7-1 con un 19,66 % de cemento de sulfoaluminato de calcio BC7 de acuerdo con la invención muestra resistencias a la compresión claramente más altas después de 4 h, 6 h y 24 h en comparación con los emplastes con un 19,66 % de "Alipre" y un 19,66 % de "Next Base ". El emplaste BC7-2 con solo un 14,74 % de cemento de sulfoaluminato de calcio BC7 de acuerdo con la invención está sorprendentemente en el nivel de resistencia de las formulaciones comparativas "Alipre" y "Next Base" con un 19,66 % de contenido de cemento.

El cemento de sulfoaluminato de calcio puede contener en particular como máximo el 97 % en peso de C_4A_3S al menos el 1 % en peso de belita calculado como C_2S y al menos el 0,5 % en peso de krotita, calculado como CA.

ES 2 833 101 T3

El cemento de sulfoaluminato de calcio puede contener en particular como máximo el 97 % en peso de $C_4A_3\$$ al menos el 1 % en peso de belita calculado como C_2S y al menos el 0,5 % en peso de krotita, calculado como CA y al menos el 0,1 % en peso, como máximo el 2,0 % en peso, en particular como máximo el 1,0 % en peso, en particular como máximo el 0,5 % en peso de mayenita, calculado como C12A7.

5 El cemento de sulfoaluminato de calcio puede contener en particular como máximo el 97 % en peso de $C_4A_3\$$ al menos el 1,5 % en peso de belita calculado como C_2S y al menos el 0,5 % en peso de krotita, calculado como CA.

10 El cemento de sulfoaluminato de calcio puede contener en particular como máximo el 97 % en peso de $C_4A_3\$$ al menos el 1,5 % en peso de belita calculado como C_2S y al menos el 0,5 % en peso de krotita, calculado como CA y al menos el 0,1 % en peso, como máximo el 2,0 % en peso, en particular como máximo el 1,0 % en peso, en particular como máximo el 0,5 % en peso de mayenita, calculado como C12A7.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un cemento de sulfoaluminato de calcio con al menos el 90 % en peso de C4A3\$ en forma cristalina o amorfa o como mezcla de componentes cristalinos y amorfos y una finura de molienda específica según Blaine entre 3500 cm²/g y 6250 cm²/g, en el que para la producción del cemento de sulfoaluminato de calcio se usa una mezcla de materias primas, que contiene entre el 41 y el 50 % en peso de Al₂O₃, entre el 34 y el 41 % en peso de CaO y entre el 11 y el 19 % en peso de SO₃, así como entre el 0,1 y el 3 % en peso de SiO₂ y/o entre el 0,1 y el 1 % en peso de Fe₂O₃ y/o entre el 0,05 y el 2,5 % en peso de TiO₂ y/o entre el 0,05 y el 2,5 % en peso de ZnO, comprendiendo el procedimiento las etapas moler las materias primas en una mezcla con una finura de molienda específica según Blaine entre 3500 cm²/g y 6000 cm²/g y cocer la mezcla a una temperatura de cocción de al menos 1150 °C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la molienda se lleva a cabo en un molino de bolas, preferentemente en dos etapas, en el que en las dos etapas se usan diferentes cuerpos de molienda en el molino de bolas.
3. Cemento de sulfoaluminato de calcio, **caracterizado por que** contiene al menos el 90 % en peso de C4A3\$ en forma cristalina o amorfa o como mezcla de partes cristalinas y amorfas, así como como máximo el 0,5 % en peso de cal libre, calculado como CaO y/o como máximo el 0,5 % en peso de C₃A y/o como máximo el 2,0 % en peso de mayenita, calculado como C₁₂A₇ y/o como máximo el 10,0 % en peso de krotita, calculado como CA, y además entre el 0,5 y el 10,0 % en peso de C₄AF y sus cristales mixtos C₆A_{3-x}F_x con 1 ≤ x ≤ 3, y/o entre el 0,5 % en peso y el 10,0 % en peso de belita, calculado como C₂S, y/o al menos el 0,5 % en peso de krotita, calculado como CA, y además presenta una finura de molienda específica según Blaine entre 3500 cm²/g y 6250 cm²/g.
4. Cemento de sulfoaluminato de calcio según la reivindicación 3, **caracterizado por que** contiene uno o varios de los siguientes elementos adicionales o sus óxidos en distintos estados de oxidación, así como sus compuestos: Si, Na, K, Mg, Sr, Ba, Ti, Zr, V, P, Cr, Mn, Zn y/u otros metales de transición.
5. Uso de un cemento de sulfoaluminato de calcio según la reivindicación 3 o 4 como componente aglutinante en formulaciones de la industria química de la construcción.

Figura 1

