

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 830 437**

51 Int. Cl.:

C08G 65/331 (2006.01)
C08G 65/332 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)
C04B 24/30 (2006.01)
C04B 28/00 (2006.01)
C04B 28/04 (2006.01)
C04B 28/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.05.2017 PCT/EP2017/061296**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.11.2017 WO17198531**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2017 E 17722044 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.08.2020 EP 3458495**

54 Título: **Formulación para la producción de productos de construcción resistentes al calor y a ácidos**

30 Prioridad:

17.05.2016 EP 16169979

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

03.06.2021

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**PULKIN, MAXIM y
MITKINA, TATIANA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 830 437 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

Formulación para la producción de productos de construcción resistentes al calor y a ácidos

La presente invención se refiere a una formulación novedosa y al uso de esta formulación para la producción de productos de construcción con resistencia mejorada al calor y a ácidos.

- 5 El cemento Portland se mencionó por primera vez en la patente británica BP 5022 y desde entonces se ha desarrollado adicionalmente de manera continua. El cemento Portland moderno contiene aproximadamente el 70% en peso de CaO + MgO, aproximadamente el 20% en peso de SiO₂ y aproximadamente el 10% en peso de Al₂O₃ + Fe₂O₃. Debido a su alto contenido en CaO, se endurece hidráulicamente. El cemento Portland endurecido es resistente a los álcalis, pero no resistente a los ácidos.
- 10 Como aglutinantes hidráulicos latentes, ciertas escorias de procesos metalúrgicos pueden activarse con álcalis fuertes, tales como, por ejemplo, silicatos de sodio o hidróxidos alcalinos, o pueden usarse como aditivos para el cemento Portland. Al mezclarse con cargas (arena de cuarzo o agregado que tiene un tamaño de grano correspondiente) y aditivos, pueden usarse como morteros u hormigones. La escoria de alto horno, un aglutinante hidráulico latente típico, tiene como norma del 30 al 45% en peso de CaO, de aproximadamente el 4 al 17% en peso de MgO, de aproximadamente el 30 al 45% en peso de SiO₂ y de aproximadamente el 5 al 15% en peso de Al₂O₃, normalmente aproximadamente el 40% en peso de CaO, aproximadamente el 10% en peso de MgO, aproximadamente el 35% en peso de SiO₂ y aproximadamente el 12% en peso de Al₂O₃. Los aglutinantes hidráulicos latentes activados generalmente se endurecen hidráulicamente, es decir, a través de cristalización.
- 15 Los sistemas endurecidos hidráulicamente presentan regularmente una alta resistencia a la compresión, pero a menudo muy baja resistencia hacia los ácidos.
- 20 Se conocen generalmente sistemas de aglutinantes inorgánicos basados en óxidos insolubles en agua reactivos basados en SiO₂ en combinación con Al₂O₃, que se endurecen en un medio alcalino acuoso. Tales sistemas de aglutinantes se denominan también geopolímeros y se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.349.386, WO 85/03699 y US 4.472.199. Tales sistemas comprenden como norma del 50 al 60% en peso de SiO₂, del 20 al 25% en peso de Al₂O₃, nada de CaO y del 15 al 30% en peso de M₂O (M = Na, K).
- 25 Pueden usarse metacaolín, escoria, ceniza volante, arcilla calcinada o mezclas de los mismos como mezcla de óxidos reactivos. El medio alcalino para activar el aglutinante consiste habitualmente en disoluciones acuosas de carbonatos de metales alcalinos, fluoruros de metales alcalinos, aluminatos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos y/o silicato de sodio soluble. También pueden usarse sulfatos de metales alcalinos. Los aglutinantes endurecidos tienen una alta estabilidad mecánica. En comparación con el cemento, pueden ser más económicos y más resistentes a productos químicos y al fuego y pueden tener un balance de emisión de CO₂ más ventajoso.
- 30 El documento WO 08/012438 describe un cemento de geopolímero adicional basado en ceniza volante con bajo contenido en CaO de clase F, escoria de alto horno y silicato de metal alcalino acuoso que tiene una razón de SiO₂:M₂O de más de 1,28, preferiblemente de más de 1,45. En los ejemplos calculados basándose en óxidos anhidros, están presentes de aproximadamente el 45 al 50% en peso de SiO₂, de aproximadamente el 20 al 26% en peso de Al₂O₃, de aproximadamente el 9 al 10% en peso de CaO y de aproximadamente el 3 al 4% en peso de K₂O.
- 35 El documento WO 2011/064005 A1 de los presentes inventores (correspondiente al documento EP 2504296 B1) describe un sistema de aglutinantes inorgánicos novedoso, el uso de ese sistema de aglutinantes para la producción de un mortero de fraguado hidráulico, y un mortero que contiene ese sistema de aglutinantes. El sistema de aglutinantes se endurece en forma de una matriz híbrida que es resistente a ácidos, resistente al agua y resistente a álcalis. Sin embargo, no se han dado a conocer dispersantes útiles para ese sistema.
- 40 El documento WO 2013/152963 A1 de los presentes inventores (correspondiente al documento EP 2836529 A1) describe un producto de policondensación que comprende, como componentes de monómero, al menos un aril polioxialquilen éter, al menos un compuesto aromático disustituido vecinalmente, al menos un aldehído y opcionalmente compuestos aromáticos adicionales. La invención también se refiere a un método para la preparación del mismo, y al uso como dispersante para suspensiones acuosas de aglutinantes inorgánicos alternativos. Sin embargo, cuando se trata de silicatos de metales alcalinos como activadores, la mejora de la trabajabilidad es muy escasa (véase el ejemplo 16 del documento WO 2013/152963 A1).
- 45 Además, L. Nicoleau, M. Pulkin y T. Mitkina en "PLASTICIZING GEOPOLIMER-TYPE SUSPENSIONS: A CHALLENGE", CANMET 2015), notifican que productos de policondensación aniónica funcionan muy mal en presencia de silicatos alcalinos ("de hecho, la eficiencia plastificante disminuye cuando el aglutinante es una ceniza volante de clase F en lugar de una escoria, y disminuye drásticamente cuando se usa un activador de silicato alcalino en lugar de KOH."; p. 479, 1.36-38.)
- 50 Los inventores se han puesto ellos mismos el objetivo de evitar sustancialmente al menos algunas de las desventajas de la técnica anterior tal como se comentó anteriormente. En particular, el objetivo de la invención era proporcionar una formulación que presenta al menos algunas de las siguientes propiedades: alta fluidez, incluso si se usa silicato de metal
- 55

