

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 906**

51 Int. Cl.:

**C04B 7/02** (2006.01)  
**C04B 7/12** (2006.01)  
**C04B 7/13** (2006.01)  
**C04B 28/02** (2006.01)  
**C04B 14/04** (2006.01)  
**C04B 28/04** (2006.01)  
**C04B 28/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2015 PCT/EP2015/002549**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.06.2016 WO16082936**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2015 E 15823592 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3224219**

54 Título: **Material de sustitución de clínker constituido por silicato de aluminio y dolomita**

30 Prioridad:

**24.11.2014 EP 14003967**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.03.2021**

73 Titular/es:

**HEIDELBERGCEMENT AG (100.0%)  
Berliner Strasse 6  
69120 Heidelberg, DE**

72 Inventor/es:

**BULLERJAHN, FRANK;  
ZAJAC, MACIEJ y  
NIED, DOMINIK**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 811 906 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

Material de sustitución de clínker constituido por silicato de aluminio y dolomita

La presente invención se refiere a la producción de un nuevo material de sustitución de clínker puzolánico, o bien hidráulico de manera latente, a continuación también llamado SCM de manera abreviada (del inglés supplementary cementitious material), y a agentes aglutinantes que contienen este en mezcla con cemento, en especial cemento Portland.

El cemento, y en este caso sobre todo el cemento Portland, a continuación abreviado OPC (del inglés ordinary portland cement) es por una parte un material de construcción importante, por otra parte, su producción requiere grandes cantidades de energía y materias primas minerales. Por lo tanto, ya desde hace tiempo se ha intentado reducir la demanda, tanto de energía como también de materias primas, como por ejemplo mediante el empleo de productos secundarios y residuales.

La sustitución de clínker de cemento Portland por SCM es especialmente apropiada para alcanzar estos objetivos. Por una parte, los SCM reducen el empleo de materias primas, ya que en su caso se trata frecuentemente de productos secundarios y residuales. De este modo, la arena siderúrgica y las cenizas volantes pertenecen a los SCM empleados en la mayor parte de los casos. Por otra parte, la disminución del contenido en clínker reduce la energía requerida para su producción, ya que los SCM requieren menos energía que los clínkers para la producción.

Sin embargo, no todos los productos secundarios y residuales son ya apropiados como SCM. La reactividad puzolánica, o bien hidráulica de manera latente, no debe ser demasiado reducida, ya que las propiedades del material de construcción generado a partir del cemento y el SCM sufren en caso contrario. A modo de ejemplo, la arcilla calcinada se puede emplear como SCM solo si presenta una alta pureza mineralógica, idealmente si está constituida únicamente por un mineral arcilloso. El contenido en óxido de aluminio y la proporción de  $Al_2O_3/SiO_2$  debían ser elevados. La activación mediante calcinado requiere además el cumplimiento de una ventana de temperaturas limitada, así como tiempos de calcinado lo más cortos posible, hasta segundos. Ya que la arcilla presenta una absorción y una finura elevadas, por ejemplo para hormigón de cemento y tal SCM se requiere una gran cantidad de plastificante para compensar la elevada demanda de agua. Los aditivos se pueden adsorber o absorber en la superficie y en las capas intermedias de la arcilla, lo que hace necesarias cantidades de empleo más elevadas.

En la práctica, las arcillas de alto valor cualitativo, constituidas por pocas fases o solo una fase, son poco frecuentes y, por lo tanto, muy costosas debido a la competencia con otras ramas de la industria. No obstante, en el caso de mezclas es complicado ajustar una temperatura óptima en la calcinación, o bien las diferentes temperaturas óptimas para diferentes componentes no permiten activar el material de partida total. Si la temperatura es demasiado reducida se activan cantidades demasiado reducidas. A temperaturas algo más elevadas se activan solo las fases que reaccionan ya a estas menores temperaturas, lo que es una proporción aún demasiado reducida en la mayor parte de los casos. Si bien a temperaturas medias se activa generalmente una proporción suficiente, algunas proporciones del material de partida forman ya fases cristalinas, y con ello inertes. A altas temperaturas se transforman ciertamente (casi) todas las proporciones de material de partida, pero en cambio también la mayor parte de proporciones forman fases ya inertes, cristalinas. Los diferentes minerales arcillosos tienen las siguientes temperaturas de calcinación óptimas:

- serpentinita 400 a 500°C,
- paligorskita 600 a 800°C,
- caolinita 600 a 800°C,
- haloisita 600 a 800°C,
- pirofilita 750 a 950°C,
- montmorillonita 800 a 950°C,
- illita 800 a 1000°C,
- mica 650 a 1000°C.

Las fases no transformadas tienen una demanda de agua especialmente elevada, de modo que se deben evitar en lo posible. Muchos materiales de partida tienen también un contenido en  $Al_2O_3$  demasiado reducido, pero en cambio mucho  $SiO_2$  y otros componentes como  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$  y  $K_2O$ . Por este motivo, muchas arcillas no se pueden utilizar de manera rentable y los materiales que contienen arcilla, o bien ricos en esta, se deben depositar bajo ciertas circunstancias.

Ya ha habido propuestas para utilizar tales arcillas como SCM mediante tratamiento hidrotérmico o mediante calcinación en mezcla con piedra caliza, o bien mediante combinación con piedra caliza, véase, a modo de ejemplo, los documentos EP 2 253 600 A1 y US 5,626,665. En el doctorado de Tobias Danner, "Reactivity of calcined clays",

ISBN 978-82-471-4553-1, se mostró que no tiene ninguna influencia sobre la reactividad del material calcinado que ya en el material de partida se presente piedra caliza o que se añada esta antes de la cochura. En este estudio se determinó además que el material con el máximo contenido en MgO, procedente de compuestos de silicato de magnesio (es decir, no de carbonato de magnesio o dolomita a piedra caliza dolomítica), no se pudo activar suficientemente para emplearse como SCM, en otras palabras, presenta la mínima reactividad puzolánica. Este estudio ha mostrado asimismo que el poder enlazante de cal (en otras palabras, la reactividad puzolánica) de los materiales investigados alcanza su máximo a 700 hasta 800°C de temperatura de cochura, y el material pierde reactividad en gran medida ya a temperaturas ligeramente más elevadas de más de 800°C, por ejemplo 850°C. Es decir, temperaturas más elevadas conducían a materiales con reactividad muy reducida a incluso nula. Por consiguiente, este procedimiento no pudo solucionar los problemas en el caso de arcillas con fases mixtas, que requieren temperaturas de calcinación muy diferentes. Por lo demás, en el estudio no se puede identificar ningún efecto positivo de la dolomita presente en contenidos muy reducidos, ya que esta no se añadió en cantidades suficientes y tampoco se emplearon temperaturas de cochura demasiado reducidas. Un especialista no puede deducir de este trabajo un efecto sinérgico de la calcinación conjunta de dolomita hasta piedra caliza dolomítica junto con una arcilla, ni un empleo del material obtenido como SCM.

Otro material no utilizable para la producción de clínker de cemento y como SCM es dolomita. En el clínker Portland se puede incorporar MgO solo hasta una cantidad de un pequeño porcentaje, una proporción por encima de esta en la harina cruda se presenta como MgO "calcinada a muerte" tras la cochura. Tal MgO reacciona con agua muy lentamente, en grandes porcentajes solo después de años, pero forma entonces  $Mg(OH)_2$ , que tiene un volumen mayor que MgO y, por lo tanto, destruye la piedra de cemento. Tampoco se puede emplear siempre dolomita como SCM, ya que se disuelve en parte, libera en este caso  $CO_2$  y forma  $Mg(OH)_2$  bajo determinadas circunstancias. El  $CO_2$  forma por su parte calcita a partir de  $Ca^{2+}$ . Estas reacciones conducen igualmente a una modificación de volumen, que puede conducir a una formación de grietas y a una destrucción de la piedra de cemento.

Un método para la utilización de dolomita (y piedra caliza) es una cochura para empleo directo como cal aérea / cal viva / cal apagada o como agente aglutinante hidráulico, por ejemplo como el denominado cemento romano. A tal efecto, diversos autores han investigado los productos de reacción de una calcinación de arcillas con un contenido en piedra caliza o dolomita, o bien de mezclas de arcilla y piedra caliza, o bien dolomita, pero considerándose solo un empleo de productos como agente aglutinante hidráulico o la producción de cerámica. Véase A.L. Burwell, Mineral Report 28 en "The Henryhouse Marlstone in the Lawrence uplift, Pontotoc county, Oklahoma and its commercial possibilities" y M.J. Trindade et al, "Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal", Applied Clay Science 42, (2009), páginas 345-355. Una aptitud como SCM no se aborda en estos trabajos y tampoco es razonable para el número predominante de productos, como muestran los ensayos comparativos.

Otro estudio para la utilización de material arcilloso de baja calidad como SCM comprende también una materia prima rica en MgO, que contiene dolomita en trazas, véase G. Habert, "Clay content of argillites: Influence on cement based mortars", Applied Clay Science 43 (2009) 322. La proporción predominante de MgO no está enlazada en la dolomita, sino que se presenta en forma de minerales arcillosos (paligorskita y montmorillonita:  $\Sigma$  69%). Solo una menor proporción calculada de menos de 1 % de MgO se puede presentar como carbonato, lo que corresponde a una cantidad máxima de 5 % de dolomita pura. El estudio muestra igualmente que las temperaturas de combustión de más de 800°C conducían a una clara reducción de la reactividad, o bien el material se presenta aún como material de carga inerte.

