

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN  
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
9 de Septiembre de 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional  
WO 2005/082802 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes<sup>7</sup>: C04B 7/00, 7/32, 14/04
- (21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2004/000092
- (22) Fecha de presentación internacional:  
26 de Febrero de 2004 (26.02.2004)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US):  
FUNDACION LABELIN [ES/ES]; Cuesta De Olabeaga 16,  
48013 Bilbao (ES). CONSEJO SUPERIOR DE INVE-  
STIGACIONES CIENTIFICAS [ES/ES]; C/ Serrano 117,  
28006 Madrid (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): PORRO  
GUTIERREZ, Antonio [ES/ES]; C/ Villa De Plencia,  
22, 1d, 48930 Getxo (ES). CAMPILLO SANTOS,  
Igor [ES/ES]; C/ Pintores Arrúe 5, 1a, 48015 Bilbao  
(ES). SANCHEZ DOLADO, Jorge [ES/ES]; Avenida  
De La Libertad 48b, 5d, 48901 Baracaldo (ES). GOÑI  
ELIZALDE, Sara [ES/ES]; C/ Afrodita 41, 28230  
Las Rozas (ES). GUERRERO BUSTOS, Ana, María  
[ES/ES]; C/ Camino De La Suerte 26, 2b, 28931 Madrid  
(ES).
- (74) Mandatarios: ARIZTI ACHA, Monica etc.; C/ Jose  
Abascal 45, 28003 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,  
para toda clase de protección nacional admisible): AE,  
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,  
para toda clase de protección regional admisible): ARIPO  
(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE,  
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publicada:  
— con informe de búsqueda internacional
- Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección  
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al  
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: CONSTRUCTION CEMENT AND METHOD FOR THE PRODUCING THEREOF

(54) Título: CEMENTO PARA CONSTRUCCIÓN, Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN CEMENTO PARA CONSTRUCCIÓN

(57) Abstract: The invention relates to a cement comprising a belite-based clinker (A) and a second component (B) consisting of at least ceramic material particles. In a preferred embodiment, the particle size of said second component is less than 100nm, the ratio of a belite-based clinker (A) ranges from 0.2 to 15 % by weight. Said cement is provided with the advantages of a classic belite-based cement and exhibits the best mechanical properties. The inventive method for producing a construction cement consists in (a) producing a belite-based concrete clinker (A) from a low-lime content fly ash by introducing the lime (CaO) into the clinker until the molar ratio CaO/SiO<sub>2</sub> equal to or greater than 2 is obtained and by hydrothermally treating said mixture, (b) in grinding the thus obtained clinker and (c) in adding to the clinker the second component (B) consisting at least of one type of ceramic material whose particle size is less than 100nm.

(57) Resumen: El cemento comprende un clinker belítico (A) y un segundo componente (B) constituido por partículas de al menos un material cerámico. Preferiblemente este segundo componente presenta un tamaño de partícula inferior a 100 nm, y está presente en una proporción de entre el 0,2% y el 15% en peso del componente belítico (A). Este cemento tiene las ventajas del cemento belítico convencional y además presenta mejores propiedades mecánicas. El procedimiento de obtención de un cemento para construcción comprende las etapas de: (a) producir un clinker de cemento belítico (A) a partir de cenizas volantes de bajo contenido en cal, aportando cal (CaO) al clinker hasta alcanzar una relación molar CaO/SiO<sub>2</sub> mayor o igual a 2 y tratando la mezcla hidrotermalmente; (b) moler el clinker obtenido; y (c) adicionar al clinker un segundo componente (B) constituido por al menos un material cerámico con un tamaño de partícula inferior a 100 nm.

WO 2005/082802 A1

## **CEMENTO PARA CONSTRUCCIÓN, Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN CEMENTO PARA CONSTRUCCIÓN**

### **5 SECTOR DE LA TÉCNICA**

La presente invención se refiere a un cemento para construcción que comprende como primer componente un clinker belítico y que es adecuado, entre otras cosas, para morteros y hormigones. También se refiere a un procedimiento de obtención de un cemento para  
10 construcción.

### **ESTADO DE LA TÉCNICA**

El cemento belítico tradicional está constituido fundamentalmente por la variedad estructural  $\beta$  del  
15 silicato dicálcico (belita), compuesto que se obtiene a partir de las mezclas de  $\text{CaCO}_3$  y arcilla, calentadas hasta  $1400^\circ\text{C}$ . Este tipo de cemento tiene unas propiedades, diferenciadas del cemento Portland ordinario, necesarias para determinadas aplicaciones. En primer lugar, presenta una cinética de hidratación más lenta, por lo que el calor que se libera es más gradual, evitándose problemas de retracción. Esta circunstancia lo hace idóneo para la fabricación de grandes bloques  
20 de hormigón en masa, como es el caso de las presas. En segundo lugar, es un cemento más estable microestructuralmente frente a determinados procesos agresivos que transcurren en medios altamente alcalinos, como suele ser el cemento Portland ordinario. Además, la mínima cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que se produce durante su hidratación asegura su estabilidad frente al ataque por sulfatos.

25 Estas propiedades, junto con la menor contaminación ambiental en términos de emisión de  $\text{CO}_2$ , en comparación con la que se produce durante el proceso de fabricación tradicional del cemento Portland, y la preservación de las materias primas naturales, están impulsando el desarrollo de investigaciones encaminadas a la obtención de nuevos cementos belíticos activados, en cuyos procesos de fabricación se empleen materias primas secundarias y procesos industriales,  
30 respetuosos con el medio ambiente y económicamente viables, que eviten o al menos reduzcan los mencionados problemas medioambientales. En este sentido, la utilización de sub-productos y residuos industriales como materias primas alternativas se está incrementando considerablemente.

35 No obstante, el hecho de que su ritmo de hidratación sea lento hace que desarrolle pobres resistencias iniciales, aumentando tiempos de encofrado ya que el fraguado del hormigón es más lento, y por tanto dificultando su aplicación a gran escala, ya que se dilatan los tiempos

constructivos hasta extremos inviables. Debido a esto se han llevado a cabo numerosas investigaciones en aras de aumentar la reactividad de la fase belita (activación de la belita) y conseguir mejores prestaciones mecánicas.

- 5 Los métodos empleados hasta ahora para aumentar la reactividad de los cementos belíticos son básicamente tres:

### **I. Enfriamiento rápido del clinker.**

10 Patente N° GB2013648 publicada el 15 de agosto de 1979 por RICHARD SCHRADER y col., titulada "*A Process for the Manufacture of Cement*". Se reivindica un proceso para obtener un cemento belítico activo. El proceso de fabricación es similar al de un cemento Pórtland, empleando formulaciones de la materia prima adecuadas para la obtención de la fase belita variedad  $\beta$  del silicato dicálcico. Activan dicha fase mediante enfriamiento rápido de la mezcla sinterizada en un rango de temperaturas de 1350°C y 1450°C.

15 Patente N° GB2128180 publicada el 26 de abril de 1984, por RUMPLER KARLHEINZ y col., titulada "*Method and apparatus for manufacturing cement of the Belite type*". Reivindican un clinker de cemento Belítico activo sinterizado a 1350°C-1450°C seguido de un enfriamiento rápido, preferiblemente con gradiente de enfriamiento en el rango de 20 1350°C-1250°C como límite superior y 1000°C-800°C como límite inferior.

### **II. Empleo de residuos como materia prima e incorporación de estabilizantes en la red del silicato dicálcico: álcalis (Na y K), Fe ó Al.**

25 Patente N° US5509962 publicada el 23 de abril de 1996 por TANG FULVIO J (US), titulada "*Cement containing activated belite*". Reivindican un clinker de cemento formado esencialmente por la fase belita en su variedad alfa y una fase ferrita, con una composición de alrededor 0.04-0.13 moles de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.03-0.07 moles de  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.09-0.18 moles de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 2.8 moles de silicato dicálcico. Como materia prima emplean una mezcla de mineral calizo 70.6%, ceniza de cáscara de arroz 22%, con una riqueza en  $\text{SiO}_2$  del 85% y los aditivos comerciales siguientes:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2.4%,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2.5% y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  2.5%. Dicha mezcla la muelen y prensan formando pastillas cilíndricas que calientan a 1400°C durante 1 hora. El clinker se muele durante hora y media hasta llegar a una finura Blaine de 0.5  $\text{m}^2/\text{g}$ . Con ese clinker, que contiene un 90% de silicato dicálcico ( $\text{C}_2\text{S}$ ) según cálculos de Bogue (Norma 35 ASTM C 150-89), fabrican dos tipos de cementos: El llamado FIRH con 77% de clinker, 7% de anydrita y 16% de ceniza de cáscara de arroz; y el cemento llamado FIGS con 64.2%

de clinker, 5.8% de anydrita y 30% de escoria.

