

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 792**

51 Int. Cl.:

C04B 28/02 (2006.01)
C04B 28/06 (2006.01)
C04B 28/08 (2006.01)
C04B 28/18 (2006.01)
C04B 28/22 (2006.01)
C04B 28/26 (2006.01)
C04B 111/00 (2006.01)
C04B 111/62 (2006.01)
C04B 111/72 (2006.01)
C04B 111/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2013 PCT/EP2013/070076**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14067721**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2013 E 13766374 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2914562**

54 Título: **Aglutinante de aluminosilicato activado con álcali con estabilidad superior de congelación-descongelación**

30 Prioridad:

31.10.2012 EP 12190780

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.03.2018

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**BERALDO, SAMUELE;
MONTAGNER, NICOLA y
DAL BO, ALESSANDRO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 659 792 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

Aglutinante de aluminosilicato activado con álcali con estabilidad superior de congelación-descongelación

5 La presente invención se refiere al uso de por lo menos un compuesto orgánico que contiene nitrógeno y/o una sal del mismo en combinación con por lo menos un ácido carboxílico aromático y/o una sal del mismo para mejorar la estabilidad de congelación-descongelación de un aglutinante de aluminosilicato activado con álcali, así como un aglutinante de aluminosilicato activado con álcali estabilizado.

Se describen sistemas similares en el documento WO 10/130582. En particular, se afirma que ciertos aditivos orgánicos (especialmente aminas) reducen considerablemente la tendencia a encogerse del aglutinante de aluminosilicato activado con álcali.

10 La estabilidad de los productos de construcción a las influencias externas es generalmente de gran importancia. La presente invención se centrará principalmente en el aspecto de la estabilidad de congelación-descongelación ya que esta es una característica esencial de los productos de construcción.

15 Los ciclos de congelación-descongelación se relacionan con el cambio climático de temperaturas alrededor del punto de congelación del agua. Particularmente en aglutinantes minerales tales como hormigón los ciclos de congelación-descongelación constituyen un mecanismo de deterioro. Estos materiales de construcción exhiben una estructura porosa capilar y no son herméticos. Si una estructura impregnada con agua de este tipo se somete a temperaturas inferiores a 0 °C, el agua se congela dentro de los poros. Debido a la anomalía de la densidad del agua, el hielo ahora se expande. Esto resulta en un deterioro de la durabilidad del material de construcción. Además, existe un efecto de bombeo capilar debido a la expansión y contracción del propio material a través de estos ciclos de congelación-descongelación que aumenta la absorción de agua y, por lo tanto, el deterioro. La cantidad de ciclos de congelación-descongelación a los que se expone el producto de construcción durante su vida de servicio, por lo tanto, es de gran influencia para este proceso de deterioro. Por esa razón, se generaron procedimientos de prueba para simular los efectos derivados por los ciclos de congelación-descongelación en los productos de construcción (de <http://de.wikipedia.org/wiki/Frost-Tau-Wechsel>, recuperado el 10 de octubre de 2012). Estos procedimientos (por ejemplo ASTM C 679-92) proporcionan una indicación de la estabilidad de congelación-descongelación y, por lo tanto, la durabilidad del producto de construcción en sí mismo.

20 El cemento portland se mencionó por primera vez en la patente británica BP 5022 y se ha desarrollado continuamente desde entonces. El cemento Portland moderno contiene aproximadamente 70 % en peso de CaO + MgO, aproximadamente 20 % en peso de SiO₂ y aproximadamente 10 % en peso de Al₂O₃ + Fe₂O₃. Debido a su alto contenido de CaO, se endurece hidráulicamente. Sin embargo, el cemento Portland curado, exhibe poros capilares en los que el agua tiende a migrar durante los períodos cálidos y desintegrar el cemento curado durante los períodos de congelación.

30 Se pueden utilizar escorias particulares de procesos metalúrgicos como aglutinantes hidráulicos latentes como adiciones al cemento Portland. También es posible la activación por medio de álcalis fuertes tales como hidróxidos de metales alcalinos o vidrios de agua. Se pueden emplear como morteros u hormigones al mezclar con rellenos (por ejemplo, arena de sílice que tiene un tamaño de partícula apropiado) y aditivos. La escoria de alto horno, un aglutinante hidráulico latente típico, generalmente comprende desde 30 hasta 45 % en peso de CaO, desde aproximadamente 4 hasta 17 % en peso de MgO, desde aproximadamente 30 hasta 45 % en peso de SiO₂ y desde aproximadamente 5 hasta 15 % en peso de Al₂O₃, normalmente aproximadamente 40 % en peso de CaO, aproximadamente 10 % en peso de MgO, aproximadamente 35 % en peso de SiO₂ y aproximadamente 12 % en peso de Al₂O₃. Los productos curados generalmente tienen las propiedades de los sistemas de endurecimiento hidráulico.

