

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2012/172138 A1

(43) Fecha de publicación internacional
20 de diciembre de 2012 (20.12.2012) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C04B 7/153 (2006.01) **C04B 18/04** (2006.01)
C04B 14/22 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2012/070408

(22) Fecha de presentación internacional:
31 de mayo de 2012 (31.05.2012)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201131023 17 de junio de 2011 (17.06.2011) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **PUERTAS MAROTO, Francisca** [ES/ES]; Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, Serrano Galvache, 4, E-28033 Madrid (ES). **TORRES CASTAÑÓN, Juan José** [MX/ES]; Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, Serrano Galvache, 4, E-28033 Madrid (ES). **VARGA FERNÁNDEZ, Celia** [ES/ES]; Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, Serrano Galvache, 4, E-28033 Madrid (ES). **TORRES, Manuel** [ES/ES]; Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, Serrano Galvache, 4, E-28033 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF ALKALI CEMENTS FROM INDUSTRIAL AND URBAN WASTE GLASS

(54) Título : PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE CEMENTOS ALCALINOS A PARTIR DE RESIDUOS VÍTREOS URBANOS E INDUSTRIALES

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of alkali cements, characterised in that it comprises mixing an alkaline solution having a pH greater than 13 and selected from an NaOH solution or an NaOH and Na₂CO₃ solution, with at least one alumino-silicate material that can be alkali-activated and at least one waste glass selected from urban waste glass, industrial waste glass or any of the mixtures of same, in which the percentage by weight of waste glass in the alkali cement is between 20% and 80%. The invention also relates to the resulting cement and to the use thereof in the production of concrete and/or prefabricates.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de cementos alcalinos caracterizado por que comprende mezclar una disolución alcalina de pH superior a 13, donde dicha disolución es seleccionada entre una disolución de NaOH y una disolución de NaOH y Na₂CO₃, con al menos un material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente y al menos un residuo vítreo seleccionado entre residuos vítreos urbanos y residuos vítreos industriales, o cualquiera de sus mezclas, donde el porcentaje en peso de residuo vítreo en el cemento alcalino se encuentra comprendido entre 20% y 80%. Es asimismo objeto de la invención el cemento obtenido a partir de dicho procedimiento y su uso en la obtención de hormigón y/o prefabricados.



WO 2012/172138 A1

**PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE CEMENTOS ALCALINOS A
PARTIR DE RESIDUOS VÍTREOS URBANOS E INDUSTRIALES**

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de la construcción, y más concretamente, al sector de fabricación de cementos, hormigones y prefabricados.

Antecedentes de la invención

10 En el último año (2010) la producción mundial de cemento Portland superó los 2.000 millones de toneladas, lo que supone más de 300 Kg por habitante del planeta; siendo el segundo producto, después del agua, más consumido por el hombre; además de ser el componente esencial del hormigón
15 utilizado en construcción. El desarrollo de estos hormigones de cemento Portland ha sido uno de los pilares fundamentales en el progreso alcanzado en los países occidentales durante el siglo XX.

20 La fabricación del cemento Portland implica un importante consumo de energía térmica y eléctrica, ya que se precisan temperaturas muy altas (~1500°C) para que se completen todas las reacciones químicas que conducen a la formación del clínker del cemento Portland; así como los procesos de molienda de las materias primas y de los
25 componentes del cemento final. Debido a las mejoras introducidas en las fábricas, la energía específica requerida se ha visto sensiblemente reducida en los últimos años. Entre 1973 y 1988 la energía específica necesaria para producir clínker disminuyó desde 4750 MJ/t de clínker a 3750
30 MJ/t. Desde entonces, la energía específica se ha mantenido más o menos constante. Adicionalmente, la industria cementera es también una industria altamente contaminante, ya que explota recursos naturales (canteras) y emite a la atmósfera una gran cantidad de gases contaminantes (CO₂,
35 SO₂, NO_x). Las emisiones de CO₂ están asociadas, fundamentalmente, a la descarbonatación de las calizas, que es el constituyente mayoritario del crudo de cemento (superando el 60% de la emisión total). Los restantes gases

contaminantes son emitidos durante la combustión de los combustibles fósiles utilizados en las plantas cementeras. A nivel mundial, entre el 5-7% de las emisiones de CO₂ son debidas al sector cementero. Si el crecimiento de la producción mundial de cemento se mantiene a los ritmos actuales, se estima que en el primer cuarto del siglo XXI las emisiones de CO₂ procedentes de la industria cementera podrían alcanzar los 3.500 millones de toneladas, valor similar a la cantidad total que se emite actualmente en Europa (incluyendo transporte, industria de la energía, etc.).

Por todo ello, el estudio y desarrollo de materiales de construcción alternativos a los cementos Portland tradicionales, en cuya fabricación no se emitan gases contaminantes y se obtenga un apreciable ahorro energético, constituye una línea de investigación de gran interés científico y tecnológico a escala mundial. Dentro de estos materiales alternativos se encuentran aquellos que proceden de la activación alcalina de subproductos industriales tales como las escorias de horno alto y/o las cenizas volantes. Estos cementos se obtienen por la mezcla de dichos residuos y disoluciones alcalinas. Estos nuevos cementos se caracterizan por presentar bajos calores de hidratación, elevadas prestaciones mecánicas, y buena durabilidad frente a diferentes agresivos químicos (medios ácidos, sulfáticos, etc.), y no requerir en su elaboración los elevados consumos energéticos que son inherentes al proceso de fabricación de los cementos Portland.

Sin embargo, los activadores alcalinos que favorecen la formación de materiales con mayores resistencias mecánicas y mejor comportamiento durable son los silicatos alcalinos hidratados ($\text{Me}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; Me= Na o K), denominados "waterglass", que son materiales sintéticos, obtenidos a través de procesos costosos económicamente y altamente contaminantes. Una vía de mejorar el balance económico y ecológico de los cementos alcalinos sería encontrar sustitutos (totales o parciales) de estos activadores alcalinos, y en esa línea se enmarca la presente invención,

en la que se demuestra que residuos vítreos urbanos e industriales pueden ser sustitutos válidos de esas disoluciones alcalinas de "waterglass" como activadores en la preparación de cementos alcalinos. Ello se debe a que los
5 residuos vítreos, debido a su composición química basada fundamentalmente en SiO_2 (65-75%) y Na_2O (12-15%), son potenciales activadores alcalinos de la familia de los "waterglass".

Los residuos vítreos urbanos recogidos en las ciudades
10 españolas y europeas no se reciclan al 100%. No se reutiliza entre el 40-60% de los residuos, bien porque estos aparecen recubiertos de otros materiales de tipo cerámico y/o metálico; bien porque son fracciones granulométricas muy finas; por una inadecuada composición química, o por
15 problemas asociados al color del vidrio, etc. Estos rechazos se producen porque esas anomalías pueden alterar los procesos convencionales de fabricación del vidrio. Sin embargo, estos residuos serían idóneos para su incorporación en la composición final de los nuevos cementos alcalinos;
20 posibilitando su reutilización.

La recolección y gestión de residuos de vidrio es una política medioambiental con una implantación cada vez mayor en los países desarrollados. En los Estados Unidos se generan anualmente 12.5 millones de toneladas de residuos
25 vítreos, de los cuales solo se recicla el 20%. En el año 2008, en España se recogieron alrededor de 1 millón de toneladas de vidrio, de las que se reciclaron el 60%. Sin embargo, aunque se tiende a recolectar y clasificar los residuos vítreos urbanos e industriales según su tipo, lo
30 cierto es que estos residuos contienen vidrios con diversas composiciones químicas (vidrio plano, con y sin color, con recubrimientos cerámicos o metálicos, etc.), lo que dificulta su reutilización, cuando están mezclados, en los procesos tecnológicos convencionales. En la Unión Europea
35 entre un 2-6% de los residuos vítreos están en esta forma de mezcla, y en Rusia asciende a un 6-10%.

