

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 968 464**

51 Int. Cl.:

C04B 28/00 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2018** **PCT/EP2018/080095**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2019** **WO19091888**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2018** **E 18793688 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2023** **EP 3707108**

54 Título: **Microsílice para mejorar la fluidez de una suspensión de geopolímeros**

30 Prioridad:

10.11.2017 EP 17201172

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

09.05.2024

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)**

**Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**PULKIN, MAXIM;
NICOLEAU, LUC y
MITKINA, TATIANA**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 968 464 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Microsílice para mejorar la fluidez de una suspensión de geopolímeros

La presente invención se refiere a una mezcla aditiva que comprende al menos un polímero catiónico y microsílice que contiene circonio; a una suspensión geopolimérica que comprende dicha mezcla aditiva; a un procedimiento para preparar un material de construcción geopolimérico que comprende dicha mezcla aditiva; y a un material de construcción geopolimérico obtenible mediante dicho procedimiento.

Para mejorar la fluidez de los sistemas aglutinantes inorgánicos, se suelen utilizar en la técnica modificadores reológicos. También los dispersantes pueden mejorar la fluidez de los sistemas de aglutinantes inorgánicos, ya que una mejora de la dispersabilidad de las partículas de aglutinantes inorgánicos en agua aumenta la fluidez y evita que la fluidez aumentada se degrade por el envejecimiento. Además, pueden añadirse plastificantes (reductores de agua) para mejorar la trabajabilidad de los sistemas de ligantes inorgánicos. Debe entenderse que los compuestos que mejoran la fluidez de los sistemas ligantes inorgánicos pueden clasificarse como modificadores reológicos, dispersantes y/o plastificantes.

El documento EP 0 214 412 A1 desvela copolímeros de ácido naftalenosulfónico/formaldehído como dispersantes para sistemas cementosos para mejorar la fluidez. El documento DE 1671017 A describe melaminesulfonatos que pueden utilizarse para mejorar las propiedades de un sistema aglutinante. Otra clase importante de dispersantes/plastificantes son los policarboxilatos. Su uso como dispersante en sistemas cementosos se describe, por ejemplo, en los documentos US 5.707.445 B1, EP 1 100 981 A2 y EP 1 142 847 A2.

La actividad de los policarboxilatos mencionados anteriormente se deriva de dos efectos diferentes, en particular si los policarboxilatos tienen una estructura en forma de peine y contienen grupos polioxialquilenos. En primer lugar, los grupos ácidos cargados negativamente de los plastificantes se adsorben en la superficie del grano de cemento, que está cargada positivamente a través de los iones de calcio. La doble capa electrostática así formada provoca una repulsión electrostática entre las partículas que, sin embargo, es relativamente débil. En segundo lugar, esta repulsión electrostática se ve reforzada adicionalmente por la masa estérica de los grupos polioxialquilenos no adsorbentes. Esta repulsión estérica es mucho más fuerte que la repulsión electrostática. Por consiguiente, el efecto plastificante de los policarboxilatos es mucho mayor que el de los naftaleno- o melaminesulfonatos. En otras palabras, para obtener una plastificación comparable, el policarboxilato puede añadirse en una proporción significativamente menor.

Sin embargo, se ha descubierto que los sistemas de geopolímeros presentan diferencias claras con respecto a los sistemas cementosos, diferencias que dificultan o impiden el uso de los plastificantes antes mencionados. Por ejemplo, para obtener tiempos de endurecimiento aceptables, los componentes de óxido reactivo de los sistemas de geopolímeros requieren una fuerte activación alcalina. Este mayor nivel de alcalinidad impone requisitos particulares a los dispersantes. Además, los sistemas de geopolímeros como sistemas de bajo calcio no suelen tener superficies de grano cargadas positivamente. En cambio, se trata de superficies de silicato oSiO_2 , que suelen estar cargadas negativamente en los valores de pH pertinentes. Además, el alto nivel de alcalinidad que se requiere para la activación también constituye una elevada carga salina, que puede anular un efecto de dispersión que es posible con niveles de pH más bajos.

Para abordar esta cuestión, el documento WO 2012/076365 desvela polímeros catiónicos que son bastante prometedores para dispersar sistemas aglutinantes geopoliméricos que presentan superficies de grano cargadas negativamente. El documento WO 2013/152963 A1 desvela éteres poliaromáticos que contienen, por ejemplo, ácido salicílico, y el documento WO 2015/043805 A1 desvela otros polímeros catiónicos para dispersar sistemas aglutinantes de geopolímeros.

Sin embargo, la fluidez de las suspensiones de geopolímeros que comprenden los polímeros catiónicos anteriores todavía no es óptima. Por ejemplo, aunque el límite elástico de una suspensión de geopolímeros puede reducirse en presencia de polímeros catiónicos, el uso de dichos polímeros catiónicos al mismo tiempo conduce a un aumento de la viscosidad de la suspensión de geopolímeros, lo que no es deseable.

En consecuencia, fue un objeto de la presente invención proporcionar un aditivo mejorado para mejorar la fluidez de las suspensiones de geopolímeros.

Inesperadamente se ha descubierto que los objetos anteriores pueden ser alcanzados por la presente invención, que se describe a continuación en la presente memoria.

La presente invención se refiere a una mezcla aditiva para una suspensión geopolimérica que comprende

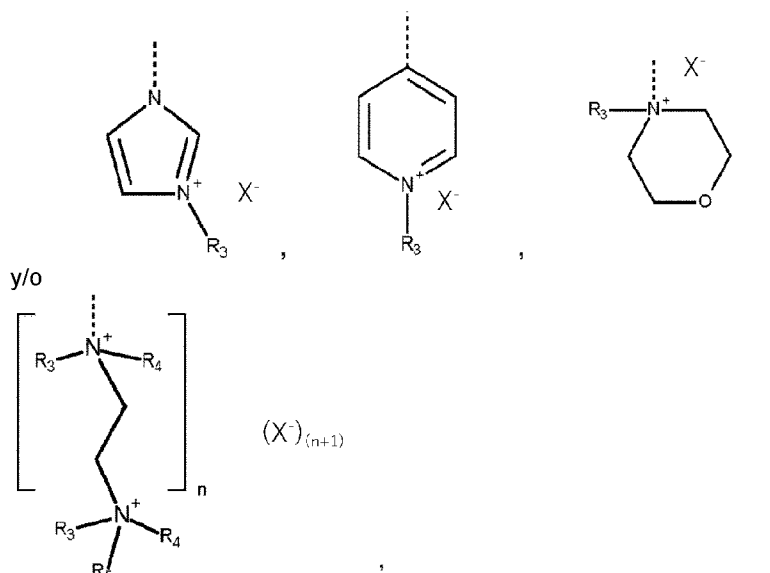
(i) al menos un polímero catiónico, en el que el al menos un polímero catiónico i) comprende

a) de 1 a 99 mol-% de una unidad estructural catiónica de fórmula (I)



en la que

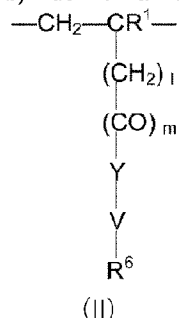
- 5 en cada aparición R^1 es igual o diferente y representa el hidrógeno y/o el metilo,
 en cada aparición R^2 es igual o diferente y se selecciona del grupo que consiste en:



