

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 511**

51 Int. Cl.:

C04B 2/10 (2006.01)

C04B 28/18 (2006.01)

E04C 1/41 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2012 PCT/EP2012/062217**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2013 WO13000859**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2012 E 12733019 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 2726431**

54 Título: **Material poroso a base de sílice y de portlandita para el relleno de ladrillos de aislamiento de estructura controlada y procedimiento de elaboración asociado**

30 Prioridad:

30.06.2011 EP 11172043

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

19.04.2018

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS
GEORGES CLAUDE (100.0%)**

**75 quai d'Orsay
75007 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**DEL-GALLO, PASCAL y
CANTONNET, JÉRÔME**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 664 511 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 poroso a base de sílice y de portlandita para el relleno de ladrillos de aislamiento de estructura controlada y procedimiento de elaboración asociado

5 La presente invención tiene por objeto un nuevo procedimiento de preparación de un ladrillo de construcción que comprende un material poroso silico-calcáreo.

Los ladrillos de tierra cocida, denominados « monomuro », de cemento, denominados « parpaint » de estructura alveolar, son utilizados ampliamente para la construcción de muros, de suelos, de tabiques u otros elementos de construcción.

10 Los alvéolos de estos ladrillos que habitualmente están vacíos, de tamaños variables y de formas diferentes, están destinados a aumentar el aislamiento térmico. Los espacios libres de estos alvéolos deben ser sin embargo de tamaño suficientemente reducido para limitar la convección térmica y sus paredes deben ser de espesor suficientemente pequeño para limitar el efecto de conducción. La resistencia térmica inducida por el espacio vacío de estos alvéolos está sin embargo limitada por el efecto de convección del aire en su seno. Se puede entonces
15 limitar este efecto produciendo ladrillos que tengan un mayor número de alvéolos, siendo estos últimos de tamaño más reducido, pero la producción de tales ladrillos es más compleja, la ventaja que así se obtiene es anulada generalmente por el aumento del efecto de conducción debido a la multiplicación de las paredes de los citados alvéolos.

20 La solicitud de patente francesa publicada con el número 2 521 197 A1, divulga ladrillos de tierra cocida con alvéolos « rellenos » de un « material celular de alto poder de aislamiento térmico », como « una espuma de poliuretano, una espuma de poliestireno, o cualquier otro material fibroso (lana de vidrio o de roca) o dividido (aglomerado de corcho) ». Sin embargo estos materiales según los casos:

(i) son inflamables y/o emiten gases tóxicos en caso de incendio,

25 (ii) son compuestos potencialmente peligrosos puesto que eventualmente están clasificados en la categoría de las FCR (Fibras Cerámicas Refractarias) que necesitan condiciones específicas de colocación y de gestión de los residuos,

(iii) pierden propiedades de aislamiento en el transcurso del tiempo (compresión del relleno),

(iv) o presentan varios de los inconvenientes indicados anteriormente.

Además, en ciertos casos el relleno de los ladrillos se hace in situ durante la obra, esto constituye una obligación suplementaria y necesita mano de obra suplementaria.

30 La solicitud de patente francesa publicada con el número 2 876 400 divulga la utilización de ladrillos huecos rellenos « con un material aislante a base de producto poroso a granel ». El material para el relleno es a base de perlita expandida o de vermiculita expandida en el cual se utiliza el almidón como espesante. Esta solicitud de patente hace mención igualmente a la utilización de otros componentes como la sílice coloidal, agentes hidrófobos, o plástico dispersado. El inconveniente de esta solución reside en la pequeña resistencia mecánica de los
35 aglomerados, que corren el riesgo de deteriorarse durante el transporte y el montaje de los elementos. Además, la estructura de pequeño poder cohesivo que en particular induce riesgos de pérdida de material durante la perforación y el recorte de los muros. La compresión de los granos durante varios años provoca eventualmente la disminución del poder aislante.

40 La solicitud de patente francesa publicada con el número 2 927 623 divulga elementos de construcción de tipo ladrillo de tierra cocida, rellenos con granos de espuma de cal. Este material poroso está constituido de una mezcla cal-cemento del 65% al 90% de material seco, de fibras, de cargas minerales, de un endurecedor y de un agente espumante. El principio es hacer tomar cal con un agente espesante para crear burbujas de aire, aprisionarlas durante la reacción y tener así una estructura porosa. El inconveniente de esta solución reside en la necesidad de utilizar productos químicos de síntesis para ayudar a la cal a endurecerse en forma de material poroso.
45 Entre estos productos se pueden citar los agentes espumantes, los gelificantes, los aceleradores de captación, los endurecedores. Por este procedimiento es difícil controlar la microestructura de un material de este tipo después de síntesis, en particular el tamaño y la distribución de los poros, la porosidad total y el tipo de apilamientos. Dicha estructura tiene una resistencia mecánica pequeña, lo que limita la reducción del número de paredes del ladrillo de tierra cocida y provoca riesgos de degradación del material poroso durante la colocación de los elementos de
50 construcción. Debe observarse también la presencia de compuestos orgánicos (endurecedor, agente espumante, ...) en el procedimiento que pueden aumentar el riesgo de resistencia al fuego.

Las solicitudes internacionales publicadas con los números WO2010/000999 y WO2010/001000 así como la solicitud de patente europea publicada con el número EP 1 887 275, divulgan un procedimiento de preparación de una estructura porosa silico-calcárea de botellas de acetileno que comprende las etapas siguientes:

- una etapa de síntesis de cal viva por calcinación a una temperatura de al menos 850 °C durante al menos una hora, de bloques de piedra caliza que comprenden al menos el 90% másico de carbonato de calcio, teniendo los citados bloques una porosidad abierta comprendida entre el 0% y el 25%,
- 5 - una etapa de mezcla de la cal viva obtenida en la etapa precedente, de agua y de sílice, que puede ser amorfa o cristalina en una relación molar CaO/SiO_2 entre 0,8 y 1; estando comprendida la relación másica agua/($\text{CaO} + \text{SiO}_2$) entre 2 y 60, preferentemente entre 3 y 25, para obtener una crema de los citados constituyentes;
- 10 - una etapa de síntesis hidrotermal de la masa de relleno por calentamiento de la citada crema preparada en la etapa precedente e introducida previamente en la botella que haya que rellenar, a una temperatura comprendida entre 150 °C y 300 °C a una presión comprendida entre $5 \cdot 10^5$ Pa y $25 \cdot 10^5$ Pa (5 bares y 25 bares) durante una duración de 10 horas a 70 horas,
- una etapa de secado para eliminar el agua residual y conferir a la masa tratada una estructura mayoritariamente cristalina a una temperatura comprendida entre 150 °C y 400 °C durante una duración de 5 horas a 48 horas.

