

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 012**

51 Int. Cl.:

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 7/32 (2006.01)

C04B 7/345 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2014** **PCT/FR2014/050570**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014** **WO14140487**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2014** **E 14715048 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017** **EP 2970009**

54 Título: **Nuevo clínker sulfo-belítico dopado con fósforo y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

15.03.2013 FR 1352321

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

23.01.2018

73 Titular/es:

VICAT (100.0%)
Tour Manhattan 6 place de l'Iris
92095 Paris La Défense, FR

72 Inventor/es:

PASQUIER, MICHEL;
BARNES-DAVIN, LAURY;
MERIC, PASCAL y
BEAUVENT, GUY

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 651 012 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

Nuevo clínker sulfo-belítico dopado con fósforo y procedimiento para su preparación

La presente invención tiene por objeto un nuevo clínker sulfo-belítico dopado con fósforo, un procedimiento para la preparación de este clínker, así como el uso del clínker para la preparación de aglomerante hidráulico y, posteriormente, de lechada, hormigón o mortero.

La fabricación de aglomerantes hidráulicos y, particularmente la de cementos, consiste esencialmente en una calcinación de una mezcla de materias primas seleccionadas y dosificadas juiciosamente, designada también por el término "crudo". La cocción de este crudo da un producto intermedio, el clínker, el cual, triturado con adiciones minerales opcionales, producirá el cemento. El tipo de cemento fabricado depende de la naturaleza y de las proporciones de las materias primas así como del procedimiento de cocción. Se distinguen varios tipos de cementos: los cementos Portland (que representan la gran mayoría de los cementos producidos en el mundo), los cementos aluminosos (o de aluminato de calcio), los cementos de fraguado rápido naturales, los cementos sulfoaluminosos, los cementos sulfo-belíticos y otras variedades intermedias. Puesto que estas familias no están totalmente separadas, es preferente describirlos por sus constituyentes químicos y mineralógicos.

Los cementos más extendidos son los cementos Portland. Los cementos Portland se obtienen a partir del clínker Portland, obtenidos tras la formación del clínker a una temperatura del orden de 1450 °C de un crudo rico en carbonato cálcico en un horno.

La preparación de tales cementos presenta la desventaja de que desprenden mucho CO₂. Por tanto, la industria del cemento actualmente está en busca de una alternativa válida al cemento Portland, es decir, de cementos que presenten al menos las mismas características de resistencia y de calidad que los cementos Portland, pero que desprendan menos CO₂ durante su producción.

A este respecto, estos últimos años, las investigaciones se han orientado hacia los cementos denominados sulfoaluminosos y sulfo-belíticos, que desprenden menos CO₂ que los cementos Portland durante su producción.

Puesto que el clínker es el resultado de una calcinación a temperatura elevada, los elementos se presentan esencialmente en forma de óxidos. Los clínkeres que permiten la preparación de cementos sulfoaluminosos o de cementos sulfo-belíticos hacen referencia a un procedimiento de fabricación de un clínker a partir de un crudo constituido por una mezcla que comprende los compuestos CaCO₃, Al₂O₃, y/o Al(OH)₃, CaSO₄, SiO₂, Fe₂O₃ y/o un producto que contiene sílice o silicatos tal como la arcilla, estando presentes todos estos compuestos en forma anhidra o hidratada, individualmente o combinados. El crudo se puede preparar con todas estas materias minerales naturales o sintéticas capaces de aportar calcio, silicio, azufre, hierro y aluminio.

En el marco de estas investigaciones, se han descrito numerosos clínkeres sulfoaluminosos. Se puede citar, por ejemplo, la solicitud de patente internacional WO-A-2006/018569 que describe clínkeres sulfoaluminosos belíticos que comprenden de un 5 a un 25 % de fase aluminoferrita cálcica con una composición correspondiente a la fórmula general $C_2AF_{(1-x)}$, con x comprendido entre 0,2 y 0,8; de un 15 a un 35 % de fase sulfoaluminato de calcio "yelimita" (*ye'elimita*), (C_4A_3S); de un 40 a un 75 % de belita (C_2S); y de un 0,01 a un 10 % de una o varias fases menores. Tal como se menciona en esta solicitud de patente, tales clínkeres contienen, en comparación con la fase alita (C_3S), el principal componente de los cementos Portland, una cantidad más elevada de fase belita (C_2S), lo cual es muy beneficioso, ya que conduce a la reducción de las emisiones industriales de CO₂ y del consumo energético. Por otro lado, la belita contribuye al desarrollo de la resistencia a largo plazo del cemento sulfo-aluminoso belítico. Sin embargo, la mayoría de los clínkeres descritos en esta solicitud de patente contienen boro, lo cual presenta una desventaja económica notable teniendo en cuenta el precio y la escasez de este constituyente.