Otro estudio (I. Barbane et al. 2013, "Low-temperature Hydraulic Binders for Restoration Needs", Material Science and Applied Chemistry, Vol. 28) describe la producción, así como las propiedades materiales de una cal hidráulica a base de dolomita y arcilla. El objetivo es la producción de un sistema con cantidad máxima de dolomita y contenidos en arcilla lo más reducidos posible. La reacción generadora de resistencia se atribuye principalmente a la hidratación de CaO y MgO para la reacción para dar  $Ca(OH)_2$  y  $Mg(OH)_2$  y asimismo, pero en menor volumen, a una reacción puzolánica. Correspondientemente a este documento no son deseables contenidos en arcilla más elevados y contenidos en dolomita o piedra caliza correspondientemente menores, ya que esto conduciría a un desarrollo de dureza reducido. Una combinación, por ejemplo, con OPC no se presenta y tampoco se considera ventajosa por el especialista, ya que, por ejemplo, la hidratación de OPC dispone ya grandes cantidades de  $Ca(OH)_2$ .

Otro estudio (L. Lindina et al. 2006, "Formation of calcium containing minerals in the low temperature dolomite ceramics", Conference on Silicate Materials, Materials Science and Engineering, Vol. 25) describe la producción y el empleo de un agente aglutinante hidráulico basado en mezclas naturales de piedra caliza, dolomita y arcilla. El estudio muestra que la temperatura de cochura óptima se sitúa en el intervalo alrededor de 750°C. Ya a 800°C se produce una clara reducción de la reactividad. El especialista deduce de esto que son deseables temperaturas de cochura de menos de 800°C. Una combinación, por ejemplo, con OPC no se presenta y tampoco se considera ventajosa por el especialista.

En los citados estudios se emplean mezclas con una cantidad lo más elevada posible (al menos más de 70 %, típicamente más de 80 %) de piedra caliza, o bien en casos menos frecuentes dolomita y solo en pequeñas cantidades material arcilloso (menos de 30 %, típicamente menos de 20 %). El material producido según este procedimiento no conduce a una mejora del desarrollo de dureza en combinaciones con OPC.

5 El documento EP 397 963 A1 describe agentes aglutinantes hidráulicos a partir de esquisto bituminoso calcinado, que se activan mediante al menos un compuesto seleccionado a partir del grupo constituido por

- al menos un óxido de cationes 3- y/o 4-valentes,
- un hidróxido amorfo de cationes 3- y/o 4-valentes, y
- un aluminato de cationes 1- y/o 2-valentes,

10 y contienen al menos un medio reductor de agua. Por el documento GB 1438 es conocido producir un SCM mediante coadura de arcilla en mezcla con piedra caliza, cal, dolomita, magnesita, toba calcárea o marga a temperaturas alrededor de 800°C, pero por debajo de la temperatura de sinterización, debiéndose añadir un agente fundente como cloruro de calcio. El producto no se debe sinterizar expresamente, ahora se expulsa CO<sub>2</sub> y se endurece en mezcla con cal.

15 También otros materiales naturales y sintéticos que contienen silicatos de aluminio como puzolanas muestran una reactividad puzolánica (demasiado) reducida para el empleo como SCM.

Por lo tanto, además existe una demanda de materiales, o bien procedimientos para la activación de silicatos de aluminio, en especial de arcilla y materiales arcillosos y otros materiales de baja calidad puzolánica, de modo que estos son apropiados como SCM.

20 Sorprendentemente, ahora se descubrió que, mediante una coadura conjunta con dolomita o materiales que contienen carbonato de magnesio, también se pueden obtener SCM reactivos a partir de arcilla poco apropiada o inapropiada para otros fines, material arcilloso y puzolanas de baja calidad.

25 Por lo tanto, la invención soluciona el anterior problema mediante un procedimiento para la producción de material de sustitución de clínker, en el que se dispone un material de partida que contiene un componente de silicato de aluminio y un componente de dolomita, y se coadura en el intervalo de temperaturas de 850°C a un máximo de 1100°C. La tarea se soluciona ulteriormente mediante un agente aglutinante que contiene cemento y el material de sustitución de clínker según la invención.

30 Según la invención, a partir de silicato de aluminio y dolomita se obtiene un SCM reactivo, de modo que, por una parte, se pueden mejorar aún más materiales de alto valor cualitativo, y como ventaja especial se pueden emplear materiales no utilizables o difícilmente utilizables en otro caso. El material de partida se dispone por la naturaleza, o bien se genera selectivamente mediante mezclado, y en caso dado molturación conjunta, se calcina en el intervalo de temperaturas de 850 a 1100°C, se enfría, y en caso dado se moltura.

35 Para simplificar la descripción ulterior se emplean las siguientes abreviaturas habituales en la industria del cemento: H - H<sub>2</sub>O, C - CaO, A - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M - MgO, S - SiO<sub>2</sub> y \$ - SO<sub>3</sub>. Además, en la mayor parte de los casos se indican compuestos en su forma pura sin datos explícitos de gamas de mezclado / sustitución por iones ajenos, etc, como son habituales en materiales técnicos e industriales. Como entiende cualquier especialista, la composición de las fases citadas concretamente en esta invención, en función de la química del material de partida y del tipo de producción, puede variar debido a la sustitución con diversos iones ajenos, perteneciendo tales compuestos igualmente al objeto de la presente invención y estando estos incluidos en las fases identificadas en forma pura, si no se indica lo contrario.

40 En tanto no se indique lo contrario, "reactivo" se refiere a una reactividad hidráulica, hidráulica de manera latente o puzolánica. Un material presenta reactividad hidráulica si se endurece en forma finamente molturada tras mezclado con agua mediante hidratación, manteniendo el producto obtenido su consistencia y durabilidad en aire y bajo agua. Un material posee reactividad hidráulica de manera latente si tras mezclado con agua puede endurecerse por vía hidráulica, pero requiere una activación para una reacción dentro de un tiempo útil desde el punto de vista técnico, o bien económico. Un material presenta reactividad puzolánica si tras mezclado con agua a temperatura ambiente se puede endurecer solo si se añade un iniciador, a modo de ejemplo un hidróxido alcalino o de calcio. OH<sup>-</sup> ataca el retículo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> de modo que se liberan enlaces entre oxígeno y los átomos reticulares, y se producen hidratos de silicato de calcio (C-S-H) o hidratos de aluminato de calcio (C-A-H) como fases generadoras de resistencia. Frecuentemente no se efectúa una diferenciación entre reactividad hidráulica de manera latente y puzolánica, ya que

50 muchos materiales presentan ambas reactividades.

En el ámbito de la presente invención, clínker se refiere a un producto de sinterización que se obtiene mediante cochura de un material de partida a temperatura elevada y que contiene al menos una fase de reactividad hidráulica. Cochura indica la activación mediante modificaciones de una o varias de las propiedades estructura química, cristalinidad, composición de fases, disposición tridimensional y comportamiento de enlace de los átomos del esqueleto mediante la alimentación de energía térmica. En el caso particular, el material de partida también puede ser una materia prima individual, si esta contiene todas las sustancias deseadas en la relación correcta, pero esto es la excepción. El material de partida puede contener también mineralizadores. Se denominan mineralizadores sustancias que actúan como agentes fundentes y/o reducen la temperatura que es necesaria para la formación de una fusión, y/o aquellos que favorecen la formación de un compuesto de clínker, como por ejemplo mediante formación de cristales mixtos y/o estabilización de fases. Los mineralizadores pueden estar contenidos en el material de partida como componente o añadirse selectivamente.

Con cemento se describe un clínker molturado con o sin adición de otros componentes, pero también otros materiales y mezclas que se endurecen por vía hidráulica, a modo de ejemplo, pero no exclusivamente cemento siderúrgico de sulfato, cemento geopolimérico y cemento de belita obtenido mediante reacción hidrotérmica. Agente aglutinante o mezcla de agentes aglutinantes designa un material que se endurece por vía hidráulica en contacto con agua, que contiene cemento y típicamente, pero no de manera obligatoria, otros componentes finamente molturados. El agente aglutinante se aplica tras adición de agua, generalmente también áridos, y en caso dado aditivos.