Patente N° US2003010257 publicada el 16 de enero de 2003, por TATSUO IKABATA y col., titulada "*Cement clinker, cement composition, method for producing cement clinker and method for treatment of waste containing alkali component*". Reivindican un clinker de cemento caracterizado en que contiene  $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$ , donde la relación en masa de  $Al_2O_3/Fe_2O_3$  es 0.05-0.62, y componentes alcalinos y  $C_2S$  donde el contenido Y (% en masa) de componentes alcalinos y el contenido X (% en masa) de  $C_2S$  satisface la fórmula:  $0.0025X+0.1Y \leq Y \leq 0.01X+0.8$ . La producción de clinker permite la incorporación de componentes alcalinos a partir de residuos con importantes ventajas en el aumento de la velocidad de hidratación de la belita.

Patente N° DE3414196, publicada el 31 de octubre de 1985 por TOEPFER PAUL y col., titulada "*Alkali-activated belite cement*". Reivindican un proceso para producir cemento belítico a partir de una materia prima compuesta de  $CaCO_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$ , con adición de iones alcalinos. Los álcalis junto con un enfriamiento rápido mejoran las propiedades del clinker de cemento belítico.

### III. Empleo de cenizas volantes de la combustión del carbón, de bajo contenido en cal, activadas hidrotermalmente, como materia prima y métodos de síntesis denominados de baja energía.

WEIMIN JIANG and DELLA M. ROY en Ceramic Bulletin, Vol.71 (4) 1992 pp 642-647. Sintetizan un cemento belítico de baja energía activado, a partir de una mezcla de  $CaO$  y cenizas volantes (CV) de la combustión del carbón de bajo contenido en cal. El proceso de síntesis tiene varias partes. Primero someten la mezcla de  $CaO$ , CV y agua a un calentamiento a  $80^\circ C$  durante 10 horas, a continuación calientan dicha mezcla a  $200^\circ C$  durante 4 horas en un reactor presurizado, donde activan la reacción puzolánica de las CV y obtienen las fases precursoras del cemento, que finalmente deshidratan por calentamiento entre  $500^\circ C$ - $900^\circ C$  durante 4 horas. El cemento final contiene la fase belita  $\beta$ - $C_2S$ , mayenita  $C_{12}A_7$  y  $CaCO_3$ .

SARA GOÑI y col. en Proc. of Sixth Canmet/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Bangkok, Ed.: V.M. Malhotra, vol. I, SP-178 pp. 207-224, (1998). SARA GOÑI y col. en Materials Science of Concrete: The Sidney Diamond Symposium. ISBN: 1-57498-072-6 (1998) pp. 93-108. ANA GUERRERO y col. en Cem. Concr. Res., Vol. 29, pp. 1753-1758(1999). En base al trabajo de Weimin and Roy, sintetizan cemento belítico a partir de CV de bajo contenido en cal. Las principales

diferencias del proceso de síntesis son: omiten el primer calentamiento a 80°C durante 10 horas de la mezcla de CV, CaO y agua; las fases hidratadas precursoras del cemento se calientan hasta 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y desde 600°C hasta 900°C, a una velocidad de 5°C/min, enfriando inmediatamente la mezcla a temperatura ambiente.

### **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

La presente invención se ha desarrollado con el objetivo de mejorar las prestaciones mecánicas de los cementos belíticos, a fin de reducir los tiempos constructivos y facilitar así su aplicación a gran escala. De acuerdo con este objetivo, el cemento para construcción de acuerdo con la presente invención se caracteriza por el hecho de que comprende un segundo componente constituido por partículas de al menos un material cerámico.

Las partículas de material cerámico tienen un efecto activador del componente belítico, y permiten aumentar su ritmo de hidratación. De este modo, el cemento de acuerdo con la invención mantiene todas las ventajas del cemento belítico convencional respecto al cemento Portland que se han señalado, y además es adecuado para su aplicación a gran escala.

Además, la activación del componente belítico del nuevo cemento por medio de un material cerámico no es susceptible de reacciones nocivas árido-álcali y, por lo tanto, es el único procedimiento que se conoce hasta la fecha que posibilita la activación sin que ello conlleve efectos secundarios nocivos.

El mecanismo de activación es válido para cualquier tipo de componente belítico, es decir, independiente de la ruta de síntesis elegida para su obtención. Ello de por sí conlleva una disminución del impacto ambiental porque la descarbonatación de la caliza para producir la fase belita mayoritaria del clinker de cemento belítico conlleva un 33% menos de emisión de CO<sub>2</sub>.

En una realización, dicho material cerámico presenta un tamaño de partícula inferior a 100 nm, y más preferiblemente entre 5 nm y 50 nm, puesto que el tamaño de partícula influye poderosamente en el efecto activador del componente belítico. Es más, se ha podido comprobar que con tamaños de partícula superiores a 100nm, no se produce la activación de la belita.

En relación con el mecanismo de activación se cree que los nanomateriales, bien la nanosílice o la nanoalúmina, reaccionan directamente con el gel C-S-H. De esta forma actúan como "puntos"

de nucleación para el crecimiento del gel y aceleran así su formación. Más en particular se piensa que la adición de las nanopartículas promueve el crecimiento de cadenas de silicio en el gel, dando por tanto un gel de ratio Ca/Si más baja y por lo tanto más estable y microestructuralmente más complejo (con menos defectos en forma de vacantes y de discontinuidades). De ahí que se obtengan resistencias iniciales altas, porque el gel C-S-H es el constituyente mayoritario de la matriz de cemento hidratado y el responsable de las resistencias mecánicas.

De acuerdo con realizaciones ventajosas, el cemento comprende una proporción de dicho segundo componente de entre el 0,2% y el 15% en peso del componente belítico. Con estas proporciones se han obtenido mejoras en la resistencia mecánica a 7 días de hasta un 200% respecto de la resistencia del componente belítico sin nanomaterial cerámico. En ejemplos concretos que han dado muy buenos resultados, el cemento comprende una proporción de dicho segundo componente de entre el 2% y el 10% en peso del componente belítico.

15

Preferiblemente, el segundo componente comprende partículas de al menos un material de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y/o al menos un material de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

En una realización, el segundo componente comprende una dispersión coloidal de partículas de material cerámico. El hecho de que se encuentre en forma de dispersión coloidal, estabiliza el nanomaterial, evitando que sus partículas se aglomeren en granos más grandes, y permite por tanto que las partículas tengan una mayor reactividad y un mayor efecto activador.

Opcionalmente, el segundo componente puede comprender partículas de dos materiales cerámicos distintos, que pueden tener un tamaño de partícula distinto.

De acuerdo con unas realizaciones particularmente ventajosas de la invención, el componente belítico se obtiene a partir de cenizas volantes de bajo contenido en cal, y con métodos de síntesis de baja energía, con temperaturas de síntesis de alrededor de 800°C.

30

El uso de un componente belítico con estas características supone una clara reducción de los costes de producción, debido a la reducción drástica de la temperatura de síntesis (800°C versus 1450°C), y la reducción de las necesidades de molienda; además, desde el punto de vista ecológico, se reduce la emisión de CO<sub>2</sub> durante el proceso del horno y se usa un residuo de un proceso industrial como materia prima, lo cual implica una reducción en la explotación de recursos naturales y una consiguiente reducción de costes de explotación de canteras.

35

Así, el mayor alcance tecnológico, económico y medioambiental de la presente invención se lograría con un componente belítico obtenido a partir de cenizas volantes como materia prima activadas hidrotermalmente y métodos de síntesis denominados de baja energía.

5

De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un cemento para construcción, caracterizado por el hecho de que comprende las etapas de:

- (a) producir un clinker de cemento belítico a partir de cenizas volantes de bajo contenido en cal, aportando cal (CaO) al clinker hasta alcanzar una relación molar  $\text{CaO/SiO}_2$  aproximadamente igual a 2 y tratando la mezcla hidrotermalmente;
- (b) moler el clinker obtenido; y
- (c) adicionar al clinker un segundo componente constituido por al menos un material cerámico con un tamaño de partícula inferior a 100 nm.

15

Preferiblemente el clinker de cemento belítico se obtiene con un método de síntesis de baja energía.

### **DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES DE LA INVENCION**

20

Un cemento de acuerdo con la invención presenta un primer componente que es un clinker belítico A, y un segundo componente B constituido por un nanomaterial cerámico. Se entiende aquí por nanomaterial aquel material con alguna de sus dimensiones por debajo de los 100 nanómetros; y se entiende por material cerámico aquel material compuesto por al menos un elemento metálico y un elemento no metálico, tal que los enlaces interatómicos son de carácter predominantemente iónico. Ejemplos típicos de compuestos cerámicos serían NaCl, MgO, FeO, ZnS,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , etc.

