



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 302 539**

51 Int. Cl.:
C04B 28/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04737683 .5**

86 Fecha de presentación : **07.07.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1646594**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **19.04.2006**

54 Título: **Composición que comprende un aglutinante de fosfato y su preparación.**

30 Prioridad: **07.07.2003 WO PCT/BE03/00121**
07.04.2004 US 821154

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.07.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.07.2008

73 Titular/es: **XEXOS Limited**
Emsworth
Kinsealy, Dublin 17, IE

72 Inventor/es: **Mohammad, Pakiza**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 302 539 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).

ES 2 302 539 T3

DESCRIPCIÓN

Composición que comprende un aglutinante de fosfato y su preparación.

5 La presente invención se refiere a una composición que comprende un aglutinante inorgánico, más precisamente a un aglutinante inorgánico de fosfato.

Ya han sido propuestos con anterioridad aglutinantes inorgánicos de fosfato.

10 Por ejemplo, en una anterior solicitud de patente, el documento WO 9903797 a nombre de Metal Chemical y Haji Anas, se describe una matriz polímera, en donde dicha matriz comprende un aglutinante que se forma mezclando una disolución acuosa de silicato de metal alcalino con un polvo que comprende materias primas reactivas silico-aluminosas. Sin embargo, se necesita un tiempo de polimerización superior a una hora para conseguir un endurecimiento suficiente de la matriz.

15 También se ha propuesto, en el documento US 6,139,619, formar un aglutinante mezclando un silicato soluble en agua con un vidrio de fosfato inorgánico amorfo soluble en agua, en un medio acuoso. El endurecimiento del aglutinante requiere la eliminación de agua mediante un tratamiento térmico.

20 En el documento US 4,375,551 se prepara una disolución ácida mezclando $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ con ácido fosfórico, y mezclando después esta disolución ácida con silicato cálcico. El aglutinante así obtenido tiene, una vez endurecido, escasa resistencia mecánica.

25 En la composición de la invención el aglutinante empleado es, ventajosamente, el aglutinante descrito en el documento WO 03/031366 del solicitante.

El aglutinante del documento WO 03/031366 se puede endurecer suficientemente en un tiempo inferior a 10 minutos, y posee excelentes propiedades mecánicas. Como se indica en dicho documento, se puede mezclar el aglutinante con diversas cargas.

30 Se ha observado ahora que empleando cargas específicas, en especial una combinación de cargas específicas, ha sido posible mejorar las propiedades mecánicas de la mezcla de aglutinante y carga o cargas, y/o el aspecto final de la composición después de su endurecimiento, y/o la resistencia de la composición al fuego. Por ejemplo, se ha observado que se podía evitar el hinchamiento del producto después de una absorción de agua.

35 Por tanto, la presente invención se refiere a una mejora del aglutinante inorgánico de la anterior solicitud WO 03/031366 del solicitante, que se caracteriza por sitios de silicato cálcico que están conectados entre sí por enlaces de fosfato de alúmina-sílice.

40 La invención se refiere a una composición que comprende al menos:

- 45 - un aglutinante inorgánico que tiene sitios de silicato cálcico que están conectados entre sí por uniones de fosfato de alúmina-sílice, en donde los sitios de silicato cálcico actúan como sitios de reticulación para uniones de fosfato de alúmina-sílice con una proporción Al_2O_3/SiO_2 en peso que varía ventajosamente entre 0,3:1 y 10:1, preferiblemente entre 0,6:1 y 6:1, y
- 50 - fibras que contienen silicio, con una longitud inferior a $1000 \mu m$, en donde el contenido en peso de fibras que contienen silicio, con una longitud inferior a $1000 \mu m$, dentro de la composición después del endurecimiento de la misma y después de la eliminación de la posible agua libre (es decir, el contenido en peso seco) es al menos 0,5%.

55 Se ha observado que con la presencia de al menos 0,5% en peso, preferiblemente al menos 1% en peso, de fibras que contienen silicio, ventajosamente fibras que contienen silicio no reactivas con el aglutinante, o bien sustancialmente no reactivas con el aglutinante, ha sido posible evitar por completo la formación de grietas en la superficie de la composición endurecida y, ventajosamente, en el cuerpo de la composición endurecida, incluso aunque la composición endurecida tenga un gran espesor, por ejemplo un espesor superior a 2 mm, ventajosamente superior a 5 mm, por ejemplo un espesor comprendido entre 10 mm y 50 mm.

60 Ventajosamente, la composición comprende fibras que contienen silicio con una longitud media (en peso) inferior a $500 \mu m$, en donde después del endurecimiento de la misma y después de la eliminación de la posible agua libre (el agua libre es agua presente en la composición, por ejemplo en la composición endurecida, pero que puede ser eliminada en una operación de secado a una temperatura de $100^\circ C$) el contenido en peso (es decir, el contenido en peso seco) de fibras que contienen silicio con una longitud media inferior a $500 \mu m$ dentro de la composición es al menos 0,5%.

65 Según una realización preferida, la composición comprende fibras que contienen silicio con una longitud media (en peso) superior a $10 \mu m$, ventajosamente superior a $20 \mu m$, preferiblemente comprendida entre $25 \mu m$ y $300 \mu m$, muy preferiblemente entre $50 \mu m$ y $250 \mu m$.

ES 2 302 539 T3

Según una realización preferida, las fibras que contienen silicio con una longitud inferior a 1000 μm , ventajosamente con una longitud media (en peso) inferior a 500 μm , son sustancialmente no reactivas con el aglutinante, y preferiblemente no reactivas con el aglutinante, es decir, actúan como una carga pura. Las fibras que contienen silicio sustancialmente no reactivas son fibras caracterizadas porque menos de 10% en peso, ventajosamente menos de 5% en peso, preferiblemente menos de 1% en peso, muy preferiblemente menos de 0,5% en peso, de las fibras que contienen silicio reaccionan químicamente con el aglutinante para crear por ejemplo una o más uniones químicas entre las fibras y el aglutinante.

Según las realizaciones, tras el endurecimiento y la eliminación del agua libre la composición comprende de 1% a 85% en peso, ventajosamente de 2% a 75% en peso, preferiblemente de 20% a 65% en peso, más preferiblemente entre 30% y 60% en peso, de fibras que contienen silicio con una longitud inferior a 1000 μm , ventajosamente con una longitud media (en peso) inferior a 500 μm .