Material de sustitución de clínker o SCM designa un material puzolánico y/o hidráulico de manera latente, que sustituye al menos una parte del clínker en un cemento, o bien en un agente aglutinante. Los materiales hidráulicos de manera latente presentan una composición que posibilita un endurecimiento hidráulico en contacto con agua, siendo necesario típicamente un iniciador para un endurecimiento en intervalos de tiempo útiles técnicamente. Con iniciador o activador se indica un material que acelera el endurecimiento de materiales hidráulicos de manera latente. Se puede tratar de un aditivo, por ejemplo sulfato o (hidr)óxido de calcio y/o productos de reacción hidráulica de cemento, por ejemplo los silicatos de calcio liberan hidróxido de calcio, que actúa como iniciador, en el endurecimiento. Por el contrario, las puzolanas o los materiales puzolánicos son sustancias naturales o producidas industrialmente, como por ejemplo cenizas volantes pobres en cal, que contienen  $\text{SiO}_2$  reactivo por separado o junto con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , pero no se pueden endurecer independientemente con agua mediante formación de hidrato de silicato de calcio(aluminio) y/o fases de aluminato(ferrato) de calcio. Las puzolanas no contienen o contienen muy poco  $\text{CaO}$ . Por lo tanto, en contrapartida a los materiales hidráulicos de manera latente, para un endurecimiento hidráulico, basado en la formación de hidratos de silicato de calcio, requieren forzosamente una adición de  $\text{CaO}$  o  $\text{Ca(OH)}_2$ . El material de sustitución de clínker o SCM puede representar también un material hidráulico de por sí, si este contiene en cantidades suficientes cal libre y periclusa y/o fases de clínker reactivas junto con materiales puzolánicos o hidráulicos de manera latente. En la práctica, el límite entre materiales hidráulicos, hidráulicos de manera latente y puzolánicos es frecuentemente fluido, por ejemplo las cenizas volantes, según mineralogía y contenido en óxido de calcio, pueden ser materiales puzolánicos o hidráulicos de manera latente hasta hidráulicos. Con SCM se indican materiales tanto hidráulicos de manera latente como también puzolánicos. Se deben diferenciar de los SCM aditivos no reactivos minerales, como harina de roca, que no participan en la reacción hidráulica del agente aglutinante. En la literatura se reúnen parcialmente SCM junto con tales aditivos como aditivos minerales.

Un clínker puede contener ya todas las fases necesarias, o bien deseadas, y emplearse directamente como agente aglutinante tras molturación para dar cemento. La composición del agente aglutinante se obtiene frecuentemente mediante mezclado de cemento y otros componentes, según la invención al menos un material de sustitución de clínker, y también son posibles dos o más clínkers y/o cementos. El mezclado se efectúa ya antes (o durante) la molturación y/o en el estado molturado y/o en la producción del agente aglutinante. En tanto no se cite expresamente un momento de mezclado, las siguientes descripciones se refieren a agentes aglutinantes (y cementos) que no están limitadas en este sentido.

Según la invención, un SCM se obtiene mediante cochura de la mezcla que contiene silicato de aluminio, así como dolomita. En este caso se obtiene un SCM (muy) reactivo a partir de materiales no empleables o difícilmente empleables de otra manera, que apenas eran útiles como material de construcción hasta el momento, o incluso se genera un clínker. Mediante la sustitución de clínkers de cemento se ahorran materias primas para estos y sobre todo energía, ya que los SCM según la invención requieren menores temperaturas de cochura que los clínkers de cemento para cemento Portland o cemento de sulfoaluminato de calcio.

Otra ventaja sorprendente es la rápida reacción del  $\text{MgO}$  contenido en el SCM según la invención. Una hidratación completa de  $\text{MgO}$  tiene lugar generalmente en los primeros 1 a 7 días, no siendo identificable  $\text{MgO}$ , o bien siendo identificable solo en trazas (< 1%), a más tardar después de 28 días. El material se puede ajustar asimismo de modo que la contracción autógena se compense al menos parcialmente por la transformación y el aumento de volumen de  $\text{MgO}$  a  $\text{Mg(OH)}_2$  y se minimice, o bien se evite una aparición potencial de grietas de contracción. Este proceso se produce en los primeros días de hidratación y concluye a más tardar con la conversión completa de  $\text{MgO}$ .

El material de partida, calculado sin pérdida por calcinación, debe contener preferentemente al menos 10 % en peso de MgO y al menos 15 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De modo especialmente preferente está contenido al menos 12 % en peso de MgO, procediendo la proporción (principal) de MgO del componente de dolomita, es decir, presentándose como carbonato. Al menos está contenido 15 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en especial al menos 20 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
5 Además debía estar contenido al menos 15 % en peso de SiO<sub>2</sub>, preferentemente al menos 25 % en peso de SiO<sub>2</sub> y en especial al menos 40 % en peso de SiO<sub>2</sub>.

Por razones de simplificación se habla de material de partida, comprendiendo este concepto tanto materiales generados mediante mezclado como también materiales que contienen en sí los componentes deseados en las cantidades requeridas. En tanto un material de partida no contenga las cantidades deseadas de MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>,  
10 se emplea una mezcla. Por regla general son convenientemente apropiados materiales de partida que contienen 40 a 80 % en peso, preferentemente 50 a 70 % en peso y en especial 55 a 65 % en peso de componente de silicato de aluminio, así como 20 a 60 % en peso, preferentemente 30 a 50 % en peso y en especial 35 a 45 % en peso de componente de dolomita.

La proporción ponderal de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> respecto a MgO+CaO del material de partida se sitúa en el intervalo de 0,7 a 6, preferentemente en el intervalo de 1,1 a 4 y en especial en el intervalo de 1,5 a 2,9. En otras palabras, al contrario que las mezclas de materias primas utilizadas para cemento romano, que utilizan generalmente materias primas con una proporción ponderal de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> respecto a CaO(+MgO) de < 0,5, para el procedimiento según la invención se debía presentar preferentemente más silicato de aluminio que dolomita en el material de partida.  
15

En el ámbito de la presente invención, el componente de dolomita indica un material que contiene carbonato de calcio y magnesio (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Son apropiados materiales con un contenido en carbonato de calcio y magnesio de al menos 20 % en peso, en especial por encima de 50 % en peso, y del modo más preferente por encima de 80 % en peso. Por consiguiente, los minerales de carbonato son dolomita y piedra caliza dolomítica de modo especialmente preferente. Por lo demás, el componente de dolomita puede contener otros carbonatos, como por ejemplo magnesita, barringtonita, nesquehonita, lansfordita, hidromagnesita, calcita, vaterita, ankerita, huntita y aragonita. Como  
20 componente de dolomita son apropiados materiales de origen natural o sintético que contienen carbonato de calcio y magnesio en cantidad apropiada. En este caso, además de carbonato de calcio y magnesio son preferentes carbonatos que contienen Mg y/o Ca, que se transforman en el intervalo de temperaturas de 600 a 1000°C, preferentemente de 700 a 950°C.  
25

En este caso es especialmente conveniente que la temperatura de descomposición, o bien reacción del componente de dolomita se ajuste a la del componente de silicato de aluminio. Por lo tanto es conveniente que las temperaturas de descomposición, o bien reacción, se sitúen aproximadamente en el mismo intervalo. A modo de ejemplo, la descomposición/reacción del componente de dolomita se debía efectuar a la misma temperatura o hasta a 50°C por encima, o preferentemente por debajo de la del componente de silicato de aluminio.  
30

En el ámbito de la invención, silicato de aluminio designa minerales y materiales sintéticos que contienen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>. Como componente de silicato de aluminio son apropiados minerales, productos secundarios y residuales naturales, pero también productos secundarios y residuales industriales, que disponen SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en cantidades suficientes y se presentan parcialmente hidratados y/o carbonatados. El componente de silicato de aluminio, calculado sin pérdida por calcinación, debía contener más de 12 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preferentemente al menos 20 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en especial al menos 30 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así como de 25 a 65 % en peso de SiO<sub>2</sub>, preferentemente de 35 a 55 % en peso de SiO<sub>2</sub> y en especial de 40 a 50 % en peso de SiO<sub>2</sub>. Sin pérdida por calcinación describe muestras que se calcinaron a 1050°C. El componente de silicato de aluminio contiene típicamente representantes de diversos minerales, como por ejemplo, pero no exclusivamente, del grupo de arcillas, micas, anfíboles, serpentinas, carfolitas, estaurolitas, zeolitas, alófanos, topacios, feldespatos, hidróxidos que contienen Al y Fe y otras puzolanas, lateritas y safrolitas naturales. También se pueden emplear componentes de silicato de aluminio con más de 40 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De modo especialmente preferente se emplean materiales de baja calidad, es decir, aquellos que no son apropiados o son poco apropiados para otros fines de empleo (como por ejemplo como "arcilla calcinada", producida correspondientemente al actual estado de la técnica). Material de baja calidad describe silicatos de aluminio, como puzolanas y arcillas, que no se pueden activar en medida suficiente mediante un proceso de cochura, por ejemplo para satisfacer los requisitos de calidad, como se definen, por ejemplo, para cenizas volantes en la norma EN 450-1.  
35  
40  
45  
50  
55 Por lo demás, se debe entender por material de baja calidad aquellos materiales que están constituidos por mezclas minerales complejas, presentándose paralelamente, por ejemplo, fases con temperaturas de calcinación óptimas muy diferentes. Estos materiales son frecuentemente una mezcla de fases, como por ejemplo diferentes minerales arcillosos, micas y, por ejemplo, pero no exclusivamente, otros silicatos e hidróxidos de aluminio naturales, con temperaturas óptimas para la calcinación muy diferentes. En caso dado, también se pueden emplear sustancias de partida sintéticas, en tanto estas presenten composiciones y propiedades comparables. Además, sorprendentemente se descubrió que la reactividad se puede mejorar mediante el procedimiento según la invención también para materiales de calidad suficiente (materiales que representan puzolanas reactivas por sí mismas, o bien mediante

tratamiento térmico en el intervalo de temperaturas de 600 a 900°C y, por lo tanto, cumplen los criterios necesarios que se definen, por ejemplo, en la norma EN 450-1 para cenizas volantes).