15 Sin embargo, este procedimiento continúa siendo complejo, caro y por tanto no está adaptado a las líneas de producción actual de ladrillos, incluso aunque el mismo conduzca a un material de pequeña conductividad térmica, cuya presencia, debido a su microestructura, permita minimizar los efectos de convección:

- (i) al tener una porosidad total muy elevada, generalmente superior al 70% y preferentemente al 85%,
- (ii) al tener una distribución de tamaño superior o igual a $0,4 \mu\text{m}$ e inferior o igual a $1 \mu\text{m}$, y
- 20 (iii) al presentar una resistencia a la compresión superior a 5 MPa (5 kg/cm^2),

Los inventores han desarrollado por tanto un nuevo procedimiento que no tiene los inconvenientes anteriormente expuestos.

25 De acuerdo con un primer aspecto, la invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de un ladrillo que comprende un material poroso que comprende del 25% másico al 75% másico de sílice, y del 75% másico al 25% másico de hidróxido de calcio, que comprende las etapas sucesivas siguientes.

- Una etapa a) de síntesis de cal viva por calcinación a una temperatura superior o igual a 800 °C de bloques de piedra caliza de tamaño medio comprendido entre 1 mm y 15 mm que tiene una pureza de al menos el 90% en peso y una porosidad abierta superior al 0% e inferior o igual al 25%, para obtener partículas de cal viva;
- 30 - Una etapa b) de mezcla de la citada cal viva obtenida en la etapa a), de agua y de sílice, en una relación molar $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ comprendida entre 0,8 y 1,2 y una relación másica agua / ($\text{CaO} + \text{SiO}_2$) está comprendida entre 2 y 60, preferentemente entre 3 y 25, para obtener una crema de los citados constituyentes;
- Una etapa b1) en el transcurso de la cual todos o parte de los alvéolos de al menos un ladrillo de construcción de estructura alveolar son parcial o completamente rellenos con la citada crema preparada en la etapa b), el citado ladrillo de construcción de estructura alveolar que haya sido sometido a la citada etapa b1), es sometido sucesivamente a las etapas c) y d),
- 35 - Una etapa c) de síntesis hidrotérmica por calentamiento de la citada crema preparada en la etapa b) a una presión de vapor saturante superior o igual a 10^5 Pa e inferior o igual a $25 \cdot 10^5$ Pa, para obtener una masa cerámica, y
- 40 - Una etapa d) de secado de la citada masa cerámica obtenida en la etapa c), a una temperatura comprendida entre 100 °C y 450 °C;

estando caracterizado el citado procedimiento por que en su etapa c), la temperatura de reacción es superior o igual a 80 °C e inferior a 150 °C.

45 En el procedimiento tal como el definido anteriormente, los bloques de piedra caliza puestos en práctica en la etapa a) son de tamaño medio comprendido entre 1 mm y 15 mm, preferentemente comprendido entre 1 mm y 12 mm. Se ha determinado que estos valores les permiten ser calcinados en el núcleo en condiciones relativamente simples y obtener, después de la calcinación, una cal viva de granulometría comprendida entre 0,1 mm y 15 mm, que la garantiza una buena reactividad durante la adición de agua en la puesta en práctica de la segunda etapa del procedimiento (reactividad medida de acuerdo con la norma NF EN 459-2), sin riesgo excesivo de hidratación y/o carbonatación que podría resultar del modo de almacenamiento de la cal después de la calcinación y que, finalmente, podría afectar a la calidad de la estructura porosa silico-calcárea.

50

ES 2 664 511 T3

Los bloques de piedra caliza puestos en práctica en la etapa a) del procedimiento tal como el definido anteriormente pueden ser obtenidos por trituración de bloques de piedra caliza de mayores dimensiones y cribado subsiguiente.

5 Los mismos tienen una pureza (contenido en CaCO_3 con respecto al peso total de piedra caliza) de al menos el 90% en peso y preferentemente de al menos el 95% en peso, o de al menos el 97% en peso, que limita la presencia de impurezas susceptibles de afectar a la síntesis hidrotermal a partir de los precursores de las estructuras cristalinas anteriormente descritas.

10 La piedra caliza utilizada de acuerdo con el procedimiento de la invención contiene así preferentemente menos del 6% en peso de carbonato de magnesio y de sílice y menos del 1% en peso de aluminio, de óxido de hierro, de óxido de manganeso, de otros óxidos, especialmente de potasio, sodio, titanio y de impurezas tales como el sulfuro o el fósforo.

Finalmente, la porosidad abierta de la piedra caliza, medida por porosímetro de mercurio, es superior al 0% a inferior o igual al 25% y preferentemente está comprendida entre el 5 y el 25%, de modo que el dióxido de carbono pueda escaparse fácilmente durante la formación de la cal durante el desarrollo de la reacción química:



15 y que la cal formada no sea densificada durante esta reacción; y pueda absorber fácilmente el agua para formar la lechada de cal muy rápidamente a saber en menos de una decena de segundos durante la puesta en práctica de la etapa b) del procedimiento tal como el definido anteriormente.

20 Durante la puesta en práctica de la etapa a) del procedimiento tal como el definido anteriormente, se ha observado especialmente que, para un tiempo de espera fijado en dos horas, la temperatura no debía ser inferior a 800 °C ni superior a 1100 °C. Además, en el caso en que la temperatura de calcinación esté fijada en 1100 °C, el tiempo de espera no deberá ser sustancialmente superior a una hora. Se comprende por tanto que el especialista en la materia podrá ajustar la temperatura y la duración de cocción de la piedra caliza en una cierta medida, siempre que la temperatura sea superior a 850 °C durante al menos una hora. Podrá ser necesario en efecto un ajuste en función del tipo particular de horno, de la cantidad de piedra caliza tratada y de la disposición (tal como el espesor de capas) del producto en el interior del horno. Se prefiere una temperatura de aproximadamente 900 °C durante 25 aproximadamente tres horas. En efecto, a esta temperatura, se ha observado que la cinética de sinterizado era relativamente lenta y que el tiempo de espera solamente tenía un impacto pequeño sobre la reactividad. La cocción a esta temperatura permite por tanto ajustar la duración de calcinación a las limitaciones industriales.

30 La etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención permite por tanto obtener una cal viva que tenga una reactividad satisfactoria y apta para formar, después de síntesis hidrotermal, la fase cristalina buscada. Preferentemente, la cal viva obtenida presenta un contenido total de agua y de dióxido de carbono inferior al 2% en peso.

35 En la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención, la cal viva obtenida al final de la etapa a) es mezclada con sílice. Ésta puede ser amorfa o cristalina; ésta comprende preferentemente al menos el 90% másico de SiO_2 ; la misma contiene preferentemente al menos el 90% másico de partículas de tamaño medio inferiores a 1 μm , de modo que su reactividad con la cal sea la mayor posible. Sílices de este tipo están disponibles habitualmente en el comercio.

40 La cal y la sílice son mezcladas particularmente una con otra en una relación molar $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ igual a 1. Además, la relación másica agua/precursores sólidos (cal + sílice) es de modo más particular superior o igual a 3 e inferior o igual a 10.