Las fibras que contienen silicio son, por ejemplo, fibras naturales, eventualmente tratadas, fibras sintéticas, fibras minerales, y mezclas de las mismas. Se prefieren fibras naturales tales como fibra de madera, fibra de paja, cáscara de arroz o fibras de salvado, o mezclas de las mismas. Ventajosamente, las fibras naturales han sido tratadas térmicamente, por ejemplo a una temperatura superior a 400°C, por ejemplo a una temperatura superior a 700°C u 800°C, ventajosamente en una atmósfera rica en nitrógeno o en una atmósfera de nitrógeno. Dicho tratamiento térmico se lleva a cabo preferiblemente después de una operación de secado. El salvado de arroz o la cáscara de arroz son fibras que contienen silicio preferidas que se emplean en la composición de la invención, estando dichas fibras ventajosamente desgrasadas y secas. Cuando se queman y se carbonizan dichas fibras en un gas de nitrógeno, se produce fibra cerámica de salvado de arroz. Eventualmente se añade algo de resina fenólica al salvado de arroz o a la cáscara de arroz antes del paso de carbonización y combustión. Eventualmente se puede mezclar la resina fenólica con el salvado de arroz con el fin de preparar o formar fibras o filamentos que contienen salvado de arroz, en donde, después de secas, dichas fibras o filamentos son carbonizadas y quemadas (por ejemplo a una temperatura de 300 a 1100°C durante un tiempo suficiente para la formación de cerámica). Las fibras que contienen sílice son, ventajosamente, fibras que contienen sílice cerámica. Estas fibras, en especial fibras cerámicas de salvado de arroz, tienen una elevada resistencia, una elevada dureza, una baja densidad y un escaso rozamiento (con lo cual las fibras pueden deslizarse fácilmente unas con respecto a otras, facilitando así la operación de mezcladura).

Ventajosamente, las fibras que contienen sílice se tratan con un agente repelente, por ejemplo un revestimiento hidrorrepelente inferior a 10 μm . Este revestimiento es, por ejemplo, un revestimiento de fluorosilano.

Según una realización preferida, la composición comprende además harina de sílice con un tamaño de partícula inferior a 500 μm , ventajosamente comprendido entre 2 y 400 μm , en donde el contenido en peso de harina de sílice en la composición después del endurecimiento de la misma y después de la eliminación de la posible agua libre es al menos 0,5%. Ventajosamente, después del endurecimiento de la misma y después de la eliminación de la posible agua libre (agua que puede ser eliminada en una operación de calentamiento a una temperatura de 100°C) dicho contenido (es decir, el contenido en peso seco) de harina de sílice está comprendido entre 1% y 10% en peso de la composición.

Preferiblemente, la composición comprende harina de sílice con un tamaño medio (en peso) de partícula comprendido entre 2 y 100 μm , ventajosamente entre 5 y 60 μm , preferiblemente entre 10 y 50 μm , en donde el contenido de harina de sílice en la composición después del endurecimiento de la misma y después de la eliminación de la posible agua libre está comprendido entre 1 y 10%, ventajosamente entre 2 y 8%.

Según una realización más específica, la composición con o sin (ventajosamente con) harina de sílice comprende además partículas de silicato de alúmina cristalizado que son sustancialmente no reactivas con el aglutinante y que tienen un tamaño medio (en peso) de partícula comprendido entre 5 y 100 μm , en donde el contenido de silicato de alúmina cristalizado en la composición después del endurecimiento de la misma y después de la eliminación de la posible agua libre está comprendido entre 1 y 10%, ventajosamente entre 2 y 8%.

Según una realización ventajosa, la proporción en peso de sitios de silicato cálcico/SiO₂ presente en los enlaces de fosfato de alúmina-sílice es superior a 1, preferiblemente superior a 1,5.

Ventajosamente, los sitios de silicato cálcico son sitios de metasilicato cálcico de una naturaleza sustancialmente acicular con una relación longitud/diámetro de 2/1 a 50/1, ventajosamente de 3/1 a 20/1.

Preferiblemente, los sitios de metasilicato cálcico tienen una longitud media (promedio en peso) de 10 μm a 10 mm, ventajosamente de 50 μm a 5 mm, por ejemplo 100 μm , 300 μm , 500 μm .

Los sitios de silicato cálcico actúan preferiblemente como sitios de reticulación para las uniones de fosfato de alúmina-sílice.

Según una realización, las uniones de fosfato de alúmina-sílice tienen una proporción Al₂O₃/SiO₂ que varía entre 0,3:1 y 10:1, ventajosamente entre 0,6:1 y 6:1.

ES 2 302 539 T3

Según una realización ventajosa, la proporción en peso entre sitios de silicato cálcico y uniones de fosfato de alúmina-sílice está comprendida entre 0,1 y 1,1, ventajosamente entre 0,3 y 0,9, preferiblemente entre 0,4 y 0,7.

5 La composición de la invención puede comprender también una o más cargas adicionales y/o materiales reforzantes.

Son ejemplos de cargas o materiales reforzantes que se pueden mezclar con el aglutinante antes de su preparación, durante su preparación, antes de su endurecimiento o durante su endurecimiento:

- 10 - materiales de desecho tales como materiales de desecho finamente divididos, por ejemplo cenizas de combustión de combustibles, cenizas volantes, escombros de construcción de edificios, etc.
- materiales en forma de escamas tales como mica, etc.
- 15 - arena de sílice, harina de sílice
- agentes o materiales colorantes, tales como agentes colorantes inorgánicos, pigmentos, etc.
- fibras a base de celulosa y/o proteína, tales como fibras naturales, lino, partículas de madera, paja, cáñamo,
- 20 - fibras de lana, etc.
- fibras sintéticas tales como fibras sintéticas orgánicas, fibras sintéticas inorgánicas, por ejemplo poliésteres, polipropileno, fibras de vidrio y cerámicas, etc.
- 25 - materiales de desecho de base orgánica naturales y sintéticos, tales como serrín, cáscara de arroz, paja y residuos orgánicos reciclados
- fibras naturales de origen mineral
- 30 - materiales naturales, eventualmente tratados (por ejemplo tratados térmicamente), tales como perlita, vermiculita, etc.
- etc.
- 35 - mezclas de una o más de las cargas citadas.

Son ejemplos específicos de cargas posibles:

- 40 - cáscara de arroz
- residuos de cartón reciclado
- papel triturado
- 45 - compuesto de cáscara de arroz/papel triturado
- cáscara de arroz + desechos de cartón reciclados
- agujas de pino
- 50 - elementos estratificados, tales como cartón en panal de abeja, cartón normal, etc.
- pigmentos.

55 Se pueden añadir aditivos al aglutinante antes de su preparación, durante su preparación, antes de su endurecimiento o durante su endurecimiento. Tales aditivos son, por ejemplo:

- agentes espumantes, tales como agua oxigenada, peróxidos orgánicos, etc.
- 60 - agentes reguladores de la viscosidad, por ejemplo superplastificantes,
- materiales para mejorar la impermeabilidad o la repulsión al agua, por ejemplo lignosulfonatos y humo de sílice,
- 65 - etc.

Según una realización, sustancialmente todos los sitios de alúmina-sílice del aglutinante inorgánico están unidos entre sí por enlaces de fosfato de alúmina-sílice.

ES 2 302 539 T3

Se puede emplear la composición de la invención para unir entre sí dos elementos, es decir con la misión de una cola, una cola termorresistente o un sellador.

5 La composición es adecuada para preparar un producto o capa que tenga un peso ligero (por ejemplo un peso de 70 a 140 kg/m³) o un peso elevado (por ejemplo un peso de 2000 kg/m³ o incluso superior). Los productos o capas de la invención tienen excelentes propiedades mecánicas, tales como una resistencia a la compresión superior a 40 N/mm², resistencia a la flexión superior a 10 N/mm², etc.

