

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 071**

51 Int. Cl.:

C04B 20/02 (2006.01)

C04B 26/26 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 103/60 (2006.01)

C04B 103/61 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2020** **PCT/CA2020/051494**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2021** **WO21087606**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2020** **E 20884712 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024** **EP 4054989**

54 Título: **Composiciones que comprenden un relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente y un aglutinante de cemento y/o asfalto**

30 Prioridad:

05.11.2019 EP 19207215

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.11.2024

73 Titular/es:

CARBON UPCYCLING TECHNOLOGIES INC.
(100.0%)
3400 350 - 7th Avenue SW
Calgary, AB T2P 3N9, CA

72 Inventor/es:

SINHA, APOORV

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 988 071 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

Composiciones que comprenden un relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente y un aglutinante de cemento y/o asfalto

Campo de la invención

[0001] La presente invención está relacionada con composiciones que comprenden un relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente y un aglutinante, donde el aglutinante es cemento y/o asfalto. La invención está relacionada, además, con un método para preparar las composiciones. La invención está relacionada, además, con un método para preparar hormigón a partir de esas composiciones y con el hormigón que se puede obtener a partir del método para preparar hormigón. La invención también está relacionada con los usos del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente, por ejemplo, como un relleno en asfalto o cemento.

Antecedentes de la invención

[0002] El hormigón es un material compuesto, que comprende una matriz de agregado (normalmente un material rocoso) y un aglutinante (normalmente cemento Portland o asfalto) que mantiene la matriz junta. El hormigón es uno de los materiales de construcción más utilizados frecuentemente y se dice que es el segundo material más usado en la tierra, después del agua.

[0003] Para reducir el costo del hormigón y las emisiones de CO₂ generadas por la producción global de cemento se ha dedicado mucho esfuerzo de investigación a identificar un material barato que sea utilizado como un relleno para reemplazar el componente aglutinante sin afectar (de forma perjudicial) a las propiedades del hormigón

[0004] Un ejemplo de un relleno de cemento muy usado es la caliza. Una descripción completa de los rellenos en materiales cementantes puede encontrarse en John, Vanderley M., *et al.* "Fillers in cementitious materials- Experience, recent advances and future potential". *Cement and Concrete Research* 114 (2018): 65-78.

[0005] La producción de cemento Portland contribuye a aproximadamente el 10 % de las emisiones mundiales de dióxido de carbono. Según Vanderley *et al.* las estrategias de mitigación tradicionales para las emisiones de CO₂ en la industria del cemento no son suficientes para asegurar la mitigación necesaria en un escenario de demanda creciente de cemento. Por lo tanto, los líderes de la industria del cemento han considerado que la adopción de sistemas costosos y ambientalmente riesgosos de captura y almacenamiento de carbono (CCS) es una solución inevitable.

[0006] Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de desarrollar una tecnología de relleno asequible que pueda combinar tanto la reducción de emisiones de CO₂ alcanzada por la producción reducida del cemento como la reducción de emisiones de CO₂ lograda por la tecnología de captura de carbono y que no afecte de manera perjudicial a las propiedades del hormigón.

[0007] Feng, Jingjing, Jianwei Sun y Peiyu Yan. "The influence of ground fly ash on cement hydration and mechanical property of mortar." *Advances in Civil Engineering* 2018 (2018) trata sobre el uso de cenizas volantes molidas en el hormigón. Describe las cenizas volantes molidas con una superficie específica de 0,651 m²/kg.

[0008] Un objetivo de la presente invención es proporcionar rellenos mejorados para aglutinante de cemento o asfalto.

[0009] Un objetivo más de la presente invención es proporcionar rellenos mejorados para aglutinante de cemento o asfalto que sean baratos de producir.

[0010] Un objetivo más de la presente invención es proporcionar rellenos mejorados para aglutinante de cemento o asfalto que se produzcan usando la tecnología de almacenamiento de CO₂.

[0011] Un objetivo más de la presente invención es proporcionar rellenos mejorados para aglutinante de cemento o asfalto que mejoren las propiedades del hormigón resultante, como la resistencia a la compresión.

Resumen de la invención

[0012] El alcance de la presente invención se establece mediante el conjunto de reivindicaciones adjunto. Los presentes inventores han descubierto de manera sorprendente que uno o más de esos objetivos pueden cumplirse

empleando como relleno para cemento y/o asfalto, un relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente, que se puede obtener mediante un método que comprende los siguientes pasos:

a) proporcionar una materia prima sólida que comprende un mineral de silicato;

b) proporcionar un gas oxidante que comprende CO₂;

c) introducir la materia prima sólida y el gas oxidante en una unidad de agitación mecánica;

d) someter el material de dicha materia prima sólida en presencia del gas oxidante y opcionalmente en presencia de un catalizador a una operación de agitación mecánica en dicha unidad de agitación mecánica a una presión del gas oxidante de más de 1 atm para obtener el relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente;

donde

la materia prima sólida es un material particulado que tiene un área superficial BET de más de 0,01 m²/g y un D50 dentro del rango de 0,1-5000 µm; y

el contenido de CO₂ del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente es superior al 1 % en peso (en peso total del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente), donde el contenido de CO₂ se determina como la pérdida de masa por encima de 120 °C medida por TGA-MS empleando una trayectoria de temperatura donde la temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min y después disminuyó a la temperatura ambiente a una velocidad de 15 °C/min.