Todas las tecnologías existentes de reciclaje de residuos de vidrios mezclados incluyen una operación de

triturado. Los fragmentos obtenidos (fracción 1-8 mm) pueden usarse como componentes adicionales (áridos) en la preparación de morteros y hormigones. Sin embargo, esta práctica está limitada ya que en opinión de algunos autores (C.D. Johnston (2000), *Journal of Testing and Evaluation*, 2 (85), pp. 344-350) se pueden producir procesos de reacción álcali-sílice que pueden disminuir la estabilidad dimensional del hormigón, afectando muy negativamente a su resistencia y durabilidad. Sin embargo, algunos autores (M. Jin, et al. (2000), *ACI Structural Journal*, 97 (2), pp. 208-213) discrepan abiertamente de esta interpretación; e incluso otros investigadores han demostrado que la sustitución de un 20% del cemento por residuos vítreos en la preparación de hormigones induce mejoras en las propiedades mecánicas y en la durabilidad del hormigón (permeabilidad a cloruros y ciclos hielo-deshielo). En un trabajo muy reciente C. Shi (C. Shi (2009), *Journal of Materials in Civil Engineering*, 21(10), pp. 529-534) demuestra que la expansión en hormigones con áridos vítreos es debida a la formación de un silicato cálcico-sódico hidratado (N-C-S-H) expansivo alrededor de las partículas del vidrio, procedente de la disolución y precipitación en medio básico de los propios vidrios sódico-cálcicos, y no a la interacción entre las partículas de vidrio y los álcalis del cemento.

Los residuos vítreos mezclados, en forma de polvo (difícilmente reutilizables en los procesos de fabricación del vidrio) pueden ser reutilizados en el sector de la construcción, a través de las siguientes aplicaciones:

1. Adiciones puzolánicas en la preparación de cementos Portland (C. Shi, et al. (2005), *Cement and Concrete Research*, 35(5), pp. 987-993);
2. Preparación de composites vitrocerámicos junto con otros residuos o subproductos industriales, tales como cenizas volantes y escorias, desechos cerámicos, etc. En este caso la sinterización se realiza entre 850-1100°C (F. Andreola, et al. (2008), *Ceramics Internacional* 34, pp. 1289-1295);
3. Preparación de composites de matriz polimérica

(pavimentos para vehículos y peatones) (W.H. Chester (1992), *Utilization of Waste Materials in Civil Engineering Construction*, pp. 296-307);

5 4. Componente principal para la producción de vidrio espumado en la elaboración de materiales termo-aislantes. Este proceso requiere temperaturas comprendidas entre 630 y 850°C (A.V. Gorokhovski, et al. (2005), *Waste Management* 25, pp. 733-736);

10 5. Materia prima para sintetizar silicatos de sodio sólidos y/o sílice purificada.

En la literatura de patentes, US 6344081 describe un hormigón que comprende cemento y partículas de vidrio reciclado. Por otra parte, US2005/0055069 describe un proceso de producción de hormigón a partir de vidrio
15 reciclado, donde dicho hormigón comprende de 25-79% en peso de vidrio; 8-35% en peso de cemento y hasta 22% en peso de un inhibidor de la reacción álcali-dióxido de silicio.

Estas aplicaciones tienen en la práctica algunos importantes problemas. Por una parte, las industrias
20 implicadas (cementeras y de preparación de hormigón) deben de cambiar su proceso convencional al introducir nuevas materias primas, y en algunas ocasiones estos cambios no son valorados positivamente (aplicaciones 1 y 3). Las aplicaciones 2 y 4 implican altos consumos energéticos, lo
25 que incrementa los costos de producción. Además, el proceso de fabricación del vidrio espumado conlleva una importante emisión de CO₂ a la atmósfera.

Por otro lado, actualmente existe un gran interés en el sector de la construcción por desarrollar nuevos cementos y
30 materiales de construcción, cuya fabricación implique menores consumos energéticos y menores emisiones de gases contaminantes a la atmósfera (fundamentalmente CO₂), que la fabricación de cemento Portland convencional. Una de las líneas de investigación es obtener nuevos cementos que
35 carecen de clínker. Estos cementos se obtienen por la mezcla de silico-aluminatos amorfos como escorias de horno alto, cenizas volantes, metacaolín o rocas volcánicas, o mezclas binarias y ternarias de estos, con disoluciones fuertemente

alcalinas (NaOH , Na_2CO_3 o silicatos alcalinos hidratados) (F. Puertas (1995), *Materiales de Construcción*, vol. 45 (239), pp. 53-66). Numerosos trabajos han confirmado las buenas propiedades mecánicas (A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, J.G. Palomo (1999), *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 593-604) y durables (F. Puertas, et al. (2009), *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, pp. 277-284) que presentan estos cementos, morteros y hormigones alcalinos, así como su elevada resistencia térmica (C. Shi (2003), *Advances in Cement Research*, vol. 15(2), pp. 77-81), siendo en muchos casos superior a la del cemento Portland convencional.

KR 2010037889 describe un proceso de fabricación de cemento que comprende el empleo de partículas de vidrio reciclado y cenizas volantes, así como un agente activador que puede consistir en NaOH , donde la mezcla es posteriormente sometida a un proceso de curado. Asimismo, GB 2362643 describe un cemento "verde" formado a partir de una mezcla de cenizas de pasta de residuos de papel (60-70% peso) y de residuos de vidrio (30-40% peso).

Los estudios realizados sobre estos cementos y hormigones alcalinos (A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, J.G. Palomo (1999), *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 593-604) han demostrado que el factor más determinante, desde el punto de vista resistente, es la naturaleza del activador alcalino; siendo las disoluciones de silicato sódico hidratadas ("waterglass") aquellas que confieren al material cementante las mayores resistencias mecánicas. Teniendo en cuenta que los residuos vítreos urbanos son materiales amorfos con una composición química basada en SiO_2 (65-75%), CaO (6-12%), Na_2O (12-15%), Al_2O_3 (0.5-5%) y Fe_2O_3 (0.1-3%), se podría pensar que estos materiales pudieran ser potenciales activadores alcalinos (de la familia del "waterglass") de escorias vítreas de horno alto y/o cenizas volantes o de otros aluminosilicatos.

Descripción de la invención

Es un primer objeto de la invención un procedimiento

para la fabricación de cementos alcalinos a partir de residuos vítreos urbanos e industriales, entre otros componentes. Estos componentes pueden consistir en escorias vítreas de horno alto, cenizas volantes u otros materiales silico-aluminosos susceptibles de ser activados alcalinamente. Además, también se van a emplear disoluciones alcalinas del tipo NaOH y/o NaOH + Na₂CO₃.

Asimismo, es un objeto adicional de la invención el empleo de dichos cementos alcalinos para preparar los correspondientes hormigones.

De este modo, la invención se refiere a un nuevo procedimiento de la fabricación de cementos alcalinos basado en el empleo de nuevas materias primas (residuos vítreos). Asimismo, dicho procedimiento presenta la ventaja, frente a otros procesos del estado de la técnica, de llevarse a cabo a partir de un sistema de activación no solo química, sino también mecano-química. Dicho sistema de activación mecano-química es especialmente ventajoso, al tratarse de un sistema mucho más efectivo desde el punto de vista del desarrollo resistente de las pastas de los cementos y hormigones.

Por tanto, como consecuencia del empleo de los residuos vítreos como materia prima del procedimiento, es posible sustituir a las disoluciones de silicato sódico hidratado (denominado "waterglass") utilizadas comúnmente en la técnica; disoluciones que confieren a los cementos y hormigones alcalinos las mayores resistencias, pero que se obtienen a través de procesos costosos energéticamente y ecológicamente. De este modo, la presente invención es capaz de aportar ventajas económicas y ecológicas evidentes asociadas al producto final, pero también relacionadas con la recuperación o valorización de un residuo (residuos vítreos urbanos o industriales) no reutilizables en los procesos convencionales de fabricación de vidrio.

Breve descripción de las figuras

La FIG. 1 muestra los resultados de resistencia a la compresión en función de la relación residuo vítreo/escoria

vítrea de horno alto sometida a activación química con una solución de NaOH/Na₂CO₃ durante 7 días;

La FIG. 1b muestra los resultados de resistencia a la flexión en función de la relación residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto sometida a activación química con una solución de NaOH/Na₂CO₃ durante 7 días;

La FIG. 1c muestra los resultados de la resistencia a la compresión en función de la relación residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto sometida a activación química con una solución de NaOH/Na₂CO₃ durante 90 días;

La FIG. 1d muestra los resultados de resistencia a la flexión en función de la relación residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto sometida a activación química con una solución de NaOH/Na₂CO₃ durante 90 días;

La FIG. 2a muestra los resultados de resistencia a la compresión en función de la relación residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto sometida a activación mecano-química con una solución de NaOH/Na₂CO₃ durante 7 días;

La FIG. 2b muestra los resultados de resistencia a la flexión en función de la relación residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto sometida a activación mecano-química con una solución de NaOH/Na₂CO₃ durante 7 días;

La FIG. 2c muestra los resultados de de resistencia a la compresión en función de la relación residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto sometida a activación mecano-química con una solución de NaOH/Na₂CO₃ durante 90 días;

La FIG. 2d muestra los resultados de resistencia a la flexión en función de la relación residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto sometida a activación mecano-química con una solución de NaOH/Na₂CO₃ durante 90 días;

La FIG. 3 muestra la solubilidad del SiO₂ en agua del vidrio Blanco y el efecto del tamaño de la partícula del vidrio;

La FIG. 4 muestra los resultados de la activación química a T^a ambiente. En concreto, muestra la solubilidad del SiO₂ de los cuatro vidrios en los tres medios (H₂O, NaOH y NaOH/Na₂CO₃);

La FIG. 5 muestra las solubilidades en el vidrio bajo

las condiciones de activación química con temperatura ($80 \pm 2^\circ\text{C}$) y activación química a temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$): La FIG 5a en disolución de NaOH y la FIG. 5b en disolución de NaOH/Na₂CO₃.

