

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 269**

21 Número de solicitud: 201730266

51 Int. Cl.:

C08K 7/26 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

28.02.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.09.2018

71 Solicitantes:

I-BOX CREATE, S.L. (100.0%)
Avda. El Vedat, Nº 105-bajo - Despacho-12
46900 TORRENT (Valencia) ES

72 Inventor/es:

FORT ALARCÓN, Lisardo M.;
ALFONSO LUCAS, Rafael;
LLORIS CORMANO, Jose Manuel;
SUESTA FALCÓ, Cristina;
LECHA TAITOT, Margarita E. y
CALERO RODRÍGUEZ, Pilar

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **MEZCLA DE HORMIGÓN QUE COMPRENDE UNA ARCILLA LAMINAR DE INTERCAMBIO CATIONICO, ARCILLA LAMINAR DE INTERCAMBIO CATIONICO Y USO**

57 Resumen:

Mezcla de hormigón que contiene una arcilla laminar de intercambio catiónico, en que dicha arcilla laminar comprende un organosilano anclado en su espacio interlaminar y al menos un compuesto aniónico unido a dicho organosilano. La arcilla así modificada es un compuesto intermedio para poder insertar aniones en una matriz de carga positiva con gran capacidad de intercambio que en principio hubiera admitido cationes, como por ejemplo las esmectitas. El resultado es que tiene la capacidad de liberar de forma controlada los aniones inhibidores de la corrosión intercalados entre sus láminas como respuesta a un aumento de la concentración de aniones cloruro o disminución del pH en composiciones en base cemento como el hormigón armado.

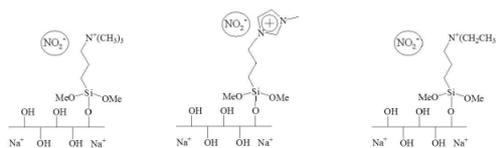


Figura 1

MEZCLA DE HORMIGÓN QUE COMPRENDE UNA ARCILLA LAMINAR DE INTERCAMBIO CATIONICO, ARCILLA LAMINAR DE INTERCAMBIO CATIONICO Y USO

5

DESCRIPCIÓN

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención refiere a un aditivo para hormigón, para uso en el sector de construcción.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Aunque las estructuras de hormigón armado son muy duraderas sufren también daños visibles atribuibles a la corrosión del acero. Por ello existe actualmente la necesidad de desarrollo de inhibidores de la corrosión efectivos.

15

Los daños generados por la corrosión se producen por la bajada del pH en el hormigón. La entrada de anhídrido carbónico atmosférico a través de los poros descarbonata el hormigón para formar ácido carbónico. Este efecto está incrementado además en zonas de ambientes marinos por la presencia de iones cloruro.

20

En la presente solicitud se entiende por "corrosión" al proceso electroquímico que tiene lugar en la superficie de un metal cuando se pone en contacto con agua, oxígeno u otros elementos corrosivos que ocasionan su deterioro.

25

Entre los métodos de protección frente a la corrosión para hormigón armado se distinguen los que actúan sobre el hormigón y los que lo hacen sobre el acero.

30

Los métodos que actúan sobre el acero lo hacen a modo de recubrimiento. Su principal desventaja es la pérdida de adherencia entre la barra de refuerzo y la matriz de hormigón, que supone una merma de las propiedades mecánicas de la estructura. La durabilidad de estos recubrimientos está limitada además en un medio de pH > 13, como es el hormigón.

Los métodos que actúan sobre el hormigón se valen de resinas, ceras, pinturas y membranas de protección aplicados como recubrimiento, o bien de aditivos inhibidores de la corrosión añadidos en la mezcla. Estos últimos tienen la ventaja de su fácil utilización y el inconveniente de que su efectividad contra los efectos de los iones cloruro y el anhídrido carbónico es de momento discutible.

Existen recubrimientos sobre la superficie del hormigón que utilizan un compuesto de organosilicio con posibilidad de migrar hacia el interior a la armadura. Este compuesto retarda la migración de las sales a través de la estructura gracias a un efecto de repulsión del agua. Sin embargo, no la consigue eliminar en periodos largos de tiempo.

En este sentido, la patente US 6174461 B1 divulga un recubrimiento de silicato o siloxano modificado con silanos que actúa como material sellante aplicado sobre el hormigón a modo de recubrimiento exterior. El inhibidor puede ser una sal de amina, un amino alcohol, un glucoheptanoato o nitrito cálcico o una mezcla de ellos. Se trata de un producto efectivo para aplicación en procesos de reparación y mantenimiento de estructuras que puede migrar por lixiviación. Pero además de que es una solución poco duradera su gran inconveniente es que la lixiviación se produce de igual modo hacia el interior como al exterior de la estructura contaminando el medioambiente. La publicación no sugiere que el inhibidor se libere de modo controlado ni describe que pueda estar soportado en la estructura de una arcilla laminar, como en la presente invención.

US 2010119851 A1 describe una formulación para prevenir la corrosión que comprende un polímero orgánico soluble en agua y un compuesto de organosilicio a base de una mezcla oligomérica de alquil-alcoxi-siloxanos. El producto se aplica como recubrimiento barrera sobre la superficie exterior del hormigón para evitar la entrada de sales, presentando los mismos problemas que el caso anterior.

En la técnica se utilizan en el seno del hormigón nitritos de metales alcalinos y alcalinotérreos como inhibidores químicos de la corrosión. En concreto, nitrito sódico o nitrito cálcico. El inconveniente de los nitritos es que empeoran las prestaciones iniciales del hormigón, retrasan el proceso de curado y reducen la resistencia

mecánica. Al tratarse además de compuestos solubles sufren procesos de lixiviación perdiéndose parte del producto y liberándose al entorno.

5 US 2003/0101898 A1 describe una composición basada en organosilano y/o organosiloxano que se añade de forma directa en la mezcla del hormigón para reducir la corrosión activa del acero del refuerzo. Al ser un compuesto líquido de nuevo se puede perder por lixiviación. Por otro lado, se ha comprobado que la acción de inhibidores solubles en agua sobre la superficie del acero presente en la matriz de hormigón no siempre tiene un efecto positivo sobre las corrientes de corrosión. Este
10 hecho puede ser debido a que el inhibidor no difunde suficientemente bien a través del cemento y no se alcanza una concentración suficiente de inhibidor en la superficie del metal. Por el contrario, las arcillas modificadas de la presente invención sí quedan dispersadas de forma homogénea y eficiente dentro de la mezcla.

15 Se han publicado diversas patentes relacionadas con inhibidores que incluyen arcillas laminares aprovechando su capacidad para albergar compuestos activos en el espacio interlaminar.

20 La carga superficial de las arcillas es el resultado de la sustitución isomórfica a lo largo de la estructura cristalina. Existen dos grandes grupos de arcillas en función de su carga. Las aniónicas con estructura laminar de tipo hidróxido presentan carga positiva, son capaces de intercambiar aniones y se conocen también como hidrotalcitas o hidróxidos dobles laminares; son las “arcillas de intercambio aniónico”. Las catiónicas o “arcillas de intercambio catiónico” están formadas por láminas de aluminosilicatos y
25 presentan carga negativa con capacidad de albergar pequeños cationes en el espacio interlaminar.

Dentro del grupo de las catiónicas, las esmectitas son conocidas por su gran capacidad de intercambio. En las esmectitas, la sustitución isomórfica da lugar a carga
30 negativa en las láminas que generalmente queda compensada por la intercalación de cationes como Na^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} , fácilmente intercambiables.

Las arcillas laminares de intercambio catiónico son capaces de inhibir la corrosión en el acero galvanizado cuando se produce deslaminación. Por ejemplo, la bentonita

proporciona un sistema de liberación para cationes de tierras raras y de alcalinotérreos que sólo son liberados cuando un electrolito aparece en la superficie de un metal corroído.

- 5 Las arcillas aniónicas o hidrotalcitas son poco comunes en la naturaleza. Están formadas por hidróxidos doble laminares de metales con estructura de láminas cuyo espacio interlaminar tiene carga positiva y es capaz de retener aniones y moléculas, presentando propiedades de intercambio aniónico. Sin embargo, presentan una capacidad de intercambio iónico limitada, muy inferior a las esmectitas catiónicas. La
- 10 capacidad de inhibición de un inhibidor de corrosión ligado a hidrotalcitas es por necesidad reducida.

Los compuestos a partir de hidrotalcitas modificadas resuelven el problema de la corrosión usados como aditivos en productos de recubrimiento o pinturas que se

15 aplican sobre superficies metálicas. A este respecto, la patente US 7481877 B2 describe hidrotalcitas modificadas con un agente inhibidor de la corrosión para aditivar una pintura de recubrimiento. El producto consigue un efecto sinérgico. Sin embargo, no se contempla su aplicación sobre barras de refuerzo de hormigón armado inmersas en un medio a $\text{pH} > 13$.

20

La patente US 7879146 B2 describe un método para la liberación controlada de una serie de aditivos orgánicos que actúan como superplastificantes y acelerantes o retardantes de curado y están intercalados en hidrotalcitas para composiciones en base cemento. Se aprovecha la capacidad de intercambio de aniones orgánicos e

25 inorgánicos para la modificación de la consistencia y tiempo de fraguado del hormigón fresco. El aditivo en este caso se enlaza directamente en el espacio interlaminar. Sin embargo y tal como se ha comentado arriba, la capacidad de intercambio de estas hidrotalcitas es limitada.

30 WO 2011065825 A1 describe un sistema inhibidor de la corrosión del hormigón armado con hidrotalcitas modificadas con inhibidores específicos, que incluyen grupos carboxílicos y grupos amino. Sin embargo, otro inconveniente de las hidrotalcitas radica en su inestabilidad a $\text{pH} < 9$, que es el valor de pH que se alcanza localmente

en los puntos en los que ha comenzado la corrosión, por lo que la propia hidrotalcita sería inestable una vez iniciado el proceso.

5 US 5435846 A describe la combinación de un compuesto de intercambio catiónico y otro de intercambio aniónico como aditivos en el cemento, por ejemplo, una zeolita sustituida por calcio y una hidrocalumita (hidrotalcita de calcio y aluminio). Este aditivo previene la corrosión del acero de refuerzo en el hormigón armado y la reacción árido-álcali causada por los iones metálicos alcalinos contenidos en el hormigón eliminando los iones de ataque por un intercambio iónico con la zeolita o la hidrocalumita. El efecto inhibitor del deterioro es consecuencia directa de los procesos de intercambio catiónico de la zeolita (patología árido-álcali) o aniónico de la hidrocalumita (corrosión). La inhibición de la corrosión se produce por un efecto de intercambio de entre la hidrocalumita que libera iones nitrito o nitrato con efecto inhibitor y atrapa iones cloruro del medio. En este caso no existe una modificación con compuestos orgánicos de la hidrocalumita para el anclaje del anión inhibitor a la estructura del compuesto inorgánico.