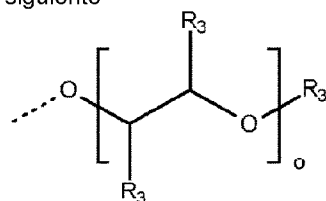
en la que

- 10 en cada aparición R^3 , R^4 , y R^5 son iguales o diferentes y cada uno representa independientemente hidrógeno, un resto de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un resto de hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono y/o un resto de polietilenglicol (PEG),
- 15 en cada aparición l es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 2,
- en cada aparición m es igual o diferente y representa 0 o 1,
- en cada aparición n es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 10,
- 20 en cada aparición Y es igual o diferente y representa un grupo ausente, oxígeno, NH y/o NR^3 ,
- en cada aparición V es igual o diferente y representa $-(\text{CH}_2)_x$,
- en cada aparición x es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 6, y
- 25 en cada aparición x es igual o diferente y representa un átomo de halógeno, un sulfato de alquilo C_{1-4} , un sulfonato de alquilo C_{1-4} , un sulfonato de (alquil)arilo C_{6-14} y/o un equivalente monovalente de un anión polivalente, que se selecciona entre un sulfato, un disulfato, un fosfato, un difosfato, un trifosfato y/o un polifosfato; y opcionalmente

b) de 1 a 99 mol-% de una unidad estructural macromonomérica de fórmula (II)



en la que R^6 en cada ocurrencia es igual o diferente y representa un grupo polioxialquileo de la siguiente fórmula (IIa)



en la que

en cada aparición o es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 300, y

$\text{R}^1, \text{R}^3, l, m, \text{Y}, \text{V}$ y x tienen los significados indicados anteriormente, a condición de que en ambas unidades estructurales (I) y (II), Y represente un grupo ausente cuando x sea 0; y

(ii) microsílíce que contenga circonio.

Inesperadamente, se ha descubierto que la adición de microsílíce que contiene circonio, es adecuada para mejorar la fluidez de una suspensión de geopolímero. Además, inesperadamente se ha descubierto que una mezcla aditiva que comprende un polímero catiónico en combinación con microsílíce que contiene circonio es particularmente ventajosa para mejorar la fluidez de una suspensión de geopolímero.

En otra realización, la presente invención se refiere a una suspensión geopolimérica que comprende la mezcla de aditivos de acuerdo con la invención, es decir, una mezcla de aditivos que comprende

(i) al menos un polímero catiónico, en el que el al menos un polímero catiónico (i) comprende

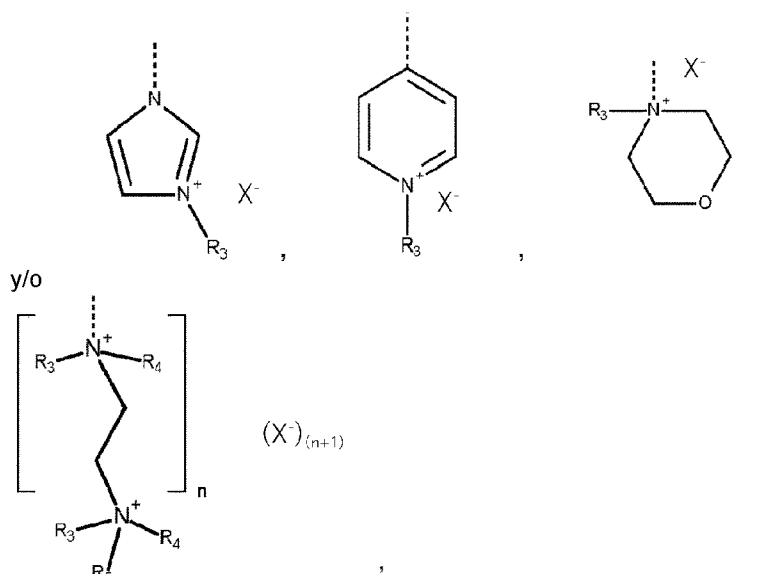
1. a) de 1 a 99 mol-% de una unidad estructural catiónica de fórmula (I)



en la que

en cada aparición R^1 es igual o diferente y representa el hidrógeno y/o el metilo,

en cada aparición R^2 es igual o diferente y se selecciona del grupo que consiste en:



en la que

5 en cada aparición R^3 , R^4 , y R^5 son iguales o diferentes y cada uno representa independientemente hidrógeno, un resto de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un resto de hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono y/o un resto de polietilenglicol (PEG),

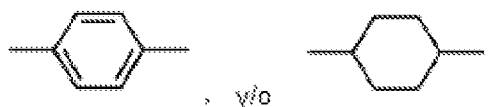
en cada aparición l es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 2,

10 en cada aparición m es igual o diferente y representa 0 o 1,

en cada aparición n es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 10,

en cada aparición Y es igual o diferente y representa un grupo ausente, oxígeno, NH y/o NR^3 ,

15 en cada aparición V es igual o diferente y representa $-(CH_2)_{x-1}$,

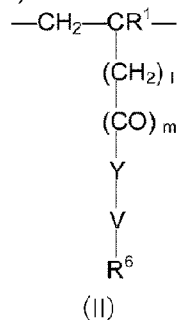


en la que

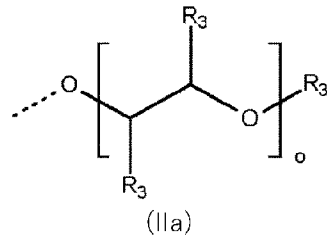
en cada aparición x es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 6, y

20 en cada aparición x es igual o diferente y representa un átomo de halógeno, un sulfato de alquilo C_{1-4} , un sulfonato de alquilo C_{1-4} , un sulfonato de (alquil)arilo C_{6-14} y/o un equivalente monovalente de un anión polivalente, que se selecciona entre un sulfato, un disulfato, un fosfato, un difosfato, un trifosfato y/o un polifosfato; y opcionalmente

b) de 1 a 99 mol-% de una unidad estructural macromonomérica de fórmula (II)



en la que R^6 en cada aparición es igual o diferente y representa un grupo polioxialquileo de la siguiente fórmula (IIa)



en la que

5 en cada aparición o es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 300, y

R^1, R^3, l, m, Y, V y x tienen los significados indicados anteriormente, a condición de que en ambas unidades estructurales (I) y (II), Y represente un grupo ausente cuando x sea 0; y

(ii) microsílice que contenga circonio; y

(iii) al menos una mezcla aglutinante inorgánica que comprenda

10 (iiia) al menos un aglutinante inorgánico seleccionado del grupo de los aglutinantes hidráulicos latentes, los aglutinantes puzolánicos y sus mezclas, en las que los aglutinantes puzolánicos se seleccionan entre vidrio molido, metacaolín, aluminosilicatos, cenizas volantes, puzolanas naturales como toba, trass y cenizas volcánicas, zeolitas naturales y sintéticas y sus mezclas, y

15 (iiib) al menos un activador alcalino seleccionado del grupo formado por hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, fluoruros de metales alcalinos, aluminatos de metales alcalinos, silicatos de metales alcalinos y sus mezclas; y

(iv) agua.

La suspensión geopolimérica de la invención es particularmente ventajosa en términos de propiedades de fluidez.

