

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 644**

51 Int. Cl.:

**C04B 20/10** (2006.01)  
**C04B 38/10** (2006.01)  
**B01F 17/14** (2006.01)  
**C04B 24/00** (2006.01)  
**C04B 24/16** (2006.01)  
**C04B 24/24** (2006.01)  
**B01F 17/00** (2006.01)  
**B01J 13/00** (2006.01)  
**C04B 103/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.09.2012 PCT/EP2012/067257**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.03.2013 WO2013034567**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.09.2012 E 12756448 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2753591**

54 Título: **Material particulado tratado con tensioactivo para producir una espuma cementosa**

30 Prioridad:

**08.09.2011 EP 11306117**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.06.2017**

73 Titular/es:

**LAFARGE (100.0%)  
61, rue des Belles Feuilles  
75116 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**GARTNER, ELLIS y  
HOANG, LÊ-CHIÊN**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 619 644 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 particulado tratado con tensioactivo para producir una espuma cementosa.

- 5 La presente invención se refiere a un material particulado tratado con tensioactivo, que se utiliza para preparar una espuma a base de sustancias minerales.

10 Una espuma recién preparada, que comprende una fase gaseosa y una fase líquida, comprende generalmente burbujas de gas en el líquido. De hecho, la fase líquida puede ser una suspensión de partículas sólidas en un líquido. Generalmente, las espumas recién formadas son inestables y tienden a hundirse, proporcionando un líquido sin burbujas, que presenta un menor estado de energía, a medida que el gas se escapa a la atmósfera. Por ejemplo, en un sistema acuoso suele ser necesario un tensioactivo, que reduce la tensión superficial en la interfase líquido-gas, para estabilizar una espuma recién preparada.

- 15 Una espuma recién preparada también se puede estabilizar mediante partículas sólidas, por ejemplo, de sílice, que pueden adsorberse en la interfase entre dos fases y, por consiguiente, actuar como tensioactivos sólidos. En las espumas a base de agua, son más eficaces las partículas que han devenido parcialmente hidrófobas.

20 Una espuma recién preparada estable se puede convertir en una espuma sólida estable con una densidad y una estructura de poros similares por un proceso conocido de curado, tal como hidratación o polimerización. Sin embargo, si la espuma recién preparada no es estable, es probable que se hunda en gran medida durante el proceso de curado, dando lugar a una espuma sólida con una densidad mucho mayor, lo que no es deseable para muchas aplicaciones.

25 El documento US 2009325780 A1 y Gauckler y otros han propuesto un sistema de estabilización de espumas minerales dispersadas en agua basado en espumas "Pickering", en las que los huecos de aire se estabilizan mediante un armazón de partículas parcialmente hidrofobizadas. Proponen añadir una sustancia química tensioactiva adecuada a una suspensión acuosa bien dispersada de polvo o polvos minerales, de modo que la sustancia química se adsorbe sobre la superficie de las partículas minerales, convirtiéndolas en parcialmente hidrófobas y, por lo tanto, capaces de estabilizar espumas minerales como partículas "tensioactivas de Pickering". También han demostrado que es posible solidificar dichas espumas minerales dispersadas en agua mediante la incorporación de partículas de cemento hidráulico en la dispersión mineral. Sin embargo, el procedimiento propuesto por Gauckler y otros presenta la desventaja de que da lugar al tratamiento de todas las partículas sólidas presentes en la suspensión con una solución de la misma sustancia química tensioactiva, lo que exige dosis elevadas si, como

30 suele ser el caso, dicha sustancia química se adsorbe en un grado significativo en muchas de las superficies sólidas presentes. Además del elevado coste que presenta dicha dosis "en exceso", esta adsorción puede provocar a menudo un problema de retraso considerable del fraguado del cemento hidráulico (por ejemplo, si la sustancia química tensioactiva se adsorbe sobre los compuestos de cemento).

40 La presente invención pretende dar a conocer un medio de preparación de una espuma estable que contiene cemento utilizando un material particulado que contiene un tensioactivo, que inicialmente hace que las partículas sean hidrófilas pero que, tras una hidrólisis alcalina del tensioactivo, hace que las partículas resulten parcialmente hidrófobas.

45 La presente invención, tal como se define en la reivindicación 1, da a conocer un material particulado para la producción de una espuma cementosa, que comprende partículas que comprenden, unido a la superficie de las partículas, un tensioactivo que hace que las partículas sean hidrófilas, comprendiendo dicho tensioactivo un resto que es hidrolizable en condiciones alcalinas y que, tras perder el resto por hidrólisis alcalina, hace que las partículas sean parcialmente hidrófobas.

50 Generalmente, el material particulado comprende partículas inorgánicas, por ejemplo, minerales. Preferentemente, las partículas inorgánicas comprenden carbonato de calcio, sílice o alúmina, e incluyen, por ejemplo, piedra caliza molida, entre otras piedra caliza dolomítica, carbonato de calcio precipitado, humo de sílice, escoria, cenizas volantes, cuarzo, minerales de arcilla y cargas silíceas, tales como vidrio. Los materiales particulados preferidos son los que comprenden carbonato de calcio, por ejemplo, piedra caliza molida o carbonato de calcio precipitado.

55 El tamaño medio de las partículas está comprendido preferentemente entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ , más preferentemente entre 1  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ . Las partículas pueden tener una distribución de tamaños de partícula amplia o estrecha.

60 Preferentemente, el material particulado parcialmente hidrófobo presenta un ángulo de contacto con el agua a temperatura ambiente superior a 30° (preferentemente de 60-80°).