La solicitud de patente internacional WO-A-2010/086555 divulga un clínker sulfoaluminoso que comprende como composición fásica, con respecto al peso total del clínker: de un 5 a un 25 % de fase aluminoferrita cálcica con una composición que se corresponde con la fórmula general $C_2AxF_{(1-x)}$, con x que varía de 0,2 a 0,8; de un 15 a un 35 % de fase sulfoaluminato de calcio que se corresponde con la fórmula $C_4A_{3-y}F_y$ con y que varía de 0 a 0,5; de un 10 a un 50 % de belita C_2S ; y de un 2 a un 25 % de silicato de calcio dopado con boro que se corresponde con la fórmula $C_{11}S_4B$.

Por su parte, la solicitud de patente internacional WO-A-2012/010800 describe clínkeres sulfo-belíticos dopados con hierro que comprenden de un 5 a un 60 % de fase sulfoaluminato de calcio dopado con hierro que se corresponde con la fórmula $C_4AxF_yS_z$ con x que varía de 2 a 3, y que varía de 0 a 0,5 y siendo y distinto de 0, y z que varía de 0,8 a 1,2; de un 0 a un 25 % de fase aluminoferrita cálcica con una composición que se corresponde con la fórmula general $C_6Ax'F_y$, con x' que varía de 0 a 1,5 e y' que varía de 0,5 a 3; de un 20 a un 70 % de fase belita C_2S ; y menos de un 10 % de fase $C_{11}S_4B$. Se describe que el dopaje con hierro permite la preparación de cementos que presentan una reactividad hidráulica y una resistencia incrementada en comparación con los clínkeres descritos en la solicitud de patente internacional WO 2006/018569, permitiendo a la vez la reducción de las emisiones de CO₂ en casi un 35 % durante su preparación en comparación con los clínkeres de tipo Portland. Además, estos clínkeres no requieren la presencia de boro ni la adición de aditivos para mejorar la calidad de los cementos y hormigones preparados.

El tiempo de fraguado de los aglomerantes hidráulicos tal como el cemento y, más en general, de las lechadas, los hormigones y los morteros preparados a partir de estos aglomerantes hidráulicos, comienza a partir de la mezcla y amasado en su fabricación. El transporte, por tanto, inicia este tiempo de fraguado y debe ser lo más rápido posible a fin de conservar un máximo de capacidad de manipulación de las lechadas, hormigones y morteros durante su aplicación. A modo de ejemplo, la duración media para el transporte y uso del hormigón es de dos horas, pasado este periodo de tiempo, el fraguado del hormigón ya ha comenzado y no se puede garantizar su calidad.

Así, aunque el tiempo de fraguado de los aglomerantes hidráulicos preparados a partir de los clínkeres descritos en la técnica anterior cumple con la reglamentación en vigor, sigue siendo interesante para el experto en la materia aumentar dicho tiempo de fraguado lo máximo posible manteniendo a la vez la reactividad hidráulica y la resistencia a corto, medio y largo plazo de los materiales preparados.

Por tanto, continúa siendo interesante identificar nuevos clínkeres que se puedan preparar a temperaturas muy inferiores a 1425 °C, reduciendo ampliamente de este modo las emisiones de CO₂ durante su preparación en comparación con los clínkeres denominados "Portland", y permitiendo la obtención de aglomerantes hidráulicos que se beneficien de un tiempo de fraguado incrementado manteniendo a la vez su reactividad hidráulica y su resistencia a corto, medio y largo plazo.

En el pasado, numerosas publicaciones han destacado la existencia de una relación entre un tiempo de fraguado rápido y la presencia en el clínker de la fase C₄A₃\$\$. Así, en un artículo titulado "Understanding expansion in calcium sulfoaluminate-belite cements", *Cement and Concrete Research* 42 (2012), 51-60, Chen y col. explican que los cementos sulfoaluminosos belíticos han demostrado un tiempo de fraguado rápido debido a la reactividad de la fase C₄A₃\$. Análogamente, en "Characteristics of cement pastes containing sulphoaluminate and belite prepared from nano-materials", *Construction and building materials* 38 (2013) 14-21, El-Didamony y col. recuerdan que los cementos que contienen anhidrita presentan un tiempo de fraguado más corto y una mejor resistencia a corto plazo.

Se ha encontrado ahora de forma totalmente sorprendente que el dopado con fósforo de determinados clínkeres sulfo-belíticos permiten aumentar significativamente el tiempo de fraguado de aglomerantes hidráulicos preparados a partir de estos clínkeres presentando a la vez una reactividad hidráulica y una resistencia comparables a las de los cementos preparados a partir de los clínkeres descritos en la solicitud de patente internacional WO-A-2012/010800, y permitiendo reducir las emisiones de CO₂ en aproximadamente un 35 % durante su preparación en comparación con los clínkeres de tipo Portland.