La solicitud WO 2009072888 A1 se considera la publicación más cercana de la técnica. Describe una arcilla inorgánica laminar que incorpora un componente orgánico iónico y un compuesto biocida para el sector de la construcción. El biocida resiste parcialmente el crecimiento microbiano. El documento describe la sustitución del contraión presente entre las láminas de la arcilla por moléculas orgánicas funcionales que modifican la hidrofobicidad y mejoran la afinidad por el biocida. Una de las realizaciones preferibles es un material inorgánico laminar con carga positiva o negativa, que podría ser una arcilla del tipo de las esmectitas o un hidróxido doble laminar con un compuesto orgánico modificador de la familia de las sales de amonio cuaternarias, fosfonatos, sulfonatos o ácidos carboxílicos y sales derivadas, que se enlazan al agente biocida. Sin embargo, tanto el biocida como el modificador orgánico se pueden liberar al medio por un proceso de intercambio iónico con algunos de los cationes presentes en disolución en los poros del material de construcción, lo cual reduce su efectividad. En la presente invención, sin embargo, el anclaje del organosilano hace que la arcilla modificada sea más estable para la acepción del anión inhibitor; no se trata simplemente de un proceso de intercambio iónico.

En la presente invención el organosilano ofrece el grupo silano para reaccionar con los grupos hidroxilo (-OH) de la superficie de la arcilla. La zona interlaminar queda así modificada con dicho organosilano unido a ella de manera estable por grupos siloxano Si-O, mientras que el extremo libre de la molécula presenta carga positiva para
5 interaccionar con el anión inhibidor. Esto permite incorporar agentes inhibidores aniónicos moleculares en vez de catiónicos y con mayor eficacia al quedar enlazados a la estructura, de manera que se controla su liberación al medio aprovechando la capacidad de intercambio de la arcillas catiónicas.

10 El problema de la técnica es encontrar un sistema estable capaz de inhibir la corrosión del hormigón reforzado de forma efectiva a largo plazo. La solución que propone la presente invención es la inclusión en la matriz de hormigón de una arcilla de intercambio catiónico de gran capacidad de intercambio modificada con un organosilano capaz de albergar un agente inhibidor aniónico.

15

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención es una mezcla de hormigón que contiene una arcilla laminar de intercambio catiónico, en que dicha arcilla laminar de intercambio catiónico comprende un organosilano anclado en un espacio interlaminar y al menos un compuesto aniónico
20 unido a dicho organosilano.

En un aspecto preferible, dicha arcilla laminar está presente en una proporción de 0,01% a 1% en peso respecto al peso de cemento. En un aspecto preferible más, dicho organosilano es un alcoxisilano.

25

En otro aspecto preferible, dicha mezcla de hormigón también contiene cemento en proporción de 9% a 16% en peso respecto del peso total de la mezcla; áridos de 70% a 85% en peso respecto del peso total de la mezcla; un policarboxilato como aditivo plastificante de 0,5% a 1,5% respecto al peso de cemento; y un compuesto con base
30 de fosfato modificado, preferiblemente fosfato sódico, o un azúcar, preferiblemente sacarosa, como aditivo retardante de 0,5% a 2,5% en peso respecto al peso de cemento, para un porcentaje total del 100%.

Es decir, un aspecto de la presente invención es la inclusión en la matriz de hormigón de arcillas laminares expandidas con un organosilano combinado con aniones orgánicos o inorgánicos, de forma que estas arcillas modificadas son capaces de retener dichos aniones inhibidores hasta que se producen en el medio cambios que
5 indican la aparición de las reacciones de corrosión.

Dicha arcilla modificada es un compuesto intermedio para poder insertar aniones en una matriz de carga positiva que en principio hubiera sido aceptora de cationes pero con gran capacidad de intercambio, como por ejemplo las esmectitas. El resultado es
10 una arcilla que tiene la capacidad de liberar de forma controlada los aniones inhibidores de la corrosión intercalados entre sus láminas como respuesta a un aumento de la concentración de aniones cloruro o disminución del pH en composiciones en base cemento como el hormigón armado.

15 Los inhibidores aniónicos son más efectivos contra la corrosión que los catiónicos, además de más voluminosos. La gran ventaja técnica de la presente invención es que consigue un compuesto intermedio para poder insertar aniones que hasta ahora no cabían en una matriz de intercambio catiónico.

20 Las esmectitas en la presente invención son los filosilicatos más comunes, y dentro de ellas, la más común es la montmorillonita. El alcance de la presente invención se hace extensible a la bentonita, que es el material natural de la arcilla extraída directamente de la cantera. La bentonita comprende distintos tipos de arcilla y como componente mayoritario la montmorillonita. El contenido de montmorillonita determina el grado de
25 pureza de la bentonita extraída.

Un aspecto muy preferible de la invención es la arcilla laminar de intercambio catiónico, preferiblemente una esmectita y muy preferiblemente montmorillonita, que comprende un organosilano anclado en un espacio interlaminar y al menos un
30 compuesto aniónico unido a dicho organosilano, preferiblemente un anión nitrito, un anión amino, un anión carboxilo o dicarboxilo, más preferiblemente 11-aminoundecanoato, 4-aminobenzoato, anión sebacato o nitrito. Preferiblemente también, el organosilano presenta al menos un grupo catiónico libre.

En otro aspecto preferible más, dicho compuesto aniónico está presente en una proporción de 3% a 6,5%, preferiblemente de 3% a 5%, en peso con respecto al peso de la arcilla.

5 Estos inhibidores tienen la capacidad de retrasar hasta tres veces el tiempo en que la corrosión tarda en aparecer respecto a la ausencia de inhibidores. No pierden efectividad con el tiempo, ya que el anión inhibidor queda retenido en la zona interlaminar y no es lixiviado por acción de la humedad como ocurre con inhibidores líquidos tradicionales. Una ventaja adicional respecto a inhibidores líquidos de la
10 técnica es que tampoco retrasan el tiempo de fraguado del hormigón fresco ni empeoran las resistencias mecánicas del hormigón curado.

Un aspecto preferible más es el uso de la arcilla laminar de intercambio iónico de la invención como aditivo en una mezcla de cemento.

15

La invención se refiere a arcillas laminares químicamente modificadas por la intercalación laminar de un compuesto orgánico organosilano con aniones inhibidores de la corrosión que quedan unidos a la estructura química de la arcilla modificada mediante enlaces iónicos para composiciones de cemento, mortero y hormigón.

20

El anión unido a un organosilano o a un alcoxisilano es capaz de reaccionar con el ion ferroso que se produce en la reacción anódica dando lugar a compuestos estables y protectores como Fe_2O_3 , de manera que reducen la velocidad de corrosión. Los aniones inhibidores compiten con el ion de ataque Cl^- por capturar al ion ferroso Fe^{2+}
25 que es producto de la reacción anódica en la que se oxida el Fe de la barra de refuerzo.

La presente invención se puede presentar como una familia de aditivos inhibidores de la corrosión para hormigón reforzado. Estos aditivos consisten en un sólido en polvo
30 cuya composición comprende arcillas laminares químicamente modificadas en el espacio interlaminar mediante organosilanos unidos a un anión inhibidor.

Las arcillas modificadas de la presente invención mantienen la característica de una liberación controlada de los aniones inhibidores frente a determinados cambios en el

medio que impliquen una aparición de la corrosión, como puede ser una bajada del pH o un aumento de la concentración de iones cloruro desencadenante de los procesos de corrosión en el hormigón armado expuesto a ambientes marinos.

5 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

Figura 1. Esquema de la estructura de una lámina de arcilla modificada con trimetaaminopropilsilano (izqda.), sal de imidazol (centro), trietaaminopropilsilano (dcha.)

10 **Figura 2.** Espectro de infrarrojos de la arcilla laminar modificada con el grupo imidazolpropilsilano y el anión nitrito

Figura 3. Espectro de infrarrojos de la arcilla laminar modificada con el grupo imidazolpropilsilano y el anión 11-aminoundecanoico.

Figura 4. Espectro de infrarrojos de la arcilla laminar modificada con el grupo imidazolpropilsilano y el anión sebacato.

15 **Figura 5.** Espectro de infrarrojos de la arcilla laminar modificada con el grupo imidazolpropilsilano y el anión 4-aminobenzoico.

Figura 6. Análisis Termogravimétrico (ATG) y su curva derivada de la arcilla modificada con grupos imidazolpropilsilano. Línea quebrada es peso en gramos. Línea continua es la derivada.

20 **Figura 7.** ATG y derivada de la arcilla modificada con el grupo imidazolpropilsilano y el anión 11-aminoundecanoico. Línea quebrada es peso en gramos. Línea continua es la derivada.

Figura 8. ATG y derivada de la arcilla modificada con el grupo imidazolpropilsilano y el anión sebacato. Línea quebrada es peso en gramos. Línea continua es la derivada.

25 **Figura 9.** ATG y derivada de la arcilla modificada con el grupo imidazolpropilsilano y el anión 4-aminobenzoato. Línea quebrada es peso en gramos. Línea continua es la derivada.

30 **Figura 10.** Representación de la intensidad de absorción a 265 nm, frente al tiempo para las dispersiones de arcilla laminar modificada con anión inhibidor 4-aminobenzoico a pH 7 y pH 11. Línea quebrada es la Abs.Max PC432 sCl pH=7. Línea continua es la Abs.Max PC432 sCl pH=11.

Figura 11. Representación de la intensidad de absorción a 265 nm, frente al tiempo para las dispersiones de arcilla laminar modificada con anión inhibidor 4-aminobenzoico a pH 11 y al mismo pH, pero con un exceso de aniones cloruro. Línea quebrada es Abs.Max PC432 pH=11, 1:5Cl. Línea continua es Abs.Max PC432 Sci pH=11.

Figura 12. Representación de la intensidad de absorción a 265 nm, frente al tiempo para las dispersiones de arcilla laminar modificada con anión inhibidor 4-aminobenzoico a pH 7 y al mismo pH, pero con un exceso de aniones cloruro. Línea quebrada es Abs.Max PC432 sCl pH=7. Línea continua es Abs.Max PC432 pH=7, 1:5Cl.

Figura 13. Representación de la resistencia a compresión a distintas edades de curado (2, 7 y 28 días) para probetas de mortero normalizado con distintos inhibidores de corrosión.

- ▲— Control
- +— 11-aminoundecanoico
- 4-aminobenzoico
- Sebácico
- ✱·· Nitrito

Figura 14. Representación de la resistencia a compresión de hormigón con bajo contenido en cemento a distintas edades de curado (2, 7 y 28 días) con distintos inhibidores.