5 Como componente de silicato de aluminio son especialmente preferentes arcilla y materiales que contienen arcilla. En el ámbito de la invención, se indica con arcilla y materiales que contienen arcilla materiales que contienen prioritariamente minerales arcillosos, es decir, filosilicatos con capas de tetraedros de SiO<sub>4</sub> y capas de octaedros de AlO<sub>6</sub>. Las capas de tetraedros, así como de octaedros, presentan habitualmente otros elementos que sustituyen parcialmente Si y/o Al. Por regla general, en el caso de las arcillas y los materiales que contienen arcillas se trata de materiales de grano fino a grano ultrafino con tamaños de partícula por debajo de 4 µm o por debajo de 2 µm o por debajo de 1 µm. No obstante, en el ámbito de la invención no es obligatorio, también se pueden emplear materiales  
10 iguales desde el punto de vista quimiomineralógico con tamaños de partícula mayores. Las arcillas pueden contener otros materiales y los materiales que contienen arcilla contienen estos. Se benefician de la invención en especial aquellas arcillas, aquellos materiales que contienen arcillas y materiales sintéticos de estructura análoga, que contienen fases muy diferentes y no son reactivos o son muy poco reactivos por sí mismos.

15 Como material de partida, además de mezclas de componente de silicato de aluminio y componente de dolomita como se describen anteriormente, entran en consideración margas (mezclas de arcilla y piedra caliza/dolomita). En tanto estas presenten un contenido suficiente en MgO, enlazado como carbonato, son apropiadas como única materia prima. Por el contrario, margas con contenido elevado en CaO se debían emplear solo en cantidades reducidas, para que el contenido en CaO en el material de partida, calculado sin pérdida por calcinación, fuera lo más reducido posible. Como máximo es preferente 40 % en peso, en especial menos de 30 % en peso, y de modo especialmente preferente menos  
20 de 20 % en peso.

Sin pretender vincularse a esta teoría se supone que la dolomita y materiales de composición análoga se descomponen en la calcinación ya a temperaturas menores que, por ejemplo, piedra caliza, y de este modo se pueden formar silicatos y aluminatos reactivos a partir de silicio, así como aluminio, de modo que no se forman o se forman pocas fases inertes cristalinas, como por ejemplo mullita.

25 La temperatura en la calcinación asciende de 850 a 1100°C, la mezcla se calcina preferentemente a 850 hasta 1000°C, de modo especialmente preferente a 850 hasta 975°C. En contrapartida a la calcinación de arcillas correspondientemente al estado de la técnica (suponiendo el cumplimiento de un intervalo de temperaturas limitado), se pueden utilizar intervalos de temperatura muy amplios, entre otras también temperaturas muy elevadas (> 900°C). El SCM muestra aún una reactividad muy elevada, y sorprendentemente en parte la máxima reactividad, también a  
30 estas temperaturas elevadas.

El material de partida se puede desmenuzar antes de la cochura si es necesario, y mezclar convenientemente en el caso de mezclas de materiales de partida, a modo de ejemplo mediante molturación conjunta. No obstante, también es posible emplear material fracturado. Se ha mostrado ventajosa una finura de material de partida de 2000 a 10000 cm<sup>2</sup>/g (Blaine), preferentemente de 3000 a 7000 cm<sup>2</sup>/g. Los tamaños de partícula convenientemente apropiados  
35 (granulometría láser) se situaban en el intervalo de un d<sub>90</sub> < 200 µm, preferentemente d<sub>90</sub> < 100 µm, y de modo especialmente preferente d<sub>90</sub> < 60 µm. Como comprende el especialista, finuras más elevadas permiten una calcinación más efectiva (por ejemplo temperatura de cochura reducida y/o tiempo de residencia menor y una conversión de fases elevada). No obstante, la molturación de mezclas tan complejas (materiales muy blandos (por ejemplo arcilla) con materiales muy duros (por ejemplo cuarzo)) es muy complicada, y esto conduce asimismo a  
40 problemas en el empleo como SCM, por ejemplo debido a la demanda de agua claramente elevada. Una ventaja especial de la invención es la flexibilidad claramente elevada hasta temperaturas más elevadas. Incluso material (muy) grueso se transforma suficientemente y la superficie específica, y correspondientemente la demanda de agua, se reduce claramente a través de las altas temperaturas de cochura (por ejemplo > 900°C).

45 Son apropiados para la cochura todos los dispositivos habituales, como por ejemplo, pero no exclusivamente, hornos rotativos calentados directa o indirectamente, reactores de lecho fluidizado o de capa turbulenta, hornos verticales y de pisos y "calcinadores flash".

La reacción, por ejemplo, pero no exclusivamente en hornos rotativos u hornos verticales o de pisos, requiere típicamente 5 a 240 minutos, preferentemente 25 a 120 minutos y en especial 40 a 75 minutos, y se debe adaptar al dispositivo, la temperatura de cochura y las propiedades de producto deseadas. A temperaturas más elevadas también  
50 pueden ser ventajosos tiempos más cortos, por ejemplo si se presentan principalmente fases que se destruyen ya a bajas temperaturas (por ejemplo caolinita).

La reacción, por ejemplo, pero no exclusivamente en reactores de lecho fluidizado o de capa fluidizada o calcinadores flash, requiere típicamente 5 a 300 segundos, preferentemente 10 a 150 segundos y en especial 20 a 100 segundos, y se debe adaptar al dispositivo, la temperatura de cochura y las propiedades de producto deseadas.

Es posible reducir la temperatura necesaria añadiéndose uno o varios mineralizadores, a modo de ejemplo, pero no exclusivamente bórax, residuos de vidrio, sales de hierro (por ejemplo sulfatos, hidróxidos, carbonatos, fluoruros, nitratos o mezclas de estos), sales alcalinas (por ejemplo sulfatos, hidróxidos, (hidrogeno)carbonatos, fluoruros o mezclas de estos) y/o sales alcalinotérreas (por ejemplo sulfatos, hidróxidos, (hidrogeno)carbonatos, fluoruros o mezclas de estos). La temperatura a aplicar se sitúa entonces en el intervalo de 725 a 950°C, preferentemente de 775 a 900°C, en especial de 800 a 875°C. Típicamente se añade  $\leq 4\%$  en peso, preferentemente  $\leq 3\%$  en peso, y de modo especialmente preferente  $\leq 2\%$  en peso de mineralizadores. Frecuentemente bastan impurezas en las materias primas.

Los mineralizadores se seleccionan de modo que favorezcan la formación de fases reactivas. A estas pertenecen fases de clínker, como  $N_yC_{4-y}A_{3-x}F_xS$ , CA,  $C_{12}A_7$ ,  $C_3A$ ,  $C_2S$ ; sulfatos alcalinos (de calcio) reactivos, como  $K_2Ca_2(SO_4)_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Na_2Ca(SO_4)_2$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $K_3Na(SO_4)_2$  y sulfato de calcio, así como minerales inertes que contienen magnesio, en los que se enlaza óxido de magnesio (liberado en la descomposición de dolomita), como silicatos de magnesio (aluminio, hierro) (por ejemplo forsterita, enstatita, espinela, etc.).

Un efecto importante de la cochura según la invención, sobre todo a temperaturas por encima de 800°C, preferentemente por encima de 900°C, es una fuerte reducción de la superficie del componente de silicato de aluminio. Mediante la cochura se reduce la superficie específica (BET medida en  $m^2/g$ ) al menos en 15 %, preferentemente al menos en 20 % y en especial al menos en 30 %. Frecuentemente se alcanza 40 % o 50 % de reducción, parcialmente aún más. Mediante la reducción de la superficie se reduce la adsorción, o bien absorción de agua y aditivos. De este modo se reduce la demanda de agua, es decir, la cantidad de agua necesaria para el ajuste de la fluidez deseada, y las cantidades de aditivos requeridas.

Tras la cochura, el material de sustitución de clínker obtenido se enfría típicamente. Se puede efectuar un enfriamiento rápido para evitar, por ejemplo, una transformación de fases, o bien cristalización. Normalmente, un enfriamiento rápido no es necesario de manera obligatoria. El producto es un producto de sinterización en el que el material de partida se fundió, o bien se transformó desde el punto de vista mineralógico, preferentemente al menos en 10 % y en especial al menos en 20 %. Las fases se diferencian de las del material de partida, ya que en función de la química y la temperatura de cochura se pueden formar, por ejemplo, silicatos de calcio y aluminatos, así como diversos compuestos de magnesio. Entretanto, una gran parte de la reserva de fases transformada desde el punto de vista mineralógico se puede presentar también en una forma amorfa en rayos X.