alcalino como activador, baja razón de agua con respecto a aglutinante (a/a), alta densidad, alta resistencia a la compresión temprana y final, alta resistencia al calor y resistencia a ácidos potenciada.

El objetivo mencionado anteriormente se logra mediante las características de las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes están relacionadas con las realizaciones preferidas.

- 5 Se encontró sorprendentemente que la formulación de la presente invención permite la producción de productos de construcción resistentes al calor y a ácidos. Además, se encontró sorprendentemente que el producto de policondensación de la invención funciona bien incluso con silicatos de metales alcalinos como activador.

La presente invención proporciona una formulación tal como se da a conocer en la reivindicación adjunta 1.

- 10 El uso de al menos dos aglutinantes inorgánicos se debe al hecho de que, tal como se enseña en el documento EP 2504296 B1, tales sistemas de aglutinantes se endurecen en forma de una matriz híbrida que es resistente a ácidos, resistente al agua y resistente a álcalis.

El contenido de CaO de la formulación de la invención debe estar preferiblemente en el intervalo del 2 al 40%, más preferiblemente del 5 al 35% y lo más preferiblemente del 12 al 25%, en peso puesto que este intervalo parece facilitar la formación de tal matriz híbrida.

- 15 Para que X sea la cantidad molar del ácido carboxílico aromático b), debe haber generalmente de 0,1 X a 10,0 X del compuesto aromático a) y de 0,6 X a 16,5 X del aldehído presente como componentes de monómero en el producto de policondensación de la invención (correspondiendo esta última razón a aproximadamente el 50% de exceso de o bien los compuestos aromáticos combinados o bien el aldehído).

