



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 266 711**

⑤1 Int. Cl.:
C04B 28/02 (2006.01)
C04B 22/14 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **03028471 .5**
⑧6 Fecha de presentación : **12.12.2003**
⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1544182**
⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2005**

⑤4 Título: **Aglutinante hidráulico.**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

⑦3 Titular/es: **Alexander Kehrmann**
Marie-Curie-Strasse 17
46509 Xanten, DE
Kerr-McGee Pigments International GmbH

⑦2 Inventor/es: **Kehrmann, Alexander**

⑦4 Agente: **Arias Sanz, Juan**

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

Aglutinante hidráulico.

La invención se refiere a un aglutinante hidráulico con el componente principal cemento al que se ha añadido sulfato de hierro (II) para la reducción del cromato así como a un reductor de cromato y a su uso.

El cemento se aplica en la industria de materiales de construcción en forma de aglutinante hidráulico finamente molido para la fabricación de hormigón mortero piedras de hormigón y piezas terminadas. En el procesamiento del cemento es desventajoso que éste debido a su contenido de cromato puede originar alergia y producir eczemas. Aquí en particular el cromato soluble es la causa de las reacciones alérgicas.

Es conocido utilizar sulfato de hierro (II) como reductor del cromato (VI) que se encuentra en el cemento en forma de trazas. El sulfato de hierro (II) reduce el cromo (VI) soluble a cromo (III) insoluble. De esta manera pueden evitarse deterioros de la salud. La utilización de sulfato de hierro (II) como aditivo en el cemento para la reducción de cromato está descrita por ejemplo en los documentos DE 19744035 A1 y EP 1314706 A2. En Manns, W.; Laskowski, Ch.: Eisen(II)sulfat als Zusatz zur Chromatreduzierung in BE-Z: Beton, H. 2/1999, págs. 78-85, se trata la misma problemática.

Fundamentalmente, se debe constatar que la capacidad de reacción del sulfato de hierro (II) en el cemento decrece al aumentar la duración del almacenamiento o envejecimiento. La capacidad de almacenamiento usual del cemento con bajo contenido de cromato asciende a tres hasta un máximo de seis meses. Al pasar la fecha de caducidad en realidad el cemento y ano debería usarse porque entonces la proporción de cromato en el cemento se encuentra por encima del valor legalmente permitido de 2 ppm.

También debe notarse que la utilización del sulfato de hierro (II) en particular si éste se elabora de forma costosa antes de añadirlo al cemento tiene consecuencias desventajosas en los costes del aglutinante hidráulico.

Por ello la invención se basa en el objetivo de presentar partiendo del estado de la técnica un aglutinante hidráulico al menos equivalente desde el punto de vista de la aplicación técnica pero más ventajoso desde el punto de vista de los costes con bajo contenido de cromato con una alta resistencia frente al almacenamiento o al envejecimiento, así como un reductor de cromato mejorado para la utilización práctica y su uso.

Se alcanza la parte del objetivo que se refiere al aglutinante hidráulico como expone la reivindicación 1. El reductor de cromato según la invención está caracterizado en la reivindicación 16. La reivindicación 20 se dirige al uso del reductor de cromato según la invención.

Según la invención se aplica un reductor de cromato que contiene dos componentes de sulfato de hierro (II). El primer componente está compuesto por una sal de filtrado de la fabricación del dióxido de titanio. El segundo componente es caparrosa verde. Además a ambos componentes de sulfato de hierro(II) se añade un regulador mineral de la acidez.