Por el contrario, con el concepto calcinación se describe una cochura por debajo de la temperatura de sinterización, a la que los productos sólidos y los polvos minerales, como por ejemplo arcillas o piedras calizas, se deshidratan, se desacidifican (liberación de  $CO_2$ ) y/o se descomponen mediante calentamiento. Mediante la deshidratación y descomposición se forman como productos, por ejemplo, materiales puzolánicos como metacaolín. En este material,  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  se presentan en una forma principalmente no enlazada ( $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  "libre"). A temperaturas de cochura excesivas, o también tiempos de residencia excesivos, se puede iniciar una sinterización, lo que conduce a la formación de nuevas fases minerales, como por ejemplo mullita (por ejemplo  $Al_{(4+2x)}Si_{(2-2x)}O_{(10-x)}$  con x de 0,17 a 0,59) en el caso de arcilla. Esto va acompañado de un claro descenso de la reactividad hasta un material no reactivo. En la calcinación (desacidificación) de carbonatos se producen óxidos metálicos como CaO y MgO como productos de descomposición. En la calcinación conjunta, por ejemplo de caolín y piedra caliza o dolomita, se producen correspondientemente metacaolín, cal libre, y en caso dado periclasa.

Bajo el concepto sinterización se entiende un proceso que se conecta frecuentemente a la calcinación. Mediante temperaturas de cochura elevadas, o también tiempos de residencia prolongados, se produce una reacción entre componentes oxidicos presentes (por ejemplo CaO o MgO con  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  y/o  $SiO_2$ ) y la formación de nuevas fases minerales, frecuentemente reactivas. Las fases minerales se pueden presentar en parte (hasta 10 %) hasta casi completamente ( $> 90\%$ ) en una fase amorfa en rayos X, lo que se puede atribuir a los tamaños de cristallita reducidos, o también a la baja cristalinidad. Mediante optimización selectiva de la mezcla de materias primas (por ejemplo adición de mineralizadores o sustancias correctoras, como  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $CaSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ , etc.) y las condiciones del proceso (por ejemplo finura de material, temperatura, tiempo de residencia) se pueden generar selectivamente productos de sinterización minerales, como por ejemplo ye'elimita, ternesita, belita, mayenita, ferrita y otros. Además, mediante los pasos descritos también es deseable y posible favorecer la formación de una fase de fusión, es decir, utilizar una combinación de sinterización en fase sólida y sinterización en fase líquida. En la sinterización conjunta, por ejemplo de caolín y piedra caliza o dolomita, se producen correspondientemente diversas fases minerales nuevas (por ejemplo aluminatos de calcio, silicatos de calcio, sulfoaluminatos de calcio, sulfosilicatos de calcio, silicatos de magnesio, ferritas de magnesio, aluminatos de magnesio, así como diversos cristales mixtos), potencialmente una fase de fusión. En caso dado, aún esta presente la puzolana metacaolín, cal libre y periclasa.

El material de sustitución de clínker se moltura para empleo generalmente a una finura de 2000 a 10000  $cm^2/g$  (Blaine), preferentemente 3500 a 8000  $cm^2/g$ , y de modo especialmente preferente de 3500 a 8000  $cm^2/g$ . La molturación se



puede efectuar por separado o junto con los demás componentes de cemento y agente aglutinante. Se ha mostrado especialmente apropiada la molturación conjunta.

La superficie específica del material de sustitución de clínker molturado se sitúa típicamente en un  $d_{90} < 150 \mu\text{m}$ , preferentemente en un  $d_{90} < 90 \mu\text{m}$ , y de modo especialmente preferente en un  $d_{90} < 60 \mu\text{m}$ .

5 El agente aglutinante final, correspondientemente a la producción, se presenta en finuras de cemento típicas.

En la molturación de la mezcla de harinas crudas y/o del material de sustitución de clínker se emplean preferentemente adyuvantes de molturación. Los adyuvantes de molturación se seleccionan preferentemente, pero no de modo exclusivo, a partir del grupo de glicoles y alcanolaminas, en especial, pero no exclusivamente dietanolisopropanolamina (DEIPA), triisopropanolamina (TIPA) y/o trietanolamina (TEA), pero también a partir del grupo de alquildialcanolaminas, como por ejemplo metildiisopropanolamina, o también mezclas de estas.

El material de sustitución de clínker según la invención – como por ejemplo cenizas volantes y arena siderúrgica – se puede utilizar como SCM.

15 A tal efecto, este se combina con cemento para dar un agente aglutinante. El material de sustitución de clínker y el cemento se pueden molturar por separado o conjuntamente, con o sin sulfato. El agente aglutinante puede contener además adiciones y/o aditivos, que son conocidos en sí y se emplean en las cantidades habituales.

Como cemento entran en consideración sobre todo cemento Portland y cemento de sulfoaluminato de calcio. Por lo demás se puede emplear cemento de aluminato de calcio. El empleo de los denominados cementos geopoliméricos tiene poco sentido desde el punto de vista de la rentabilidad. El cemento Portland, también denominado OPC, comprende generalmente 50 a 70 % en peso de  $\text{C}_3\text{S}$ , de 10 a 40 % en peso de  $\text{C}_2\text{S}$ , de 0 a 15 % en peso de  $\text{C}_3\text{A}$ , de 0 a 20 % en peso de  $\text{C}_4\text{AF}$ , de 2 a 10 % en peso de  $\text{C}\$\cdot\text{xH}$ , de 0 a 3 % en peso de C y de 0 a 5 % en peso de Cc ( $\text{CaCO}_3$ ). La composición química es generalmente 55 - 75 % en peso de CaO, 15 - 25 % en peso de  $\text{SiO}_2$ , 2 - 6 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0 - 6 % en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 1,5 - 4,5 % en peso de  $\text{SO}_3$ . El cemento de sulfoaluminato de calcio, también denominado CSA o C\$A, contiene generalmente 10 - 75 % en peso de  $\text{C}_4\text{A}_3\$, 5 - 30 % en peso de C$, 0 - 30 % en peso de C}_4\text{AF}$ , 0 - 30 % en peso de aluminatos de calcio y 2 - 70 % en peso de  $\text{C}_2\text{S}$  y/o  $\text{C}_5\text{S}_2\$. Según mezcla de materias primas y condiciones de producción se pueden obtener selectivamente variantes como cemento de belita-sulfoaluminato de calcio (abreviado BCSA o BCSAF) con contenido en belita elevado de al menos 10 o 20 % en peso y cemento de ternesita(belita)-sulfoaluminato de calcio (abreviado T(B)CSA o T(B)CSAF) con un contenido de 5 a más de 50 % en peso de  $\text{C}_5\text{S}_2\$. 20 25$$

30 Ha dado buen resultado emplear en el agente aglutinante de 1 a 90 % en peso, preferentemente de 10 a 70 % en peso y en especial de 20 a 50 % en peso de cemento, y de 10 a 99 % en peso, preferentemente de 30 a 90 % en peso y en especial de 50 a 80 % en peso de SCM según la invención. Además, el agente aglutinante contiene preferentemente hasta 10 % en peso, de modo especialmente preferente de 1 a 7 % en peso y en especial de 2 a 5 % en peso de soporte de sulfato.

35 De modo preferente, en el caso del soporte de sulfato se trata predominante o exclusivamente de sulfato de calcio o una mezcla de sulfatos de calcio.

Además se pueden añadir aditivos al agente aglutinante en las cantidades conocidas en sí o, en relación con la adsorción, o bien absorción aún remanente, en cantidades que compensen esta, preferentemente en la elaboración.

40 A modo de ejemplo pueden estar contenidos uno o varios aceleradores de fraguado y/o endurecimiento, preferentemente seleccionados entre sales e hidróxidos de aluminio, (sulfo)aluminatos de calcio, sales e hidróxidos de litio, otras sales e hidróxidos alcalinos, silicatos alcalinos y mezclas de estos, en especial seleccionados entre  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$  y vidrio soluble.

45 Además es preferente que estén contenidos plastificantes de hormigón y/o fluidificantes y/o retardadores. A modo de ejemplo son apropiados aquellos a base de sulfonatos de lignina; condensado de naftalina-, melamina- o fenolformaldehído sulfonado; o a base de mezclas de ácido acrílico-acrilamida o éteres de policarboxilato o a base de policondensados fosfatados; a base de ácidos alquilcarboxílicos fosfatados y sales de estos; a base de ácidos (hidroxi)carboxílicos y carboxilatos, en especial ácido cítrico, citratos, ácido tartárico, tartratos; bórax, ácido bórico y boratos, oxalatos; ácido sulfanílico; ácidos aminocarboxílicos; ácido salicílico y ácido acetilsalicílico; dialdehídos y mezclas de estos.

50

5 El agente aglutinante puede contener además aditivos, por ejemplo harina de roca, en especial piedra caliza y/o dolomita, (nano)  $\text{CaCO}_3$  precipitado, magnesita, pigmentos, fibras, etc. Asimismo pueden estar contenidos adicionalmente SCM conocidos en sí, en especial arena siderúrgica, cenizas volantes,  $\text{SiO}_2$  en forma de polvo de sílice, microsílíce, ácido silícico pirógeno, etc. Preferentemente, la cantidad de estos aditivos asciende en total como máximo a 40 % en peso, de modo preferente 5 a 30 % en peso y de modo especialmente preferente 10 a 20 % en peso.

Se entiende que la suma de todos los componentes en una mezcla, por ejemplo en un agente aglutinante o un material de partida, asciende siempre a 100 % en peso.

