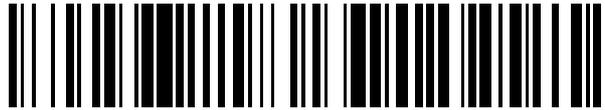


19



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 MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2003 E 03028471 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **06.04.2016 EP 1544182**

54 Título: **Aglutinante hidráulico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
14.07.2016

73 Titular/es:

KEHRMANN, ALEXANDER (50.0%)
Marie-Curie-Strasse 17
46509 Xanten, DE y
CRENOX GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

KEHRMANN, ALEXANDER

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 266 711 T5

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.

5 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 este 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.

10 Es conocido el uso de 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. El uso 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.

15 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 el envejecimiento. La capacidad de almacenamiento habitual del cemento con bajo contenido de cromato es de tres hasta un máximo de seis meses. Al pasar la fecha de caducidad en realidad el cemento ya no debería usarse porque entonces la proporción de cromato en el cemento se encuentra por encima del valor legalmente permitido de 2 ppm.

20 También debe indicarse que el uso del sulfato de hierro (II) en particular si este 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 su aplicación práctica y su uso.

25 Se logra 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 14. La reivindicación 17 se refiere al uso del reductor de cromato según la invención.

30 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, a la que se ha añadido un regulador de la acidez mineral. El segundo componente es caparrosa verde.

35 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 caparrosa 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 este 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 usa 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.

45 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 el 3 % en peso y el 18 % en peso, en particular de entre el 5% en peso y el 15 % en peso (reivindicación 3). La piedra caliza molida, a este respecto, debería poseer un tamaño de partícula de 0 mm a 2 mm.

50 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 el mezclado del primer componente de sulfato de hierro (II) y 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 caparrosa verde/sal de filtrado antes de su procesamiento. El material portador adopta la función de la regulación de la humedad.

5 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 4 a la mezcla del reductor de cromato y del material portador puede añadirse una sustancia hidrófoba en forma de alcoholes poliméricos. Esta medida contribuye al aumento de la estabilidad del aglutinante hidráulico en el almacenamiento.

10 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 esta o se pueda humedecer menos. El sulfato de hierro (II) está casi 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 5.

Un siloxano se considera una sustancia hidrófoba especialmente buena en la práctica (reivindicación 6). En particular es muy apropiado un poli(metilhidrogeno)siloxano poco viscoso con grupos terminales de trimetilsilileno.

20 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.

25 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 el 0,5 % en peso y el 10 % en peso, preferentemente entre el 1 % en peso y el 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.

30 Según la reivindicación 7 se considera un material portador especialmente bueno un gel de sílice. El gel de sílice es un ácido silícico sólido amorfo cuyo uso es fundamentalmente conocido 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.

35 También puede usarse alúmina, en particular alúmina activada como material portador según la reivindicación 8. 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 9).

40 Otro material portador alternativo está expuesto en la reivindicación 10, ya que el polvo de catalizador también tiene buenas propiedades como material portador. A este respecto 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.

45 La proporción de material portador respecto a la cantidad de reductor de cromato según las características de la reivindicación 11 se encuentra entre el 5 % en peso y el 15 % en peso, en particular en aproximadamente el 10 % en peso. En estas proporciones se logra de forma fiable la función del material portador como tampón o regulador de la humedad.

50 Finalmente, según la reivindicación 12 está previsto que se añada la mezcla de reductor de cromato y material portador al aglutinante hidráulico en una cantidad de entre el 0,01 % en peso y el 5,0% en peso, en particular de entre el 0,2 % en peso y el 1 % en peso (reivindicación 13) respecto a la cantidad de cemento. De esta manera puede generarse una reducción eficaz del contenido de cromato hasta un valor inferior a 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 14. En principio pueden mezclarse los componentes del reductor de cromato en cualquier orden.

- 5 Como ya se explicó anteriormente como regulador mineral de la acidez dentro del marco de la invención según la reivindicación 15 puede aplicarse piedra caliza molida. El regulador mineral de la acidez se añade al reductor de cromato en una cantidad de entre el 3 % en peso y el 18 % en peso, preferentemente de entre el 5 % en peso y el 15 % en peso respecto a la cantidad de sal de filtrado (monohidrato de sulfato de hierro (II)) (reivindicación 16). En ensayos prácticos se
- 10 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 17.

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, a la que se ha añadido un regulador mineral de la acidez, y el segundo componente es caparrosa verde, estando mezclados el primer componente y el segundo componente en una proporción de 1:1 a 1:5.
2. Aglutinante hidráulico según la reivindicación 1, caracterizado porque el regulador mineral de la acidez es piedra caliza molida.
- 10 3. Aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque el regulador mineral de la acidez se añade en una cantidad de entre el 3,0 % en peso y el 18 % en peso, respecto a la cantidad de sal de filtrado.
4. Aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque a la mezcla se ha añadido una sustancia hidrófoba, en forma de alcoholes poliméricos.
- 15 5. Aglutinante hidráulico según la reivindicación 4, caracterizado porque los alcoholes poliméricos están basados en plástico o en celulosa, en forma de partículas o líquida.
6. Aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque a la mezcla se ha añadido una sustancia hidrófoba, en forma de siloxano.
- 20 7. Aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el material portador es un gel de sílice.
8. Aglutinante hidráulico, según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el material portador es una alúmina.
9. Aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el material portador es una arena seca, con un granulado de entre 0,1 mm y 0,4 mm.
- 25 10. Aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el material portador es un polvo de catalizador de procesos de Claus.
11. Aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la mezcla contiene material portador en una cantidad de entre el 5 % en peso y el 15 % en peso, respecto a la cantidad de reductor de cromato.
- 30 12. Aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la mezcla se añade en una cantidad de entre el 0,01 % en peso y el 5,0 % en peso, respecto a la cantidad de cemento.
13. Aglutinante hidráulico según la reivindicación 12, caracterizado porque la mezcla se añade en una cantidad de entre el 0,2 % en peso y el 1,0 % en peso, respecto a la cantidad de cemento.
- 35 14. 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), en el que el primer componente de sulfato de hierro(II) es sal de filtrado de la fabricación de dióxido de titanio, a la que se ha añadido un regulador mineral de la acidez, y el segundo componente de sulfato de hierro(II) es caparrosa verde, estando mezclados el primer componente y el segundo componente en una proporción de 1:1 a 1:5.
- 40 15. Reductor de cromato según la reivindicación 14, caracterizado porque el regulador mineral de la acidez es piedra caliza molida.
16. Reductor de cromato según las reivindicaciones 14 o 15, caracterizado porque el regulador mineral de la acidez se añade en una cantidad de entre el 3,0 % en peso y el 18 % en peso respecto a la cantidad de sal de filtrado.
- 45 17. Uso de una mezcla de sulfato de hierro(II) en forma de sal de filtrado de la fabricación del dióxido de titanio, a la que se ha añadido un regulador mineral de la acidez, así como de sulfato de hierro(II) en forma de caparrosa verde como reductor de cromato para la reducción de contenidos de cromato hidrosoluble en cemento, estando mezclados el primer componente y el segundo componente en una proporción de 1:1 a 1:5.