45 Los sistemas aglutinantes inorgánicos basados en compuestos insolubles en agua reactivos con base en SiO₂ en combinación con Al₂O₃, que se curan en medio alcalino acuoso, en general también se conocen. Dichos sistemas aglutinantes curados también se denominan "aglutinantes de aluminosilicato activados con álcali" o "geopolímeros" y se describen, por ejemplo, en los documentos US 4,349,386, WO 85/03699 y US 4,472,199. Dichos sistemas generalmente comprenden de 50 a 60 % en peso de SiO₂, de 20 a 25 % en peso de Al₂O₃, nada o poco CaO y desde 15 hasta 30 % en peso de M₂O (M = Na, K).

50 Como mezcla de óxido reactivo, es posible utilizar microsílíce, metacaolín, escorias, cenizas volantes, arcilla activada o mezclas de los mismos. El medio alcalino para activar el aglutinante usualmente comprende soluciones acuosas de carbonatos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino, aluminatos de metal alcalino y/o vidrio de agua soluble.

55 El documento WO 08/012438 describe un cemento de geopolímero adicional a base de ceniza volante de bajo CaO de tipo F, escoria de alto horno y silicato de metal alcalino acuoso que tiene una relación SiO₂:M₂O de más de 1,28, preferiblemente más de 1,45. En los ejemplos calculados con base en los óxidos anhidros, están presentes desde aproximadamente 45 hasta 50 % en peso de SiO₂, desde aproximadamente 20 hasta 26 % en peso de Al₂O₃, desde aproximadamente 9 hasta 10 % en peso de CaO y desde aproximadamente 3 hasta 4 % en peso de K₂O.