El tensioactivo presenta la fórmula general:

65  $(A)_q B-E-D (I)$

en la que A representa un grupo unido al grupo B y que puede unirse a la superficie de una partícula; y q está comprendido entre 1 y 6, siendo preferentemente 1, 2 o 3;

5 B representa un grupo hidrófobo capaz de hacer que la partícula sea parcialmente hidrófoba (por ejemplo, confiriéndole un ángulo de contacto mayor de 30° (p referentemente, de 60-80°) con el agua);

E representa un enlace susceptible de sufrir hidrólisis alcalina; y

10 D representa un grupo hidrófilo que hace que el tensioactivo sea soluble en agua;

o un polímero, preferentemente un polímero de tipo peine, que comprende una pluralidad (preferentemente de 2 a 400) grupos de fórmula (I) unidos covalentemente entre sí, preferentemente a través de los grupos B.

15 Preferentemente, el grupo A representa fosfonato [(MO)<sub>2</sub>P(=O)-]; fosfato [(MO)<sub>2</sub>P(=O)-O-]; sulfonato [MO<sub>3</sub>S-]; sulfato [MO<sub>3</sub>S-O-] o un grupo carboxilato [MO-OC-],

donde M representa un átomo de hidrógeno o un átomo de metal alcalino, preferentemente potasio o, más preferentemente, sodio.

20 Preferentemente, el grupo A permanece unido a la partícula a valores de pH > 7, más preferentemente > 10, de la forma más preferente > 12. Por ejemplo, los grupos fosfonato son conocidos por su capacidad para unirse fuertemente a superficies ricas en calcio, tales como las superficies de carbonatos de calcio o silicatos de calcio, en un amplio intervalo de valores de pH, que se extienden hasta sistemas altamente alcalinos (pH > 12). Para sistemas muy altamente alcalinos (pH > 13), los derivados de galato o floroglucinol fosfatados y/o fosfonados también son eficaces. En los dos casos, la fuerza de la unión se puede aumentar aumentando el número de grupos A unidos al grupo B.

Preferentemente, el grupo B representa:

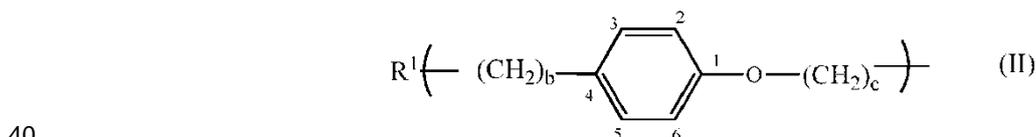
30 un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada,

por ejemplo, con la fórmula general H-(C<sub>p</sub>H<sub>2p</sub>)-, donde p está comprendido entre 2 y 20;

35 un grupo alquilamino(C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub>)alquilo(C<sub>2</sub> a C<sub>18</sub>), o dialquilamino(C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub>)alquilo(C<sub>2</sub> a C<sub>18</sub>);

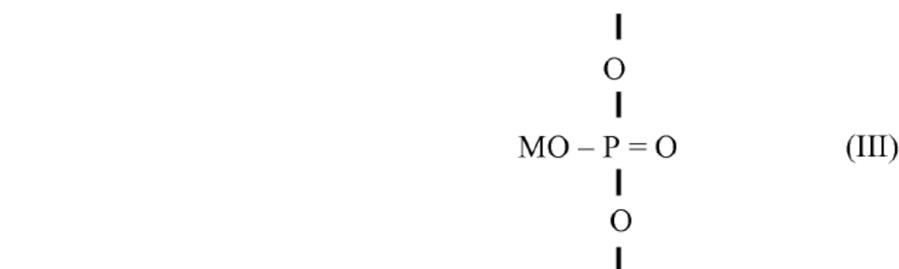
un grupo metilfenilo-alcoxi(C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub>)alquilo(C<sub>8</sub> a C<sub>24</sub>); o

una agrupación de fórmula:



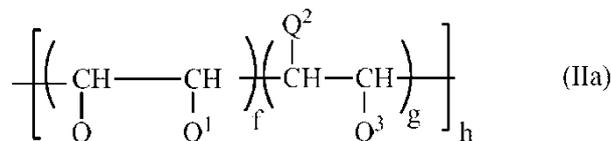
45 donde b es 0 o 1, c es 8-24 y: cuando b es 0, R<sup>1</sup> representa un grupo A que es -C(=O)-OM, donde M es tal como se ha definido anteriormente; cuando b es 1, R<sup>1</sup> representa un grupo fosfonato A unido al grupo -CH<sub>2</sub>- del grupo B;

o una agrupación en la que hasta 400 agrupaciones de fórmula (II) están unidas entre sí (i) en la posición 2 o en las posiciones 2 y 6; o (ii) en la posición 3 o en las posiciones 3 y 5, por una agrupación de fórmula:



donde M es tal como se ha definido anteriormente; o

B representa un grupo de fórmula:



5 donde uno de entre Q y Q<sup>1</sup> representa hidrógeno o un enlace unido a un grupo A (preferentemente, un grupo carboxilato -COOM, siendo M tal como se ha definido anteriormente) y el otro representa un enlace unido a un grupo A (preferentemente, un grupo carboxilato -COOM, siendo M tal como se ha definido anteriormente), uno de entre Q<sup>2</sup> y Q<sup>3</sup> representa hidrógeno o alquilo (preferentemente de cadena lineal) con entre 1 y 10 átomos de carbono no sustituidos o sustituidos con hidroxilo (preferentemente un único hidroxilo), y el otro representa alquileno (preferentemente, de cadena lineal) con entre 1 y 10 átomos de carbono, donde dicho grupo alquileno está unido al grupo hidrolizable E, tal como se ha definido anteriormente, la relación f/g está comprendida entre 1 y 20, y h está comprendido entre 1 y 200; y

10 donde de 1 a 6, preferentemente 1, 2 o 3 átomos de hidrógeno unidos a carbono en un resto alquilo, fenilo o fenoxi del grupo B están sustituidos con un grupo A;

15 Cuando está presente más de un grupo A en el grupo B, generalmente están unidos a átomos de carbono diferentes.

20 Cuando B representa un grupo de fórmula (II) y b es 0, preferentemente están unidos grupos fosfato a las posiciones 2 y 6 del anillo de fenilo. Cuando B representa un grupo de fórmula (II) y b es 1, preferentemente R<sup>1</sup> representa grupos fosfonato y fosfato unidos a las posiciones 3 y 5 del anillo de fenilo.