20 En otra realización adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un material de construcción geopolimérico que comprende la mezcla de aditivos de acuerdo con la invención, es decir, una mezcla de aditivos que comprende

1. (i) al menos un polímero catiónico, en el que el al menos un polímero catiónico (i) comprende

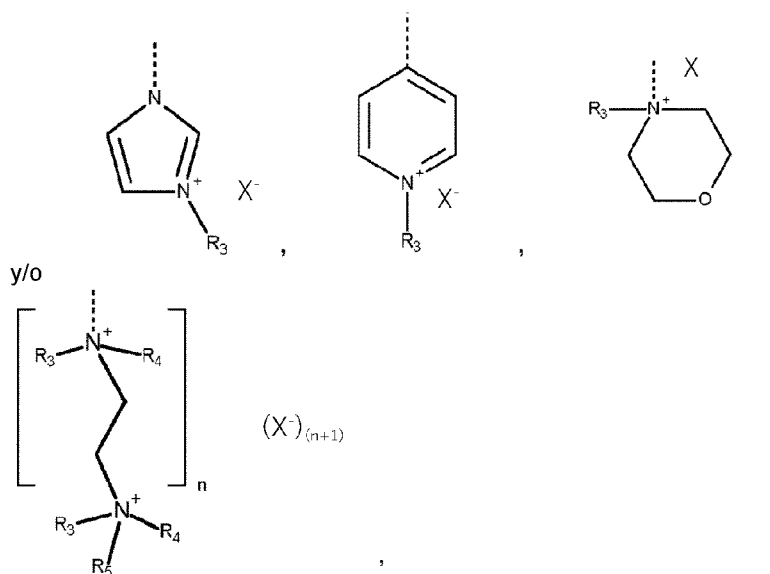
a) de 1 a 99 mol-% de una unidad estructural catiónica de fórmula (I)



en la que

en cada aparición R^1 es igual o diferente y representa el hidrógeno y/o el metilo,

en cada aparición R^2 es igual o diferente y se selecciona del grupo que consiste en:



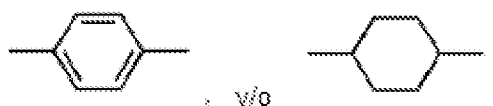
en cada aparición R^3 , R^4 , y R^5 son iguales o diferentes y cada uno representa independientemente hidrógeno, un resto de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un resto de hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono y/o un resto de polietilenglicol (PEG),

en cada aparición l es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 2, en cada aparición m es igual o diferente y representa 0 o 1,

en cada aparición n es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 10,

en cada aparición Y es igual o diferente y representa un grupo ausente, oxígeno, NH y/o NR^3 ,

en cada aparición V es igual o diferente y representa $-(CH_2)_{x-1}$,

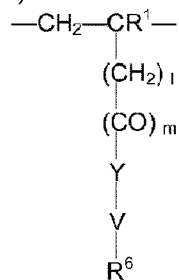


en la que

en cada aparición x es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 6, y

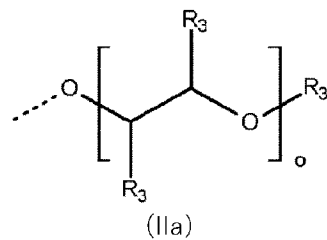
en cada aparición x es igual o diferente y representa un átomo de halógeno, un sulfato de alquilo C_{1-4} , un sulfonato de alquilo C_{1-4} , un sulfonato de (alquil)arilo C_{6-14} y/o un equivalente monovalente de un anión polivalente, que se selecciona entre un sulfato, un disulfato, un fosfato, un difosfato, un trifosfato y/o un polifosfato; y opcionalmente

b) de 1 a 99 mol-% de una unidad estructural macromonomérica de fórmula (II)



(II)

en la que R^6 en cada aparición es igual o diferente y representa un grupo polioxiálquileo de la siguiente fórmula (IIa)



en la que

en cada aparición o es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 300, y

R^1, R^3, l, m, Y, V y x tienen los significados dados anteriormente, a condición de que en ambas unidades estructurales (I) y (II), Y represente un grupo ausente cuando x sea 0;

(ii) microsilíce que contenga circonio; y

(iii) al menos una mezcla aglutinante inorgánica que comprenda

(iiia) al menos un aglutinante inorgánico seleccionado del grupo de los aglutinantes hidráulicos latentes, los aglutinantes puzolánicos y sus mezclas, en las que los aglutinantes puzolánicos se seleccionan entre vidrio molido, metacaolín, aluminosilicatos, cenizas volantes, puzolanas naturales como toba, trass y cenizas volcánicas, zeolitas naturales y sintéticas y sus mezclas, y

(iiib) al menos un activador alcalino seleccionado del grupo formado por hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, fluoruros de metales alcalinos, aluminatos de metales alcalinos, silicatos de metales alcalinos y sus mezclas; y

(iv) agua, en el que el procedimiento comprende las etapas de

(1) mezclar los componentes (i), (ii), (iiia), (iiib) y (iv), y

(2) endurecer y, opcionalmente, secar la formulación resultante.

En otra realización, la presente invención se refiere a un material de construcción geopolimérico obtenible mediante dicho procedimiento.

El procedimiento es ventajoso debido a la fluidez mejorada de la suspensión de geopolímero obtenida en la etapa (1) del procedimiento, que permite una trabajabilidad mejorada de la suspensión antes de la etapa de endurecimiento (2). El material de construcción geopolimérico obtenible por el procedimiento de la invención tiene propiedades mejoradas debido a la presencia de la mezcla de aditivos en el procedimiento de preparación del material de construcción geopolimérico.

A continuación en la presente memoria se describen más detalles sobre la presente invención. Debe entenderse que las realizaciones preferentes, tal como se definen a continuación, son preferentes solas, así como combinadas entre sí. Además, si no se especifica lo contrario, las realizaciones preferentes se aplican independientemente a

la mezcla aditiva que comprende al menos un polímero catiónico y microsilíce que contiene circonio;

la suspensión geopolimérica que comprende dicha mezcla de aditivos;

el procedimiento para preparar un material de construcción geopolimérico que comprenda dicha mezcla de aditivos; y

el material de construcción geopolimérico obtenible mediante dicho procedimiento.

El término "% en peso" se refiere a la relación de la masa del componente respectivo en relación con la suma de la masa de todos los componentes en porcentaje, si no se indica lo contrario. El término % en volumen se refiere a la relación del volumen del componente respectivo en relación con la suma del volumen de todos los componentes en porcentaje.

Además, se pretende que en cada caso real la suma de todos los porcentajes de los constituyentes especificados y no especificados de la formulación de la invención sea siempre del 100 %.

El significado del término "que comprende" debe interpretarse en el sentido de que abarca todas las características específicamente mencionadas, así como las opcionales, adicionales y no especificadas, mientras que el término "que consiste en" sólo incluye las características especificadas.

La microsilíce es un polvo fino, que comprende principalmente polvo amorfo de SiO_2 y es un subproducto de la producción de silicio, circonio, o ferrosilicio. Las partículas tienen un diámetro de aproximadamente 100 nm y una superficie específica de aproximadamente 15 a aproximadamente $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Las propiedades de la microsilíce pueden depender del procedimiento de producción, ya que la microsilíce contiene preferentemente trazas de otros componentes procedentes del procedimiento de producción.

