

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-013295- -00009-0000

Fecha: 2013-03-19 15:39:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 30

P-2456

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
E. S. D.

Re: Expediente No. **10.013.295** ✓
Solicitud de patente a nombre de **CEMEX RESEARCH GROUP AG.**

Yo, DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la carrera 11 A No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la sociedad **CEMEX RESEARCH GROUP AG.**, domiciliada en Brugg bei Biel, Suiza, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta a los oficios No. **23153** y **23163** notificados por fijación en lista el 18 de diciembre de 2011, nos permitimos manifestar lo siguiente:

1. Con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, presento junto con este memorial de nuevo la memoria descriptiva, el capítulo reivindicatorio y el resumen donde se reemplazó el termino impreciso "ratio" por la expresión correcta "proporción".

Se cancelaron las expresiones "por lo menos", "un contenido elevado".

Se modificó la redacción de las reivindicaciones 3 y 12 en aras de que no se interprete un resultado a alcanzar dado que el pH se ajusta con la adición del impulsor.

Atentamente nos permitimos manifestar que las modificaciones anteriormente mencionadas no amplían el alcance original de la invención y se dan con el ánimo de subsanar las objeciones establecidas por el señor examinador en su concepto técnico del oficio No. **23163**.

Teniendo en cuenta el concepto técnico emitido por el Señor Superintendente Delegado para la propiedad intelectual GianCarlo Marcenaro Jiménez a la doctora Ana María Castro Wey, que da alcance a las comunicaciones No. 09-001524 y 09-012566, no se presenta una tasa adicional, toda vez que el nuevo capítulo reivindicatorio corresponde al originalmente presentado.

000001

2. Claridad

En relación con las objeciones planteadas por el Señor Examinador en cuanto a la claridad, nos permitimos decir que con el nuevo documento de la solicitud cumple a cabalidad con este requisito.

En relación con el término "base fuerte", respetuosamente el solicitante desea manifestar que dicha expresión es un concepto ó definición básica bien conocida en la técnica y comúnmente en la química: De hecho, una base fuerte es una base que está completamente disociada en una solución acuosa.

En este sentido, el Solicitante atentamente dirige la atención del señor examinador a la definición de Wikipedia: *"Una base fuerte es un compuesto químico básico que es capaz de desprotonar ácidos muy débiles en una reacción ácido-base. Ejemplos comunes de bases fuertes son los hidróxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos tales como NaOH y Ca (OH)₂. Bases muy fuertes incluso son capaces de desprotonar muy débilmente C-H grupos ácidos en ausencia de agua.*

Aquí hay una lista de varias bases fuertes:

Hidróxido de potasio (KOH);
Hidróxido de bario (Ba(OH)₂);
Hidróxido de cesio (CsOH);
Hidróxido de sodio (NaOH);
Hidróxido de estroncio (Sr(OH)₂)
Hidróxido de calcio (Ca(OH)₂);
Hidróxido de litio (LiOH); y
Rubidio hidróxido (RbOH).

Aunado a lo anterior, es importante señalar que los cationes de estas bases fuertes aparecen en los grupos primero y segundo de la tabla periódica (metales alcalinos y alcalinotérreos).

Ácidos con un pK_a de más de aproximadamente 13 se consideran muy débiles, y sus bases conjugadas son bases fuertes.

En relación con el término "álcali fuerte", es deseo del solicitante decir que éste es un concepto básico bien conocido en la técnica y comúnmente en la química.

Definición: Un álcali es una base que es soluble en agua. El álcalis neutraliza los ácidos y las soluciones de álcalis son de consistencia jabonosa al tacto. La fuerza de un álcali se mide por su concentración de iones de hidrógeno, indicado por el valor del pH.

Los álcalis se pueden dividir en álcalis fuertes y débiles: un álcali fuerte (por ejemplo, hidróxido de potasio, KOH) se ioniza completamente cuando se disuelve en agua, mientras que un álcali débil (por ejemplo, hidróxido de amonio, NH₄OH) existe en un estado parcialmente ionizado en solución. Todos los álcalis

tienen un pH por encima de 7,0. Los hidróxidos de metales son alcalinos o álcalis. Los álcalis de sodio y potasio son corrosivos; ambos se derivan históricamente de las cenizas de las plantas. Los cuatro álcalis principales son el hidróxido de sodio (soda cáustica, NaOH), hidróxido potásico (potasa cáustica, KOH); hidróxido de calcio (cal apagada o agua de cal, Ca(OH)_2), y amoníaco acuoso ($\text{NH}_{3(\text{aq})}$). Sus soluciones contienen el ion hidróxido OH^- , lo que les da un conjunto característico de sus propiedades.

Por otro lado, en cuanto al término "agua requerida", el solicitante desea manifestar que las mezclas de hormigón requieren agua. La cantidad de agua depende de muchos parámetros, a saber: el contenido de aglutinante, el flujo esperado, la resistencia final, etc, por lo tanto, el "agua necesaria" depende entonces de los aspectos que no son reclamados en la presente invención y resulta innecesario determinar la cantidad de agua. No obstante, se eliminó el término "requerida", dado que el punto importante es que el agua se divide en 2 partes para las etapas a) y c), respectivamente.

Respecto a términos como "arena fina y agregados fuertes y ceniza volátil clase F", el solicitante respetuosamente manifiesta que dichos términos son estándares usados comúnmente en la técnica.

Típicamente en la figura 2.a., se proporcionan ejemplos 4/mm 6 (agregados finos), 8/12, 6 8.25 (agregados gruesos).

En cuanto a "cenizas volátiles Clase F" el solicitante manifiesta que este también es un concepto o definición básica bien conocida en la técnica y comúnmente en la química.

El solicitante dirige la atención del señor examinador a la definición de Wikipedia para el término en cuestión. La quema de la antracita y carbón bituminoso más duros y envejecidos típicamente produce cenizas volátiles clase F. Esta ceniza volátil es puzolánica en la naturaleza, y contiene menos de 20% de cal (CaO).