10 También es posible combinar el material de sustitución de cemento con un activador para dar un cemento, si este posee propiedades hidráulicas de manera latente. Análogamente a la arena siderúrgica, el material de sustitución de clínker se puede endurecer por vía hidráulica como cemento en el caso de activación de sus propiedades hidráulicas de manera latente.

15 A diferencia de los agentes aglutinantes conocidos como cemento romano, el material de sustitución de clínker según la invención tiene por objetivo fases de endurecimiento que contienen aluminio y/o silicio. Por consiguiente, como activador son adecuados componentes que liberan aluminio y/o silicio, a modo de ejemplo, pero no exclusivamente  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y aluminatos de calcio como CA,  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , y además nanosílíce o microsílíce, vidrio soluble y mezclas de estos.

20 El activador o los activadores se emplean en cantidades en el intervalo de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente 0,5 a 3 % en peso, y de modo especialmente preferente 1 a 2 % en peso, referido a la cantidad de material de sustitución de clínker.

También en el caso de tal agente aglutinante constituido por material de sustitución de clínker y activador se pueden emplear adiciones y aditivos de modo conocido en sí, como se describe anteriormente.

25 Además, también en el caso del cemento que contiene agentes aglutinantes según la invención y el material de sustitución de clínker según la invención, en caso necesario se puede añadir un activador del tipo y también en la cantidad descritos anteriormente, para obtener una reacción acelerada.

A partir de los agentes aglutinantes se pueden obtener materiales de construcción como hormigón, mortero, pavimento, composiciones químicas de construcción (por ejemplo pegamento para azulejos, ...). Una ventaja de la invención consiste en que el material de sustitución de clínker producido según la invención es muy reactivo, ya que los materiales de construcción tienen propiedades comparables a las del cemento Portland.

30 La invención se refiere también a todas las combinaciones de configuraciones preferentes, en tanto estas no se excluyan mutuamente. Las indicaciones "por ejemplo" o "aproximadamente" en relación con un dato numérico significan que están incluidos valores al menos 10 % más elevados o más reducidos o valores 5 % más elevados o más reducidos, y en cualquier caso valores 1 % más elevados o más reducidos. En tanto no se indique lo contrario o se desprenda forzosamente lo contrario del contexto, los datos porcentuales se refieren al peso, en caso de duda al peso total de la mezcla.

35 La invención se explicará por medio de los siguientes ejemplos, pero sin estar limitada a las formas de realización descritas especialmente.

40 En los ejemplos se emplearon tres arcillas diferentes y una puzolana como componente de silicato de aluminio, y se coccharon a diferentes temperaturas bajo adición de dolomita y eventualmente otros aditivos. Para la determinación de la reactividad se emplearon los productos como SCM. A tal efecto se produjeron agentes aglutinantes que contenían 56,5 % en peso de clínker de cemento Portland (OPC), 3,5 % en peso de anhídrita y 40 % en peso de un material de sustitución de clínker, o como comparación 40 % en peso de piedra caliza, y se determinó la resistencia a la compresión después de 7 y 28 días según la norma EN 196. A diferencia de la norma se mezcló el agente aglutinante con una arena fina en proporción 2:3 y se empleó un valor de cemento al agua de 0,55. La medición de la resistencia a la compresión se efectuó en cubos con una longitud de canto de 20 mm y una velocidad de avance de 400 N/s. Todos los materiales de sustitución de clínker y la piedra caliza se molturaron con la misma energía de molturación para hacer comparables los resultados. La elaborabilidad (propiedades de fluidez y demanda de agua) era comparable en todos los materiales de sustitución de clínker.

50 Los materiales de partida tenían la composición de óxido indicada en la siguiente Tabla 1 (GV 1050 = pérdida por calcinación a 1050°C) y la superficie (material de partida no tratado) según  $\text{N}_2$ -BET:

Tabla 1

	Anhidrita	Clínker	Piedra caliza	Dolomita	Puzolana	Arcilla 1	Arcilla 2	Arcilla 3
GV 1050	3,68	0,29	42,57	46,73	5,37	7,90	21,42	12,94
SiO <sub>2</sub>	2,04	20,86	1,75	0,18	59,77	54,25	36,42	47,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,60	4,88	0,46	0,07	19,62	19,23	11,08	28,86
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,37	0,02	0,00	0,69	0,82	0,49	1,04
MnO	0,00	0,05	0,02	0,00	0,12	0,16	0,08	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23	3,67	0,20	0,03	7,22	6,82	6,75	8,15
CaO	38,32	63,52	53,93	32,71	2,50	2,76	16,15	0,03
MgO	1,45	2,57	0,55	18,99	1,22	2,45	3,63	0,26
K <sub>2</sub> O	0,16	1,09	0,07	0,01	1,51	3,18	1,11	0,49
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,55	0,00	0,00	1,75	0,83	0,17	0,02
SO <sub>3</sub>	52,24	1,22	0,03	0,00	0,00	0,48	0,11	0,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,26	0,04	0,01	0,07	0,13	1,55	0,08
Suma	98,76	99,34	99,65	98,74	99,83	99,00	98,96	99,60
BET [m <sup>2</sup> /g]					24,93	15,3	38,55	42,11

5 Las composiciones de fases de componentes de silicato de aluminio se determinaron por medio de difracción de rayos X (RBA) y se verificaron ulteriormente por medio de termogravimetría (TGA). En la Tabla 2 se indican los resultados de la RBA. En el caso del material "arcilla 2" se trata de una arcilla impurificada con piedra caliza (se presentan casi exclusivamente paligorskita y caolín), que se podría clasificar como marga en sentido estricto. Tal material se empleó ya, por ejemplo, en Tobias Danner, "Reactivity of calcined clays", ISBN 978-82-471-4553-1.

10 La clasificación (fases principales y secundarias, trazas) se estimó y no representa una determinación cuantitativa. Una gran parte de la muestra se presenta en una fracción amorfa en rayos X. Una cuantificación / composición de fases exacta de tales sistemas complejos es extremadamente complicada.

Tabla 2

	Puzolana	Arcilla 1	Arcilla 2	Arcilla 3
Fases principales	Caolinita	Illita	Calcita	Caolinita
	Anortita	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo
Fases secundarias	Cristobalita	Clinocloro	Montmorillonita	Goethita
	Sanidina	Moscovita	Paligorskita	Montmorillonita
Trazas	Montmorillonita	Caolinita	Hematita	Illita
	Cuarzo	Montmorillonita	Caolinita	Ópalo
	Tridimita	Albita		
	Ópalo	Microclina		
	Albita	Ankerita		
	Microclina			
	Hematita			

**Ejemplo 1**

Como componente de silicato de aluminio de baja calidad (mezcla muy compleja de fases que se destruyen en intervalos de temperaturas claramente diferentes (600 a 1000°C)) se empleó arcilla 1, que se ha cochrado a 825°C. La Tabla 3 enumera los materiales de sustitución de clínker analizados y los resultados.

5

Tabla 3

Material de sustitución de clínker	Resistencia a la compresión [MPa] tras	
	7 d	28 d
100 % de piedra caliza (no cochrada)	25,1	31,1
50 % de arcilla + 50 % de piedra caliza (solo arcilla cochrada)	25,1	29,2
50 % de arcilla + 50 % de dolomita (cochuradas conjuntamente)	22,6	34,5
66 % de arcilla + 34 % de dolomita (cochuradas conjuntamente)	26,4	38,6
66 % de arcilla + 34 % de dolomita (cochuradas por separado)	22,3	35,5
50 % de arcilla + 50 % de dolomita + álcali (cochuradas conjuntamente)	27,5	39,4
66 % de arcilla + 34 % de dolomita + álcali (cochuradas conjuntamente)	27,1	42,3
66 % de arcilla + 34 % de dolomita (cochuradas por separado) + álcali en agua de amasado	22,4	31,6

Es evidente que el procedimiento según la invención hace un material de sustitución de clínker reactivo a partir de una arcilla de muy mala calidad, la arcilla 1 apenas contiene caolinita y en cambio contiene grandes cantidades de mica y cuarzo. Incluso en el caso de composición más desfavorable (50:50) de material de partida se alcanza una resistencia a la compresión 10 % más elevada en comparación con la referencia con piedra caliza. En relación con la combinación de piedra caliza y arcilla cochrada por separado propuesta en el estado de la técnica, el material de sustitución de clínker según la invención es significativamente más reactivo (resistencia a la compresión más elevada en 9 a 32 %). Mediante una adición de 1 % en peso de NaHCO<sub>3</sub> como mineralizador en la cochura resulta una reactividad optimizada ulteriormente. Este efecto no se consigue si se añaden los álcalis en lugar de este al agua de amasado. La comparación con arcilla y dolomita cochrados por separado muestra la acción sinérgica de la cochura conjunta. También se muestra la clara mejora frente al empleo del denominado "cemento romano". Se muestra que contenidos en arcilla 1 crecientes (véase la comparación 50:50 con 66:34) conducen a un claro aumento del desarrollo de dureza y, por consiguiente, el desarrollo de dureza no se puede atribuir (o al menos solo parcialmente) a la reacción de cal o dolomita cochrada (como en el caso del cemento romano). El desarrollo de dureza se puede atribuir más bien a la contribución de fases de clínker reactivas presentes en estado amorfo en rayos X en parte, obtenidas mediante el procedimiento según la invención (por ejemplo C<sub>3</sub>A, CA, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, C<sub>2</sub>S y C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>§), pero también a una reacción puzolánica. Para la arcilla 1 ha demostrado ser especialmente conveniente una proporción ponderal de arcilla:dolomita de 2:1. Según la invención, con mezcla óptima de materiales de partida y mineralizadores se puede utilizar muy ventajosamente una arcilla no útil como SCM en otro caso.