10 La invención se refiere también a un producto fabricado al menos parcialmente o asociado al menos parcialmente a una composición endurecida de la invención, tal como se ha descrito en este documento, así como a un producto que comprende al menos una capa endurecida que comprende un aglutinante inorgánico como se describe en el documento PCT/BE03/00121. Por ejemplo el producto puede ser un soporte dotado de una capa de revestimiento con un grosor de 0,1 a 10 mm, por ejemplo, o incluso superior. El producto puede tener también la forma de un producto estratificado, en donde una capa interna o externa ha sido fabricada con una composición de la invención, y dicha cara interna o externa tiene un grosor de 0,5 mm hasta 100 mm, por ejemplo, o incluso superior.

15 El aglutinante descrito en el documento PCT/BE03/00121 es un aglutinante inorgánico caracterizado por sitios de silicato cálcico que están conectados entre sí por enlaces de fosfato de alúmina-sílice. Ventajosamente, los sitios de silicato cálcico son sitios de metasilicato cálcico de una naturaleza sustancialmente acicular con una relación longitud/diámetro de 2/1 a 50/1, ventajosamente de 3/1 a 20/1. Preferiblemente, los sitios de metasilicato cálcico tienen una longitud media de 10 μm a 10 mm, ventajosamente de 50 μm a 5 mm. Los sitios de silicato cálcico actúan preferiblemente como sitios de reticulación para uniones de fosfato de alúmina-sílice. Según una realización, las uniones de fosfato de alúmina-sílice tienen una proporción Al₂O₃/SiO₂ en peso que varía entre 0,3:1 y 10:1, ventajosamente entre 0,6:1 y 6:1. Según una realización ventajosa, la proporción en peso entre sitios de silicato cálcico y uniones de fosfato de alúmina-sílice está comprendida entre 0,1 y 1,1, ventajosamente entre 0,3 y 0,9, preferiblemente entre 0,4 y 0,7.

20 El aglutinante es adecuado para preparar un producto que tenga un peso ligero (por ejemplo un peso de 70 a 140 kg/m³) o un peso elevado (por ejemplo un peso de 2000 kg/m³ o incluso superior). Los productos de la invención tienen excelentes propiedades mecánicas, tales como una resistencia a la compresión superior a 40 N/mm², resistencia a la flexión superior a 10 N/mm², etc.

25 Los productos de la invención tienen excelentes propiedades mecánicas, tales como una o más de las siguientes propiedades (preferiblemente varias de dichas propiedades): resistencia a la compresión superior a 40 N/mm², resistencia a la flexión superior a 10 N/mm², muy bajo calor de combustión (inferior a 500 KJ/kg, ventajosamente inferior a 100 KJ/kg; método utilizado: ASTM D 2015 y BS EN ISO 1716), un elevado módulo de rotura (superior a 10 MPa, por ejemplo entre 12 y 20 MPa; método de análisis: NBN EN 196-1), una elevada resistencia a la compresión (superior a 50 MPa, por ejemplo de 70 a 100 MPa; método de análisis: NBN EN 196-1), un elevado módulo de Young (superior a 5000 MPa, por ejemplo entre 8000 y 15000 MPa; método de análisis: NBN EN 196-1), ausencia de hinchamiento incluso para una absorción de agua de 10% hasta 30% dependiendo de la porosidad, etc.

30 Los productos de la invención se pueden emplear como materiales aislantes (en forma de paneles, láminas, gránulos, etc.), material de protección contra incendios, material de protección térmica, material de protección química, material de construcción (por ejemplo ladrillos, hormigón, etc.), para fabricar moldes, productos para conformación, colada y moldeo, tejas, chapas para tejados, capas de revestimiento, capas interiores, productos estratificados, perfiles metálicos, perfiles de aluminio, perfiles de acero, cintas o planchas metálicas, membranas flexibles, mallas de polietileno, capas de polímero (poliuretano, látex, etc.), etc. Son ejemplos específicos: chapas para tejados, paneles aislantes, materiales para revestir superficies, tejas resistentes al desgaste, elementos de construcción de alta resistencia, elementos resistentes al fuego y al calor, materiales adhesivos, selladores, pizarras, elementos estratificados, compuestos para juntas, refractarios, fibras minerales, etc.

35 La invención se refiere más precisamente, por tanto, a un producto fabricado al menos parcialmente o asociado al menos parcialmente a una composición endurecida de la invención, tal como se ha descrito en este documento. Por ejemplo el producto puede ser un soporte dotado de una capa de revestimiento con un grosor de 0,1 a 10 mm, por ejemplo, o incluso superior.

40 El producto puede tener también la forma de un producto estratificado, en donde una capa interna ha sido fabricada con una composición de la invención, y dicha cara interna tiene un grosor de 5 mm hasta 100 mm, por ejemplo, o incluso superior.

45 Según una realización, la capa endurecida cubre al menos parcialmente una cara de un elemento de soporte. Se pueden dotar de una capa endurecida una o más caras del soporte. Ventajosamente, el grosor de la capa es inferior a 10 mm, por ejemplo inferior a 5 mm, por ejemplo 4 mm, 3 mm, 2 mm, 1 mm, 500 μm, 250 μm, 100 μm, dependiendo de las propiedades requeridas.

ES 2 302 539 T3

Según una realización ventajosa, la capa endurecida cubre al menos parcialmente una cara de un soporte que comprende un núcleo que puede estar sometido a un hinchamiento por agua. Se ha observado que ya con cubrir una cara de una plancha (que puede estar sometida a un hinchamiento con agua) con una composición de la invención, ha sido posible obtener tras el endurecimiento de la composición un producto que tiene un hinchamiento reducido incluso después de haber sido sumergido en agua durante 72 horas a 20°C. Ensayos realizados con material compuesto comercial a base de fibras de madera, que presentaba un hinchamiento de 37% después de haber sido sumergido en agua durante 72 horas a 20°C, han demostrado que con dotar a una o más caras del material con una delgada capa endurecida de la composición de la invención, ha sido posible reducir el hinchamiento a menos de 10%, ventajosamente a menos de 6%, preferiblemente a menos de 2%.

Según una realización específica, al menos parcialmente una cara no cubierta con una capa endurecida de la invención está dotada de un revestimiento hidrorrepelente, ventajosamente un revestimiento hidrorrepelente que contiene silicio, tal como un revestimiento de fluorosilicio (fluorosilano, etc., por ejemplo fluorosilano comercializado por 3M como agente hidrorrepelente, tal como el producto Scotchgard®).

Ventajosamente, el grosor del revestimiento hidrorrepelente es inferior a 500 μm , por ejemplo inferior a 250 μm , preferiblemente inferior a 150 μm , muy preferiblemente inferior a 100 μm , por ejemplo inferior a 50 μm , o incluso menor, por ejemplo inferior a 20 μm o incluso inferior a 10 μm .

Según una realización más específica, sustancialmente todas las caras no cubiertas con la capa endurecida están dotadas de un revestimiento hidrorrepelente.

Según una realización específica, el soporte tiene dos caras sustancialmente paralelas (caras superior e inferior o caras principales, caras delantera y trasera) conectadas entre sí por caras laterales, en donde dichas caras laterales (caras superior e inferior o delantera y trasera) tienen una permeabilidad al agua mayor que las dos caras sustancialmente paralelas. En dicha realización, las caras laterales del soporte están dotadas de un revestimiento hidrorrepelente. El revestimiento hidrorrepelente de dichas caras laterales cubre al menos una porción de las caras delantera y trasera a lo largo de sus bordes o al menos una porción de la capa endurecida adyacente a los bordes de dichas caras delantera y trasera. El revestimiento hidrorrepelente se puede aplicar antes y/o después de dotar al soporte de la capa endurecida de la invención.