5 La FIG. 6 muestra las diferencias en solubilidad entre los tres procesos de activación para los vidrios Topacio y Mezcla en la disolución de NaOH/Na₂CO₃.

Descripción detallada de la invención

10 Es por tanto un primer objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de cementos alcalinos reutilizando residuos vítreos urbanos y/o industriales en su composición.

Las condiciones de preparación de los cementos se describen a continuación:

Se denomina M: Material o mezcla de materiales susceptibles de ser activados alcalinamente (preferentemente seleccionados entre escorias de horno alto, cenizas volantes, metacaolín, o cualquier otro material natural o artificial de composición silico-aluminosa), D: Disolución alcalina (preferentemente seleccionada entre NaOH o NaOH y Na₂CO₃); V: Residuo vítreo y A: Áridos.

Si bien la composición de estos residuos vítreos puede variar según el origen y tipo de residuo vítreo seleccionado, de manera general, la composición de los residuos vítreos puede comprender SiO₂ (65-75%), CaO (6-12%), Na₂O (12-15%), Al₂O₃ (0.5-5%) y Fe₂O₃ (0.1-3%).

En una realización particular, dicha composición puede comprender SiO₂ (72.04%), Al₂O₃ (1.62%), Fe₂O₃ (0.27%), MgO (3.39%), CaO (8.19%), Na₂O (12.11%), K₂O (2.32%), TiO₂ (0.04%), P₂O₅ (0.02%), Cr (179 ppm), Ba (67 ppm) y Pb (6 ppm).

De este modo, el procedimiento objeto de la invención se caracteriza por que comprende mezclar al menos un material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente y al menos un activador alcalino que consiste en al menos un residuo vítreo seleccionado entre residuos vítreos urbanos y residuos vítreos industriales, o cualquiera de sus mezclas,

donde el porcentaje en peso de residuo vítreo en el cemento alcalino se encuentra comprendido entre 20% y 80%, y más preferentemente entre 50% y 80% . Adicionalmente, se añade a la mezcla al menos una disolución alcalina de pH superior a 13, donde dicha disolución es preferentemente seleccionada entre una disolución de NaOH y una disolución de NaOH y Na₂CO₃.

En una realización particular de la invención, la mezcla y homogenización del material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente (M) y del residuo vítreo (V) puede llevarse a cabo mecánicamente (por ejemplo, mediante turbula), durante al menos 2 horas.

En otra realización particular de la invención, el proceso puede comprender una etapa adicional previa de tratamiento del residuo vítreo (V) con la disolución alcalina de pH>13 a una temperatura preferentemente comprendida entre 78 y 82°C. En este caso, tras 2 h de interacción, se puede proceder a filtrar y recoger los líquidos, los cuales pueden ser utilizados como líquido de amasado con el material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente (M). En este caso, los mejores resultados se han obtenido en aquellas realizaciones en las que la disolución alcalina consiste en una disolución de NaOH y Na₂CO₃ y el tamaño de las partículas de vidrio es inferior a 45 µm.

En una realización particular adicional de la invención, una vez homogeneizada la mezcla de la disolución alcalina, con el material susceptible de ser activado alcalinamente y al menos un residuo vítreo, puede procederse a la activación química de la misma. Esta activación química puede llevarse a cabo mediante la adición directa a la mezcla del material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente (M) y del residuo vítreo (V) de al menos una disolución alcalina (D), preferentemente seleccionada entre una disolución de NaOH (preferentemente una disolución fuertemente básica con un pH superior a 13, y más preferentemente de pH=13.19) y una disolución de NaOH/Na₂CO₃ (de la misma manera, con un pH preferentemente superior a

13, y más preferentemente de pH=13.29) en una concentración equivalente preferentemente comprendida entre 3% y 20% de Na₂O sobre el 100% del material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente (M). En cada caso, será
5 preciso determinar la relación líquido/sólido óptima para conseguir el escurrimiento o consistencia adecuada.

Tras la activación química de la mezcla, puede procederse al curado de la misma. La temperatura a la que se lleva a cabo dicha etapa de curado depende de la naturaleza
10 del material susceptible de ser activado alcalinamente, pudiendo variar entre temperatura ambiente (entre 20°C y 25°C, y más preferentemente entre 20 y 22°C) o una temperatura superior, preferentemente comprendida entre 65°C y 85°C, y más preferentemente comprendida entre 78°C y 82°C.
15 El primer caso se lleva a cabo preferiblemente cuando el material silico-aluminoso comprende silico-aluminatos ricos en calcio (como por ejemplo, escorias vítreas de horno alto) y el segundo, cuando comprende silico-aluminatos pobres en calcio (como por ejemplo, cenizas volantes). La preparación
20 de los morteros de estos cementos puede llevarse a cabo, preferentemente, en igualdad de condiciones a las descritas en la norma de cementos europea EN 197-1.

En otra realización particular de la invención, de manera previa a la preparación de la mezcla del material
25 silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente (M) y del residuo vítreo (V), el residuo vítreo (V) puede ser sometido a un proceso de molienda, preferentemente en molino de bolas. Dicha molienda puede llevarse a cabo de tal manera que por cada gramo de residuo vítreo (V) se añada
30 entre 5 ml y 20 ml de al menos una disolución alcalina (D), preferentemente seleccionada entre una disolución de NaOH (preferentemente de pH superior a 13, y más preferentemente de pH=13.19) y una disolución de NaOH/Na₂CO₃ (preferentemente de pH superior a 13, y más preferentemente
35 de pH=13.29) en una concentración equivalente preferentemente comprendida entre 3% y 20% de Na₂O sobre el 100% del material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente (M). Los tiempos de molienda pueden

variar preferentemente entre 2 y 6 h, hasta alcanzar un tamaño final medio de partícula preferentemente inferior a 90 μm . En este caso, por tanto, la activación de la mezcla consiste en una activación mecano-química (a diferencia de la activación química de la realización anterior).

En esta realización particular de activación mecano-química, una vez obtenida una suspensión residuo vítreo (V)-disolución alcalina (D), se procede a la adición del material susceptible de ser activado alcalinamente (M) (preferentemente, una mezcla de silico-aluminatos) para formar las mezclas con las proporciones correspondientes. Como en el caso de la activación química, la relación material silico-aluminoso/residuo vítreo en dichas mezclas se encuentra comprendida entre 80/20 y 20/80, y más preferentemente entre 70/30 y 30/70.

Se ha demostrado que la activación mecano-química a temperatura ambiente (entre 20°C y 24°C) es ligeramente más efectiva que la activación química a temperatura ambiente para tiempos de agitación largos (por encima de 6 horas). La mayor solubilidad del Si de los vidrios, en estas condiciones de activación, se obtiene cuando la disolución alcalina es NaOH/Na₂CO₃. Se ha demostrado asimismo que, cuando el tamaño de partícula del vidrio es inferior a 45 μm , es cuando se obtienen las mayores solubilidades del SiO₂. También se ha comprobado que la activación química de los residuos vítreos con temperatura (80 $\pm$ 2°C) es la que más solubilidad del vidrio induce.

Posteriormente, el proceso de amasado, compactación y curado de las probetas puede llevarse a cabo en igualdad de condiciones a las descritas en la activación química, es decir, en igualdad de condiciones a las descritas para la norma de cementos europea EN 197-1.

En una realización particular adicional de la invención, el procedimiento puede comprender asimismo la adición de áridos silíceos o calcáreos (A), preferentemente en una relación A/M entre 1/1 y 4/1. De este modo, es objeto adicional de la invención el uso de los cementos descritos para la preparación de los correspondientes hormigones. La

fabricación de estos hormigones puede llevarse a cabo siguiendo las recomendaciones de los reglamentos y prescripciones de cada país; en el caso de España, siguiendo la EHE-08.

En todos los procesos descritos anteriormente se habrá de tener especial cuidado con el manejo de los residuos vítreos, así como con el de las disoluciones fuertemente alcalinas.