De acuerdo con un aspecto particular del procedimiento tal como el definido anteriormente, en la etapa b) se añaden fibras elegidas especialmente entre las fibras sintéticas a base de carbono tales como las descritas en el documento US-A-3454.362, de fibras de vidrio alcalino-resistentes, tales como las descritas en el documento US-A-4.349.643 o fibras de vidrio de celulosa tales como las descritas en el documento EP-A-262301.

45 De acuerdo con esta opción, la cantidad de fibras presente es inferior o igual al 20% másico, y preferentemente, inferior o igual al 10% másico del conjunto de los precursores sólidos puestos en práctica en la etapa b).

La invención tiene por objeto de modo más particular el procedimiento tal como el descrito anteriormente, en el cual en la etapa b), no se añade ninguna fibra.

50 De acuerdo con un aspecto particular del procedimiento tal como el definido anteriormente, durante la etapa b), se añaden uno o varios agentes dispersantes y/o aglomerantes, tales como los derivados de celulosa, en particular la carboximetilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa o la etilhidroxetilcelulosa, poliéteres, tales como el polietilenglicol, arcillas sintéticas de tipo esmectita, sílice amorfa de superficie específica comprendida ventajosamente entre 1 y 300 m^2/g , y sus mezclas, y/o uno o varios lubricantes tales como un poli(oxietileno).

La estructura porosa silico-calcárea puede incluir opcionalmente agentes dispersantes y/o aglomerantes, tales como los derivados de celulosa, en particular la carboximetilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa o la etilhidroxietilcelulosa, poliéteres, tales como el polietilenglicol, arcillas sintéticas de tipo esmectita, sílice amorfa de superficie específica comprendida ventajosamente entre 1 y 300 m²/g y sus mezclas, sin que esta lista sea limitativa.

5 Durante la etapa c) realizada como se definió anteriormente, la crema resultante de la etapa b) es calentada durante una duración comprendida generalmente entre 1 h a 40 h. De acuerdo con un aspecto particular del procedimiento tal como el definido anteriormente, en su etapa c), la temperatura de reacción es superior o igual a 100 °C y de modo más particular inferior o igual a 130 °C. De acuerdo con otro aspecto particular, la etapa c) del procedimiento tal como el definido anteriormente es puesta en práctica a una presión de vapor saturante inferior o igual a 5x10⁵ Pa (5
10 bares) preferentemente inferior o igual a 3x10⁵ Pa (3 bares).

Durante la etapa d) del procedimiento tal como el definido anteriormente, la duración del secado está comprendida generalmente entre 1 hora y 48 horas y es realizada generalmente a la presión atmosférica. De modo más particular, esta etapa tiene por función no solamente evacuar el agua residual, sino también conferir a la masa tratada una estructura cristalina. La puesta en práctica de esta etapa es realizada en un horno tradicional eléctrico o de gas; éste puede o no ser el mismo que el utilizado para la etapa c). De acuerdo con un aspecto particular del procedimiento tal como el definido anteriormente, en su etapa d), la temperatura de secado es superior o igual a 100 °C e inferior o
15 igual a 150 °C.

El material poroso obtenido por el procedimiento tal como el definido anteriormente comprende principalmente del 25% másico al 75% másico de sílice, y del 25% al 75% de hidróxido de calcio. El mismo puede comprender también, en el estado de trazas, fases resultantes del binario CaO-SiO₂, principalmente fases silico-calcáreas de tipo Si_xCa_yO_z(OH)_w, i(H₂O).
20

De acuerdo con un aspecto particular de esta variante de procedimiento tal como el definido anteriormente, el citado ladrillo de construcción de estructura alveolar es previamente mojado con agua antes de la puesta en práctica de la etapa b1).

25 De acuerdo con este aspecto particular, el citado ladrillo de construcción es de modo más particular sumergido en un recipiente lleno de agua y dejado un tiempo suficientemente largo para que el mismo quede empapado de agua.

De acuerdo con otro aspecto particular de la variante del procedimiento tal como el definido anteriormente, al menos el 50% de los alvéolos del citado ladrillo de construcción de estructura alveolar, son parcial o totalmente rellenados con la citada crema preparada en la etapa b).

30 De acuerdo con otro aspecto particular de la variante del procedimiento tal como el definido anteriormente, por parcialmente relleno, se significa que un alvéolo es rellenado al menos el 50% de su volumen interno con la citada crema preparada en la etapa b).

De acuerdo con otro aspecto muy particular de la variante del procedimiento tal como el definido anteriormente, todos los alvéolos del citado ladrillo de construcción de estructura alveolar, son rellenados al menos el 50% de su volumen interno con la citada crema preparada en la etapa b).
35

De acuerdo con otro aspecto muy particular de la variante del procedimiento tal como el definido anteriormente, todos los alvéolos del citado ladrillo de construcción de estructura alveolar son completamente rellenados con la citada crema preparada en la etapa b).

40 La invención tiene por objeto también un procedimiento para mejorar el rendimiento de aislamiento térmico de un ladrillo de construcción de estructura alveolar y de modo más particular de un ladrillo de tierra cocida o de cemento, caracterizado por que se rellenan parcial o completamente todos o parte de los alvéolos del citado ladrillo de construcción de estructura alveolar, con la citada crema preparada en la etapa b).

De acuerdo con otro aspecto particular de este procedimiento, se rellenan al menos el 50% de su volumen interno, todos los alvéolos de ladrillo de construcción de estructura alveolar.

45 El material poroso del ladrillo obtenido por el procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por que el mismo es una mezcla de sílice (SiO₂) y de portlandita (Ca(OH)₂) aglomeradas, en el cual se pueden encontrar fases resultantes del binario CaO-SiO₂ principalmente fases silico-calcáreas de tipo Si_xCa_yO_z(OH)_w, i(H₂O). El mismo comprende del 25% al 75% de sílice (SiO₂) y del 25% al 75% de portlandita (Ca(OH)₂).

50 La porosidad global resultante de este material es entonces importante y se sitúa generalmente entre el 70% y el 95%, preferentemente entre el 80% y el 90%. Esta porosidad importante acoplada a una distribución (sistema bimodal centrado alrededor de 0,01 μm - 0,2 μm y 0,5 μm a 1 μm) y a tamaños de poros controlados (< 5μm, preferentemente < 1μm) permite a los materiales limitar los fenómenos de convección del aire en el alvéolo y por tanto presentar un coeficiente de conductividad muy pequeño.

Los materiales silico-calcáreos elaborados deben tener una porosidad suficiente y una distribución y tamaños de poros adecuados para disminuir el fenómeno de conducción térmica. Los mismos deben igualmente presentar una buena resistencia mecánica, consecuencia de la morfología y del apilamiento de las cristalitas. Estos materiales están constituidos clásicamente de masas cerámicas silico-cálcicas porosas, obtenidas por ejemplo a partir de una mezcla homogénea en el agua (H₂O), de cal viva (CaO) o de lechada de cal (Ca(OH)₂) y de sílice (SiO₂), especialmente en forma de harina de cuarzo).