La caparrosa verde húmeda (heptahidrato de sulfato de hierro (II)) se produce como residuo o producto secundario en diversos procesos industriales por

ejemplo en la fabricación del dióxido de titanio a partir del mineral de titanio. En la fabricación de dióxido de titanio mediante el procedimiento del sulfato se desintegra el mineral de titanio finamente molido con ácido sulfúrico concentrado. El dióxido de hierro presente en el mineral reacciona formando sulfato de hierro el mineral de titanio forma sulfato de titanio. Se lleva a cabo la separación del sulfato de hierro del sulfato de titanio por cristalización. Debido a la mayor hidrosolubilidad el sulfato de hierro cristaliza formando sulfato de hierro (II) verde y puede separarse. Esta llamada caparrosa verde (heptahidrato de sulfato de hierro (II)) de esta manera es un producto residual de la fabricación de dióxido de titanio. Es de consistencia húmeda, pero posee las mismas propiedades químicas que el sulfato de hierro (II) seco, molido y preparado en particular en cuanto a la reducción del cromato (VI). La sal verde es en este sentido considerablemente más económica. Lo mismo vale para la sal de filtrado de la fabricación de dióxido de titanio. En este caso se trata de un monohidrato de sulfato de hierro (II). Como éste sin embargo contiene una proporción muy alta de ácido sulfúrico según la invención se reduce el contenido de ácido de la sal de filtrado. Para esto, se utiliza un regulador mineral de la acidez que preferentemente se mezcla con la sal de filtrado. El regulador de la acidez tiene la función adicional de mejorar las propiedades reológicas del aglutinante hidráulico.

Según la reivindicación 2 se aplica un reductor de cromato que contiene dos componentes de sulfato de hierro(II). El primer componente está compuesto por sal de filtrado de la fabricación de dióxido de titanio a la que se añade un regulador mineral de la acidez. El segundo componente es sal verde.

Preferentemente como regulador mineral de la acidez se aplica piedra caliza molida como lo prevé la reivindicación 3. Se añade la piedra caliza a la sal de filtrado en una cantidad de entre 3% en peso y 18% en peso en particular de entre 5% en peso y 15% en peso (reivindicación 4). La piedra caliza molida aquí deberá poseer un tamaño de partículas de 0 mm a 2 mm.

Según las características de la reivindicación 5 se mezclan el primer componente de sulfato de hierro (II) y el segundo componente de sulfato de hierro (II) en una relación de 1:1 a 1:5. Adicionalmente se añade un material portador inerte.

Mediante la mezcla del primer componente de sulfato de hierro (II) el segundo componente de sulfato de hierro (II) y el material portador se obtiene un producto suelto. El material portador dentro de la mezcla desempeña la función de secado y de tampón o regulador de la humedad. El efecto de secado y de tampón del material portador garantiza un ajuste óptimo de la mezcla. Se evita la oxidación por el oxígeno del aire así como la formación de grumos. No es necesaria una elaboración o un secado costosos de la sal verde/sal de filtrado antes de su procesamiento. El material portador adopta la función de la regulación de la humedad.

En el aglutinante hidráulico según la invención el cromato dañino está reducido eficazmente. El aglutinante posee una alta resistencia frente al almacenamiento y al envejecimiento. Además es económico porque se usan componentes de sulfato de hierro (II) de productos residuales de la industria.

Según las características de la reivindicación 6 a la mezcla del reductor de cromato y del portador puede añadirse una sustancia hidrófoba en forma de alcohó-

les poliméricos. Esta medida contribuye al aumento de la estabilidad del aglutinante hidráulico en el almacenamiento.

Los alcoholes poliméricos se añaden a la mezcla de los reductores de cromato compuesta por dos componentes de sulfato de hierro(II) y del material portador. La adición del alcohol polimérico conduce a que en particular el sulfato de hierro(II) posea una menor afinidad por la humedad o por el agua y se disuelva menos en ésta o se humecte menos. El sulfato de hierro (II) casi es envuelto por los alcoholes poliméricos de manera que su carácter ácido se conserva por más tiempo. En particular así se disminuye la reacción con el cemento básico la que conduciría a una neutralización del efecto ácido. De esta manera el sulfato de hierro (II) conserva durante más tiempo sus propiedades reductoras del cromo.

De forma ventajosa los alcoholes poliméricos están basados en material sintético o en celulosa en particular en forma de partículas o en forma líquida como lo prevé la reivindicación 7.