[0013] Como se mostrará en los ejemplos adjuntos, se descubrió que cuando dicho relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente se utiliza como un relleno en un aglutinante (como cemento), la resistencia a la compresión del hormigón resultante se incrementa sorprendentemente más allá de los valores obtenidos cuando se emplea cemento puro. Además, el tiempo establecido para el desarrollo de resistencia disminuye. Asimismo, puede utilizarse una cantidad mucho superior al este relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente como relleno en un aglutinante (como cemento), lo que da como resultado a la vez propiedades del hormigón aceptables.

[0014] Adicionalmente, la producción de dicho relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente depende de una plataforma de tecnología de conversión de CO₂ barata, de modo que se proporcione un relleno que pueda ser producido de una forma económicamente viable y que combine tanto la reducción de emisiones de CO₂ lograda por la producción reducida de cemento como la reducción de emisiones de CO₂ lograda por la tecnología de captura de carbono.

[0015] Además, se descubrió que la durabilidad del hormigón producido utilizando el relleno de cenizas volantes mecanoquímicamente se incrementó considerablemente. Sin querer limitarse a ninguna teoría, los presentes inventores creen que esto se debe a la hidratación mejorada a micro y subescala, una permeabilidad al cloruro reducida y/o porosidad reducida del hormigón. Finalmente, el contenido incrementado de oxígeno en comparación con materias primas no tratadas puede dar como resultado una mejor dispersión en solventes polares y mejor compatibilidad con materiales que tengan grupos funcionales epoxi y carboxilo.

[0016] Una descripción general del método de carboxilación mecanoquímica puede encontrarse en el documento WO2019/012474.

[0017] Por lo tanto, en un primer aspecto, la invención proporciona una composición que comprende un relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente y un aglutinante; donde el aglutinante se selecciona del grupo que consiste en cemento, asfalto y combinaciones de los mismos; y donde el relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente se puede obtener mediante un método que comprende los siguientes pasos:

a) proporcionar una materia prima sólida que comprende un mineral de silicato, donde la materia prima sólida es un material particulado que tiene un área superficial BET de no más de 0,01 m²/g y un D50 dentro del rango de 0,1-5000 µm;

b) proporcionar un gas oxidante que comprende CO₂;

c) introducir la materia prima sólida y el gas oxidante en una unidad de agitación mecánica; y

d) someter el material de dicha materia prima sólida en presencia del gas oxidante y opcionalmente en presencia de un catalizador a una operación de agitación mecánica en la unidad de agitación mecánica a una presión del gas oxidante de más de 1 atm para obtener el relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente;

5 donde

el contenido de CO₂ del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente es superior al 1 % en peso (en peso total del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente), donde el contenido de CO₂ se determina como la pérdida de masa por encima de 120 °C medida por TGA-MS empleando una trayectoria de temperatura donde la temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min y después disminuyó hasta la temperatura ambiente a una velocidad de 15 °C/min.

[0018] En otro aspecto, la invención proporciona un método para preparar una composición como se describe en el presente documento, donde el método comprende los siguientes pasos:

15 (i) proporcionar un relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente como se describe en el presente documento;

(ii) proporcionar un aglutinante seleccionado de cemento, asfalto y combinaciones de los mismos como se describe en el presente documento;

20 (iii) combinar el relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente del paso (i) con el aglutinante del paso (ii).

[0019] En otro aspecto, la invención proporciona un método para preparar hormigón, donde el método comprende los siguientes pasos:

25 (i) proporcionar una composición como se describe en el presente documento;

(ii) proporcionar un agregado de construcción;

30 (iii) poner en contacto, preferiblemente mezclar, la composición del paso (i) con el agregado de construcción del paso (ii).

[0020] En otro aspecto, la invención proporciona hormigón que se puede obtener mediante el método para preparar el hormigón descrito en el presente documento.

35 [0021] En otro aspecto, la invención proporciona el uso de un relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente como se describe en el presente documento:

- como un relleno en un aglutinante como se describe en el presente documento;
- como un reemplazo parcial para un aglutinante como se describe en el presente documento en el hormigón;
- para incrementar la resistencia a la compresión del hormigón;
- para mejorar la durabilidad del hormigón; o
- para mejorar la durabilidad del hormigón reduciendo la permeabilidad al cloruro y/o la porosidad.

45 Descripción de formas de realización

[0022] En un primer aspecto, la invención proporciona una composición que comprende un relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente y un aglutinante; donde el aglutinante se selecciona del grupo que consiste en cemento, asfalto y combinaciones de los mismos; y donde el relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente se puede obtener mediante un método que comprende los siguientes pasos:

(a) proporcionar una materia prima sólida que comprende un mineral de silicato;

55 (b) proporcionar un gas oxidante que comprende CO₂;

(c) introducir la materia prima sólida y el gas oxidante en una unidad de agitación mecánica;

60 (d) someter el material de dicha materia prima sólida en presencia del gas oxidante y opcionalmente en presencia de un catalizador a una operación de agitación mecánica en la unidad de agitación mecánica a una presión del gas oxidante de más de 1 atm para obtener el relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente;

donde

la materia prima sólida es un material particulado que tiene un área superficial BET de no más de 0,01 m²/g y un D50 dentro del rango de 0,1-5000 µm; y

el contenido de CO₂ del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente es superior al 1 % en peso (en peso total del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente) donde el contenido de CO₂ se determina como la pérdida de masa por encima de 120 °C medida por TGA-MS empleando una trayectoria de temperatura donde la temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min y después disminuyó hasta temperatura ambiente a una velocidad de 15°C/min.