25 La hidrofobia del grupo B está determinada, entre otros factores, por el número de unidades repetitivas de metileno (-CH<sub>2</sub>-).

Preferentemente, el grupo E representa un grupo carbonilo -C(=O)-O- o un grupo oxicarbonilo -O-C(=O)-.

Preferentemente, D representa:

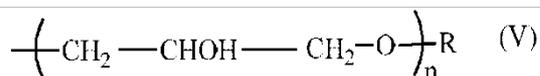
30 un grupo de fórmula general -R<sup>2</sup>-C(=O)-OR<sup>3</sup>, donde R<sup>2</sup> representa un enlace sencillo; una cadena de alquileno saturado de cadena lineal o ramificada, que contiene de 1 a 6 átomos de carbono no sustituidos o sustituidos en diferentes átomos de carbono con entre 1 y 4 grupos hidroxilo y/o por un grupo amino; o una cadena de alquilenilo insaturado de cadena lineal o ramificada, que contiene de 2 a 6 átomos de carbono; y R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno, un alquilo de cadena lineal o ramificada con entre 1 y 4 átomos de carbono, preferentemente un grupo metilo, o un átomo de metal alcalino, por ejemplo potasio o, preferentemente, sodio;

35 o una agrupación de fórmula general:



en la que k está comprendido entre 1 y 50, preferentemente entre 2 y 6, y R es hidrógeno o un alquilo de cadena lineal o ramificada con entre 1 y 3 átomos de carbono, preferentemente metilo;

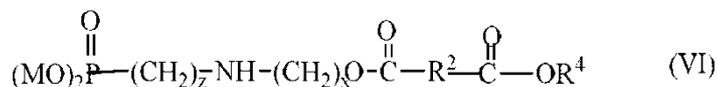
45 o D representa una cadena de glicerol o poliglicerol de fórmula general:



en la que n está comprendido entre 1 y 20, y R es tal como se ha definido anteriormente.

50 Según otra característica de la presente invención, el tensioactivo es:

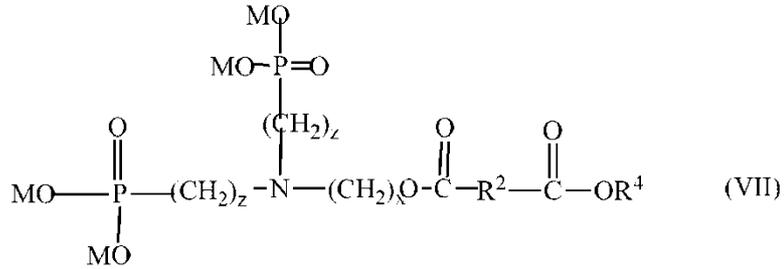
(i) un monofosfonato lineal, preferentemente de fórmula general:



en la que z es 1 o 2; x está comprendido entre 8 y 18; R<sup>4</sup> representa un átomo de hidrógeno, un alquilo de cadena lineal o ramificada con entre 1 y 4 átomos de carbono (preferentemente un grupo metilo) o un átomo de

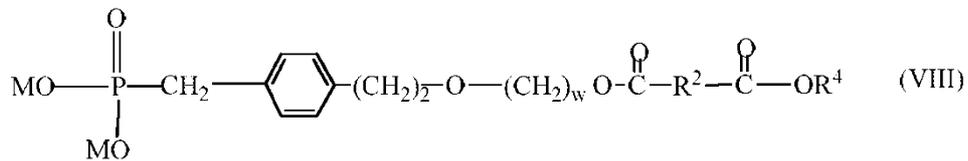
metal alcalino, por ejemplo potasio o, preferentemente, sodio, o una agrupación de fórmula general (IV), tal como se ha definido anteriormente; y M y R<sup>2</sup> son tal como se han definido anteriormente;

5 (ii) un difosfonato lineal, preferentemente de fórmula general:



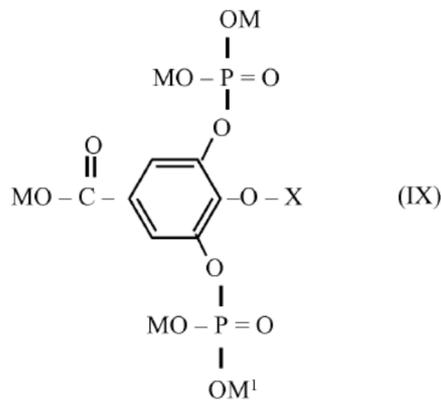
en la que z, x, M, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> son tal como se han definido anteriormente;

10 (iii) un fosfonato aromático, preferentemente de fórmula general:

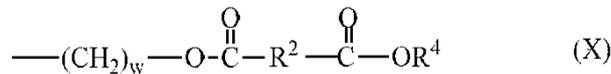


en la que w está comprendido entre 8 y 24, y M, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> son tal como se han definido anteriormente;

15 (iv) un derivado de galato de fórmula general:

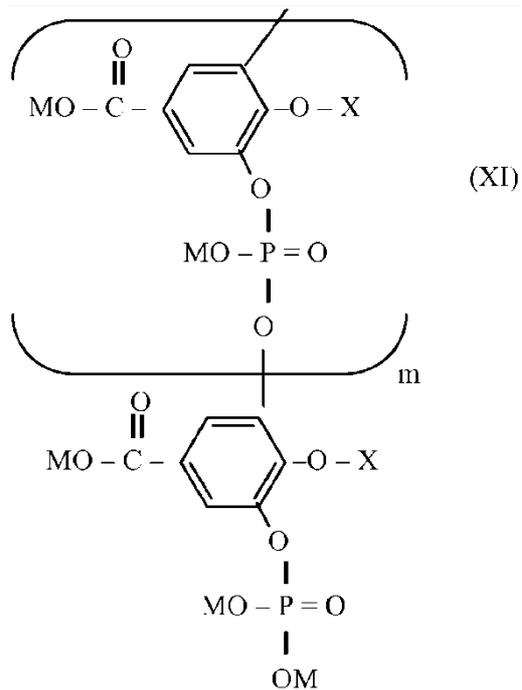


20 en la que M es tal como se ha definido anteriormente, X representa un grupo de fórmula:



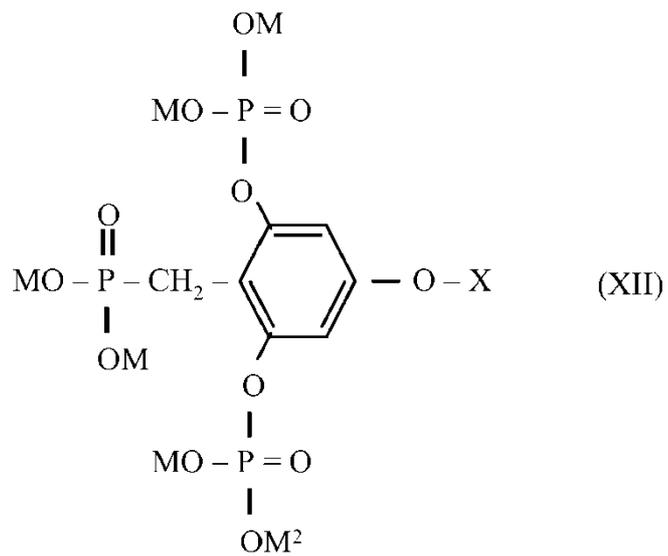
25 en la que w, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> son tal como se han definido anteriormente;

y M<sup>1</sup> representa un grupo M tal como se han definido anteriormente, o M<sup>1</sup> representa un grupo de fórmula:



en la que m está comprendido entre 0 y 400, y M y X son tal como se han definido anteriormente;

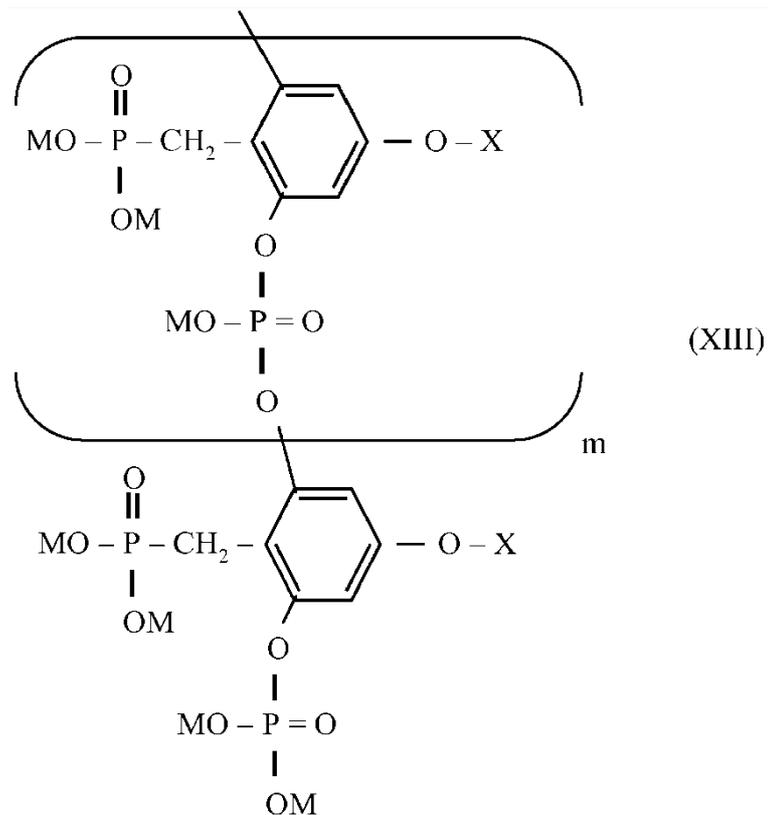
5 (v) un derivado de floriglucinol de fórmula general:



en la que M y X son tal como se han definido anteriormente,

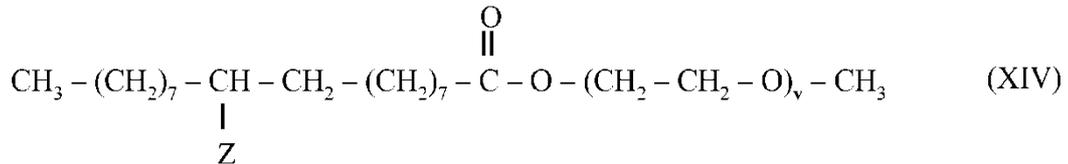
10

y M<sup>2</sup> representa un grupo M tal como se han definido anteriormente, o M<sup>2</sup> representa un grupo de fórmula:



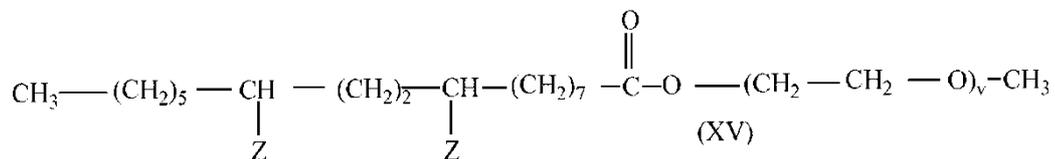
en la que M, X y m son tal como se han definido anteriormente;

- 5 (vi) un tensioactivo de éster de ácido oleico etoxilado con sulfato, sulfonato o fosfato, preferentemente de fórmula general:



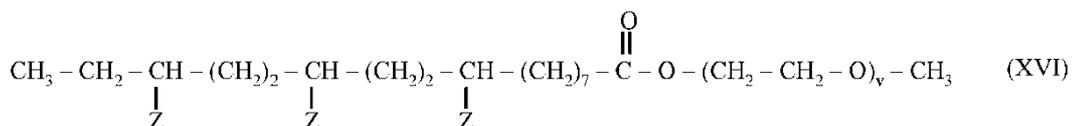
- 10 en la que v está comprendido entre 1 y 20, y Z representa sulfato, sulfonato o fosfato;

(vii) un tensioactivo de éster de ácido linoleico etoxilado con sulfato, sulfonato o fosfato, preferentemente de fórmula general:



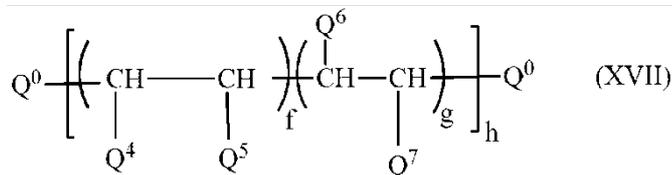
- 15 en la que v y Z son tal como se han definido anteriormente;

20 (viii) un tensioactivo de éster de ácido linolénico etoxilado con sulfato, sulfonato o fosfato, preferentemente de fórmula general:

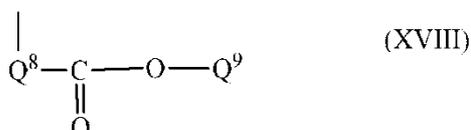


en la que v y Z son tal como se han definido anteriormente; o

(ix) un copolímero de ácido acrílico o maleico y un éster de ácido graso insaturado etoxilado, preferentemente de fórmula general:



en la que  $Q^0$  representa un resto del iniciador de polimerización o agente de transferencia, uno de entre  $Q^4$  y  $Q^5$  representa hidrógeno o un grupo  $-\text{COOM}$  y el otro representa un grupo  $-\text{COOM}$ , uno de entre  $Q^6$  y  $Q^7$  representa hidrógeno, un grupo  $-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$  o un grupo  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$  y el otro representa un grupo de fórmula:



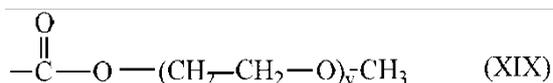
en la que  $Q^8$  representa  $-(\text{CH}_2)_7-$  o

$-(\text{CH}_2)_8-$ ,  $Q^9$  representa un grupo de fórmula (IV) y M, R, k, f, g y h son tal como se han definido anteriormente.

En la fórmula (XVII):

- (i) cuando uno de entre  $Q^4$  y  $Q^5$  representa hidrógeno y el otro representa un grupo  $-\text{COOM}$ , uno de entre  $Q^6$  y  $Q^7$  representa hidrógeno y el otro representa un grupo de fórmula (XVIII), en la que  $Q^8$  representa un grupo  $-(\text{CH}_2)_8-$ , y  $Q^9$  representa un grupo de fórmula (IV), en la que R representa metilo y M, f, g, h y k son tal como se han definido anteriormente, el compuesto es un polímero de ácido acrílico y ácido undecilénico etoxilado;
- (ii) cuando uno de entre  $Q^4$  y  $Q^5$  representa hidrógeno y el otro representa un grupo  $-\text{COOM}$ , uno de entre  $Q^6$  y  $Q^7$  representa un grupo  $(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$  y el otro representa un grupo de fórmula (XVIII), en la que  $Q^8$  representa un grupo  $-(\text{CH}_2)_7-$ , y  $Q^9$  representa un grupo de fórmula (IV), en la que R representa metilo y M, f, g, h y k son tal como se han definido anteriormente, el compuesto es un polímero de ácido acrílico y ácido oleico etoxilado;
- (iii) cuando uno de entre  $Q^4$  y  $Q^5$  representa hidrógeno y el otro representa un grupo  $-\text{COOM}$ , uno de entre  $Q^6$  y  $Q^7$  representa un grupo  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$  y el otro representa un grupo de fórmula (XVIII), en la que  $Q^8$  representa un grupo  $-(\text{CH}_2)_7-$ , y  $Q^9$  representa un grupo de fórmula (IV), en la que R representa metilo y M, f, g, h y k son tal como se han definido anteriormente, el compuesto es un polímero de ácido acrílico y ácido ricinoleico etoxilado;
- (iv) cuando  $Q^4$  y  $Q^5$  representan ambos un grupo  $-\text{COOM}$ , uno de entre  $Q^6$  y  $Q^7$  representa hidrógeno y el otro representa un grupo de fórmula (XVIII), en la que  $Q^8$  representa un grupo  $-(\text{CH}_2)_8-$ , y  $Q^9$  representa un grupo de fórmula (IV), en la que R representa metilo y M, f, g, h y k son tal como se han definido anteriormente, el compuesto es un polímero de ácido maleico y ácido undecilénico etoxilado;
- (v) cuando  $Q^4$  y  $Q^5$  representan ambos un grupo  $-\text{COOM}$ , uno de entre  $Q^6$  y  $Q^7$  representa un grupo  $-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$  y el otro representa un grupo de fórmula (XVIII), en la que  $Q^8$  representa un grupo  $-(\text{CH}_2)_7-$ , y  $Q^9$  representa un grupo de fórmula (IV), en la que R representa metilo y M, f, g, h y k son tal como se han definido anteriormente, el compuesto es un polímero de ácido maleico y ácido oleico etoxilado;
- (vi) cuando  $Q^4$  y  $Q^5$  representan ambos un grupo  $-\text{COOM}$ , uno de entre  $Q^6$  y  $Q^7$  representa un grupo  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$  y el otro representa un grupo de fórmula (XVIII), en la que  $Q^8$  representa un grupo  $-(\text{CH}_2)_7-$ , y  $Q^9$  representa un grupo de fórmula (IV), en la que R representa metilo y M, f, g, h y k son tal como se han definido anteriormente, el compuesto es un polímero de ácido maleico y ácido ricinoleico etoxilado.