Las propiedades puzolánicas, el sílice cristalino y alúmina de cenizas volátiles de Clase F requieren un agente de cementación, tal como cemento Portland, cal viva o cal hidratada, con presencia de agua con el fin de reaccionar y producir compuestos cementosos. Alternativamente, la adición de un activador químico tal como silicato de sodio (vidrio soluble) a una ceniza de clase F puede conducir a la formación de un geopolímero

En cuanto a la objeción en relación con el resultado a ser alcanzado (reivindicaciones 3 y 12), el solicitante desea decir que el hormigón fresco se premezcla con todos los ingredientes (es decir, el material de construcción del tipo de hormigón) dando un pH situado entre 12,1 y 13,75, sin precisar que éste se obtiene mediante el ajuste de las dosis de ingredientes. Además, con la nueva redacción de estas reivindicaciones se supera dicha objeción.

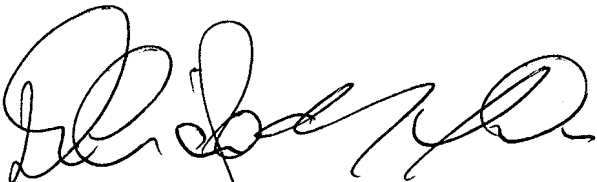
000003

En resumen, el solicitante respetuosamente indica que los términos indicados en la invención, especialmente en las reivindicaciones, son ampliamente conocidos y entendibles para una persona versada en la materia técnica correspondiente.

Habiendo atendido cabalmente las objeciones presentadas por ese despacho, atentamente solicitamos se conceda el privilegio de patente de invención a la solicitud en estudio o si el examinador considera que subsisten razones para objetar la presente invención ruego expedir otro examen de fondo con los debidos motivos y razones que sustenten su objeción con el fin de que mi mandante tenga la posibilidad de exponer sus argumentos con base en la interpretación de los artículos 45 de la Decisión 486 -el cual otorga la facultad al examinador para emitir los exámenes de fondo-, 35 y 59 del Código Contencioso Administrativo que señala que: *“habiéndose dado oportunidad a los interesados para expresar sus opiniones, y con base en las pruebas e informes disponibles, se tomará la decisión que será motivada al menos en forma sumaria si afecta a particulares” y “(..) deberá proferirse la decisión definitiva. Esta se motivará en sus aspectos de hecho y de derecho, y en los de conveniencia si es el caso”, respectivamente (El subrayado es nuestro).*

En consecuencia, solicitamos a ese despacho pronunciarse en relación con todos los argumentos presentados en este memorial dando estricta aplicación al principio del debido proceso consagrado en el artículo 29 de la Constitución Nacional

Señor Superintendente,



DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN
CC. 41.654.882
TP 20824 CSJ
notificaciones@clarkemodet.com.co

000.004

MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN BASADO EN CENIZA VOLÁTIL ACTIVADA

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a formulaciones de hormigón basadas en un aglutinante alcalino activado sin adiciones de cemento ni clinker (mezclas de ceniza volátil y escorias) que proporciona un desarrollo de resistencia y facilidad de manejo similar a los hormigones basados en el cemento Portland Ordinario.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La ceniza volátil es un subproducto de carbón de llama, que se genera normalmente durante la producción de electricidad en centrales eléctricas alimentadas por carbón. Las cenizas volátiles se componen principalmente de aluminosilicatos parcialmente vitrificados, así como fases minerales tales como cuarzo, hematita, magemita, anhidrita, etc., las cuales han estado presentes como impurezas en el carbón original.

La ASTM C 618-85 ("Especificación estándar para ceniza volátil y puzolana natural calcinada pura para su uso como una mezcla mineral en hormigón de cemento Portland") ha clasificado la ceniza volátil en dos clases, la Clase C y la Clase F, dependiendo de la suma total de sílice, alúmina y óxido férrico presente. La Clase F contiene más del 70% de los óxidos anteriores y la Clase C contiene menos del 70%, pero más del 50%. La ceniza volátil de Clase F normalmente es baja en óxido de calcio (< 8%) mientras que la Clase C tiene un contenido más elevado siendo subclasificada en dos categorías: Clase CI (8-20% de CaO) y la Clase CH (>20% de CaO). Por lo tanto, la ceniza volátil de Clase F no se considera usualmente como un material cementoso por sí mismo, porque, debido a su bajo contenido de óxido de calcio, no puede aglomerarse después de la hidratación para producir fuerza de adhesión en el producto final, contrariamente a la ceniza volátil de Clase C.

000005

La ceniza volátil es un subproducto que tiene que utilizarse y consumirse para reducir su impacto ambiental. Actualmente, se viene utilizando principalmente como un sustituto parcial en Cemento Portland Normal debido a su reactividad
5 puzolánica. Sin embargo, existe una limitación en la cantidad reemplazada debido a que el ritmo de reacción puzolánico es muy bajo a temperatura ambiente causando resistencia baja inicial y una neutralización rápida.

Recientemente, se han llevado a cabo ensayos para incrementar
10 el ritmo de reacción puzolánico utilizando activadores tales como compuestos alcalinos y alcalinotérreos (ROH , R(OH)_2), sales de ácidos débiles (R_2CO_3 , R_2S , RF) y sales silícicas del tipo $\text{R}_2\text{O(n)SiO}_2$, en donde R es un ión alcalino de Na, K o Li. Sin embargo, bien la eficiencia de activación no es
15 suficiente o existen algunas interacciones no deseadas entre el cemento Portland normal y los activadores, lo que causa problemas reológicos y mecánicos. Este hecho promueve el uso de componentes adicionales, principalmente mezclas, lo cual incrementa la complejidad de la formulación y empeora el
20 desarrollo tecnológico de estos productos.

La cantidad elevada de CaO de cal en la ceniza volátil de tipo C proporciona el producto residual con propiedades cementosas intrínsecas. Por otro lado, la ceniza volátil de tipo F no desarrolla por sí misma ninguna resistencia en la
25 hidratación, y se requiere una activación del producto para asegurar que el desarrollo de resistencia tendrá lugar en la hidratación.