De modo más preciso, los inventores han demostrado ahora que los inconvenientes de la técnica anterior podían ser superados utilizando una estructura porosa silico-calcárea de ladrillo que se presente en forma de fases cristalinas presentes en proporciones particulares. En la estructura porosa silico-calcárea de acuerdo con la invención, estas dos fases cristalizadas se presentan en forma de disposiciones cristalizadas y aglomerado entre ellas. Este aglomerado está compuesto de nódulos más o menos esféricos dispuestos uno contra otro. En el interior de estos nódulos, se encuentran las dos fases cristalinas mezcladas con la sílice en forma de granos y la portlandita en forma de agujas aciculares de pequeño tamaño. Este apilamiento microestructural particular es el que confiere a los materiales una distribución de poros bimodal con $d_{90} < 1 \mu\text{m}$ y una porosidad superior al 80% que permiten casi suprimir cualquier efecto de convección del aire (« aprisionamiento del aire ») en los alvéolos « rellenos » de los ladrillos.

La estructura porosa silico-calcárea de acuerdo con la invención tiene preferentemente una resistencia a la compresión superior o igual a 5 kg/cm², o sea 5 MPa, de modo más preferente superior a 20 kg/cm², o sea 20 MPa. La resistencia mecánica a la compresión puede ser medida por la elaboración de un cubo de 100 x 100 mm² de material poroso y aplicación sobre la cara superior del mismo de una fuerza en presión mientras que el mismo es mantenido contra una placa metálica horizontal. Esta fuerza corresponde a la presión (en kg/cm² o MPa) a partir de la cual el material empieza a fisurarse.

El material poroso obtenido por el procedimiento objeto de la presente invención, presenta una conductividad térmica global de aproximadamente 0,05 W/m/°K, que de modo más amplio se sitúa entre 0,01 W/m/°K a 0,10 W/m/°K.

La presente invención permite superar estos inconvenientes de la técnica anterior preparando un material poroso inorgánico a base de CaO-SiO₂ de estructura controlada con su procedimiento de elaboración asociado en el que las propiedades microestructurales (tamaños y distribución del tamaño de los poros de tipo micro y meso porosos, porosidad total, estructura del apilamiento, contactos paredes de los ladrillos-material poroso) y la composición química le confieren, en particular, una conductividad térmica (λ) pequeña a 25 °C, generalmente inferior a 100 mW/°C.m y preferentemente inferior a 70 mW/°C.m.

EJEMPLOS

Preparación de un material poroso de acuerdo con la invención

Etapa a): calcinación de la piedra caliza

Se ha utilizado una piedra caliza que tiene las características siguientes:

Composición (máscica):

97,50% CaCO₃, 100% MgCO₃, 0,8% SiO₂, 0,16% Al₂O₃, 0,5% Fe₂O₃

Granulometría: 5 mm a 10 mm

Porosidad: 18,9%

D50: 0,93 μm

Se han extendido aproximadamente 40 kg de esta piedra caliza sobre cuatro suelos que soportan cada uno 10 kg de este producto, con un espesor de 3 cm, y han sido calcinados después en un horno eléctrico bajo atmósfera de aire seco, regulado a una velocidad de aumento de temperatura de 5 °C/min hasta 900 °C y mantenido después 5h a esta temperatura. La ventilación ha sido activada durante el aumento de temperatura y la espera, después cortada en el enfriamiento, que era de tipo no forzado. La cal producida responde a una reactividad medida de acuerdo con la norma NF EN 459-2, a saber una extinción del producto a 60 °C después de adición de agua en menos de 10 s y después una temperatura máxima de la lechada de cal comprendida entre 70 °C y 82 °C.

Etapa b): Preparación de la crema

La cal viva obtenida en la etapa a) ha sido extinguida con la ayuda de agua caliente (43 °C), y mezclada después en agua a 20 °C con diversos coadyuvantes, para obtener una crema que tiene la composición indicada en la tabla 1 que sigue.

Tabla 1: Composición de la crema

Constituyente	Cantidad
CaO	172 g
SiO ₂	180 g
Agua	1258 g

5 Esta crema es después del relleno de los alvéolos de ladrillos sintetizada en condiciones hidrotermales suaves (temperatura comprendida entre 100-120 °C, presión de vapor saturante comprendida entre 0,1 bares relativos y 2 bares relativos), o bien en condiciones de síntesis hidrotermales más severas (temperatura comprendida entre 120 °C e inferior a 150 °C, presión de vapor saturante comprendida entre 1 bar relativo y 7 bares relativos). El primer modo se denominará síntesis hidrotermal en modo simplificado de baja temperatura (100 °C a 120 °C, 0,1 bares relativos a 2 bares relativos), el segundo se denominará síntesis hidrotermal en modo simplificado de media temperatura (de 130 °C a inferior a 150 °C, 1 bar relativo a 7 bares relativos). La consecuencia, como se ilustra en los dos ejemplos que siguen, será:

10 - En el modo simplificado de baja presión (0,1 bares relativos a 1 bar relativo) y baja temperatura (100 °C a 120 °C) de acuerdo con la invención, la presencia principalmente de sílice y de portlandita con una microestructura controlada; pocas fases silico-calcáreas parecen presentes;

15 - En el modo simplificado de media presión (1 bar relativo a 7 bares relativos) y media temperatura (de 120 °C a inferior a 150 °C) de acuerdo con la invención, la presencia conjunta de sílice, de portlandita y de fases silico-calcáreas. Las fases silico-calcáreas son principalmente del tipo $Ca_xSi_yO_z(OH)_i \cdot jH_2O$, como la xenolita, la fosagita, la toberemorita 11A, la Torbemorita 9A, la Riversideita 9Å, la Trabzonita $[Ca_4Si_3O_{10}, 2H_2O]$, la Rosenhanhita $[Ca_3Si_3O_8(OH)_2]$, la Killalaita $[Ca_6Si_4O_{14}, H_2O]$, o la Girolita.

20 - En el modo estándar de presión elevada (10 bares a 25 bares) y temperatura elevada (160 °C a 210 °C) según el estado de la técnica, la presencia muy mayoritaria de fases silico-calcáreas y en particular de xenolita.

Etapa c): Síntesis hidrotermal en modo simplificado de baja temperatura (de 100 °C a 120 °C)

25 La crema obtenida en la etapa b ha sido inyectada en los alvéolos de un ladrillo de dimensión 12x40x40 275x200x565 mm, vigilando que las eventuales burbujas en el seno de la pasta sean evacuadas. Una vez rellenado, el ladrillo es colocado en el interior de un autoclave, después colocado en el interior de un horno en el que es calentado a una temperatura de consigna de 120 °C y durante 40 horas, a una presión igual a la presión de vapor saturante a la temperatura dada, o sea 1 bar relativo a 2 bares relativos.

Etapa d). secado

A continuación el ladrillo ha sido secado en un segundo horno después de haberle sacado del autoclave, a una temperatura de consigna de 100 °C y durante una duración suficiente de 24 h, a presión atmosférica.

30 Resultados

Las figuras 1A y 1B son fotografías de una sección de un alvéolo de ladrillo de aislamiento así como de un ladrillo entero de la construcción, rellenos de un material poroso de acuerdo con la invención.

