

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 673**

21 Número de solicitud: 202090059

51 Int. Cl.:

C04B 22/06 (2006.01)

C04B 24/24 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

07.06.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

23.02.2021

Fecha de concesión:

21.02.2022

45 Fecha de publicación de la concesión:

28.02.2022

73 Titular/es:

**S.A. SULQUISA (100.0%)
San Vicente, 8 - Edif. Albia, 1 5ª Planta
48001 Bilbao (Bizkaia) ES**

72 Inventor/es:

**MALTSEVA, Olga;
GARCÍA LODEIRO, Inés;
FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, Ana María y
PALOMO SÁNCHEZ, Angel**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

54 Título: **Aditivo para mejorar la fluidez y el desarrollo mecánico en pastas de cemento, morteros u hormigones**

57 Resumen:

Aditivo para mejorar la fluidez y el desarrollo mecánico en pastas de cemento, morteros u hormigones.

La presente invención se refiere a un aditivo para mejorar la fluidez y el desarrollo mecánico temprano y tardío de pastas de cemento u hormigón especialmente de aquellas basadas en cementos en los cuales se ha sustituido una parte importante del clinker por materiales cementantes suplementarios (SCMs) tales como cenizas volantes, escorias de horno alto, humo de sílice, arcillas deshidroxiladas u otros materiales silicoaluminosos.

ES 2 807 673 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

Aditivo para mejorar la fluidez y el desarrollo mecánico en pastas de cemento, morteros u hormigones

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención pertenece al campo de los aditivos para morteros u hormigones. En particular, la presente invención se refiere a un aditivo para mejorar la fluidez y el desarrollo mecánico temprano y tardío de pastas de cemento u hormigón especialmente de aquellas basadas en cementos Portland en los cuales se ha sustituido una parte importante del cemento (clinker de cemento) por adiciones
10 minerales, habitualmente llamados “materiales cementantes suplementarios” (SCMs) tales como cenizas volantes, escorias de horno alto, humo de sílice, arcillas tratadas térmicamente (deshidroxiladas) u otros materiales silicoaluminosos.

La presente invención también se relaciona con un método para producir dicho aditivo, así como a una
15 composición conglomerante que lo comprende y al uso del aditivo para mejorar las características mecánicas y de fluidez de las pastas de cemento u hormigón.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Uno de los principales retos del sector cementero es reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera. Para
20 el periodo 2013-2020, según la revisión de la Directiva de Comercio de Emisiones, el límite máximo de derechos de emisión correspondiente a cada uno de los 27 Estados miembros se sustituirá por un único límite máximo a escala de la UE: disminución del 20% de las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) en 2020 respecto a los niveles de 2005, reduciéndose un 21% las emisiones de los sectores incluidos en el régimen de comercio de emisiones y un 10%, en el caso de los no regulados.

25 El objetivo del 21% de reducción en las emisiones de CO₂, aún sin especificar sectorialmente, requerirá un gran esfuerzo adicional por parte del sector cementero. Actualmente el sector cementero contribuye entre un 8 y un 9% a las emisiones totales de CO₂, lo cual quiere decir que tendrá que disminuir sus emisiones entre 2% y un 3%, si el nivel de producción se mantiene al ritmo actual. No
30 obstante las previsiones son que el nivel de producción aumente de forma global en los próximos años; por tanto es previsible que la disminución de las emisiones deba ser mayor que ese 2% o 3% señalado anteriormente.

En el proceso de fabricación del cemento Portland (OPC), el 60% de las emisiones de CO₂ provienen del procesado de los materiales, es decir, de la descarbonatación de las calizas necesarias para fabricar clinker de OPC, lo que dificulta enormemente su reducción. El otro 40% se debe a la ignición de los combustibles empleados para calentar el horno y naturalmente al transporte de materias primas y del producto acabado. En este sentido, es preciso destacar que en los últimos años las empresas europeas cementeras en general ya han acometido importantes planes de inversión, con el objetivo de implantar las mejoras tecnológicas disponibles para incrementar la eficiencia energética, reducir las emisiones de CO₂ y optimizar el proceso de producción.

Una de las apuestas más interesantes para reducir las emisiones de CO₂ es sustituir parte de este clinker del cemento Portland por materiales cementantes suplementarios (SCMs) o incluso parte del cemento Portland por los mismos SCMs en la elaboración de hormigones. Los SCMs son comúnmente subproductos procedentes de otras industrias, tales como las cenizas volantes, las escorias de horno alto y el humo de sílice. Este tipo de subproductos normalmente se asocian con bajas emisiones de CO₂, (mínima energía requerida para su secado, molienda y transporte).

De hecho esta es una práctica recogida en la normativa. La mayoría de los cementos comerciales actuales incorporan habitualmente entre un 10 y un 25% de estos SCMs. Estos cementos en presencia de aditivos, arena y/o grava son capaces de generar morteros y hormigones con excelentes comportamientos mecánico-resistentes y durables. La cantidad de SCMs que generalmente se incorpora a cementos, morteros y hormigones está limitada, en función del tipo de SCMs y de la aplicación del producto final; ello se debe a que muy elevados niveles de sustitución de OPC por SCMs, pueden dar lugar a un menor desarrollo de resistencias mecánicas sobre todo a edades iniciales.

En la elaboración de morteros y hormigones en base OPC, los aditivos superplastificantes de hormigón se emplean para mejorar las propiedades del hormigón fresco, en cuanto a fluidez y trabajabilidad, pero también se busca una mejora significativa en el desarrollo de resistencias y la durabilidad final del hormigón.

La presente invención está dirigida a un nuevo tipo de aditivo capaz de mejorar la fluidez y el desarrollo mecánico temprano (2 días) y tardío (28 días) de pastas, morteros y hormigones en bases OPC y en especial en aquellos con un elevado nivel de sustitución de OPC por SCMs. Los resultados obtenidos indican que el efecto del aditivo de la invención es más significativo en pastas, morteros y hormigones con un nivel de sustitución de OPC por SCMs superior al 25%. Considerando como SCMs. cenizas

volantes, escorias de horno alto, humo de sílice, arcillas tratadas térmicamente (des-hidroxiladas), u otros materiales silicoaluminosos.

De este modo, el aditivo de la presente invención no solo presenta la ventaja de mejorar la fluidez y el desarrollo mecánico de pastas de cemento hormigón o morteros, sino que además permite rebajar el porcentaje de Clinker y/o cemento y aumentar el de SCMs sin afectar las características mecánicas del hormigón resultante y al mismo tiempo favoreciendo el objetivo de reducir las emisiones de CO₂ y el objetivo de producir materiales más durables.