Una ventaja importante para preferir la ceniza volátil de tipo F en lugar de la ceniza volátil de tipo C es la alta
30 disponibilidad en grandes cantidades de ceniza volátil de tipo F y su precio de mercado inferior. Como los costos de transporte de los desechos industriales serían un problema clave para la rentabilidad del producto final o aglutinante, la selección de la ceniza volátil tipo F se fundamenta en su

000006

disponibilidad en grandes cantidades y su densa distribución geográfica.

Durante muchos años, se han propuesto muchas formulaciones y procesos para activar la ceniza volátil o los desechos industriales con el fin de utilizarlos como un material cementoso.

Las Patentes Norteamericanas 5435843 y 5565028 describen la activación de la ceniza volátil de Clase C a temperatura ambiente con álcali fuerte ($\text{pH} > 14,69$) para producir propiedades cementosas. Aun cuando no existe ninguna mención expresa del uso de la ceniza volátil de Clase F en estas patentes, el cemento que contiene la ceniza volátil de Clase C de acuerdo con estas patentes ha limitado la aplicación debido a las propiedades corrosivas ($\text{pH} > 14,6$) de los activadores utilizados.

La Patente EP0858978 describe que los volúmenes elevados de la ceniza volátil de Clase C activada ($>90\%$) puede utilizarse como un aglutinante cementoso. El aglutinante contiene una mezcla de cenizas volátiles de Clase C y de Clase F en donde la dosis de la ceniza volátil de Clase F tiene que limitarse hasta 60%, debido a su baja reactividad. En este caso, se menciona la ceniza volátil de Clase F, pero se utiliza junto con clinker y mezclas como ácido cítrico, bórax, ácido Bórico, los cuales son muy caros, y KOH, el cual es corrosivo ($\text{pH} > 13$). Además, las formulaciones se vuelven complejas debido a su número elevado (>6) de los componentes presentados.

En una forma similar, la patente Norteamericana 5482549 describe una mezcla de cemento que contiene por lo menos el 2% en peso de cemento clinker Portland, 2-12% en peso de silicato de sodio, ceniza volátil y escoria de alto horno. La patente especifica que la ceniza volátil tiene que molerse en una superficie específica de más de 500 metros cuadrados por kg, lo cual es muy importante y produce costos de fabricación

000007

elevados (consumo de energía, manejo, etc.). Además, este documento no menciona el uso de ceniza volátil de Clase F.

Xu et al. "The activation of Class C-, Class F-Fly Ash and Blast Furnace Slag Using Geopolymerisation", 8th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and natural Pozzolans in Concrete, Las Vegas, CA, USA (2004), muestra que la ceniza volátil de Clase F puede únicamente activarse apropiadamente cuando se utiliza una solución de silicato soluble altamente alcalina. Después de esta frase, la patente Norteamericana 5601643 propone una invención relacionada con materiales cementosos de ceniza volátil químicamente activada, preferentemente ceniza volátil de Clase F, en donde el contenido elevado de silicato de metal álcali y/o metal alcalinotérreo se utilizan para obtener mezclas cementosas de resistencia elevada. Sin embargo, esta invención tiene una aplicación limitada debido: 1) a que se necesita una temperatura de curado elevada, 2) se requiere un pH elevado (>14, productos corrosivos) y por lo tanto, son necesarias condiciones de seguridad para manejar la mezcla, y 3) el costo de la mezcla es alto debido a las cantidades elevadas de silicatos solubles y álcalis utilizados. Además, las formulaciones relacionadas con un contenido elevado de álcalis y un pH elevado provocan problemas de lixiviación de álcali y eflorescencia debido a la sobredosis de activadores. La sobredosis de activadores se debe a la ceniza volátil de Clase F que se considera como un aglutinante y no como un relleno activo, el cual requiere menos dosis alcalina para ser activada.

Skvara et al. (Ceramics Slicaty 43 - 1999) han descrito mezclas activadas por álcali de escoria y ceniza volátil utilizando silicatos de sodio e hidróxidos de sodio a dosis elevadas ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ubicado desde 0,6 hasta 1,6) en mezclas.

La patente WO 2005/09770 describe mezclas activadas por álcali de escoria y ceniza volátil en forma de mezclas que utilizan aditivos de yeso en forma de anhidrita

000008

súperplastificante para lograr un desarrollo de la resistencia significativa.

La mayoría, si no todos, de estos estudios presentan resultados basados en mezclas (algunas veces en morteros estándar) con un interés industrial limitado o nulo y la mayoría de las veces con costes muy elevados.

La activación de diferentes materiales puzolánicos latentes (p. ej., escoria, arcilla, cenizas volátiles, carbonilla de chimenea, puzolana natural) se describe utilizando diferentes fuentes de sales alcalinas (silicatos, carbonatos, hidróxidos) pero en la mayoría de las ocasiones, no se detallan las cantidades respectivas de las fuentes de álcali.

Sin embargo, la experiencia ha demostrado, que la fuente del álcali para la activación desempeña un importante papel y que cualquier combinación no proporciona los mismos resultados. Finalmente, la optimización de la cantidad y la fuente del activador químico es muy relevante para controlar los costes del producto final de hormigón.

Además, la mayoría de las publicaciones hacen hincapié en que el curado de estas mezclas debería producirse a temperaturas elevadas (superiores a 40° C) o necesitan un tratamiento de calentamiento preliminar durante algunas horas a temperaturas situadas entre 60°C y 100°C.

La consideración de los materiales industriales reales de la construcción plantea otros problemas además de intentar activar el material hidráulico latente para desarrollar la resistencia en las mezclas.

Para aplicaciones de hormigón, que utilizan cantidades convencionales de arena y agregados, el problema es diferente ya que los mecanismos de desarrollo de la resistencia y la facilidad de manejo se ven claramente afectados por los agregados y las condiciones de mezcla industrial. Por lo tanto, la invención pretende describir nuevos materiales

000009

industriales de la construcción, principalmente diseños de mezclas de hormigón que puedan ser utilizadas en muchas aplicaciones estructurales (mezcla preparada, prefabricados). La invención consiste en proporcionar una alternativa al
5 hormigón basado en el cemento Portland convencional. Además, tienen que utilizarse el contenido y la naturaleza de los activadores químicos para permitir un hormigón final rentable y con un desarrollo eficaz de la resistencia así como para evitar problemas de lixiviación relacionados con excesos de
10 activadores químicos sin reaccionar.