Otro objeto de la invención es un conjunto para preparar una composición de acuerdo con la invención, en donde dicho conjunto comprende:

- un recipiente o bolsa que contiene un silicato cálcico insoluble en agua, fibras que contienen silicio con una longitud inferior a 1000 μm , y eventualmente, pero también ventajosamente, harina de sílice con un tamaño medio de partícula inferior a 500 μm , y
- uno o varios recipientes o bolsas que contienen compuestos para preparar una disolución ácida de fosfato de alúmina-sílice o que contienen una disolución de fosfato de alúmina-sílice, en donde el pH de dicha solución, medido a 20°C, es inferior a 1,5, ventajosamente inferior a 1, preferiblemente inferior a 0,5, en los cuales está solubilizada la sílice.

Se ha observado que la premezcla de silicato cálcico insoluble en agua y fibras que contienen silicio con una longitud inferior a 1000 μm se presenta en una forma que permite una fácil y rápida mezclado con una disolución ácida de fosfato de alúmina-sílice.

Ventajosamente, el silicato cálcico insoluble en agua, las fibras que contienen silicio y la harina de sílice empleados en el conjunto tienen una o más de las características descritas con anterioridad en el presente documento, en la composición de la invención.

Ventajosamente, la disolución de fosfato de alúmina-sílice tiene una proporción $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en peso que varía entre 0,3:1 y 10:1, preferiblemente entre 0,6:1 y 6:1.

Ventajosamente, el conjunto comprende además un recipiente con una composición que contiene un agente hidrorrepelente, ventajosamente en forma de una disolución, preferiblemente una disolución lista para el uso. Tal composición es, por ejemplo, una disolución a base de agua o una disolución a base de disolvente que contienen un silano hidrorrepelente, preferiblemente un fluorosilano.

La invención se refiere además a un procedimiento para preparar una composición de acuerdo con la invención, en el cual se prepara una mezcla aglutinante mezclando partículas de silicato cálcico insolubles en agua con una disolución ácida de fosfato de alúmina-sílice, a una temperatura inferior a 50°C, en donde dicha disolución ácida de fosfato de alúmina-sílice comprende SiO_2 solubilizado y tiene un pH inferior a 2, ventajosamente inferior a 1,5, preferiblemente comprendido entre 0,5 y 1,5, en donde dicha disolución de fosfato de alúmina-sílice tiene una proporción $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en peso que varía ventajosamente entre 0,3:1 y 10:1, preferiblemente entre 0,6:1 y 6:1, en el cual se mezclan fibras que contienen silicio con una longitud inferior a 1000 μm , con partículas de silicato cálcico insolubles en agua, antes o durante la mezclado de partículas de silicato insolubles en agua con una disolución ácida de fosfato de

ES 2 302 539 T3

alúmina-sílice y/o en el cual se mezclan fibras que contienen silicio con una longitud inferior a $1000 \mu\text{m}$ con la mezcla aglutinante antes del total endurecimiento de la misma.

5 Preferiblemente primero se prepara la mezcla aglutinante y después se añaden las fibras que contienen silicio. Dicha adición se lleva a cabo cuando la mezcla aglutinante es aún suficientemente líquida o se puede verter por gravedad. Eventualmente, antes y/o durante la adición de las fibras se puede añadir agua para controlar la viscosidad. Eventualmente se prehumedecen las fibras que contienen silicio antes de añadirlas a la mezcla aglutinante.

10 Según una realización ventajosa, se añade harina de sílice a las partículas de silicato cálcico insolubles en agua, antes o durante la mezcladura de partículas de silicato insolubles en agua con una disolución ácida de fosfato de alúmina-sílice y/o a la mezcla aglutinante antes del total endurecimiento de la misma, en donde dicha adición se lleva a cabo antes, durante o después de la adición de fibras que contienen silicio.

15 Preferiblemente se premezclan las fibras que contienen silicio y la harina de sílice antes de añadirlas a la disolución ácida de fosfato de alúmina-sílice o a la mezcla aglutinante. Según una realización posible se premezclan las partículas de silicato cálcico insolubles, las fibras que contienen silicio y la harina de sílice antes de añadirlas a la disolución ácida de fosfato de alúmina-sílice y mezclarlas con la misma.

20 Ventajosamente, la proporción en peso entre partículas de silicato cálcico insolubles en agua y SiO_2 solubilizado presente en la disolución de fosfato de alúmina-sílice es superior a 1, preferiblemente superior a 1,5.

Preferiblemente, el endurecimiento del aglutinante se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0°C y 50°C , por ejemplo ventajosamente entre 10 y 30°C .

25 Preferiblemente se endurece la composición bajo presión, por ejemplo bajo una presión comprendida entre $2 \cdot 10^5$ Pa y $100 \cdot 10^5$ Pa, por ejemplo $5 \cdot 10^5$ Pa, 10^6 Pa, $2 \cdot 10^6$ Pa, etc.

30 Ventajosamente, la cantidad de silicato cálcico añadido a la disolución de fosfato de sílice-alúmina es tal que la proporción en peso entre silicato cálcico y SiO_2 presente en la disolución ácida está comprendida entre 1 y 5, ventajosamente comprendida entre 1,5 y 3,5.

Preferiblemente, la cantidad de silicato cálcico añadido a la disolución ácida de fosfato de sílice-alúmina es tal que la proporción en peso entre silicato cálcico y SiO_2 presente en la disolución ácida es superior a 2.

35 Según una realización preferida, la sílice empleada para preparar la disolución ácida de fosfato de sílice-alúmina es sílice precipitada.

40 Antes de ser mezclada con partículas de silicato cálcico insolubles, la disolución ácida de alúmina-sílice tiene ventajosamente un pH inferior a 2, preferiblemente inferior a 1,5, por ejemplo comprendido entre 0,1 y 1,5, preferiblemente comprendido entre 0,5 y 1,5. El pH ácido se consigue ventajosamente utilizando ácido fosfórico o una mezcla ácida que contiene al menos ácido fosfórico. Preferiblemente, como ácido mineral se emplea sustancialmente sólo ácido fosfórico, muy preferiblemente como ácido para reducir el pH de la disolución a un valor inferior a 2.

45 Ventajosamente las partículas de silicato cálcico son partículas de metasilicato cálcico de una naturaleza sustancialmente acicular con una relación longitud/diámetro de 2/1 a 50/1, ventajosamente de 3/1 a 20/1.

50 Las partículas de metasilicato cálcico tienen preferiblemente una longitud media de $10 \mu\text{m}$ a 10 mm, ventajosamente de $50 \mu\text{m}$ a 5 mm.

Según una realización preferida, las partículas de silicato cálcico actúan como sitios de reticulación para uniones de fosfato de alúmina-sílice. Además, parece que la presencia de partículas de silicato cálcico insolubles cataliza la formación de uniones de fosfato de alúmina-sílice.

55 En el procedimiento de la invención, la disolución de fosfato de alúmina-sílice tiene ventajosamente una proporción $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en peso que varía entre 0,3:1 y 10:1, preferiblemente entre 0,6:1 y 6:1.