Ejemplos

A continuación se recogen una serie de ejemplos a modo ilustrativo y con carácter no limitante de la presente invención:

Ejemplo 1

En este primer ejemplo se procedió a preparar un cemento alcalino según el procedimiento objeto de la invención, tal y como ha sido anteriormente descrito.

Para ello, se prepararon distintas mezclas residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto (BFS) (desde 30/70 hasta 100/0), con la siguiente composición química (en porcentaje en peso):

Tabla 1. Composición química de la escoria vítrea de horno alto (BFS (% en peso))

SiO ₂	35.34	Na ₂ O	0.01
Al ₂ O ₃	13.65	SO ₃ ⁻	0.06
Fe ₂ O ₃	0.39	S ₂ ⁻	1.91
MgO	4.11	L.O.I.	2.72
CaO	41.00	I.R.	0.64

Tabla 2. Composición química residuo vítreo (% en peso)

SiO ₂	72.04	K ₂ O	2.32
Al ₂ O ₃	1.62	TiO ₂	0.04
Fe ₂ O ₃	0.27	P ₂ O ₅	0.02
MgO	3.39	Cr (ppm)	179
CaO	8.19	Ba (ppm)	67
Na ₂ O	12.11	Pb (ppm)	6

A continuación, a dichas mezclas se adicionó de manera

directa una disolución alcalina NaOH/Na₂CO₃ de pH=13.29, en una concentración equivalente al 5% de Na₂O sobre el 100% de escoria en la mezcla. La relación líquido/sólido se mantuvo constante en 0.4. La preparación de las pastas se realizó manualmente y la pasta obtenida fue vertida en moldes de 1x1x6 cm. Las muestras fueron curadas en una cámara de humedad a 22 ± 2°C y una humedad relativa del 99%. El comportamiento mecánico de las mezclas a 7 y 90 días de curado se muestra en la Fig. 1. Como medio de referencia se utilizó una mezcla de escoria vítrea de horno alto (sin residuo cerámico) activada con la misma disolución activadora a igual concentración, y con iguales condiciones de preparación y curado de las pastas.

En la Fig. 1, la mezcla 0/100 es la pasta sin residuo vítreo. Como se puede apreciar, se obtienen resistencias comparables cuando el contenido de escoria es del 60 o 80%.

Ejemplo 2

En este segundo ejemplo, anteriormente a preparar las mezclas residuo vítreo/escoria vítrea de horno alto, este residuo fue sometido a un proceso de molienda en un molino de bolas. Esta molienda se realizó de tal manera que por cada gramo de residuo había en el molido 100 g de bolas, con granulometría diferenciadas. Además, por cada gramo de residuo vítreo se añadió 10 ml de la disolución alcalina (NaOH/Na₂CO₃ pH=13.29, al 5% Na₂O por masa de escoria), con igual concentración a la descrita anteriormente. En todos los casos el tamaño de las partículas del residuo vítreo fue siempre inferior a la 45 µm. Los tiempos de molienda fueron: 10 min, 2h, 4h y 6h.

Con las suspensiones vidrio-disolución alcalina resultantes, a cada tiempo de molienda, añadió la escoria de horno alto para formar las mezclas con las proporciones correspondientes (30/70 hasta 100/0). La relación líquido/sólido se mantuvo constante en 0.4. Posteriormente, el proceso de amasado, compactación y curado de las probetas se realizó en igualdad de condiciones a las descritas en la activación química.

En todos los casos se determinaron las resistencias mecánicas a flexión y compresión a los 7 y 90 días de curado.

Los resultados evidencian que las mezclas de 50/50 desarrollan mayores resistencias a compresión que las que carecen de residuos vítreos (mezclas 0/100).

Ejemplo 3

En este ejemplo se seleccionaron cuatro tipos de residuos vítreos diferentes: blanco, verde, topacio y mezcla sin gestionar. Estos materiales se caracterizaron a través de la técnica de FRX. En la Tabla 3 se muestra la composición química de estos vidrios cuando su tamaño de partícula es inferior a 45 μm .

Tabla 3. Composición química de los cuatro vidrios utilizados para un tamaño inferior a 45 μm (% en peso)

	Blanco	Verde	Topacio	Mezcla
SiO ₂	71.41	70.73	70.74	70.71
Al ₂ O ₃	1.72	2.11	2.14	2.05
Fe ₂ O ₃	0.14	0.52	0.59	0.52
MnO	–	0.03	0.03	0.03
MgO	3.17	1.08	0.93	1.17
CaO	9.18	11.82	12.33	11.75
Na ₂ O	11.49	11.98	11.60	11.71
K ₂ O	2.58	1.06	1.06	1.08
TiO ₂	0.05	0.07	0.09	0.11
P ₂ O ₅	0.03	0.04	0.04	0.04
LOI	0.24	0.56	0.46	0.83

Para valorar el mecanismo y la cinética de solubilidad de los vidrios en medios fuertemente básicos se han utilizado tres métodos diferentes de activación:

- Activación química a T^a ambiente (22 $\pm$ 2°C);
- Activación química a alta T^a (80 $\pm$ 2°C);
- Activación mecano-química (en el molino de bolas a T^a ambiente, 22 $\pm$ 2°C).

Para cada uno de los procesos de activación se han

considerado las siguientes variables o condiciones:

Naturaleza del vidrio: 4 diferentes, naturaleza de la disolución activadora: agua (pH=7, como referencia), una disolución de NaOH (pH=13.6) y una disolución mezcla de NaOH/Na₂CO₃ (pH=13.8), siendo la concentración de ambas disoluciones 4 M; tamaño de las partículas del vidrio: 45, 90 y 125 μ m, y tiempo de agitación: 10 min, 2, 4 y 6 h.

El proceso de activación química a T^a ambiente (22 $\pm$ 2°C) consistió en la agitación magnética mediante un imán a una velocidad de agitación constante e igual para todos los casos. La relación sólido:líquido fue de 1:100.

En el proceso de activación química a alta T^a (80 $\pm$ 2°C) el sistema utilizado fue idéntico al anterior, con la diferencia de que se aplicó a la agitación química un baño de agua de tal forma que se pudiera alcanzar y mantener la temperatura deseada durante el proceso.

El proceso de activación mecano-químico se llevó a cabo en un molino de bolas de acero, en donde la relación del tamaño y número de bolas con la cantidad de sólido y líquido que se añade es importante en la disolución del vidrio. Los mejores resultados se obtuvieron con 5g de sólido en 500mL de disolución y con una cantidad de bolas de 1kg (con bolas de diferente tamaño).

Al cabo de cada uno de los procesos y tiempos se procedió a filtrar y analizar por ICP, en los líquidos obtenidos, el contenido de Si, para poder determinar posteriormente el porcentaje de SiO₂ disuelto en los vidrios. El equipo utilizado fue un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP) de la marca VARIAN 725-ES.

Resultados y discusión

Activación química a T^a ambiente (22 $\pm$ 2°C)

Todos los vidrios reaccionan con el agua, por lo que hay que considerar un mecanismo de interacción con el agua. En contacto con el medio acuoso lo que ocurre es un intercambio de iones sodio por iones hidronio. Los iones hidronio están presentes en el agua en equilibrio con los iones OH⁻, por lo

que este intercambio es el causante de que el material se vaya disolviendo. Como se puede observar en la Figura 3, a medida que aumenta el tiempo de agitación se incrementa la solubilidad del óxido de silicio del vidrio, independientemente del tamaño de sus partículas. Sin embargo, cuando el tamaño de las partículas de los vidrios es inferior a 45 μm , es cuando se obtiene la mayor solubilidad.

Por el contrario, cuando el vidrio está en contacto con una disolución fuertemente alcalina, el mecanismo es diferente y está regido por los grupos OH^- de la base. La reacción del vidrio con los grupos OH^- produce siempre la ruptura de los enlaces Si-O , con la consiguiente destrucción parcial de la red. Se puede decir que el ataque del vidrio en medio básico es un proceso de despolimerización, en donde se produce la destrucción total de la red y la lenta disolución del vidrio [J.M. Fernández Navarro. "El vidrio". Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sociedad Española de Cerámica y vidrio. Madrid, 2003]. Este proceso induce una mayor solubilidad del vidrio que en medios acuosos.

En la Figura 4 se muestra la solubilidad de los cuatro vidrios en los tres medios (H_2O , NaOH y $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$) para un tamaño inferior a 45 μm . En la Tabla 4 se compara el % de SiO_2 disuelto, para los cuatro vidrios, tras su tratamiento durante 6 horas en agua y con las disoluciones de NaOH y $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$.