En una realización de la invención, como componente A se emplea un cemento belítico obtenido a partir de cenizas volantes de la combustión del carbón de bajo contenido en cal como materia prima para la obtención del clinker. Esta materia prima necesita un aporte suplementario de cal (CaO) para alcanzar una relación molar  $\text{CaO/SiO}_2$  aproximadamente igual a 2 y obtener un cemento con la composición adecuada.

El componente belítico A se obtiene preferiblemente mediante métodos de síntesis de baja energía, como los descritos en los artículos reseñados en la introducción, con una baja

temperatura de síntesis (800 °C frente a los 1450 °C del cemento portland y los 1350 °C de un cemento belítico tradicional), una necesidad inferior de molienda del clinker pues a dicha temperatura (800 °C) no se alcanza la fusión de fases, y una baja necesidad de molienda de la materia prima al ser ésta principalmente ceniza volante de gran superficie específica. Por ello, el  
5 impacto energético y medioambiental del proceso de producción de este cemento es netamente inferior al de un cemento portland ordinario.

En la hidratación se producen mínimas cantidades de  $\text{Ca(OH)}_2$ , asegurando una buena durabilidad de los morteros y hormigones que se fabriquen con el nuevo cemento, en los  
10 ambientes agresivos en los que el  $\text{Ca(OH)}_2$  sufra reacciones expansivas, como es el caso del ataque por sulfatos.

El nanomaterial cerámico (componente B) hace la función de activador de las reacciones de hidratación del clinker belítico A. En realizaciones preferidas de la invención pueden emplearse  
15 nanomateriales cerámicos de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), con tamaños de partícula comprendidos entre 5 y 50 nanómetros; el componente B es más reactivo cuanto menor es el tamaño de partícula.

El nanomaterial cerámico B puede añadirse en forma de dispersión coloidal, de modo que se  
20 evita que se aglomeren sus partículas y se favorece un mayor efecto activador.

La proporción de los componentes en la mezcla que constituye el nuevo cemento determina sus propiedades mecánicas, las cuales, a edades tempranas (< 28 días) son netamente superiores a las del cemento belítico componente A (es decir, sin nanomaterial) y comparables a las de un  
25 cemento portland ordinario, y en particular un cemento de la clase cem I 32,5. Con proporciones del componente B comprendidas entre 0,2% a un 15% en peso del componente A se obtiene mejoras en la resistencia mecánica a 7 días de hasta un 200 % respecto de la resistencia del componente A sin nanomaterial.

30 El procedimiento para obtener pasta de cemento, mortero, etc. con los cementos de acuerdo con la invención dependen del producto a obtener, pero en términos generales se puede decir que se emplea una mayor relación agua/cemento, en general superior a 0,5 (aunque depende del tipo de cemento belítico de partida), y que se emplea un tiempo de amasado superior a 4 minutos (incluyendo tiempos de parada) y con una secuencia típica de referencia tal como:

35

- de aproximadamente 1,5 minutos a 2,5 minutos de agitado entre 100 y 1000 rpm;

- de aproximadamente 30 segundos a 1 minuto de parada;
  - de aproximadamente 1,5 minutos a 2,5 minutos de agitado entre 100 y 1000 rpm;
  - opcionalmente, de aproximadamente 30 segundos a 1 minuto de parada y aproximadamente 1,5 minutos de agitado entre 100 y 1000 rpm;
- 5 - 2 días en molde

En los siguientes ejemplos se describen con detalle procedimientos de obtención de distintos productos utilizando cementos de acuerdo con la invención, y se analizan sus propiedades comparándolas con las del cemento belítico convencional.

## EJEMPLOS

### Introducción

5 Para todos los ejemplos que se exponen a continuación se ha utilizado un cemento belítico (componente A) obtenido a partir de cenizas volantes de la combustión del carbón de bajo contenido en cal activadas hidrotermalmente, como materia prima, y métodos de síntesis denominados de baja energía (tal y como se menciona al final de la sección “Estado de la Técnica”). A partir de ahora, a este cemento le denominaremos como CBCV.

10

La composición química y mineralógica de la ceniza volante utilizada como materia prima aparece en la Tabla 1 y la Figura 1. La ceniza cumple con los requisitos del tipo F de la clasificación ASTM: contenidos de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  superiores al 70 % y bajo contenido en cal, como puede verse en la Tabla 1.

15

TABLA 1. Composición Química de la Ceniza Volante (% en peso)

*P.F.	*R.I.	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BET (m <sup>2</sup> /g)	Densidad (g/cc)
5,6	0,3	4,65	48,8	26,8	7,45	1,9	0,67	3,65	0.75	2,11

\*P.F.= Pérdida al fuego

\*R.I.= Residuo insoluble

Las principales fases cristalinas son:  $\alpha\text{-SiO}_2$  ( $\alpha$ -cuarzo),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) y  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (mullita).

20 Respecto al halo amorfo, entre 15 y 35  $2\theta$ , corresponde a la sílice amorfa de la ceniza de partida.

La figura 1 muestra un difractograma de Rayos X de la ceniza de partida, en la cual M es mullita, H es hematita, y Q es  $\alpha$ -cuarzo.

25 Para la síntesis del cemento es necesario un aporte de cal comercial de manera que se alcance una proporción molar Ca/Si de 2 para obtener el cemento belítico. La mezcla de ceniza, cal y agua se trata hidrotermalmente a 200 °C y 1,24 MPa de presión durante 4 horas, con agitación constante. Después de ese tiempo, el reactor se enfría y el sólido se filtra y seca a temperatura de 80 °C. El producto seco es posteriormente calentado hasta 600 °C a una velocidad de calentamiento de 10  
30 °C/min y desde 600 °C hasta 800 °C a una velocidad de 5 °C/min; obteniéndose así el clinker de cemento belítico de cenizas volantes.

Este cemento será el componente A de los ejemplos que se exponen más adelante.

Las fases sólidas cristalinas del componente A han sido caracterizadas mediante difracción de rayos X. En la Figura 2 se recoge el análisis por difracción de rayos X del componente A. En el difractograma, C representa  $\text{CaCO}_3$ ,  $\beta$  representa  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\alpha$  representa  $\alpha'\text{-L-Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\clubsuit$  5 representa  $\text{C}_3\text{A}$ , l representa  $\text{CaO}$ , y M representa  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ . Las fases cristalinas mayoritarias son las variedades del silicato dicálcico  $\alpha'\text{-L}$  y  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  junto con cantidades menores de mayenita ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ),  $\text{C}_3\text{A}$  (aluminato tricálcico),  $\text{CaO}$  libre y calcita ( $\text{CaCO}_3$ ).

A continuación se detallan los diferentes ejemplos elegidos para ilustrar la invención.

10

### Ejemplo 1

#### Cemento ecoeficiente a partir de CBCV como componente A y nanoalúmina en polvo como componente B

##### 15 Descripción de los componentes

El componente A ha sido descrito en la introducción a la sección "Ejemplos". El componente B es un tipo nanoalúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial (Nyacol<sup>®</sup> AL20SD) con las características facilitadas por el fabricante y que se recogen en la Tabla 2.

20 TABLA 2

Nanomaterial reactivo (%)	Medio	Tamaño primario de partícula (nm)	Apariencia
> 80	Polvo seco	50 nm	Polvo blanco

Debido a la ausencia de algún medio dispersivo, la nanoalúmina particular de este Ejemplo tiende a aglomerarse en granos con tamaños variables desde 0.1 micras a 1 micra.

##### 25 Procedimiento de mezcla

Se fabricaron probetas de  $1 \times 1 \times 6$  cm de mortero con una relación agua/(componente A) de 0,8 y una relación arena/(componente A) de 3. Con estas cantidades de referencia se realizaron tres amasadas, produciéndose en cada una seis probetas con las dimensiones mencionadas. La primera amasada no contenía componente B, la cual se tomará como referencia para estimar el 30 porcentaje de mejora que supone añadir el componente B. En la segunda amasada se añadió el componente B en un 3 % en peso de componente A y en la tercera en un 9 % en peso de componente A.

Todas las amasadas se realizaron de la siguiente manera. En un recipiente se homogeneizaban manualmente con una pala el componente A y el componente B. Después se volcaba la arena y se volvía a realizar un homogeneizado manual. Una vez lista esta mezcla inicial, se vertía agua  
 5 destilada y se procedía al amasado mediante un agitador electrónico y la siguiente secuencia: 2 minutos a 750 rpm, 1 minuto de reposo, 2 minutos a 750 rpm, 1 minuto de reposo y 1 minuto a 750 rpm. Tras el amasado la mezcla era vertida en moldes prismáticos de las dimensiones arriba indicadas ( $1 \times 1 \times 6$  cm) y se compactaba en una mesa compactadora mediante 60 sacudidas sucesivas. Tras ello, las muestras se dejaban curar hasta el momento de rotura en una cámara  
 10 climática con una humedad relativa superior al 90 % y una temperatura de  $21 \pm 2$  °C. Las muestras eran desmoldadas al cabo de 48 horas tras el amasado.