- ▲— CONTROL
- ✱·· Nitrito
- Sebacato

Figura 15. Valores de las resistencias a compresión a distintas edades de curado (2, 7, y 28 días), para probetas de hormigón con alto contenido en cemento con adiciones a base de arcillas laminares modificadas con aniones inhibidores incorporados entre las láminas. Hormigón con contenido de cemento >350 kg/m³.

—■— Control
 ..*.. Nitrito

Figura 16. Potencial a circuito abierto según Norma ASTM C 876 (en mV) frente al tiempo, de probetas de mortero curadas 7 días y colocadas en la disolución al 5% de NaCl. Control es la muestra de referencia y Nitrito 1 y Nitrito 2 muestras con arcilla laminar modificada con grupo imidazolpropilsilano y con anión inhibidor nitrito.

—▲— Control
 ..■.. Nitrito 1
 —◆— Nitrito 2

Figura 17. Potencial a circuito abierto según Norma ASTM C 876 (en mV) frente al tiempo, de probetas de mortero curadas 2 días y colocadas en la disolución al 5% de NaCl. Control es la muestra de referencia y Nitrito es una muestra con arcilla laminar modificada con grupo imidazolpropilsilano y con anión inhibidor nitrito.

..◆.. Control
 —■— Nitrito

Figura 18. Potenciales de corrosión para las probetas de hormigón (con alto contenido en cemento) sumergidas en disolución de NaCl al 5%. Muestra de referencia (Control), muestra con aditivo inhibidor basada en arcilla modificada con grupos imidazolpropilsilano y con anión Nitrito, y muestra con aditivo inhibidor basado en arcilla modificada con grupos imidazolpropilsilano y con anión orgánico 11-aminoundecanoico.

—◆— Control ..■.. Nitrito —▲— 11-aminoundecanoico

20

Figura 19. Potenciales de corrosión frente al tiempo para las probetas de hormigón (con bajo contenido en cemento) sumergidas en NaCl al 5%. Muestra de referencia sin aditivo inhibidor (CONTROL), muestra con aditivo inhibidor basado en arcilla laminar modificada con grupos imidazolpropilsilano y con anión Nitrito y muestra con

aditivo inhibidor basado en arcilla modificada con grupos imidazolpropilsilano y con anión orgánico Sebacato.

—◆— CONTROL ..■.. Nitrito —×— Sebacato

Figura 20. Potenciales de corrosión frente al tiempo para las probetas de hormigón (con bajo contenido en cemento) sumergidas en NaCl al 10%. Muestra de referencia sin aditivo inhibidor (CONTROL), muestra con aditivo inhibidor basado en arcilla modificada con grupos imidazolpropilsilano y con anión Nitrito y muestra con aditivo inhibidor basado en arcilla modificada con grupos imidazolpropilsilano y con anión orgánico Sebacato.

10 —◆— CONTROL ..■.. Nitrito —×— Sebacato

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Con la intención de mostrar la presente invención de un modo ilustrativo aunque en ningún modo limitante, se aportan los siguientes ejemplos.

15

Ejemplo 1: Procedimiento de obtención del compuesto modificador silánico cloruro de 1-(tri-etoxisilil-propil)-N-metilimidazol (SAL DE IMIDAZOL).

En un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo y una atmósfera de nitrógeno se introducen 20,53 g de 1-metil-imidazol (0,25 moles) y 60,20 g de 3-cloropropil-trietoxy-silano (0,25 moles). Esta mezcla se mantiene a 95 °C durante 24 horas. El producto resultante se extrae con éter dietílico y el producto obtenido se seca a presión reducida mediante evaporador rotativo a 40°C.

20

Ejemplo 2: Modificación de la arcilla laminar montmorillonita con la sal de imidazol con grupos propilsilano.

En un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo y una atmósfera de nitrógeno se introducen 20 gr de arcilla montmorillonita, se dispersan en 400 mL de H₂O destilada, se deja en agitación durante 3 horas a una temperatura de 30°C. Se añaden a continuación 75 mL de EtOH y 100 mL de Ácido Acético. A esta dispersión se añaden 40 gr de la sal de Imidazol. Esta mezcla se deja en agitación a

30

una temperatura de 80°C durante 24 horas. Finalmente, se lava con agua destilada, se separa por centrifugación a 3000 r.p.m. y se liofiliza a -50°C.

5 **Ejemplo 3: Incorporación del anión inhibidor (ácido 11-amioundecanoico, ácido 4-aminobenzoico, ácido sebácico, anión nitrito) a la arcilla laminar modificada con el grupo imidazolpropilsilano.**

En un matraz de fondo redondo se prepara una dispersión con 50 gr Arcilla Laminar Modificada con grupos imidazolpropilsilano y se disuelve en 300 mL de H₂O, se deja en agitación durante 3 horas y a una temperatura de 30°C. A continuación, se añaden
10 50 gr de ácido precursor de anión inhibidor (ácido 4-aminobenzoico o ácido sebácico o ácido 11-aminoundecanoico) o 25 gr de nitrito de sodio, en caso de que el anión inhibidor sea nitrito, en 200 mL de H₂O básica (pH=10) al 25% en peso y se deja en agitación, durante 24 horas. Finalmente, se lava con una mezcla de agua destilada y Etanol (50:50) mediante filtración y se liofiliza. Se obtienen así cuatro tipo de arcillas
15 modificadas.

Ejemplo 4: Caracterización de los productos sintetizados.

La caracterización de los productos sintetizados se ha realizado mediante análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y mediante análisis
20 termogravimétrico (TGA).

Espectros FTIR de arcilla modificada con imidazolpropilsilano y varios aniones inhibidores.

En la Figura 2 se muestra el espectro correspondiente a la arcilla laminar modificada con el grupo imidazolpropilsilano al que se ha incorporado el anión nitrito. La
25 frecuencia de vibración característica de los enlaces N-O en el anión nitrito alrededor de 1250 cm⁻¹ se encuentra enmascarada entre las frecuencias de vibración de la arcilla laminar modificada con el grupo imidazolpropilsilano, aunque se puede apreciar un mayor ensanchamiento en la zona de 800 a 1400 cm⁻¹, respecto al espectro del
30 producto sin el anión nitrito.

El espectro de la Figura 3 corresponde a la incorporación del anión 11-aminoundecanoato a la arcilla laminar modificado con el grupo imidazolpropilsilano. Se observan con claridad las señales correspondientes al anión orgánico, a 2992 y 2850

cm^{-1} aparecen las señales correspondientes a las frecuencias de vibración de los enlaces C-H del anión. A 1642, 1505 y 1393 cm^{-1} , aparecen las señales de los enlaces C-C y C-O.

- 5 El espectro de la Figura 4 corresponde a la incorporación del anión sebacato a la arcilla laminar modificado con el grupo imidazolpropilsilano. Se observan con claridad las señales correspondientes al anión orgánico, a 2935 y 2850 cm^{-1} aparecen las señales correspondientes a las frecuencias de vibración de los enlaces C-H del anión. A 1701 cm^{-1} aparece la señal característica del grupo carboxílico.

10

Por último, el espectro de la Figura 5 corresponde a la incorporación del anión 4-aminobenzoato a la arcilla laminar modificado con el grupo imidazolpropilsilano. Se observan con claridad las señales correspondientes al anión orgánico, a las distintas frecuencias que aparecen en la figura.

15

Análisis termogravimétrico de arcilla modificada con imidazolpropilsilano y varios aniones inhibidores.

- Analizando las curvas de pérdida de masa de la arcilla modificada con el grupo imidazolpropilsilano se observa en la Figura 6 una primera disminución hasta los 100°C debido a la eliminación de la humedad. Desde esa temperatura hasta los 500°C se produce la descomposición de la materia orgánica (que representa un 12% de pérdida de peso), debida al grupo imidazolpropilsilano. A partir de esa temperatura y hasta los 750°C se produce la deshidroxilación de los grupos -OH de las láminas de arcilla.

25

- En la Figura 7 se presenta el análisis termogravimétrico y su curva derivada de la muestra de arcilla modificada con grupos imidazolpropilsilano y el anión 11-aminoundecanoato. Analizando la curva de pérdida de masa se observa una disminución de peso desde 100°C de temperatura hasta los 500°C por la descomposición de materia orgánica debida al grupo imidazolpropilsilano y al anión 11-aminoundecanoato, que representa un 60% de pérdida de peso. A partir de esa temperatura se produce la deshidroxilación de los grupos -OH de las láminas de arcilla.

30

En la Figura 8 se presenta el análisis termogravimétrico y la curva derivada de la arcilla modificada con grupos imidazolpropilsilano y el anión sebacato. Analizando la curva de pérdida de masa se observa una disminución desde 100°C de temperatura hasta los 500°C por la descomposición de materia orgánica debida al grupo imidazolpropilsilano y al anión sebacato, que representa un 55% de pérdida de peso. A partir de esa temperatura se produce la deshidroxilación de los grupos –OH de las láminas de arcilla.

En la Figura 9 se presenta el análisis termogravimétrico y la curva derivada de la arcilla modificada con grupos imidazolpropilsilano y el anión 4-aminobenzoato. Analizando la curva de pérdida de masa se observa una disminución de peso desde 100°C de temperatura hasta los 500°C por la pérdida de materia orgánica debida al grupo imidazolpropilsilano y al anión 4-aminobenzoato, que representa un 60% de pérdida de peso. A partir de esa temperatura se produce la deshidroxilación de los grupos –OH de las láminas de arcilla.

Ejemplo 5: Ensayos de liberación controlada del anión inhibidor orgánico 4-amino-benzoico (ref. producto PC432) desde el interior de las láminas de arcilla modificada.

Se ensayó la arcilla laminar modificada con el anión inhibidor por espectroscopia de ultravioleta visible en medio básico y en presencia de aniones cloruro, que absorbe en la región del UV-vis con un máximo de absorción a una longitud de onda (λ) de 265 nm. Los ensayos de liberación se llevaron a cabo midiendo el máximo de absorción en función del tiempo sobre una disolución acuosa en la que se dispersan las partículas de arcilla modificada con anión inhibidor. En la Figura 10 Se dispone de resultados para valorar el proceso de liberación en en cuatro condiciones distintas: pH = 11, pH = 7, pH = 11 con un exceso de aniones cloruro (5 equivalentes) y pH = 7 con exceso de aniones cloruro (5 equivalentes). Se ha representado por separado la intensidad de absorción a la longitud de onda de 265 nm en función del tiempo para pH 11 y pH 7 y hasta 400 min en la Figura 11. Se observa que la liberación inicial a pH 11 se produce a mayor velocidad, aunque a partir de los 100 min aprox., el proceso de liberación para pH 7 se produce más rápidamente y a pH 11 de manera más suave y progresiva. En los primeros 200 minutos a pH 7 ya se alcanza el máximo de liberación, mientras que a pH 11 este máximo no se alcanza hasta las 1250 horas.