OBJETO DE LA INVENCION

Por tanto, es el objeto principal de la presente invención, un aditivo para composiciones cementosas que comprende una mezcla de:

- a) una disolución acuosa saturada de una sal alcalina a un pH igual o superior a 13,5 y
- b) un agente dispersante de partículas sólidas en disolución

que se adiciona a la pasta de cemento, hormigón o mortero en un porcentaje en peso respecto del total del material cementante de entre el 3 y el 6%. En el contexto de la presente solicitud se hará referencia a este aditivo como aditivo de la invención.

Otro objeto adicional es un procedimiento para preparar dicho aditivo de la invención.

Es también un objeto de la invención, una composición conglomerante que comprende entre otros elementos el aditivo de la invención.

Finalmente, es objeto de la invención el uso del aditivo de la invención para mejorar la fluidez y el desarrollo mecánico de la pasta de cemento, hormigón o morteros y para mejorar las características mecánicas y durabilidad en los morteros y/o hormigones finales

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Figura 1: esquema del proceso a seguir según el ensayo mini-slump.

Figura 2: Fluidez de las pastas de cemento medida mediante el ensayo de *mini-slump* en ausencia del aditivo (a) presencia de aditivo (b).

Figura 3: tiempos de fraguado de los cementos (a) sin aditivos y (b) con el aditivo de la invención

5

Figura 4: Incremento en porcentaje de las resistencias a (a) flexión y (b) compresión para los diferentes morteros de cemento ensayados debido al empleo del aditivo de la invención

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

10 Con el fin de facilitar la comprensión y de aclarar el significado de determinados términos en el contexto de la presente invención se aportan las siguientes definiciones:

15 **“Clinker”, “Clinker de cemento” o “Clinker de cemento Portland”:** Producto resultante de la calcinación de arcillas y calizas a elevadas temperaturas (1450-1550°C) durante el proceso de fabricación de cemento. Los fases mineralógicas que conforman el Clinker son fundamentalmente el silicato tricálcico o alita (C_3S), el silicato bicálcico o belita (C_2S), el aluminato tricálcico (C_3A) y la fase ferrítica (C_4AF).

20 **“Cemento Portland (OPC)”** Es el producto resultante de la molienda conjunta del Clinker con una pequeña cantidad de yeso (sulfato de calcio), que tiene la propiedad de regular el fraguado. Se admite la adición de otros productos siempre que su inclusión no afecte las propiedades del cemento resultante. El cemento es un conglomerante hidráulico, pulverulento, compuesto predominantemente por silicatos y aluminatos de calcio que, en reacción con agua y luego de un proceso de fraguado, conducen a la formación de una matriz endurecida, estable y durable, de propiedades ligantes, con
25 adecuada resistencia y rigidez.

“Composiciones cementosas”: en el contexto de la presente invención se refiere a formulaciones que comprenden y/o están basadas en Clinker o cemento Portland o en mezclas de clinker o cemento portland y SCMs como componente conglomerante esencial.

30 **“Áridos”:** Material granulado inorgánico como grava o piedra partida, empleado en la elaboración de hormigones.

“Pasta de cemento”: es la mezcla de cemento y agua.

“Mortero”: es la mezcla de cemento, arena y agua.

- 5 **“Hormigón”:** Aglomerante resultado de la mezcla de cemento, agua y áridos (que se clasifican en grava, gravilla y arena) en las proporciones adecuadas.

10 **“Adiciones minerales o Materiales cementantes suplementarios (SCMs)”:** Las adiciones minerales son materiales de origen natural o artificial, cuya mezcla con el clinker portland en la elaboración de cemento, o con el cemento para elaborar morteros y hormigones permite alcanzar mejoras tecnológicas en su desempeño, ya sea en su comportamiento en estado fresco como en sus propiedades resistentes y durables. Las adiciones reaccionan a través de su actividad hidráulica, puzolánica o ambas. Ejemplos de SCMs son las cenizas volantes procedentes de la combustión del carbón (FA), las escorias de horno alto (BFS), el humo de sílice y las arcillas tratadas térmicamente
15 (deshidroxiladas).

“Material cementante o material conglomerante”: en el contexto de la invención se refiere al conjunto de materiales que en presencia de agua u otras sustancias, forma una pasta blanda con propiedades aglomerantes que fragua y endurece para dar lugar a un material rígido. En la presente invención este término se aplica tanto para el cemento portland como para las mezclas de OPC+SCMs.

- 20 **“Aditivos Químicos”** Son compuestos químicos que en pequeñas proporciones se incorporan a las pastas, morteros y hormigones. Su dosificación tiene por propósito modificar una o varias propiedades de las mezclas cementantes, mejorando sus prestaciones, ya sea en su estado fresco o endurecido. Su incidencia en el desempeño y las propiedades de hormigones con funciones específicas los convierte en un componente necesario.

- 25 **“Agente dispersor o agente dispersor de partículas sólidas”:** hace referencia a agentes con capacidad para dispersar las partículas sólidas que constituyen los cementos, potenciando su reactividad. Incluye entre otros los aditivos conocidos como plastificantes y superplastificantes. En el contexto de la presente invención el agente dispersor se selecciona preferentemente de entre lignosulfonatos, melaminas, naftalen sulfonatos, policarboxilatos o mezclas de los mismos.

30

“Disolución acuosa saturada”: se refiere a una disolución que contiene la mayor cantidad posible de soluto. En el contexto de la presente invención se aplica a la disolución de la sal alcalina la cual por tanto se encuentra en estado de saturación.

5 **“Sal alcalina”:** Se refiere a un compuesto químico formado por cationes alcalinos (por ejemplo tipo Na^+ o K^+) enlazados a aniones (por ejemplo Cl^- , CO_4^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^{2-} ...) mediante un enlace iónico. De manera preferente la sal alcalina puede seleccionarse de entre Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 y oxalato sódico.

10 **“Hidróxido alcalino”:** se refiere a un hidróxido de un elemento alcalino, preferiblemente de sodio o potasio.

“Atmosfera inerte”: en el contexto de la invención se refiere a una atmosfera que evite que durante el proceso de disolución y estabilización de la disolución de una sal alcalina se produzca ningún tipo de
15 reacción en la disolución como por ejemplo la carbonatación por presencia de CO_2 . La atmosfera inerte se puede alcanzar mediante el uso de cualquier tipo de gas inerte como por ejemplo el N_2 .

“Fluidez”: Medida de la consistencia de la pasta de cemento expresada en términos del incremento del diámetro de un espécimen moldeado en el interior de una pieza troncocónica, después de sacudir
20 un numero específico de veces.

“Desarrollo mecánico”: Desarrollo en el tiempo de las resistencias a flexión y/o a compresión (normalmente medidas en MPa) de pastas, morteros y hormigones.