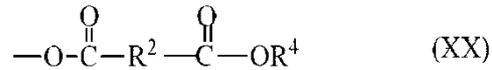
La agrupación ED de las fórmulas anteriores es preferentemente una agrupación de fórmula general:



en la que v es tal como se ha definido anteriormente; o

una agrupación de fórmula general:

5



10 en la que R<sup>2</sup> se deriva de un ácido dicarboxílico, un ácido hidroxidicarboxílico, un ácido aminodicarboxílico o un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, por ejemplo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido tartárico o ácido aspártico, y R<sup>4</sup> es tal como se ha definido anteriormente.

Preferentemente, tras perder el resto ED por hidrólisis alcalina, el tensioactivo tiene un valor HLB de 3 a 13.

15 Según una característica de la presente invención, el material particulado según la presente invención se prepara poniendo en contacto partículas con un tensioactivo que hace que las partículas sean hidrófilas, comprendiendo el tensioactivo un resto que es hidrolizable en condiciones alcalinas y que, tras perder el resto por hidrólisis alcalina, hace que las partículas sean parcialmente hidrófobas, siendo el tensioactivo tal como se ha definido anteriormente.

20 El material particulado puede ponerse en contacto, por ejemplo, con una solución acuosa del tensioactivo.

La presente invención también da a conocer una composición cementosa que comprende un material particulado según la presente invención y un cemento. Preferentemente, la composición cementosa comprende además agua líquida: generalmente, la composición se encuentra en forma de suspensión. La presente invención da a conocer un procedimiento de preparación de una composición cementosa que comprende poner en contacto cemento y un material particulado según la presente invención.

25 La presente invención también da a conocer un procedimiento de preparación de una espuma cementosa, que comprende la espumación de una composición que comprende un material particulado según la presente invención, un cemento, agua líquida y un gas. Generalmente, la composición que se va a espumar comprende, por lo menos, aproximadamente el 1%, preferentemente, por lo menos, aproximadamente el 2%, más preferentemente, por lo menos, aproximadamente el 3% y de la forma más preferente, por lo menos, aproximadamente el 5% del material particulado según la presente invención. La concentración máxima del material particulado está determinada por la viscosidad, que, como es evidente, no debe ser tan grande como para impedir una espumación exitosa. La presente invención también da a conocer una espuma sólida cementosa por un procedimiento que comprende dejar que la espuma cementosa se endurezca.

30 Según una característica de la presente invención, una suspensión acuosa del material particulado según la presente invención se pone en contacto con un cemento para producir una suspensión y, a continuación, la suspensión se espuma. Generalmente, la suspensión comprende un dispersante conocido, por ejemplo, un superplastificante.

35 Por ejemplo, una suspensión acuosa del material particulado tratado según la presente invención se mezcla con cemento, un superplastificante y, opcionalmente, agua.

40 El cemento libera materiales alcalinos a la solución. A medida que aumenta el pH, la molécula "A<sub>n</sub>BED", que permanece unida a las partículas tratadas a través del grupo A, empieza a hidrolizarse en el grupo E, dejando la superficie de las partículas tratadas cubiertas con moléculas "AB". Esto, a su vez, hace que las partículas tratadas sean cada vez más hidrófobas (a medida que aumenta el grado de hidrólisis) y hace que las mismas actúen como "tensioactivos Pickering" portadores de aire.

45 Entre los cementos adecuados para su utilización en la presente invención se incluyen cementos que generan alcalinidad cuando se ponen en contacto con el agua o cementos activados por bases: entre los primeros se incluyen cemento Portland, cemento de aluminato de calcio, cemento de sulfoaluminato de calcio y mezclas de los mismos; entre los segundos se incluyen cementos basados en la reacción entre una solución fuertemente alcalina, por ejemplo, de hidróxido de sodio, y un aluminosilicato reactivo en polvo, por ejemplo, cenizas volantes o metacaolín. También se pueden utilizar como cemento en la presente invención los geopolímeros basados en la reacción entre una solución fuertemente alcalina, por ejemplo de hidróxido de sodio, y una puzolana. La alcalinidad se puede aumentar mediante la adición de un compuesto de metal alcalino, por ejemplo, un hidróxido de metal alcalino.

50 Los cementos Portland preferidos son los definidos en la norma EN 197-1, más preferentemente, cementos que comprenden carbonato de calcio, humo de sílice, escoria, cenizas volantes, puzolana, vidrio o carga silícea, o mezclas de los mismos. Entre dichos cementos se incluyen cemento Portland (CEM I); Cemento Portland con

5 escoria; Cemento Portland con humo de sílice; Cemento Portland con puzolana; Cemento Portland con cenizas volantes; cemento Portland con piedra caliza; y cemento Portland con compuesto, que comprende preferentemente carbonato de calcio, humo de sílice, escoria, cenizas volantes, puzolana, vidrio o carga silícea, o mezclas de los mismos; cemento puzolánico; y cemento compuesto. Debe apreciarse que las partículas minerales presentes en el hormigón espumado de la presente invención pueden estar ya presentes en el cemento si se utiliza un cemento mezclado.

10 Los cementos de aluminato de calcio preferentes son, por ejemplo, Ciments Fondus®, los cementos de aluminato y los cementos según la norma NF EN 14647.

10 La relación agua/sólidos (W/S) (en la que los sólidos comprenden clínker molido y, opcionalmente, otros materiales particulados) en el hormigón espumado de la presente invención está comprendida, preferentemente, entre 0,3 y 0,9, más preferentemente entre 0,4 y 0,7, todavía más preferentemente de aproximadamente 0,45.

15 La cantidad de agente reductor de agua, plastificante o superplastificante está comprendida preferentemente entre 0,01% y 0,2%, más preferentemente entre 0,02% y 0,08%.

