

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 510**

51 Int. Cl.:

C04B 28/02	(2006.01)
C04B 28/08	(2006.01)
C04B 28/14	(2006.01)
C04B 28/18	(2006.01)
C04B 7/153	(2006.01)
C04B 7/24	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.10.2018 PCT/FR2018/052620**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.05.2019 WO19086781**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2018 E 18800711 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2024 EP 3704075**

54 Título: **Composición de mortero a base de escoria activada por un subproducto**

30 Prioridad:

30.10.2017 FR 1760236

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

15.11.2024

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN WEBER (100.0%)
2-4 rue Marco Polo
94370 Sucy-en-Brie, FR**

72 Inventor/es:

**LAMBERET, SÉVERINE;
BURTIN, JEAN-CLAUDE y
GOMES, JOSÉ**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 987 510 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

Composición de mortero a base de escoria activada por un subproducto

5 La presente invención se refiere a una composición de mortero seco que comprende, como aglutinante hidráulico, un derivado de aluminosilicato de calcio activado por un subproducto industrial. La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar un mortero adhesivo mezclando dicha composición de mortero seco.

10 Actualmente existen en el mercado formulaciones de morteros, en particular para adhesivos de baldosas, que comprenden ligantes hidráulicos a base de derivados de aluminosilicatos de calcio tales como escorias activadas de alto horno. Estos aglutinantes permiten, en particular, limitar la cantidad de cemento Portland en las formulaciones de mortero adhesivo y, en consecuencia, también reducir la huella de carbono de estos productos. Específicamente, los procedimientos para fabricar clínker requieren operaciones de descarbonatación, calcinación, clínker y calentamiento, en particular a temperaturas muy altas del orden de 1450 °C. Los cementos Portland y los cementos con alto contenido de alúmina son, por ejemplo, la causa de emisiones de alrededor de 800 kg de CO₂ por tonelada de cemento producida. También consumen recursos energéticos y naturales. Las formulaciones con bajo contenido de cemento Portland, por ejemplo, que contienen menos del 1 % en peso de cemento con respecto a la composición total, permiten reducir considerablemente la huella de CO₂ y eliminar la marca de seguridad de “producto corrosivo”. Por otro lado, determinadas formulaciones a base de escoria de alto horno activadas por cementos Portland y/o cementos con alto contenido de alúmina pueden tener un rendimiento limitado a bajas temperaturas, debido a una baja reactividad, en particular a temperaturas frías, por debajo de 10 °C. En consecuencia, se busca mejorar aún más esta reactividad a baja temperatura.

25 El documento FR2952050 describe una composición de mortero que comprende un aglutinante hidráulico que comprende al menos un derivado de aluminosilicato de calcio (escoria granulada de alto horno molida) y al menos una fuente de sulfato de calcio, micropartículas de escoria con una finura superior o igual a 6000 Blaine, al menos una base en una cantidad inferior o igual al 1 % del peso total del aglutinante y agregados y/o cargas.

30 La presente invención se sitúa dentro de este contexto, cuya invención proporciona una composición de mortero seco basada en derivados de aluminosilicato de calcio, que comprende, como activador, una escoria rica en el elemento aluminio, denominada en lo sucesivo escoria con alto contenido de alúmina, que es un subproducto industrial.

La presente invención se refiere a una composición de mortero seco que comprende:

35 - un aglutinante hidráulico que comprende al menos un derivado de aluminosilicato de calcio, al menos una escoria granulada molida con alto contenido de alúmina que comprende menos del 30 % en peso de sílice, siendo dicha escoria con alto contenido de alúmina una escoria en donde la alúmina es el constituyente más abundante, siendo la cantidad total de derivado de aluminosilicato de calcio distinto de la escoria con alto contenido de alúmina entre el 5 % y el 60 % en peso con respecto a la composición de mortero seco y la cantidad total de derivado de aluminosilicato de calcio granulada con alto contenido de alúmina la escoria de mina está entre el 0,1 % y el 5 % del peso total de la composición de mortero seco, y en al menos una fuente de sulfato de calcio,

- agregados y/o cargas, y

45 - al menos una base en una cantidad inferior o igual al 0,5 % del peso total de la composición de mortero seco.

50 Dentro del significado de la presente invención, se entiende por “escoria con alto contenido de alúmina” una escoria en la que la alúmina es el constituyente más abundante.