25 **“Desarrollo mecánico temprano”:** en el contexto de la invención es el desarrollo en el tiempo de las resistencias a flexión y/o a compresión (normalmente medidas en MPa) de pastas, morteros y hormigones en los primeros momentos del fraguado, como referencia se toman las 48 horas (dos días).

30 **“Desarrollo mecánico tardío”:** en el contexto de la invención es el desarrollo en el tiempo de las resistencias a flexión y/o a compresión (normalmente medidas en MPa) de pastas, morteros y hormigones en momentos tardíos del fraguado, como referencia se toman los 28 días.

“Resistencia mecánica a flexión”: Resistencia de un material a la deformación que presenta un elemento estructural alargado en una dirección perpendicular a su eje longitudinal.

“Resistencia mecánica a compresión”: Esfuerzo máximo que puede soportar un material bajo una carga de aplastamiento.

Aditivo

El aspecto principal de la presente invención se refiere a Un aditivo para composiciones cementosas que comprende una mezcla de:

- a) una disolución acuosa saturada de una sal alcalina a un pH igual o superior a 13,5 y
- b) un agente dispersante de partículas sólidas en disolución

que se adiciona a la pasta de cemento, hormigón o mortero en un porcentaje en peso respecto del total del material cementante de entre el 3 y el 6%.

El aditivo se adiciona a la pasta fresca de cemento, mortero u hormigón en un porcentaje en peso respecto del total del material cementante que puede oscilar entre el 3% y el 6%. El aditivo ejerce un efecto sinérgico sobre la fluidez y el desarrollo de resistencias mecánicas.

En particular, el aditivo de la invención tiene el efecto de mejorar la fluidez de la pasta de cemento, mortero u hormigón y de mejorar el desarrollo mecánico temprano (a los 2 días) y tardío (a los 28 días) de éstas. Este efecto es especialmente notable en composiciones cementosas o conglomerantes con un alto contenido en SCMs, esto es con un contenido superior al 25% en peso respecto del material cementante.

En una realización particular y preferida, la disolución acuosa saturada de la sal alcalina representa un 80-85% en peso de la mezcla y el agente dispersante en disolución representa un 15 a 20% en peso de la mezcla.

De manera preferente, la disolución acuosa saturada comprende una sal alcalina seleccionada de entre Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , citrato sódico, oxalato sódico o mezclas de las mismas. La realización preferida de la invención contempla el uso de Na_2SO_4 como sal alcalina.

Para la disolución de la sal alcalina es preciso que el medio acuoso tenga un pH fuertemente alcalino, ya que el medio alcalino permite aumentar la solubilidad de la sal alcalina en agua. Por ejemplo, una disolución concentrada de KOH 1 M permite aumentar la solubilidad del Na_2SO_4 con respecto a su solubilidad en agua hasta $272 \text{ SO}_4^{2-} \text{ g/l}$.

- 5 Por eso, la disolución de la sal alcalina debe hacerse a un pH igual o superior a 13,5 que se obtiene por disolución previa de un hidróxido alcalino, preferiblemente NaOH o KOH.

Por otro lado, como se explicará más adelante, las condiciones de preparación de la disolución acuosa de la sal alcalina son de vital importancia ya que, para su aplicación, la disolución debe ser estabilizada y eso implica entre otras cosas que la disolución de la sal alcalina se realice en una atmósfera controlada libre de CO_2 , para evitar la carbonatación. Esto se consigue normalmente utilizando trabajando en una atmósfera con una corriente continua de N_2 .

10

El otro elemento fundamental del aditivo de la invención es el agente dispersante que supone entre un 15 y 20% del aditivo. Este tipo de agentes son compuestos orgánicos con propiedades dispersantes de partículas sólidas. Estos agentes se emplean fundamentalmente para mejorar la fluidez y trabajabilidad de cementos, morteros u hormigones en estado fresco.

15

De manera preferente, el agente dispersante se selecciona de entre lignosulfonatos, melaminas, naftalen sulfonatos, policarboxilatos o mezclas de los mismos, aunque la realización preferida de la invención contempla que el agente dispersante sea un policarboxilato.

Procedimiento para la preparación del aditivo

- 20 Otro aspecto relevante de la invención lo representa el procedimiento para la preparación del aditivo de la invención que comprende:

- a) preparar una disolución en agua desionizada de un hidróxido alcalino, preferiblemente KOH o NaOH, a una concentración de aproximadamente 1M,
- 25 b) disolver una sal alcalina hasta obtener una disolución acuosa saturada de la misma,
- c) someter la disolución acuosa saturada obtenida en b) a un periodo de estabilización que comprende un proceso de agitación continua en una atmósfera inerte durante un periodo mínimo de 9 días y a una temperatura de entre 15 a 30°C; y

- d) combinar la disolución de c) con el agente dispersante de partículas sólidas en disolución en un porcentaje en peso sobre la mezcla de 80 a 85% y de 15 a 20% respectivamente.

5 La etapa a) tiene la finalidad de proporcionar un medio que facilite la disolución de la sal alcalina. Un medio acuoso fuertemente alcalino a base de un hidróxido alcalino altamente concentrado proporciona un pH igual o superior a 13,5 lo cual favorece y facilita la solubilidad de la sal alcalina en la etapa b).

La sal alcalina se disuelve por agitación, por ejemplo con un agitador magnético, y preferentemente se
10 selecciona entre Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , citrato sódico u oxalato sódico, aunque la realización preferida comprende el uso de Na_2SO_4 .

Después de la etapa de solubilización, la disolución saturada de la sal alcalina se somete a un proceso de estabilización que implica mantenerla en agitación continua en una atmosfera inerte durante un periodo mínimo de 9 días. La atmosfera inerte implica una atmosfera controlada y libre de CO_2 , por
15 ejemplo mediante una corriente continua de un gas inerte como por ejemplo el N_2 .

La última etapa del proceso implica la combinación de la disolución la sal alcalina estabilizada con el agente dispersante de partículas sólidas.

En una realización particular, agente dispersante de partículas sólidas utilizado en la preparación del aditivo de la invención se selecciona de entre lignosulfonatos, melaminas, naftalen sulfonatos,
20 policarboxilatos o mezclas de los mismos, aunque la realización preferida de la invención contempla que el agente dispersante sea un policarboxilato.

Composición conglomerante

Otro aspecto de la invención es una composición cementosa conglomerante que comprende:

- 25
- a) un cemento que comprende al menos una fracción de clinker o cemento Portland y materiales cementantes suplementarios (SCMs);
 - b) agua;
 - c) un aditivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; y
 - 30 d) opcionalmente áridos.