A este respecto, está de acuerdo con la invención que la microsilíce contenga circonio. Además, es preferente que la microsilíce se obtenga a partir de la producción de circonio. En una realización preferente, la microsilíce contiene de 0,05 a 10 % en peso, preferentemente de 0,1 a 5 % en peso de ZrO_2 . Es preferente que la microsilíce que contiene circonio comprenda partículas que tengan una superficie específica de 5 a $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, preferentemente determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 9277 (enero de 2014).

De acuerdo con la presente invención, la microsilíce mejora la fluidez de una suspensión de geopolímero. La mejora de la fluidez de la suspensión de geopolímero puede determinarse mediante mediciones comparativas del cono de Hägermann de acuerdo con la norma DIN EN 1015-3 (mayo de 2007). Una mejora de la fluidez conduce a un aumento del tamaño del cono.

El término "suspensión geopolimérica" se refiere a una suspensión que comprende la mezcla aglutinante inorgánica y agua, antes de que se produzca el endurecimiento para obtener un material de construcción geopolimérico.

En cuanto a la mezcla aglutinante inorgánica, son pertinentes las siguientes definiciones.

Un aglutinante hidráulico latente se refiere a un aglutinante que sólo se convierte en hidráulico cuando se expone a un activador alcalino.

Para los fines de la presente invención, un "aglutinante hidráulico latente" es preferentemente un aglutinante en el que la relación molar ($\text{CaO} + \text{MgO}$): SiO_2 es de 0,8 a 2,5 y particularmente de 1,0 a 2,0. En términos generales, los aglutinantes hidráulicos latentes mencionados con anterioridad pueden seleccionarse entre las escorias industriales y/o sintéticas, en particular entre escorias de alto horno, escorias electrotérmicas de fósforo, escorias de acero y sus mezclas, y los "aglutinantes puzolánicos" pueden seleccionarse generalmente entre vidrio molido, metacaolín, aluminosilicatos, cenizas volantes, preferentemente cenizas volantes de lignito y cenizas volantes de carbón duro, puzolanas naturales como toba, trass y cenizas volcánicas, zeolitas naturales y sintéticas y sus mezclas.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "escoria" se refiere al subproducto de un procedimiento de fundición, o a la escoria sintética. El principal uso de un procedimiento de fundición es convertir un mineral, chatarra o una mezcla de materiales que contenga diferentes metales en una forma de la que los metales deseados puedan ser espumados tal como una capa metálica y los óxidos metálicos no deseados, por ejemplo, silicatos, alúmina, etc., permanezcan como la escoria.

La escoria de alto horno (BFS) se forma como subproducto durante la fundición del mineral de hierro en el alto horno. Otros materiales son la escoria granulada de alto horno (GBFS) y la escoria granulada de alto horno molida (GGBFS), que es la escoria granulada de alto horno que ha sido finamente pulverizada. La escoria de alto horno molida varía en cuanto a la finura de la molienda y la distribución del tamaño del grano, que dependen del origen y del método de tratamiento, y la finura de la molienda influye en la reactividad. El valor Blaine se utiliza como parámetro de la finura de la molienda, y suele tener un orden de magnitud de 200 a $1000 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$, preferentemente de 300 a $500 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$. Una molienda más fina proporciona una mayor reactividad. Sin embargo, a efectos de la presente invención, la expresión "escoria de alto horno" se refiere a los materiales resultantes de todos los niveles de tratamiento, molienda y calidad mencionados (es decir, BFS, GBFS y GGBFS). La escoria de alto horno comprende generalmente del 30 al 45 % en peso de CaO , aproximadamente 4 a 17 % en peso de MgO , aproximadamente 30 a 45 % en peso de SiO_2 y aproximadamente 5 a 15 % en peso de Al_2O_3 , típicamente aproximadamente 40 % en peso de CaO , aproximadamente 10 % en peso de MgO , aproximadamente 35 % en peso de SiO_2 y aproximadamente 12 % en peso de Al_2O_3 .

El metacaolín se produce cuando se deshidrata el caolín. Mientras que entre 100 y 200 °C el caolín libera agua ligada físicamente, entre 500 y 800 °C se produce una deshidroxilación, con colapso de la estructura reticular y formación de metacaolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Por consiguiente, el metacaolín puro comprende aproximadamente 54 % en peso de SiO_2 y aproximadamente 46 % en peso de Al_2O_3 .

Los aluminosilicatos son minerales que comprenden aluminio, silicio y oxígeno, que pueden expresarse haciendo referencia al contenido de SiO_2 y Al_2O_3 . Son un componente principal del caolín y de otros minerales de arcilla. Andalucita, cianita y sillimanita son minerales naturales de aluminosilicato que tienen la composición Al_2SiO_5 .

Las cenizas volantes se producen, entre otras cosas, durante la combustión del carbón en las centrales eléctricas, y comprenden partículas finas de composición variable. Los principales ingredientes de las cenizas volantes son óxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de calcio. Las cenizas volantes de clase C (cenizas volantes de lignito) comprenden de acuerdo con el documento WO 08/012438 alrededor del 10 % en peso de CaO , mientras que las cenizas volantes de clase F (cenizas volantes de carbón duro) comprenden menos del 8 % en peso, preferentemente menos del 4 % en peso, y típicamente aproximadamente 2 % en peso de CaO .

Como se ha mencionado anteriormente, se requiere un activador alcalino para que el aglutinante hidráulico latente se convierta en hidráulico. El activador alcalino se selecciona del grupo formado por soluciones acuosas de carbonatos de metales alcalinos, fluoruros de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos, aluminatos de metales alcalinos y/o silicatos de metales alcalinos.

- 5 Es preferente seleccionar un activador alcalino de entre hidróxidos de metales alcalinos de la fórmula MOH y silicatos de metales alcalinos de la fórmula $m \text{SiO}_2 \times n \text{M}_2\text{O}$, en la que M es el metal alcalino, preferentemente Li , Na o K o una mezcla de ellos, y la proporción molar $m:n$ es $\leq 4,0$, preferentemente $\leq 3,0$, con mayor preferencia $a \leq 1,70$, y con preferencia muy particular $\leq 1,20$.

- 10 El silicato de metal alcalino es preferentemente un vidrio de agua, particularmente preferido un vidrio de agua acuosa y en particular un vidrio de agua de sodio o un vidrio de agua de potasio. Sin embargo, también es posible utilizar el vaso de agua de litio o vaso de agua de amonio o una mezcla de los vasos de agua mencionados. La relación $m:n$ indicada anteriormente (también denominada "módulo") no debe superarse preferentemente, ya que, de lo contrario, es probable que la reacción de los componentes sea incompleta. También es posible utilizar módulos mucho más pequeños, por ejemplo, alrededor de 0,2. Los vasos de agua con módulos más altos deben ajustarse antes de su uso a módulos en el intervalo de la invención mediante el uso de un hidróxido de metal alcalino acuoso adecuado.