La presente invención, por tanto, en primer lugar tiene como objeto un clínker sulfoaluminoso que comprende como composición fásica, con respecto al peso total del clínker:

- de un 5 a un 60 % de fase sulfoaluminato de calcio dopado con hierro que se corresponde con la fórmula C₄A_xF_y\$\$_z con
 - ▶ x que varía de 2 a 3,
 - ▶ y que varía de 0,05 a 0,5,
 - ▶ y z que varía de 0,8 a 1,2;
- de un 0 a un 25 % de fase aluminoferrita cálcica con una composición que se corresponde con la fórmula general C₆A_x'F_y, con x' que varía de 0 a 1,5 e y' que varía de 0,5 a 3; y
- de un 20 a un 70 % de fase belita C₂S; y
- menos de un 10 % de fase C₁₁S₄B;

comprendiendo dicho clínker más de un 0,3 % de P₂O₅.

El clínker de acuerdo con la presente invención permite la preparación de aglomerantes hidráulicos que se benefician de un tiempo de fraguado significativamente incrementado en comparación con aglomerantes hidráulicos preparados a partir de los clínkeres descritos en la técnica anterior, particularmente en la solicitud de patente internacional WO-A-2012/010800. Además, los aglomerantes hidráulicos preparados de este modo presentan una reactividad hidráulica y una resistencia comparables a las de los cementos preparados a partir de los clínkeres descritos en la técnica anterior permitiendo reducir las emisiones de CO₂ en aproximadamente un 35 % durante su preparación en comparación con los clínkeres de tipo Portland.

En el contexto de la presente invención, se adoptan las notaciones siguientes para designar los componentes mineralógicos del cemento:

- C representa CaO;
- A representa Al₂O₃;
- F representa Fe₂O₃;
- S representa SiO₂; y
- \$ representa SO₃.

Así, por ejemplo, la fase aluminoferrita cálcica con una composición que se corresponde con la fórmula general $C_6A_xF_y$ se corresponde en realidad con una fase $(CaO)_6.(Al_2O_3)_x(Fe_2O_3)_y$.

Además, en el contexto de la presente invención, las proporciones expresadas en % se corresponden con porcentajes en masa con respecto al peso total de la entidad (clínker o aglomerante hidráulico) considerada.

5 Preferentemente, la presente invención tiene por objeto un clínker sulfo-belítico tal como se ha definido anteriormente en el que se seleccionan las características siguientes, solas o combinadas:

- el clínker contiene de un 10 a un 50 % de fase sulfoaluminato de calcio dopado con hierro $C_4A_xF_yS_z$;
- x varía de 2,1 a 2,9, preferentemente de 2,2 a 2,8;
- y varía de 0,1 a 0,5;

10 - la fase sulfoaluminato de calcio contiene alúmina, hierro y azufre con x que varía de 2,1 a 2,9, preferentemente de 2,2 a 2,8, y que varía de 0,05 a 0,5, preferentemente de 0,1 a 0,5, y z que varía de 0,8 a 1,2;

- el clínker contiene de un 0 a un 20 % de fase aluminoferrita cálcica $C_6A_xF_y$;
- x varía de 0,65 a 1,3;
- y varía de 1,5 a 2,5;

15 - la fase aluminoferrita cálcica $C_6A_xF_y$ contiene aluminio y hierro con x' que varía de 0,65 a 1,3 e y' que varía de 1,5 a 2,5;

- el clínker contiene de un 30 a un 55 % de fase belita C_2S ; y/o
- el clínker contiene menos de un 5 % de fase $C_{11}S_4B$, preferentemente incluso menos de un 2 % de fase $C_{11}S_4B$. De forma totalmente preferente, el clínker está exento de fase $C_{11}S_4B$.

20 Preferentemente, los clínkeres de acuerdo con la invención están totalmente exentos de boro adicionado de forma intencional.

El clínker de acuerdo con la presente invención, por tanto, está dopado con P_2O_5 . Preferentemente, la presente invención tiene por objeto un clínker sulfo-belítico tal como el definido anteriormente que contiene más de un 0,4 % de P_2O_5 , preferentemente más de un 0,5 % de P_2O_5 , preferentemente incluso más de un 0,6 % de P_2O_5 , de forma

25 totalmente preferente más de un 0,7 % de P_2O_5 .

Otras fases minoritarias pueden aparecer en la constitución del clínker. Estas fases menores pueden estar constituidas por cal libre CaOI, anhidrita C\$, gehlenita C_2AS , mayenita $C_{12}A_7$, periclase MgO, perovskita CT, C_3FT , C_4FT_2 . De forma preferente, el clínker de acuerdo con la invención contiene:

- menos de un 3 % de CaOI, preferentemente menos de un 1 % de CaOI;
- 30 - menos de un 5 % de C\$, preferentemente menos de un 2 % de C\$; y/o
- menos de un 10 % de C_2AS , preferentemente menos de un 5 % de C_2AS .