El cemento utilizado en la composición de la invención comprende preferiblemente un cemento Portland que es parcialmente sustituido por materiales cementantes suplementarios (SCMs). En una realización preferente en el cemento Portland utilizado en la composición conglomerante de la invención se sustituye por un porcentaje en peso de SCMs igual o superior al 25% en peso con respecto al clinker, preferentemente igual o superior al 25%, aún más preferentemente igual o superior de 50% y aún más preferentemente igual superior al 65%.

En una realización particular y preferente de la invención los SCMs son seleccionados entre cenizas volantes, escorias de horno alto, humo de sílice, arcillas deshidroxiladas o sus mezclas.

En una realización más particular el cemento comprende un porcentaje igual o superior al 20% en peso de clinker o cemento Portland y los materiales cementantes suplementarios (SCMs) se encuentran en un porcentaje igual o superior al 25% en peso, aún más preferentemente igual o superior al 50% y aún más preferentemente igual superior al 65%.

La composición conglomerante de la invención gracias a la presencia del aditivo de la invención permite el uso de una proporción de SCMs mucho mayor a la que incorporan los cementos, morteros y hormigones normales sin que por ello se vean afectadas las características mecánicas de la pasta de cemento, hormigón o mortero resultantes. Además la composición de la invención permite solucionar uno de los problemas que persigue la presente invención que es limitar o reducir las emisiones de CO₂ gracias a la reducción en el consumo de clinker o cemento Portland.

Una realización preferida de la invención contempla que en la composición conglomerante de la invención, la pasta de hormigón formada por el cemento y el agua y opcionalmente los áridos representa entre el 94 y el 97% en peso y el aditivo representa entre el 3 y el 6% en peso del total de la composición.

Como se menciona más arriba la composición de la invención puede comprender opcionalmente áridos. La naturaleza y granulometría de estos áridos puede ser cualquiera normalmente utilizada en construcción, aunque de una manera preferente los áridos son gravas y/o arenas silíceas o calcáreas.

Uso del aditivo de la invención

Otro aspecto general de la invención se refiere al uso del aditivo de la invención para mejorar la fluidez y el desarrollo mecánico de la pasta de cemento y para mejorar las características mecánicas y durabilidad en los morteros y/o hormigones finales.

De manera particular, el efecto de mejora de la fluidez y del desarrollo mecánico de la pasta de cemento así como la mejora de las características mecánicas y durabilidad en los morteros y/o hormigones finales, es especialmente adecuada en pastas de cemento basadas en cementos donde un alto porcentaje de Clinker ha sido sustituido por SCMs.

Así pues, el uso de aditivo de la invención es particularmente preferido en pastas de cemento, hormigón o morteros basadas en una fracción conglomerante que comprenda un porcentaje igual o superior al 20% en peso de clinker de cemento y los materiales cementantes suplementarios (SCMs) se encuentran en un porcentaje igual o superior al 25% en peso, aún más preferentemente igual o superior al 50% y aún más preferentemente igual superior al 65%. Los SCMs pueden ser seleccionados entre cenizas volantes, escorias de horno alto, humo de sílice, arcillas deshidroxiladas o sus mezclas.

Como se demostrará en el apartado de ejemplos, la mejora de la fluidez y del desarrollo mecánico de las pastas mediante el uso del aditivo de la invención se sustancia tanto en una mejora del desarrollo mecánico temprano como del desarrollo mecánico tardío de la pasta de cemento, mortero u hormigón.

Esta mejora de las características mecánicas mediante el uso del aditivo de la invención se observa midiendo los parámetros como son la resistencia mecánica a flexión y la resistencia mecánica a compresión. El uso del aditivo de la invención en pasta de cemento, morteros u hormigones produce una mejora sustancial tanto en la resistencia a flexión como a compresión frente a composiciones sin aditivar. Por otro lado, el efecto sobre estos parámetros se vuelve más significativo en tanto en cuanto aumenta el porcentaje de SCMs en la composición del cemento utilizada.

Los inventores han observado que el empleo entre un 3% y un 6% del aditivo de la invención produce las siguientes mejoras:

- Un incremento de la resistencia mecánica de las pastas (con contenidos de ceniza volante de un 25%) con respecto a la misma pasta sin aditivar tanto a flexión como a compresión (en el orden de un 26 % a los 28 días).
- Un incremento de la resistencia mecánica de morteros (con contenidos de ceniza volante de un 25%) con respecto a los mismos sin aditivar, tanto a flexión (del orden de 23% a los 2 días y del 38% a los 28 días) como a compresión (del orden de 32% a los 2 días y del 13 % a los 28 días).
- Aumento en las resistencias a flexión del orden de un 62 % a los dos días y de un 80 % a los 28 días en pastas con contenidos de cenizas volantes de 65-75%.
- Aumento en las resistencias a compresión del orden del 104% a los 2 días y del orden de 68 % a los 28 días en pastas con contenidos de cenizas volantes de 65-75%.

EJEMPLOS

15 Ejemplo 1: preparación de un aditivo basado en una solución saturada de Na_2SO_4 y Policarbioxilato (PC)

a) El primero de los componentes del aditivo de la invención es la disolución saturada de una sal alcalina. En este ejemplo, se describe la realización particular donde se prepara una disolución saturada y estabilizada de Na_2SO_4 como primer elemento del aditivo de la invención.

El proceso de síntesis de la disolución saturada de Na_2SO_4 se utilizaron la siguientes de materias primas :

- Na_2SO_4 anhidro (Pureza $\geq 99.0\%$) proporcionado por SULQUISA.SA
- KOH (Pureza $\geq 85 \%$) proporcionado por PANREAC
- Agua desionizada

La preparación del primer componente del aditivo de la invención implica llevar a cabo la disolución inicial de la sal inorgánica, Na_2SO_4 en una disolución de una base alcalina (KOH 1M).

Para ello la disolución de KOH 1M se preparó disolviendo 56 gramos de KOH sólido en agua desionizada en un volumen final de 1 litro.

A partir de aquí se disolvieron 30 gramos de Na_2SO_4 sólido en 100 gramos de disolución de KOH 1 M.

El sulfato sódico se disolvió en la disolución alcalina con la ayuda de un agitador magnético. Tras el proceso de disolución inicial, la solución se sometió a un periodo de estabilización posterior, durante un tiempo de 9 días. El proceso de estabilización consistió en la agitación continua de la disolución final en un rotor mecánico donde las muestras giraron continuamente a una velocidad de 30 rpm. El proceso de disolución de la sal inorgánica en la base alcalina y el tiempo posterior de estabilización se realizó a una temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$

El proceso de disolución del sulfato en la base alcalina, se llevó a cabo en una atmosfera controlada de N_2 (libre de CO_2), por medio de una corriente continua de N_2 , evitándose así la carbonatación.

b) El segundo componente del aditivo de la invención es un compuesto orgánico con propiedades dispersantes. En este caso se utilizó un producto comercial de Policarboxilato (PC).

c) El aditivo de la invención está formado por un 80%-85 % del componente inorgánico y un 20%-15% del componente orgánico.

d) La dosificación del aditivo para los próximos ejemplos se establece en una proporción de un 5,5% en peso con respecto al peso del cemento o materiales cementantes (en este peso se incluyen los SCMs ya sean cenizas volantes de combustión del carbón, escoria de horno alto puzolana natural etc.)