Un siloxano se considera una sustancia hidrófoba especialmente buena en la práctica (reivindicación 8). En particular es muy apropiado un poli(metilhidrógeno)siloxano poco viscoso con grupos terminales de trimetilsilileno.

En el uso de siloxano para hidrofobizar la mezcla resultan ventajosas una rápida formación de la estructura reticulada de la resina de silicona la falta de volatilidad y la baja liberación de alcohol en la reducción de manera que también presente una buena eficacia en un entorno con alta succión.

La proporción de la sustancia hidrófoba es decir de los alcoholes poliméricos en la mezcla del reductor de cromato y del material portador inerte se encuentra convenientemente entre 0,5% en peso y 10% en peso preferentemente entre 1% en peso y 5% en peso respecto a la cantidad de la mezcla.

Como materiales portadores inertes pueden aplicarse sustratos de partículas finas o sustratos pulverulentos con gran estructura de superficie que presenten propiedades higroscópicas es decir que absorban humedad y también puedan ceder humedad. Si a la mezcla se añade una sustancia hidrófoba se combinan las propiedades hidrófobas de los alcoholes poliméricos y las propiedades higroscópicas del material portador.

El gel de sílice según la reivindicación 9 se considera un material portador especialmente bueno. El gel de sílice es un ácido silícico sólido amorfo cuya utilización es fundamentalmente conocida como adsorbente para gases, vapores y líquidos. Puede producirse con diferentes tamaños de poros de penetración. El gel de sílice absorbe humedad en su gran superficie interna, que puede ascender a hasta 800 m²/g.

También puede usarse alúmina en particular alúmina activada como material portador según la reivindicación 10. La alúmina activada es óxido de aluminio (Al₂O₃) activado. Se trata de un mineral arcilloso natural (bentonita) en forma de migajas con propiedades de adsorción de humedad similares a las del gel

de sílice.

En ensayos prácticos se demostró que también la arena seca con un granulado de entre 0,1 mm y 0,4 mm, posee muy buenas propiedades como material portador en la mezcla (reivindicación 11).

Otro material portador alternativo está expuesto en la reivindicación 12 ya que el polvo de catalizador también tiene buenas propiedades como material portador. Aquí se trata de polvos de catalizador de procesos de Claus es decir de procesos de eliminación de azufre en particular en refinerías de petróleo y de gas natural. Estos polvos se usan dentro de la mezcla como material portador. De esta manera otro producto residual de la industria puede conducirse de forma inteligente hacia un procesamiento posterior. El polvo de catalizador de procesos de Claus también destaca por una gran superficie interna y una buena capacidad de adsorción de la humedad.

La proporción de material portador respecto a la cantidad de reductor de cromato según las características de la reivindicación 13 se encuentra entre 5% en peso y 15% en peso en particular en aproximadamente 10% en peso. En estas proporciones se logra fiablemente la función del material portador como tampón o regulador de la humedad.

Finalmente según la reivindicación 14 está previsto que se añada la mezcla de reductor de cromato y material portador al aglutinante hidráulico en una cantidad de entre 0,01% en peso y 5,0% en peso en particular de entre 0,2% en peso y 1% en peso (reivindicación 15) respecto a la cantidad de cemento. De esta manera puede generarse una reducción eficaz del contenido de cromato hasta un valor menor que los valores límite por encima de los cuales el contenido es considerado peligroso para la salud.

El reductor de cromato según la invención para la reducción de contenidos de cromato hidrosoluble en cemento está compuesto por una mezcla de sal de filtrado de la fabricación de dióxido de titanio (monohidrato de sulfato de hierro (II)) así como por caparrosa verde (heptahidrato de sulfato de hierro (II)) y por un regulador mineral de la acidez como lo prevé la reivindicación 16. En principio pueden mezclarse los componentes del reductor de cromato en cualquier orden.