El clínker de acuerdo con la invención se debe preparar en condiciones concretas a fin de evitar cualquier fenómeno de adhesión durante la cocción. Así, la presente invención tiene también por objeto un procedimiento de preparación de un clínker tal como se ha descrito anteriormente, que comprende las etapas siguientes:

35 preparación de un crudo a partir de las materias primas siguientes:

- de un 0,1 a un 40 % de bauxita, margas, lodos rojos y/o de cualquier otra roca sedimentaria, metamórfica o magmática;
- de un 0,1 a un 12 % de yeso, boroyeso, fosfoyeso, desulfoyeso, anhidrita y/o hemihidrato;
- 40 - de un 0,1 a un 65 % de material calcáreo y/o materiales calcáreos fosfatados, y/o de cualquier otra roca sedimentaria, metamórfica o magmática;
- de un 0,1 a un 20 % de apatita, hidroxiapatita, y/o de cualquier mineral de fosfato, o fosfato cálcico o fosfatos naturales o sintéticos, minerales u orgánicos,
- de un 0 a un 12 % de cuarzo, sílice, sílice expandida, humo de sílice o de cualquier otra roca sedimentaria, metamórfica o magmática; y
- 45 - de un 0 a un 12 % de óxido de hierro y/o sulfato de hierro y/o sulfuros de hierro;

2) mezcla (opcionalmente mediante molienda conjunta) de las materias primas,

3) cocción de las materias primas a una temperatura T2 que va de 1150 °C a 1300 °C de acuerdo con las etapas siguientes:

- 50 a) paso de la temperatura ambiente a una temperatura que va de 800 °C a 1200 °C en un periodo de tiempo t1 que va de 20 a 500 minutos,
- b) elevación de la temperatura hasta la temperatura final deseada T2, en un periodo de tiempo t2 que va de 15 a 60 minutos,
- c) mantenimiento de la temperatura a T2, durante un periodo de tiempo t3 que va de 0 a 80 minutos,
- 55 d) disminución de la temperatura de T2 a T3, siendo T3 superior o igual a 1100 °C, en un periodo de tiempo t4 que va de 0 a 15 minutos,
- e) templado y enfriamiento rápido del clínker hasta la temperatura ambiente, en un periodo de tiempo t5

que va de 5 a 60 minutos.

Para más claridad, el perfil de temperatura seguido para proceder a la cocción del crudo de acuerdo con el procedimiento de la invención se ilustra en la figura 1.

5 Preferentemente, la etapa de cocción del procedimiento de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo a una temperatura T2 que va de 1250 °C a 1300 °C.

De forma preferente, la etapa de cocción del procedimiento de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo a una temperatura T2, en las condiciones siguientes:

- 10 a) paso de la temperatura ambiente a 1000 °C, en un periodo de tiempo t1 que va de 90 minutos a 420 minutos,
b) elevación de la temperatura hasta la temperatura final deseada T2, en un periodo de tiempo t2 que va de 25 a 45 minutos,
c) mantenimiento de la temperatura a T2, durante un periodo de tiempo t3 que va de 0 a 70 minutos,
d) disminución de la temperatura de T2 a 1200 °C, en un periodo de tiempo t4 que va de 5 a 10 minutos,
e) templado y enfriamiento rápido del clínker hasta la temperatura ambiente en 10 minutos.

15 El clínker de acuerdo con la presente invención se puede preparar a partir de diferentes materias primas tales como lodos rojos, bauxita, material calcáreo, margas, yeso o cualquier otra fuente de sulfato de calcio, sílice, óxidos de hierro, sulfatos de hierro y sulfuros de hierro naturales o subproductos respectivos de los mismos, y cualquier materia mineral capaz de aportar CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ y SO₃ en cantidades adecuadas o en mezclas.

20 La calidad de la cocción, y en particular el respeto por completo de una atmósfera oxidante y de temperaturas máximas de 1350 °C, es fundamental. La preparación de los clínkeres de acuerdo con la invención se realizará, por tanto, en un horno que permita el respeto de estas condiciones. A título de ejemplo de hornos apropiados para preparar los clínkeres de acuerdo con la presente invención, se puede citar el horno descrito en la solicitud de patente internacional publicada con el número WO-A-2009/122065. El horno descrito en esta solicitud de patente es particularmente apropiado para la preparación de clínkeres de acuerdo con la invención ya que contribuye a respetar el perfil térmico descrito anteriormente.

25 El clínker de acuerdo con la presente invención se puede usar para preparar un aglomerante hidráulico, por ejemplo un cemento, mediante molienda y adición opcional de yeso, de anhídrita o de hemihidrato. La presente invención también se refiere, por tanto, a un aglomerante hidráulico que comprende un clínker tal como se ha descrito anteriormente en forma molida. Preferentemente, el aglomerante hidráulico de acuerdo con la presente invención comprende también una adición de yeso, de anhídrita o de hemihidrato, en proporciones que pueden ir hasta el 30 20 %.