Ejemplo 2: Efecto del aditivo de la invención sobre las propiedades de diferentes cementos con cantidades crecientes de SCMs

Materiales

- Cementos: Un cemento comercial de la categoría resistente 52.5 R (OPC en lo sucesivo), con un Blaine de $4600 \text{ cm}^2/\text{g}$.
- SCMs: Una Ceniza Volante tipo F procedente de la combustión del carbón recogida en una central eléctrica española (CV en lo sucesivo), con un 85% de partículas con un tamaño inferior a $45 \mu\text{m}$
- Arena : Arena normalizada CEN EN 196-1
- Aditivo de la invención : tanto en la dosificación como en su naturaleza se corresponde con el descrito en el ejemplo 1

Para la evaluación del efecto del aditivo se prepararon cuatro tipos de cementos con las materias primas anteriores. Cada uno de estos cementos se diferencia en su contenido en adiciones minerales (SCMs), en particular en su contenido en CV.

- 5 • CEM I: 100 % OPC (Cemento Comercial Tipo I 52.5R);
- CEM II: 75% de OPC + 25 % de Ceniza Volante (% en peso);
- CEM III: 50 % de OPC + 50 % de Ceniza Volante (% en peso);
- CEM IV: 35% de OPC + 65 % de Ceniza Volante (% en peso).

10 La composición química (% en peso de óxido) de cada uno de estos cementos se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los cementos elaborados (% en peso de óxido)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	Otros	P.C
CEM I	16.32	3.51	3.41	1.71	66.07	0.20	1.07	0.23	3.93	0.35	3.20
CEM II	23.31	8.69	5.01	1.77	51.12	0.38	1.83	0.49	3.44	0.46	3.50
CEM III	31.12	13.41	6.19	1.60	36.92	0.47	2.50	0.70	2.66	1.03	3.40
CEM IV	34.44	15.97	7.22	1.56	28.93	0.49	3.11	0.87	2.39	0.944	4.08

Como se describe en los siguientes apartados el impacto del nuevo aditivo en los mecanismos de hidratación del cemento se analizó a través de:

- Estudios de la fluidez, la consistencia y tiempos de fraguado con pastas
- Estudios de resistencias mecánicas con pastas, sobre probetas prismáticas de 1x1x6 cm³
- Estudios de resistencia mecánica en morteros sobre probetas de 4x4x16 cm³.

Ejemplo 2.1: Ensayos de fluidez y consistencia en pastas de cemento con y sin el aditivo de la invención.

Para determinar la fluidez de las pastas se realizó el ensayo del “*mini-slump*” (ver Figura 1). El ensayo de *mini-slump*, está basado en la norma UNE 80-116 pero con pequeñas modificaciones teniendo en cuenta que se trabaja con pasta, y no con morteros tal y como indica la norma. Para su realización se empleó un molde tronco-cónico de material no atacable por las pastas (metacrilato). El molde tiene las siguientes dimensiones: diámetro interno de la base =38 mm; diámetro interno de la boca= 20 mm; altura = 58 mm. El molde se coloca encima de la mesa de sacudidas (ver Figura.1) formada por un armazón colocado sobre una base rígida horizontal que sostiene la mesa propiamente dicha, de tal

forma que puede ser levantada por una leva a una altura determinada antes de dejarla caer por su propio peso. Sobre la superficie superior de la mesa en el centro de la misma se traza una circunferencia que sirve para centrar el molde.

El molde se coloca en el centro de la mesa apoyado por su base mayor (38 mm) se rellena de pasta, se eliminan las burbujas ocluidas y se enrasa la superficie. Después se separa el molde verticalmente con precaución y se deja caer el tablero de la mesa 10 veces. Al término de los diez golpes, se miden los cuatro diámetros de la masa extendida y se calcula la media aritmética.

Estas medidas se realizan a tiempos diferentes después del amasado manual de la pasta. Es importante tener en cuenta que el tiempo medio de amasado de una pasta son tres minutos.

En la Figura 2 se presentan los resultados del ensayo de *mini-slump* de todos los tipos de cementos elaborados (CEMI, CEMII, CEMIII, CEMIV) sin aditivos (sistema de referencia) y con el aditivo de la invención en una dosificación del 5.5%. Los resultados del ensayo de *mini-slump* ponen de manifiesto que la mezcla con el aditivo de la invención mantiene la fluidez adecuada y mejora la trabajabilidad de las pastas del cemento con varias proporciones de ceniza volante y relación “líquido/sólido” 0,3.

Ejemplo 2.2: Ensayos de tiempos de fraguado en pastas de cemento con y sin el aditivo de la invención.

El tiempo de fraguado se determinó con la aguja de Vicat según se indica en la norma EN 196-3. Los resultados obtenidos tanto de inicio como final de fraguado se muestran en la Figura 3. Dichos resultados, en todos los casos (tanto en ausencia como presencia del aditivo de la invención) están dentro de los rangos de los valores estipulados por la norma UNE-EN 197-1. Los datos más relevantes son: el incremento de SCMs (ceniza volante en este caso) retrasa y alarga los tiempos de fraguado; el empleo del aditivo de la invención también retrasa y alarga los tiempos de fraguado.

Ejemplo 2.3: Estudios de resistencias mecánicas en pastas de cemento con y sin el aditivo de la invención.

Para realizar la caracterización mecánico-resistente, de los productos de reacción se prepararon probetas prismáticas de pasta de cemento, que se curaron a temperatura ambiente en la cámara de curado (99% H.R., 25°C). A las edades de 2 y 28 días las probetas se rompieron determinándose el desarrollo de las resistencias mecánicas a flexión y a compresión. Los cementos seleccionados para dicho ensayo fueron: CEM II, CEM III y CEM IV, descritos al inicio del ejemplo 2. En todos los casos se mezcló 100 gramos de cemento con 30 gramos de agua de manera que la relación agua cemento es

de 0,3. En la Tabla 2 se presentan los valores de resistencia mecánica a 2 y 28 días para los diferentes cementos ensayados.