35 Las figuras 2A y 2B son fotografías tomadas con microscopio electrónico (dos aumentos diferentes). Las mismas hacen aparecer la microestructura de la masa porosa obtenida de acuerdo con el procedimiento objeto de la presente invención. Éstas permiten poner en evidencia nódulos de fibras de pequeño tamaño (longitud < 500 nm) que inducen la mesoporosidad (poros < 0,2 μm), induciendo después el apilamiento de estos nódulos (gérmenes) una microporosidad (del orden de 0,7 μm a 0,9 μm).

40 Se observa así una porosidad total del orden del 85% al 80% con agujas enmarañadas de tamaños (longitud, espesor, anchura) diversos que inducen una distribución de tamaño (d90) de poro inferior a 1 μm como ilustra la Figura 3. Se observa también que el sistema es principalmente bimodal constituido de poros del orden de 0,05 μm a 0,2 μm y de 0,6 μm a 0,8 μm. Los análisis microscópicos (véase la figura 2) confirman esta distribución de tamaño de poros.

45 Los análisis DRX de este material poroso dan una composición de fase constituida por el 50% de SiO₂ y el 50% de Ca(OH)₂. Debe observarse la presencia de trazas de compuestos silico-calcáreos difícilmente identificables por DRX (fases de tipo $Ca_xSi_yO_z(OH)_i \cdot jH_2O$).

La cartografía EDS (véase la Figura 4) confirma esta repartición y pone en evidencia las presencias de granos de sílice de tamaño micrónico no reaccionados y caracterizándose la portlandita por enmarañamiento de gérmenes portadores de agujas aciculares.

- 5 La Figura 5 pone en evidencia las propiedades de conductividad térmica de la masa porosa preparada por el procedimiento de acuerdo con la invención (Material 1). A título de comparación, se ha medido la conductividad térmica de una masa porosa (Material 2) utilizada para el relleno de las botellas de acetileno y preparada por el procedimiento descrito en la solicitud de patente europea EP 1 887 275.

Temperatura media (en °C)	Conductividad térmica (en W/m.K)		
	Material 2	Material 1	Diferencia
25	0,093	0,067	-28%
197	0,119	0,081	-32%
398	0,173	0,129	-25%
597	0,269	0,209	-22%

- 10 Las diferencias entre los dos productos, resultante de la diferencia entre el procedimiento de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica, son las siguientes:

(I) una microestructura diferente

- Monomodal en el caso del material 2 comprendida entre 0,5 μm y 0,8 μm ;
- Bimodal en el caso del material 1;

(ii) una porosidad total del mismo orden: del 82% al 85% en los dos casos;

- 15 (iii) fases cristalinas diferentes:

- Xenolita $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}$, iH_2O en el caso del material 2,
- Una mezcla de sílice (SiO_2) y de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) aglomeradas, en el seno de la cual se pueden igualmente encontrar en el estado de trazas, fases resultantes del binario CaO-SiO_2 principalmente fases silico-calcáreas tipo $\text{Si}_x\text{Ca}_y\text{O}_z(\text{OH})_w$, $\text{i}(\text{H}_2\text{O})$ en el caso del material 1).

- 20 Esta diferencia de microestructura induce una conductividad térmica más baja para el material 1, para temperaturas comprendidas entre 25 °C y 600 °C valores del 20-30% inferiores al del material 2).

Etapa c'): síntesis hidrotermal en modo simplificado de media temperatura (de 130 °C a inferior a 150 °C)

- 25 La crema obtenida en la etapa b) ha sido inyectada en los alvéolos de un ladrillo de dimensión 12x40x40 275x200x565 mm, vigilando que se evacuen eventuales burbujas en el seno de la pasta. Una vez rellenados, el ladrillo es colocado en el interior de un autoclave, y después, colocado en el interior de un horno, es calentado a una temperatura de consigna de 130 °C a 150 °C y durante 40 horas, a una presión igual a la presión de vapor saturante a la temperatura dada, o sea de 4 bares a 6 bares relativos.

Etapa d'). Secado

- 30 El ladrillo ha sido secado después en un segundo horno después de haberle sacado del autoclave, a una temperatura de consigna de 100 °C y durante 24 horas, a presión atmosférica.

Resultados

Las figuras 6A y 6B son dos fotos tomadas con microscopio electrónico (dos aumentos diferentes) de la masa porosa obtenida después del secado. Se observa una estructura formada de placas de 0,05 μm a 2 μm de espesor y de 0,5 μm a 3 μm de anchura. Estas placas enredadas una con otra, forman una estructura porosa.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un ladrillo que comprende un material poroso que comprende del 25% másico al 75% másico de sílice, y del 75% másico al 25% másico de hidróxido de calcio, que comprende las etapas sucesivas siguientes.

- 5 - Una etapa a) de síntesis de cal viva, por calcinación a una temperatura superior o igual a 800 °C de bloques de piedra caliza de tamaño medio comprendido entre 1 mm y 15 mm que tiene una pureza de al menos el 90 % en peso y una porosidad abierta superior al 0% a inferior o igual al 25%, para obtener partículas de cal viva;
- 10 - Una etapa b) de mezcla de la citada cal viva obtenida en la etapa a), de agua y de sílice, en una relación molar CaO/SiO_2 comprendida entre 0,8 y 1,2 y una relación másica agua / $(\text{CaO} + \text{SiO}_2)$ está comprendida entre 2 y 60, preferentemente entre 3 y 25, para obtener una crema de los citados constituyentes;
- 15 - Una etapa b1) en el transcurso de la cual todos o parte de los alvéolos de al menos un ladrillo de construcción de estructura alveolar son parcial o completamente rellenados con la citada crema preparada en la etapa b), y el citado ladrillo de construcción de estructura alveolar que haya sido sometido a la citada etapa b1), es sometido sucesivamente a las etapas c) y d),
- Una etapa c) de síntesis hidrotérmica por calentamiento de la citada crema preparada en la etapa b) a una presión de vapor saturante superior o igual a 10^5 Pa e inferior o igual a 25×10^5 Pa, para obtener una masa cerámica, y
- 20 - Una etapa d) de secado de la citada masa cerámica obtenida en la etapa c), a una temperatura comprendida entre 100 °C y 450 °C;

estando caracterizado el citado procedimiento por que en su etapa c), la temperatura de reacción es superior o igual a 80 °C e inferior a 150 °C.

2. Procedimiento tal como el definido en la reivindicación 1 caracterizado por que en su etapa b), la relación másica agua/ $(\text{CaO} + \text{SiO}_2)$ es superior a 3 e inferior o igual a 10.

25 3. Procedimiento tal como el definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 caracterizado por que en su etapa c), la temperatura de reacción es superior o igual a 100 °C.

4. Procedimiento tal como el definido en la reivindicación 3 caracterizado por que en su etapa c), la temperatura de reacción es inferior o igual a 130 °C.