El propósito de la invención es remediar la desventaja anterior proporcionando composiciones de hormigón aplicables industrialmente, con las ventajas siguientes :

- es ecológico,
- 15 - facilidad de formular implicando un número limitado de componentes,
- seguridad y facilidad de manejo y preparación con equipos convencionales,
- rentabilidad,
- 20 - facilidad de manejo controlada sin adiciones de súperplastificantes orgánicos,
- capacidad para prepararse en el sitio de la construcción,
- sin condiciones específicas de curado.

25 Normalmente, la invención no pretende utilizar ningún cemento o compuestos relacionados con el cemento (como polvos de horno para cemento por ejemplo). La ventaja de no utilizar cemento en la formulación del aglutinante se basa principalmente en el propósito de simplicidad y polivalencia
30 de la invención. El cemento o las adiciones similares en la formulación conducirán a problemas adicionales de

000010

interacciones con los activadores químicos que necesitan eludirse por sustancias químicas específicas adicionales, etc., las condiciones especiales de curado, etc. El propósito de un desarrollo de resistencia temprana, así como la propiedad universal del aglutinante será muy difícil de conseguir. Finalmente, las ventajas ecológicas del producto de acuerdo con la invención se reducirán ya que las adiciones de cemento, clinker o polvo de horno para cemento se correlacionan con emisiones de CO₂ adicionales.

Se observará en la siguiente descripción que nada de la técnica anterior presenta las características técnicas y nada de la técnica anterior tiene todas las ventajas provistas por la presente invención.

SUMARIO DE LA INVENCION

El material de construcción está basado en una formulación simple que es fácil de producir a temperatura ambiente y de manejar, tras un proceso de robustecimiento, con propiedades similares o mejores (reología, resistencia mecánica, durabilidad, etc.) que el cemento Portland normal (CPN), y que abarca un amplio espectro de aplicaciones en varios campos, preferentemente para hormigón premezclado.

Por lo tanto, el propósito de la invención es proporcionar un material industrial para la construcción multipropósito simple y de bajo coste, en particular una gama de diseños de mezclas de hormigón, incluyendo, arena, agregados finos y gruesos, materiales hechos de residuos activados: volúmenes elevados de ceniza volátil de Clase F (> 50%), pequeñas cantidades de escoria de altos hornos (< 40%) y cantidades muy pequeñas de carbonato alcalino (R₂CO₃) disponibles industrialmente, silicato alcalino R₂O(n)SiO₂, y un impulsor, normalmente cualquier base fuerte que se utiliza para establecer y controlar el pH.

Un propósito adicional de la invención es proporcionar un material industrial para la construcción, más específicamente

000011

diseños de mezclas de hormigón que utilizan agregados convencionales, que desarrolle la resistencia con el paso del tiempo (p. ej. después de 2, 7 ó 28 días) de una forma similar al hormigón basado en el Cemento Portland Normal (clases EN C30, C40, C50, etc.) a temperaturas de curado convencionales (22°C +/- 2°C).

Otro propósito de la invención es proporcionar un conjunto de diseños de mezclas de hormigón, cuyos costes de fabricación se vean optimizados, y que cumplan con los requisitos industriales de un hormigón estándar basado en cemento Portland normal.

Una ventaja importante de la invención es que ofrece un proceso y un producto muy robusto, que no es sensible a las variaciones en las composiciones químicas de los desechos industriales (ceniza volátil del tipo F y escoria de altos hornos). De este modo, siempre se logran los requisitos de resistencia mecánica previstos.

Otra ventaja de la invención es que el nuevo material de construcción está caracterizado con una buena facilidad de manejo (medida utilizando la prueba de cono de Abraham, ASTM C143) con un ritmo de aglutinante de agua bajo para permitir un buen desarrollo de la resistencia.

Esta invención cuenta con ventajas ecológicas puesto que es un aglutinante cementoso respetuoso con el medio ambiente hecho a partir de residuos, con emisiones CO₂ indirectas limitadas y con un bajo consumo de energía durante su producción, además, la capacidad de lixiviación del álcali se controla por medio de la correcta dosificación de activadores que asegura su combinación en los productos de hidratación.

Además, se han seleccionados el agua para el ritmo del aglutinante y otros parámetros optimizados del hormigón para proporcionar una buena facilidad de manejo (p. ej. cono de Abraham mayor de 5 centímetros o mayor de 15 centímetros para

obtener los denominados hormigones súperfluidos) junto con un desarrollo de resistencia aceptable a temperatura de curado convencional (temperatura ambiente).

5 Adicionalmente, los diferentes componentes químicos que actúan en el activador químico tienen que diseñarse cuidadosamente para optimizar el coste del activador (el mayor contribuyente a los costes por metro cúbico de hormigón).

10 Finalmente, el contenido del aglutinante del hormigón y el agua para el ritmo del aglutinante son también parámetros muy importantes para controlar los costes del metro cúbico de hormigón producido.

15 Otras ventajas aparecerán en descripción detallada siguiente, en donde la invención se entenderá mejor con base en las modalidades ejemplares y los ejemplos comparativos por medio de las siguientes tablas y figuras.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS TABLAS Y FIGURAS

20 La tabla 1 muestra una composición química típica de ceniza volátil de Clase F y de escoria de alto horno respectivamente utilizada para elaborar el aglutinante de acuerdo con la presente invención;

25 La tabla 2 muestra algunas propiedades típicas representativas de la ceniza volátil de Clase F y de la escoria de alto horno respectivamente utilizada para elaborar el aglutinante de acuerdo con la presente invención;

30 La tabla 3 muestra algunos ejemplos de diseños de mezcla de hormigón que utilizan una línea de criba de agregados. Se expresa la resistencia a la compresión sobre cubos EN (15 cm x 15 cm x 15 cm) a los 2,7 y 28 días después del curado a 22°C +/- 2°C.