El aglomerante hidráulico de acuerdo con la presente invención puede comprender también unas adiciones del mismo tipo que las usadas para el cemento Portland, tales como, por ejemplo, material calcáreo, puzolanas naturales y artificiales, escoria de alto horno, cenizas volantes de chimeneas de carbón y humos de sílice. Esta adición se realiza mediante mezclado antes o después de la molienda de los constituyentes, mediante mezclado de 35 los polvos o mediante molienda conjunta. El fraguado del aglomerante es entonces el resultado de la activación de las adiciones por el clínker. En consecuencia, el ahorro de CO₂ con respecto a un cemento de tipo CEM I (según la norma EN 197-1) puede ser considerable, ya que puede llegar hasta el 90 % de reducción de las emisiones de CO₂, según el contenido de adición.

40 Además, para mejorar las prestaciones mecánicas del aglomerante hidráulico, se podrá añadir de un 1 a un 5 % de material calcáreo (CaCO₃) finamente molido o carga ("filler"). La adición de carga se podrá realizar mediante mezclado antes o después de la molienda de los constituyentes, mediante mezclado de los polvos o mediante molienda conjunta.

Por último, la presente invención se refiere asimismo a los diferentes productos preparados a partir del aglomerante descrito anteriormente, en particular lechadas, hormigones y morteros. Así, la presente invención tiene también por 45 objeto una lechada, un hormigón o un mortero que comprende el aglomerante hidráulico tal como se ha descrito anteriormente.

La presente invención se puede ilustrar de forma no limitativa mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1 - Clínkeres 1 y 2

50 Se prepararon diversos crudos con las materias primas cuyos análisis químicos se da en porcentajes en masa en las tablas siguientes.

BauxitaTabla 1

Elementos	Bauxita 1	Bauxita 2
SiO ₂ (en %)	22,13	14,24
Al ₂ O ₃ (en %)	38,8	52,23
CaO (en %)	2,44	1,2
MgO (en %)	0,17	0,14
Fe ₂ O ₃ (en %)	20,31	12,44
TiO ₂ (en %)	1,85	3,19
K ₂ O (en %)	0,1	0,06
Na ₂ O (en %)	0	0
P ₂ O ₅ (en %)	0,18	0,21
Mn ₂ O ₃ (en %)	0,03	0,03
SO ₃ (en %)	0,07	0,41
Otros (en %)	0,17	0,03
Pérdida al fuego (en %)	13,5	15,4
Total	100	99,58

Por pérdida al fuego se entiende la pérdida de masa observada después de la cocción a 950 °C.

Bauxitas 1 y 2: Bauxita de origen Sodicapei Villeveyrac.

5 Material calcáreoTabla 2

Elementos	Material calcáreo 1	Material calcáreo 2
SiO ₂ (en %)	1,77	1,55
Al ₂ O ₃ (en %)	2,82	0,38
CaO (en %)	50,8	54,51
MgO (en %)	0,82	0,33
Fe ₂ O ₃ (en %)	0,79	0,21
TiO ₂ (en %)	0,18	0,03
K ₂ O (en %)	0,05	0,04
Na ₂ O (en %)	0,02	0
P ₂ O ₅ (en %)	0,05	0,01
Mn ₂ O ₃ (en %)	0,01	0,01
SO ₃ (en %)	1,03	0,02
Otros (en %)	0,03	0
Pérdida al fuego (en %)	40,94	42,87
Total	99,31	99,96

Por pérdida al fuego se entiende la pérdida de masa observada después de la cocción a 950 °C.

Anhidrita y yeso

Tabla 3

Elementos	Yeso 1	Yeso 2
SiO ₂ (en %)	0,33	0
Al ₂ O ₃ (en %)	0,31	0
CaO (en %)	31,18	32,81
MgO (en %)	0,02	0
Fe ₂ O ₃ (en %)	0,27	0,02
TiO ₂ (en %)	0,05	0,02
K ₂ O (en %)	0,05	0,03
Na ₂ O (en %)	0,05	0,14
P ₂ O ₅ (en %)	0,41	0,02
Mn ₂ O ₃ (en %)	0	0
SO ₃ (en %)	43,99	46,29
Otros (en %)	2,32	0,02
Pérdida al fuego (en %)	20,28	20,72
Total	99,26	100,07

- 5 Por pérdida al fuego se entiende la pérdida de masa observada después de la cocción a 950 °C.