- 5 En comparación con los cementos, los geopolímeros pueden ser menos costosos y más estables, y pueden tener un balance de emisión de CO₂ más favorable. Por lo general, tienden a ser resistentes al ácido pero menos resistentes a los álcalis. Estos aglutinantes de aluminosilicato activados con álcali a diferencia del cemento exhiben superficies menos porosas y, por lo tanto, una mejor estabilidad de congelación-descongelación. Sin embargo, las propiedades requeridas tales como capacidad de trabajo, desarrollo de la resistencia, estabilidad dimensional, textura, etc. a menudo se pueden lograr solo por medio de formulaciones complejas. Por ejemplo, a menudo se emplean cargas, espesantes, aceleradores, agentes de retención de agua, agentes antiespumantes y/o pigmentos. En virtud de estos componentes adicionales, a menudo aumenta la porosidad, lo que a su vez reduce la estabilidad de congelación-descongelación de estos productos.
- 10 El documento EP 1236702 A1 describe una mezcla de materiales de construcción que contiene vidrio de agua para la producción de morteros resistentes a productos químicos a base de un aglutinante hidráulico latente, vidrio de agua y una sal metálica del grupo que consiste en "hidróxido de metal, óxido metálico y sal metálica que contiene carbono, sal metálica que contiene azufre, sal metálica que contiene nitrógeno, sal metálica que contiene fósforo, sal metálica que contiene halógeno" como un agente de control. El constituyente hidráulico latente puede ser escoria granulada de alto horno. Las sales de metal alcalino, en particular sales de litio, se mencionan y se utilizan como la sal metálica.
- 15 El documento EP 1081114 A1 describe una mezcla de materiales de construcción para producir morteros resistentes a productos químicos, en los que la mezcla de materiales de construcción contiene polvo de vidrio de agua y por lo menos un endurecedor de vidrio de agua. Adicionalmente, están presentes más del 10 % en peso de por lo menos un aglutinante hidráulico latente, y la mezcla de materiales de construcción comprende por lo menos un relleno inorgánico.
- 20 El documento WO 11/064005 describe sistemas en los que el aglutinante se cura en forma de una matriz híbrida en la que están presentes una matriz de hidrato de silicato de calcio y una matriz de geopolímero en una relación apropiada entre sí y por lo tanto se interpenetran de tal manera que la matriz entera es tanto resistente al ácido como resistente a los álcalis. Sin embargo, el contenido de un compuesto orgánico que contiene nitrógeno y/o una sal del mismo y un ácido carboxílico aromático y/o una sal del mismo de acuerdo con la presente invención están ausentes en estos sistemas aglutinantes.
- 25 De acuerdo con el documento EP 0512269 A2, para el recubrimiento de grandes superficies de diversos sustratos en el sector de la construcción, se aplica una mezcla de solución de silicato alcalino, material hidráulico latente pulverulento y aditivos, por ejemplo mediante el proceso de pulverización de flujo denso. Los aditivos comprenden aditivos inertes y/o materiales de apertura o rellenos, agentes de refuerzo, aceleradores de fraguado y reguladores de humedad. El material de recubrimiento curado tiene una alta estabilidad mecánica, térmica y química. Se utilizan alcoholes, aminas y/o alcanolaminas como reguladores de humedad.
- 30 El documento WO 2004/067471 A2 divulga el uso de un compuesto orgánico que contiene nitrógeno así como el uso de un ácido carboxílico aromático para mejorar la estabilidad de congelación-descongelación en un aglutinante de aluminosilicato activado con álcali que incorpora aire.
- 35 Peter M. Gifford and Jack E. Gillott divulgan en "Freeze-Thaw Durability of Activated Blast Furnace Slag Cement Concrete", ACI Materials Journal, American Concrete Institute, Farmington Hills, MI, US, Vol. 93, No. 3, 1 May 1996 (1996-05-01), páginas 242-245, ISSN 0889-325X, los resultados de las pruebas de congelación-descongelación (ASTM C 666) y el análisis de los parámetros de vacío de aire (ASTM C 457) de mezclas de hormigón de cemento de escoria de alto horno activadas (ABFSC) que utilizan activación con carbonato de sodio y silicato de sodio en comparación con los resultados obtenidos al probar una mezcla de hormigón de cemento portland común (OPC) convencional. Todos los hormigones examinados incorporan un contenido de aglutinante de 420 kg/m.
- 40 Los inventores se han propuesto la tarea de evitar sustancialmente por lo menos algunas de las desventajas de la técnica anterior como se discutió anteriormente. En particular, era un objeto de la invención mejorar sustancialmente la estabilidad de congelación-descongelación de un aglutinante de aluminosilicato activado con álcali.
- 45 El objeto mencionado anteriormente se logra mediante las características de las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes se refieren a realizaciones preferidas.
- 50 Se ha encontrado, sorprendentemente, que el compuesto orgánico que contiene nitrógeno junto con el ácido carboxílico aromático y/o sus respectivas sales mejoran sinérgicamente la estabilidad de congelación-descongelación de los aglutinantes de aluminosilicato activados con álcali.
- 55 Por lo tanto la presente invención proporciona como primer objeto el uso de por lo menos un compuesto orgánico que contiene nitrógeno y/o una sal del mismo en combinación con por lo menos un ácido carboxílico aromático y/o una sal del mismo para mejorar la estabilidad de congelación-descongelación de un aglutinante de aluminosilicato activado con álcali, caracterizado porque el ácido carboxílico aromático se selecciona del grupo que consiste en ácido benzoico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido salicílico, y ácido toluico, y el compuesto orgánico que contiene nitrógeno se selecciona del grupo que consiste en aminas, lactamas, alcoholes amino, y betainas.

Las aminas se pueden seleccionar entre aminas primarias, secundarias y terciarias, y las sales de aminas se seleccionan entre sales de aminas primarias, secundarias y terciarias y también sales de amonio cuaternario. Las aminas pueden ser aminas alifáticas y/o aromáticas. Las aminas terciarias son posibles, las aminas secundarias son preferidas y las aminas primarias son particularmente preferidas. En el caso de las aminas, el sistema no debe contener ningún epóxido curable. En general, el sistema no debe contener ningún siliconado de alquilo.

El peso molecular de las aminas utilizadas puede variar dentro de un amplio intervalo. Son adecuados compuestos de peso molecular relativamente alto tales como polivinilaminas y polietileniminas, que se pueden obtener, por ejemplo, de BASF SE con los nombres comerciales Lupamin® y Lupasol®, respectivamente. Las aminas de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de menos de 400 g/mol, preferiblemente menos de 300 g/mol y en particular menos de 200 g/mol, son particularmente adecuadas para el propósito de la presente invención.

El compuesto orgánico que contiene nitrógeno se selecciona del grupo que consiste en aminas, lactamas, alcoholes amino, y betaínas. En forma de ejemplo, el compuesto orgánico que contiene nitrógeno se puede seleccionar del grupo que consiste en propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, etilenodiamina, diaminopropano, diaminobutano, diaminopentano, neo-pentanodiamina, diaminohexano, dietilenotriamina, tetraetilenopentamina, N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina, hexametilenotetramina, 3-etoxipropilamina, 2-(dietilamino)etilamina, 3-(metilamino)propilamina, 3-(dimetilamino)propilamina, dibutilamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, bis-(2-dimetilaminoetil) éter, polieteramias (tales como Polieteramina D 230 de BASF SE), 2-pirrolidona, N-metilpirrolidona, 2-piperidona, ϵ -caprolactama, y betaína. La ϵ -caprolactama es la más preferida porque está en forma de polvo y es fácilmente miscible en una mezcla en polvo. Además, es barata e inodora. Muchas aminas son líquidas y a menudo menos miscibles o estables en un aglutinante de aluminosilicato con pH alto.