En las Figuras 12 y 13 se han representado por separado las curvas para pH 7 y 11 hasta 400 min. En ambas figuras se observa que las curvas de liberación cuando están presentes los aniones cloruros son muchos más pronunciadas. Esto indica que la liberación del inhibidor, cuando existen cloruros en el medio, es prácticamente inmediata sin ni siquiera afectarle el pH.

Ejemplo 6: Efecto de los nuevos inhibidores en morteros.

Se prepararon probetas de mortero de cemento de acuerdo con la norma UNE-EN 196-1. El cemento utilizado fue un 42,5 R/SR resistente a sulfatos y al agua de mar. Las relación agua/cemento es 0,5 y la relación árido cemento fue de 3 (proporciones normalizadas). Las amasadas se realizan de forma sistemática, de acuerdo con lo definido en la norma UNE-EN 196-1. Una vez terminado el proceso de amasado, la mezcla se vierte en los moldes adecuados para cada uno de los ensayos, moldes de 4x4x16 para los ensayos a compresión y moldes cilíndricos con un diámetro de 7 cm y una longitud de 10 cm para el resto de ensayos. Estas probetas llevarán en su interior una barra de acero para los ensayos en los que se vaya a determinar el potencial o la velocidad de corrosión.

La determinación de la resistencia mecánica a compresión del mortero de cemento obtenido se realizó según UNE-EN 196-1. Las dimensiones de las probetas prismáticas según la normativa son 160x40x40 mm y las edades de curados a las cuales se van a determinar las resistencias mecánicas son de 2, 7 y 28 días. Los resultados de los valores de resistencias a compresión se presentan a continuación como índice resistente considerando un 100% para la muestra control. Las muestras se han nombrado según el anión inhibidor con el que se han preparado. El aditivo se ha añadido en una proporción del 0,5%.

En la Figura 14 se observa que no existe gran variación en los valores de resistencia a compresión, aunque se observa que los valores de las probetas con aniones inhibidores son, en general, ligeramente inferiores a los del mortero control, tendencia que queda clara a los 28 días de curado para todos los aniones inhibidores. La conclusión es que la presencia de los inhibidores no afecta de manera negativa a la resistencia en las proporciones estudiadas.

Ejemplo 7: Efecto de los nuevos inhibidores en hormigón.

Se prepararon probetas de hormigón según la norma UNE-EN 206-1. El cemento utilizado fue 42,5 R/SR, resistente a sulfatos y al agua de mar. Se han preparado dos dosificaciones distintas, para tener una Dosificación de un Hormigón con un bajo contenido en Cemento (275 Kg/m³), 1128 kg/m³ de arena y 819 kg/m³ de grava, con relación agua/cemento de 0,6 (Hormigón IIa), y otra dosificación de un Hormigón con alto contenido en Cemento (350 Kg/m³), 1140 kg/m³ de arena y 830 kg/m³ de grava, con relación agua/cemento de 0,45 (Hormigón tipo IIIc). El aditivo se ha añadido en una proporción del 0,5%. Para la determinación de la resistencia se han preparado probetas cilíndricas de 150 mm de diámetro y 300 mm de altura, de acuerdo con la norma EN 12390-1. La determinación de la resistencia a compresión se ha realizado de acuerdo con la norma UNE-EN 12390-3.

- Caracterización Hormigón con bajo contenido en Cemento (275 Kg/m³)

Según los resultados de la Figura 15 no existe gran variación en los valores de resistencia a compresión en las probetas de hormigón, observándose un aumento de resistencia más rápido en las muestras con inhibidor durante las primeras 48 horas. A partir de los 7 días, la velocidad de aumento de las resistencias es similar en todas las muestras.

- Caracterización Hormigón con alto contenido en Cemento (350 Kg/m³).

Para la caracterización del hormigón con alto contenido en cemento se realizó previamente un ajuste de las proporciones de aditivo superplastificante y retardante de fraguado en las formulaciones con aditivos inhibidores y, posteriormente se determinaron las resistencias mecánicas, con la misma metodología que para el hormigón de bajo contenido en cemento. Los resultados en la Figura 16 también indican que los inhibidores no ejercen influencias negativas sobre la resistencia.

Ejemplo 8: Ensayos de corrosión en mortero.

Se siguió la metodología descrita en la norma ASTM C 876. “Standard Test Method for Half-Cell Potentials”. Así, se midió el potencial a circuito abierto sobre una probeta que contiene en su interior la barra de acero corrugado, y que está inmersa en una disolución con una concentración elevada de NaCl para provocar la migración de los cloruros hacia la barra generando la corrosión. Este método descrito en la norma se

utiliza para estimar el potencial eléctrico de media-celda (o Potencial a Circuito Abierto, OCP) de un acero de refuerzo de un hormigón, tanto en laboratorio como en su puesta en servicio, con el propósito de determinar la actividad de corrosión del acero. Las medidas se realizaron con un potenciostato-galvanostato, un electrodo de calomelanos saturado (como electrodo de referencia), y una conexión entre el potenciostato-galvanostato y la barra de acero reforzado de la probeta de hormigón.

De acuerdo con la norma ASTM C 876, potenciales más negativos de -270 mV con respecto a un electrodo saturado de calomelanos (SCE) indican una probabilidad mayor del 90% de corrosión activa del acero. Valores menos negativos de -120 mV SCE indican una probabilidad de corrosión por debajo del 5%. Finalmente, aquellos valores situados entre -270 y -120 mV SCE proporcionan bastante incertidumbre en cuanto al desarrollo de los procesos de corrosión.

La figura 17 muestra los resultados de los ensayos de corrosión de las probetas de mortero de cemento curadas 7 días con un 0,5% de adición de inhibidor. Como se puede ver, la muestra identificada como Control (mortero patrón), presenta inicialmente valores muy negativos, lo cual indica que ya de inicio se producen procesos de corrosión. Posteriormente, los valores de potencial aumentan debido, probablemente, al avance en el proceso de curado de las muestras. A partir de los 80 días de exposición a las disoluciones de ataque los valores de potencial vuelven a estar por debajo del valor de -270 mV indicando que se están produciendo procesos de corrosión generalizada sobre la barra de refuerzo. Las otras dos muestras ensayadas (Nitrito1 y Nitrito 2) contienen el aditivo desarrollado basado en arcilla laminar modificada con grupos imidazolpropilsilano y aniones inhibidores nitrito. Estas probetas mantienen el potencial de corrosión en valores donde la posibilidad de producirse procesos de corrosión es menor del 5% tras más de 250 días de ataque, indicando la efectividad hacia la prevención de la corrosión de los productos sintetizados. Se consigue en este caso triplicar el tiempo de vida de la probeta en el medio estudiado.

La figura 18 muestra los resultados de los ensayos de corrosión de las probetas de mortero de cemento curadas 2 días. En este caso, dado el poco tiempo que ha transcurrido para que se produzca el curado de las muestras, presentan potenciales

de corrosión muy negativos incluso antes de sumergirlas en las disoluciones de ataque, indicando el inicio del proceso de corrosión sobre la barra de refuerzo. Este comportamiento se mantiene generalizado hasta los 60 días, a los cuales, el potencial de la muestra con aditivo basado en arcilla laminar modificada con grupos imidazolpropilsilano y anión inhibidor nitrito (Nitrito 3) evoluciona a mayores potenciales, indicando que los inhibidores de corrosión empiezan a hacer efecto una vez que se ha producido el curado de las probetas. Este comportamiento se mantiene más de 200 días.

10 **Ejemplo 9: Ensayos de corrosión en hormigón.**

La Figura 19 muestra una representación de los potenciales de corrosión de tres muestras de hormigón con alto contenido en cemento (más de 350 Kg/m³) preparadas y sumergidas en una de NaCl al 5% en peso. El hormigón de la muestra con aditivo con anión inhibidor 11-amonoundecanoico no sufre daño por corrosión hasta 800 días. En el caso de la muestra con anión inhibidor nitrito sí que se aprecia claramente que sufre daño por corrosión alrededor de los 300 días con potenciales inferiores a -275 mV, recuperándose posteriormente con potenciales por encima de -200 mV. La muestra de hormigón Control empieza a mostrar potenciales en el rango de alta probabilidad de corrosión a partir de 600 días. Por lo tanto, la mejora que se consigue con los aditivos inhibidores es superior a los 200 días.

Las figuras 20 y 21 muestran el comportamiento frente a la corrosión de las probetas de hormigón con bajo contenido en cemento depositas en disolución de NaCl una con una concentración del 5% en peso y otra del 10% en peso.

25 Cuando el ataque se realiza con una disolución al 5% (figura 20) se observa que las probetas que contienen los aniones inhibidores basados en arcilla laminar modificada con grupos imidazolpropilsilano y con anión inhibidor nitrito y anión sebacato presentan potenciales de corrosión en el rango correspondiente a una probabilidad de corrosión muy baja. Por el contrario, la muestra control sin aditivo presenta potenciales de alta probabilidad de aparición de procesos de corrosión a partir de los 200 días de ensayo. Por tanto, los productos con aditivos inhibidores mejoran el comportamiento en más de 200 días, duplicando la durabilidad de los hormigones.

Por otro lado, en las probetas de hormigón con bajo contenido en cemento, sumergidas en la disolución que contiene un 10% en peso de NaCl (figura 21), la probeta que contiene el producto basado en arcilla laminar modificada con grupos imdazolpropilsilano y anión inhibidor nitrito muestra inicialmente unos valores de potencial negativos que se recuperan a los 120 días, manteniéndose en condiciones de no corrosión hasta más allá de 400 días. Por el contrario, la probeta control a partir de los 120 días comienza a presentar potenciales de corrosión muy negativos, que indican una probabilidad muy elevada de sufrir proceso de corrosión. En este caso la mejora respecto a la probeta control se puede cuantificar en más de 300 días, triplicando su durabilidad.

REIVINDICACIONES

1. Arcilla laminar de intercambio catiónico, caracterizada porque comprende un organosilano anclado en un espacio interlaminar y al menos un compuesto aniónico unido a dicho organosilano.
- 5 2. Una arcilla laminar de intercambio catiónico según la reivindicación 1, caracterizada por que es una esmectita.
3. Una arcilla laminar de intercambio catiónico según la reivindicación 2, caracterizada por que dicha esmectita es montmorillonita.
4. Una arcilla laminar de intercambio catiónico según cualquiera de las
10 reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que dicho organosilano presenta al menos un grupo catiónico libre.
5. Una arcilla laminar de intercambio catiónico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que dicho organosilano es un alcoxisilano.
- 15 6. Una arcilla laminar de intercambio catiónico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que dicho compuesto aniónico es un anión nitrito, un amino, un carboxilo o un dicarboxilo.
7. Una arcilla laminar de intercambio catiónico según la reivindicación 6, caracterizada por que dicho compuesto aniónico es 11-aminoundecanoato,
20 4-aminobenzoato, anión sebacato o nitrito.
8. Una arcilla laminar de intercambio catiónico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que dicho compuesto aniónico está presente en una proporción de 3% a 6,5% en peso con respecto al peso de la arcilla.
- 25 9. Uso de la arcilla laminar de intercambio iónico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, como aditivo en una mezcla de cemento.
10. Mezcla de hormigón caracterizada por que contiene cemento y la arcilla laminar de intercambio catiónico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
11. Una mezcla de hormigón según la reivindicación 10, caracterizada por que dicha
30 arcilla laminar de intercambio catiónico está presente en una proporción de entre 0,01% y 1% en peso respecto al peso de cemento.