- 15 El término "vidrio de agua" se refiere a los silicatos de metales alcalinos, que son solubles en agua. El vidrio al agua puede obtenerse mediante la reacción de carbonatos de metales alcalinos con arena de cuarzo (dióxido de silicio). Sin embargo, también pueden producirse a partir de mezclas de sílices reactivas con los correspondientes hidróxidos de metales alcalinos acuosos. Ejemplos no limitantes de vidrio de agua comprenden Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 , y Li_2SiO_3 .
20 Además de la forma anhidra, también existen diversos hidratos de vidrio de agua. Las impurezas traza típicas se basan en los elementos Al , Ca , Cr , Cu , Fe , Mg y Ti . La relación entre el metal alcalino y el silicato puede variar. Esta relación se define en términos de la relación molar de $m \text{SiO}_2$ a $n \text{M}_2\text{O}$ como se ha mencionado anteriormente. Los valores típicos de la proporción $m:n$ son valores inferiores a 4, inferiores a 3, inferiores a 2 o inferiores a 1,7.

- 25 Los vidrios de agua de potasio en el intervalo de módulo ventajoso se comercializan principalmente como soluciones acuosas porque son muy higroscópicas; los vidrios de agua de sodio en el intervalo de módulo ventajoso también se pueden obtener comercialmente como sólidos. Los contenidos de sólidos de las soluciones acuosas de vidrio de agua son generalmente del 20 % en peso al 60 % en peso, preferentemente del 30 al 60% en peso.

- 30 La cantidad preferente del activador alcalino que se combinará con el aglutinante hidráulico latente es de 1 a 55% en peso y, en particular, de 20 a 50% en peso sobre la base de la suspensión geopolimérica, en el que estos datos se refieren a contenidos de sólidos.

El término "agua" como se usa en la presente memoria, puede referir a H_2O pura y desionizada, o a agua que contiene hasta un 0,1 % en peso de impurezas y/o sales, como el agua del grifo normal.

- 35 Los efectos ventajosos de la microsilíce para mejorar la fluidez de una suspensión geopolimérica pueden mejorarse aún más utilizando una mezcla aditiva que comprenda adicionalmente al menos un polímero catiónico como se ha definido anteriormente. A este respecto, es preferente que el polímero catiónico (i) y la microsilíce que contiene circonio (ii) estén presentes en una proporción en peso de 1:3 a 1:200, preferentemente de 1:5 a 1:100.

- 40 En una realización preferente, el al menos un polímero catiónico (i) comprende además al menos una unidad estructural macromonomérica (II) que comprende al menos un grupo polioxialquilenos (IIa). Los grupos polioxialquilenos preferidos incluyen grupos polioxietileno, grupos polioxipropileno y sus combinaciones. En particular, las unidades de oxialquilenos del grupo polioxialquilenos se seleccionan preferentemente entre grupos de óxido de etileno y/o grupos de óxido de propileno, que puede estar dispuestos de forma aleatoria, alterna, graduada y/o en forma de bloque dentro del grupo polioxialquilenos.

- 45 En otra realización preferente, el al menos un grupo polioxialquilenos (IIa) es un grupo polioxietileno o polioxipropileno, y/o en el que cada grupo polioxialquilenos (IIa) comprende de 1 a 300, preferentemente de 5 a 300, más preferentemente de 10 a 200, y en particular de 20 a 100 unidades de oxialquilenos.

- 50 Debe entenderse que al menos un grupo polioxialquilenos, tal como se ha definido anteriormente, está unido químicamente dentro de la unidad estructural (II) del polímero catiónico. La unidad estructural (II) se forma a partir de un componente monómero (B), que comprende al menos un grupo polioxialquilenos, es decir, en el que el al menos un grupo polioxialquilenos está unido químicamente dentro del componente monómero (B). Así, los grupos polioxialquilenos están presentes preferentemente como cadenas laterales unidas a las unidades estructurales (II) de la cadena polimérica.

- 55 Es preferente que el componente monómero (B) que forma la unidad estructural macromonomérica (II) se seleccione del grupo que consiste en eteno, éteres de vinilo, éteres de viniloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, propeno, éteres de alilo, éteres metílicos, butadieno, éteres 3-butenílicos, éteres isoprenílicos, estireno, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, acrilamidas, metacrilamidas y sus mezclas, que incluyen al menos un grupo polioxialquilenos como sustituyente. En particular, debe entenderse que el grupo polioxialquilenos está presente como sustituyente en los monómeros

mencionados y está unido directamente o mediante un enlazador, por ejemplo, un enlazador alquilo, cicloalquilo o arilo.

El al menos un polímero catiónico (i) comprende

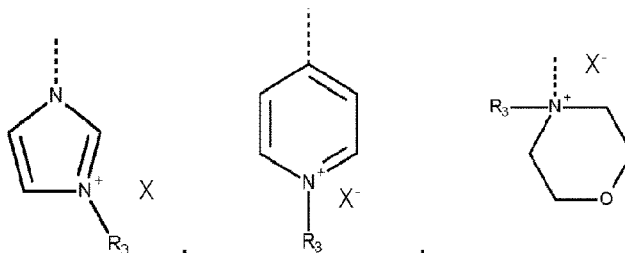
a) de 1 a 99 mol-% de una unidad estructural catiónica de fórmula (I)



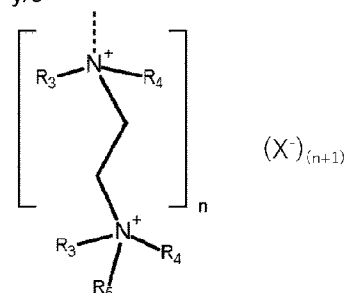
en la que

en cada aparición R^1 es igual o diferente y representa el hidrógeno y/o el metilo,

en cada aparición R^2 es igual o diferente y se selecciona del grupo que consiste en:



y/o



en la que

en cada aparición R^3 , R^4 , y R^5 son iguales o diferentes y cada uno representa independientemente hidrógeno, un resto de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un resto de hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono y/o un resto de polietilenglicol (PEG),

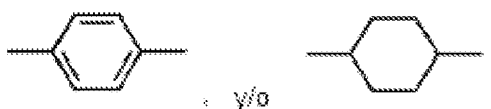
en cada aparición l es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 2,

en cada aparición m es igual o diferente y representa 0 o 1,

en cada aparición n es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 10,

en cada aparición Y es igual o diferente y representa un grupo ausente, oxígeno, NH y/o NR^3 ,

en cada aparición V es igual o diferente y representa $-(\text{CH}_2)_{x-}$,

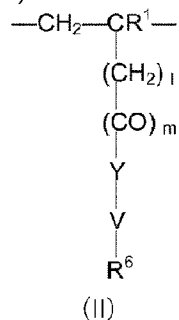


en la que

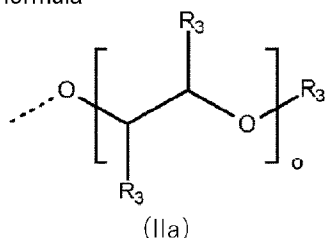
en cada aparición x es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 6, y

en cada aparición x es igual o diferente y representa un átomo de halógeno, un sulfato de alquilo C₁₋₄, un sulfonato de alquilo C₁₋₄, un sulfonato de (alquil)arilo C₆₋₁₄ y/o un equivalente monovalente de un anión polivalente, que se selecciona entre un sulfato, un disulfato, un fosfato, un difosfato, un trifosfato y/o un polifosfato; y opcionalmente

5 b) de 1 a 99 mol-% de una unidad estructural macromonomérica de fórmula (II)



en la que R⁶ en cada aparición es igual o diferente y representa un grupo polioxialquileo de la siguiente fórmula (IIa)



10 en la que

en cada aparición o es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 300, y

R¹, R³, l, m, Y, V y x tienen los significados indicados anteriormente,

15 a condición de que, en ambas unidades estructurales (V) y (II), Y represente un grupo ausente cuando x es = 0.