Los resultados obtenidos confirman la mayor solubilidad de Si en los medios alcalinos. Con la disolución de NaOH , esa solubilidad es, dependiendo de la naturaleza del vidrio, entre un 16 y un 43% mayor que en agua. Cuando se incrementa ligeramente el pH de la disolución (como es el caso de la disolución mezcla $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ con respecto a la de NaOH), la cantidad de SiO_2 extraída aumenta notablemente debido a la destrucción de la red por la rotura de los enlaces Si-O-Si . La diferencia entre ambas disoluciones alcalinas es significativa, obteniéndose una solubilidad entre un 12-53% mayor cuando la disolución empleada es la de $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$. La

mayor solubilidad del vidrio se obtuvo con el vidrio color Topacio (Tabla 4).

5 **Tabla 4. Solubilidad del SiO₂ (%) tras 6 horas de agitación en los tres medios (H₂O, NaOH y NaOH/Na₂CO₃) para un tamaño < 45 µm (B=Blanco; V=Verde; T=Topacio; M=Mezcla)**

	% SiO ₂ en H ₂ O	% SiO ₂ en NaOH	Incremento de SiO ₂ (%)
B	1.061	1.277	20.3
V	0.436	0.654	50
T	0.380	0.665	75
M	0.439	0.651	48.3

	% SiO ₂ en NaOH	% SiO ₂ en NaOH/Na ₂ CO ₃	Incremento de SiO ₂ (%)
B	1.277	1.449	13.5
V	0.654	1.208	84.7
T	0.665	1.415	112.8
M	0.651	1.229	88.8

10 A partir de los resultados obtenidos en el proceso de activación química, se seleccionaron los residuos vítreos Topacio y Mezcla para los posteriores estudios de activación química a alta temperatura y activación mecano-química.

Activación química a alta T^a (80 ± 2°C)

15 Al igual que en el proceso anterior a T^a ambiente, el tamaño de las partículas de los vidrios es también un factor relevante, y las mayores solubilidades del vidrio se obtienen cuando el tamaño de las partículas del mismo son inferior a 45 µm. Sin embargo, el efecto de la naturaleza de
20 la disolución alcalina no parece ser tan relevante como en los ensayos de solubilidad a T^a ambiente. A 80±2°C se obtienen valores de SiO₂ disuelto muy similares para ambos vidrios y con las dos disoluciones alcalinas (Figura 5). No obstante, la disolución mezcla NaOH/Na₂CO₃ es la que se
25 comporta algo mejor, disolviendo entre un 5 y 14% más de SiO₂ en los vidrios Topacio y Mezcla, respectivamente. En este ensayo bajo temperatura se obtuvieron unos valores de porcentajes de disolución en torno al 60% de SiO₂ total de

los vidrios. Estos resultados ponen en evidencia que la temperatura es una variable muy importante en el proceso de disolución de los vidrios (ver Figura 5). Comparando para el vidrio Mezcla, la solubilidad de SiO_2 a T^a ambiente con la disolución de $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ era del 1.7%, mientras que a $80 \pm 2^\circ\text{C}$ era del 56%.

Activación mecano-química ($22 \pm 2^\circ\text{C}$)

La activación mecano-química es ligeramente más efectiva que la activación química a temperatura ambiente para tiempos de agitación largos (por encima de 6 horas) (ver Figura 6). La mayor solubilidad del Si de los vidrios, en estas condiciones de activación, se obtuvo cuando la disolución alcalina era $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$. Al igual que en los demás ensayos, cuando el tamaño de partícula del vidrio fue inferior a $45 \mu\text{m}$, es cuando se obtuvieron las mayores solubilidades del SiO_2 . Los resultados obtenidos mediante este ensayo permitieron conocer la cantidad de silicio que puede llegar a disolverse a la hora de preparar probetas de pasta (ceniza/escoria/caolín + vidrio + disolución alcalina activadora), ya que estos ensayos se hacen bajo norma en una amasadora, lo cual no deja de ser una activación mecano-química.

Los ensayos anteriores muestran que los mejores resultados se obtienen cuando la activación se lleva a cabo con $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ y la mezcla activada se somete a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 78 y 82°C .

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la fabricación de cementos alcalinos caracterizado por que comprende mezclar una disolución alcalina de pH superior a 13, donde dicha disolución es seleccionada entre una disolución de NaOH y una disolución de NaOH y Na_2CO_3 , con al menos un material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente y al menos un residuo vítreo seleccionado entre residuos vítreos urbanos y residuos vítreos industriales, o cualquiera de sus mezclas, donde el porcentaje en peso de residuo vítreo en el cemento alcalino se encuentra comprendido entre 20% y 80%.
5
2. Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 1, donde la disolución alcalina de pH superior a 13 es adicionada de manera directa sobre una mezcla homogénea del material silico-aluminoso y del residuo vítreo, dando lugar a una activación química de la mezcla.
15
3. Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado por que comprende una etapa adicional previa de tratamiento del residuo vítreo con la disolución alcalina a una temperatura preferentemente comprendida entre 78 y 82°C.
20
4. Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 3, donde tras 2 h de interacción entre el residuo vítreo y la disolución alcalina, se procede a filtrar y recoger los líquidos del filtrado, siendo dichos líquidos utilizados como líquido de amasado con un material silico-aluminoso seleccionado entre escoria y/o ceniza volante.
25
5. Procedimiento de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde tras la activación química, se lleva a cabo una etapa de curado de la mezcla.
30
6. Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 5, donde dicho curado se lleva a cabo a temperatura ambiente comprendida entre 20°C y 25°C, o a una temperatura
35

comprendida entre 65°C y 85°C.

7. Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 1, donde de manera previa a la mezcla del material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente y del residuo vítreo, se lleva a cabo una etapa de molienda del residuo vítreo con la disolución alcalina de pH superior a 13, seguido de la posterior mezcla del residuo vítreo y la disolución alcalina de pH superior a 13 con el material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente, dando lugar a una activación mecano-química de la mezcla.

8. Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 7, donde por cada gramo de residuo vítreo se añade entre 5 ml y 20 ml de la disolución alcalina de pH superior a 13.

9. Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 7 u 8, donde la molienda se lleva a cabo durante un tiempo comprendido entre 2 h y 6 h, hasta alcanzar un tamaño final medio de partícula del residuo vítreo inferior a 90 µm.

10. Procedimiento de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la disolución alcalina se emplea en una concentración equivalente entre 3% y 20% de Na₂O sobre el 100% del material silico-aluminoso susceptible de ser activado alcalinamente.

11. Procedimiento de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el residuo vítreo comprende, en porcentaje en peso, entre 65% y 75% de SiO₂, entre 6% y 12% de CaO, entre 12% y 15% de Na₂O, entre 0.5% y 5% de Al₂O₃ y entre 0.1% y 3% de Fe₂O₃.

12. Procedimiento de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material silico-aluminoso es seleccionado de un grupo que consiste en escorias vítreas de horno alto, cenizas volantes y metacaolín, así como cualquiera de sus combinaciones.

13. Procedimiento de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende una etapa posterior de adición de áridos.

5 14. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 13, donde dichos áridos son seleccionados entre áridos silíceos y áridos calcáreos y donde dichos áridos son añadidos en una relación árido/material silico-aluminoso susceptible de ser
10 activado alcalinamente comprendida entre 1/1 y 4/1.