60 Por ejemplo, la proporción en peso entre partículas de silicato cálcico y disolución de fosfato de alúmina-sílice está comprendida entre 0,1 y 1,1, preferiblemente entre 0,3 y 0,9, muy preferiblemente entre 0,4 y 0,7.

65 En el procedimiento de la invención se pueden mezclar diversas cargas y/o un material reforzante con las partículas de silicato cálcico antes de mezclarlas con la disolución ácida de fosfato de alúmina-sílice, y/o se mezcla una carga y/o un material reforzante con la mezcla de silicato cálcico y disolución de fosfato de alúmina-sílice, antes de su endurecimiento o durante el mismo.

ES 2 302 539 T3

Son ejemplos de cargas o materiales reforzantes que se pueden mezclar con la composición o su aglutinante antes de su preparación, durante su preparación, antes de su endurecimiento o durante su endurecimiento:

- 5 - materiales de desecho tales como materiales de desecho finamente divididos, por ejemplo cenizas de combustión de combustibles, cenizas volantes, escombros de construcción de edificios, etc.
- materiales en forma de escamas tales como mica, etc.
- 10 - arena de sílice, harina de sílice
- agentes o materiales colorantes, tales como agentes colorantes inorgánicos, pigmentos, etc.
- fibras a base de celulosa y/o proteína, tales como fibras naturales, lino, partículas de madera, paja, cáñamo, fibras de lana, etc.
- 15 - fibras sintéticas tales como fibras sintéticas orgánicas, fibras sintéticas inorgánicas, por ejemplo poliésteres, polipropileno, fibras de vidrio y cerámicas, etc.
- materiales de desecho de base orgánica naturales y sintéticos, tales como serrín, cáscara de arroz, paja y residuos orgánicos reciclados
- 20 - fibras naturales de origen mineral
- materiales naturales, eventualmente tratados (por ejemplo tratados térmicamente), tales como perlita, vermiculita, etc.
- 25 - etc.

Se pueden añadir aditivos a la composición o a su aglutinante antes de su preparación, durante su preparación, antes de su endurecimiento o durante su endurecimiento. Tales aditivos son, por ejemplo:

- 30 - agentes espumantes, tales como agua oxigenada, peróxidos orgánicos, etc.
- agentes reguladores de la viscosidad, por ejemplo superplastificantes
- 35 - materiales para mejorar la impermeabilidad o la repulsión al agua, por ejemplo lignosulfonatos y humo de sílice
- etc.
- 40

Eventualmente se pueden añadir aditivos o cargas durante o después del endurecimiento, por ejemplo después de un endurecimiento parcial, por ejemplo para preparar un revestimiento final.

45 El aglutinante de la composición de la invención se prepara empleando una disolución ácida de fosfato de alúmina-sílice, en donde dicha disolución se prepara ventajosamente haciendo reaccionar óxido de aluminio en polvo (de tamaño ventajosamente inferior a 50 μm , preferiblemente inferior a 30 μm , por ejemplo de 5 a 25 μm) con una pureza superior a 95%, preferiblemente superior a 99%, sílice en polvo (de tamaño ventajosamente inferior a 50 μm , preferiblemente inferior a 30 μm , por ejemplo de 10 a 25 μm) con una pureza superior a 95%, preferiblemente superior a 99%, y ácido fosfórico en forma de un ácido fosfórico acuoso o en presencia de un medio acuoso. 50 El ácido fosfórico tiene preferiblemente una pureza superior a 95%, muy preferiblemente superior a 99%. El ácido fosfórico está disponible en diversas concentraciones. Preferiblemente, el ácido fosfórico será una disolución acuosa de ácido fosfórico con una concentración de ácido fosfórico superior a 75%, preferiblemente superior a 85%. Preferiblemente, primero se mezcla la sílice en polvo con el ácido fosfórico y después se añaden las partículas de alúmina.

55 La disolución ácida de fosfato de alúmina-sílice contiene eventualmente algunos otros ácidos tales como ácidos orgánicos, ácidos minerales fuertes, etc. Sin embargo, en este caso el contenido de tales ácidos será preferiblemente inferior a 10% del contenido de ácido fosfórico de la disolución.

60 En lugar de emplear óxido de aluminio es posible emplear fosfato de aluminio, hidróxido de aluminio, etc. Sin embargo, se prefiere el óxido de aluminio.

En lugar de emplear sílice, preferiblemente partículas de sílice precipitada, es posible emplear material de desecho procedente de botellas de vidrio.

65 Eventualmente, la disolución acuosa de ácido fosfórico contiene otros disolventes, tales como alcohol, etc.

ES 2 302 539 T3

Cuando se desea un producto con espuma, se utilizará más agua o disolvente para disminuir la viscosidad en la mayor medida posible. También es posible obtener un producto con espuma aplicando la composición ácida sobre un soporte que contenga una base o sobre un soporte alcalino.

5 Ventajosamente, la disolución ácida de fosfato de alúmina-sílice tiene un pH inferior a 2, preferiblemente inferior a 1.

Se ha observado que si se emplean partículas de sílice para preparar la disolución ácida de fosfato de alúmina con un pH inferior a 2, muy preferiblemente inferior a 1, mejora la disolución de las partículas de alúmina. Resultó también que la presencia de SiO₂ solubilizado en la disolución ácida mejora la formación de los enlaces cuando se añaden las partículas de silicato cálcico insolubles en agua. Aunque algunas partículas de silicato cálcico se solubilizan a causa del bajo pH, siguen sin disolverse algunas partículas de silicato cálcico, por ejemplo a causa del incremento del pH hasta un valor comprendido entre 3 y 6.

15 La composición de la invención es adecuada para preparar un producto que tenga un peso ligero (por ejemplo un peso de 70 a 140 kg/m³) o un peso elevado (por ejemplo un peso de 2000 kg/m³ o incluso superior).

Los detalles y características de la invención se harán evidentes a partir de la descripción de los ejemplos siguientes.

20 En dichos ejemplos se han utilizado los siguientes productos:

Agua: agua con un bajo contenido de calcio y magnesio (inferior a 100 ppm)

25 SiO₂: partículas de SiO₂ precipitada con un tamaño medio de 10-15 μm, pureza 99%

Al₂O₃: polvo con un tamaño medio de partícula de 10-15 μm, pureza 99%

30 Ácido fosfórico: disolución acuosa que contiene 90% de ácido fosfórico

Silicato cálcico: metasilicato cálcico en polvo, insoluble en agua, de naturaleza acicular, longitud 1 mm, diámetro 100 μm.

35 Fibras de cáscara de arroz (RHF1): fibras naturales secas (contenido de agua inferior a 2%) con una longitud media (en peso) de aproximadamente 100 μm.

Fibras de cáscara de arroz (RHF2): fibras naturales secas (contenido de agua inferior a 2%) con una longitud media (en peso) de aproximadamente 200 μm.

40 Fibras cerámicas de salvado de arroz (RBCF1): salvado desgrasado mezclado con resina fenólica, conformado en filamentos, secado y carbonizado y quemado en atmósfera de nitrógeno a 800°C, en donde las fibras tienen una longitud de aproximadamente 100 μm.