La figura 1 exhibe la composición mineralógica obtenida por difracción de rayos X de la ceniza volátil de Clase F y de la

P-2456
Descripción y Rvs
Modificadas
Marzo 15, 2013

escoria de alto horno utilizada para elaborar la composición aglutinante de acuerdo con la presente invención;

Las figuras 2a y 2b exhiben una curva de línea de criba de agregados típica utilizada para la prueba de hormigón.

5 DESCRIPCION DETALLADA

El aglutinante, de acuerdo con la invención, se fabrica a partir de ceniza volátil, escoria de altos hornos y activadores químicos.

10 El aglutinante hidráulico seco (incluyendo la ceniza volátil, la escoria y todos los activadores químicos), de acuerdo con la invención, comprende:

- Ceniza volátil que contiene menos del 8% p/p de CaO : 55-80% en peso ;

- Escoria de alto horno : 15-40% en peso ; y,

15 un activador químico que contiene :

- De 0,8 a 4% en peso de silicatos alcalinos expresados como SiO₂; y,

- De 2 a 9% en peso de carbonatos alcalinos expresados como R₂O.

20 El activador químico es una mezcla de silicato alcalino y carbonatos alcalinos (Na, K o Li).

Ventajosamente, la ceniza volátil es ceniza volátil de Clase F pura.

La ceniza volátil es el componente principal del aglutinante.

25 Las cenizas volátiles se componen principalmente de aluminosilicatos parcialmente vitrificados, así como fases minerales tales como cuarzo, ematita, magnetita, anhidrita, etc., las cuales habían estado presentes como impurezas en el carbón original. La ceniza volátil de Clase F contiene más

000014

del 70% de sílice, alúmina y óxido férrico y típicamente menos del 8% de óxido de calcio.

La Tabla 1 presenta la composición química típica, obtenida por Fluorescencia de rayos X, de la ceniza volátil de Clase F (FAF) utilizada en el alcance de esta invención. La Tabla 1 revela que la composición de ceniza volátil se corresponde con los requerimientos de una ceniza volátil de tipo F, con un contenido de Cao inferior al 8%. La composición química presentada en la Tabla 1 únicamente representa un ejemplo y la presente invención no se limita a la composición química de la Tabla 1.

La ceniza volátil es principalmente un material con una dispersión fina, y con una superficie específica de 250 a 350 metros cuadrados por Kg. Para limitar el consumo de energía y reducir el precio de fabricación del aglutinante, la ceniza volátil del tipo F no requiere ningún proceso de molienda previa.

La Tabla 2 también representa algunas otras propiedades típicas, pero no limitantes de la BFS molida utilizada en el marco de la invención.

La Figura 1 presenta un patrón de Difracción de Rayos X típico realizado en una FAF. Puede observarse que el producto es parcialmente cristalino. Las fases minerales principales encontradas en la FAF se describen con la siguiente nomenclatura: M-Mullita (alumino-silicatos), Q-Cuarzo y MG-Magemita (óxido de hierro). En la Figura 1, también puede observarse el hecho de que el FAF del material a granel también contiene una o más fases amorfas (vitreas), que representan el 50-60% en peso. Las fases vítreas, caracterizadas por el halo presentado en el fondo de la Fig. 1 ($\approx 19-32 \text{ sen}2\theta$), están constituidas principalmente por aluminosilicatos.

El segundo componente del aglutinante es escoria de alto horno (BFS). La BFS es un vidrio de aluminosilicato de calcio altamente impuro que es un subproducto de la producción de mineral de hierro. La BFS se utiliza típicamente en la industria del cemento como un material puzolánico además del clinker Portland y en la industria del hormigón como una adición a la porción de cemento.

La Tabla 1 presenta la composición química típica de la BFS utilizada en el alcance de esta invención. La composición química se obtiene clásicamente por Fluorescencia de Rayos X. La composición química presentada en la Tabla 1 únicamente consiste en un ejemplo y la presente invención no se limita a la composición química de esta tabla. La Tabla 2 también presenta algunas otras propiedades típicas, pero no limitantes de la BFS molida utilizada en el marco de la invención.

La Figura 1 muestra un patrón de Difracción de Rayos X típico realizado en una BFS. Puede observarse que el producto es principalmente amorfo. El contenido amorfo de la BFS es típicamente superior al 90% en peso. La Tabla 2 también presenta algunas propiedades típicas pero no limitantes de la BFS molida utilizada en el marco de la invención.

La BFS se presenta en la forma de un medio granulado con una superficie específica muy baja. El tamaño de las partículas individuales varía de algunos milímetros a algunos centímetros. Por lo tanto, la BFS tiene que molerse utilizando un molino industrial convencional (molino de barras, molino de bolas) con el fin de obtener una superficie específica de 350 a 550 metros cuadrados por kilogramo. Esta operación es muy convencional en la industria del cemento y el hormigón.

De este modo, a diferencia de algunos otros aglutinantes de la técnica anterior, el aglutinante utilizado en esta invención y de acuerdo con ésta no requiere una operación de

pulverización o molienda especial para incrementar la superficie específica hasta valores muy elevados (por encima de 650 metros cuadrados por Kg).

5 Tiene que manifestarse aquí que la energía de molienda varía exponencialmente con la finura. De este modo los requerimientos de superficie específica elevada conllevan enormes costes de producción en energía y en capacidad de molienda de los molinos industriales ya que la duración de la molienda tiene que ser drástica para alcanzar una finura
10 elevada.

La presente invención no requiere operaciones de pulverización de BFS y cumple con los valores que son convencionales para la industria del cemento (350 a 550 metros cuadrados por Kg). Como consecuencia, la invención
15 hace posible utilizar BFS molida a partir de una terminal de molienda normal, sin producir costes adicionales.

Típicamente, se utilizaron dos finuras diferentes de escoria caracterizadas por una superficie específica de aproximadamente 400 metros cuadrados por Kg (Blaine 4000) y
20 aproximadamente 500 metros cuadrados por Kg (Blaine 5000) respectivamente.

El activador químico está diseñado para que proporcione la fuente principal de álcalis para la reacción de la activación alcalina con la ceniza volátil y la escoria.