[0023] Está dentro de la capacidad de un experto en la técnica, a la luz de la guía proporcionada en el presente documento divulgación, adaptar los parámetros de proceso relevantes, de modo que el relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente que se obtenga tenga las propiedades enumeradas en el presente documento.

[0024] Según la invención, el cemento puede ser un cemento hidráulico o no hidráulico. En formas de realización preferidas, el cemento es un cemento hidráulico, como cemento Portland. En formas de realización muy preferidas de la invención, el cemento es uno de los cementos definidos en EN197-1 (2011), preferiblemente cemento Portland, como se define en EN197-1 (2011).

[0025] Según la invención, el área superficial BET se determina a una temperatura de 77 K usando una masa de muestra de 0,5-1 g. Un método de análisis preferido para determinar el área superficial BET, el área superficial acumulativa de desorción BJH de los poros y el ancho de poro promedio de desorción (4V/A por BET) comprende calentar las muestras a 400 °C durante un ciclo de desorción antes del análisis del área superficial.

[0026] En formas de realización preferidas de la invención, el área superficial BET del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente es al menos el 110 %, preferiblemente al menos el 120 %, más preferiblemente al menos el 150 %, del área superficial BET de la materia prima sólida.

[0027] En formas de realización preferidas de la invención, el contenido de Fe₂O₃ del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente es al menos el 150 %, preferiblemente al menos el 200 %, de la manera más preferible, al menos el 250 % del contenido de Fe₂O₃ de la materia prima sólida.

[0028] Sin querer limitarse a ninguna teoría, los presentes inventores creen que el incremento del área superficial BET observado con la carboxilación mecanoquímica del relleno mineral según la presente invención puede atribuirse en gran medida a un incremento en el número de poros, observado por una disminución en el ancho de poro promedio y un incremento en el área superficial de poro total. En consecuencia, en formas de realización de la invención, el área superficial acumulativa de desorción BJH de los poros del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente es al menos el 110 %, preferiblemente al menos el 120 %, más preferiblemente al menos el 150 %, del área superficial acumulativa de desorción BJH de poros de la materia prima sólida y el ancho de poro promedio de desorción (4V/A por BET) del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente no es superior al 90 %, preferiblemente no superior al 85 %, más preferiblemente no superior al 80 % del ancho de poro promedio de desorción (4V/A por BET) de la materia prima sólida.

[0029] Un método preferido de determinación del contenido de mineral, como el contenido de Fe₂O₃ o CaO referido en el presente documento es por espectroscopia de fluorescencia de rayos X, empleando preferiblemente un espectrómetro Bruker Tracer 5G. Como será comprendido por el experto, el contenido de Fe₂O₃ y CaO de ambos de la materia prima cruda y las cenizas volantes carboxiladas mecanoquímicamente referida de la presente se determina preferiblemente usando espectroscopia de fluorescencia de rayos X.

[0030] El TGA-MS, como se usa en el presente documento, se refiere al análisis termogravimétrico acoplado a espectrometría de masas, una técnica conocida por el experto en la técnica. Una configuración de aparato de TGA-MS preferida para determinar el contenido de CO₂ de las materias primas y los materiales carboxilados mecanoquímicamente en el contexto de la presente invención es una balanza de doble cámara Setaram TAG 16 TGA/DSC acoplada a un espectrómetro Ametek Dycor Proline MS que emplea una muestra de 0,1-2 mg.

[0031] En formas de realización preferidas de la invención, el contenido de CO₂ del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente es superior al 2 % en peso (en peso total de del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente), preferiblemente superior al 5 % en peso, de la manera más preferible, superior al 7 % en peso, donde el contenido de CO₂ se determina como la pérdida de masa por encima de 120 °C medida por TGA-MS empleando una trayectoria de temperatura donde la temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente hasta

800 °C a una velocidad de 10 °C/min y después disminuyó hasta la temperatura ambiente a una velocidad de 15 °C/min.

[0032] En formas de realización muy preferidas de la invención, el contenido de CO₂ de la materia prima sólida es inferior al 0,5 % en peso (en peso total de la materia prima sólida), preferiblemente inferior al 0,2 % en peso, de la manera más preferible, inferior al 0,1 % en peso, donde el contenido de CO₂ se determina como la pérdida de masa por encima de 120 °C medida por TGA-MS empleando una trayectoria de temperatura donde la temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min y después disminuyó hasta la temperatura ambiente a una velocidad de 15 °C/min.

[0033] En formas de realización de la invención, la materia prima sólida comprende un material seleccionado del grupo que consiste en piroxenos, silicatos de magnesio hidratados, talco, serpentinas, olivino, cenizas volantes, cenizas de fondo y combinaciones de los mismos, preferiblemente cenizas volantes. En formas de realización de la invención, más del 50 % en peso, preferiblemente más del 80 % en peso de la materia prima sólida comprende un material seleccionado del grupo que consiste en piroxenos, silicatos de magnesio hidratados, talco, serpentinas, olivino, cenizas volantes, cenizas de fondo y combinaciones de los mismos, preferiblemente cenizas volantes. En formas de realización preferidas, la materia prima sólida En formas de realización preferidas de la invención, la materia prima sólida consiste en un material seleccionado del grupo que consiste en piroxenos, silicatos de magnesio hidratados, talco, serpentinas, olivino, cenizas volantes, cenizas de fondo y combinaciones de los mismos, preferiblemente cenizas volantes.