Yeso 1: subproducto industrial procedente de la fabricación de ácido fosfórico

Yeso 2: producto de laboratorio de la marca Merck

Sílice y óxidos de hierro

Tabla 4

Elementos	Sílice	Hidroxiapatita	Óxido de hierro
SiO ₂ (en %)	99,31	0	0
Al ₂ O ₃ (en %)	0	0	0
CaO (en %)	0,1	55,79	0
MgO (en %)	0	0	0
Fe ₂ O ₃ (en %)	0,2	0	100
TiO ₂ (en %)	0	0	0
K ₂ O (en %)	0,04	0	0
Na ₂ O (en %)	0,01	0	0
P ₂ O ₅ (en %)	0	42,42	0
Mn ₂ O ₃ (en %)	0,02	0	0

(continuación)

Elementos	Sílice	Hidroxiapatita	Óxido de hierro
SO ₃ (en %)	0	0	0
Otros (en %)	0,02	0	0
Pérdida al fuego (en %)	0,15	1,79	0
Total	99,85	100	100

Por pérdida al fuego se entiende la pérdida de masa observada después de la cocción a 950 °C.

Sílice pura de tipo sílice Sifraco.

- 5 Óxido de hierro puro o procedente de la extracción minera.

La fuente de fósforo incluye el uso de hidroxiapatita de laboratorio y/o de cualquier fuente de P₂O₅ de origen orgánico o mineral.

Preparación de los clínkeres 1 y 2

- 10 Para cada clinker, se efectuó una mezcla íntima de los diferentes constituyentes en las proporciones dadas en la tabla 5 siguiente (pasando todo a 100 µm):

Tabla 5

	Bauxita		Yeso		Anhidrita (en %)	Material calcáreo		Sílice (en %)	Óxido de hierro (en %)	Hidroxiapatita (en %)
	n.º	%	n.º	%		n.º	%			
Clínker 1	1	33,6	1	11,2	-	1	55,2	-	-	-
Clínker 2	2	24,4	2	11,8		2	52,5	6,2	4	1,1

Se efectuó una cocción en un horno continuo tal como el descrito en la solicitud de patente WO-A-2009/122065, a 1295 °C durante 69 minutos.

- 15 La mezcla cruda se introduce en la torre de precalentamiento y es calentada desde la temperatura ambiente hasta 1050 °C en 410 minutos, a medida que baja por la torre, por el gas que sube a contracorriente por la misma.

La materia se hace pasar a continuación a la sección horizontal del horno a través de un extractor, y se lleva hasta la zona de formación del clinker (1295 °C) durante un periodo de 30 minutos y la temperatura se mantiene durante 69 minutos.

- 20 A la salida de la zona de formación del clinker, la temperatura disminuye hasta 1200 °C durante un periodo de 6 minutos.

Por último, el clinker se envía al enfriador, en el que sufre un templado rápido para alcanzar la temperatura ambiente en 10 minutos.

La química "real" de los clínkeres obtenidos se da en la tabla 6 siguiente.

25

Tabla 6

	Clínker 1	Clínker 2
SiO₂ (en %)	12,09	15,06
Al₂O₃ (en %)	20,42	18,39
CaO (en %)	46,62	47,68

(continuación)

	Clínker 1	Clínker 2
MgO (en %)	0,67	0,31
Fe₂O₃ (en %)	10,11	10,06
TiO₂ (en %)	1,13	1,24
K₂O (en %)	0,11	0,07
Na₂O (en %)	0,03	0,01
P₂O₅ (en %)	0,19	0,78
Mn₂O₃ (en %)	0,02	0,01
SO₃ (en %)	7,59	5,81
Otros (en %)	0,3	0,03
Pérdida al fuego (en %)	0,39	0,44
Total	99,67	99,89

Por pérdida al fuego se entiende la pérdida de masa observada después de la cocción a 950 °C.

Las fases cristalográficas obtenidas para cada clínker así como el porcentaje de las mismas se dan en la tabla 7 siguiente.

5

Tabla 7

		Clínker 1	Clínker 2
C₄A_xF_yS_z	x	2,27	2,57
	y	0,29	0,42
	z	1	1
	%	45	45,6
C₆A_xF_y	x'	1	0,9
	y'	2,37	2,1
	%	9,8	0
C₂S_β (en %)		28,9	27,9
C₂S_αh (en %)		5,5	11,0
Otras fases (en %)		10,8	15,5

Ejemplo 2 - Cementos 1 a 3

Preparación del cemento 1

10 El clínker 1 obtenido de acuerdo con el ejemplo 1 anterior se muele con un 10 % de anhidrita de modo que el retenido a 100 µm sea nulo.

El cemento así obtenido a partir del clínker 1 se designa como cemento 1.

Preparación de los clínteres 2 y 3

Los cementos 2 y 3 se preparan respectivamente mediante molienda de los clínteres 1 y 2 con un 10,0 % de anhídrita y un 5 % de carga de material calcáreo de modo que el retenido a 100 µm sea nulo.