25 A diferencia de otros aglutinantes de la técnica anterior, el activador químico contiene 2 fuentes principales de álcalis ; silicatos alcalinos y carbonatos alcalinos. Con el fin de cumplir el objetivo de reducción de costes, el sodio será el álcali seleccionado preferido de acuerdo con una primera
30 modalidad, pero está claro que el litio y/o el potasio pueden reemplazar ventajosamente o sustituir parcialmente el sodio para algunas aplicaciones. Se realiza la dosificación respectiva de estas fuentes de álcalis para optimizar los

P-2456
Descripción y Rvs
Modificadas
Marzo 15, 2013

costes del activador, para permitir el desarrollo de resistencia y la facilidad de manejo pretendidas del hormigón final como se mostrará en los ejemplos.

El carbonato de sodio, también llamado sosa y el silicato de sodio está comercialmente disponible en grandes cantidades industriales y existe en forma sólida (polvos) y en forma líquida.

Los carbonatos alcalinos y sales silícicas del tipo $R_2O(n)SiO_2$, denominado silicato alcalino, donde R es un ión alcalino de Na, K o Li son los activadores.

Ventajosamente, la proporción molar de sílice con respecto a álcalis del activador está situada entre 0,1 y 0,55. Aunque los silicatos alcalinos presentan la ventaja de proporcionar una fuente de álcalis muy concentrada, la selección de los carbonatos alcalinos como activador está motivada por razones económicas ya que los carbonatos son baratos, y con una amplia disponibilidad en forma de material en polvo.

El activador químico tiene la finalidad de proporcionar la cantidad optimizada de álcalis y silicato para iniciar la reacción con la escoria de alto horno y la ceniza volátil y formar geles hidratados y posteriormente permitir que la polimerización inorgánica desarrolle la resistencia. El exceso de álcalis o silicato no tendrá lugar en la formación de los productos hidratados (geles y polímeros inorgánicos) y seguirá indeterminado, provocando problemas de lixiviación en el hormigón. El rango de la proporción de silicatos respecto a álcalis, así como también el contenido activado, de acuerdo con la invención permite optimizar el desarrollo de resistencia evitando los problemas de lixiviación de silicatos o álcalis en el hormigón final.

Por motivos de disponibilidad industrial y costes, los carbonatos utilizados son principalmente carbonato de sodio y de potasio, aunque también podría considerarse el Litio. La

20018

proporción entre los carbonatos de sodio y de potasio es uno de los parámetros que permite optimizar adicionalmente la resistencia en una etapa temprana (p. ej. la resistencia a los 2 días) y una buena facilidad de manejo de la mezcla de hormigón con una proporción de agua y aglutinante determinada.

Ventajosamente, la proporción molar de Na_2O y K_2O para los carbonatos se sitúa entre 0,6 y 7, preferiblemente entre 1,7 y 3,5.

El agua utilizada para la invención no requiere ninguna preocupación particular y puede considerarse que cualquier agua que se utilizara de forma ventajosa para un Cemento Portland Normal (OPC) puede utilizarse sin restricciones con el aglutinante de acuerdo con la presente invención.

Se añade agua al material de construcción en una proporción de agua respecto al aglutinante situada entre 0,3 y 0,45. De este modo, el contenido de agua es suficiente para proporcionar una buena facilidad de manejo (valores de cono de Abraham por encima de 5 centímetros) del material de construcción y permite un desarrollo de resistencia a temperatura de curado convencional.

Preferiblemente, todos los componentes de los activadores químicos se diluirán en parte o en toda el agua requerida para satisfacer la proporción seleccionada de agua y aglutinante para preparar el hormigón.

La disolución del activador químico en el agua producirá típicamente un valor de pH situado entre 11 y 12, que es insuficiente para iniciar completamente la reacción en caso de aplicación de hormigón y no produciría una resistencia en etapa temprana industrialmente aceptable (p. ej. aproximadamente 10 MPa a los 2 días).

Además, tal valor de pH no permite proporcionar diseños de mezclas de hormigón industrial robusto.

000019

Por lo tanto, se utiliza un impulsor que comprende por lo menos una base fuerte, en pequeña cantidad, para establecer el pH en valores típicamente situados entre 12,1 y 13,7, preferiblemente entre 12,5 y 13,5, dependiendo de las propiedades deseadas (desarrollo de resistencia y facilidad de manejo).

El valor de pH se establece y se mide teniendo en cuenta la cantidad total requerida para la proporción seleccionada de agua y aglutinante del diseño de mezcla de hormigón.

10 El impulsor comprende una base fuerte o cualesquiera mezclas de bases fuertes. La base fuerte puede ser una base orgánica o inorgánica y puede seleccionarse entre : p. ej. hidróxidos de Li, Mg, K, Na, Ba, Cs Ca, Sr o una base fuerte orgánica como butil litio o aminas de sodio.

15 Típicamente, dependiendo del pH deseado, el diseño del activador químico y de la proporción de agua y aglutinante, la concentración de base fuerte (impulsor) en el agua total comprendida en el material de construcción está situada entre 0,05 y 2,5 molar.

20 Aunque el método preferido es añadir todos los activadores químicos y el impulsor de base fuerte a toda el agua necesaria para el diseño de la mezcla, está claro que únicamente parte del agua necesaria puede contener los activadores químicos y el impulsor mientras que pueden realizarse algunas adiciones complementaria de agua sola para obtener finalmente la cantidad requerida de agua de la mezcla.

30 Aquí, puede observarse que el número de componentes utilizados en la formulación del aglutinante de acuerdo con la invención es muy limitado e industrialmente disponible a bajos costes. Además, ninguno de los componentes requiere algún pretratamiento específico y puede utilizarse a partir

de los procesos de fabricación convencionales sin producir costes adicionales.

Los agregados utilizados en la prueba del hormigón se describen típicamente en la Figura 2 y puede observarse que se ha utilizado un diseño convencional de la distribución de tamaños de los agregados (tipo Fuller).

Se realizaron pruebas sobre agregados granulares (3 fracciones con, respectivamente volumen del 42,7% de arena, volumen del 22,3% de grava de 4-8 milímetros y volumen del 35% de grava de 8-16 milímetros) y agregados triturados utilizando por ejemplo 9 fracciones para satisfacer la misma línea de criva (distribución de granulometría) como se describe en la Figura 2.