Tabla 2 . Resistencias mecánicas de las pastas aditivadas

<i>Tipos de cemento</i>	Aditivo	Resistencias a Flexión (MPa)		Resistencias a Compresión (MPa)	
		2 días	28 días	2 días	28 días
(CEM II)	No	5.1	6.2	40	58
(CEM II)	Si	5.7	9	43	62
(CEM III)	No	4.8	7.1	35	41
(CEM III)	Si	6	9.6	38	45
(CEM IV)	No	4.2	8.8	25	30
(CEM IV)	Si	5.2	9.1	27	38

5 En la Tabla 3. Se muestran, en porcentaje, los incrementos de resistencias producidos en las pastas de cemento asociadas al uso del aditivo de la invención en función del tipo de cemento (porcentaje de SCMs sustituyendo cemento portland).

- Para las pastas elaboradas con el CEM II (75% OPC +25% CV) la incorporación del aditivo de la invención aumenta significativamente las resistencias a flexión con respecto a la pasta sin aditivo, aunque solo mejora levemente la resistencia a compresión tanto a los 2 como a los 28 días;
- Para las pastas elaboradas con el CEM III (50% OPC+50% CV) el aditivo de la invención aumenta las resistencias flexión en el orden de 28% a 2 días y 26% a 28 días; a compresión este incremento es de 4% y 7% a 2 y 28 días respectivamente.
- Para las pastas elaboradas con el CEM IV (35% OPC+65% CV) las resistencias a flexión se incrementan en torno al 23% a 2 días y 8% a 28 días; a compresión en torno de 13% a 2 días y 30% a 28 días con respecto a la pasta sin aditivo.

Tabla 3. Incremento de las resistencias mecánicas (en porcentaje) en pastas de cemento, hidratadas con “aditivo de invención”

CEMENTO	INCREMENTO DE LAS RESISTENCIAS MECÁNICAS CON RESPECTO A LAS PASTAS SIN ADITIVAR, %			
	RESISTENCIAS A FLEXIÓN		RESISTENCIAS A COMPRESIÓN	
	2 días	28 días	2 días	28 días
CEM II	-	25	8	8
CEM III	28	26	4	7
CEM IV	23	8	13	30

Ejemplo 2.4: Estudios de resistencias mecánicas en morteros de cemento con y sin el aditivo de la invención.

Las resistencias mecánicas (tanto a flexión como a compresión) de las probetas de mortero de cemento en presencia del aditivo de la invención fue analizada a las edades de 2 y 28 días. Para ellos se elaboraron probetas prismáticas de mortero 40 x 40 x 160 mm³ con una relación arena/cemento de 3:1 tal y como se indica en la norma EN 196-1. Los cementos ensayados fueron el CEM II (con un 25% de CV), CEM III (con un 50 % de CV) y CEM IV (con un 65% de CV). La relación líquido/sólido fue determinada a través del ensayo de escurrimiento, de manera que los valores obtenidos estuvieran dentro del rango 100-110 mm. En la Tabla 4 se presentan los detalles de las diferentes composiciones testadas así como los valores de las resistencias mecánicas.

La relación agua /cemento se varió para obtener resultados de escurrimiento similares (105 ± 5 mm), ya que una de las propiedades del aditivo de la invención es la de disminuir la cantidad de agua de amasado sin modificar significativamente la trabajabilidad o fluidez. Tanto el ratio agua/cemento empleado como el escurrimiento obtenido en los morteros se da en la Tabla 4.

Tabla 4. Detalle de las composiciones y valores mecánico resistentes de los morteros elaborados con CEM II

Tipo de cemento	Aditivo	Ratio W/C	escurrimiento	Resistencias a Flexión (MPa)		Resistencias a compresión (MPa)	
				2 d.	28 d.	2.d.	28.d.
(CEM II)	No	0.47	108 mm	6.5	8.0	30.9	52.3
(CEM II)	Si	0.40	109 mm	7.8	11.1	40.9	59.0
CEM III	No	0.45	100 mm	4.8	6.3	22.3	42.7
CEM III	Si	0.45	106 mm	5.4	10.2	32.3	50.0
CEM IV	No	0.45	108 mm	3.2	4.7	10.4	27.0
CEM IV	SI	0.36	100 mm	5.2	8.5	21.2	45.5

En la Tabla 5. Se muestran en porcentaje los incrementos de resistencias producidos en los morteros de cemento asociadas al uso del aditivo de la invención en función del tipo de cemento ensayado (porcentaje de SCMs, sustituyendo cemento portland).

- 5 • Morteros elaborados con el CEM II (75% OPC +25% CV) el aditivo de la invención incrementa la resistencia mecánica de morteros tanto a flexión (del orden de 20% a los 2 días y del 39% a los 28 días) como a compresión (del orden de 32% a 2 días y del 13 % a 28 días) con respecto a los mismos morteros sin aditivar.
- 10 • Morteros elaborados con el CEM III (50% OPC + 50% CV) el aditivo de la invención incrementa la resistencia mecánica de morteros a flexión en un 13 % a los 2 días y un 62 % a los 28 días, y las resistencias a compresión del orden del 45% a los 2 días y de 17 % a los 28 días.
- 15 • Morteros elaborados con el CEM IV (35% OPC + 65% CV) el aditivo de la invención incrementa la resistencia mecánica de morteros a flexión en un 62 % a los 2 días y un 80 % a los 28 días, y las resistencias a compresión del orden del 104% a los 2 días y de 68 % a los 28 días.

Tabla 5. Incremento de las resistencias mecánicas (en porcentaje) en morteros de cemento, hidratadas con “aditivo de invención”

CEMENTO	INCREMENTO DE LAS RESISTENCIAS MECÁNICAS CON RESPECTO A LOS MORTEROS SIN ADITIVAR , %			
	RESISTENCIAS A FLEXIÓN		RESISTENCIAS A COMPRESIÓN	
	2 días	28 días	2 días	28 días
CEM II	20	39	32	13
CEM III	13	62	45	17
CEM IV	62	80	104	68

- 20 Estos resultados aparecen de forma gráfica en la Figura 4, El efecto del aditivo de la invención resulta especialmente eficaz en los sistemas que integran mayor contenido de ceniza volante ($\geq 65\%$). A flexión el efecto del aditivo es más relevante a 28 días, sin embargo a compresión dicho efecto es más relevante a edades iniciales (2 días). En cualquier caso el empleo del aditivo de la invención permite aumentar significativamente las resistencias mecánicas de morteros de cemento con elevados
- 25 contenidos de SCMs remplazando al Clinker de OPC o al cemento de OPC.

REIVINDICACIONES

1. Un aditivo para composiciones cementosas que comprende una mezcla de:

- a) una disolución acuosa saturada de una sal alcalina a un pH igual o superior a 13,5 y
- b) un agente dispersante de partículas sólidas en disolución

que se adiciona a la pasta de cemento, hormigón o mortero en un porcentaje en peso respecto del total del material cementante de entre el 3 y el 6%.