Tiempo de fraguado

- 5 El inicio del fraguado y el fin del fraguado se evalúan de acuerdo con la norma EN196-3 sobre pasta pura de cemento averiguando la relación A/C mediante medición de la consistencia gracias al aparato de Vicat.

Los tiempos de fraguado de los cementos 1 a 3 se dan en la tabla 8 siguiente.

Tabla 8

	Cemento 1	Cemento 2	Cemento 3
A/C	0,32	0,3	0,24
Inicio del fraguado (en min)	15	23	147
Fin del fraguado (en min)	40	65	222

El tiempo de inicio del fraguado obtenido con el cemento 1 es muy corto, del orden de 15 min.

- 10 La adición de carga de material calcáreo (cemento 2) solo afecta de manera limitada al tiempo de inicio del fraguado de dicho cemento.

Por el contrario, el cemento 3 posee un tiempo de inicio del fraguado significativamente incrementado en comparación con los cementos 1 y 2.

- 15 De estos resultados se concluye claramente que solo el aumento del contenido de P_2O_5 explica este aumento del tiempo de inicio del fraguado.

Resistencia mecánica

A partir de estos cementos, se prepara un mortero de acuerdo con la norma EN196-1 cuya composición es la siguiente:

- 20
- 450 g de cemento;
 - 1350 g de arena normalizada;
 - 225 g de agua.

Se mide la resistencia mecánica del mortero sobre probetas de morteros prismáticas de 4 x 4 x 16 cm³ preparadas a 20 °C usando moldes metálicos y desmoldadas a las 24 h. Las probetas se conservan a continuación en agua a 20 °C hasta el término de la medición.

- 25 La resistencia de las muestras se ensaya de acuerdo con la norma EN 196-1.

Los resultados de las mediciones de la resistencia a la compresión (Rc) se dan en la tabla 9 siguiente.

Tabla 9

	Mediciones de resistencias en el mortero			
	A/C	Resistencias a la compresión (MPa)		
		2 días	7 días	28 días
Cemento 1	0,5	32,6	42,1	42,4
Cemento 2	0,5	30,0	42,8	47,9
Cemento 3	0,5	31,7	36,6	43,9

Las resistencias mecánicas a corto y largo plazo de los cementos 1 a 3 son similares.

- 30 Así, la adición de P_2O_5 en la composición del clínter permite aumentar de forma significativa el tiempo de fraguado (véase la tabla 8 anterior) sin disminuir sus propiedades mecánicas a corto y largo plazo de los cementos finalmente preparados (véase la tabla 9 anterior).

REIVINDICACIONES

1. Clínter sulfoaluminoso que comprende como composición fásica, con respecto al peso total del clínter:

- de un 5 a un 60 % de fase sulfoaluminato de calcio dopado con hierro que se corresponde con la fórmula $C_4A_xF_yS_z$ con

- 5
- ▶ x que varía de 2 a 3,
 - ▶ y que varía de 0,05 a 0,5,
 - ▶ y z que varía de 0,8 a 1,2;

- de un 0 a un 25 % de fase aluminoferrita cálcica con una composición que se corresponde con la fórmula general $C_6A_xF_{y'}$, con x' que varía de 0 a 1,5 e y' que varía de 0,5 a 3; y

- 10
- de un 20 a un 70 % de fase belita C_2S ; y
 - menos de un 10 % de fase $C_{11}S_4B$;

comprendiendo dicho clínter más de un 0,3 % de P_2O_5 .

2. Clínter de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** contiene de un 10 a un 50 % de fase sulfoaluminato de calcio dopado con hierro $C_4A_xF_yS_z$.

15 3. Clínter de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** x varía de 2,1 a 2,9.

4. Clínter de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** contiene de un 0 a un 20 % de fase aluminoferrita cálcica $C_6A_xF_{y'}$.

5. Clínter de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** x' varía de 0,65 a 1,3 y/o y varía de 1,5 a 2,5.

20 6. Clínter de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** contiene de un 30 % a un 55 % de fase belita C_2S .

7. Clínter de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** contiene menos de un 5 % de fase $C_{11}S_4B$.

25 8. Clínter de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** contiene más de un 0,5 % de P_2O_5 .

9. Clínter de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** contiene menos de un 3 % de CaO .

10. Clínter de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** contiene menos de un 5 % de CS .

30 11. Clínter de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** contiene menos de un 10 % de C_2AS .