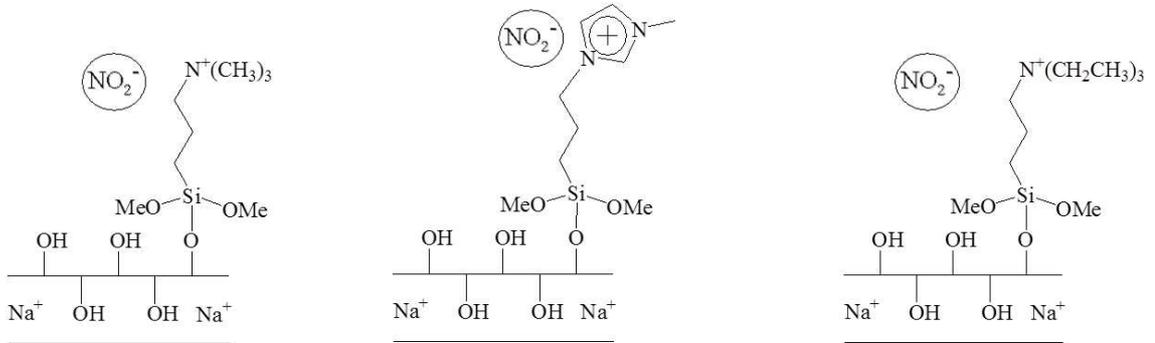


Figura 1

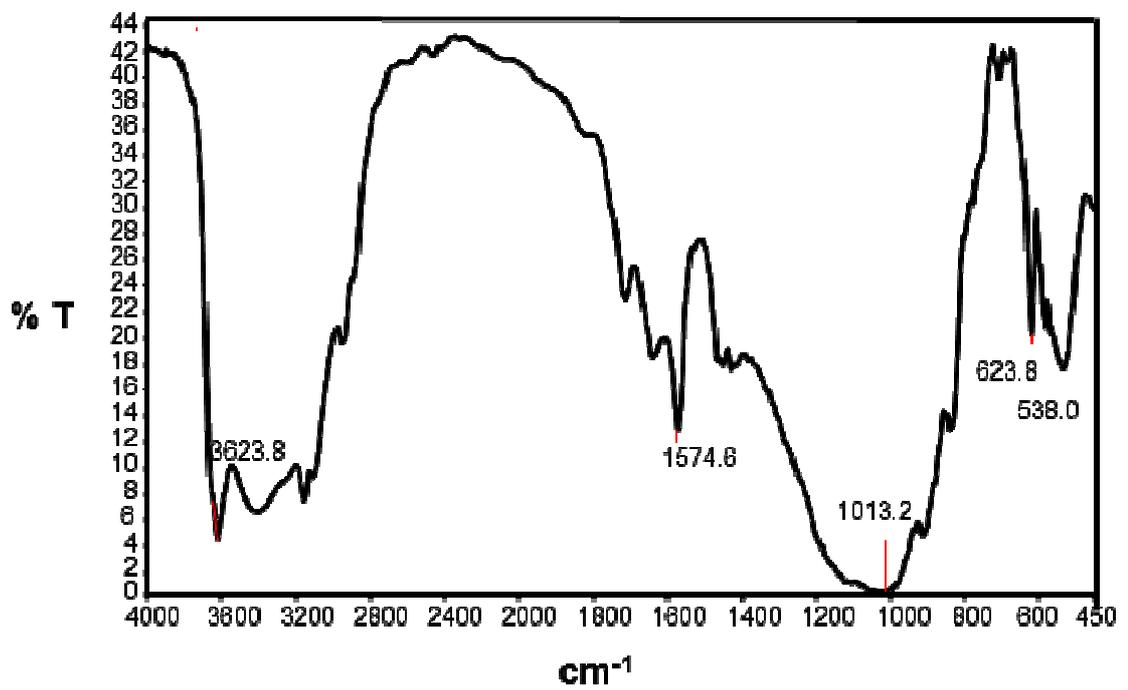


Figura 2

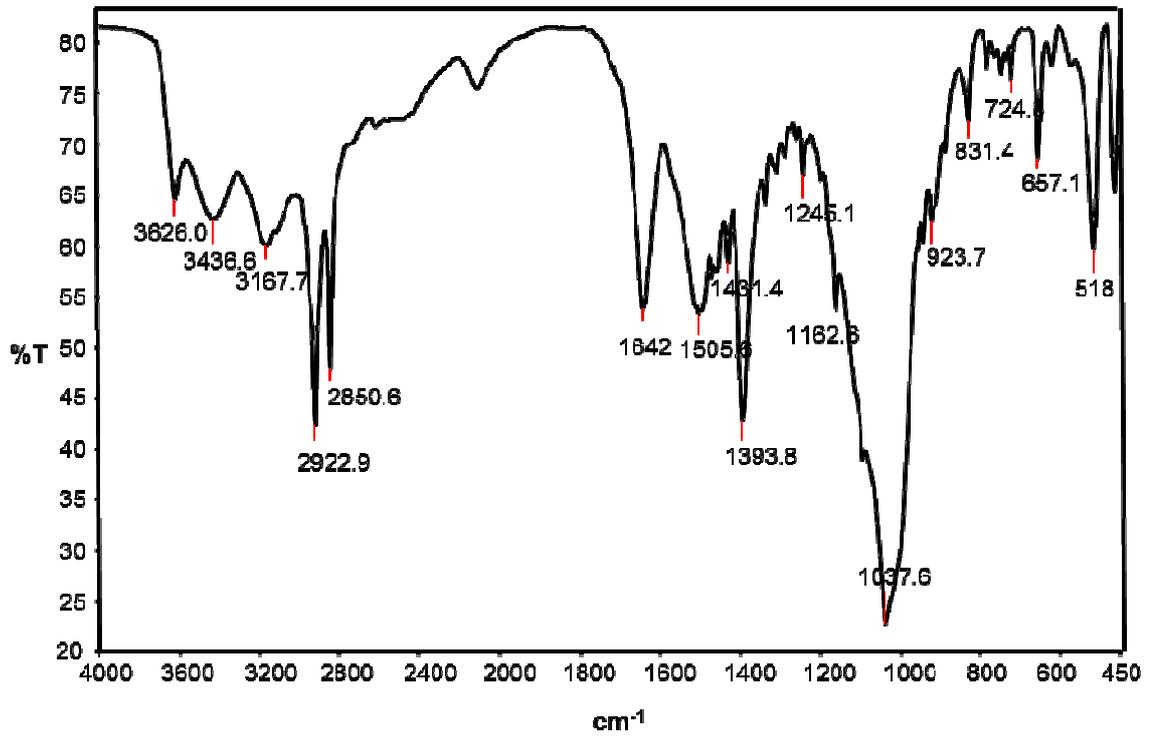


Figura 3

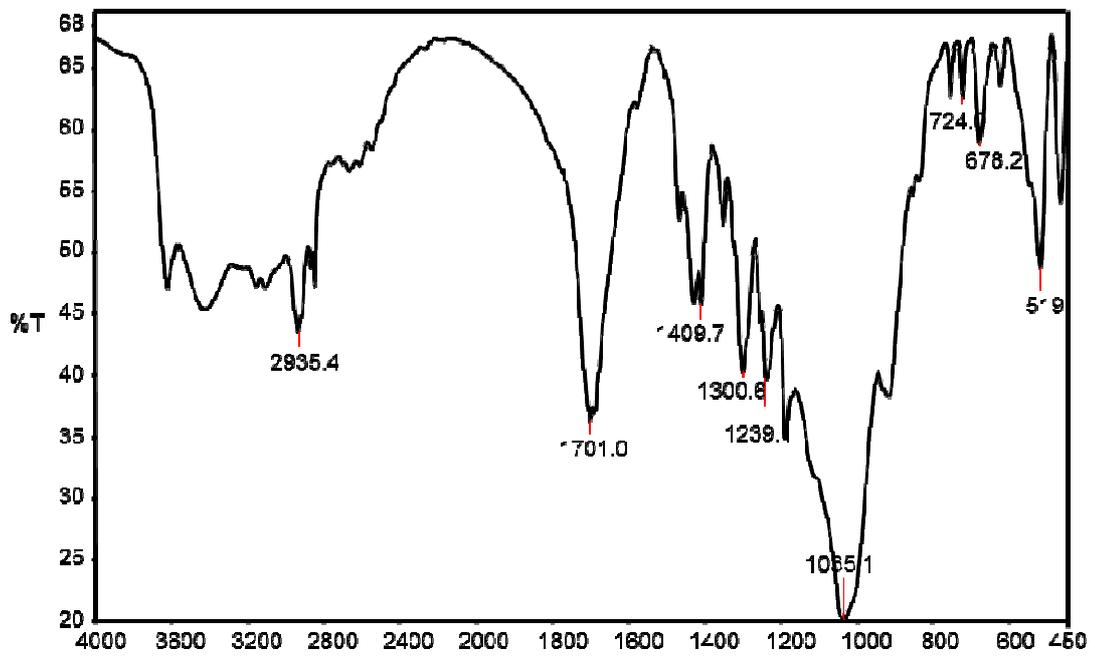


Figura 4

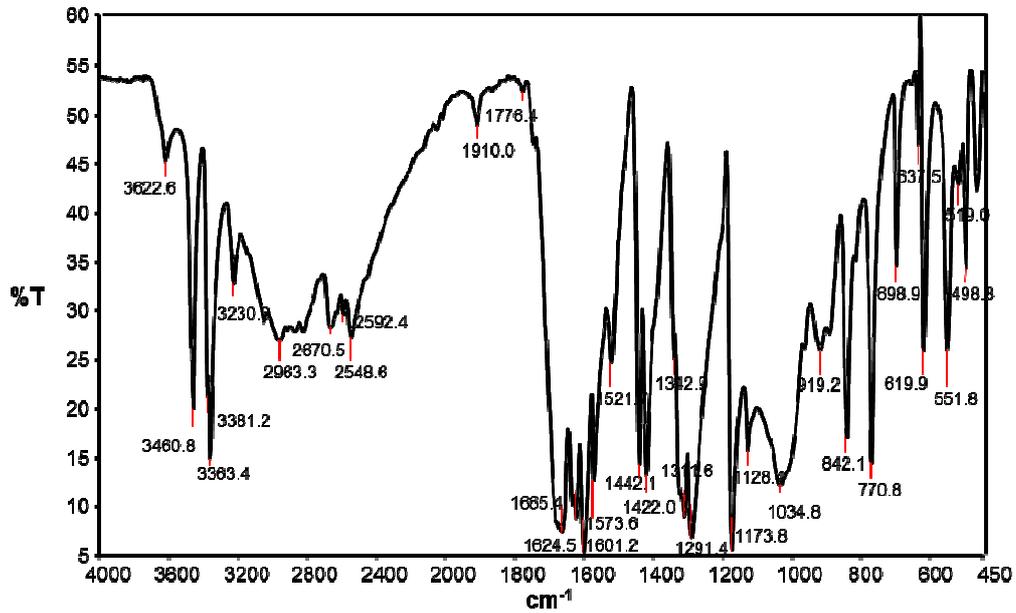


Figura 5

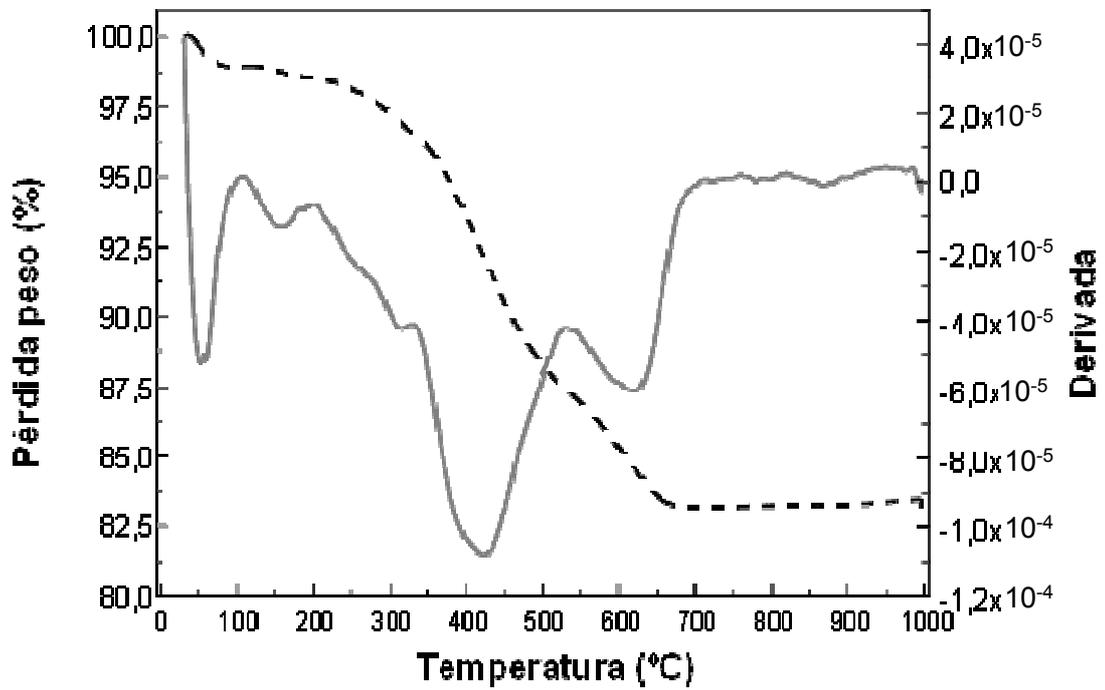


Figura 6

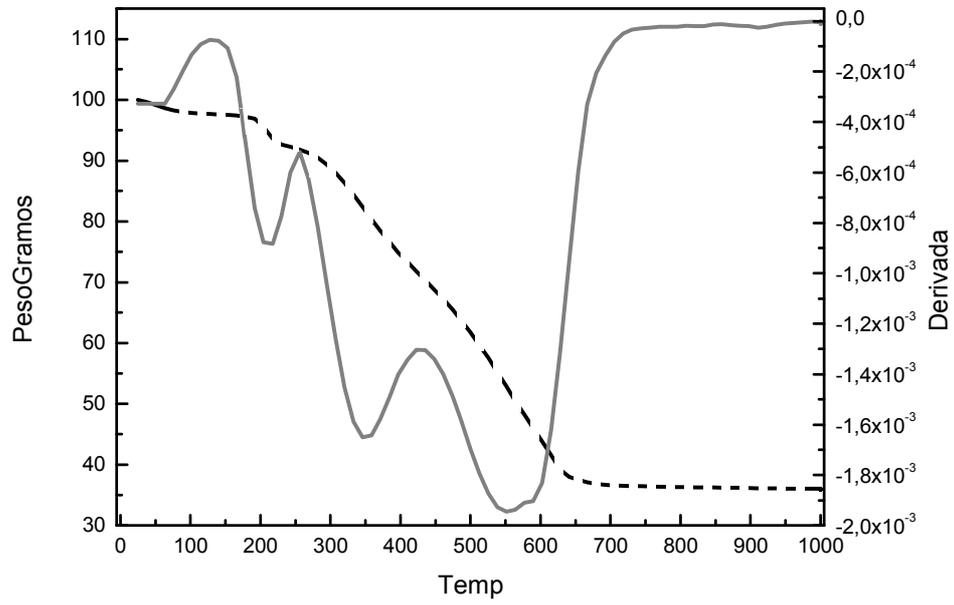


Figura 7

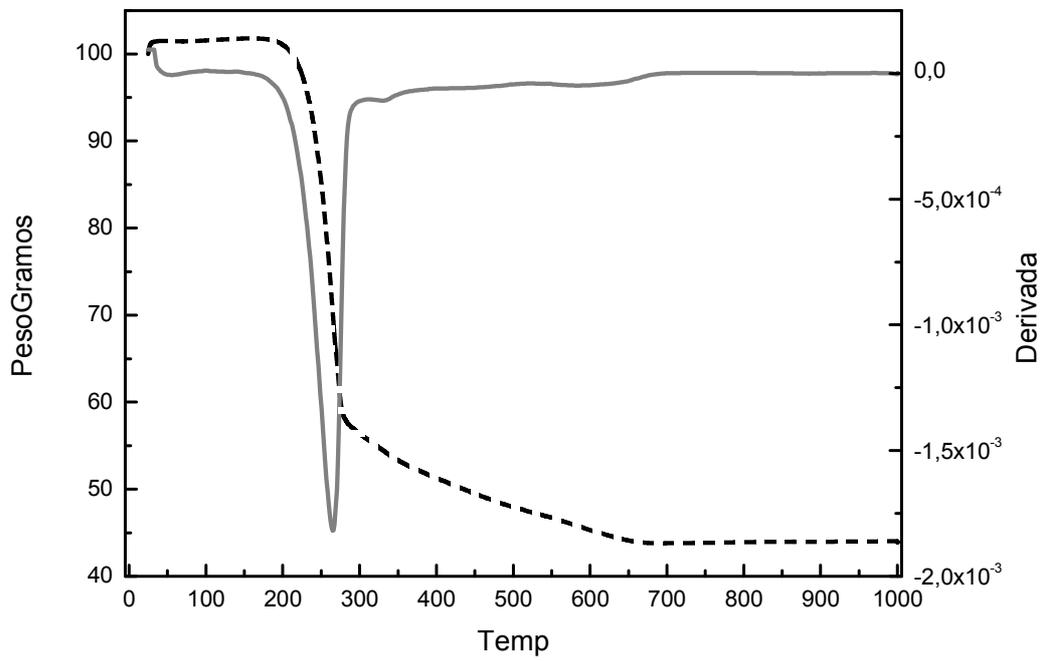


Figura 8

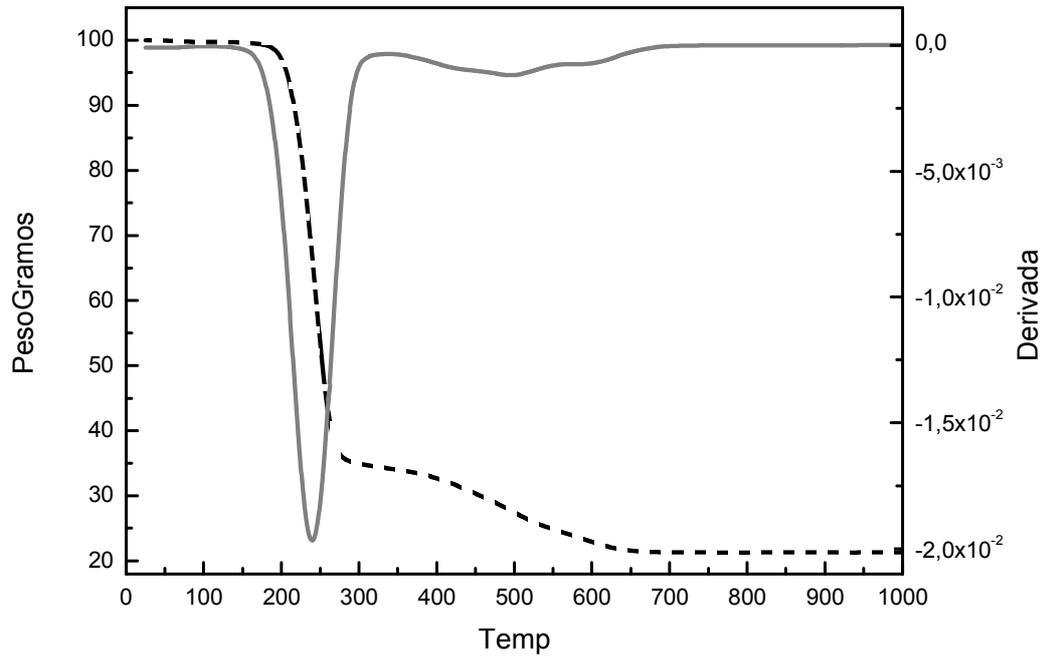


Figura 9

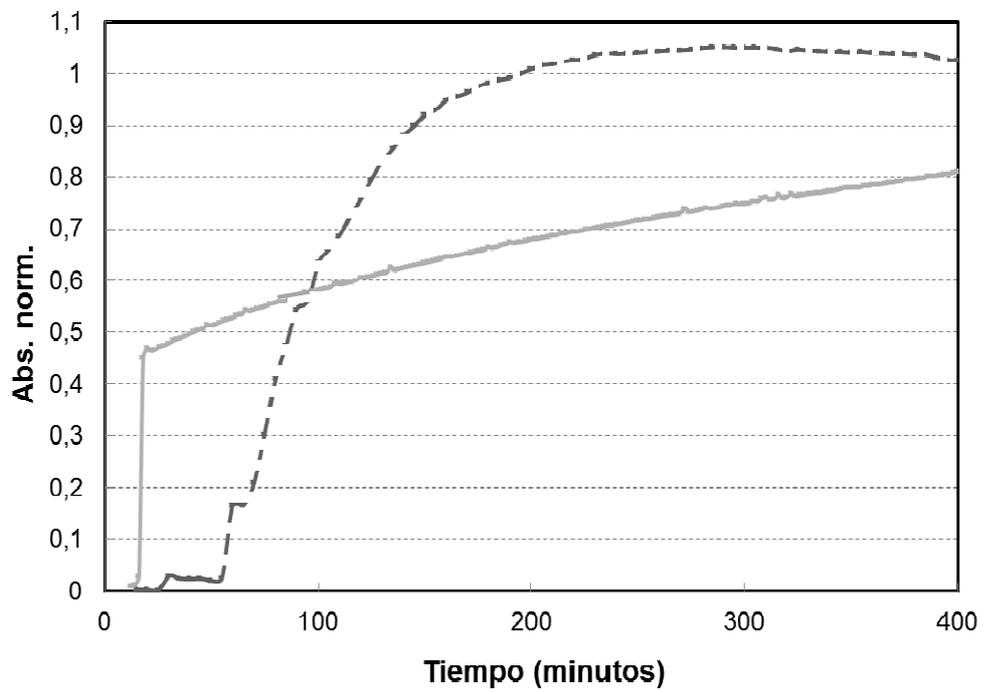


Figura 10

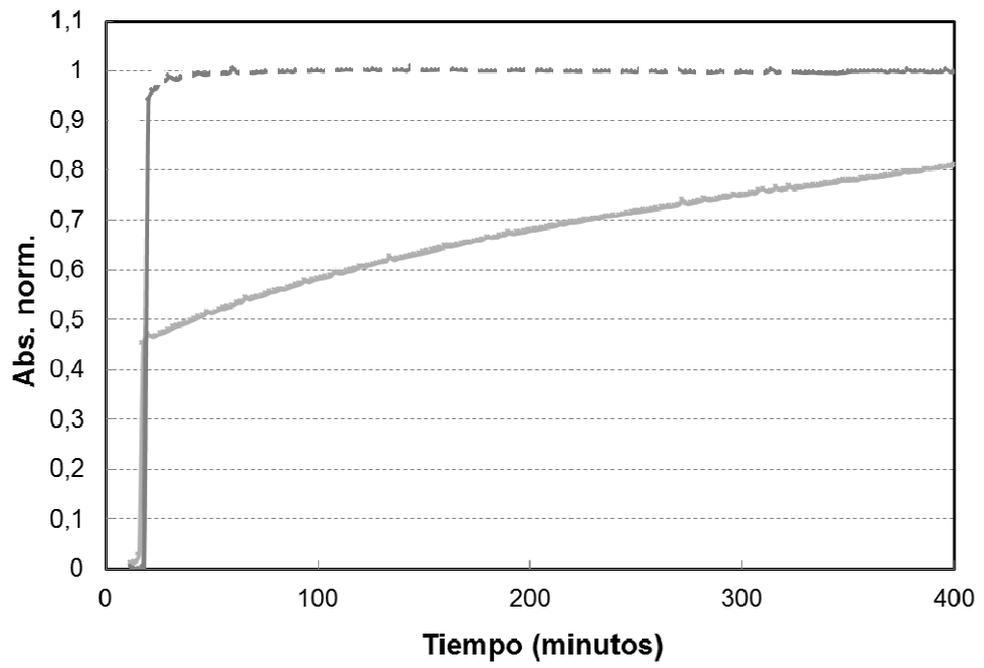


Figura 11

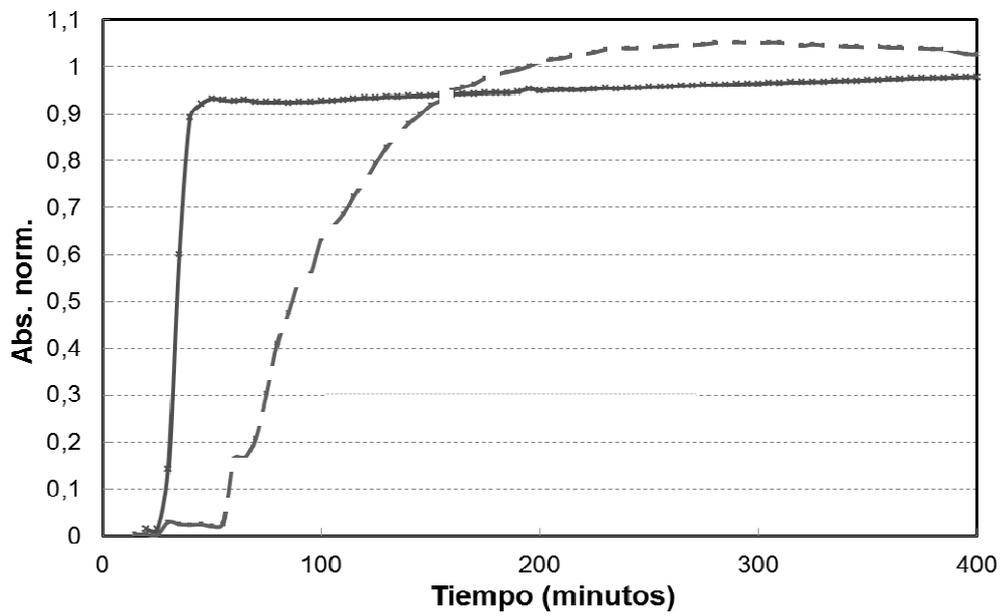


Figura 12

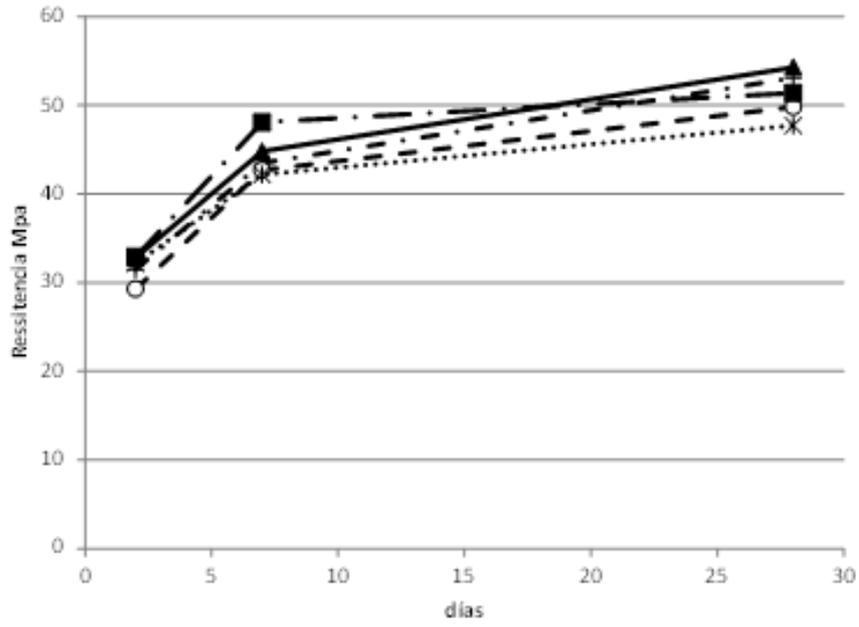


Figura 13

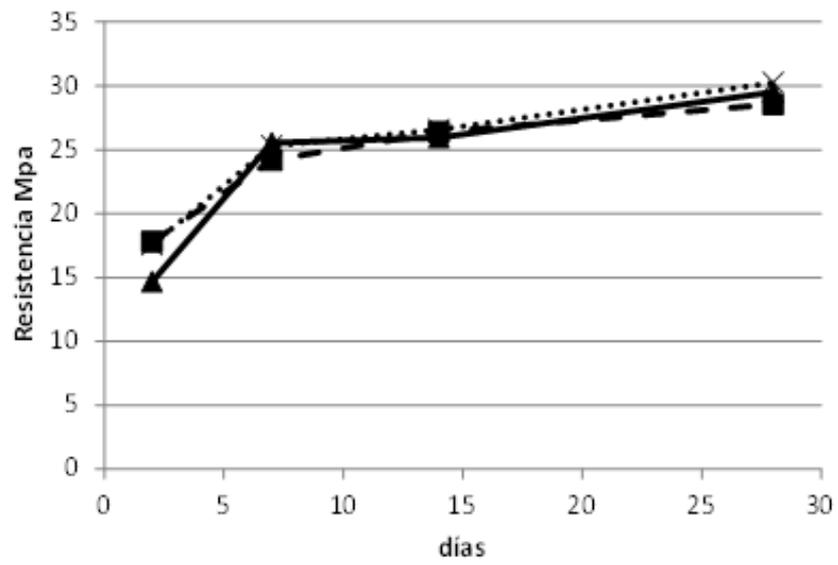


Figura 14

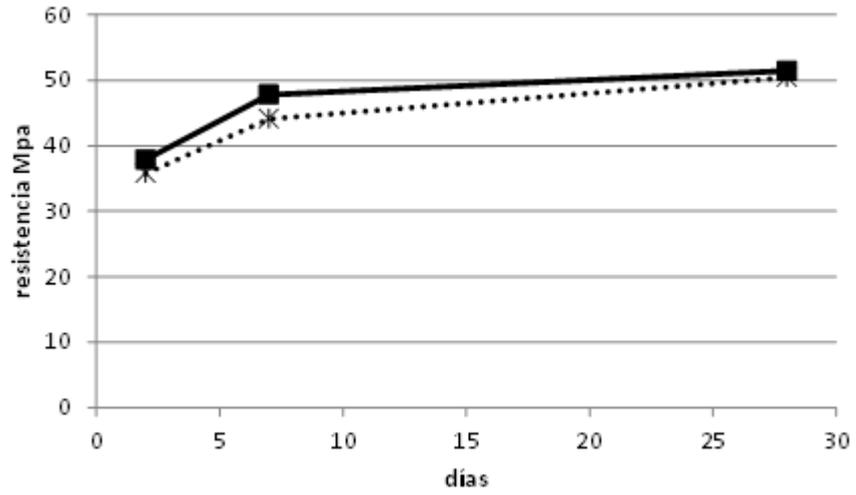


Figura 15

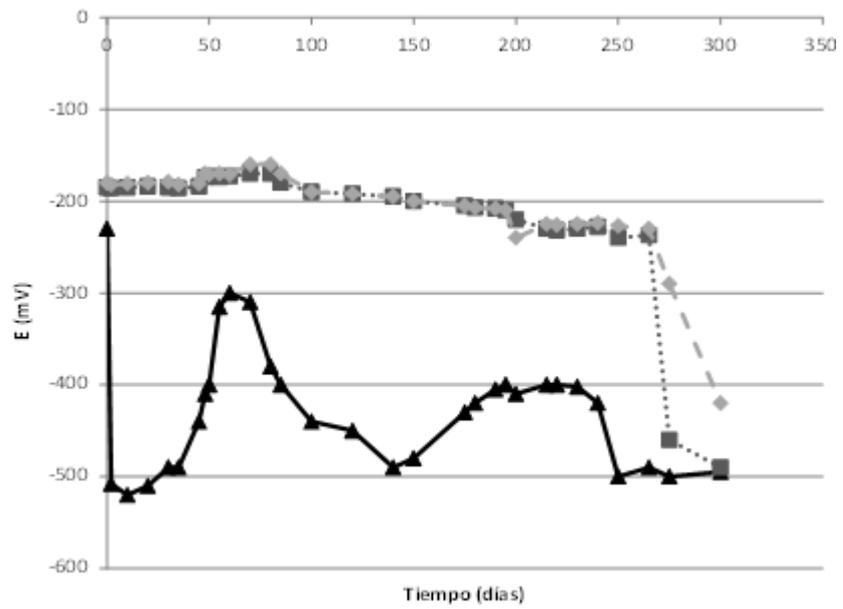


Figura 16

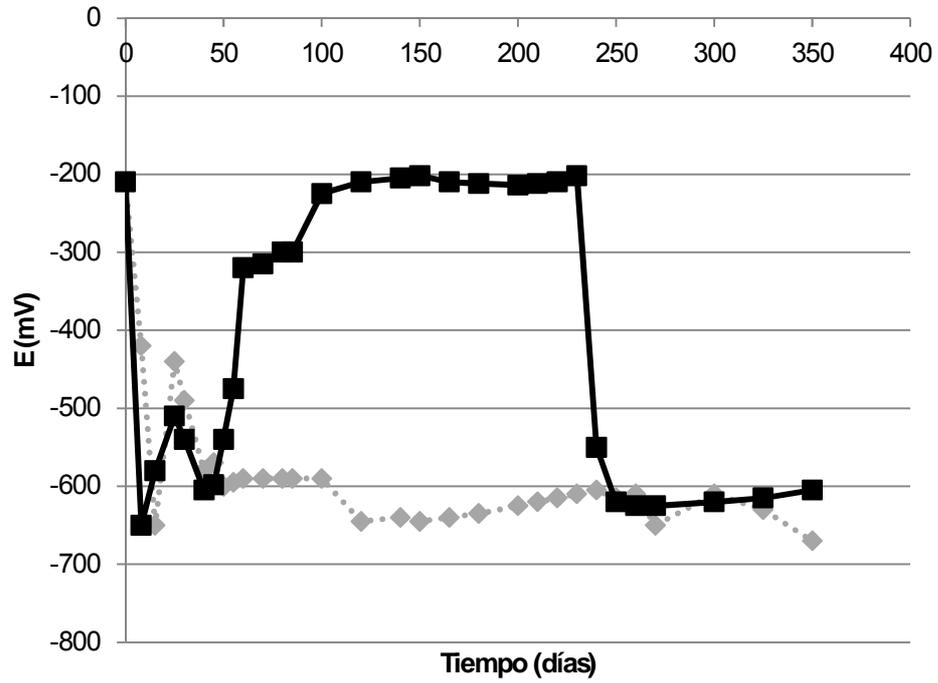