- 20 La formulación de la invención puede contener aglutinante(s) hidráulico(s). Estos aglutinantes hidráulicos pueden seleccionarse de cementos Portland, cementos de aluminato, cementos de sulfoaluminato, y mezclas de los mismos, y el contenido de cementos Portland, cementos de aluminato y/o cementos de sulfoaluminato en el sistema de aglutinantes es $\leq 30\%$ en peso, preferiblemente $\leq 20\%$ en peso y en particular $\leq 10\%$ en peso. Si la cantidad del/de los aglutinante(s) hidráulico(s) es demasiado alta, la formación de una matriz híbrida deseada puede no ser ya posible.

- 25 El término “% en peso” tal como se usa a lo largo de toda esta memoria descriptiva se basa en la cantidad total de aglutinantes, activadores y productos de policondensación tal como se definieron anteriormente en el presente documento, cada uno calculado como sustancia seca. Con otras palabras, los porcentajes se basan en la “formulación libre de agua”. En la formulación de la invención, el aglutinante hidráulico latente puede seleccionarse de escoria de alto horno, escoria de alto horno granulada, escoria de alto horno granulada triturada, escoria de fósforo electrotérmica, escoria de acero y mezclas de las mismas.

- 30 En el contexto de la presente invención, un aglutinante hidráulico latente se entiende preferiblemente que significa un aglutinante en el que la razón molar de $(\text{CaO} + \text{MgO}) : \text{SiO}_2$ es de entre 0,8 y 2,5 y de manera particularmente preferible entre 1,0 y 2,0. En particular, el aglutinante hidráulico latente se selecciona de escoria de alto horno, arena de escoria, escoria triturada, escoria de fósforo electrotérmica y escoria de acero.

- 35 La escoria de alto horno es un producto de desecho del proceso en altos hornos. Puede estar granulada (“escoria de alto horno granulada”) o finamente pulverizada (“escoria de alto horno granulada triturada”). La escoria de alto horno granulada triturada varía en su finura de trituración y distribución de tamaño de partícula según el origen y la forma de preparación, teniendo la finura de trituración una influencia sobre la reactividad. El denominado valor de Blaine, que es normalmente del orden de magnitud de 200 a 1000, a menudo entre 300 y 500 $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$, se usa como una característica para la finura de molienda. Una composición de escoria de alto horno típica se mencionó anteriormente en el presente documento.

- 40 La escoria de fósforo electrotérmica es un producto de desecho de la producción electrotérmica de fósforo. Es menos reactiva que la escoria de alto horno y contiene de aproximadamente el 45 al 50% en peso de CaO, de aproximadamente el 0,5 al 3% en peso de MgO, de aproximadamente el 38 al 43% en peso de SiO_2 , de aproximadamente el 2 al 5% en peso de Al_2O_3 y de aproximadamente el 0,2 al 3% en peso de Fe_2O_3 , así como fluoruro y fosfato.

- 45 La escoria de acero es un producto de desecho de diversos procesos de producción de acero con una composición fuertemente variable (véase Caijun Shi, Pavel V. Krivenko, Della Roy, Alkali-Activated Cements and Concretes, Taylor & Francis, Londres y Nueva York, 2006, páginas 42-51).

En la formulación de la invención, el aglutinante puzolánico puede seleccionarse de sílice precipitada, sílice pirogénica, microsílice, polvo de vidrio, ceniza volante de lignito, ceniza volante de carbón mineral, ceniza de cáscara de arroz, metacaolín, ceniza volcánica, toba, trass, puzolana y zeolitas y mezclas de los mismos.

- 50 La prueba para detectar actividad puzolánica puede efectuarse según la norma DIN EN 196 parte 5. Se encontrará una visión general de puzolanas adecuadas según la invención en Caijun Shi, Pavel V. Krivenko, Della Roy, Alkali-Activated Cements and Concretes, Taylor & Francis, Londres y Nueva York, 2006, páginas 51-60, y páginas 61-63.