#### Resistencias mecánicas

Los valores de resistencia a 7 y 28 días de las mezclas realizadas según el procedimiento  
 15 especificado anteriormente se presentan en la Tabla 3.

TABLA 3

Ejemplo 1	7 días	28 días
Cem I 32.5	$\geq 16$	$\geq 32.5$
Comp. A	$4.02 \pm 0.26$	$8.46 \pm 0.26$
Comp. A	$7.86 \pm 0.43$	$15.68 \pm 0.14$
+ 3% Comp. B	96%	85%
Comp. A	$9.74 \pm 0.11$	$18.51 \pm 0.69$
+ 9% Comp. B	142%	119%

20 La Tabla 3 presenta las resistencias mecánicas a compresión (MPa). En la primera fila se han puesto los valores exigidos por la norma UNE-196-1 para un cemento Portland ordinario de la clase cem I 32.5. Se indica para cada mezcla de componente A con componente B el porcentaje de mejora respecto al valor de componente A sin componente B (separado por una línea discontinua).

25

Como se puede observar la introducción del componente B en porcentajes bajos con respecto al componente A supone duplicar las resistencias tanto a 7 como a 28 días.

### Características de la hidratación y durabilidad

La hidratación del cemento obtenido en este Ejemplo 1 presenta varias características fundamentales que se pueden inferir a partir de un estudio de difracción de rayos X (Figura 3) de los productos de hidratación. La figura 3 muestra un difractograma de rayos X de la hidratación a 7 días del componente A y de componente A más el componente B en proporción en peso del 3 y 9 %. Se ha encuadrado el pico principal de las fases belita del componente A (Figura 2), para remarcar su consumo a medida que aumenta la concentración de componente B.

10 Como se aprecia en la figura 3, las características fundamentales del cemento del Ejemplo 1 son:

1. La rapidez de la hidratación frente a un cemento belítico ordinario, tal y como ha quedado claro al presentar las resistencias mecánicas (el doble a 7 días), y como se puede apreciar de los espectros de rayos X del producto hidratado de referencia (sólo componente A) y del producto hidratado (componente A + componente B), los cuales se representan en la Figura 3. En dicha figura se ha encuadrado el pico principal de las fases belita ( $2\theta \sim 33^\circ$ ) presentes en el componente A (Figura 2) para destacar el consumo de estas fases al incorporar el componente B.
2. La ausencia de etringita, cuyos picos principales se encontrarían en  $2\theta \sim 9^\circ, 16^\circ, 23^\circ$  y  $32^\circ$  y que no aparecen en los espectros estudiados.
3. La presencia de pequeñas cantidades de portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) (4% a los 3 días de hidratación, cantidad que va disminuyendo con el tiempo y que ya no se aprecia en los diagramas de 7 días que se presentan en la Figura 3) en comparación con el 18% de portlandita generada en la hidratación de un cemento Pórtland. Esta es una característica del componente A que no se ve perjudicada por la mezcla con el componente B.
4. La presencia mayoritaria de fases no cristalinas formadas por productos de hidratación de Ca y Si, de Ca, Si y Al y de Si y Al y de Ca y Al. Todo esto se puede inferir de la presencia de picos muy anchos sobre un espectro abombado (halo amorfo a partir de  $2\theta \sim 20^\circ$ ).

30 De las tres últimas características destacadas cabe inferir que los morteros y hormigones que se fabriquen con el nuevo cemento van a mostrar una buena durabilidad en ambientes agresivos, como en el caso de ataques por sulfatos. De esta manera, la mezcla componente A y componente B propuesta en esta invención mantiene las propiedades de durabilidad del componente A, mientras que se tiene un producto con unas destacables propiedades mecánicas a  
35 edades tempranas.

**Ejemplo 2****Cemento ecoeficiente a partir de CBCV como componente A y nanoalúmina en dispersión coloidal como componente B**

- 5 El componente A ha sido descrito en la introducción a la sección “Ejemplos”. El componente B es un tipo nanoalúmina  $Al_2O_3$  comercial (Nyacol® AL20) con las características facilitadas por el fabricante y que se recogen en la Tabla 4.

TABLA 4

Nanomaterial reactivo (%)	Medio	Tamaño primario de partícula (nm)	Apariencia
20	Agua	50 nm	Lechoso

10

A diferencia de la nanoalúmina del Ejemplo 1, la nanoalúmina del Ejemplo actual se presenta como una dispersión coloidal, es decir, partículas de alúmina de tamaño medio de 50 nm dispersas en un medio líquido, que en este caso es agua. De esta manera, se preserva el carácter nanométrico de las partículas activas del componente B.

15

Procedimiento de mezcla

- Se fabricaron probetas de  $1 \times 1 \times 6$  cm de mortero con una relación agua/(componente A) de 0,8 y una relación arena/(componente A) de 3. Con estas cantidades de referencia se realizaron tres amasadas, produciéndose en cada una seis probetas con las dimensiones mencionadas. Al
- 20 igual que en el ejemplo anterior, la primera amasada no contenía componente B, la cual se tomará como referencia para estimar el porcentaje de mejora que supone añadir el componente B. En la segunda amasada se añadió componente B en un 3 % en peso de componente A y en la tercera un 9 % en peso de componente A. Habida cuenta de que el contenido de nanoalúmina en el componente B es del 20 % (TABLA 4), el porcentaje de principio activo (la nanoalúmina) es
- 25 inferior al del producto empleado en este ejemplo como componente B (Nyacol® AL20).

- Todas las amasadas se realizaron de la siguiente manera. En un recipiente se homogeneizaban manualmente con una pala el componente A y la arena. En otro recipiente se mezclaba agua destilada y el componente B de manera que se alcanzase la relación agua/(Componente A) igual
- 30 a 0.8. Hay que tener en cuenta el aporte de agua del componente B (el 80% del componente B es agua, TABLA 4). Esta mezcla se homogeneizó mediante agitado durante 5 minutos. Tras esta etapa inicial se vertía la mezcla de agua y componente B sobre la mezcla de componente A y

arena y se procedía al amasado, enmoldado, compactado y curado siguiendo la misma secuencia que la explicitada en el Ejemplo 1.

#### Resistencias mecánicas

- 5 Los valores de resistencia a 7 y 28 días de las mezclas realizadas según el procedimiento especificado anteriormente se presentan en la Tabla 5.

TABLA 5

Ejemplo 2	7 días	28 días
Cem I 32.5	$\geq 16$	$\geq 32.5$
Comp. A	$4.02 \pm 0.26$	$8.46 \pm 0.26$
Comp. A +	$6.29 \pm 0.24$	$16.02 \pm 0.99$
3% Comp. B (0.6% de nanoalúmina)	56%	89%
Comp. A +	$7.41 \pm 0.28$	$18 \pm 1$
9% Comp. B (1.8% de nanoalúmina)	84%	113%

- 10 La Tabla 5 presenta las resistencias mecánicas a compresión (MPa). En la primera fila se han puesto los valores exigidos por la norma UNE-196-1 para un cemento Portland ordinario de la clase cem I 32.5. Se indica para cada mezcla de componente A con componente B el porcentaje de mejora respecto al valor de componente A sin componente B (separado por una línea discontinua).

15

Como se puede observar la introducción del componente B en porcentajes bajos con respecto al componente A supone casi duplicar las resistencias tanto a 7 como a 28 días (a esta edad, con un 9% de componente B se duplica realmente el valor de resistencia).

- 20 Una comparación de estos resultados con los obtenidos en el Ejemplo 1 muestra una aparente mayor eficacia del componente B del Ejemplo 1 con respecto a la del presente Ejemplo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el componente B del presente ejemplo contiene al menos 4 veces menos nanoalúmina (concentración al 20 %, TABLA 4) que el componente B del Ejemplo 1. Por ello, con una menor cantidad de componente activo (la nanoalúmina en este

caso) se consigue una mayor activación del componente A de la invención. Ello es debido a que el componente B del Ejemplo 2 mantiene su carácter nanométrico (tamaño inferior a los 100 nm) y con ello una mayor reactividad al estar estabilizada la nanoalúmina por el agua y no aglomerarse en granos más grandes, tal y como ocurre con la nanoalúmina del Ejemplo 1. Todo ello va a tener importantes consecuencias en la hidratación, como se discute a continuación.