Figura 17

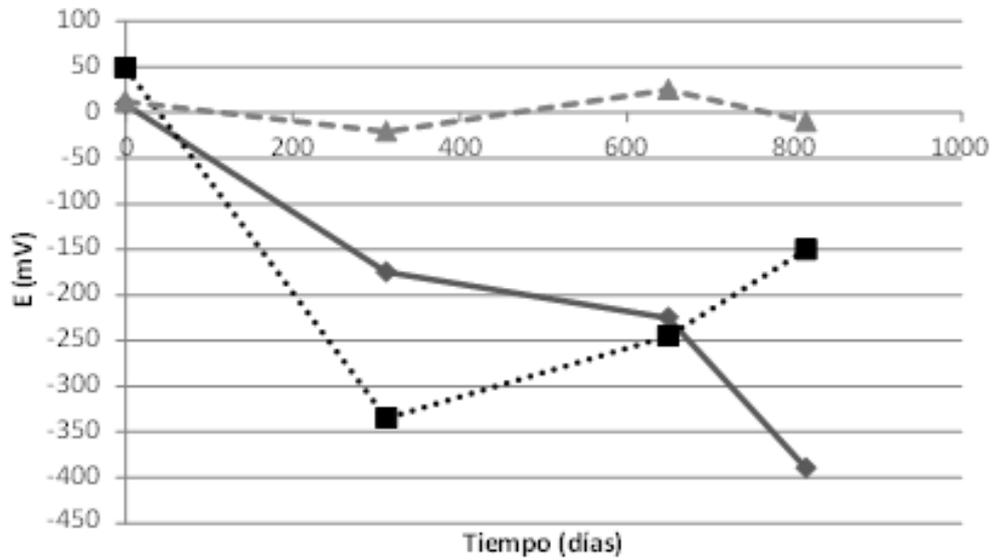


Figura 18

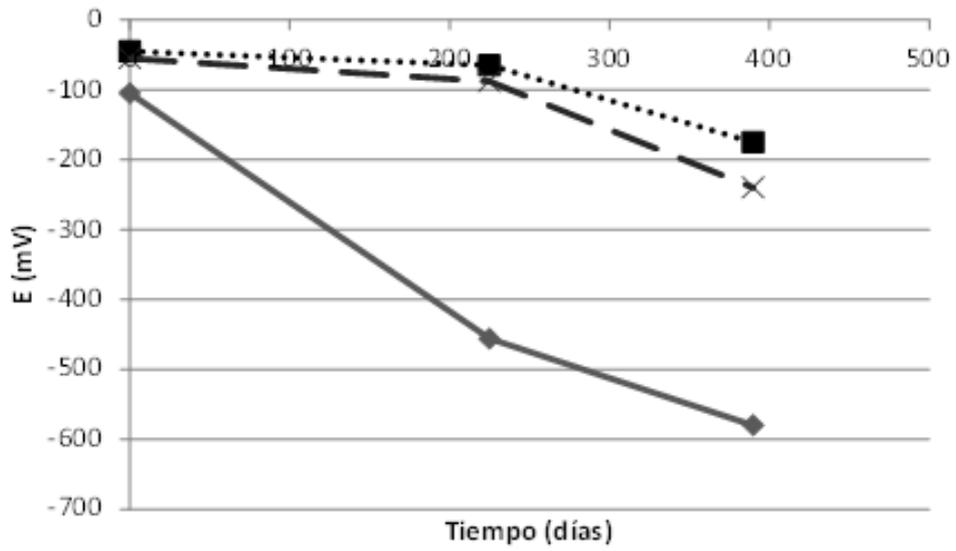


Figura 19

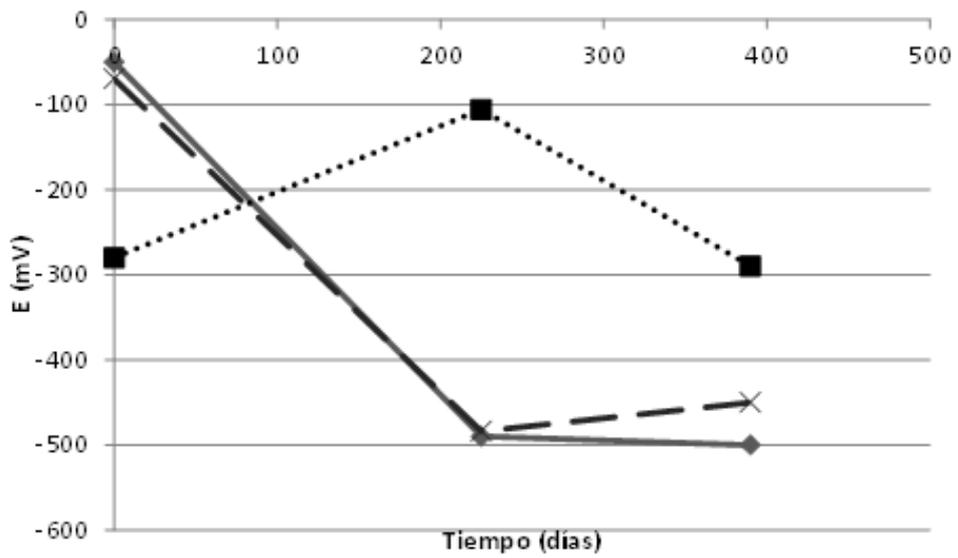


Figura 20



- ②① N.º solicitud: 201730266
②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.02.2017
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CN 101215454 A (UNIV WUHAN TECH) 09/07/2008, (resumen)[en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE , reivindicaciones 8-10	1-6,9-10
X	CN 101654584 A (UNIV JIANGSU POLYTECHNIC) 24/02/2010, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-6
A	CN 103739231 A (JIANGSU SUBOTE NEW MAT CO LTD) 23/04/2014, reivindicación 1, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
28.03.2018

Examinador
A. Rua Agüete

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08K7/26 (2006.01)

C08K9/06 (2006.01)

C09D183/04 (2006.01)