[0034] Sin querer limitarse a ninguna teoría, los presentes inventores han descubierto que se puede obtener un rendimiento mejorado cuando la materia prima sólida es baja en material carbonoso. En formas de realización de la invención, la materia prima sólida tiene un contenido de C de menos del 20 % en peso (en peso total de la materia prima sólida), preferentemente menos del 10 % en peso, de la manera más preferible, menos del 5 % en peso. En formas de realización de la invención, la materia prima sólida tiene un contenido de Si de más del 10 % en peso (en peso total de la materia prima sólida), preferiblemente más del 15 % en peso, de la manera más preferible, más del 20 % en peso.

[0035] El término “cenizas volantes”, como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier tipo de cenizas volantes, incluidas las cenizas volantes de carbón y las cenizas volantes de petróleo. Sin desear limitarse a ninguna teoría, los presentes inventores han descubierto que puede obtenerse un rendimiento mejorado cuando la materia prima sólida es baja en cenizas volantes carbonosas. Las cenizas volantes carbonosas son un tipo particularmente característico de cenizas volantes que constituyen una porción grande de las cenizas volantes de petróleo (junto a SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y otros minerales).

[0036] Por lo tanto, en formas de realización preferidas, las cenizas volantes son cenizas volantes de carbón, como cenizas volantes de carbón de lignito, cenizas volantes de carbón subbituminoso, cenizas volantes de carbón de antracita, cenizas volantes de carbón bituminoso y combinaciones de las mismas. En formas de realización muy preferidas de la invención, la materia prima sólida comprende o consiste en cenizas volantes que cumplen con los requisitos de la norma ASTM C618 (2019), preferiblemente cenizas volantes que cumplen con los requisitos de la clase C de la norma ASTM C618 (2019).

[0037] Sin querer limitarse a ninguna teoría, los presentes inventores han descubierto que se obtienen mejores resultados de la carboxilación mecanoquímica y del rendimiento del relleno cuando la materia prima comprende al menos algo de CaO. De este modo, en formas de realización de la invención, la materia prima sólida comprende más del 0,5 % en peso (en peso total de la materia prima sólida), preferiblemente más del 1 % en peso, más preferiblemente más del 3 % en peso de CaO. En formas de realización preferidas de la invención, la materia prima sólida comprende más del 5 % en peso (en peso total de la materia prima sólida) o más del 8 % en peso de CaO.

[0038] En formas de realización de la invención, la distribución de tamaño de partículas de la materia prima sólida tiene una, dos, tres o todas, preferiblemente todas, de las siguientes características:

- un D10 dentro del rango 0,1-50 µm, preferentemente 0,5-20 µm, de la manera más preferible, 1-10 µm;
- un D50 dentro del rango de 1-200 µm, preferiblemente 5-100 µm, de la manera más preferible, 10-50 µm;
- un D90 dentro del rango de 50-700 µm, preferiblemente 50-500 µm, de la manera más preferible, 60-400 µm;
- un D(4:3) dentro del rango 10-200 µm, preferiblemente 20-130 µm.

[0039] En formas de realización de la invención, la distribución de tamaño de partículas del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente tiene una, dos, tres o todas, preferiblemente todas, de las siguientes características:

- un D10 dentro del rango 0.005-5 μm , preferiblemente 0.01-1 μm , de la manera más preferible, 0,1-0,5 μm ;
- un D50 dentro del rango 0,5-50 μm , preferiblemente 1-25 μm , de la manera más preferible, 1-10 μm ;
- un D90 dentro del rango 5-200 μm , preferiblemente 20-100 μm , de la manera más preferible, 30-50 μm ;
- un D(4:3) dentro del rango 1-100 μm , preferiblemente 10-25 μm .

[0040] Según la invención, las características de distribución de tamaño de partículas, como D10, D50, D90 y D(4:3) se determinan midiendo con un analizador de tamaño de partículas de difracción de luz láser utilizando la teoría de difracción de luz de Fraunhofer, como el Fritsch Analysette 22 Nanotec u otro instrumento de sensibilidad igual o mejor e informando sobre los datos usando un modelo de esfera de volumen equivalente. Como sabe el experto, el D50 es el diámetro medio de la masa, es decir, el diámetro en el que el 50 % de la masa de una muestra está compuesta por partículas más pequeñas. De manera similar, el D10 y D90 representan el diámetro en el que el 10 o 90 % de la masa de una muestra está compuesta por partículas más pequeñas. Como sabe el experto, el D(4:3) es el diámetro medio del volumen.

[0041] En formas de realización de la invención, el gas oxidante proporcionado en el paso (b) comprende más del 90 % en moles de CO_2 , preferiblemente más del 95 % en moles de CO_2 . En formas de realización preferidas de la invención, el gas oxidante proporcionado en el paso (b) comprende más del 90 % en moles de CO_2 , preferiblemente más del 95 % en moles de CO_2 y menos de 1000 ppm (v/v) de H_2O , preferiblemente menos de 100 ppm (v/v) de H_2O .

[0042] En formas de realización de la invención, el paso (d) se realiza a una presión de más de 3 atm, preferiblemente más de 6 atm. En formas de realización de la invención, el paso (d) se realiza a una temperatura de menos de 100 °C, preferiblemente menos de 60 °C, más preferiblemente menos de 30 °C. En formas de realización de la invención, el paso (d) se realiza durante al menos 1 hora, preferiblemente durante al menos 4 horas, más preferiblemente al menos 8 horas. En formas de realización preferidas de la invención, el paso (d) se realiza a una presión de más de 3 atm, preferiblemente más de 6 atm; a una temperatura de menos de 100 °C, preferiblemente menos de 60 °C, más preferiblemente menos de 30 °C; y durante al menos 1 hora, preferiblemente durante al menos 4 horas, más preferiblemente al menos 8 horas.