30 5. Procedimiento tal como el definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que en su etapa c), la presión de vapor saturante es inferior o igual a 3×10^5 Pa.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el citado ladrillo de construcción de estructura alveolar es un ladrillo de tierra cocida.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el citado ladrillo de construcción de estructura alveolar es previamente mojado con agua antes de la puesta en práctica de la etapa b1).

35 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que todos los alvéolos del citado ladrillo de construcción de estructura alveolar, son rellenados al menos en el 50% de su volumen interno con la citada crema preparada en la etapa b).

40 9. Procedimiento para mejorar el rendimiento de aislamiento térmico de un ladrillo de construcción de estructura alveolar y de modo más particular de un ladrillo de tierra cocida o de cemento, caracterizado por que todos o parte de los alvéolos del citado ladrillo de construcción de estructura alveolar se rellenan parcial o completamente, con la citada crema preparada en la etapa b) del procedimiento tal como el definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

10. Procedimiento tal como el definido en la reivindicación 9, caracterizado por que se rellenan al menos el 50% de su volumen interno, todos los alvéolos del citado ladrillo de construcción de estructura alveolar.

45

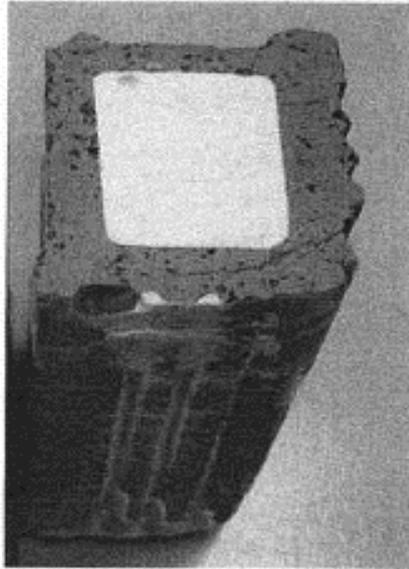


FIGURA 1A

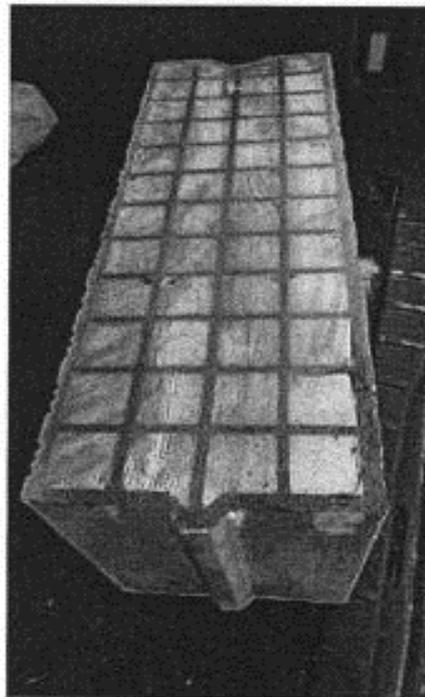


FIGURA 1B

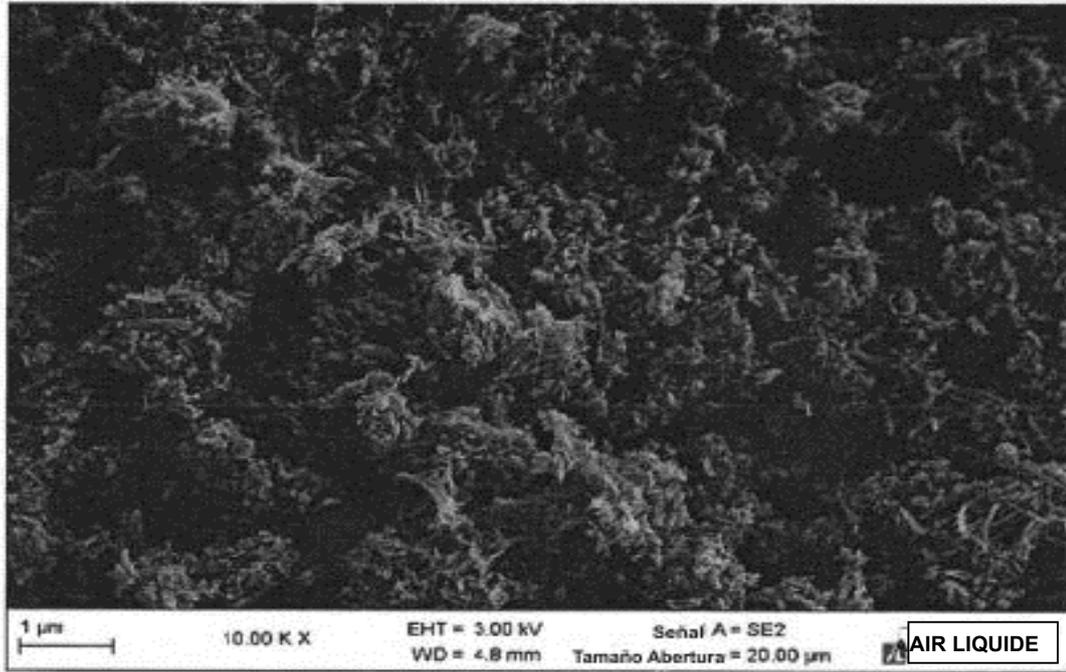


FIGURA 2A

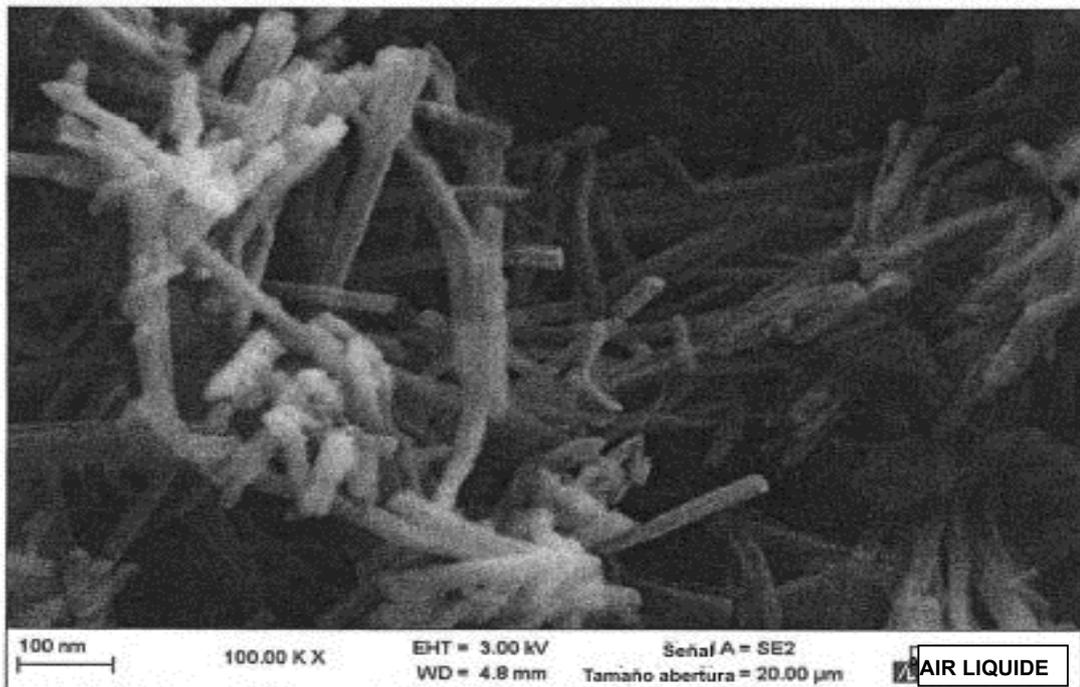


FIGURA 2B

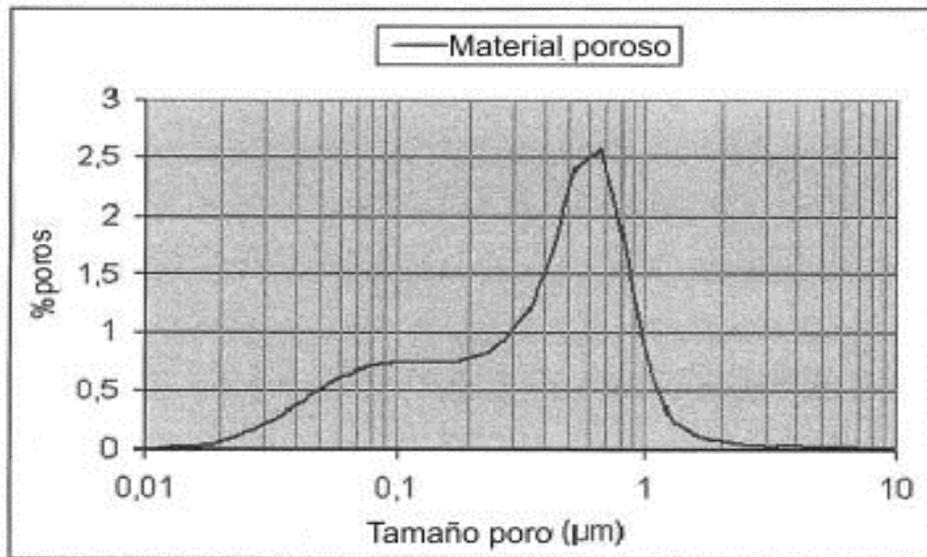


FIGURA 3

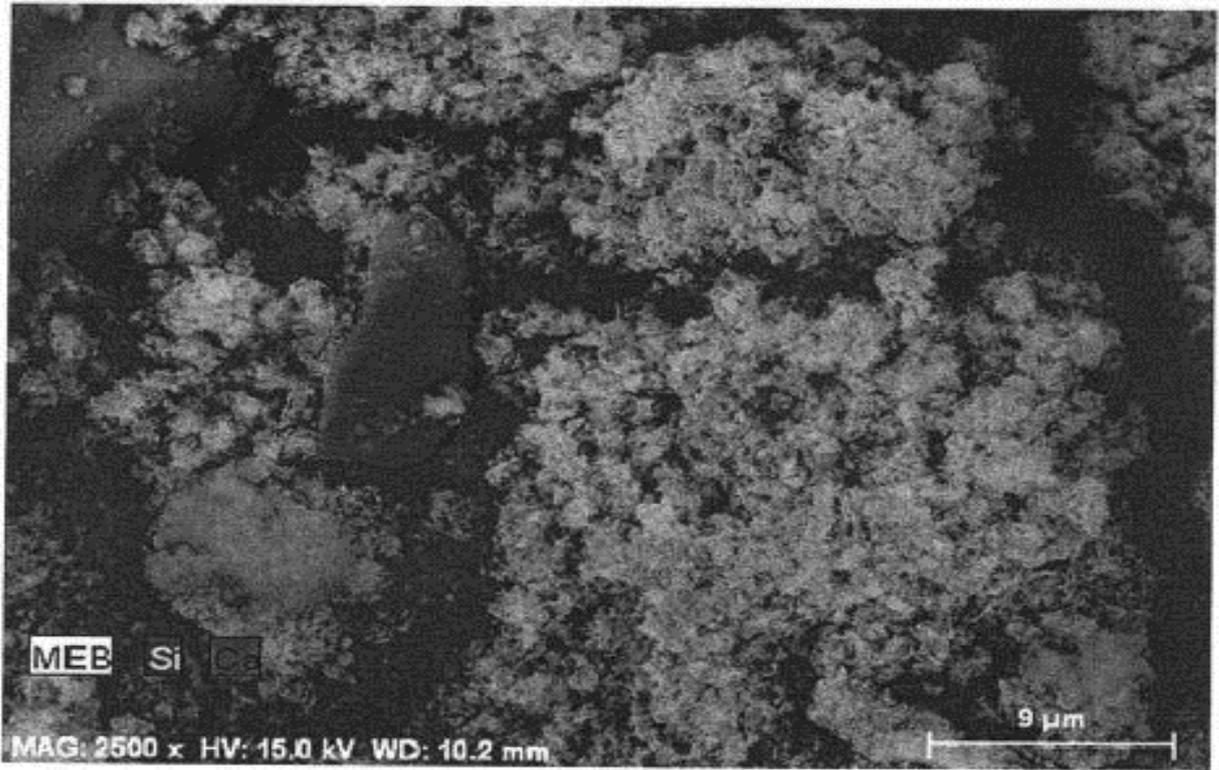


FIGURA 5

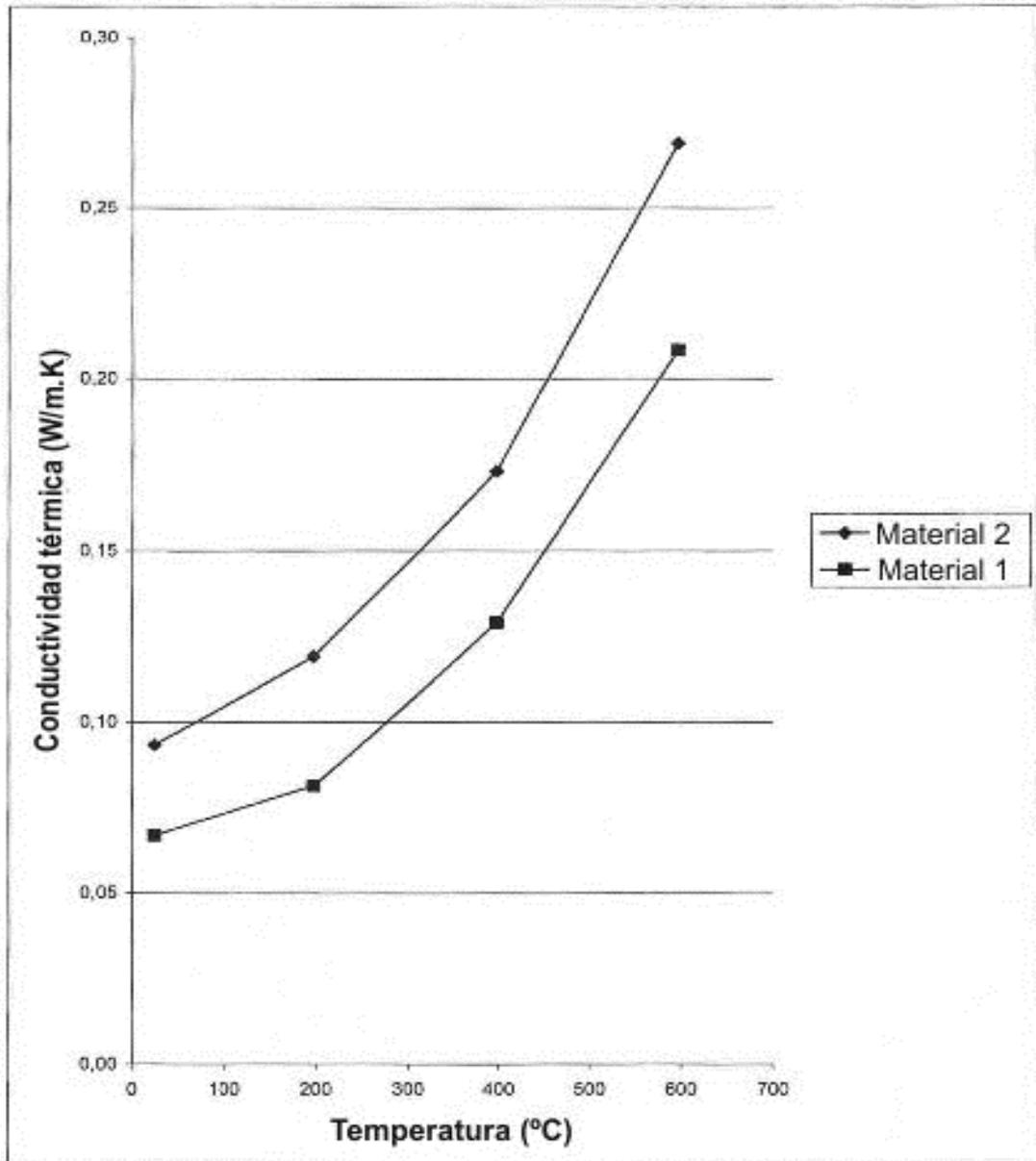


Figura 6

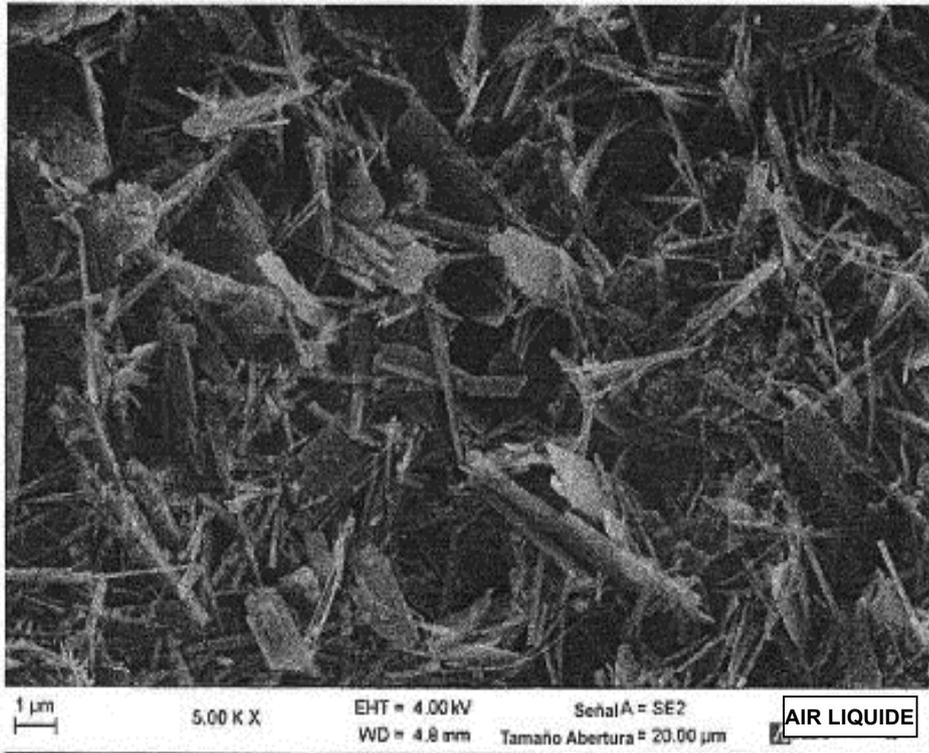


FIGURA 7A

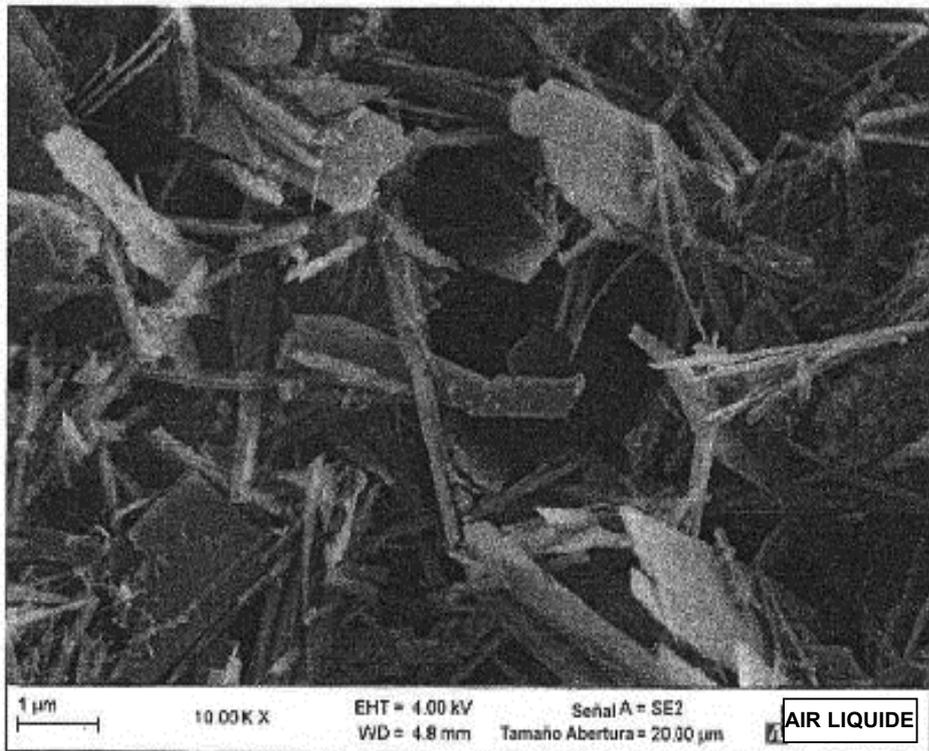


FIGURA 7B