El compuesto orgánico que contiene nitrógeno adecuado para el propósito de la presente invención también puede ser un alcohol amino. El peso molecular de los alcoholes amino utilizados puede variar dentro de un amplio intervalo. Los alcoholes amino que tienen un peso molecular de menos de 400 g/mol, en particular menos de 150 g/mol, son particularmente adecuados para el propósito de la presente invención. Se da preferencia a un alcohol amino del grupo que consiste en 3-amino-1-propanol, monoetanolamina, trietanolamina, colina, trimetilaminoetiletanolamina, 1-(2-hidroxiethyl)piperazina, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, 3-dimetilaminopropan-1-ol, 4-(2-hidroxiethyl)morfolina, butildietanolamina, butiletanolamina, dimetilaminoetoxietanol, N,N-dimetiletanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina y N-(2-hidroxiethyl)-2-pirrolidona.

Además, la sal del compuesto orgánico que contiene nitrógeno puede ser una sal de haluro de hidrógeno o una sal de amonio cuaternario. Un haluro de hidrógeno preferido podría ser ácido clorhídrico. La cuaternización del compuesto orgánico que contiene nitrógeno se puede efectuar por ejemplo mediante reacción del compuesto orgánico que contiene nitrógeno con cloruro de metilo o sulfato de dimetilo.

Además, la sal del ácido carboxílico aromático se selecciona de forma adecuada del grupo que consiste en sales de metal alcalino, sales de metal alcalinotérreo, sales de aluminio, sales de metales de transición de primera fila, y mezclas de las mismas. El término "metal de transición de primera fila" pretende indicar los metales de transición desde Sc hasta Zn. Particularmente se prefiere el benzoato de sodio porque es relativamente barato, fácilmente disponible y funciona muy bien.

El aglutinante de aluminosilicato activado con álcali comprende por lo menos un aglutinante hidráulico y/o puzolánico atente y por lo menos una sal seleccionada de entre óxidos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, silicatos de metal alcalino, aluminatos de metal alcalino, y mezclas de los mismos.

El aglutinante hidráulico latente se selecciona, por ejemplo, entre escorias, en particular escoria de alto horno, escoria de alto horno granulada, escoria de alto horno granulada molida, escoria de fósforo electrotérmico, escoria de acero y mezclas de las mismas. Las escorias pueden ser escorias industriales, es decir, productos de desecho de procesos industriales, o escorias producidas sintéticamente. Esto último es ventajoso ya que las escorias industriales no siempre están disponibles en una cantidad y calidad constantes.

Para el propósito de la presente invención, un "aglutinante hidráulico latente" es preferiblemente un aglutinante en el que la relación molar de $(\text{CaO} + \text{MgO}) : \text{SiO}_2$ está en el intervalo de 0,8 a 2,5 y particularmente preferiblemente en el intervalo desde 1,0 hasta 2,0.

La escoria de alto horno es un producto de desecho del proceso de alto horno. La escoria de alto horno granulada a veces se denomina arena de escoria. La escoria de alto horno granulada molida varía en finura y distribución del tamaño de partícula dependiendo del origen y la forma de tratamiento, la finura tiene influencia sobre la reactividad. Como medida de la finura, se hace uso del valor de Blaine que normalmente está en el orden desde 200 hasta 1000, preferiblemente desde 300 hasta 500 $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$. Cuanto más finamente se muele la escoria de alto horno, mayor es la reactividad. Se ha mencionado anteriormente la composición típica de la escoria de alto horno.

La escoria de fósforo electrotérmico es un producto de desecho de la producción de fósforo electrotérmico. Es menos reactivo que la escoria de alto horno y contiene desde aproximadamente 45 hasta 50 % en peso de CaO , desde aproximadamente 0,5 % hasta 3 % en peso de MgO , desde aproximadamente 38 hasta 43 % en peso de SiO_2 , desde aproximadamente 2 hasta 5 % en peso de Al_2O_3 y desde aproximadamente 0,2 hasta 3 % en peso de

Fe_2O_3 y también fluoruro y fosfato. La escoria de acero es un producto de desecho de diversos procesos de producción de acero y tiene una composición muy variable (véase Caijun Shi, Pavel V. Krivenko, Della Roy, Alkali-Activated Cements and Concretes, Taylor & Francis, London & New York, 2006, pp. 42-51).