C09D5/08 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, C04B, C08K, C09D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.03.2018

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 7-8,11	SI
	Reivindicaciones 1-6,9-10	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 7-8,11	SI
	Reivindicaciones 1-6,9-10	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CN 101215454 A (UNIV WUHAN TECH)	09.07.2008
D02	CN 101654584 A (UNIV JIANGSU POLYTECHNIC)	24.02.2010

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

Los documentos D1 y D2 divulgan una montmorillonita que comprende un alcoxilano anclado en su espacio interlaminar y un grupo amino unido a dicho alcoxilano (ver D1, resumen WPI/EPODOC; D2, resumen WPI/EPODOC). También se encuentra divulgado el uso de la montmorillonita modificada como aditivo en una mezcla de cemento y la mezcla de hormigón que contiene dicha montmorillonita (ver D1, reivindicación 10).

Por lo tanto las reivindicaciones 1-6 y 9-10 de la solicitud carecen de novedad a la vista de lo divulgado en D1 y D2. (art. 6 de la LP 11/86).

Por otro lado ninguno de los documentos D1 y D2 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela una arcilla laminar de intercambio catiónico que comprende un organosilano anclado en un espacio interlaminar y al menos un 11-aminoundecanoato, 4-aminobenzoato o anión sebacato o nitrito como compuesto aniónico unido al organosilano, en una proporción en peso comprendida entre 3 y 6.5%. Ni tampoco se encuentra revelada una mezcla de hormigón en el que la arcilla laminar de intercambio catiónico modificada esté en una proporción comprendida entre 0.01% y 1%.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 7, 8 y 11 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP 11/86).