55 En este documento, las composiciones químicas elementales se dan como % en peso equivalente de óxido. Por ejemplo, decir que una sustancia contiene un X% de alúmina significa que esta sustancia contiene el elemento aluminio en una cantidad equivalente a la proporcionada por un X% de alúmina; esto no significa necesariamente que la sustancia contenga alúmina como compuesto químico o constituyente mineralógico.

Una escoria es un subproducto de un procedimiento industrial que implica la fusión de un producto de partida, cuya fusión tiene por objeto separar los metales de una fase de óxido, esta última denominada “escoria”.

60 En el sentido de la presente invención, el término “granulado” significa que la escoria fundida con alto contenido de alúmina se ha sometido a enfriamiento térmico con agua, lo que da como resultado la obtención de granos, que son en general predominantemente amorfos. La escoria granulada se muele a continuación para activarla, como se explica con mayor detalle en el resto del texto.

65 La escoria granulada molida con alto contenido de alúmina comprende preferiblemente entre el 30 % en peso y el 60 % en peso, en particular del 30 % al 50 % en peso, preferiblemente entre el 32 % y el 45 % en peso, o incluso entre el 35 % y el 43 % en peso de alúmina.

ES 2 987 510 T3

- 5 Ventajosamente, el contenido de sílice de la escoria granulada con alto contenido de alúmina molida está entre el 5 % y el 25 % en peso, o incluso entre el 10 % y el 20 % en peso con respecto a todos los componentes de la escoria granulada con alto contenido de alúmina. Preferiblemente, la escoria granulada molida con alto contenido de alúmina comprende entre el 12 % y el 18 % en peso de sílice.
- 10 Preferiblemente, la escoria granulada con alto contenido de alúmina también comprende cal (CaO). El contenido de cal es inferior al contenido de alúmina, tal como se indicó anteriormente; está preferiblemente entre el 20 % y el 40 % en peso, en particular entre el 25 % y el 35 % en peso.
- 15 Para no afectar negativamente a las propiedades de activación de la escoria con alto contenido de alúmina, el contenido de óxido de hierro en la escoria con alto contenido de alúmina es preferiblemente inferior al 5 % en peso, en particular inferior al 3 % en peso e incluso inferior al 2 % en peso.
- 20 La escoria granulada molida con alto contenido de alúmina es ventajosamente predominantemente, o incluso completamente, amorfa. El contenido de material amorfo, determinado por difracción de rayos X según el método de Rietveld, es preferentemente de al menos el 66 %, en particular el 90 %, e incluso el 95 % o el 98 % en peso.
- 25 La escoria granulada molida con alto contenido de alúmina se obtiene preferiblemente del reciclaje, mediante fusión completa, de catalizadores usados para la desulfuración de productos petrolíferos, en particular de catalizadores a base de molibdeno y/o cobalto. Estos catalizadores se reciclan y se obtiene una cierta cantidad de productos de desecho o subproductos durante los ciclos de reciclaje. Uno de los subproductos obtenidos es una escoria con alto contenido de alúmina, cuyo contenido de sílice es inferior al 30 % en peso. La escoria con alto contenido de alúmina comprende preferiblemente molibdeno o cobalto, en un contenido en peso de como máximo el 0,5 % expresado en peso de óxido.
- 30 Este subproducto está, al final del reciclado del catalizador, en forma de agregados que tienen un tamaño medio generalmente de entre 2 y 5 mm. Con este diámetro, los agregados de escorias con alto contenido de alúmina son generalmente inertes. Para hacerlos reactivos, es preferible molerlos para obtener partículas finas. Esta operación de trituración debe tenerse en cuenta para calcular la huella de carbono durante la fabricación del aglutinante. Sin embargo, si se compara con la huella de carbono de un procedimiento de fabricación de un cemento con alto contenido de alúmina o sulfoaluminato, la operación de molienda permite reducir las emisiones de CO₂ en más de un 90 %.
- 35 La escoria granulada molida con alto contenido de alúmina está preferiblemente en forma de gránulos molidos que tienen un diámetro de partícula D50 de menos de 20 µm, preferiblemente de menos de 15 µm. El diámetro D50 es el diámetro tal que el 50 % en peso de las partículas tienen un diámetro menor que este valor D50. Esta finura de las partículas permite, en particular, dar a la escoria granulada con alto contenido de alúmina una buena reactividad, lo que permite su uso en una composición de mortero y obtener las propiedades esperadas en términos de tiempo de fraguado y resistencia mecánica.
- 40 La escoria con alto contenido de alúmina, por su acción activadora, permite en particular mejorar la reactividad del aglutinante a temperaturas relativamente bajas, como por ejemplo a 5 °C.
- 45 La base también participa en la activación del aglutinante hidráulico. Sin embargo, las cantidades de base necesarias son muy bajas, lo que permite considerar que el sistema de activación es un sistema de activación leve en comparación con los sistemas en los que es necesario añadir un activador alcalino en una cantidad significativamente mayor, lo que da lugar a un pH alto capaz de provocar una irritación cutánea grave durante la manipulación de los productos. Su contenido es preferiblemente inferior al 0,3 % en peso con respecto al peso de la composición de mortero seco.
- 50 La base se elige preferiblemente de hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos o derivados de silicatos de metales alcalinos o alcalinotérreos. En particular, se pueden mencionar KOH, Ca(OH)₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, Li₂CO₃, Na₂SiO₃. Puede ser una mezcla de bases, de modo que la cantidad total de la mezcla de bases sea inferior al 0,5 %, en particular al 0,3 %, del peso total de la composición de mortero.
- 55 El derivado de aluminosilicato de calcio es preferiblemente un subproducto industrial. Ventajosamente, la alúmina no es el constituyente más abundante del derivado de aluminosilicato de calcio.
- 60 El derivado de aluminosilicato de calcio se elige preferiblemente de escorias de alto horno granuladas molidas, cenizas volantes tales como cenizas volantes de aluminosilicato, arcilla calcinada y/o polvo de arcilla expandida, o cenizas volantes de aluminosilicato de calcio, en particular de carbón, en particular de lignito, de carbón subbituminoso, de carbón bituminoso, etc.
- 65 Preferiblemente, al menos un derivado de aluminosilicato de calcio tiene una finura inferior a 6000 Blaine. El término "Blaine" es una unidad para medir la finura de la molienda de un ingrediente sólido, expresada en cm² por gramo de sólido. Esta unidad se usa para medir el área de superficie de trabajo de los granos de sólido.