15. Cemento alcalino obtenible a partir de un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

16. Uso de un cemento alcalino de acuerdo a la
15 reivindicación 15 para la fabricación de hormigón y/o prefabricados.

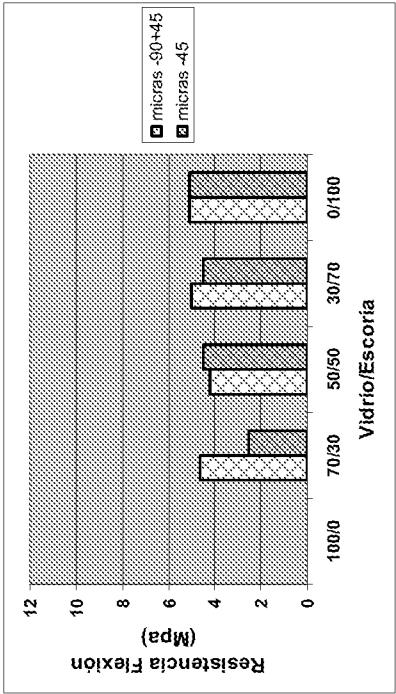


FIG. 1b

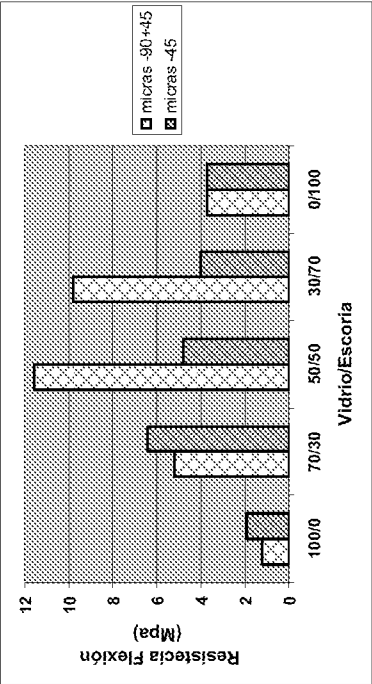


FIG. 1d

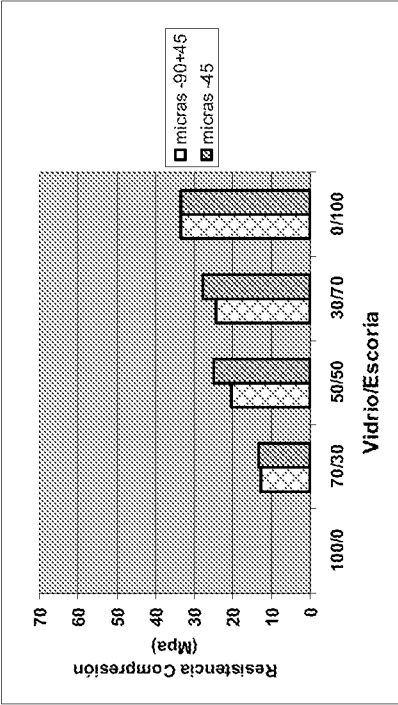


FIG. 1a

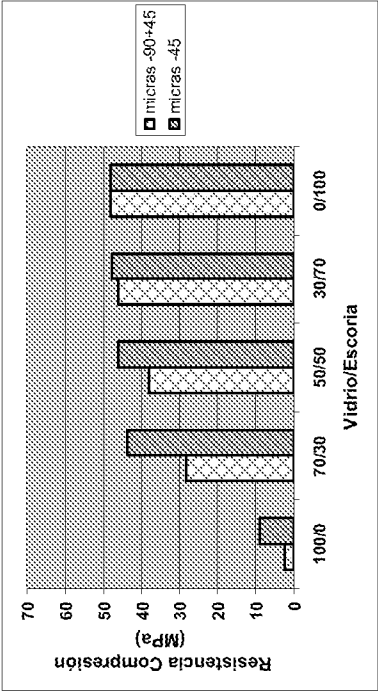


FIG. 1c

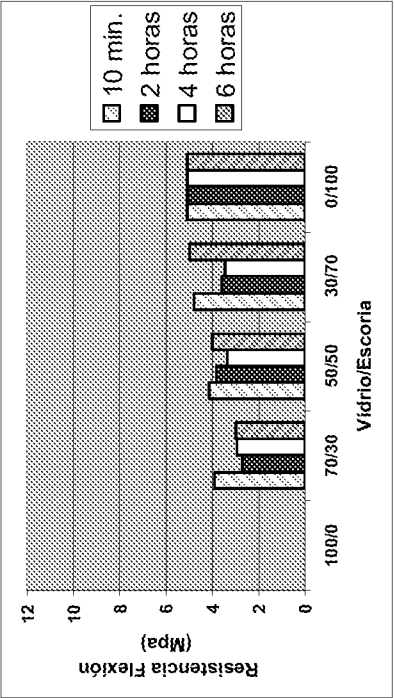


FIG. 2b

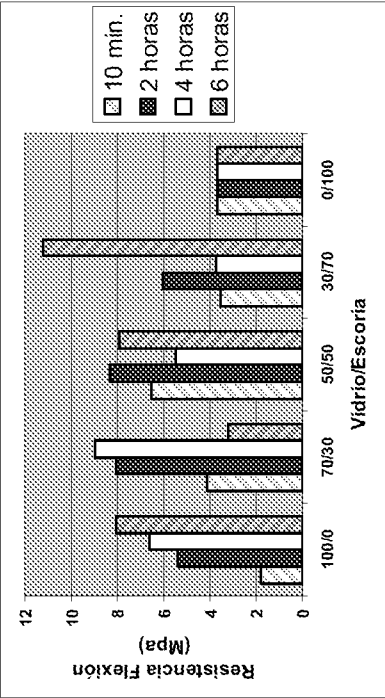


FIG. 2d

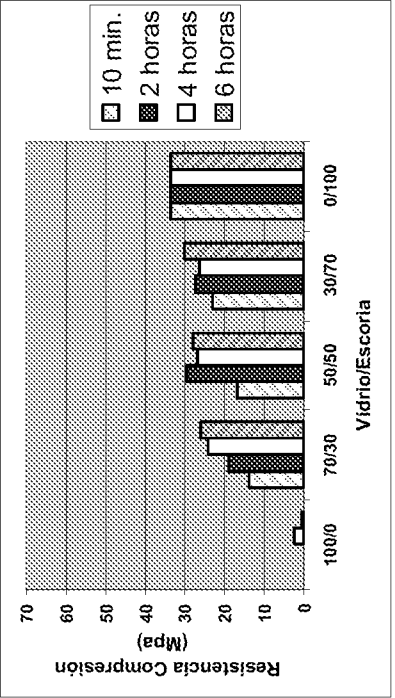


FIG. 2a

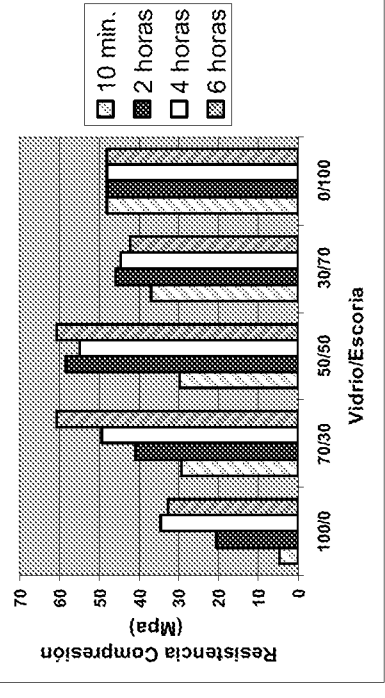


FIG. 2c

3/6

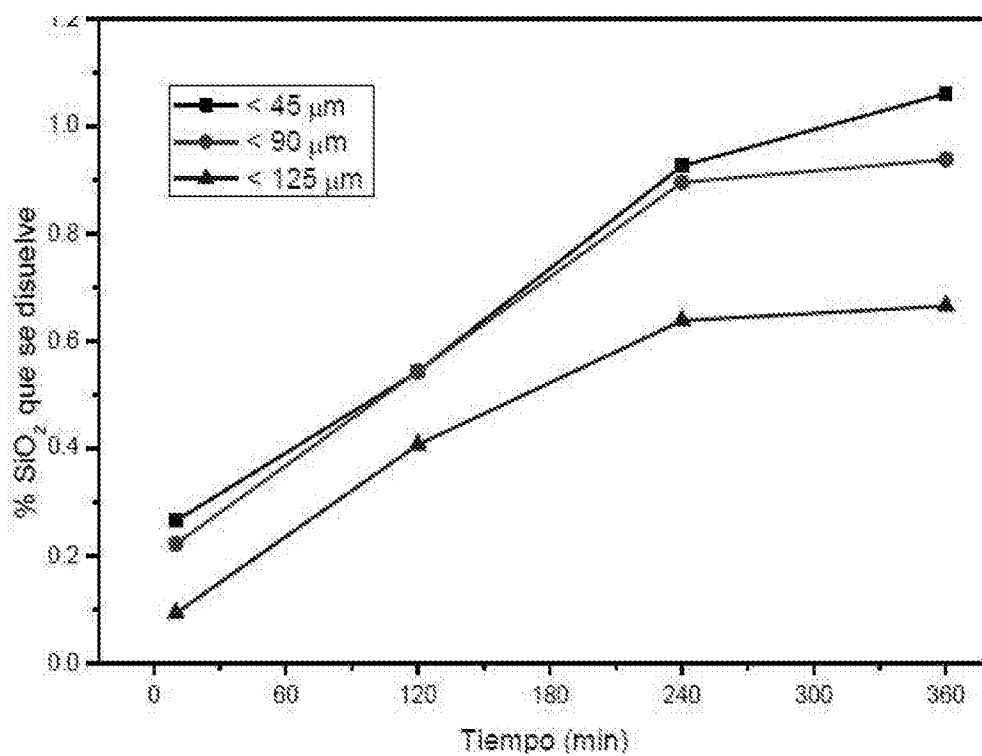


FIG. 3

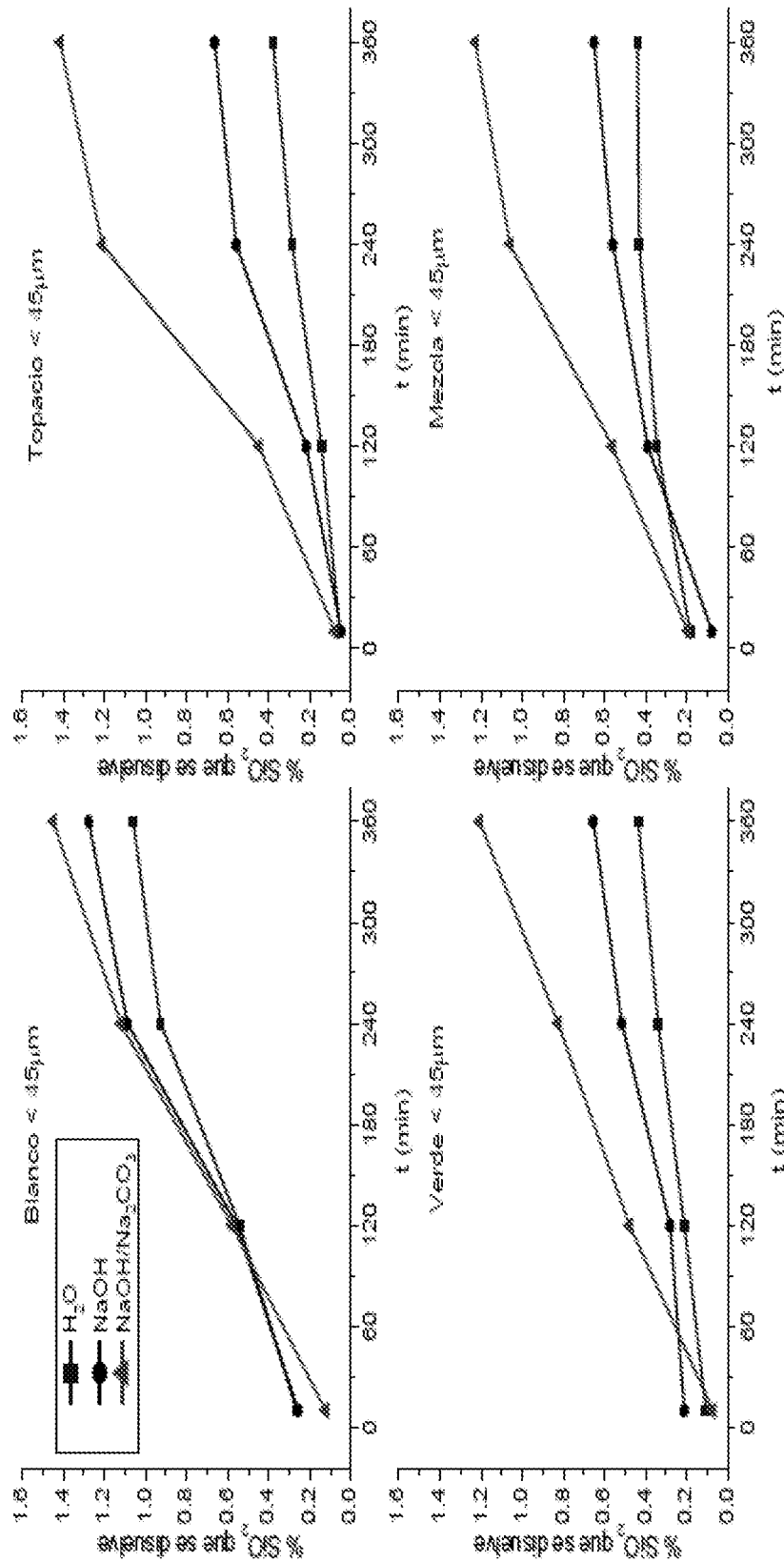


FIG. 4

5/6

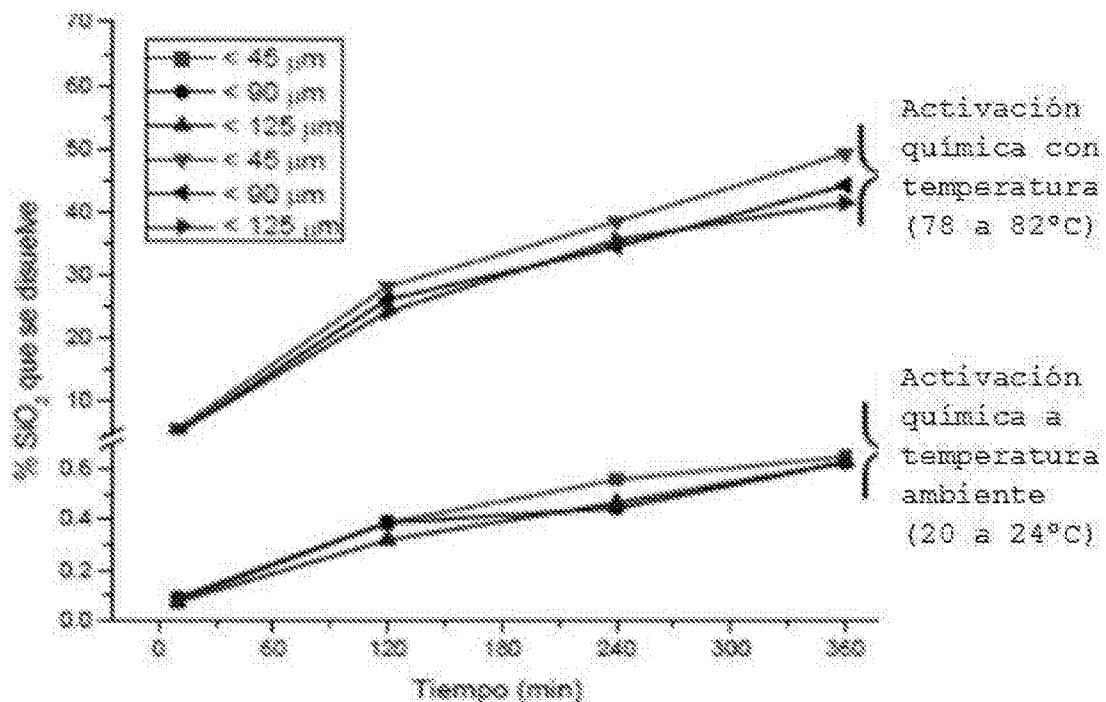


FIG. 5a

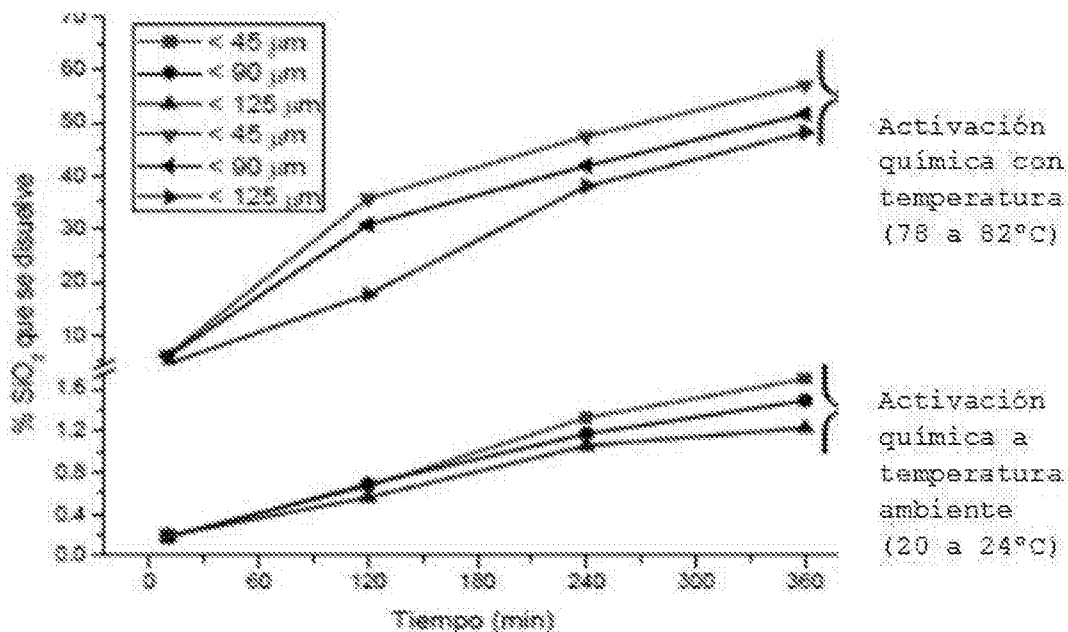


FIG. 5b

6/6

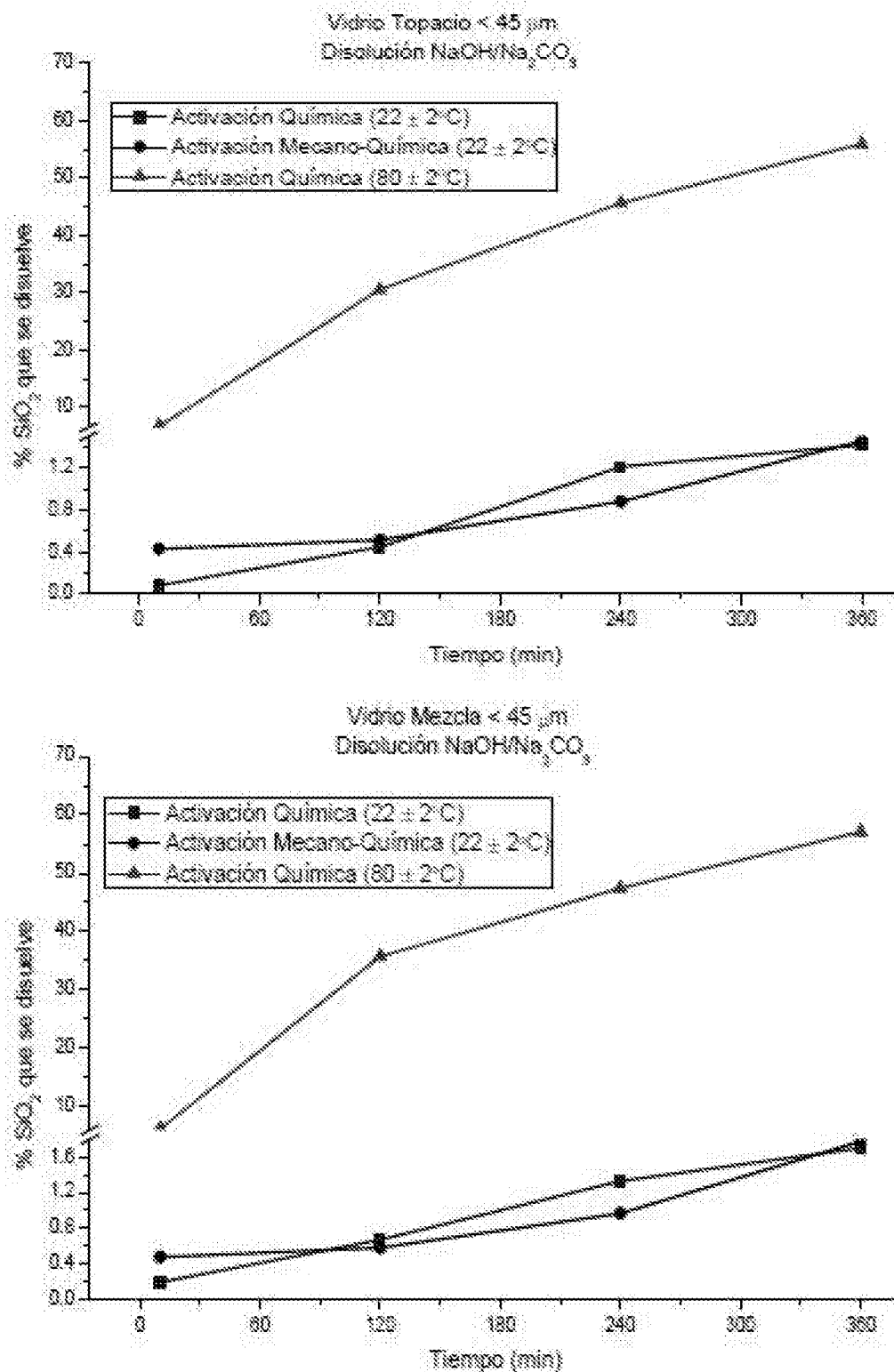


FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2012/070408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, TXTUS, XPESP, NPL, CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MEYER et al. USE of Recycled Glass and Fly Ash for Precast Concrete. Journal of Materials in Civil Engineering, 1999, pages 89-90, pág. 90, lines 26-54	1-14
A	KR 20100037889 A (KOREA INST CONSTRUCTION TECH) 12.04.2010, (abstract) [on line] Abstract from DataBase EPODOC. Retrieved from EPOQUE	1-14
A	AU 2007200162 A 1 (COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH) 04.10.2007, example 1	1-14
A	TAHA et al. Utilizing Waste Recycled Glass as Sant/Cement Replacement in Concrete. Journal of Materials in Civil Engineering, 2009, pages 709-721, página 711	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18/09/2012

Date of mailing of the international search report