#### Características de la hidratación y durabilidad

La hidratación de la presente invención, según este Ejemplo 2, presenta las mismas características que las presentadas en el Ejemplo 1 (rapidez de la hidratación, ausencia de etringita y portlandita y presencia de halo amorfo), aunque con algunas diferencias cuantitativas que cabe reseñar:

1. Al igual que en el Ejemplo 1 la cinética de la reacción de fraguado se ve acelerada por la presencia del componente B, tal y como ha quedado claro al presentar las resistencias mecánicas (casi el doble a 7 días), y como se puede apreciar de los espectros de rayos X del producto hidratado de referencia (sólo componente A) y del producto hidratado (componente A + componente B), los cuales se representan en la Figura 4, que muestra un difractograma de rayos X de la hidratación a 7 días del componente A y de componente A más el componente B en proporción en peso del 9 %. En dicha figura se ha encuadrado el pico principal de las fases belita ( $2\theta \sim 33^\circ$ ) presentes en el componente A (Figura 2) para destacar el consumo de estas fases al incorporar la nanoalúmina. Sin embargo, es destacable, a diferencia del Ejemplo 1 (Figura 3), una disminución mayor de los picos de las fases belita (Figura 2) para la misma cantidad de componente B. Si bien es cierto, como ya se ha comentado, que la cantidad de nanoalúmina presente en el componente B del presente Ejemplo es netamente inferior a la del Ejemplo 1, también es verdad que la nanoalúmina del componente B del presente Ejemplo mantiene su carácter nanométrico al encontrarse en dispersión coloidal y por ello muestra una mayor reactividad, como queda probado en los diagramas de rayos X de la Figura 4. Nótese que la intensidad del pico  $2\theta \sim 33^\circ$  se ha reducido prácticamente a la mitad (factor 0.5) para un 9% de componente B, o un 1.5 % de nanoalúmina, mientras que el mismo pico en la Figura 3 se había reducido por un factor 0.75. Por todo ello, se quiere destacar el crucial papel que juega el carácter nanométrico del elemento activo del componente B y que puede llegar a tener importante repercusiones de cara la explotabilidad de la presente invención.
2. El halo amorfo es ligeramente más acusado en este caso que en el Ejemplo 1. Además, en la Figura 4 no se aprecia un pico en torno a  $2\theta \sim 7^\circ$ , el cual corresponde a una fase cristalina de un producto de hidratación con Ca, Si y Al (platlingita), el cual estaba presente en la Figura 3. Todo ello hace pensar en una mayor presencia de fases no cristalinas formadas por

productos de hidratación de Ca y Si, de Ca, Si y Al y de Si y Al y de Ca y Al.

De todo ello se puede inferir una alta durabilidad, como ya se ha indicado en el Ejemplo 1, al mantenerse las mismas características. Además, las diferencias cuantitativas reseñadas inducen a pensar en una microestructura de mayor calidad en el presente Ejemplo que en el Ejemplo 1. Es decir, a la misma edad de 7 días en el Ejemplo 2 hay más cemento hidratado (más belita consumida, como se ve de la bajada del pico característico  $2\theta \sim 33^\circ$ ) y por tanto una microestructura más formada.

### 10 Ejemplo 3

#### **Cemento ecoeficiente a partir de CBCV como componente A y nanosílice en polvo como componente B**

El componente A ha sido descrito en la introducción a la sección "Ejemplos". El componente B es un tipo nanosílice comercial (Nyacol<sup>®</sup> Nyasil 5) con las características facilitadas por el suministrador y que se recogen en la Tabla 6.

TABLA 6

Nanomaterial reactivo (%)	Medio	Tamaño primario de partícula (nm)	Apariencia
>96	Polvo seco	5 nm	Polvo blanco

20 Debido a la ausencia de algún medio dispersivo, la nanosílice particular de este ejemplo tiende a aglomerarse en granos con tamaños variables en torno a 1 micra.

#### Procedimiento de mezcla

Se fabricaron probetas de  $1 \times 1 \times 6$  cm de pasta de cemento (sin arena) con una relación agua/(componente A) de 0,8. Con estas cantidades de referencia se realizaron dos amasadas, produciéndose en cada una seis probetas con las dimensiones mencionadas. La primera amasada no contenía componente B, la cual se tomará como referencia para estimar el porcentaje de mejora que supone añadir el componente B. En la segunda amasada se añadió componente B en un 6 % en peso de componente A.

30

Todas las amasadas se realizaron de la siguiente manera. En un recipiente se homogeneizaban manualmente con una pala el componente A y el componente B. Una vez lista esta mezcla

inicial, se vertía agua destilada sobre dicha mezcla y se procedía al amasado mediante un agitador electrónico y la siguiente secuencia: 1 minuto y 30 segundos a 750 rpm, 1 minuto de reposo y 1 minuto y 30 segundos a 750 rpm. Tras el amasado la mezcla era vertida en moldes prismáticos de las dimensiones arriba indicadas ( $1 \times 1 \times 6$  cm) y se compactaba en una mesa compactadora mediante 60 sacudidas sucesivas. Tras ello, las muestras se dejaban curar hasta el momento de rotura en una cámara climática con una humedad relativa superior al 90 % y una temperatura de  $21 \pm 2$  °C. Las muestras eran desmoldadas al cabo de 48 horas tras el amasado.

#### Resistencias mecánicas

10 Los valores de resistencia a 7 días de las mezclas realizadas según el procedimiento especificado anteriormente se presentan en la Tabla 7.

TABLA 7

Ejemplo 1	7 días
Comp. A	$3.41 \pm 0.27$
Comp. A	$5.98 \pm 0.52$
+	
6% Comp. B	75%

15

La Tabla 7 presenta las resistencias mecánicas a compresión (MPa). Se indica para la mezcla de componente A con componente B el porcentaje de mejora respecto al valor de componente A sin componente B (primera fila).

20 Como se puede observar la introducción del componente B en porcentajes bajos con respecto al componente A supone aumentar considerablemente las resistencias iniciales (en torno a un 75%).

#### Características de la hidratación y durabilidad

25 La hidratación del cemento de este Ejemplo 3 presenta las mismas características que las presentadas en los Ejemplos 1 y 2 (rapidez de la hidratación, ausencia de etringita y portlandita y presencia de halo amorfo). La figura 5 muestra un difractograma de rayos X de la hidratación a 7 días del componente A y de componente A más el componente B en proporción en peso del 6%. Se ha encuadrado el pico principal de las fases belita del componente A (Figura 2) para  
30 remarcar su consumo con la incorporación del componente B. Cabe destacar frente al Ejemplo 1 un mayor consumo de belita, como pone de manifiesto la altura más baja del pico  $2\theta \sim 33^\circ$  en el

caso de la mezcla de componente A y componente B (panel inferior de la Figura 5) frente a la del componente A sin componente B (panel superior de la Figura 5). Además, el no incluir alúmina no dará lugar a fases no cristalinas formadas por productos de hidratación que contengan de Al, siendo mayoritariamente composiciones de Ca y Si.

5

De todo ello se puede inferir una alta durabilidad, como ya se ha indicado en los Ejemplos 1 y 2, al mantenerse las mismas características de durabilidad que el componente A.

#### Ejemplo 4

#### 10 **Cemento ecoeficiente a partir de CBCV como componente A y nanosílice coloidal como componente B**

El componente A ha sido descrito en la introducción a la sección "Ejemplos". Como componente B se ha utilizado nanosílice coloidal, pero con dos tamaños de partícula diferentes. El que llamaremos  
15 componente B1 es un tipo nanosílice comercial (Levasil® Grade 100) y el que llamaremos componente B2 es otro tipo de nanosílice comercial (Levasil® Grade VPAC 4038) con las características facilitadas por el fabricante y que se recogen en las Tablas 8-1 y 8-2, respectivamente.

20 TABLA 8-1

Nanomaterial reactivo (%)	Medio	Tamaño primario de partícula (nm)	Apariencia
45	Agua	30 nm	Lechoso

TABLA 8-2

Nanomaterial reactivo (%)	Medio	Tamaño primario de partícula (nm)	Apariencia
30	Agua	15 nm	Líquido transparente, ligeramente opalescente

A diferencia de la nanosílice del Ejemplo 3, la nanosílice del Ejemplo actual se presenta como  
25 una dispersión coloidal, es decir, partículas de sílice de tamaño medio de 30 y 15 nm respectivamente dispersas en un medio líquido, que en este caso es agua. De esta manera, se preserva el carácter nanométrico de las partículas activas del componente B y no se producen

aglomeraciones.