La sílice según la invención como norma tiene un contenido de al menos el 80% en peso, preferiblemente al menos el 90% en peso, de SiO_2 . La sílice precipitada se obtiene industrialmente por medio de procesos de precipitación partiendo

de silicato de sodio. La sílice precipitada se denomina también gel de sílice, dependiendo del proceso de producción. La sílice pirogénica se produce haciendo reaccionar clorosilanos, tales como, por ejemplo, tetracloruro de silicio, en una llama de oxihidrógeno. La sílice pirogénica es un polvo de SiO₂ amorfo que tiene un diámetro de partícula de 5 a 50 nm y un área de superficie específica de 50 a 600 m²g⁻¹.

5 La microsílice (también denominada humo de sílice) es un subproducto de la producción de silicio o ferrosilicio y asimismo comprende en su mayor parte polvo de SiO₂ amorfo. Las partículas tienen diámetros del orden de magnitud de 0,1 μm. El área de superficie específica es del orden de magnitud de 20 a 25 m²g⁻¹ (véase Caijun Shi, Pavel V. Krivenko, Della Roy, Alkali-Activated Cements and Concretes, Taylor & Francis, Londres y Nueva York, 2006, páginas 60-61). El polvo de vidrio, para el fin de la presente invención, reacciona de manera similar con el polvo de SiO₂ amorfo. En cambio, el cuarzo disponible comercialmente es cristalino, tiene partículas comparativamente más grandes y un área de superficie específica comparativamente pequeña. Sirve según la invención meramente como agregado inerte.

10 El metacaolín se forma en la deshidratación de caolín. Mientras que el caolín libera agua físicamente unida a de 100 a 200°C, tiene lugar una deshidroxilación a de 500 a 800°C o por encima con un colapso de la estructura de red cristalina y formación de metacaolín (Al₂Si₂O₇). El metacaolín puro, por consiguiente, contiene aproximadamente el 54% en peso de SiO₂ y aproximadamente el 46% en peso de Al₂O₃. Las cenizas volantes se forman, entre otros, en la combustión de carbón en centrales eléctricas. Según el documento WO 08/012438, la ceniza volante de clase C contiene aproximadamente el 10% en peso de CaO mientras que las cenizas volantes de clase F contienen menos del 8% en peso, preferiblemente menos del 4% en peso y normalmente el 2% aproximadamente en peso de CaO.

15 En la formulación de la invención, la razón del primer aglutinante inorgánico con respecto al segundo aglutinante inorgánico debe ser preferiblemente de desde 1:50 hasta 50:1 en peso, más preferiblemente desde 1:10 hasta 10:1 en peso.

20 El silicato de metal alcalino es preferiblemente un silicato de sodio. En el caso de silicatos de sodio líquidos (es decir, acuosos), los porcentajes en peso mencionados anteriormente se calculan basándose en los contenidos sólidos de estos silicatos de sodio, que como norma son del 20% en peso al 60% en peso, preferiblemente del 30% al 50% en peso, del silicato de sodio líquido.

25 Según la invención, al menos dos activadores están presentes en la formulación, caracterizados porque el activador se selecciona de silicatos de metales alcalinos en polvo, en el que el silicato de metal alcalino se selecciona de compuestos que tienen la fórmula empírica m SiO₂ · nM₂O, en la que el metal alcalino M representa Li, Na o K, o una mezcla de los mismos, preferiblemente Na y/o K, y la razón molar m:n es de desde 1,0 hasta 4,0, preferiblemente de 1,0 a 3,8 y en particular de 2,0 a 3,6, y el segundo activador se selecciona de carbonatos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos, aluminatos de metales alcalinos, sulfatos de metales alcalinos, y mezclas de los mismos, teniendo el metal alcalino el significado anterior, y preferiblemente de hidróxidos de metales alcalinos, tales como NaOH, KOH y mezclas de los mismos. De nuevo, incluso en el caso de que el segundo activador se use en forma líquida (es decir, acuosa), las cantidades del mismo se calculan basándose en su contenido sólido.

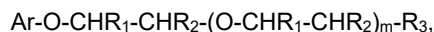
30 En la formulación de la invención, la razón del silicato de metal alcalino en polvo con respecto al segundo activador debe ser preferiblemente de desde 1:100 hasta 100:1 en peso, más preferiblemente desde 1:10 hasta 10:1, incluso más preferiblemente desde 1:5 hasta 5:1 y lo más preferiblemente desde 1:3 hasta 3:1, en peso. En la formulación de la invención pueden estar comprendidas adicionalmente cargas inertes y/o aditivos adicionales. Las cargas inertes y/o aditivos adicionales no se cuentan como constituyentes de la formulación. Estos componentes opcionales o bien pueden estar presentes en la formulación o bien pueden añadirse posteriormente en la preparación de un mortero u hormigón.