[0043] Los presentes inventores han descubierto, además, que los métodos de carboxilación mecanoquímica descritos en el presente documento pueden efectuarse de manera ventajosa sin emplear agentes oxidantes adicionales como ácidos. Por lo tanto, los métodos de carboxilación mecanoquímica descritos en el presente documento se realizan preferiblemente sin utilizar un ácido fuerte, preferiblemente sin utilizar cualquier agente oxidante adicional además del gas oxidante proporcionado en el paso (b).

[0044] En formas de realización preferidas de la invención, la operación de agitación mecanoquímica del paso (d) comprende trituración, molienda, mezclado, batida (batida a baja velocidad o batida a alta velocidad), cizallamiento (cizallamiento de alto par de torsión), agitación, mezclado, un lecho fluidizado o ultrasonificación, preferiblemente trituración, molienda, mezclado, batida (batida a baja velocidad o batida a alta velocidad), cizallamiento (cizallamiento de alto par de torsión), ultrasonificación. Los presentes inventores han descubierto que el proceso de carboxilación mecanoquímica se facilita si la operación de agitación mecanoquímica del paso (d) la operación de agitación mecanoquímica del paso (d) se realiza en presencia de medios de trituración o molienda inertes, preferiblemente bolas o perlas inertes. Un material inerte preferido es el acero inoxidable.

[0045] En formas de realización preferidas de la invención, el paso (d) se realiza en presencia de un catalizador, preferiblemente un catalizador de óxido de metal de transición, más preferiblemente un catalizador de dióxido de metal de transición, de la manera más preferible, un catalizador de dióxido de metal de transición seleccionado del grupo que consiste en óxidos de hierro, óxidos de cobalto, óxidos de rutenio, óxidos de titanio y combinaciones de los mismos.

[0046] Por lo tanto, como se comprenderá de lo anterior, en formas de realización muy preferidas de la invención, el paso (d) comprende una operación de agitación mecánica, preferiblemente trituración, molienda, mezclado, batida (batida a baja velocidad o batida a alta velocidad), cizallamiento (cizallamiento de alto par de torsión), agitación, mezclado, un lecho fluidizado o ultrasonificación, en presencia de medios de trituración o molienda inertes y un catalizador de óxido de metal de transición. Los presentes inventores han descubierto que es ventajoso con vistas a la eficiencia de la carboxilación mecanoquímica (por ejemplo, tiempo de reacción, absorción de CO_2 y reducción del tamaño de partículas) emplear medios inertes como los descritos en el presente documento antes de recubrir con dicho catalizador de óxido de metal de transición.

[0047] En formas de realización de la invención, la composición comprende más del 0,1 % en peso (en peso total de la composición), preferiblemente más del 1 % en peso, más preferiblemente más del 5 % en peso del relleno mineral

carboxilado mecanoquímicamente y/o más del 0,1 % en peso (en peso total de la composición), preferiblemente más del 1 % en peso, más preferiblemente más del 20 % en peso del aglutinante.

5 [0048] En formas de realización de la invención, la composición comprende menos del 60 % en peso (en peso total de la composición), preferiblemente menos del 50 % en peso, más preferiblemente menos del 45 % en peso del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente y/o menos del 95 % en peso (en peso total de la composición), preferiblemente menos del 90 % en peso, más preferiblemente menos del 80 % en peso del aglutinante.

10 [0049] En formas de realización de la invención, se proporciona la composición donde la relación peso:peso del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente al aglutinante está dentro del rango de 1:9 a 2:1, preferiblemente dentro del rango de 1:8 a 1:1, más preferiblemente dentro del rango de 1:6 a 5:6.

15 [0050] En formas de realización de la invención, la composición comprende 5-70 % en peso (en peso total de la composición), preferiblemente 10-60 % en peso, más preferiblemente 20-50 % en peso del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente y 30-95 % en peso (en peso total de la composición), preferiblemente 40-90 % en peso, preferiblemente 50-80 % en peso del aglutinante.

20 [0051] En formas de realización de la invención, la composición comprende menos del 5 % en peso (en peso total de la del agua de composición, preferiblemente menos del 1 % en peso, más preferiblemente menos del 0,1% en peso. La cantidad de agua puede determinarse de manera adecuada como la pérdida de masa hasta 120 °C medida por TGA-MS empleando una trayectoria de temperatura donde la temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min.

25 [0052] En formas de realización de la invención, la composición consiste en el relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente y el aglutinante.

[0053] En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para preparar una composición como se describe en el presente documento, donde el método comprende los siguientes pasos:

30 (i) proporcionar un relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente como se describe en el presente documento;

(ii) proporcionar un aglutinante seleccionado de cemento, asfalto y combinaciones de los mismos como se describe en el presente documento; y

35 (iii) combinar el relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente del paso (i) con el aglutinante del paso (ii).

[0054] En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para preparar hormigón, donde el método comprende los siguientes pasos:

40 (i) proporcionar una composición como se describe en el presente documento;

(ii) proporcionar un agregado de construcción; y

45 (iii) poner en contacto, preferiblemente mezclar, la composición del paso (i) con el agregado de construcción del paso (ii).

50 [0055] En formas de realización de la invención, el agregado de construcción se selecciona del grupo que consiste en arena, grava, piedra triturada, escoria, hormigón reciclado, arcilla, piedra pómez, perlita, vermiculita y combinaciones de los mismos. En formas de realización preferidas, el agregado de construcción es uno de los agregados definidos en EN 13043 (2002), EN 13383 (2019), EN 12620 (2013) o EN 13242 (2013), preferiblemente el agregado de construcción es uno de los agregados definidos en EN 12620 (2013).