2. Un aditivo de acuerdo con la reivindicación 1 donde la disolución acuosa saturada de la sal alcalina representa un 80-85% en peso de la mezcla y el agente dispersante en disolución representa un 15 a 20% en peso de la mezcla.

3. Un aditivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la disolución acuosa saturada comprende una sal alcalina seleccionada de entre Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , citrato sódico y oxalato sódico o mezclas de las mismas, preferiblemente es Na_2SO_4 .

4. Un aditivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el pH igual o superior a 13,5 se obtiene por disolución previa de un hidróxido alcalino, preferiblemente NaOH o KOH .

5. Un aditivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el agente dispersante se selecciona de entre lignosulfonatos, melaminas, naftalen sulfonatos, policarboxilatos o mezclas de los mismos, preferiblemente es un policarboxilato.

6. Un procedimiento para la preparación del aditivo de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende:

- a) preparar una disolución en agua desionizada de un hidróxido alcalino, preferiblemente KOH o NaOH , a una concentración de aproximadamente 1M,
- b) disolver una sal alcalina hasta obtener una disolución acuosa saturada de la misma,
- c) someter la disolución acuosa saturada obtenida en b) a un periodo de estabilización que comprende un proceso de agitación continua en una atmosfera inerte durante un periodo mínimo de 9 días y a una temperatura de entre 15 a 30°C; y

- d) combinar la disolución de c) con el agente dispersante de partículas sólidas en disolución en un porcentaje en peso sobre la mezcla de 80 a 85% y de 15 a 20% respectivamente.

5 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 donde la sal alcalina se selecciona entre Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , citrato sódico u oxalato sódico, preferiblemente Na_2SO_4 .

8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7 donde el agente dispersante de partículas sólidas se selecciona de entre lignosulfonatos, melaminas, naftalen sulfonatos, policarboxilatos o mezclas de los mismos, preferiblemente el plastificante es un policarboxilato.

9. Una composición cementosa conglomerante que comprende:

- 15 a) un cemento que comprende al menos una fracción de clinker o cemento Portland y materiales cementantes suplementarios (SCMs);
b) agua;
c) un aditivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; y
d) opcionalmente áridos.

20 10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 9 donde el Clinker o cemento Portland se encuentra en un porcentaje igual o superior al 20% en peso y los materiales cementantes suplementarios (SCMs) se encuentran en un porcentaje igual o superior al 25% en peso, aún más preferentemente igual o superior al 50% y aún más preferentemente igual superior al 65%.

25 11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 10 donde los materiales cementantes suplementarios (SCMs) se seleccionan entre cenizas volantes, escorias de horno alto, humo de sílice, arcillas deshidroxiladas o sus mezclas.

30 12. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 donde la pasta de hormigón formada por el cemento y el agua y opcionalmente los áridos representa entre el 94 y el 97% en peso y el aditivo representa entre el 3 y el 6% en peso.

35

13. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 donde los áridos son gravas y/o arenas silíceas o calcáreas.
- 5 14. Uso de un aditivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para mejorar la fluidez y el desarrollo mecánico de la pasta de cemento y para mejorar la características mecánicas y durables en los morteros y/o hormigones finales.
- 10 15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14 donde la pasta de cemento comprende el Clinker o cemento Portland en un porcentaje igual o superior al 20% en peso y los materiales cementantes suplementarios (SCMs) se encuentran en un porcentaje igual o superior al 25% en peso, aún más preferentemente igual o superior al 50% y aún más preferentemente igual superior al 65%.
- 15 16. Uso de acuerdo con la reivindicación 15 donde los SCMs se seleccionan entre cenizas volantes, escorias de horno alto, humo de sílice, arcillas deshidroxiladas o sus mezclas.
17. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16 donde se mejora tanto el desarrollo mecánico temprano como tardío.
- 20 18. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17 donde las principales características mecánicas mejoradas son la resistencia mecánica a flexión y compresión.