35 Gravas, arenas y/o polvos generalmente conocidos, por ejemplo, a base de cuarzo, piedra caliza, barita, basalto o arcilla, en particular, arena de cuarzo, son adecuados como cargas inertes. También pueden usarse cargas ligeras, tales como perlita, kieselguhr (tierra de diatomeas), mica exfoliada (vermiculita) y arena espumada.

40 Aditivos adecuados son, por ejemplo, agentes de flujo, antiespumantes, inclusores de aire, agentes de retención de agua, plastificantes, pigmentos, fibras, polvos de dispersión, agentes humectantes, retardantes, aceleradores, agentes complejantes, dispersiones acuosas y modificadores de la reología generalmente conocidos. Más específicamente, los aditivos pueden seleccionarse de glicoles, polialcoholes, ácidos orgánicos, aminoácidos, azúcares, melazas, lignosulfonato, sales orgánicas e inorgánicas, éteres de policarboxilato, naftalenosulfonato, productos de policondensación de melamina/formaldehído, y también mezclas de los mismos.

45 Según la invención, el producto de policondensación comprende como componentes de monómero:

a) al menos un compuesto aromático de fórmula



en la que

Ar es un grupo arilo,

R₁ y R₂ cada uno independientemente entre sí se seleccionan de H, metilo y etilo, siendo preferiblemente al menos uno de los grupos R₁ y R₂ H,

m es un número entero de desde 0 hasta 300, y

5 R₃ se selecciona de OH, alcoxilo, ariloxilo, arilalcoxilo, alquilariloxilo, fosfato, fosfonato, sulfato, sulfonato, carboxilato, y mezclas de los mismos;

b) al menos un ácido carboxílico aromático, que es ácido salicílico;

c) al menos un aldehído.

En la definición anterior, Ar es preferiblemente un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono en el sistema de anillo, y más particularmente es un grupo fenilo o un grupo naftilo.

10 Tanto R₁ como R₂ pueden representar H. El índice m puede ser un número entero de desde 0 hasta 280, preferiblemente desde 10 hasta 160 y más particularmente desde 12 hasta 120. Otro intervalo preferido de m es de 0 a 43 (correspondiente a PhPEG2000), más preferido de 0 a 20 (correspondiente a PhPEG1000).

En el producto de policondensación de la invención, R₃ puede seleccionarse del grupo que consiste en OH, alcoxilo C₁₋₁₀, ariloxilo C₆₋₁₀, arilalcoxilo C₇₋₁₁, alquilariloxilo C₇₋₁₁, fosfato y mezclas de los mismos.

15 Además, el aldehído puede seleccionarse del grupo que consiste en formaldehído, paraformaldehído, ácido glioxílico, benzaldehído, ácido benzaldehídosulfónico, ácido benzaldehídodisulfónico, vainillina, isovainillina, y también mezclas de los mismos.

El producto de policondensación de la invención tiene preferiblemente la forma de un polímero en peine, en el que la cadena principal presenta una estructura de novolaca, por ejemplo, (-CH₂-Ar-)_n en el caso de formaldehído).

20 El producto de policondensación de la invención puede tener un peso molecular en el intervalo de desde 1000 hasta 100000, preferiblemente de 2000 a 75000 y más particularmente de 4000 a 50000 g/mol. Finalmente, la presente invención proporciona el uso de la formulación tal como se definió anteriormente en el presente documento para la producción de un producto de construcción resistente a ácidos y/o resistente al calor.

La presente invención se dilucida ahora con mayor precisión por medio de los ejemplos a continuación.