55 [0056] En formas de realización preferidas de la invención, el paso (iii) comprende, además, poner en contacto, preferiblemente mezclar, la composición del paso (i) con el agregado de construcción del paso (ii) y agua. Según la invención, la composición del paso (i), el agregado de construcción del paso (ii) y el agua pueden ponerse en contacto, de manera preferible mezclarse sustancialmente al mismo tiempo o de manera gradual, donde la composición del paso (i) se pone en contacto primero, preferiblemente se mezcla con agua, antes de ponerse en contacto, preferiblemente se mezcla con el agregado de construcción del paso (ii).

60

[0057] En otro aspecto de la invención, se proporciona un hormigón que se puede obtener mediante el método para preparar hormigón descrito en el presente documento.

[0058] En otro aspecto de la invención, se proporciona el uso de un relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente como se describe en el presente documento:

- como un relleno en un aglutinante como se describe en el presente documento;
- como un reemplazo parcial de un aglutinante como se describe en el presente documento en el hormigón;
- para incrementar la resistencia a la compresión del hormigón;
- para mejorar la durabilidad del hormigón; o
- para mejorar la durabilidad del hormigón reduciendo la permeabilidad a cloruro y/o porosidad.

[0059] El experto comprenderá que las formas de realización de la invención descritas en el presente documento en el contexto de la composición, especialmente en relación a las características del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente o en relación a las características del aglutinante, son igualmente aplicables al método para preparar la composición descrita en el presente documento y los usos del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente descrito en el presente documento.

[0060] En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para producir un relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente que comprende los siguientes pasos:

a) proporcionar una materia prima sólida que comprende un mineral de silicato como se describe en el presente documento, donde la materia prima sólida es un material particulado que tiene un área superficial BET de más de 0,01 m²/g y un D50 dentro del rango de 0,1-5000 µm;

b) proporcionar un gas oxidante que comprende CO₂ como se describe en el presente documento;

c) introducir la materia prima sólida y el gas oxidante en una unidad de agitación mecánica; y

d) someter el material de dicha materia prima sólida en presencia del gas oxidante, medios inertes y en presencia de un catalizador de óxido de metal de transición a una operación de agitación mecánica como se describe en el presente documento, en la unidad de agitación mecánica a una presión del gas oxidante de más de 1 atm para obtener el relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente; donde el contenido de CO₂ del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente es superior al 1 % en peso (en peso total del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente),

donde el contenido de CO₂ se determina como la pérdida de masa por encima de 120 °C medida por TGA-MS empleando una trayectoria de temperatura donde la temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min y después disminuyó a la temperatura ambiente a una velocidad de 15 °C/min. En formas de realización preferidas, los medios inertes, preferiblemente medios de trituración o molienda inertes, se recubren con el catalizador de óxido de metal de transición.

Ejemplos

[0061] El área superficial BET, el área superficial acumulativa de desorción BJH de los poros y el ancho de poro promedio de desorción (4V/A por BET) se determinaron a una temperatura de 77K usando una masa de muestra de 0,5-1g, donde las muestras se calentaron a 400 °C durante un ciclo de desorción antes del análisis del área superficial.

[0062] Las mediciones de distribución de tamaño de partículas se llevaron a cabo en un Fritsch Analysette 22 Nanotec usando la teoría de difracción de Fraunhofer.

[0063] El contenido mineral (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y CaO) se determinó mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X empleando un Bruker Tracer 5G.

[0064] El contenido CO₂ se determinó como la pérdida de masa por encima de 120 °C medida por TGA-MS empleando una trayectoria de temperatura, donde la temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 800 °C a una velocidad de 10° C/min y después disminuyó hasta la temperatura ambiente a una velocidad de 15 °C/min empleando una balanza de doble cámara Setaram TAG 16 TGA/DSC acoplada a un Ametek Dycor Proline MS y una muestra de 0,1-2 mg.

[0065] La resistencia a la compresión se probó de acuerdo con ISO 1920:2005, parte 4.

Ejemplo 1

[0066] Se produjeron cenizas volantes carboxiladas mecanoquímicamente insertando una muestra de 10 g de cenizas volantes en una celda de presión con 500 gramos de medios inertes (bolas de acero inoxidable) recubiertos con dióxido de titanio. La celda se presurizó a 1 MPa (9.87 atm), se colocó en un molino de bolas de alta energía y se hizo girar a 5000 r.p.m. durante 48 horas. La reacción se inició a temperatura ambiente y no se aplicó calentamiento o enfriamiento.

Ejemplo 2

[0067] Dos muestras de cenizas volantes crudas A y B se carboxilaron ("trataron") mecanoquímicamente con un proceso según el ejemplo 1, donde la agitación mecánica y la presión de CO₂ se adaptaron de tal manera que se obtuvo un producto con las características establecidas en la siguiente tabla. La muestra cruda A se obtuvo de la planta de carbón de Genessee, Alberta (Canadá) y cumple con los requisitos de la clase F de la norma ASTM C618 (2019). La muestra cruda B se obtuvo de la planta de carbón de Civita Vecchia (Italia). La muestra cruda C se obtuvo de la planta de carbón de Cordemais (Francia). Las cenizas volantes crudas de las muestras B y C se consideran generalmente cenizas volantes inferiores que no son adecuadas para usarse como relleno de hormigón a concentraciones superiores al 10 % en peso.