En particular, las unidades estructurales (I) y (II) pueden estar presentes de forma aleatoria, alternada, graduada y/o en bloque dentro de la cadena principal polimérica.

20 Es preferente que el componente monómero (B) que forma la unidad estructural macromonomérica (II) se seleccione del grupo que consiste en eteno, éteres de vinilo, éteres de viniloxi alquilo C₁₋₆, propeno, éteres de alilo, éteres metílicos, butadieno, éteres 3-butenílicos, éteres isoprenílicos, estireno, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, acrilamidas, metacrilamidas y sus mezclas, que incluyen al menos un grupo polioxialquileo como sustituyente. En particular, debe entenderse que el grupo polioxialquileo está presente como sustituyente en los monómeros mencionados y está unido directamente o mediante un enlazador, por ejemplo, un enlazador alquilo, cicloalquilo o arilo.

25 Es preferente que el al menos un polímero catiónico comprenda de 10 a 90 mol-% de la unidad estructural catiónica (I) y de 90 a 10 mol-% de la unidad estructural macromonomérica (II), preferentemente de 25 a 75 mol-% de la unidad estructural catiónica (I) y de 75 a 25 mol-% de la unidad estructural macromonomérica (II), y en particular de 40 a 60 mol-% de la unidad estructural catiónica (I) y de 60 a 40 mol-% de la unidad estructural macromonomérica (II).

30 Es más preferente que el al menos un polímero catiónico tenga un peso molecular en el intervalo de 1000 a 500000, preferentemente 2000 a 150000 y en particular 4000 a 100000 g/mol.

Como se ha mencionado anteriormente, en una realización, la invención se refiere además a una suspensión geopolimérica que comprende la mezcla de aditivos definida anteriormente, y

(iii) al menos una mezcla aglutinante inorgánica que comprenda

35 (iiia) al menos un aglutinante inorgánico seleccionado del grupo que consiste en aglutinantes hidráulicos latentes, aglutinantes puzolánicos, en los que los aglutinantes puzolánicos se seleccionan entre vidrio molido, metacaolín, aluminosilicatos, cenizas volantes, puzolanas naturales como toba, trass y cenizas volcánicas, zeolitas naturales y sintéticas y sus mezclas y sus mezclas, y

(iiib) al menos un activador alcalino seleccionado del grupo formado por hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, fluoruros de metales alcalinos, aluminatos de metales alcalinos, silicatos de metales alcalinos y sus mezclas; y

(iv) agua.

- 5 En forma particularmente preferente, el al menos un aglutinante inorgánico se selecciona del grupo que consiste en escoria de alto horno, microsilíce, metacaolín, aluminosilicatos, cenizas volantes y sus mezclas.

Las realizaciones preferentes relativas a la mezcla de aditivos de la invención también se han definido anteriormente.

- 10 Es particularmente preferente que la suspensión geopolimérica comprenda la microsilíce que contiene circonio en una cantidad de 1 a 20 vol.-%, aún más preferentemente en una cantidad de 3 a 15 vol.-% basada en el volumen total de los sólidos de la suspensión. Es preferente además que la suspensión geopolimérica comprenda el polímero catiónico en una cantidad de 0,01 a 10 vol.-%, preferentemente en una cantidad de 0,5 a 5 vol.-% basada en el volumen total de los sólidos de la suspensión.

Es preferente que la suspensión geopolimérica comprenda

- 15 (i) el polímero catiónico en una cantidad del 0,01 al 10 % en peso,
(ii) la microsilíce que contiene circonio en una cantidad del 1 al 20 % en peso,
(iiia) el al menos un aglutinante inorgánico en una cantidad del 45 al 80 % en peso,
(iiib) el al menos un activador alcalino en una cantidad del 1 al 5 % en peso, y
(iv) agua en una cantidad de 10 a 50, preferentemente de 20 a 40 % en peso, y

en la que las cantidades en peso se basan en cada caso en el peso total de la suspensión.

- 20 La invención también se refiere a un procedimiento para preparar el material de construcción geopolimérico que comprende la mezcla de aditivos de acuerdo con la invención, y

(iii) al menos una mezcla aglutinante inorgánica que comprenda

- 25 (iiia) al menos un aglutinante inorgánico seleccionado del grupo que consiste en aglutinantes hidráulicos latentes, aglutinantes puzolánicos, en los que los aglutinantes puzolánicos se seleccionan entre vidrio molido, metacaolín, aluminosilicatos, cenizas volantes, puzolanas naturales como toba, trass y cenizas volcánicas, zeolitas naturales y sintéticas y sus mezclas y sus mezclas, y

(iiib) al menos un activador alcalino seleccionado del grupo formado por hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, fluoruros de metales alcalinos, aluminatos de metales alcalinos, silicatos de metales alcalinos y sus mezclas; y

- 30 (iv) agua, en el que el procedimiento comprende las etapas de

(1) mezclar los componentes (i), (ii), (iiia), (iiib) y (iv), y

(2) endurecer y, opcionalmente, secar la formulación resultante.

La mezcla se realiza preferentemente mediante agitación mecánica. Preferentemente, los componentes secos de la mezcla se mezclan en un primer momento y, a continuación, se añaden el activador alcalino y el agua.

- 35 El endurecimiento se realiza preferentemente durante al menos 12 horas a una temperatura comprendida entre 0° C y 100° C, preferentemente entre 20° C y 80° C.

Las realizaciones preferentes relativas a la mezcla de aditivos y a la mezcla de aglutinantes inorgánicos se han definido anteriormente y también se aplican al procedimiento de la invención.

- 40 En otra realización, la invención se refiere a un material de construcción geopolimérico obtenible por el procedimiento anterior.

En relación con la suspensión geopolimérica antes mencionada y el procedimiento de la invención, debe entenderse que también pueden utilizarse otros aditivos de acuerdo con la presente invención, como retardadores, aceleradores, cargas, tensioactivos, modificadores del pH, agentes antiespumantes y sus mezclas. En una realización preferente, el al menos un aditivo se selecciona del grupo que consiste en modificadores reológicos, superplastificantes, retardadores, aceleradores, agentes de carga, retardantes de llama, y sus mezclas.

- 45

El tiempo de fraguado del material de construcción polimérico puede prolongarse/acortarse mediante la adición de ciertos compuestos denominados retardadores/aceleradores. Los retardadores pueden dividirse en los grupos de lignosulfonatos, derivados de la celulosa, ácidos carboxílicos hidroxilados, organofosfatos, retardadores sintéticos y compuestos inorgánicos. Ejemplos no limitantes de retardadores son hidroxietilcelulosa, carboximetil hidroxietilcelulosa, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, glucoheptonato, anhídrido maleico, copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), bórax, el ácido bórico y ZnO. Ejemplos no limitantes de aceleradores son CaCl_2 , KCl, Na_2SiO_3 , NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y $\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$, silicato de litio, silicato de potasio y sales de aluminio, tales como el sulfato de aluminio.