No se pudo observar diferencias en el flujo ni en el desarrollo de resistencia utilizando agregados granulares (3 fracciones) o granulados triturados (9 fracciones) para un diseño de mezcla determinado.

Para proporcionar un material de construcción que tubiera la misma flexibilidad y la amplia gama de aplicaciones de un hormigón basado en Cemento Portland Normal (OPC), es importante no solamente centrar la atención en la resistencia que se desarrollará después de 28 días si no también considerar la resistencia en la etapa inicial. La resistencia después de 2 días es a este respecto un valor importante para muchas aplicaciones (prefabricados, bloques, construcción de edificios, etc.).

Típicamente, un hormigón estándar EN basado en un Cemento Portland Normal (con un contenido de 350-450 Kg por metro cúbico de hormigón), produciría una fuerza de resistencia a la compresión hasta valores desde 10-30 MPa después de 48 horas a temperatura ambiente.

Es uno de los propósitos de la invención conseguir una resistencia temprana similar sin tener que usar condiciones

especiales de curación a temperatura elevada (curado al vapor, etc.) para respetar la polivalencia, la flexibilidad y el bajo coste del aglutinante. A diferencia de otros aglutinantes descritos en la técnica anterior, el aglutinante de acuerdo con la invención no requiere ninguna curación especial para permitir un desarrollo de resistencia aceptable después de 48 horas. Se mostrará que la resistencia a la compresión obtenida tras 2 días utilizando condiciones de curación normales es idéntica a la resistencia a la compresión de un Cemento Portland Normal en las mismas condiciones.

Por supuesto, la invención no se limita a los componentes descritos. Se puede, por ejemplo, considerar alternativas que podrían implicar la adición de los componentes con residuos industriales y agrícolas que contienen álcalis elevados o sílice amorfa altamente reactiva. Por ejemplo, pueden también agregarse al aglutinante el humo de sílice, las cenizas de la cascarilla del arroz o los aluminosilicatos naturales como puzolanas volcánicas o zeolitas. Ahora, describiremos algunas aplicaciones y mezclas.

Se prepararon muestras para pruebas de hormigón EN (cubos de 15 cm x 15 cm x 15 cm) utilizando una hormigonera convencional con agregados y arena descrita típicamente en la Figura 2, aunque está claro que la invención no está limitada a esta granulometría específica de arena y agregados.

La arena, los agregados, la escoria y la ceniza volátil se mezclaron en seco en la hormigonera y a continuación se añadió el agua que contenía el activador disuelto y el impulsor de base fuerte para un mezclado adicional.

Se probaron diferentes parámetros para analizar el flujo (cono de Abraham) y el desarrollo de resistencia de los diseños de mezcla:

P-2456
Descripción y Rvs
Modificadas
Marzo 15, 2013

- El contenido del aglutinante (escoria + ceniza volátil + activador químico) de 350 a 600 Kg por metro cúbico.

- La proporción de agua y aglutinante de 0,3 a 0,5.

5 - El pH del agua que contenía el activador disuelto y el impulsor base de 12,5 a 13,7.

- El diseño del activador químico con $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ de 0,1 a 0,55.

10 - El diseño del activador químico que contenía de 0,8-4% en peso de silicatos alcalinos (SiO_2) y de 1,5 a 9% en peso de carbonatos alcalinos (R_2O).

- El contenido de escoria de 15-40% en peso del aglutinante total.

- El contenido de ceniza volátil del 55-80% en peso del aglutinante total.

15 También, como se ha mencionado, se utilizaron 2 finuras diferentes para la escoria, típicamente 350-400 metros cuadrados por Kg aproximadamente y 500 metros cuadrados por Kg aproximadamente.

20 La Tabla 3 muestra un ejemplo típico del desarrollo de resistencia de hormigón de acuerdo con la invención a los 2,7 y 28 días utilizando la prueba de compresión.

Se realizó la preparación, la curación y las pruebas a temperatura ambiente en condiciones normalizadas.

25 El desarrollo de resistencia está de acuerdo con lo previsto y los morteros presentan una muy buena resistencia temprana a los 2 días y una resistencia muy alta mejorada a los 28 días con respecto al Cemento Portland Normal.

El control y establecimiento del pH con ayuda del impulsor base fuerte es muy importante para mantener una facilidad de

000023

manejo alta con ratios bajas de agua y aglutinante y, por consiguiente, proporcionando un buen desarrollo de resistencia.

5 Por ejemplo, un diseño determinando de mezclas de hormigón (constituyentes y proporción de agua/aglutinante constantes) exhibirá una facilidad de manejo más alta cuando el pH se aumente de 12,5 a 13,0 y 13,5, por ejemplo.

10 De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, ahora describiremos un método optimizado para preparar el hormigón según la invención para aplicaciones de hormigón, mezcla preparada para su uso y prefabricados.

El proceso siguiente permite mejorar aún más las propiedades del hormigón.

15 De acuerdo con la invención, el método para producir un material de construcción de hormigón comprende los pasos siguientes :

- a) En un primer mezclador, preparar la mezcla de lechada de endurecimiento por homogenización del activador químico, la escoria de alto horno y parte o toda el agua requerida.
- 20 b) En un segundo mezclador, preparar una mezcla seca inicial por homogenización de arena y agregados (finos y gruesos) y ceniza volátil Clase F.
- c) Mezclar convencionalmente la mezcla inicial b) con la mezcla de lechada de endurecimiento a) y añadir el agua
- 25 restante si es necesario.

Puede añadirse el impulsor durante los pasos a) o b) pero es preferible añadirlo mediante el paso a).

30 De acuerdo con una modalidad preferida de la invención, el paso de la preparación de la mezcla de lechada de endurecimiento comprende:

000024

- Un primer paso de preparación de una solución del activador mediante la disolución del activador químico y el impulsor en todo o parte del agua requerida, y

5 - Un segundo paso de mezcla de la solución del activador con la escoria de alto horno.

De este modo, el método es más seguro porque la liberación de calor se producirá solamente durante el paso de preparación de la solución del activador y no tendrá lugar durante el paso posterior. Además, puede prepararse grandes cantidades
10 de solución del activador con antelación.