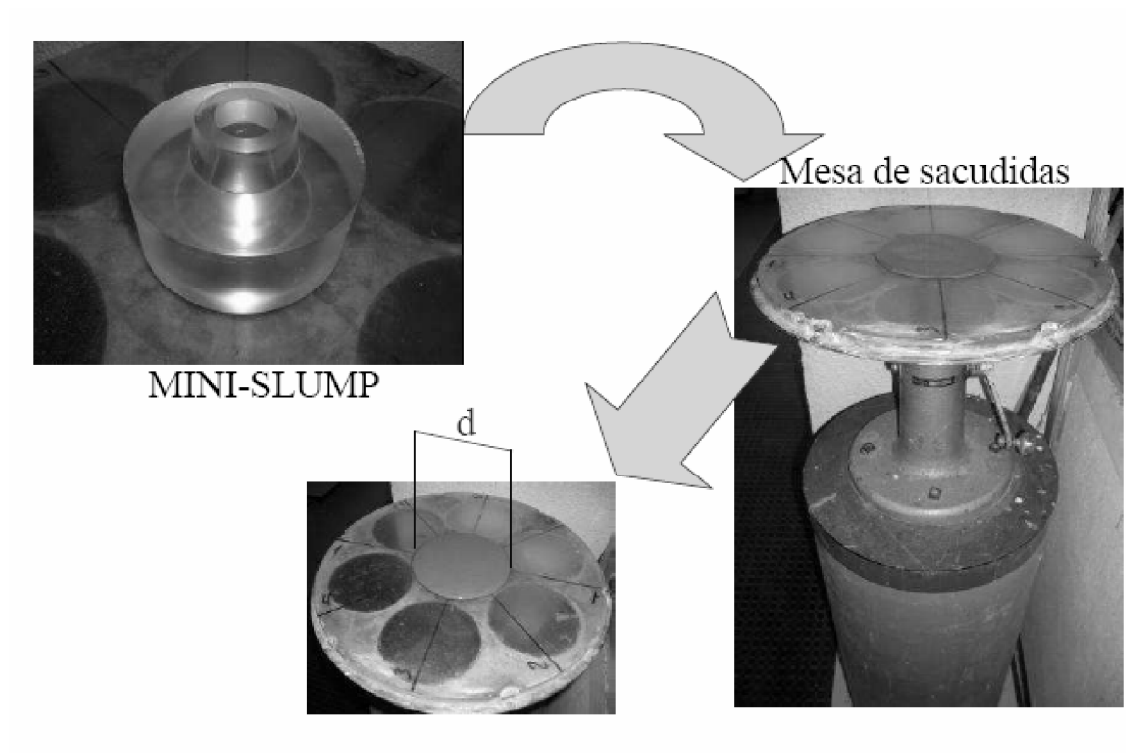


Fig. 1

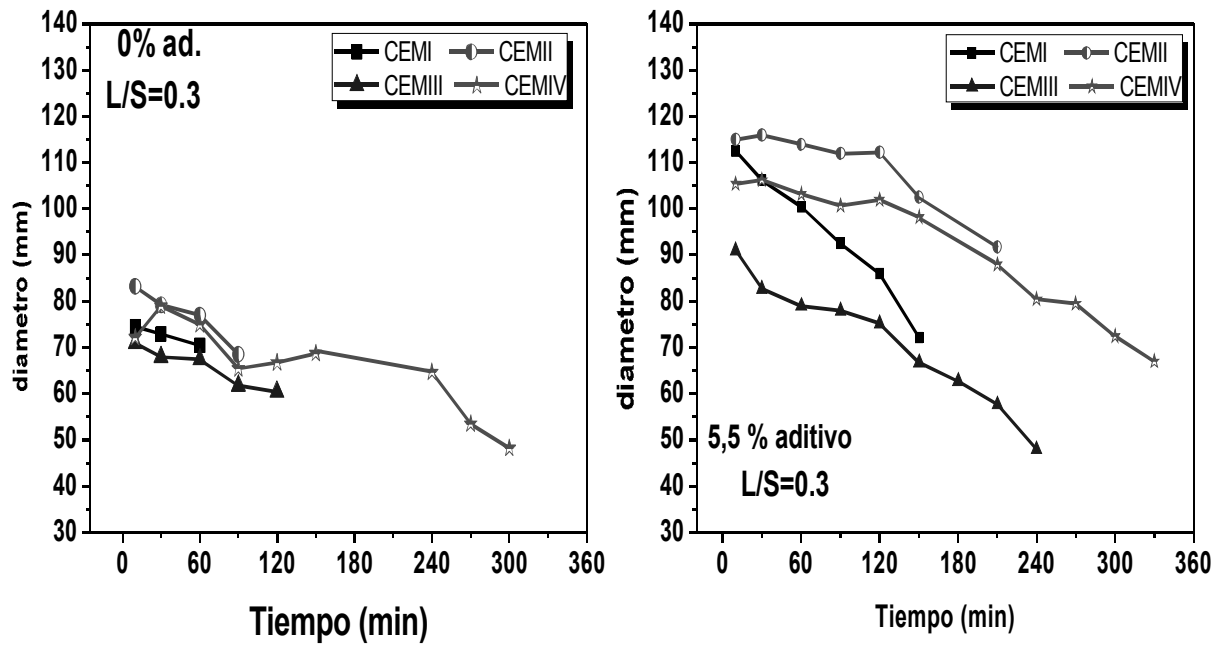


Fig. 2

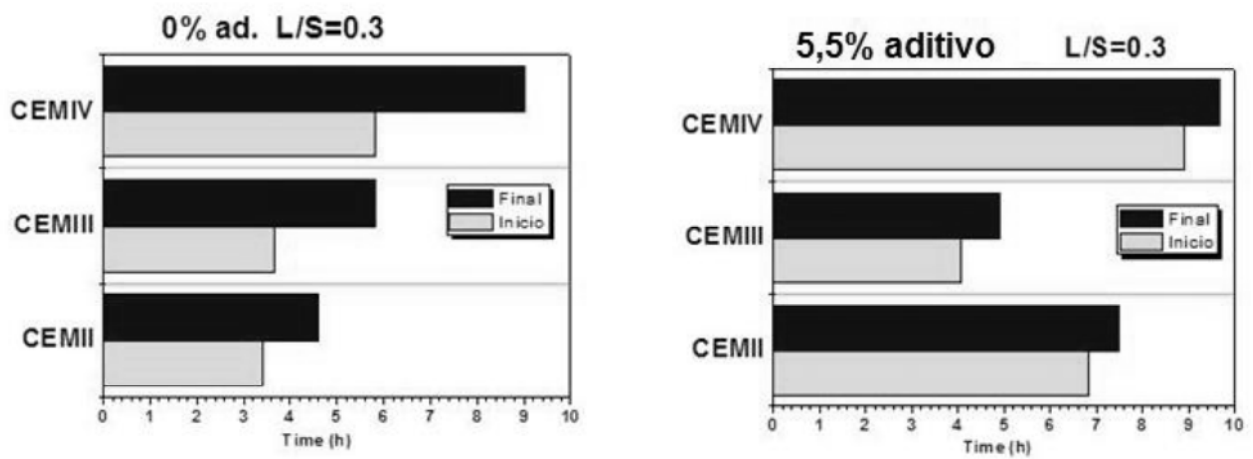


Fig. 3

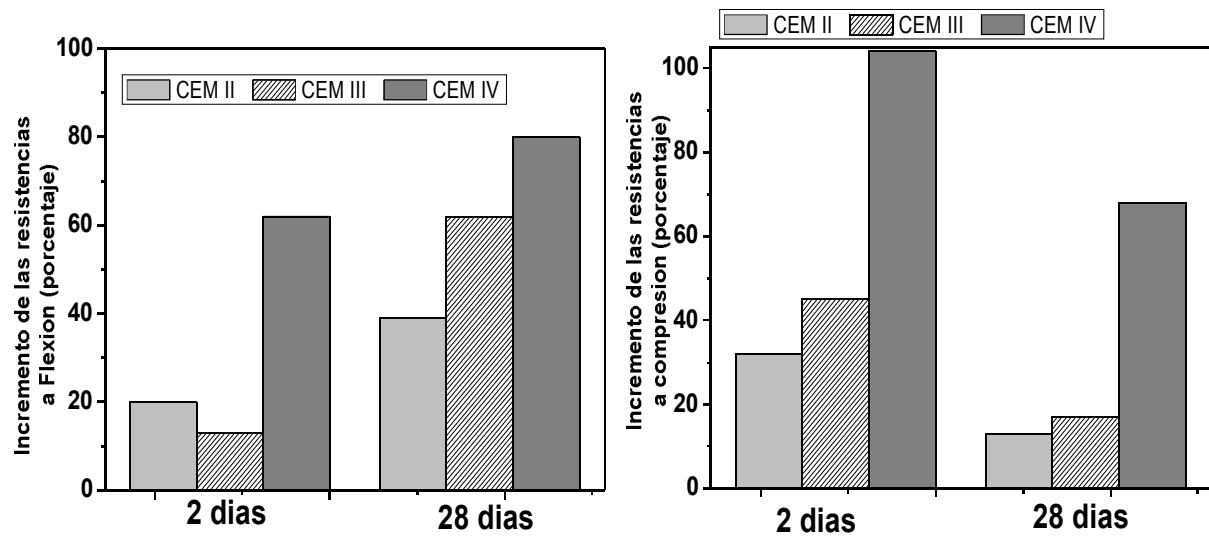


Fig. 4