El término "agente de carga" se refiere principalmente a los materiales que se pueden añadir para aumentar el volumen sin perjudicar las propiedades del material de construcción polimérico. Las cargas mencionadas pueden seleccionarse del grupo que consiste en arena de cuarzo o cuarzo en polvo, carbonato de calcio, harina de roca, cargas de baja densidad (por ejemplo, vermiculita, perlita, tierra de diatomeas, mica, polvo de talco, óxido de magnesio, vidrio espumado, esferas huecas, arena de espuma, arcilla, partículas de polímero), pigmentos (por ejemplo, dióxido de titanio) agentes de carga de alta densidad (por ejemplo, sulfato de bario), sales metálicas (por ejemplo, sales de zinc, sales de calcio, etc.) y mezclas de las mismas. Los tamaños de grano adecuados aquí son, en particular, hasta 500 μm . Es particularmente preferente que el tamaño promedio de los granos de vidrio espumado sea de hasta 300 μm .

Los tensioactivos, que pueden utilizarse además de los compuestos anfífilos definidos en el presente documento, incluyen tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos zwitteriónicos y proteínas o polímeros sintéticos.

Entre los tensioactivos no iónicos se encuentran alcoholes grasos, alcohol cetílico, alcohol estearílico y alcohol cetosteárico (que comprenden predominantemente alcoholes cetílico y estearílico) y alcohol oleílico. Otros ejemplos son los éteres alquílicos de polietilenglicol (Brij) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10-16}-(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_{1-25}-\text{OH}$ tal como éter monodecílico de octaetilenglicol o éter monodecílico de pentaetilenglicol; éteres alquílicos de polipropilenglicol $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10-16}-(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6)_{1-25}-\text{OH}$; éteres alquílicos de glucósidos $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10-16}-(\text{O}-\text{Glucosido})_{1-3}-\text{OH}$ tal como decil glucósido, lauril glucósido, octil glucósido; éteres octílicos de polietilenglicol $\text{C}_8\text{H}_{17}-(\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_{1-25}-\text{OH}$ tal como Tritón X-100; éteres de alquilfenilo de polietilenglicol $\text{C}_9\text{H}_{19}-(\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_{1-25}-\text{OH}$, tal como nonoxinol-9; ésteres alquílicos de glicerol, tal como laurato de glicerilo; ésteres alquílicos de sorbitán de polioxietilenglicol, tal como polisorbato; ésteres alquílicos de sorbitán, tales como espanos; cocamida MEA, cocamida DEA; óxido de dodecildimetilamina; copolímeros en bloque de polietilenglicol y polipropilenglicol, tales como poloxámeros; amina de sebo polioxilada (POEA). Los tensioactivos no iónicos preferidos también incluyen alquilpoliglucósidos. Los alquilpoliglucósidos tienen generalmente la fórmula $\text{H}-(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_m-\text{O}-\text{R}^1$, en la que $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$ es una unidad de glucosa y R^1 es un grupo alquilo C_6-C_{22} , preferentemente un grupo alquilo C_8-C_{16} y en particular un grupo alquilo C_8-C_{12} , y m es de 1 a 5.

Los tensioactivos aniónicos contienen grupos funcionales aniónicos en su cabeza, como sulfato, sulfonato, fosfato y carboxilatos. Los alquil sulfatos prominentes incluyen lauril sulfato de amonio, lauril sulfato de sodio (dodecil sulfato de sodio, SLS o SDS) y los alquil éter sulfatos relacionados, laureth sulfato de sodio (lauril éter sulfato de sodio o SLES), y mirret sulfato de sodio. Otros son docusato (sulfosuccinato sódico de dioctilo), perfluorooctanesulfonato (PFOS), perfluorobutanesulfonato, alquil-aril éter fosfatos, alquil éter fosfatos. Los carboxilatos preferentes incluyen carboxilatos de alquilo, tal como estearato de sodio. Entre las especies más especializadas se encuentran lauroil sarcosinato de sodio y fluorotensioactivos con base en carboxilatos, tales como perfluorononanoato, perfluorooctanoato (PFOA o PFO).

Los tensioactivos catiónicos incluyen, dependiendo del pH, aminas primarias, secundarias o terciarias: Las aminas primarias y secundarias se cargan positivamente a $\text{pH} < 10$. Un ejemplo es dihidrocloruro de octenidina. Además, los tensioactivos catiónicos incluyen sales de amonio cuaternario con carga permanente, tal como bromuro de cetrimonio (CTAB), cloruro de cetilpiridinio (CPC), cloruro de benzalconio (BAC), cloruro de bencetonio (BZT), cloruro de dimetildioctadecilamonio y bromuro de dioctadildimetilamonio (DODAB).

Los tensioactivos zwitteriónicos (anfóteros) tienen centros catiónicos y aniónicos unidos a la misma molécula. La parte catiónica se basa en aminas primarias, secundarias o terciarias o en cationes de amonio cuaternario. La parte aniónica puede ser más variable e incluir sulfonatos, como en las sultainas CHAPS (3-[(3-Colamidopropil)dimetilamonio]-1-propanosulfonato) y cocamidopropil hidroxisultaina. Las betaínas tal como cocamidopropil betaína tienen un carboxilato con el amonio. Los tensioactivos zwitteriónicos biológicos más comunes tienen un anión fosfato con una amina o amonio, tal como fosfolípidos fosfatidilserina, fosfatidiletanolamina, fosfatidilcolina y esfingomielinas. Ejemplos no limitantes de proteínas son albúmina de suero bovino, ovoalbúmina de huevo, caseínas de la leche o betalactoglobulina.

La proporción del tensioactivo, basada en el material de construcción geopolimérico de la invención, puede variar en un amplio intervalo. Preferentemente, el tensioactivo está presente en una cantidad de hasta el 2,5 % en peso, preferentemente de hasta el 1,5 % en peso basado en el peso total de sólidos del material de construcción geopolimérico.

El término "modificador del pH" se refiere a un agente alcalino o ácido e incluye ácidos minerales y orgánicos, así como bases inorgánicas y orgánicas.

La presente invención se ilustra además con los siguientes ejemplos.

Ejemplos

- 5 Los ingredientes se mezclaron con una mezcladora de mortero de acuerdo con la norma DIN EN 196-1 (noviembre de 2016). Sin embargo, a diferencia del procedimiento descrito en la norma DIN EN 196-1 (noviembre de 2016), la arena de cuarzo se añadió como ingrediente inicial a la mezcladora y no al final. Se utilizó silicato sódico como activador alcalino. El dispersante se obtuvo de acuerdo con el Ejemplo 26 del documento EP 2 853 550 A1 y se utilizó como solución acuosa. Se utilizaron dos tipos diferentes de microsílíce: La microsílíce A procede de la producción de Si (ejemplo comparativo) y la microsílíce B procede de la producción de Zr.
- 10

Ejemplo 1:

Se obtuvieron tres composiciones de mortero M1-M4 (cf. Tabla 1). La distribución del cono de Hägermann se determinó conforme a la norma DIN EN 1015-3 (mayo de 2007) tras 10 y 20 minutos golpeando 15 veces. Todas las unidades de ingredientes se indican en gramos; la extensión del mortero se indica en cm.