45 Harina de sílice (SF): tamaño medio (en peso) de partícula de aproximadamente 30 μm.

Humo de sílice (Sf): tamaño medio (en peso) de partícula de aproximadamente 50 μm.

50 Fibra de vidrio (GF): fibras de vidrio con una longitud de 50 μm a 250 μm, que han sido tratadas con un agente hidrorrepelente (fluorosilano).

Ejemplos de aglutinantes

55 Los aglutinantes se prepararon añadiendo partículas de SiO₂ sobre ácido fosfórico. Una vez disueltas las partículas de SiO₂, se añadieron partículas de Al₂O₃. De este modo se obtuvo una disolución acuosa ácida de fosfato de alúmina-sílice. Después se midió a 20°C el pH de dicha disolución ácida. Eventualmente se añadió una pequeña cantidad de agua.

60 A dicha disolución ácida se añadieron partículas de silicato cálcico. 5 o 10 minutos después de la adición de partículas de silicato cálcico, se puede endurecer el aglutinante. Este endurecimiento se puede realizar a temperatura ambiente. Se puede añadir agua con el fin de controlar la viscosidad de la mezcla.

65

ES 2 302 539 T3

La siguiente tabla indica la composición de los aglutinantes preparados.

Aglutinante	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂ (g)	35	16	21	13,6	46,2	60	182	130,8	97,2	233
Al ₂ O ₃ (g)	24	23	13	50,8	30,8	60	136,5	21,8	58,1	46,6
Acido fosfórico (g)	141	141	167	123	135,6	180	182	87,4	184,7	350,4
Relación molar SiO ₂ / P ₂ O ₅ de la disolución	0,43	0,2	0,2	0,19	0,59	0,58	1,73	2,62	0,92	1,15
Silicato cálcico (g)	120	100	150	60	100	150	200	140	240	310
Agua (ml)	80	40			25	60	118	21	71	65
pH de la disolución ácida	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
pH de la disolución tras añadir el silicato cálcico	1	0,5	1	0,5	0,5	1,5	1	1	1,5	1,5
Aspecto de la mezcla tras añadir el silicato cálcico (SL, SS, P)*	SL	SL	SS	SS	P	SL	SL	SS	P	P

* : SL = suspensión líquida / SS = semiseco / P = pastoso

En el procedimiento de la invención, la cantidad de silicato cálcico añadido a la disolución ácida de fosfato de sílice-alúmina es tal que la proporción en peso entre silicato cálcico y SiO₂ presente en la disolución ácida es ventajosamente superior a 1, preferiblemente superior a 1,5, muy preferiblemente superior a 2, por ejemplo comprendida entre 1 y 5, ventajosamente comprendida entre 1,5 y 3,5.

Los aglutinantes 3 hasta 5 y 8 hasta 10, una vez preparados, se mezclaron con agua para tener un aspecto más líquido, con lo cual la adición de fibras y otras partículas es más adecuada.

Ejemplos de composiciones de la invención

El aglutinante nº 2, que era un líquido una vez preparado, se mezcló con diversos aditivos y/o cargas.

La siguiente tabla indica los diferentes aditivos y cargas utilizados, expresados en partes en peso, y el aglutinante se expresa como sustancia seca (sin agua).

ES 2 302 539 T3

TABLA 1

Producto nº	1	2	3	6	7	8
Aglutinante (sustancia seca, partes en peso)	1	1	1	1	1	1
RHF1	0,1	0,1				
RHF2		0,1				
RBCF1			0,2	0,4	0,4	0,4
RBC						
CAS						
SF	0,02	0,02	0,05	0,1	0,1	0,1
Sf				0,1	0,2	0,2
GF				0,5	1	

Para preparar dichas composiciones, se puede añadir agua para controlar la viscosidad de la composición, siendo preferible mantener dicha viscosidad en el valor más bajo posible durante la operación de mezcladura.

Se pueden añadir uno o varios aditivos o cargas adicionales a dichas composiciones.

La siguiente tabla indica los posibles aditivos y cargas que se pueden añadir a las composiciones de la tabla precedente. Dicha adición se realiza cuando la composición es aún suficientemente líquida. Eventualmente se añade algo de agua antes de la adición y/o durante la adición de los aditivos y cargas mencionados.

Ejemplos de posibles aditivos y cargas añadidos a un volumen de una composición con un contenido de sólidos de 25% y 50% en peso						
Aditivo (partes en volumen)	H ₂ O ₂ 0,13	Humo de sílice 0,42	Polvo de aluminio 0,12	Super-plastificante 0,15	Ligno-sulfonato 0,13	Cuarzo 0,54
Carga (partes en volumen)	Vermiculita 0,33	Paja 3 partes	Ceniza volante 0,52	Partículas de madera 1,22	Fibra de lino 0,75	Harina de sílice 0,25
Aspecto	espuma, baja densidad	baja densidad	espuma, baja densidad	baja densidad	baja densidad	alta densidad

Las composiciones que comprenden una o más cargas inertes se preparan preferiblemente premezclando al menos parcialmente las cargas inertes con el silicato cálcico, antes de utilizar dicho silicato cálcico para preparar el aglutinante. Después se mezcla la premezcla con la disolución ácida de fosfato de alúmina y sílice.

Ejemplos de operación de revestimiento

Se cortó un tablero de madera de 20 mm de grueso en porciones de dimensiones 200 mm x 200 mm. Una de las porciones se usó como muestra testigo. Dicha muestra testigo se sumergió en agua durante 72 horas. La absorción de

ES 2 302 539 T3

agua por la muestra testigo fue 46% (es decir, al sumergirla en agua, el peso del tablero de madera aumentó en un 46% con respecto al peso del tablero seco antes de ser sumergido, en donde seco significa un contenido de agua del tablero inferior a 10% en peso), mientras que el hinchamiento del producto fue del 37% (es decir, al sumergirla en agua, el volumen de la muestra aumentó en un 37% con respecto al volumen del tablero seco, en donde seco significa un contenido de agua inferior a 10% en peso).

Las muestras fueron sometidas respectivamente a los siguientes tratamientos.

10 Muestra 1

Se empleó la Composición 7 de la Tabla 1, inmediatamente después de preparada, para revestir la cara superior de la muestra. Una vez seco, el revestimiento tenía un grosor de 2 mm. Tras el curado completo, se sumergió la muestra en agua (a 20°C) durante 72 horas. La absorción de agua fue aproximadamente 25%, con un hinchamiento de aproximadamente 8%.

Muestra 2

20 La muestra 2 se preparó de la manera descrita para la muestra 1, con la diferencia de que después de revestir la cara frontal también se revistió la cara posterior con un revestimiento de mm de grosor (Composición 7 de la Tabla 1). Tras el curado completo de las dos capas de revestimiento, se sumergió la muestra en agua (a 20°C) durante 72 horas. La absorción de agua fue aproximadamente 20%, con un hinchamiento de aproximadamente 6%.

25 Muestra 3

La muestra 3 se preparó de la manera descrita para la muestra 2, con la diferencia de que después se dotaron de una capa de revestimiento (Composición 7) a las cuatro caras laterales de la muestra, teniendo dicha capa un grosor de aproximadamente 1 - 2 mm. Tras el curado o endurecimiento completo de la capa de revestimiento, se sumergió la muestra en agua (a 20°C) durante 72 horas. La absorción de agua fue aproximadamente 14%, con un hinchamiento de aproximadamente 2%.