En ambos casos descritos anteriormente, las adiciones de impulsor de base fuerte para establecer el pH del conjunto total de agua + activador químico a un valor determinado entre 12,1 y 13,7 se añaden típicamente, aunque no
15 necesariamente, a la solución del activador.

La adición del impulsor a la solución del activador será favorable para permitir la medida del pH utilizando equipos industriales convencionales.

Si el impulsor no se añade al agua requerida total, tienen
20 que realizarse cálculos para tener en cuenta la cantidad de agua adicional que tiene que añadirse para alcanzar la proporción deseada de agua/aglutinante.

De este modo puede alcanzarse la mezcla final eficazmente ya que la mezcla de endurecimiento obtenida en el paso a) es muy
25 fluida.

De acuerdo con este método, la duración total de mezclado no excede de la duración de mezclado de un proceso normal.

Preferentemente, se utilizará toda el agua necesaria durante el paso a) que permita un control más fácil del pH. Sin embargo, el proceso de acuerdo con la invención incluye el
30 uso parcial del agua necesaria para disolver el activador químico.

000025

P-2456
Descripción y Rvs
Modificadas
Marzo 15, 2013

Finalmente, puede agregarse a la formulación una amplia gama de mezclas orgánicas e inorgánicas si es necesario (de forma similar al hormigón estándar basado en OPC) para modificar las propiedades del hormigón (inclusor de aire, 5 superplastificantes, retardantes, aceleradores, etc.).

000026

REIVINDICACIONES

1. Un material para la construcción del tipo hormigón, que contiene arena, agregados finos, agregados gruesos, agua y un aglutinante que comprende:

5 - Del 55 al 80% en peso de ceniza volátil con un contenido inferior al 8% en peso de CAO ;

- Del 15 al 40% en peso de escoria de alto horno ; y,

- Un activador químico que contiene:

o Del 0,8 al 4% en peso de silicatos alcalinos; y,

10 o Del 1,5 al 9% en peso de carbonatos alcalinos;

o En donde el activador químico tiene una proporción molar de sílice/álcali del 0,1 al 0,55;

- Un impulsor que comprende una base fuerte.

15 2. Material de construcción del tipo hormigón de conformidad con la reivindicación 1 en el que el aglutinante se mezcla con agua con una proporción de agua/aglutinante situada entre 0,3 y 0,45.

20 3. Un material de construcción del tipo hormigón de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2 en el que el impulsor ajusta el pH del agua en valores situados entre 12,1 y 13,75.

25 4. Un material de construcción del tipo hormigón de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el impulsor comprende por lo menos una base fuerte, la concentración molar de la(s) base(s) fuerte(s) mencionada(s) situada entre 0,05 y 2,5 con respecto al contenido del agua.

5. Un material de construcción del tipo hormigón de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que la(s) base(s) fuerte(s) es un álcali fuerte.

000027

6. Un material de construcción del tipo hormigón de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que la ceniza volátil es ceniza volátil Clase F pura.

5 7. Un material de construcción del tipo hormigón de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que la ceniza volátil tiene una superficie específica de 200 a 500 metros cuadrados por Kg.

10 8. Un material de construcción del tipo hormigón de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que la escoria de alto horno tiene una superficie específica de 350 a 600 metros por Kg.

15 9. Un material de construcción del tipo hormigón de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que el contenido de aglutinante está situado entre 350 y 600 Kg por metro cúbico del material de construcción.

20 10. Un material de construcción del tipo hormigón de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende residuos industriales o agrícolas que contienen bien un contenido elevado de álcalis (p. ej. aluminosilicatos naturales como puzelanas volcánicas o zeolitas) o sílice amorfo altamente reactivo (p. ej. humo de sílice o ceniza de cascarilla de arroz).

25 11. Un método para producir un material de construcción de hormigón, que contiene arena, agregados finos, agregados gruesos, agua y un aglutinante que comprende:

- Del 55 al 80% en peso de ceniza volátil con un contenido inferior al 8% en peso de CAO ;

- Del 15 al 40% en peso de escoria de alto horno; y,

- Un activador químico que contiene:

30 o Del 0,8 al 4% en peso de silicatos alcalinos; y,

P-2456
Descripción y Rvs
Modificadas
Marzo 15, 2013

o Del 1,5 al 9% en peso de carbonatos alcalinos;

o En donde el activador químico tiene una proporción molar de sílice/álcali del 0,1 al 0,55;

5 - Un impulsor que comprende por lo menos una base fuerte y que abarca los siguientes pasos:

a) Preparar una lechada de activador mediante la disolución del activador químico y la escoria de alto horno en parte o toda el agua;

10 b) Preparar una mezcla seca inicial por homogenización de arena fina y agregados gruesos y ceniza volátil Clase F;

c) Añadir la solución activada a) y el agua restante a la mezcla seca b) y mezclar el hormigón ;

d) Añadir el impulsor durante los pasos a) o b).

15 **12.** Un método para producir un material de construcción de hormigón de conformidad con la reivindicación 11, en el que el impulsor ajusta el pH entre 12,1 y 13,7.

20 **13.** Un método para producir un material de construcción de hormigón de conformidad con la reivindicación 12, que además comprende un paso de medición del pH y un paso de establecimiento del pH con adición de impulsor.

RESUMEN

5 La invención hace referencia a formulaciones de bajo costo
basadas en un aglutinante alcalino activado. El material
para construcción del tipo hormigón, contiene arena,
agregados finos y gruesos, agua y un aglutinante que
comprende: desde 55 a 80% en peso de ceniza volátil que
10 contiene menos del 8% en peso de CaO;- desde 15 a 40% en peso
de escoria de alto horno; y un activador químico que contiene
desde 0.8 a 4% en peso de silicatos alcalinos y/o desde 1.5 a
9% en peso de carbonatos alcalinos; en donde el activador
químico tiene silicio para una proporción molar de álcali
15 desde 0.1 a 0.55; un impulsor que comprende al menos una base
fuerte. La invención también hace referencia a un método
para la producción de tal material de hormigón para la
construcción.