Como ya se explicó anteriormente como regulador mineral de la acidez dentro del marco de la invención según la reivindicación 17 puede aplicarse piedra caliza molida. El regulador mineral de la acidez se añade al reductor de cromato en una cantidad de entre 3% en peso y 18% en peso preferentemente de entre 5% en peso y 15% en peso respecto a la cantidad de sal de filtrado (monohidrato de sulfato de hierro (II)) (reivindicación 18). En ensayos prácticos se lograron buenos resultados con un reductor de cromato en el que la sal de filtrado y la caparrosa verde están mezcladas en una relación de 1:1 a 1:5 con adición del regulador mineral de la acidez como lo prevé la reivindicación 19.

REIVINDICACIONES

1. Aglutinante hidráulico que como componente principal contiene cemento al que se añade una mezcla de un reductor de cromato y un material portador, **caracterizado** porque el reductor de cromato contiene dos componentes de sulfato de hierro (II) en el que el primer componente se compone de sal de filtrado de la fabricación de dióxido de titanio y el segundo componente es caparrosa verde, y al reductor de cromato se ha añadido un regulador mineral de la acidez.

2. Aglutinante hidráulico según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se ha añadido el regulador de la acidez a la sal de filtrado.

3. Aglutinante hidráulico según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque el regulador mineral de la acidez es piedra caliza molida.

4. Aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el regulador mineral de la acidez se añade en una cantidad de entre 3,0% en peso y 18% en peso, respecto a la cantidad de sal de filtrado.

5. Aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el primer componente y el segundo componente están mezclados en una relación de 1:1 a 1:5.

6. Aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque a la mezcla se ha añadido una sustancia hidrófoba, en forma de alcoholes poliméricos.

7. Aglutinante hidráulico según la reivindicación 6, **caracterizado** porque los alcoholes poliméricos están basados en plástico o en celulosa, en forma de partículas o líquida.

8. Aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque a la mezcla se ha añadido una sustancia hidrófoba, en forma de siloxano.

9. Aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el material portador es un gel de sílice.

10. Aglutinante hidráulico, según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el material portador es una alúmina.

11. Aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el material

portador es una arena seca, con un granulado de entre 0,1 mm y 0,4 mm.

12. Aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el material portador es un polvo de catalizador de procesos de Claus.

13. Aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque la mezcla contiene material portador, en una cantidad de entre 5% en peso y 15% en peso, respecto a la cantidad de reductor de cromato.

14. Aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque la mezcla se añade en una cantidad de entre 0,01% en peso y 5,0% en peso, respecto a la cantidad de cemento.

15. Aglutinante hidráulico según la reivindicación 14, **caracterizado** porque la mezcla se añade en una cantidad de entre 0,2% en peso y 1,0% en peso, respecto a la cantidad de cemento.

16. Reductor de cromato basado en sulfato de hierro (II), **caracterizado** porque el reductor de cromato está compuesto por una mezcla de dos componentes de sulfato de hierro(II) y un regulador de la acidez, en el que el primer componente de sulfato de hierro(II) es sal de filtrado de la fabricación de dióxido de titanio, y el segundo componente de sulfato de hierro(II) es caparrosa verde.

17. Reductor de cromato según la reivindicación 16, **caracterizado** porque el regulador mineral de la acidez es piedra caliza molida.

18. Reductor de cromato según las reivindicaciones 16 ó 17, **caracterizado** porque el regulador mineral de la acidez se añade en una cantidad de entre 3,0% en peso y 18% en peso respecto a la cantidad de sal de filtrado.

19. Reductor de cromato según las reivindicaciones 16 a 18 **caracterizado** porque el primer componente y el segundo componente están mezclados en una relación de 1:1 a 1:5.

20. Uso como reductor de cromato de una mezcla de sulfato de hierro(II) en forma de sal de filtrado de la fabricación del dióxido de titanio así como de sulfato de hierro(II) en forma de caparrosa verde y un regulador mineral de la acidez para la reducción de contenidos de cromato hidrosoluble en cemento.