35 Muestra 4

La muestra 4 se preparó de la manera descrita para la muestra 2, con la diferencia de que se trataron con un agente hidrorrepelente (Scotchgard® de 3M) las caras laterales. Tras el curado completo de las dos capas de revestimiento y del agente hidrorrepelente, se sumergió la muestra en agua (a 20°C) durante 72 horas. La absorción de agua fue aproximadamente 14%, con un hinchamiento de aproximadamente 0%.

Muestra 5

45 La muestra 5 se preparó de la manera descrita para la muestra 1, con la diferencia de que se trataron con un agente hidrorrepelente (Scotchgard® de 3M) las caras laterales. Tras el curado completo de las dos capas de revestimiento y del agente hidrorrepelente, se sumergió la muestra en agua (a 20°C) durante 72 horas. La absorción de agua fue aproximadamente 15%, con un hinchamiento de aproximadamente 0 - 2%.

50 Muestra 6

La muestra 6 se preparó de la manera descrita para la muestra 2, con la diferencia de que antes de revestir las caras posterior y anterior con la Composición 7 de la tabla 1, se trataron con un agente hidrorrepelente (Scotchgard® de 3M) tanto las caras laterales como los bordes de las caras anterior y posterior. Tras el curado completo de las dos capas de revestimiento y del agente hidrorrepelente, se sumergió la muestra en agua (a 20°C) durante 72 horas. La absorción de agua fue aproximadamente 14%, con un hinchamiento de aproximadamente 0 - 2%.

60 Muestra 7

La muestra 7 se preparó de la manera descrita para la muestra 3, con la diferencia de que la capa endurecida fue revestida después adicionalmente con un agente hidrorrepelente (Scotchgard®). Tras el curado completo de las dos capas de revestimiento y del agente hidrorrepelente, se sumergió la muestra en agua (a 20°C) durante 72 horas. La absorción de agua fue aproximadamente 15%, con un hinchamiento de aproximadamente 0 - 2%.

ES 2 302 539 T3

Muestra 8

La muestra 8 se preparó de la manera descrita para la muestra 3, con la diferencia de que antes de aplicar la capa endurecida de composición 7, todas las caras de la muestra habían sido revestidas con un agente hidrorrepelente (Scotchgard®). Tras el curado completo de las dos capas de revestimiento y del agente hidrorrepelente, se sumergió la muestra en agua (a 20°C) durante 72 horas. La absorción de agua fue aproximadamente 15%, con un hinchamiento de aproximadamente 0 - 2%.

Se repitieron los ensayos de absorción de agua y de hinchamiento con tablero de virutas orientadas. Se mantuvieron las conclusiones de las muestras 1 a 8.

Se aplicó la Composición 6 sobre una cara de las caras de una malla de poli-etileno de 200 g/m². Tras el endurecimiento de la composición, se obtuvo una capa de película flexible.

Se vertió la Composición 8 para producir muestras para ensayo de acuerdo con las normas BS EN ISO 1716 y ASTM D2015. Empleando métodos adiabáticos e isotermos se determinó en un calorímetro de bomba de oxígeno la cantidad máxima de calor que la muestra podía liberar en condiciones sumamente idealizadas. Este ensayo determina la máxima liberación total de calor por el material tras una combustión completa, es decir la diferencia entre el calor bruto de combustión y el calor residual al cabo de 2 horas de combustión. Se encontró un calor bruto de combustión de 85 KJ/kg, lo que significa que el producto se considera material extremadamente incombustible (M0).

También se realizaron sobre la muestra ensayos mecánicos de acuerdo con la norma NBN EN 196-1. Se determinó que el producto tenía las siguientes propiedades: módulo de rotura 15,5 MPa, resistencia a la compresión 30-40 MPa, módulo de Young 2200-4500 MPa.

La porosidad capilar al agua era aproximadamente 13-14% (ASTM C948-81).

ES 2 302 539 T3

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende al menos:

- 5
- un aglutinante inorgánico que tiene sitios de silicato cálcico que están conectados entre sí por uniones de fosfato de alúmina-sílice, en donde los sitios de silicato cálcico actúan como sitios de reticulación para uniones de fosfato de alúmina-sílice con una proporción $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en peso que varía ventajosamente entre 0,3:1 y 10:1, preferiblemente entre 0,6:1 y 6:1, y
 - 10 - fibras que contienen silicio, con una longitud inferior a $1000\ \mu\text{m}$, en donde el contenido en peso de fibras que contienen silicio, con una longitud inferior a $1000\ \mu\text{m}$, dentro de la composición después del endurecimiento de la misma y después de la eliminación de la posible agua libre es al menos 0,5%.

15 2. La composición según la reivindicación 1, que comprende fibras que contienen silicio con una longitud media (en peso) inferior a $500\ \mu\text{m}$, en donde después del endurecimiento de la misma y después de la eliminación de la posible agua libre el contenido en peso de fibras que contienen silicio con una longitud media inferior a $500\ \mu\text{m}$ dentro de la composición es al menos 0,5%.

20 3. La composición según la reivindicación 1, que comprende fibras que contienen silicio con una longitud media (en peso) superior a $10\ \mu\text{m}$, ventajosamente superior a $20\ \mu\text{m}$, preferiblemente comprendida entre $25\ \mu\text{m}$ y $300\ \mu\text{m}$, muy preferible-mente entre $50\ \mu\text{m}$ y $250\ \mu\text{m}$.

25 4. La composición según la reivindicación 1, en la cual las fibras que contienen silicio con una longitud inferior a $1000\ \mu\text{m}$, ventajosamente con una longitud media (en peso) inferior a $500\ \mu\text{m}$, son sustancialmente no reactivas con el aglutinante.

5. La composición según la reivindicación 1, en la cual las fibras que contienen silicio con una longitud inferior a $1000\ \mu\text{m}$, ventajosamente con una longitud media (en peso) inferior a $500\ \mu\text{m}$, son no reactivas con el aglutinante.

30 6. La composición según la reivindicación 1 que, tras el endurecimiento y la eliminación del agua libre, comprende de 1% a 85% en peso, ventajosamente de 2% a 75% en peso, preferiblemente de 20% a 65% en peso, muy preferible-mente de 30% a 60% en peso, de fibras que contienen silicio con una longitud inferior a $1000\ \mu\text{m}$, ventajosamente con una longitud media (en peso) inferior a $500\ \mu\text{m}$, que son no reactivas con el aglutinante.

35 7. La composición según la reivindicación 1, que comprende harina de sílice con un tamaño de partícula inferior a $500\ \mu\text{m}$, ventajosamente comprendido entre 2 y $400\ \mu\text{m}$, en donde el contenido en peso de harina de sílice en la composición después del endurecimiento de la misma y después de la eliminación de la posible agua libre es al menos 0,5%.

40 8. La composición según la reivindicación 1, que comprende harina de sílice con un tamaño medio (en peso) de partícula comprendido entre 2 y $100\ \mu\text{m}$, ventajosamente entre 5 y $60\ \mu\text{m}$, preferiblemente entre 10 y $50\ \mu\text{m}$, en donde el contenido de harina de sílice en la composición después del endurecimiento de la misma y después de la eliminación de la posible agua libre está comprendido entre 1 y 10%, ventajosamente entre 2 y 8%.