5 El aglutinante puzolánico se selecciona, por ejemplo, entre sílice amorfa, preferiblemente sílice precipitada, sílice pirogénica y microsílíce, harina de vidrio, cenizas volantes, por ejemplo cenizas volantes de lignito y cenizas volantes de carbón mineral, metacaolinas, puzolanas naturales como toba volcánica, trass y ceniza volcánica, zeolitas naturales y sintéticas y mezclas de las mismas. En Caijun Shi, Pavel V. Krivenko, Della Roy, págs. 51-63.

10 La sílice amorfa es preferiblemente una sílice amorfa de rayos X, es decir, una sílice que no muestra cristalinidad en el patrón de difracción de polvo. Para el propósito de esta invención, la harina de vidrio también se debe considerar como sílice amorfa.

15 La sílice amorfa utilizada de acuerdo con la invención tiene adecuadamente un contenido de SiO_2 de por lo menos 80 % en peso, preferiblemente por lo menos 90 % en peso. La sílice precipitada se obtiene industrialmente a partir de vidrio de agua mediante procesos de precipitación. Dependiendo del proceso de producción, la sílice precipitada también se denomina gel de sílice. La sílice pirogénica se produce por reacción de clorosilanos tales como tetracloruro de silicio en una llama de oxihidrógeno. La sílice pirogénica es un polvo de SiO_2 amorfo que tiene un diámetro de partícula desde 5 hasta 50 nm y un área de superficie específica desde 50 hasta 600 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

20 La microsílíce es un subproducto de la fabricación de silicio o ferrosilicio y, asimismo, consiste en gran parte en polvo de SiO_2 amorfo. Las partículas tienen diámetros del orden desde aproximadamente 0,1 μm . El área de superficie específica esté en el orden de 15 a 30 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Por otro lado, la arena de sílice comercial es cristalina y tiene partículas comparativamente grandes y un área superficial específica comparativamente baja. Se utiliza de acuerdo con la invención como agregado inerte.

25 Las cenizas volantes se forman, entre otras cosas, en la combustión de carbón en las centrales eléctricas. La ceniza volante de clase C contiene, de acuerdo con el documento WO 08/012438, aproximadamente 10 % en peso de CaO , mientras que las cenizas volantes de clase F contienen menos de 8 % en peso, preferiblemente menos de 4 % en peso y normalmente aproximadamente 2 % en peso de CaO .

El metacaolín se forma en la deshidratación del caolín. Mientras que el caolín libera agua físicamente unida a entre 100 a 200 $^\circ\text{C}$, la deshidroxilación con ruptura de la estructura reticular y la formación de metacaolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) tiene lugar a entre 500 a 800 $^\circ\text{C}$. Se acuerdo con lo anterior el metacaolín puro contiene aproximadamente 54 % en peso de SiO_2 y aproximadamente 46 % en peso de Al_2O_3 .

30 La sal mencionada anteriormente, que se selecciona entre óxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, silicatos de metales alcalinos y aluminatos de metales alcalinos, actúa como un activador alcalino para el aglutinante hidráulico y/o puzolánico atente. Se prefieren los hidróxidos de metal alcalino y los silicatos de metal alcalino.

35 El silicato de metal alcalino se selecciona adecuadamente de entre los compuestos que tienen la fórmula empírica $m \text{SiO}_2 \cdot n \text{M}_2\text{O}$, en el que M es Li, Na, K o NH_4 , o una mezcla de los mismos, preferiblemente Na o K. (El amonio debe estar comprendido en la presente invención aunque no es un metal alcalino). La relación molar de m:n es desde 0,5 hasta 3,6, preferiblemente desde 0,6 hasta 3,0 y en particular desde 0,7 hasta 2,0.

Además, el silicato de metal alcalino es adecuadamente un vidrio de agua, preferiblemente un vidrio de agua líquido y en particular un vidrio de agua de sodio o de potasio.

40 La relación de m:n (también referida como módulo) como se indicó anteriormente preferiblemente no se debería exceder ya que de lo contrario no se puede esperar una reacción completa de los componentes. También es posible emplear módulos más bajos, por ejemplo aproximadamente 0,2. Los vidrios de agua que tienen módulos más altos se deben llevar a los módulos en el intervalo de acuerdo con la invención por medio de un hidróxido de metal alcalino acuoso adecuado antes de uso.

45 Los vidrios de agua de potasio en el intervalo de módulo adecuado están comercialmente disponibles principalmente como soluciones acuosas ya que son altamente higroscópicos; los vidrios de agua de sodio en el intervalo de módulo adecuado también están disponibles comercialmente como sólidos. El contenido de sólidos de las soluciones acuosas de vidrio de agua es generalmente desde 20 % en peso hasta 60 % en peso, preferiblemente desde 30 hasta 50 % en peso.