#### Procedimiento de mezcla

Se fabricaron probetas de  $1 \times 1 \times 6$  cm de pasta de cemento (sin arena) con una relación  
5 agua/(componente A) de 0,8. Con estas cantidades de referencia se realizaron dos amasadas,  
produciéndose en cada una seis probetas con las dimensiones mencionadas. La primera amasada  
no contenía componente B, la cual se tomará como referencia para estimar el porcentaje de  
mejora que supone añadir el componente B. En la segunda amasada se añadió componente B en  
un 6 % en peso de componente A. Habida cuenta de que el contenido de nanosílice en el  
10 componente B1 es del 45 % (TABLA 8-1), y el contenido de nanosílice en el componente B2 es  
del 30 % (TABLA 8-2), el porcentaje de principio activo (la nanosílice) es inferior al del  
producto empleado en este ejemplo como componente B (2.7% de Levasil® Grade 100 como B1  
y 1.8% Levasil® Grade VPAC 4038 como B2 ).

15 Todas las amasadas se realizaron de la siguiente manera. En un recipiente se mezclaba agua  
destilada y el componente B de manera que se alcanzase la relación agua/(Componente A) igual  
a 0.8. Hay que tener en cuenta el aporte de agua del componente B (el 55% del componente B1  
es agua, TABLA 8-1, y el 70% del componente B2 es agua, TABLA 8-2). Una vez lista esta  
mezcla inicial, se vertía el componente A sobre dicha mezcla y se procedía al amasado mediante  
20 un agitador electrónico y la siguiente secuencia: 1 minuto y 30 segundos a 750 rpm, 1 minuto  
de reposo y 1 minuto y 30 segundos a 750 rpm. Tras el amasado la mezcla era vertida en moldes  
prismáticos de las dimensiones arriba indicadas ( $1 \times 1 \times 6$  cm) y se compactaba en una mesa  
compactadora mediante 60 sacudidas sucesivas. Tras ello, las muestras se dejaban curar hasta el  
momento de rotura en una cámara climática con una humedad relativa superior al 90 % y una  
25 temperatura de  $21 \pm 2$  °C. Las muestras eran desmoldadas al cabo de 48 horas tras el amasado.

#### Resistencias mecánicas

Los valores de resistencia a 7 días de las mezclas realizadas según el procedimiento  
especificado anteriormente se presentan en la Tabla 9.

TABLA 9

Ejemplo 4	7 días
Comp. A	$3.41 \pm 0.27$
Comp. A + 6% Comp. B1 (2.7% nanosílice)	$8.71 \pm 0.51$ ----- 155%
Comp. A + 6% Comp. B2 (1.8% nanosílice)	$10.1 \pm 0.6$ ----- 196%

La Tabla 9 presenta las resistencias mecánicas a compresión (MPa). Se indica para la mezcla de componente A con componente B el porcentaje de mejora respecto al valor de componente A sin componente B (primera fila).

Como se puede observar la introducción del componente B en porcentajes bajos con respecto al componente A supone casi triplicar el valor de resistencia conseguido solo con el componente A (~200% para la mezcla con el componente B2).

10

Una comparación de estos resultados con los obtenidos en el Ejemplo 3 muestra una mayor eficacia de los dos componentes B del presente Ejemplo con respecto al Ejemplo 3. Al igual que ocurría en el caso del Ejemplo 2 respecto al Ejemplo 1, el hecho de que los componentes B de este Ejemplo mantengan su carácter nanométrico debido a encontrarse en dispersión (no hay aglomeraciones) tiene un fuerte impacto en el aumento de las propiedades mecánicas finales. Por otro lado, también se pone de manifiesto con este ejemplo la influencia del tamaño de partícula. En efecto, con mayor cantidad de nanosílice del componente B1 frente al componente B2 se tiene una menor resistencia a compresión. Ello es debido al aumento de la reactividad con la disminución del tamaño de partícula (30 nm en B1 y 15 nm en B2). Lo mismo se puede decir si comparamos con respecto a los ejemplos 1 y 2, aunque en este caso además hay que tener en cuenta la distinta naturaleza de la adición y el hecho de que en los Ejemplos 1 y 2 se trabaja con mortero en vez de con pasta de cemento.

#### Características de la hidratación y durabilidad

25 La hidratación del material obtenido en el Ejemplo 4 presenta las mismas características que las

- presentadas en los Ejemplos 1, 2 y 3 (rapidez de la hidratación, ausencia de etringita y portlandita y presencia de halo amorfo). Presenta características similares a las del Ejemplo 3 en cuanto a la composición de las fases no cristalinas en cuanto que no contendrán Al. Por otra parte, se aprecia un consumo similar de belita al que ocurría en el Ejemplo 3. Sin embargo, el
- 5 hecho de que se obtengan resistencias mecánicas mayores sugiere la presencia de fases no cristalinas más polimerizadas, lo cual, desafortunadamente no se puede apreciar por Difracción de rayos X. En cualquier caso, este hecho, como es bien sabido, no irá en detrimento de la durabilidad, sino todo lo contrario, es, además, un signo de mayor velocidad de hidratación.
- 10 La figura 6 representa el difractograma de rayos X de la hidratación a 7 días del componente A y del componente A más el componente B en proporción en peso del 9 %. Se ha encuadrado el pico principal de las fases belita del componente A (Figura 2), para remarcar su consumo con la incorporación del componente B.
- 15 Aunque en la presente memoria se han descrito algunas realizaciones concretas de la presente invención, el experto en la materia podrá introducir variantes y modificaciones dependiendo de los requerimientos particulares de cada caso, y substituir algunos elementos por otros técnicamente equivalentes; por ejemplo, aunque se ha descrito aquí un cemento constituido esencialmente por un clinker belítico y un componente cerámico, está claro que el cemento y
- 20 cada uno de sus componentes podrán contener además aditivos convencionales, en particular agentes superplastificantes, y otros elementos, sin apartarse del ámbito de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Cemento para construcción, que comprende como primer componente un clinker belítico (A), caracterizado por el hecho de que comprende un segundo componente (B) constituido por  
5 partículas de al menos un material cerámico.
2. Cemento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho material cerámico presenta un tamaño de partícula inferior a 100 nm.
- 10 3. Cemento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el tamaño de partícula de dicho material cerámico está comprendido entre 5 nm y 50 nm.
4. Cemento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que comprende una proporción de dicho segundo componente (B) de entre el 0,2% y el 15% en  
15 peso del componente belítico (A).
5. Cemento según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que comprende una proporción de dicho segundo componente (B) de entre el 2% y el 10% en peso del componente belítico.  
20
6. Cemento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que dicho segundo componente (B) comprende partículas de al menos un material de sílice ( $\text{SiO}_2$ ).
- 25 7. Cemento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que dicho segundo componente (B) comprende partículas de al menos un material de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
8. Cemento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de  
30 que dicho segundo componente (B) comprende una dispersión coloidal de partículas de material cerámico.
9. Cemento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que dicho segundo componente (B) comprende partículas de dos materiales cerámicos distintos.  
35
10. Cemento según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que dichos dos materiales

tienen un tamaño de partícula distinto.

11. Cemento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el componente belítico (A) se obtiene a partir de cenizas volantes de bajo contenido en cal.

5

12. Cemento según la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que el componente belítico (A) se obtiene con métodos de síntesis de baja energía, con temperaturas de síntesis de alrededor de 800°C.

10 13. Cemento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que comprende adicionalmente un agente superplastificante.

14. Procedimiento de obtención de un cemento para construcción, caracterizado por el hecho de que comprende las etapas de:

15 (a) producir un clinker de cemento belítico (A) a partir de cenizas volantes de bajo contenido en cal, aportando cal (CaO) al clinker hasta alcanzar una relación molar  $\text{CaO/SiO}_2$  aproximadamente igual a 2 y tratando la mezcla hidrotermalmente;

(b) moler el clinker obtenido; y

(c) adicionar al clinker un segundo componente (B) constituido por al menos un material

20 cerámico con un tamaño de partícula inferior a 100 nm.

15. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por el hecho de que el clinker de cemento belítico se obtiene con un método de síntesis de baja energía.

25 16. Uso de un material cerámico con un tamaño de partícula inferior a 100nm según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10 para la activación de un clinker belítico en un material para la construcción.