25 Ejemplos

Preparación de muestras:

30 Los materiales de partida se mezclaron en un dispositivo de mezclado de mortero de laboratorio según la norma DIN EN 196-1. El mezclado se llevó a cabo tal como se describe en la norma DIN EN 196-1, excepto porque se colocó en primer lugar arena de cuarzo en el recipiente de mezclado. Se usó hidróxido de sodio disuelto en el agua de mezclado como un activador alcalino. Se usó Melflux DF 93 (al 4% en peso de sólidos, basándose en el dispersante, de una emulsión acuosa de polialquilenglicoles, modificados con éteres de policarboxilato, de BASF SE) como desespumante. Los dispersantes se usaron en disolución acuosa.

35 Se preparó el dispersante según el procedimiento modificado del ejemplo 30 del documento WO 2013/152963 A1. Se colocaron 787,5 partes en peso de poli(óxido de etileno) monofenil éter (peso molecular promedio en número Mn = 750 g/mol) y 145,07 partes de 2-fenoxietanol en un reactor de vidrio calentable equipado con agitador mecánico, condensador de reflujo y bomba de dosificación. Se añadieron 231 partes de poli(ácido fosfórico) a la mezcla de reacción bajo agitación vigorosa a lo largo de 25 min, mientras que la temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo por debajo de 30°C, seguido por calentamiento de la mezcla resultante a 95°C durante 1 hora. Después de eso, se añadieron 290,05 partes de ácido 2-hidroxibenzoico, 139,38 partes de paraformaldehído y 150 partes de agua bajo agitación y flujo constante de nitrógeno, seguido por el ajuste de la temperatura de reacción a 90°C. Se dosificaron 201,81 partes de ácido metanosulfónico (disolución acuosa al 70%) a la mezcla de reacción a lo largo de 1 hora manteniendo la temperatura de reacción por debajo de 110°C, seguido por calentamiento y agitación adicionales de la mezcla de reacción a aprox. 100-105°C a lo largo de 2 horas. Se detuvo la reacción mediante la adición de 2911 partes de agua fría y posteriormente se neutralizó con 680 partes de NaOH (disolución acuosa al 50%) hasta un valor de pH ~ 7. La disolución de polímero resultante se analizó mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) (calibración con PEG/PEO, detección por RI, combinación de columna OH-Pak SB-G, OH-20 Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802.5 HQ de Shodex, Japón; eluyente el 80% en volumen de disolución acuosa de formiato de amonio (0,05 mol/l) y el 20% en volumen de acetonitrilo; volumen de inyección 100 µl; velocidad de flujo 0,5 ml/min). Datos de CPG: Mw = 11,2 kDa; Mn = 6,1 kDa; PDI = 1,8.

Pruebas de resistencia química:

50 Se usaron mezclas tal como se describen a continuación para pruebas de resistencia química. Después de seis minutos de reposo, se agitaron de nuevo los morteros y se aplicaron a formas que estaban impresas en una estera de silicona, dando por tanto un espécimen cilíndrico de 25 mm de diámetro y 25 mm de altura. El espécimen se retiró de las formas

después de 24 horas de almacenamiento (23°C, hum. rel. del 50%) y posteriormente se almacenó durante 27 días (23°C, hum. rel. del 50%). Después de un total de 28 días, se sometió a prueba el espécimen para determinar la resistencia química.

5 Se llevaron a cabo pruebas de resistencia química pesando un espécimen y colocándolo en una botella de plástico (250 ml) que se llenó con 200 ml de un medio. Se colocaron adicionalmente 50 g de arena de cuarzo gruesa dentro de esa botella. Posteriormente, se hizo rotar la botella durante 2,5 horas en una mezcladora superior. Esto simula un ataque acelerado del espécimen por el medio a través de desgaste mecánico. El espécimen se retiró entonces de la botella, se secó y se pesó de nuevo. El porcentaje de masa perdida durante la prueba se usó para evaluar la resistencia del espécimen. Se evaluó la resistencia en tres medios diferentes: agua, H₂SO₄ (pH=2) y ácido láctico (pH=2).