12. Procedimiento de preparación de un clínter de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 que comprende las siguientes etapas:

1) preparación de un crudo a partir de las materias primas siguientes:

- 35
- de un 0,1 a un 40 % de bauxita, margas, lodos rojos y/o de cualquier otra roca sedimentaria, metamórfica o magmática;
 - de un 0,1 a un 12 % de yeso, boroyeso, fosfoyeso, desulfoyeso, anhidrita y/o hemihidrato;
 - de un 0,1 a un 65 % de material calcáreo y/o materiales calcáreos fosfatados, y/o de cualquier otra roca sedimentaria, metamórfica o magmática;
- 40
- de un 0,1 a un 20 % de apatita, hidroxiapatita, y/o de cualquier mineral de fosfato, o fosfato cálcico o fosfatos naturales o sintéticos, minerales u orgánicos,
 - de un 0 a un 12 % de cuarzo, sílice, sílice expandida, humo de sílice o de cualquier otra roca sedimentaria, metamórfica o magmática; y
 - de un 0 a un 12 % de óxido de hierro y/o sulfato de hierro y/o sulfuros de hierro;

45 2) mezcla (opcionalmente mediante molienda conjunta) de las materias primas,

3) cocción de las materias primas a una temperatura T_2 que va de 1150 °C a 1300 °C de acuerdo con las etapas siguientes:

- 50
- a) paso de la temperatura ambiente a una temperatura que va de 800 °C a 1200 °C en un periodo de tiempo t_1 que va de 20 a 500 minutos,
 - b) elevación de la temperatura hasta la temperatura final deseada T_2 , en un periodo de tiempo t_2 que va de

15 a 60 minutos,

c) mantenimiento de la temperatura a T2, durante un periodo de tiempo t3 que va de 0 a 80 minutos,

d) disminución de la temperatura de T2 a T3, siendo T3 superior o igual a 1100 °C, en un periodo de tiempo t4 que va de 0 a 15 minutos,

5 e) templado y enfriamiento rápido del clinker hasta la temperatura ambiente, en un periodo de tiempo t5 que va de 5 a 60 minutos.

13. Aglomerante hidráulico que comprende un clinker de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

14. Lechada que comprende un aglomerante hidráulico de acuerdo con la reivindicación 13.

15. Hormigón que comprende un aglomerante hidráulico de acuerdo con la reivindicación 13.

10 16. Mortero que comprende un aglomerante hidráulico de acuerdo con la reivindicación 13.

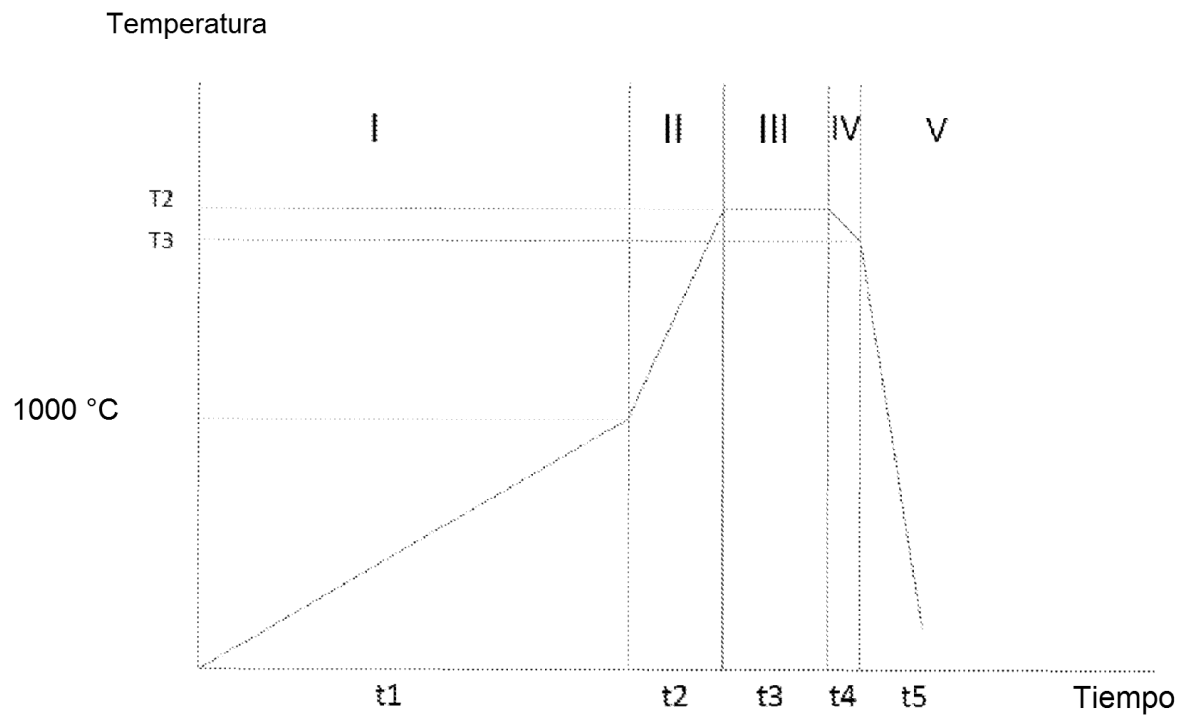


Figura 1: perfil de cocción