17. Pasta que comprende un conglomerante y agua, caracterizada por el hecho de que el  
30 conglomerante comprende un cemento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

18. Mortero que comprende un conglomerante, un árido y agua, caracterizado por el hecho de que el conglomerante comprende un cemento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

35

19. Hormigón que comprende un conglomerante, un árido y agua, caracterizado por el hecho de

que el conglomerante comprende un cemento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

FIG. 1

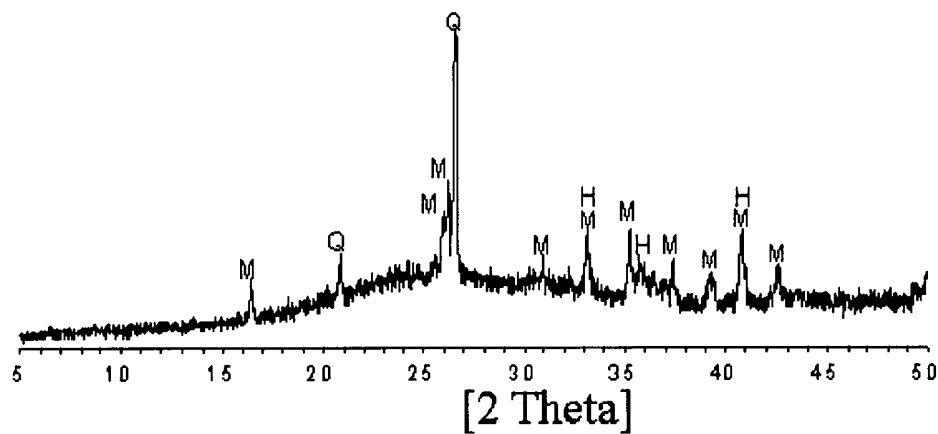


FIG. 2

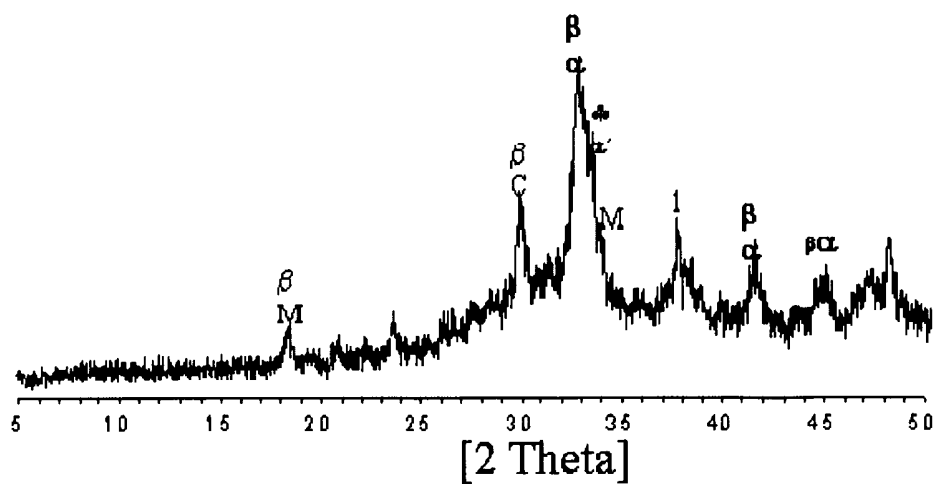


FIG. 3

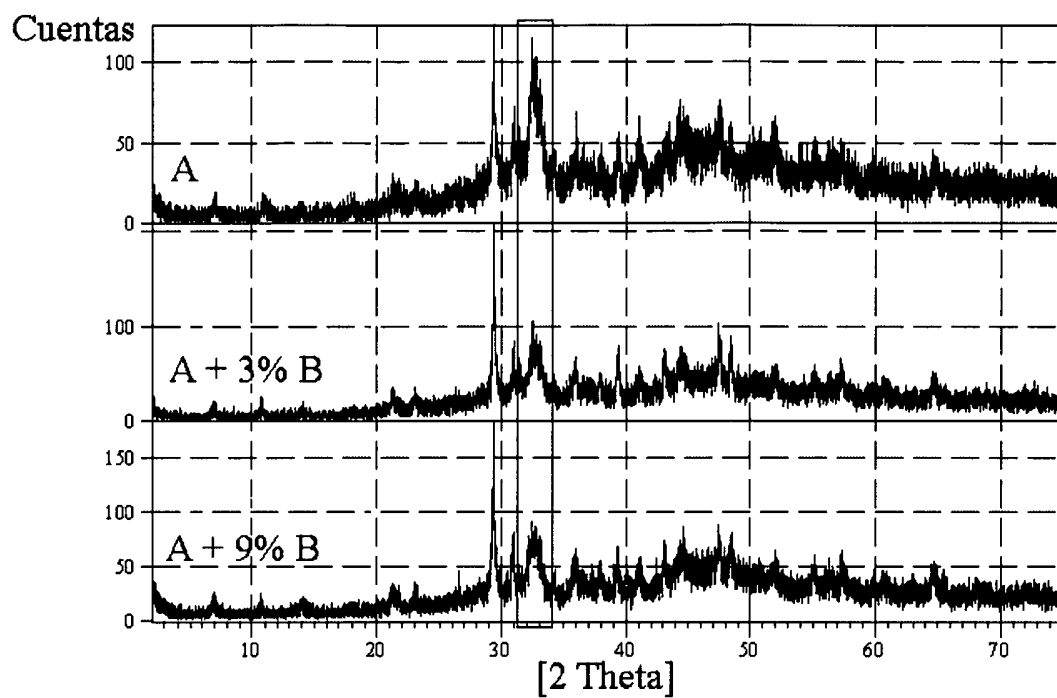


FIG. 4

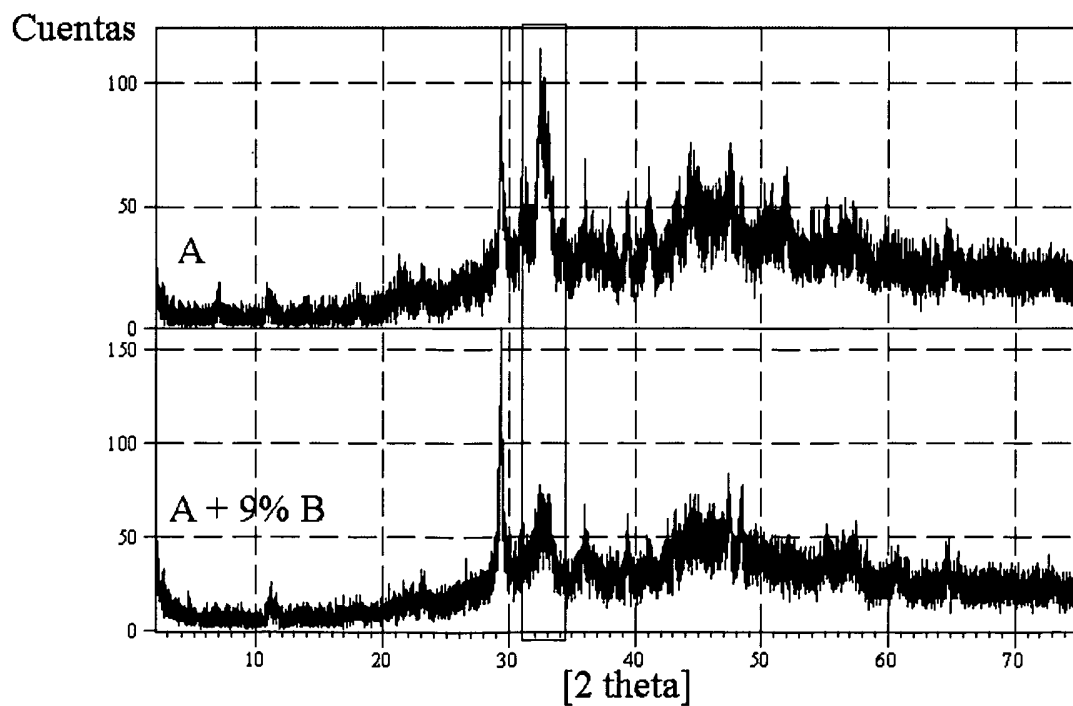


FIG. 5

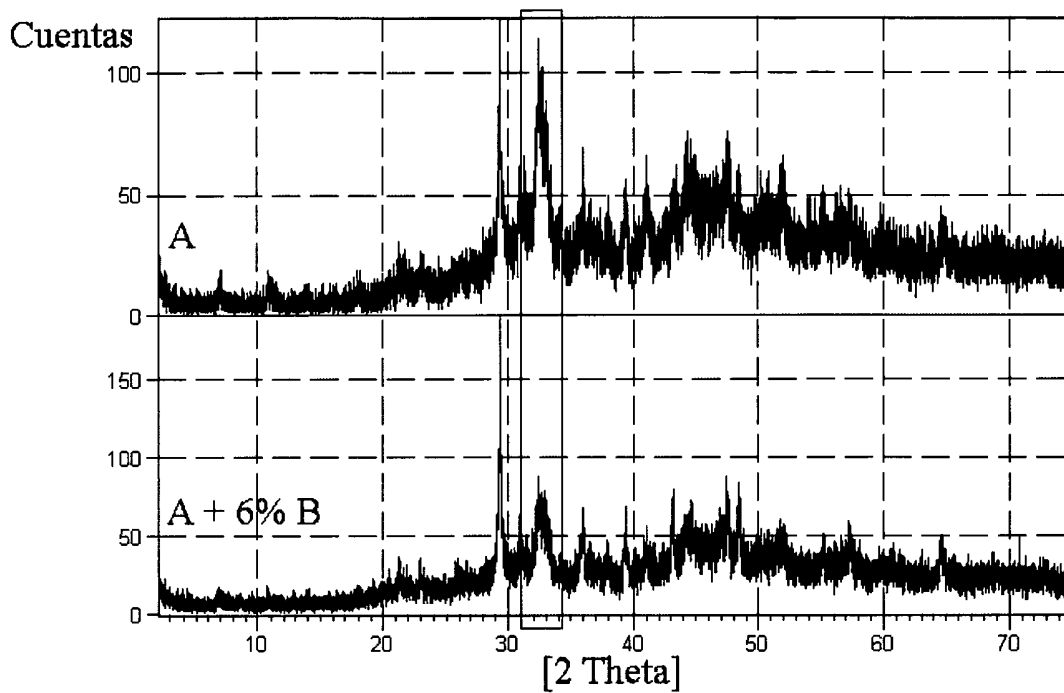
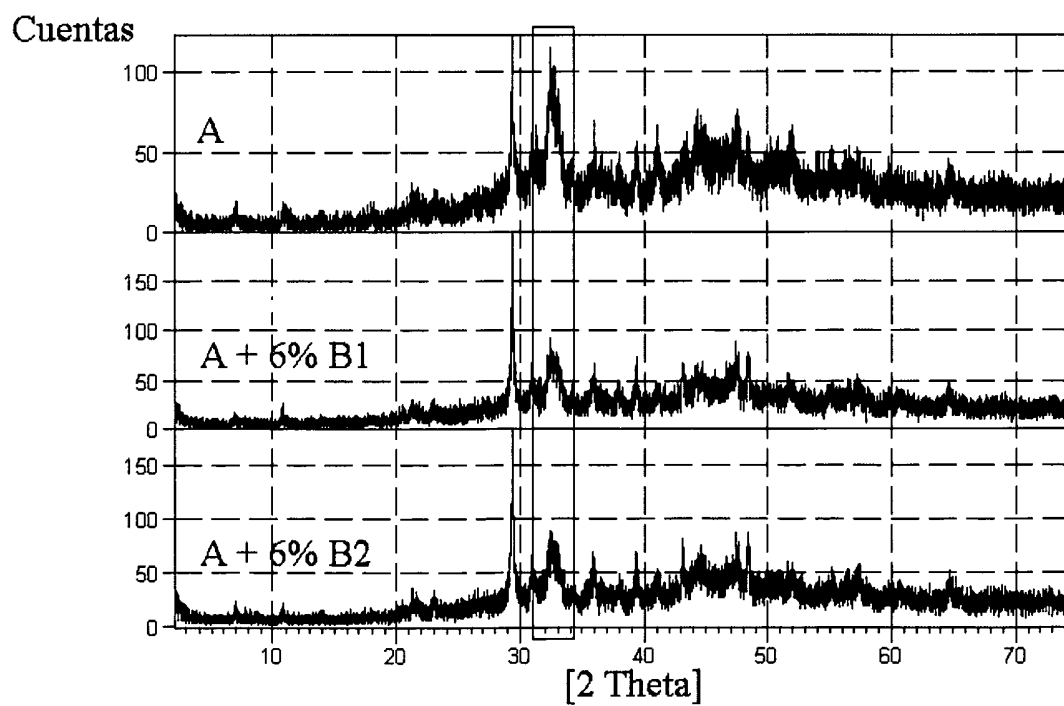


FIG. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/ ES 2004/000092

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</p> <p><b>IPC<sup>7</sup> C04B7/00; 7/32; 14/04</b></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																	
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p><b>IPC<sup>7</sup> C04B</b></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p> <p><b>CIBEPAT,EPODOC, PAJ, WPI</b></p>																	
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>GB 2128180 A (VEB S. E. T.) 26.04.1984 <b>Page 2-</b></td> <td>1 2-19</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>FR 2748270 A (LAFARGE ALUMINATES S:A:) 07.11.1997 <b>Claim 1.</b></td> <td>1 2-19</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>WO 0228794 A (KO, SUZ-CHUNG) 11.04.2002. <b>Abstract</b></td> <td>1 2-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 1312588 A (CARRIERES DU BOULONNAIS) 21.05.2003. <b>The whole document.</b></td> <td>1-19</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X A	GB 2128180 A (VEB S. E. T.) 26.04.1984 <b>Page 2-</b>	1 2-19	X A	FR 2748270 A (LAFARGE ALUMINATES S:A:) 07.11.1997 <b>Claim 1.</b>	1 2-19	X A	WO 0228794 A (KO, SUZ-CHUNG) 11.04.2002. <b>Abstract</b>	1 2-19	A	EP 1312588 A (CARRIERES DU BOULONNAIS) 21.05.2003. <b>The whole document.</b>	1-19
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X A	GB 2128180 A (VEB S. E. T.) 26.04.1984 <b>Page 2-</b>	1 2-19															
X A	FR 2748270 A (LAFARGE ALUMINATES S:A:) 07.11.1997 <b>Claim 1.</b>	1 2-19															
X A	WO 0228794 A (KO, SUZ-CHUNG) 11.04.2002. <b>Abstract</b>	1 2-19															
A	EP 1312588 A (CARRIERES DU BOULONNAIS) 21.05.2003. <b>The whole document.</b>	1-19															
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																	
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>																	