10 **Ejemplo 1**

Se prepararon cuatro morteros diferentes, es decir, morteros de referencia M1.1 y M2.1 (sin dispersante) y morteros M1.2 y M2.2 (con dispersante y por tanto menos agua). Las formulaciones se facilitan en las tablas 1 y 2. Se midió la extensión después de 6 y 30 minutos, aplicando cada vez 15 elevaciones sobre una mesa Hägermann después de retirar el cono (norma DIN EN 1015-3). Los valores de resistencia a la compresión después de 7 y 28 días (norma DIN EN 197-1) 15 (prismas de 40x40x160 mm) se enumeran también en las tablas 1 y 2.

Tabla 1:

Materiales de partida	M1.1	M1.2
Ceniza volante (clase F) [g]	675	675
CEM I [g]	75	75
Arena de cuarzo [g]	900	900
NaOH ac. [g] (contenido sólido)	37,5	37,5
Metasilicato de Na pentahidratado [g]	3,75	3,75
Dispersante [g] (contenido sólido)	0	15
Agua [g]	270	225
Extensión después de 6 min [cm]	15,3	30,0
Extensión después de 30 min [cm]	11,0	30,0
Resistencia a la compresión [MPa] (7 d)	5,3	9,5
Resistencia a la compresión [MPa] (28 d)	8,4	21,3

Tabla 2:

Materiales de partida	M2.1	M2.2
Escoria de alto horno [g]	675	675
Metacaolín [g]	75	75
Arena de cuarzo [g]	900	900
NaOH ac. [g] (contenido sólido)	15	15
Polvo de silicato de sodio K [g] (mod. 4)	37,5	37,5
Dispersante [g] (contenido sólido)	0	3,75
Agua [g]	300	232,5
Extensión después de 6 min [cm]	14,0	30,0
Extensión después de 30 min [cm]	10,5	27,1
Resistencia a la compresión [MPa] (7 d)	10,2	33,4
Resistencia a la compresión [MPa] (28 d)	11,6	37,4

20 La resistencia química (es decir, la pérdida de peso) del espécimen curado durante 28 días se facilita en la tabla 3 a continuación en el presente documento. Especialmente la resistencia química en ácidos mejora significativamente para las formulaciones M1.2 y M2.2.

Tabla 3:

Medio	M1.1	M1.2	M2.1	M2.2
H ₂ SO ₄	24,5%	9,2%	0,9%	0,9%
Ácido láctico	64,0%	27,6%	9,5%	7,1%
Agua	7,8%	2,1%	1,1%	0,2%

Ejemplo 2

25 Se usaron especímenes cilíndricos de 25 mm de diámetro y 25 mm de altura para las pruebas de resistencia al calor. Las muestras de M1.2 y M2.2, después de 35 días de curado, se trataron térmicamente hasta 400°C durante media hora (velocidad de calentamiento de 2 K/min) y se enfriaron. Se midió la resistencia a la compresión después de enfriar. La tabla 4 resume los valores de resistencia a la compresión de muestras antes y después del tratamiento térmico. Las muestras habían mantenido esencialmente sus resistencias durante el calentamiento.

ES 2 830 437 T3

Tabla 4:

Muestras	M1.2	M2.2
Resistencia a la compresión antes de calentar [MPa]	20,4	38,9
Resistencia a la compresión después de calentar [MPa]	15,7	31,0

REIVINDICACIONES

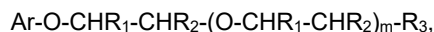
1. Formulación que comprende:

al menos dos aglutinantes inorgánicos, en la que el primer aglutinante inorgánico se selecciona de aglutinantes hidráulicos, aglutinantes hidráulicos latentes, y mezclas de los mismos, y el segundo aglutinante inorgánico se selecciona de aglutinantes puzolánicos;

al menos dos activadores caracterizados porque el activador se selecciona de silicatos de metales alcalinos en polvo, en la que el silicato de metal alcalino se selecciona de compuestos que tienen la fórmula empírica $m \text{SiO}_2 \cdot n \text{M}_2\text{O}$, en la que el metal alcalino M representa Li, Na o K, o una mezcla de los mismos, preferiblemente Na y/o K, y la razón molar m:n es de desde 1,0 hasta 4,0, preferiblemente de 1,0 a 3,8 y en particular de 2,0 a 3,6, y el segundo activador se selecciona de carbonatos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos, aluminatos de metales alcalinos, sulfatos de metales alcalinos, y mezclas de los mismos, en la que el metal alcalino tiene el significado anterior; y