50 Los vidrios de agua se pueden preparar industrialmente mediante la fusión de arena de sílice con los carbonatos de metales alcalinos correspondientes. Sin embargo, también se pueden obtener sin dificultad a partir de mezclas de sílice reactiva con los hidróxidos de metales alcalinos acuosos correspondientes. Por lo tanto, es posible, de acuerdo con la invención, sustituir por lo menos parte del silicato de metal alcalino por una mezcla de sílice reactiva y el hidróxido de metal alcalino correspondiente.

Adicionalmente, puede estar presente una pequeña cantidad de un aglutinante hidráulico. El aglutinante hidráulico se selecciona de manera adecuada entre cementos, en particular cemento Portland, cemento de aluminato, y también mezclas de los mismos.

5 Como se indicó anteriormente, el cemento Portland contiene aproximadamente 70 % en peso de CaO + MgO, aproximadamente 20 % en peso de SiO₂ y aproximadamente 10 % en peso de Al₂O₃ + Fe₂O₃. El cemento aluminato (cemento alto en alúmina) contiene desde aproximadamente 20 hasta 40 % en peso de CaO, hasta aproximadamente 5 % en peso de SiO₂, desde aproximadamente 40 hasta 80 % en peso de Al₂O₃ y hasta aproximadamente 20 % en peso de Fe₂O₃. Estos tipos de cemento son bien conocidos en la técnica anterior.

10 La relación del compuesto orgánico que contiene nitrógeno y/o la sal del mismo al ácido carboxílico aromático y/o la sal del mismo está comprendida adecuadamente dentro del intervalo desde 1:1 hasta 1:10, preferiblemente desde 1:5 hasta 1:10.

15 Un aglutinante de aluminosilicato activado con álcali preferido que es adecuado para el propósito de la presente invención comprende de 5 a 95, preferiblemente de 20 a 80 % en peso del aglutinante hidráulico y/o puzolánico atente, de 5 a 50, preferiblemente de 10 a 40 % en peso del silicato de metal alcalino, de 0,01 a 30, preferiblemente de 0,1 a 10 y en particular de 0,1 a 3 % en peso del compuesto orgánico que contiene nitrógeno y/o una sal del mismo, de 0,01 a 30, preferiblemente de 0,1 a 10 y en particular 0,5 a 5 % en peso del ácido carboxílico aromático y/o una sal del mismo, y de 0 a 20, preferiblemente de 0 a 10 y en particular de 0 a 5 % en peso del aglutinante hidráulico. Además, puede estar presente desde 0 hasta 90 %, preferiblemente desde 30 hasta 70 % en peso de rellenos inertes y/o desde 0 hasta 15 % en peso de aditivos. Las proporciones anteriores se deben seleccionar de
20 forma que sumen hasta el 100 % en peso.

Los posibles rellenos inertes son, por ejemplo gravas, arenas y harinas, por ejemplo aquellas a base de sílice, piedra caliza, barita o arcilla, en particular arena de sílice. También se pueden utilizar rellenos livianos tales como perlita, kieselguhr (tierra de diatomeas), mica expandida (vermiculita) y arena de espuma.

25 Los posibles aditivos son, por ejemplo plastificantes, antiespumantes, agentes de retención de agua, dispersantes, pigmentos, fibras, polvos redispersables, agentes humectantes, aditivos a prueba de agua, retardadores de fraguado, aceleradores de curado, agentes de formación de complejos y modificadores de la reología.

30 La cantidad de agua requerida para el ajuste para el propósito de esta invención no se cuenta como un constituyente del aglutinante. Generalmente se requiere desde 10 hasta 50 %, preferiblemente desde aproximadamente 25 hasta aproximadamente 35 % en peso de agua, con base en 100 % de aglutinante de aluminosilicato activado con álcali, para el fraguado.

35 El aglutinante de aluminosilicato activado con álcali puede estar comprendido en formulaciones de materiales de construcción y/o productos de construcción tales como hormigón en obra, piezas de hormigón terminadas, artículos de hormigón, bloques de hormigón y también hormigón vertido en obra, hormigón en pulverización, hormigón premezclado, adhesivos de construcción y adhesivos de sistema de compuestos de aislamiento térmico, sistemas de reparación de hormigón, lodos de sellado de un componente y dos componentes, pavimentos, rellenos tapaporos y composiciones autonivelantes, adhesivos para azulejos, yesos y enlucidos, adhesivos y selladores, sistemas de recubrimiento, en particular para túneles, canales de aguas residuales, protección de aerosol y revestimientos condensados, morteros secos, lechadas de juntas, morteros de drenaje y/o morteros de reparación.