ES 2 987 510 T3

El aglutinante hidráulico también puede comprender micropartículas de escoria de alto horno granulada molida, cuya finura oscila entre 6000 y 15000 Blaine.

5 La fuente de sulfato de calcio se elige ventajosamente de yeso, hemihidrato, yeso y/o anhidrita, solos o como una mezcla.

El aglutinante hidráulico también puede comprender sulfatos de un metal alcalino tal como litio, sodio y/o potasio, preferentemente en una cantidad inferior o igual al 0,5 % del peso total de la composición de mortero seco.

10 El aglutinante hidráulico también puede comprender cemento Portland, un cemento con alto contenido de alúmina y/o un cemento de sulfoaluminato, preferiblemente en una cantidad inferior o igual al 1 % del peso total de la composición de mortero seco.

15 El aglutinante hidráulico representa preferiblemente del 5 % al 70 %, en particular del 10 % al 60 % del peso total de la composición de mortero seco. La cantidad total de derivado de aluminosilicato de calcio (que no sea la escoria con alto contenido de alúmina) está preferiblemente entre el 20 % y el 50 % en peso con respecto a la composición de mortero seco. La cantidad total de escoria granulada con alto contenido de alúmina molida está preferiblemente entre el 0,5 % y el 3 % del peso total de la composición de mortero seco. La cantidad total de la fuente de sulfato de calcio está preferiblemente entre el 0,5 % y el 4 %, en particular entre el 1 % y el 3 % del peso total de la composición de mortero seco.

20 Las cargas son materiales minerales inertes finamente molidos, de tipo calcáreo o silíceo. Su contenido está generalmente entre el 0 y el 30 % en peso con respecto a la composición de mortero seco. Los agregados usados generalmente en las composiciones de mortero tienen un diámetro inferior a 8 mm. Los áridos son granos minerales, en particular granos de piedra, grava, arenilla, guijarros y/o arenas. El contenido de agregados varía preferiblemente entre el 20 % y el 95 % en peso con respecto a la composición de mortero seco.

25 La composición es una composición seca ya que la mayoría de sus constituyentes están en forma pulverulenta. Los porcentajes de cada uno de los constituyentes se dan como porcentajes en peso con respecto a todos los componentes de dicha composición.

30 La composición también puede comprender uno o más aditivos, elegidos entre agentes reológicos, agentes de retención de agua, agentes de retención de aire, espesantes, agentes protectores biocidas, dispersantes, pigmentos, aceleradores y/o retardadores, o resinas poliméricas. El contenido total de aditivos y mezclas varía convencionalmente entre el 0,001 % y el 10 % en peso con respecto al peso total de la composición de mortero seco.