(08/10/2012)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
A. Rua Aguete

Telephone No. 91 3498518

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070408

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2005697 C1 (MARTYNENKO) 15.01.1994, (abstract) [on line] Abstract from DataBase WPI. Retrieved from EPOQUE	1-14
A	US 2002053304 A1 (PELOT ET AL.) 09.05.2002, examples 2,3	1-14
A	US 2001039902 A1 (HEDLEY ET AL.) 15.11.2001, paragraphs [5], [28-34]	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2012/070408

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR20100037889 A	12.04.2010	KR101018009 B	02.03.2011
-----	-----	-----	-----
AU2007200162 A	04.10.2007	KR20070095187 A	28.09.2007
-----	-----	KR100857616 B	09.09.2008
-----	-----	-----	-----
RU2005697 C	15.01.1994	NONE	
-----	-----	-----	-----
US2002053304 A	09.05.2002	WO0134532 A	17.05.2001
-----	-----	CA2359157 A	17.05.2001
-----	-----	AU3078701 A	06.06.2001
-----	-----	US6344081 B	05.02.2002
-----	-----	EP1194388 A	10.04.2002
-----	-----	US6699321 B	02.03.2004
-----	-----	CA2368498 A	19.07.2002
-----	-----	AU779390 B	20.01.2005
-----	-----	-----	-----
US2001039902 A	15.11.2001	NONE	
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070408

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B7/153 (2006.01)

C04B14/22 (2006.01)

C04B18/04 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2012/070408

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C04B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, TXTUS, XPESP, NPL, CAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	MEYER et al. USE of Recycled Glass and Fly Ash for Precast Concrete. Journal of Materials in Civil Engineering, 1999, páginas 89-90, pág. 90, líneas 26-54	1-14