20 La relación de pesos agua/sólidos del hormigón espumado según la presente invención puede variar, entre otros factores, en función de la demanda de agua de las partículas inorgánicas utilizadas. En Concrete Admixtures Handbook, Properties Science and Technology, V.S. Ramachandran, Noyes Publications, 1984:

25 Un reductor de agua se define como un aditivo que reduce la cantidad de agua de mezcla del hormigón para una determinada capacidad de procesamiento en una proporción típicamente del 10-15%. Entre los reductores de agua se incluyen, por ejemplo, lignosulfonatos, ácidos hidroxicarboxílicos, carbohidratos y otros compuestos orgánicos especializados, por ejemplo, glicerol, alcohol polivinílico, alumino-metil-siliconato de sodio, ácido sulfanílico y caseína.

30 Los superplastificantes pertenecen a una nueva clase de reductores de agua químicamente diferentes de los reductores de agua convencionales y capaces de reducir el contenido de agua en aproximadamente el 30%. Los superplastificantes se han clasificado, en términos generales, en cuatro grupos: condensado de naftaleno formaldehído sulfonado (SNF) (generalmente, una sal de sodio); o condensado de melamina formaldehído sulfonado (SMF); lignosulfonatos modificados (MLS); y otros. Entre los superplastificantes más recientes se incluyen compuestos policarboxílicos, tales como poliacrilatos. Preferentemente, el superplastificante es un superplastificante de nueva generación, por ejemplo, un copolímero que contiene polietilenglicol como cadena de injerto y funciones carboxílicas en la cadena principal, tal como un éter policarboxílico. También se pueden utilizar policarboxilato-polisulfonatos de sodio y poliacrilatos de sodio.

40 El tiempo transcurrido antes del endurecimiento de las espumas cementosas de la presente invención está comprendido, preferentemente, entre 1 y 7 horas, siendo, por ejemplo, de aproximadamente 2 horas.

40 Según una característica de la presente invención, la espumación se puede llevar a cabo por agitación, generalmente con una velocidad de cizalla elevada para introducir el gas directamente y producir una espuma.

45 Según una característica de la presente invención, la espumación se puede llevar a cabo introduciendo el gas a presión. Preferentemente, la presión está comprendida entre 1 barg y 5 barg. Preferentemente, el gas se introduce tras el mezclado inicial con una velocidad de cizalla baja y antes o durante el mezclado con una alta velocidad de cizalla elevada.

50 El gas se puede introducir directamente, por ejemplo, antes o durante el mezclado a una velocidad de cizalla elevada. En particular, se puede aplicar el proceso de inyección directa de aire que se describe en la solicitud de patente WO2005/080294.

55 La densidad del hormigón espumado según la presente invención se puede ajustar, por ejemplo, ajustando la cantidad de aire introducido en la etapa de espumación y/o ajustando la velocidad de la mezcladora que se utiliza para producir la espuma.

Según una característica de la presente invención, también se puede introducir gas incorporando un material, por ejemplo, polvo de aluminio, capaz de generar gas en condiciones alcalinas.

60 En la presente memoria, incluidas las reivindicaciones adjuntas, a menos que se especifique lo contrario:

Los porcentajes se refieren a porcentajes en masa.

65 El tamaño de partícula y la distribución de tamaños (entre 0,02  $\mu\text{m}$  y 2 mm) son los medidos utilizando un granulómetro láser Malvern MS2000.

La medición se lleva a cabo en etanol. La fuente de luz es un láser rojo de He-Ne (632 nm) y un diodo azul (466 nm). El modelo óptico es el de Mie y la matriz de cálculo es del tipo polidisperso.

5 El aparato se comprueba antes de cada sesión de trabajo mediante una muestra patrón (sílice C10 de Sibelco France (anteriormente conocida como Sifrac)), cuya distribución de tamaños de partícula es conocida. Las mediciones se llevan a cabo con los siguientes parámetros: velocidad de la bomba de 2.300 rpm y velocidad de agitación de 800 rpm. La muestra se introduce para establecer un oscurecimiento de entre el 10% y el 20%. La medición se lleva a cabo tras la estabilización del oscurecimiento. En primer lugar se aplica ultrasonido al 80% durante 1 minuto para asegurar la desaglomeración de la muestra. Tras aproximadamente 30 s (para eliminar posibles burbujas de aire), se lleva a cabo una medición durante 15 s (15.000 imágenes analizadas). Sin vaciar la celda, la medición se repite por lo menos dos veces para verificar la estabilidad del resultado y la eliminación de las posibles burbujas.

15 Todos los valores indicados en la descripción y los intervalos especificados corresponden a valores medios obtenidos con ultrasonido.

Los ángulos de contacto con el agua se pueden medir por métodos conocidos, por ejemplo, mediante la medición del ángulo de contacto medio para polvos.

20 El siguiente ejemplo no limitativo ilustra la presente invención.

### **Ejemplo**

25 Se añaden partículas finas de carbonato de calcio (piedra caliza molida), con un tamaño medio de entre 1 micrómetro y 5 micrómetros, a una solución acuosa agitada de un compuesto de fórmula (I). Se añade un superplastificante a la suspensión acuosa de partículas tratadas obtenida de este modo y, a continuación, se añade polvo de cemento a la mezcla agitada. La suspensión obtenida de este modo se agita a una velocidad de cizalla baja para conceder el tiempo para la hidrólisis del resto ED de las partículas. A continuación, la suspensión se agita a una velocidad de cizalla elevada para arrastrar aire y formar una espuma cementosa que contiene agua líquida. La espuma que contiene agua líquida se vierte en un molde y se deja fraguar hasta obtener una espuma cementosa sólida.