35 La presencia de estos diversos aditivos permite, en particular, adaptar el tiempo de fraguado o la reología de la composición de mortero húmedo, es decir, después de mezclarla con agua, para cumplir con las expectativas en función del producto deseado.

40 La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar una composición de mortero húmedo, en particular una composición de mortero adhesiva, mezclando la composición de mortero seco según la invención con agua. La presencia de escoria con alto contenido de alúmina como activador permite acelerar ventajosamente la cinética de endurecimiento de la composición de mortero, tanto a 20 °C como a una temperatura más baja, por ejemplo a 5 °C.

45 Los ejemplos a continuación ilustran la invención sin limitar el alcance de la misma.

50 En los siguientes ejemplos se usa una escoria granulada molida con alto contenido de alúmina, derivada del reciclaje, mediante fusión completa, de catalizadores para la desulfuración de productos petrolíferos que se basan en cobalto y molibdeno. Los principales componentes de esta escoria son alúmina (41 %), cal (32,6 %), sílice (12,6 %), óxido de magnesio (8,9 %), óxido de hierro (1,6 %) y azufre (1,6 %). Otros óxidos, en particular de molibdeno, níquel, cobalto, cromo, vanadio, zinc, manganeso, fósforo, potasio, titanio, así como cloro, también están presentes en la escoria, pero en un contenido mínimo, inferior al 0,5 %.

55 Los gránulos de esta escoria con alto contenido de alúmina que tienen un diámetro máximo de 5 mm se trituraron para obtener una finura equivalente a la de un cemento. La distribución del tamaño de partícula de la escoria granulada molida con alto contenido de alúmina es la siguiente: D₁₀ de 0,7 µm, D₅₀ de 10 µm y D₉₀ de 34 µm.

60 Esta escoria granulada molida con alto contenido de alúmina se usó en los siguientes ejemplos como activador del aglutinante hidráulico.

65 Se prepararon diversas formulaciones de composiciones de mortero mezclando los constituyentes en las proporciones indicadas a continuación en la tabla 1. La composición 1 se proporciona a modo de comparación y no contiene la escoria granulada molida con alto contenido de alúmina que actúa como activador. Las composiciones 2 y 3 son composiciones de mortero según la presente invención.

ES 2 987 510 T3

Tabla 1

Componentes en %	Composición 1	Composición 2	Composición 3
Escoria (4500 Blaine)	35	35	35
Escoria (>6500 Blaine)	4,5	4,5	0,0
Carga calcárea fina	5	5	9,5
Éter de celulosa	0,40	0,40	0,40
Polvo de polímero (copolímero de etileno-acetato de vinilo)	3,50	3,50	3,50
Arena silíceas	48,9	47,4	47,4
Sulfato de calcio	1,5	1,5	1,5
Sulfato de metales alcalinos	0,1	0,1	0,1
Carbonato de metales alcalinos	0,1	0,1	0,1
Cemento Portland	0,9	0,9	0,9
Escoria granulada molida con alto contenido de alúmina	0	1,5	1,5
Cal	0,1	0,1	0,1

Estas mezclas pulverulentas se mezclaron con agua con una proporción de mezcla del 26 %, a una temperatura de 20 °C.

Los ensayos se llevaron a cabo en los morteros que tenían las composiciones secas que figuran en la tabla 1; se resumen en el cuadro 2 que figura a continuación.

La consistencia del mortero adhesivo se evalúa midiendo la viscosidad de Brookfield.

La adhesión inicial corresponde a un ensayo de resistencia a la tracción realizado según el método descrito en la norma EN 12004. La resistencia a la tracción expresada en MPa se mide tirando después de 24 h, según el método descrito en la norma EN 1348 § 8.2.

Los tiempos de fraguado se obtienen midiendo el Vicat al inicio del fraguado y el Vicat al final del fraguado.

El tiempo de unión es el tiempo transcurrido tras el cual las baldosas se mantienen lo suficiente como para poder volver a abrir las instalaciones al tráfico y crear las juntas. Para estimarlo en las condiciones más desfavorables, se realiza a 5 °C y simulando una prueba de renovación en baldosas antiguas no porosas. Las piezas se unen mediante un peine de 9x9x9 mm³ sobre una maqueta de loza esmaltada. El tiempo de unión se define determinando cualitativamente el momento en que resulta imposible mover las baldosas mediante la aplicación de una fuerza de corte.