15 Tabla 1

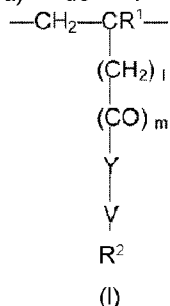
Ingredientes	M1	M2	M3	M4
Cenizas volantes (clase F)	150	150	142,5	142,5
Escoria de alto horno	150	150	142,5	142,5
Microsílíce A (ejemplo comparativo)	0	0	15	0
Microsílíce B	0	0	0	15
Dispersante	0	1,5	1,5	1,5
Arena de cuarzo	700	700	700	700
Solución de silicato de Na (11 % en peso)	136	136	136	136
Extender después de 10 min	16	17	21	24
Extender después de 20 min	15	19	22	26

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de aditivos para mejorar la fluidez de una suspensión geopolimérica que comprende

(i) al menos un polímero catiónico (i), en el que el al menos un polímero catiónico (i) comprende

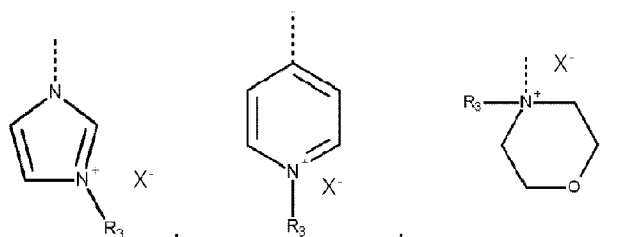
a) de 1 a 99 mol-% de una unidad estructural catiónica de fórmula (I)



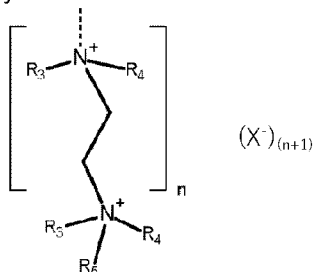
en la que

en cada aparición R^1 es igual o diferente y representa el hidrógeno y/o el metilo,

en cada aparición R^2 es igual o diferente y se selecciona del grupo que consiste en:



y/o



en la que

en cada aparición R^3 , R^4 , y R^5 son iguales o diferentes y cada uno representa independientemente hidrógeno, un resto de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un resto de hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono y/o un resto de polietilenglicol (PEG),

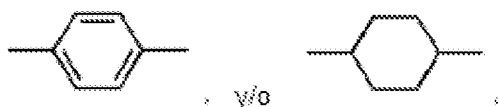
en cada aparición l es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 2,

en cada aparición m es igual o diferente y representa 0 o 1,

en cada aparición n es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 10,

en cada aparición Y es igual o diferente y representa un grupo ausente, oxígeno, NH y/o NR^3 ,

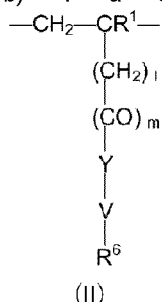
V en cada aparición es igual o diferente y representa $-(\text{CH}_2)_{x-}$,



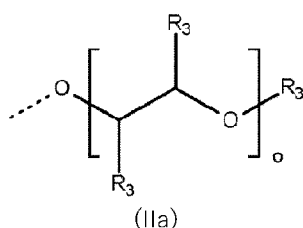
en la que x en cada aparición es igual o diferente y representa un número entero de 0 a 6, y

en cada aparición x es igual o diferente y representa un átomo de halógeno, un sulfato de alquilo C₁₋₄, un sulfonato de alquilo C₁₋₄, un sulfonato de (alquil)arilo C₆₋₁₄ y/o un equivalente monovalente de un anión polivalente, que se selecciona entre un sulfato, un disulfato, un fosfato, un difosfato, un trifosfato y/o un polifosfato; y opcionalmente

5 b) 1 a 99 mol-% de una unidad estructural macromonomérica de fórmula (II)



en la que R⁶ en cada aparición es igual o diferente y representa un grupo polioxialquileo de la siguiente fórmula (IIa)



10 en la que

en cada aparición o es igual o diferente y representa un número entero de 1 a 300, y

R¹, R³, l, m, Y, V y x tienen los significados indicados anteriormente,

a condición de que, en ambas unidades estructurales (V) y (II), Y represente un grupo ausente cuando x es = 0;

15 y

(ii) microsilíce que contenga circonio.

2. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la microsilíce contiene de 0,05 a 10 % en peso, preferentemente de 0,1 a 5 % en peso, de ZrO₂.

20 3. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la microsilíce se obtiene a partir de la producción de circonio.

4. La mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la microsilíce que contiene circonio comprende partículas que tienen una superficie específica de 5 a 30 m²g⁻¹, preferentemente determinada de acuerdo con la norma DIN ISO 9277 (enero de 2014).

25 5. La mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende el polímero catiónico (i) y la microsilíce que contiene circonio (ii) en una proporción en peso de 1:3 a 1:200, preferentemente de 1:5 a 1:100.

6. Una suspensión geopolimérica que comprende la mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y

(iii) al menos una mezcla aglutinante inorgánica que comprenda

30 (iiia) al menos un aglutinante inorgánico seleccionado del grupo de los aglutinantes hidráulicos latentes, los aglutinantes puzolánicos y sus mezclas, en la que los aglutinantes puzolánicos se seleccionan entre vidrio molido, metacaolín, aluminosilicatos, cenizas volantes, puzolanas naturales como toba, trass y cenizas volcánicas, zeolitas naturales y sintéticas y sus mezclas, y

35 (iiib) al menos un activador alcalino seleccionado del grupo formado por hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, fluoruros de metales alcalinos, aluminatos de metales alcalinos, silicatos de metales alcalinos y sus mezclas; y

(iv) agua.

7. La suspensión geopolimérica de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el al menos un aglutinante inorgánico se selecciona del grupo que consiste en escoria de alto horno, microsilíce, metacaolín, aluminosilicatos, cenizas volantes y sus mezclas.

5 8. La suspensión geopolimérica de acuerdo con la reivindicación 6 o 7 que comprende

- (i) el polímero catiónico en una cantidad del 0,01 al 10 % en peso,
- (ii) la microsilíce que contiene circonio en una cantidad del 1 al 20 % en peso,
- (iiia) el al menos un aglutinante inorgánico en una cantidad del 45 al 80 % en peso,
- (iiib) el al menos un activador alcalino en una cantidad del 1 al 5 % en peso, y

10 (iv) agua en una cantidad del 10 al 50, preferentemente del 20 al 40 % en peso, y

en la que las cantidades en peso se basan en cada caso en el peso total de la suspensión.

9. Un procedimiento para preparar un material de construcción geopolimérico que comprende la mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y

(iii) al menos una mezcla aglutinante inorgánica que comprenda

15 (iiia) al menos un aglutinante inorgánico seleccionado del grupo de los aglutinantes hidráulicos latentes, los aglutinantes puzolánicos y sus mezclas, en el que los aglutinantes puzolánicos se seleccionan entre vidrio molido, metacaolín, aluminosilicatos, cenizas volantes, puzolanas naturales como toba, trass y cenizas volcánicas, zeolitas naturales y sintéticas y sus mezclas, y

20 (iiib) al menos un activador alcalino seleccionado del grupo formado por hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, fluoruros de metales alcalinos, aluminatos de metales alcalinos, silicatos de metales alcalinos y sus mezclas; y

(iv) agua,

en el que el procedimiento comprende las etapas de

(1) mezclar los componentes (i), (ii), (iiia), (iiib) y (iv), y

25 (2) endurecer y, opcionalmente, secar la formulación resultante.

10. Un material de construcción geopolimérico obtenible por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9.