al menos un producto de policondensación que comprende como componentes de monómero:

a) al menos un compuesto aromático de fórmula



en la que

Ar es un grupo arilo,

R₁ y R₂ cada uno independientemente entre sí se seleccionan de H, metilo y etilo, siendo preferiblemente al menos uno de los grupos R₁ y R₂ H,

m es un número entero de desde 0 hasta 300, y

R₃ se selecciona de OH, alcoxilo, ariloxilo, arilalcoxilo, alquilariloxilo, fosfato, fosfonato, sulfato, sulfonato, carboxilato, y mezclas de los mismos;

b) al menos un ácido carboxílico aromático, que es ácido salicílico;

c) al menos un aldehído.

2. Formulación según la reivindicación 1, en la que el aglutinante hidráulico se selecciona de cemento Portland, cemento de aluminato, cementos de sulfoaluminato, y mezclas de los mismos, y el contenido de cemento Portland, cemento de aluminato y/o cemento de sulfoaluminato en el sistema de aglutinantes es $\leq 30\%$ en peso, preferiblemente $\leq 20\%$ en peso y en particular $\leq 10\%$ en peso.

3. Formulación según la reivindicación 1, en la que el aglutinante hidráulico latente se selecciona de escoria de alto horno, escoria de alto horno granulada, escoria de alto horno granulada triturada, escoria de fósforo electrotérmica, escoria de acero y mezclas de las mismas.

4. Formulación según la reivindicación 1, en la que el aglutinante puzolánico se selecciona de sílice precipitada, sílice pirogénica, microsílice, polvo de vidrio, ceniza volante de lignito, ceniza volante de carbón mineral, ceniza de cáscara de arroz, metacaolín, ceniza volcánica, toba, trass, puzolana y zeolitas y mezclas de los mismos.

5. Formulación según la reivindicación 1, en la que la razón del primer aglutinante inorgánico con respecto al segundo aglutinante inorgánico es de desde 1:50 hasta 50:1 en peso, preferiblemente desde 1:10 hasta 10:1 en peso.

6. Formulación según la reivindicación 1, en la que la razón del silicato de metal alcalino en polvo con respecto al segundo activador es de desde 1:100 hasta 100:1 en peso, preferiblemente desde 1:10 hasta 10:1 en peso.

7. Formulación según las reivindicaciones 1 a 6, que comprende adicionalmente cargas inertes y/o aditivos adicionales.

8. Formulación según la reivindicación 1, en la que Ar es un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono en el sistema de anillo, y más particularmente es un grupo fenilo o un grupo naftilo.

9. Formulación según la reivindicación 1, en la que tanto R₁ como R₂ son H.

10. Formulación según la reivindicación 1, en la que m es un número entero de desde 0 hasta 280, preferiblemente desde 10 hasta 160 y más particularmente desde 12 hasta 120.

11. Formulación según la reivindicación 1, en la que R₃ se selecciona del grupo que consiste en OH, alcoxilo C₁₋₁₀, ariloxilo C₆₋₁₀, arilalcoxilo C₇₋₁₁, alquilariloxilo C₇₋₁₁, fosfato y mezclas de los mismos.

12. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, en la que el aldeh3do se selecciona del grupo que consiste en formaldeh3do, paraformaldeh3do, 3cido gliox3lico, benzaldeh3do, 3cido benzaldeh3dosulf3nico, 3cido benzaldeh3dodisulf3nico, vainillina, isovainillina, y tambi3n mezclas de los mismos.
- 5 13. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, en la que el producto de policondensaci3n est3 en forma de un pol3mero en peine que tiene una estructura de novolaca.
14. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 13, en la que el producto de policondensaci3n tiene un peso molecular en el intervalo de desde 1000 hasta 100000, preferiblemente de 2000 a 75000 y m3s particularmente de 4000 a 50000 g/mol.
15. Uso de la formulaci3n seg3n cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 para la producci3n de un producto de construcci3n resistente a 3cidos.
- 10 16. Uso de la formulaci3n seg3n cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 para la producci3n de un producto de construcci3n resistente al calor.