Tabla 2

	Composición 1	Composición 2	Composición 3
Viscosidad (mPa.s)	400	470	380
Adhesión inicial a las 24 h (MPa)	0,3	0,5	0,4
Tiempo de ajuste (h): inicio del ajuste/final del ajuste a 20 °C	13/14	7/8,5	7,5/9
Tiempo de unión a 5 °C en baldosas antiguas	72h	<24h	<24h

La activación por la escoria granulada molida con alto contenido de alúmina permite acelerar considerablemente la cinética de endurecimiento a 20 °C y también a 5 °C. El tiempo de unión, incluso en condiciones muy desfavorables (aplicación a 5 °C sobre baldosas antiguas), se reduce de 72 h a menos de 24 h, es decir, hasta un nivel de rendimiento equivalente al de una formulación de mortero adhesivo convencional a base de cemento Portland.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de mortero seco que comprende:
 - 5 -un aglutinante hidráulico que comprende al menos un derivado de aluminosilicato de calcio, al menos una escoria granulada molida con alto contenido de alúmina que comprende menos del 30 % en peso de sílice, siendo dicha escoria con alto contenido de alúmina una escoria en donde la alúmina es el constituyente más abundante, siendo la cantidad total de derivado de aluminosilicato de calcio distinto de la escoria con alto contenido de alúmina entre el 5 % y el 10 60 % en peso con respecto a la composición de mortero seco y la cantidad total de derivado de aluminosilicato de calcio granulado con alto contenido de alúmina la escoria de mina está entre el 0,1 % y el 5 % del peso total de la composición de mortero seco, y en al menos una fuente de sulfato de calcio,
 - 15 -agregados y/o cargas, y
 - al menos una base en una cantidad inferior o igual al 0,5 % del peso total de la composición de mortero seco.
2. La composición de mortero según la reivindicación anterior, tal que la escoria granulada molida con alto contenido de alúmina comprende entre el 30 % en peso y el 60 % en peso de alúmina, preferiblemente entre el 32 % y el 45 % en peso de alúmina.
3. La composición de mortero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de sílice de la escoria granulada con alto contenido de alúmina molida está entre el 5 % y el 25 % en peso, en particular entre el 10 % y el 20 % en peso.
4. La composición de mortero según una de las reivindicaciones anteriores, tal que la escoria granulada molida con alto contenido de alúmina es predominantemente amorfa.
5. La composición de mortero según una de las reivindicaciones anteriores, tal que la escoria granulada molida con alto contenido de alúmina se obtiene del reciclaje, mediante la fusión completa, de los catalizadores usados para la desulfuración de productos petrolíferos, en particular de los catalizadores a base de molibdeno y/o cobalto.
6. La composición de mortero según una de las reivindicaciones anteriores, tal que la cantidad total de escoria granulada molida con alto contenido de alúmina está entre el 0,5 % y el 3 % del peso total de la composición de mortero seco.
7. La composición de mortero según una de las reivindicaciones anteriores, tal que el derivado de aluminosilicato de calcio se elige de escorias de alto horno granuladas molidas, cenizas volantes tales como cenizas volantes de aluminosilicato, arcilla calcinada y/o polvo de arcilla expandida, o cenizas volantes de aluminosilicato de calcio, en particular de carbón, en particular de lignito, de carbón subbituminoso o de carbón bituminoso.
8. La composición de mortero según la reivindicación anterior, tal que al menos un derivado de aluminosilicato de calcio tiene una finura inferior a 6000 Blaine.
9. La composición de mortero según una de las reivindicaciones anteriores, tal que el aglutinante comprende micropartículas de escoria granulada de alto horno molida, cuya finura oscila entre 6000 y 15000 Blaine.
10. La composición de mortero según una de las reivindicaciones anteriores, tal que el aglutinante hidráulico comprende cemento Portland, en una cantidad inferior al 1 % del peso total de la composición de mortero seco.
11. La composición de mortero según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la fuente de sulfato de calcio se elige de yeso, hemihidrato, yeso y/o anhidrita, solo o como una mezcla.
12. La composición de mortero según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la base se elige de hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos o derivados de silicatos de metales alcalinos o alcalinotérreos.
13. La composición de mortero según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además uno o más aditivos, seleccionados de agentes reológicos, agentes de retención de agua, agentes incorporadores de aire, espesantes, agentes protectores biocidas, dispersantes, pigmentos, aceleradores y/o retardadores, o resinas poliméricas.

14. Un procedimiento para preparar una composición de mortero húmedo, en particular una composición de mortero adhesiva, mezclando la composición de mortero seco según una de las reivindicaciones anteriores con agua.