	A - cruda	A - Tratada	B - cruda	B- tratada	C - cruda	C- tratada
Densidad (g/cm ³)	2,09	3,06	2,36	2,79	2,25	2,33 ²⁵
CO ₂ (% en peso)	<0,1	9	<0,1	6	0,1	4
SiO ₂ (% en peso)	56,39	39,45	54,71	45,92	53,76	45,95
Al ₂ O ₃ (% en peso)	23,71	16,31	22,42	18,91	25,23	21,37 ³⁰
Fe ₂ O ₃ (% en peso)	3,55	24,74	6,59	14,63	5,58	15,08
CaO (% en peso)	9,3	6,4	5,11	4,28	3,58	3,08
D10 (μm)	3,8	0,2	2,6	0,2	6,5	0,1
D50 (μm)	29,6	8,4	14,9	7	39,2	5,5 ³⁵
D90 (μm)	143,3	46,9	68	37,8	358	35,2
D(4;3) (μm)	56,51	20,38	26,87	13,8	114,83	15,11
Área superficial BET (m ² /g)	16,1858	32,2091	2,95	5,55	5,5	9,8 ⁴⁰
Ancho de poro promedio de desorción (4V/A por BET) (nm)	12,3	8,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Área superficial acumulativa de desorción BJH de los poros (m ² /g)	24,1221	43,9139	n.d.	n.d.	n.d.	n.d. 45
n.d. = no determinado						

[0068] Las cenizas volantes carboxiladas mecanoquímicamente A y B se usaron como relleno mezclando con cemento Portland a una relación peso:peso de 1:5 (relleno:cemento).

[0069] Las mezclas obtenidas de las cenizas volantes carboxiladas mecanoquímicamente y cemento Portland se mezclaron cada una con grava fina y agua (empleando relaciones idénticas para cada muestra) para obtener una lechada de hormigón. La resistencia a la compresión del hormigón resultante se monitoreó después de 2, 7 y 28 días.

[0070] A modo de comparación, se preparó la lechada de hormigón similar usando las muestras de cenizas volantes crudas A y B y cemento Portland puro.

Resistencia a la compresión (MPa)	2 días	7 días	28 días
A - Cruda	26,6	39,9	53,0

B - Cruda	26,3	39,3	54,6
C - Cruda	24,9	36,2	49
A - Tratada	32,2	42,6	64,1
B- Tratada	32,7	42,7	66,2
C - Tratada	30,3	45,4	62,8
Cemento Portland	34,1	48,1	60,9

[0071] Como puede observarse a partir de las mediciones de resistencia a la compresión, los rellenos minerales carboxilados mecanoquímicamente de la presente invención proporcionan un incremento en el rendimiento inesperadamente grande en comparación con las materias primas (como cenizas volantes). Además, se descubrió sorprendentemente que los rellenos minerales carboxilados mecanoquímicamente de la presente invención incluso superan las mezclas de cemento puro.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende un relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente y un aglutinante; donde el aglutinante se selecciona del grupo que consiste en cemento, asfalto y combinaciones de los mismos; y donde el relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente se puede obtener mediante un método que comprende los siguientes pasos:
- a) proporcionar una materia prima sólida que comprende un mineral de silicato, donde la materia prima sólida es un material particulado que tiene un área superficial BET de más de 0,01 m²/g y un D50 dentro del rango de 0,1 a 5000 µm;
 - b) proporcionar un gas oxidante que comprende CO₂;
 - c) introducir la materia prima sólida y el gas oxidante en una unidad de agitación mecánica; y
 - d) someter el material de dicha materia prima sólida a una operación de agitación mecánica en presencia del gas oxidante a una presión del gas oxidante de más de 1 atm para obtener el relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente;
- donde el contenido CO₂ del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente es superior al 1 % en peso (en peso total del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente) donde el contenido de CO₂ se determina como la pérdida de masa por encima 120 °C medida por TGA-MS empleando una trayectoria de temperatura donde la temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min y después disminuyó hasta la temperatura ambiente a una velocidad de 15 °C/min.
2. Composición según la reivindicación 1, donde la materia prima sólida comprende o consiste en un material seleccionado del grupo que consiste en piroxenos, silicatos de magnesio hidratados, talco, serpentinas, olivino, cenizas volantes, cenizas de fondo y combinaciones de los mismos, preferiblemente cenizas volantes.
3. Composición según la reivindicación 2, donde la materia prima sólida comprende o consiste en cenizas volantes, preferiblemente cenizas volantes que cumplen los requisitos de la norma ASTM C618 (2019), de la manera más preferible, cenizas volantes que cumplen los requisitos de la clase C de la norma ASTM C618 (2019).
4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde
- el área superficial BET del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente obtenido en el paso (d) es al menos el 110 % del área superficial BET de la materia prima sólida del paso (a); y/o
 - donde el área superficial acumulativa de desorción BJH de los poros del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente obtenido en el paso (d) es al menos el 110 %, preferiblemente al menos el 120 %, más preferiblemente al menos el 150 %, del área superficial acumulada de desorción BJH de los poros de la materia prima sólida del paso (a) y el ancho de poro promedio de desorción (4V/A por BET) del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente obtenido en el paso (d) no es más del 90 %, preferiblemente no más del 85 %, más preferiblemente no más del 80 %, del ancho de poro promedio de desorción (4V/A por BET) de la materia prima sólida del paso (a).
5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde el relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente tiene un D50 dentro del rango de 0,5 a 50 µm, preferiblemente de 1 a 25 µm, de la manera más preferible, de 1 a 10 µm.
6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde el gas oxidante comprende más del 90 % en moles de CO₂, preferiblemente más del 95 % en moles de CO₂.
7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde el paso (d) se realiza
- a una presión de más de 3 atm, preferiblemente más de 6 atm;
 - a una temperatura de menos de 100 °C, preferiblemente menos de 60 °C, más preferiblemente menos de 30°C; y/o
 - durante al menos 1 hora, preferiblemente durante al menos 4 horas, más preferiblemente durante al menos 8 horas.
8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, donde la operación de agitación mecanoquímica del paso (d) comprende trituración, molienda, mezclado, batida, cizallamiento, agitación, mezclado, un lecho fluidizado o ultrasonificación, preferiblemente trituración, molienda, mezclado, batida, cizallamiento o ultrasonificación.