**Ejemplo 2**

Se analizó la influencia de la temperatura de cochura, comparándose respectivamente mezclas 1:1 de arcilla 1 y dolomita con las mezclas de arcilla 1 y piedra caliza como estado de la técnica. La Tabla 4 reúne los resultados.

Tabla 4

Material de sustitución de clínker	Temperatura de cochura	Resistencia a la compresión [MPa] tras	
		7d	28 d
100 % de piedra caliza (no cochrada)	./.	25,1	31,1
50 % de arcilla + 50 % de piedra caliza (solo arcilla cochrada)	825°C	25,1	29,2
50 % de arcilla + 50 % de dolomita (cochuradas conjuntamente)	825°C	24,6	34,5

Material de sustitución de clínker	Temperatura de cochura	Resistencia a la compresión [MPa] tras	
		7d	28 d
50 % de arcilla + 50 % de piedra caliza (solo arcilla cochurada)	950°C	23,7	32,4
50 % de arcilla + 50 % de dolomita (cochuradas conjuntamente)	950°C	25,4	39,1

Estos resultados demuestran que, en contrapartida con el estado de la técnica, la temperatura de cochura más elevada no es crítica, sino que conduce incluso a mejores resultados en el procedimiento según la invención. Por lo demás, a temperaturas de cochura más elevadas se debe contar con una clara reducción de la demanda de agua (véase el Ejemplo 5).

### Ejemplo 3

Se analizó la arcilla 2, que presenta calcita y cuarzo como fases cristalinas. Respecto a la(s) arcilla(s) contenida(s), este material se puede considerar de alta calidad, ya que casi exclusivamente se presentan paligorskita y caolín (deshidroxilación, o bien descomposición en el intervalo de temperatura comparable). Debido a la proporción elevada en  $\text{CaCO}_3$ , la arcilla 2 se debe denominar realmente marga. En este ejemplo se varió igualmente la temperatura de cochura. En la Tabla 5 se reúnen los materiales de sustitución de clínker analizados y los resultados.

Tabla 5

Material de sustitución de clínker	Temperatura de cochura	Resistencia a la compresión [MPa] tras	
		7d	28 d
100 % de arcilla (cochurada)	825°C	26,8	46,1
50 % de arcilla + 50 % de piedra caliza (solo arcilla cochurada)	825°C	26,6	45,0
50 % de arcilla + 50 % de dolomita (cochuradas conjuntamente)	825°C	33,9	53,5
50 % de arcilla + 50 % de dolomita (cochuradas por separado)	825°C	25,3	41,2
100 % de arcilla (cochurada)	950°C	19,6	27,7
50 % de arcilla + 50 % de piedra caliza (solo arcilla cochurada)	950°C	22,8	32,9
50 % de arcilla + 50 % de dolomita (cochuradas conjuntamente)	950°C	31,0	47,3
50 % de arcilla + 50 % de dolomita (cochuradas por separado)	950°C	23,1	34,6

Los ensayos demuestran la insensibilidad del procedimiento según la invención frente a diferentes de temperaturas de cochura, en contrapartida a la cochura de arcilla 2 pura (estado de la técnica). Además se confirma que, en comparación con las mezclas de arcilla-piedra caliza, como se describen, por ejemplo, en Danner, "Reactivity of Calcined Clays", se obtuvo una reactividad elevada. Asimismo es destacable la reacción acelerada de agentes aglutinantes compuestos para el SCM según la invención, lo que se puede observar muy claramente en las resistencias a la compresión en 7 días. Se muestra que también se puede mejorar un material, ya de alta calidad en sí, en comparación con el estado de la técnica.

### Ejemplo 4

Se analizó la arcilla 3, que presenta caolín y cuarzo como fases cristalinas. Respecto a la(s) arcilla(s) contenida(s), este material se puede considerar de alta calidad, ya que casi exclusivamente se presentan caolín y apenas illita y montmorillonita. En este ejemplo se varió igualmente la temperatura de cochura. En la Tabla 6 se reúnen los materiales de sustitución de clínker analizados y los resultados.

Tabla 6

Material de sustitución de clínker	Temperatura de cochura	Resistencia a la compresión [MPa] tras	
		7d	28 d
100 % de arcilla (cochurada)	825°C	30,5	45,0
50 % de arcilla + 50 % de piedra caliza (solo arcilla cochurada)	825°C	38,5	51,8
50 % de arcilla + 50 % de dolomita (cochuradas conjuntamente)	825°C	48,2	55,5
100 % de arcilla (cochurada)	950°C	21,8	39,6
50 % de arcilla + 50 % de dolomita (cochuradas conjuntamente)	950°C	41,7	56,1

- 5 Los ensayos demuestran la insensibilidad del procedimiento según la invención frente a diferentes de temperaturas de cochura, en contrapartida a la cochura de arcilla 3 pura (estado de la técnica). Asimismo es destacable la reacción acelerada de agentes aglutinantes compuestos para el SCM según la invención, lo que se puede observar muy claramente en las resistencias a la compresión en 7 días. Se muestra que también se puede mejorar un material, ya de alta calidad en sí, en comparación con el estado de la técnica.

**Ejemplo 5**

- 10 Se analizó el efecto de procedimiento según la invención sobre un material puzolánico de baja calidad, inapropiado como material de sustitución de clínker. La puzolana (puzo.) se puede considerar un material de menor calidad, ya que presenta una mezcla muy compleja de fases que se destruyen en intervalos de temperatura claramente diferentes. También en este caso se varió la temperatura de cochura. La Tabla 7 muestra los resultados.

Tabla 7

Material de sustitución de clínker	Temperatura de cochura	Resistencia a la compresión [MPa] tras	
		7d	28d
50 % en peso de puzolana + 50 % en peso de piedra caliza	./.	23,7	31,8
50 % de puzo. + 50 % de piedra caliza (solo puzo. cochurada)	825°C	26,5	39,7
100 % en peso de puzo. (cochurada)	825°C	23,4	39,6
50 % de puzo. + 50 % de dolomita (cochuradas conjuntamente)	825°C	32,0	45,0
66 % de puzo. + 34 % de dolomita (cochuradas conjuntamente)	825°C	33,4	49,9
66 % de puzo. + 34 % de dolomita (cochuradas por separado)	825°C	32,1	43,8
50 % de puzo. + 50 % de piedra caliza (solo puzo. cochurada)	950°C	24,4	34,9
100 % en peso de puzo. (cochurada)	950°C	20,2	32,9
50 % de puzo. + 50 % de dolomita (cochuradas conjuntamente)	950°C	27,1	38,4
50 % de puzo. + 50 % de dolomita (cochuradas por separado)	950°C	24,8	34,7

- 15 La puzolana no cochurada no contribuye al desarrollo de resistencia a la compresión después de 28 días. La puzolana por separado reacciona además muy claramente a la magnitud de la temperatura de cochura. En el caso de un aumento de 825°C a 950°C, el material genera casi la misma contribución a la resistencia que la puzolana no tratada (comparable con la referencia 100 % de piedra caliza). No obstante, para transformar todo el material presente y para alcanzar una superficie le menor posible y, por consiguiente, una demanda de agua reducida, así como la destrucción de fases no deseadas en el agente aglutinante, como arcillas expansivas (por ejemplo montmorillonita), son necesarias temperaturas elevadas. El material de sustitución de clínker según la invención es respectivamente más reactivo que la mezcla de puzolana-piedra caliza comparable según el estado de la técnica, y también a temperaturas elevadas se
- 20

obtiene un SCM reactivo con el procedimiento según la invención. La comparación con puzolana y dolomita cochuradas por separado muestra claramente la acción sinérgica de la cochura conjunta.

### Ejemplo 6

- 5 Para mostrar la influencia de la temperatura de cochura sobre el tamaño de superficie de diferentes arcillas se determinó la superficie específica por medio de absorción de gases y desorción (BET) antes y después de la cochura. Para los materiales de partida arcillosos, puzolánicos, se producen los resultados reunidos en la Tabla 8.

Tabla 8

Arcilla	Superficie según BET en m <sup>2</sup> /g				
	antes de la cochura	525°C	700°C	825°C	950°C
Puzolana	24,9	-	15,6	13,5	7,1
Arcilla 1	15,3	14,6	14,5	6,4	1,8
Arcilla 2	38,6	29,3	26,2	9,4	1,9
Arcilla 3	42,1	41,4	41,8	31,5	24,1

- 10 Es evidente que, en relación con una superficie lo menor posible, la temperatura de cochura debía ser lo más elevada posible. Una menor superficie es ventajosa, ya que de este modo se reduce la demanda de agua y también se impide, o al menos se reduce también la absorción de aditivos. No obstante, según el estado de la técnica, una temperatura de cochura elevada conduce a un material que se puede emplear como SCM solo ocasionalmente, como se puede extraer de los Ejemplos 1 a 4. Como se muestra en los ejemplos precedentes, según la invención es posible aumentar la temperatura de cochura sin que se pierda la reactividad como SCM. De este modo se puede reducir la superficie en mayor medida que según el estado de la técnica, así como transformar una proporción más elevada en algunas arcillas, de modo que aumenta la reactividad.