45 9. La composición según la reivindicación 1 o 7, que comprende además partículas de silicato de alúmina cristalizado que son sustancialmente no reactivas con el aglutinante y que tienen un tamaño medio (en peso) de partícula comprendido entre 5 y $100\ \mu\text{m}$, en donde el contenido de silicato de alúmina cristalizado en la composición después del endurecimiento de la misma y después de la eliminación de la posible agua libre está comprendido entre 1 y 10%, ventajosamente entre 2 y 8%.

50 10. La composición según la reivindicación 1, en la cual la proporción en peso de sitios de silicato cálcico/ SiO_2 presente en los enlaces de fosfato de alúmina-sílice es superior a 1, preferiblemente superior a 1,5.

55 11. La composición según la reivindicación 1, en la cual los sitios de silicato cálcico son sitios de metasilicato cálcico de una naturaleza sustancialmente acicular con una relación longitud/diámetro de 2/1 a 50/1, ventajosamente de 3/1 a 20/1.

60 12. La composición según la reivindicación 11, en la cual los sitios de metasilicato cálcico tienen una longitud media de $10\ \mu\text{m}$ a $10\ \text{mm}$, ventajosamente de $50\ \mu\text{m}$ a $5\ \text{mm}$.

13. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual la proporción en peso entre sitios de silicato cálcico y uniones de fosfato de alúmina-sílice está comprendida entre 0,1 y 1,1, ventajosamente entre 0,3 y 0,9, preferiblemente entre 0,4 y 0,7.

65 14. Un producto fabricado al menos parcialmente o asociado al menos parcialmente a una composición endurecida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

ES 2 302 539 T3

15. El producto según la reivindicación 14, que comprende un soporte que comprende un núcleo que puede estar sometido a un hinchamiento por agua, una de cuyas caras está al menos parcialmente cubierta por una capa endurecida de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde dicha cara está dotada de un revestimiento hidrorrepelente o en donde las caras no dotadas de una capa endurecida están dotadas de un revestimiento hidrorrepelente.

16. El producto según la reivindicación 15, en el cual el revestimiento hidrorrepelente es un revestimiento hidrorrepelente que contiene silicio.

17. Un conjunto para preparar una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde dicho conjunto comprende:

- un recipiente o bolsa que contiene un silicato cálcico insoluble en agua, fibras que contienen silicio con una longitud inferior a $1000\ \mu\text{m}$, y eventualmente, pero también ventajosamente, harina de sílice con un tamaño medio de partícula inferior a $500\ \mu\text{m}$, y

- uno o varios recipientes o bolsas que contienen compuestos para preparar una disolución ácida de fosfato de alúmina-sílice o que contienen una disolución de fosfato de alúmina-sílice, en donde el pH de dicha solución, medido a 20°C , es inferior a 1,5, ventajosamente inferior a 1, preferiblemente inferior a 0,5, en los cuales está solubilizada la sílice.

18. Un procedimiento para preparar una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el cual se prepara una mezcla aglutinante mezclando partículas de silicato cálcico insolubles en agua con una disolución ácida de fosfato de alúmina-sílice, a una temperatura inferior a 50°C , en donde dicha disolución ácida de fosfato de alúmina-sílice comprende SiO_2 solubilizado y tiene un pH inferior a 2, ventajosamente inferior a 1,5, preferiblemente comprendido entre 0,5 y 1,5, en donde dicha disolución de fosfato de alúmina-sílice tiene una proporción $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en peso que varía ventajosamente entre 0,3:1 y 10:1, preferiblemente entre 0,6:1 y 6:1, en el cual se mezclan fibras que contienen silicio con una longitud inferior a $1000\ \mu\text{m}$, con partículas de silicato cálcico insolubles en agua, antes o durante la mezcladura de partículas de silicato insolubles en agua con una disolución ácida de fosfato de alúmina-sílice y/o en el cual se mezclan fibras que contienen silicio con una longitud inferior a $1000\ \mu\text{m}$ con la mezcla aglutinante antes del total endurecimiento de la misma.

19. El procedimiento según la reivindicación 18, en el cual se añade harina de sílice a las partículas de silicato cálcico insolubles en agua, antes o durante la mezcladura de partículas de silicato insolubles en agua con una disolución ácida de fosfato de alúmina-sílice y/o a la mezcla aglutinante antes del total endurecimiento de la misma, en donde dicha adición se lleva a cabo antes, durante o después de la adición de fibras que contienen silicio.

20. El procedimiento según la reivindicación 18 o 19, en el cual la proporción en peso entre partículas de silicato cálcico insolubles en agua y SiO_2 solubilizado presente en la disolución de fosfato de alúmina-sílice es superior a 1, preferiblemente superior a 1,5.

21. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en el cual el endurecimiento del aglutinante se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0°C y 50°C .

22. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, en el cual se endurece la composición bajo presión.

23. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, en el cual la cantidad de silicato cálcico añadido a la disolución de fosfato de sílice-alúmina es tal que la proporción en peso entre silicato cálcico y SiO_2 presente en la disolución ácida está comprendida entre 1 y 5, ventajosamente comprendida entre 1,5 y 3,5.

24. El procedimiento según la reivindicación 23, en el cual la cantidad de silicato cálcico añadido a la disolución ácida de fosfato de sílice-alúmina es tal que la proporción en peso entre silicato cálcico y SiO_2 presente en la disolución ácida es superior a 2.

25. El procedimiento según la reivindicación 24, en el cual la sílice empleada para preparar la disolución ácida de fosfato de sílice-alúmina es sílice precipitada.

26. Un procedimiento para fabricar un producto que comprende un soporte dotado de al menos una capa endurecida que comprende un aglutinante inorgánico que tiene sitios de silicato cálcico que están conectados entre sí por uniones de fosfato de alúmina-sílice, en donde los sitios de silicato cálcico actúan como sitios de reticulación para las uniones de fosfato de alúmina-sílice con una proporción $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en peso que varía entre 0,3:1 y 10:1, en el cual se pone en contacto al menos parcialmente una cara del soporte con una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 antes de su total endurecimiento, en el cual la composición es endurecida sobre dicho soporte.

27. El procedimiento según la reivindicación 26, en el cual al menos una porción de una cara del soporte que no ha estado en contacto con la composición está dotada de un revestimiento hidrorrepelente.

ES 2 302 539 T3

28. El procedimiento según la reivindicación 27, en el cual el revestimiento hidrorrepelente es un revestimiento de fluorosilicio.

5 29. El procedimiento según la reivindicación 26, en el cual al menos una cara del soporte destinada a no estar en contacto con la composición está dotada de un revestimiento hidrorrepelente.

10 30. El procedimiento según la reivindicación 29, en el cual al menos parcialmente una cara del soporte está dotada de un revestimiento hidrorrepelente antes de poner en contacto al menos parcialmente una cara del soporte con la composición.

15 31. El procedimiento según la reivindicación 26, en el cual al menos una porción de una cara adyacente a una porción de una cara dotada de una capa endurecida está dotada de un revestimiento hidrorrepelente.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65