A	KR 20100037889 A (KOREA INST CONSTRUCTION TECH) 12.04.2010, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE	1-14
A	AU 2007200162 A 1 (COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH) 04.10.2007, ejemplo 1	1-14
A	TAHA et al. Utilizing Waste Recycled Glass as Sant/Cement Replacement in Concrete. Journal of Materials in Civil Engineering, 2009, páginas 709-721, página 711	1-14

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
18/09/2012

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
08 de octubre de 2012 (08/10/2012)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
A. Rua Aguete
Nº de teléfono 91 3498518

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/070408

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	2005697 C1 (MARTYNENKO) 15.01.1994, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-14
A	US 2002053304 A1 (PELOT ET AL.) 09.05.2002, ejemplos 2,3	1-14
A	US 2001039902 A1 (HEDLEY ET AL.) 15.11.2001, párrafos [5], [28-34]	1-14

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/070408

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
KR20100037889 A	12.04.2010	KR101018009 B	02.03.2011
-----	-----	-----	-----
AU2007200162 A	04.10.2007	KR20070095187 A	28.09.2007
-----	-----	KR100857616 B	09.09.2008
-----	-----	-----	-----
RU2005697 C	15.01.1994	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
US2002053304 A	09.05.2002	WO0134532 A	17.05.2001
-----	-----	CA2359157 A	17.05.2001
-----	-----	AU3078701 A	06.06.2001
-----	-----	US6344081 B	05.02.2002
-----	-----	EP1194388 A	10.04.2002
-----	-----	US6699321 B	02.03.2004
-----	-----	CA2368498 A	19.07.2002
-----	-----	AU779390 B	20.01.2005
-----	-----	-----	-----
US2001039902 A	15.11.2001	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C04B7/153 (2006.01)

C04B14/22 (2006.01)

C04B18/04 (2006.01)