40 Además, la presente invención proporciona como un objeto adicional un aglutinante de aluminosilicato activado con álcali que comprende escoria de alto horno, escoria de alto horno granulada y/o escoria de alto horno granulada molida como un aglutinante hidráulico latente, microsílíce, metacaolín y/o cenizas volantes como un aglutinante puzolánico, vidrio de agua de sodio y/o vidrio de agua de potasio como un activador alcalino, y ε-caprolactama y benzoato de sodio como estabilizadores congelación-descongelación.

La invención se ilustrará ahora por medio de los siguientes ejemplos.

45 Ejemplos 1-12

50 Se homogeneizaron 10,0 g de escoria de alto horno granulada molida (valor Blaine de aproximadamente 3860 cm²/g) y 20,0 g de microsílíce (sílice pirógena, valor BET de aproximadamente 11,6 m²/g) y luego se mezclaron con 20,0 g de vidrio de agua de potasio acuoso (módulo 1,0, contenido de sólidos del 52 %). Se agregaron los estabilizadores de congelación-descongelación de acuerdo con la Tabla 1, si los hubo, y 60 g de arena de cuarzo y se mezclaron adicionalmente. Se moldearon muestras de prueba prismáticas (4x2x16 cm) y, después de 24 h, se curaron durante 13 días a 60 % de humedad relativa y 20 °C. Las muestras de prueba se sometieron a 10, 15, 20 y 30 ciclos de congelación-descongelación. Los ciclos se llevaron a cabo de acuerdo con ASTM C 679-92, es decir 16 h a -19 °C y 8 h a +23 °C mientras que las muestras estaban en un baño de 4 % b.w. de solución de CaCl₂ acuosa.

55 Las pérdidas de peso respectivas en porcentaje se enumeran en la Tabla 1 a continuación. Se puede observar que, partiendo de una formulación sin estabilizadores de congelación-descongelación, la adición de un compuesto orgánico que contiene nitrógeno o benzoato de sodio por separado proporciona solo una pequeña mejora mientras

que la adición de un compuesto orgánico que contiene nitrógeno en combinación con benzoato de sodio proporciona un aumento significativo que a menudo es mayor que la suma de las mejoras de las adiciones individuales.

Ejemplos 13-18

5 El procedimiento de los Ejemplos 1-12 se siguió con concentraciones variables de benzoato de sodio y ϵ -caprolactama. Los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación. Se puede observar que, a partir de una formulación sin estabilizadores de congelación-descongelación, la adición de 1 % o incluso 2 % b.w. de benzoato de sodio o ϵ -caprolactama proporcionó por separado una mejora mucho más pequeña en la estabilidad de congelación-descongelación que la adición de 1 % de benzoato de sodio en combinación con 1 % de ϵ -caprolactama. Este hallazgo demuestra inequívocamente la existencia de un efecto sinérgico.

10

Tabla 1

Ejemplo No.	Estabilizadores de congelación-descongelación		Pérdida de peso [%] vs. Número de ciclos de congelación-descongelación			
			10	15	20	30
1	Sin benzoato de sodio	sin amina	41,0	59,3	71,6	89,0
2	2 % de benzoato de sodio	sin amina	20,9	30,4	38,7	50,5
3	Sin benzoato de sodio	0,4 % de ϵ -caprolactama	27,0	42,4	52,7	67,5
4	2 % de benzoato de sodio	0,4 % de ϵ -caprolactama	5,4	6,0	6,8	16,1
5	2 % de benzoato de sodio	0,4 % de bis(2-hidroxi)propil)amina	4,3	5,3	8,4	10,2
6	2 % de benzoato de sodio	0,4 % de trietanolamina	7,7	7,7	9,4	10,2
7	2 % de benzoato de sodio	0,4 % de polietilenimina	15,0	16,0	19,0	33,0
8	2 % de benzoato de sodio	0,4 % de 2-[(1-metilpropil)amino]etanol	14,0	16,0	17,0	28,0
9	2 % de benzoato de sodio	0,4 % de betaína	1,6	1,6	1,6	3,0
10	2 % de benzoato de sodio	0,4 % de triisopropanolamina	1,5	1,5	1,6	2,8
11	2 % de benzoato de sodio	0,4 % de 1-etil 2-pirrolidona	5,6	5,6	12,6	18,7
12	2 % de benzoato de sodio	0,4 % de N-butil etanolamina (>90 %)	3,5	3,7	6,0	6,8
13	sin benzoato de sodio	sin amina	41,0	59,3	71,6	89,0
14	1 % de benzoato de sodio	sin amina	23,4	31,7	45,9	57,8
15	2 % de benzoato de sodio	sin amina	20,8	28,3	39,2	48,4
16	sin benzoato de sodio	1 % de ϵ -caprolactama	19,3	24,0	35,1	42,2
17	sin benzoato de sodio	2 % de ϵ -caprolactama	16,4	20,9	27,1	31,5
18	1 % de benzoato de sodio	1 % de ϵ -caprolactama	7,6	8,4	10,5	16,3