REIVINDICACIONES

1. Material particulado para la producción de una espuma de cemento comprendiendo dicho material unas partículas que comprenden, unido a la superficie de las partículas, un tensioactivo que hace que las partículas resulten hidrófilas, comprendiendo el tensioactivo un resto que es hidrolizable en condiciones alcalinas, haciendo dicho tensioactivo, tras la pérdida del resto por hidrólisis alcalina, que las partículas resulten parcialmente hidrófobas y siendo el tensioactivo de la fórmula general:



en la que A representa un grupo unido al grupo B y que puede unirse a la superficie de una partícula; y q es de 1 a 6;

B representa un grupo hidrófobo que puede hacer que la partícula resulte parcialmente hidrófoba;

E representa un grupo susceptible de hidrólisis alcalina; y

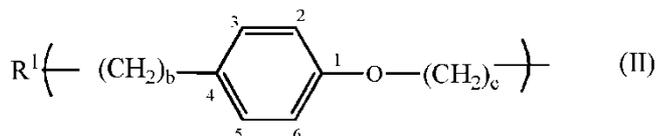
D representa un grupo hidrófilo que hace que el tensioactivo resulte soluble en agua.

2. Material particulado según la reivindicación 1 en el que el tensioactivo es de la fórmula general (I) en la que:

el grupo A representa fosfonato  $[(MO)_2P(=O)-]$ ; fosfato  $[(MO)_2P(=O)-O-]$ ; sulfonato  $[MO_3S-]$ ; sulfato  $[MO_3S-O-]$  o un grupo carboxilato  $[MO-OC-]$ , en la que M representa un átomo de hidrógeno o un átomo de metal alcalino;

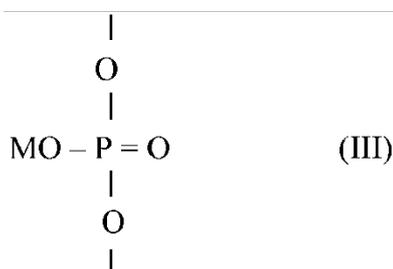
el grupo B representa:

un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de fórmula general  $H-(C_pH_{2p})-$ , en la que p es de 2 a 20; un grupo alquilamino  $(C_1$  o  $C_2)$ alquilo  $(C_2$  a  $C_{18})$ , o dialquilamino  $(C_1$  o  $C_2)$ alquilo  $(C_2$  a  $C_{18})$ ; un grupo metilfenilo-alcoxi  $(C_1$  o  $C_2)$ alquilo  $(C_8$  a  $C_{24})$ ; o una agrupación de fórmula:

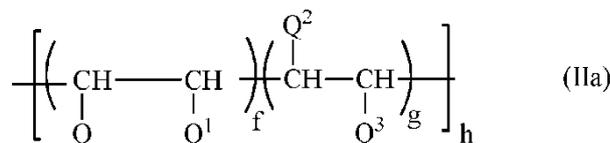


en la que b es 0 o 1, c es 8-24 y: cuando b es 0,  $R^1$  representa un grupo A que es  $-C(=O)-OM$ , en la que M es como se ha definido anteriormente; cuando b es 1,  $R^1$  representa un grupo fosfonato A unido al grupo  $-CH_2-$  del grupo B;

o una agrupación en la que hasta 400 agrupaciones de fórmula (II) están unidas entre sí (i) en la posición 2 o en las posiciones 2 y 6; o (ii) en la posición 3 o en las posiciones 3 y 5, mediante una agrupación de la fórmula:



en la que M es como se ha definido anteriormente; o B representa un grupo de fórmula:



en la que uno de Q y  $Q^1$  representa hidrógeno o un enlace unido a un grupo A que es un grupo carboxilato  $-COOM$ , siendo M como se ha definido anteriormente, y el otro representa un enlace unido a un grupo A que es un grupo carboxilato  $-COOM$ , siendo M como se ha definido anteriormente, uno de  $Q^2$  y  $Q^3$  representa hidrógeno

o alquilo de 1 a 10 átomos de carbono no sustituidos o sustituidos por hidroxilo y el otro representa alquileo de 1 a 10 átomos de carbono estando dicho grupo alquileo unido al grupo hidrolizable E como se ha definido anteriormente, la relación f/g es 1 a 20, y h es 1 a 200; y

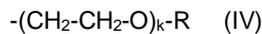
5 en la que 1, 2 o 3 átomos de hidrógeno unidos a carbono en un resto alquilo, fenilo o fenoxi del grupo B son reemplazados por un grupo A;

el grupo E representa un grupo carbonilo  $-C(=O)-O-$  o un grupo oxicarbonilo  $-O-C(=O)-$ ; y

10 el grupo D representa:

15 un grupo de la fórmula general  $-R^2-C(=O)-OR^3$ , en la que  $R^2$  representa un enlace sencillo; una cadena de alquileo saturado de cadena lineal o ramificada que contiene de 1 a 6 átomos de carbono no sustituidos o sustituidos en diferentes átomos de carbono por de 1 a 4 grupos hidroxilo y/o por un grupo amino; o una cadena de alquileo insaturado de cadena lineal o ramificada que contiene de 2 a 6 átomos de carbono; y  $R^3$  representa un átomo de hidrógeno, un alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 4 átomos de carbono, o un átomo de metal alcalino;

20 o una agrupación de la fórmula general:



25 en la que k es 1 a 50, y R es hidrógeno o alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 3 átomos de carbono; o D representa una cadena de glicerol o poliglicerol de la fórmula general:



en la que n es de 1 a 20 y R es como se ha definido anteriormente.

30 3. Procedimiento de preparación de un material particulado según la reivindicación 1 que comprende poner en contacto unas partículas con un tensioactivo como se ha definido en la reivindicación 1.

35 4. Composición cementosa que comprende un material particulado como se ha definido en la reivindicación 1 y un cemento.

5. Composición cementosa según la reivindicación 4 que comprende agua líquida.

40 6. Procedimiento de preparación de una composición cementosa según la reivindicación 4 que comprende poner en contacto un material particulado según la reivindicación 1 y un cemento.

7. Procedimiento de preparación de una espuma cementosa comprendiendo dicho procedimiento la espumación de una composición que comprende un material particulado como se ha definido en la reivindicación 1, un cemento, agua líquida y un gas.

45 8. Espuma cementosa sólida obtenida permitiendo que una espuma cementosa, obtenida mediante el procedimiento según la reivindicación 7, fragüe.