- 5 9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde el paso (d) se realiza en presencia de un catalizador, preferiblemente un catalizador de óxido de metal de transición, más preferiblemente un catalizador de dióxido de metal de transición, de la manera más preferible, un catalizador de dióxido de metal de transición seleccionado del grupo que consiste en óxidos de hierro, óxidos de cobalto, óxidos de rutenio, óxidos de titanio y combinaciones de los mismos.
- 10 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, donde el aglutinante es un cemento, preferiblemente un cemento hidráulico, de la manera más preferible, cemento Portland.
- 15 11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende más del 0,1 % en peso (en peso total de la composición), preferiblemente más del 1 % en peso, más preferiblemente más del 5 % en peso del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente; y más del 0,1 % en peso (en peso total de la composición), preferiblemente más del 1 % en peso, preferiblemente más del 20 % en peso del aglutinante.
- 20 12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, que comprende 5-70 % en peso (en peso total de la composición), preferiblemente 10-60 % en peso, más preferiblemente 20-50 % en peso del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente y 30-95 % en peso (en peso total de la composición), preferiblemente 40-90 % en peso, preferiblemente 50-80 % en peso del aglutinante.
- 25 13. Método para preparar una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, que comprende los siguientes pasos:
- (i) proporcionar un relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente;
- (ii) proporcionar un aglutinante seleccionado de cemento, asfalto y combinaciones de los mismos, preferiblemente un cemento, más preferiblemente un cemento hidráulico, de la manera más preferible, cemento Portland; y
- (iii) combinar el relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente del paso (i) con el aglutinante del paso (ii);
- donde el relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente se puede obtener mediante un método que comprende los siguientes pasos:
- 30 a) proporcionar una materia prima sólida que comprende un mineral de silicato, donde la materia prima sólida es un material particulado que tiene un área superficial BET de más de 0,01 m²/g y un D50 dentro del rango de 0,1-5000 mm;
- 35 b) proporcionar un gas oxidante que comprende CO₂;
- c) introducir dicha materia prima sólida y dicho gas oxidante en una unidad de agitación mecánica; y
- d) someter el material de dicha materia prima sólida a una operación de agitación mecánica en presencia de dicho gas oxidante a una presión del gas oxidante de más de 1 atm para obtener la carga mineral carboxilada mecanoquímicamente;
- 40 donde el contenido de CO₂ del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente es superior al 1 % en peso (en peso total del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente) donde el contenido de CO₂ se determina como la pérdida de masa por encima de 120 °C medida por TGA-MS empleando una trayectoria de temperatura donde la temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min y después disminuyó hasta temperatura ambiente a una velocidad de 15 °C/min.
- 45 14. Método para preparar hormigón, donde dicho método comprende los siguientes pasos:
- (i) proporcionar una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-12;
- (ii) proporcionar un agregado de construcción; y
- 50 (iii) poner en contacto, preferiblemente mezclar, la composición del paso (i) con el agregado de construcción del paso (ii).
15. Uso de un relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente:
- 55 • como un relleno en un aglutinante seleccionado del grupo que consiste en cemento, asfalto y combinaciones de los mismos;
- como un reemplazo parcial de un aglutinante en el hormigón; donde el aglutinante se selecciona del grupo que consiste en cemento, asfalto y combinaciones de los mismos;
- 60 • para incrementar la resistencia a la compresión del hormigón;
- para mejorar la durabilidad del hormigón; o
- para mejorar la durabilidad del hormigón reduciendo la permeabilidad al cloruro y/o porosidad.

donde el relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente se puede obtener mediante un método que comprende los siguientes pasos:

- 5 a) proporcionar una materia prima sólida que comprende un mineral de silicato, donde la materia prima sólida es un material particulado que tiene un área superficial BET de más de 0,01 m²/g y un D50 dentro del rango de 0,1-5000 nm;
 - b) proporcionar un gas oxidante que comprende CO₂;
 - c) introducir dicha materia prima sólida y dicho gas oxidante en una unidad de agitación mecánica; y
 - 10 d) someter el material de dicha materia prima sólida a una operación de agitación mecánica en presencia de dicho gas oxidante a una presión del gas oxidante de más de 1 atm para obtener la carga mineral carboxilada mecanoquímicamente;
- 15 donde el contenido de CO₂ del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente es superior al 1 % en peso (en peso total del relleno mineral carboxilado mecanoquímicamente) donde el contenido de CO₂ se determina como la pérdida de masa por encima de 120 °C medida por TGA-MS empleando una trayectoria de temperatura donde la temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min y después disminuyó hasta temperatura ambiente a una velocidad de 15 °C/min.