REIVINDICACIONES

1. Uso de por lo menos un compuesto orgánico que contiene nitrógeno y/o una sal del mismo en combinación con por lo menos un ácido carboxílico aromático y/o una sal del mismo para mejorar la estabilidad de congelación-descongelación de un aglutinante de aluminosilicato activado con álcali, **caracterizado porque** el ácido carboxílico aromático se selecciona del grupo que consiste en ácido benzoico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido salicílico, y ácido toluico, y el compuesto orgánico que contiene nitrógeno se selecciona del grupo que consiste en aminas, lactamas, alcoholes amino, y betaínas.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la sal del compuesto orgánico que contiene nitrógeno es una sal de haluro de hidrógeno o una sal de amonio cuaternario.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la sal del ácido carboxílico aromático se selecciona del grupo que consiste en sales de metal alcalino, sales de metal alcalinotérreo, sales de aluminio, sales de metales de transición de primera fila, y mezclas de las mismas.
4. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el aglutinante de aluminosilicato activado con álcali comprende por lo menos un aglutinante hidráulico latente y/o puzolánico y por lo menos una sal seleccionada de entre óxidos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, silicatos de metal alcalino, aluminatos de metal alcalino, y mezclas de los mismos.
5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** el aglutinante hidráulico latente se selecciona de entre escorias industriales y sintéticas, en particular, escoria de alto horno, escoria de alto horno granulada, escoria de alto horno granulada molida, escoria de fósforo electrotérmica, escoria de acero, y mezclas de las mismas.
6. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** el aglutinante puzolánico se selecciona de entre sílice amorfa, preferiblemente sílice precipitada, sílice pirogénica y microsíllice, harina de vidrio, cenizas volantes, preferiblemente cenizas volantes de lignito y cenizas volantes de carbón mineral, metacaolín, puzolanas naturales tales como toba, trass y ceniza volcánica, zeolitas naturales y sintéticas, y mezclas de los mismos.
7. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** el silicato de metal alcalino se selecciona de entre compuestos que tienen la fórmula empírica $m \text{SiO}_2 \cdot n \text{M}_2\text{O}$, en la que M es Li, Na o K o una mezcla de los mismos, preferiblemente Na o K.
8. Uso de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** la relación molar de m:n es desde 0,5 hasta 3,6, preferiblemente desde 0,6 hasta 3,0 y en particular desde 0,7 hasta 2,5.
9. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado porque** esté adicionalmente presente un aglutinante hidráulico seleccionado de entre cementos, en particular cemento Portland, cemento de aluminato, y también mezclas de los mismos.
10. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, **caracterizado porque** la relación del compuesto orgánico que contiene nitrógeno y/o sal del mismo con el ácido carboxílico aromático y/o sal del mismo está comprendida dentro del intervalo desde 1:1 hasta 1:10, preferiblemente desde 1:5 hasta 1:10.
11. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el aglutinante de aluminosilicato activado con álcali está comprendido en formulaciones de materiales de construcción y/o productos de construcción tales como hormigón en obra, piezas de hormigón terminadas, artículos de hormigón, bloques de hormigón y también hormigón vertido en obra, hormigón en pulverización, hormigón premezclado, adhesivos de construcción y adhesivos de sistema de compuestos de aislamiento térmico, sistemas de reparación de hormigón, lodos de sellado de un componente y dos componentes, pavimentos, rellenos tapaporos y composiciones autonivelantes, adhesivos para azulejos, yesos y enlucidos, adhesivos y selladores, sistemas de recubrimiento, en particular para túneles, canales de aguas residuales, protección de aerosol y revestimientos condensados, morteros secos, lechadas de juntas, morteros de drenaje y/o morteros de reparación.
12. Aglutinante de aluminosilicato activado con álcali que comprende escoria de alto horno, escoria de alto horno granulada y/o escoria de alto horno granulada molida como un aglutinante hidráulico latente, microsíllice, metacaolín y/o cenizas volantes como un aglutinante puzolánico, vidrio de agua de sodio y/o vidrio de agua de potasio como un activador alcalino, y ϵ -caprolactama y benzoato de sodio como estabilizadores congelación-descongelación.