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p><b>28 APRIL 2004 (28.04.2004)</b></p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p><b>25 JUN 2004 (25.06.2004)</b></p>															
<p>Name and mailing address of the ISA/</p> <p><b>SPTO</b></p>		<p>Authorized officer</p>															
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>															

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 2004/000092

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2128180 A	26.04.1984	DK 458483 A DK 158782 B DK 158782 C DE 3323565 AC JP 59088348 A DD 210675 A FR 2538373 AB AT 246983 A AT 383341 B	07.04.1984 16.07.1990 14.01.1991 12.04.1984 22.05.1984 20.06.1984 29.06.1984 15.11.1986 25.06.1987
FR2748270 A	07.11.1997	<b>NONE</b>	
WO 0228794 A	11.04.2002	AU 2235502 A CA 2423670 A EP 1322569 A BR 0114402 A US 2003167972 A CZ 20031121 A SK 3062003 A	15.04.2002 26.03.2003 02.07.2003 29.07.2003 11.09.2003 17.09.2003 04.11.2003
EP 1312588 A	21.05.2003	FR 2832401 A WO 03043948 A	23.05.2003 30.05.2003

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°  
PCT/ ES 2004/000092

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP<sup>7</sup> C04B7/00; 7/32; 14/04

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)  
CIP<sup>7</sup> C04B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)  
CIBEPAT, EPODOC, PAJ, WPI

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X A	GB 2128180 A (VEB S. E. T.) 26.04.1984 Página 2	1 2-19
X A	FR 2748270 A (LAFARGE ALUMINATES S:A:) 07.11.1997 Reivindicación 1.	1 2-19
X A	WO 0228794 A (KO, SUZ-CHUNG) 11.04.2002. Resumen	1 2-19
A	EP 1312588 A (CARRIERES DU BOULONNAIS) 21.05.2003. Todo el documento.	1-19

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos  Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.  
28 Abril 2004 (28.04.2004)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional  
25 JUN 2004 25. 06. 2004

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional  
O.E.P.M.  
C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.  
N° de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado  
J. García-Cernuda Gallardo  
N° de teléfono + 34 91 3495352

**INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL**

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2004/000092

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
GB 2128180 A	26.04.1984	DK 458483 A	07.04.1984
		DK 158782 B	16.07.1990
		DK 158782 C	14.01.1991
		DE 3323565 AC	12.04.1984
		JP 59088348 A	22.05.1984
		DD 210675 A	20.06.1984
		FR 2538373 AB	29.06.1984
		AT 246983 A	15.11.1986
		AT 383341 B	25.06.1987
FR2748270 A	07.11.1997	NINGUNO	
WO 0228794 A	11.04.2002	AU 2235502 A	15.04.2002
		CA 2423670 A	26.03.2003
		EP 1322569 A	02.07.2003
		BR 0114402 A	29.07.2003
		US 2003167972 A	11.09.2003
		CZ 20031121 A	17.09.2003
SK 3062003 A	04.11.2003		
EP 1312588 A	21.05.2003	FR 2832401 A	23.05.2003
		WO 03043948 A	30.05.2003