### Ejemplo 7

- 20 Se comparó la reacción de arcilla con dolomita con la de arcilla con Ca(OH)<sub>2</sub> + Mg(OH)<sub>2</sub> como componentes individuales. A tal efecto, a 2 partes en peso de material puzolánico se añadieron por un lado 1 parte de dolomita y por otro lado una cantidad de mezcla de Ca(OH)<sub>2</sub> y Mg(OH)<sub>2</sub> tal que se obtuvo la misma composición que en la reacción con dolomita tras el proceso de cochura. A su vez se cochuró a dos temperaturas diferentes. La Tabla 9 reúne los resultados.

Tabla 9

Material de sustitución de clínker	Temperatura de cochura	Resistencia a la compresión [MPa] tras	
		7d	28d
Puzo. + dolomita	825°C	33,4	49,9
Puzo. + Ca(OH) <sub>2</sub> + Mg(OH) <sub>2</sub>	825°C	28,8	42,3
Puzo. + dolomita	950°C	28,8	43,6
Puzo. + Ca(OH) <sub>2</sub> + Mg(OH) <sub>2</sub>	950°C	22,8	32,8

- 25 Es evidente que es de importancia decisiva en qué forma está ligado el MgO antes de la cochura. En ambos casos, el material de sustitución de clínker con dolomita como fuente de MgO producido según la invención es más reactivo que el que presenta hidróxido de calcio y magnesio como fuente de MgO.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento para la producción de un material de sustitución de clínker que comprende los pasos:
- 5           - disposición de un material de partida que contiene un componente de silicato de aluminio y un componente de dolomita, situándose la proporción ponderal  $Al_2O_3+SiO_2$  zu  $MgO+CaO$  del material de partida en el intervalo de 0,7 a 6,
- reacción del material de partida para dar el material de sustitución de clínker mediante coadura del material de partida para dar un producto de sinterización en el intervalo de temperaturas de 850°C a 1100°C si no están contenidos mineralizadores, y en el intervalo de temperaturas de 725°C a 950°C si están contenidos mineralizadores.
- 10   2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el material de partida se obtiene mediante mezclado y molturación conjunta del componente de dolomita y el componente de silicato de aluminio.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que, antes de la molturación o en esta, se añaden uno o varios adyuvantes de molturación, que se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por glicoles, alcanolaminas, alquildialcanolaminas y mezclas de estos.
- 15   4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se emplea como material de partida una mezcla que contiene 40 a 80 % en peso de componente de silicato de aluminio, preferentemente 50 a 70 % en peso de componente de silicato de aluminio y en especial 55 a 65 % en peso de componente de silicato de aluminio, y 20 a 60 % en peso de componente de dolomita, preferentemente 30 a 50 % en peso de componente de dolomita y en especial 35 a 45 % en peso de componente de dolomita.
- 20   5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el material de partida, calculado sin pérdida por calcinación, contiene al menos 10 % en peso de  $MgO$ , preferentemente 12 % en peso de  $MgO$ , presente como carbonato.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el material de partida, calculado sin pérdida por calcinación, contiene al menos 15 % en peso de  $Al_2O_3$ , preferentemente al menos 20 % en peso de  $Al_2O_3$ .
- 25   7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el material de partida, calculado sin pérdida por calcinación, contiene al menos 15 % en peso de  $SiO_2$ , preferentemente al menos 25 % en peso de  $SiO_2$  y en especial al menos 40 % en peso de  $SiO_2$ .
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el material de partida se coadura durante 5 a 240 minutos, preferentemente durante 25 a 120 minutos y en especial durante 40 a 75 minutos.
- 30   9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el material de partida se coadura en un reactor de lecho fluidizado o de capa turbulenta o un calcinador flash durante 5 a 300 segundos, preferentemente durante 10 a 150 segundos y en especial durante 20 a 100 segundos.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el material de sustitución de clínker se moltura a una finura de 2000 a 10000  $cm^2/g$  (Blaine), preferentemente de 3500 a 8000  $cm^2/g$  y de modo especialmente preferente de 4000 a 7000  $cm^2/g$ .
- 35   11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que, antes de la molturación o en esta, se añaden uno o varios adyuvantes de molturación, que se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por glicoles, alcanolaminas, alquildialcanolaminas y mezclas de estos.
- 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el material de partida no contiene mineralizadores y se coadura a 850°C hasta 1000°C, preferentemente a 850°C hasta 975°C.
- 40   13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el material de partida contiene uno o varios mineralizadores y se coadura a 725°C hasta 950°C, preferentemente a 775°C hasta 900°C, en especial a 800°C hasta 875°C.



14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que el mineralizador o los mineralizadores se seleccionan a partir del grupo constituido por bórax, residuos de vidrio, sales de hierro, sales alcalinas y sales alcalinotérreas.

15.- Agente aglutinante que comprende

5 - al menos un cemento, que se selecciona entre cemento Portland, cemento de sulfoaluminato de calcio y cemento de aluminato de calcio, y

- un material de sustitución de clínker molturado, obtenible según una de las reivindicaciones 1 a 14.

10 16.- Agente aglutinante según la reivindicación 15, caracterizado por que contiene de 1 a 90 % en peso, preferentemente de 10 a 70 % en peso y en especial de 20 a 50 % en peso de cemento, y de 10 a 99 % en peso, preferentemente de 30 a 90 % en peso y en especial de 50 a 80 % en peso de material de sustitución de clínker.

17.- Agente aglutinante según la reivindicación 15 o 16, caracterizado por que contiene un soporte de sulfato adicional.

18.- Agente aglutinante según la reivindicación 17, caracterizado por que contiene de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente de 1 a 7 % en peso y en especial de 2 a 5 % en peso de sulfato de calcio o una mezcla de sulfatos de calcio.

15 19.- Agente aglutinante según una de las reivindicaciones 15 a 18, caracterizado por que están contenidos uno o varios aceleradores de fraguado y/o endurecimiento, preferentemente seleccionados entre sales e hidróxidos de aluminio, (sulfo)aluminatos de calcio, sales e hidróxidos de litio, otras sales e hidróxidos alcalinos, silicatos alcalinos y mezclas de estos, en especial seleccionados entre  $Al_2(SO)_3$ ,  $AlOOH$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $CaAl_2O_4$ ,  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ,  $Ca_3Al_2O_6$ ,  $Ca_4Al_6O_{12}(SO_4)$ ,  $LiOH$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $LiCl$ ,  $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2Ca_2(SO_4)_3$ ,  $K_3Na(SO_4)_2$ ,  $Na_2Ca(SO_4)_3$ ,  $K_3Na(SO_4)_2$ ,  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ ,  $Li_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $KOH$ , nanosílice y microsílíce, vidrio soluble y mezclas de estos.

20

20.- Agente aglutinante según una de las reivindicaciones 15 a 19, caracterizado por que están contenidos uno o varios activadores, preferentemente en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, en especial de 0,5 a 3 % en peso y de modo especialmente preferente de 1 a 2 % en peso, referido a la cantidad de material de sustitución de clínker.

25 21.- Agente aglutinante según una de las reivindicaciones 15 a 20, caracterizado por que están contenidos plastificantes de hormigón y/o fluidificantes y/o retardadores, preferentemente a base de sulfonatos de lignina; condensado de naftalina-, melamina- o fenolformaldehído sulfonado; o a base de mezclas de ácido acrílico-acrilamida o éteres de policarboxilato o a base de policondensados fosfatados; ácidos alquilcarboxílicos fosfatados y sales de estos; ácidos (hidroxi)carboxílicos y carboxilatos, en especial ácido cítrico, citratos, ácido tartárico, tartratos; bórax, ácido bórico y boratos, oxalatos; ácido sulfanílico; ácidos aminocarboxílicos; ácido salicílico y ácido acetilsalicílico; dialdehídos y mezclas de estos.

30

22.- Agente aglutinante según al menos una de las reivindicaciones 15 a 21, caracterizado por que están contenidos aditivos, por ejemplo harina de roca, en especial piedra caliza y/o dolomita, (nano)  $CaCO_3$  precipitado, pigmentos, fibras y mezclas de dos o más de estos, preferentemente en una proporción como máximo de 40 % en peso, de modo especialmente preferente de 5 a 30 % en peso y en especial de 10 a 20 % en peso.

35 23.- Agente aglutinante según al menos una de las reivindicaciones 15 a 22, caracterizado por que están contenidos adicionalmente arena siderúrgica, cenizas volantes,  $SiO_2$  en forma de polvo de sílice, microsílíce y/o ácido silícico pirógeno, preferentemente en una proporción como máximo de 40 % en peso, de modo especialmente preferente de 5 a 30 % en peso y en especial de 10 a 20 % en peso.