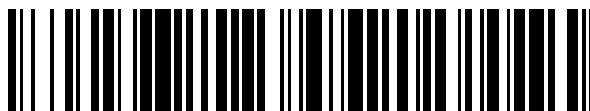


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 832**

51 Int. Cl.:  
**C04B 28/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06841289 .9**  
96 Fecha de presentación: **07.12.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1957425**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.08.2008**

54 Título: **Proceso para la preparación de cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre**

30 Prioridad:  
**09.12.2005 EP 05111872**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.04.2012**

73 Titular/es:  
**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V.  
CAREL VAN BYLANDTLAAN 30  
2596 HR DEN HAAG, NL**

72 Inventor/es:  
**VERBIST, Guy Lode Magda Maria y  
VAN TRIER, Rob Aloysius Maria**

74 Agente/Representante:  
**Ungría López, Javier**

ES 2 378 832 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

Proceso para la preparación de cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre

5 **Campo de la invención**

La presente invención proporciona un proceso para la preparación de cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre, cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre que se obtiene mediante tal proceso y el uso de un organosilano que contiene polisulfuro que tiene al menos dos grupos organosililos como agente de enlace en el cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre.

**Antecedentes de la invención**

El cemento de azufre generalmente se refiere a un producto que comprende al menos azufre, normalmente en una cantidad de al menos 50% del peso, y un relleno. El cemento de azufre puede plastificarse mediante la adición de un modificador de cemento de azufre en el proceso de preparación de cemento de azufre. Tales modificadores son conocidos en la técnica. Los ejemplos de tales modificadores son polisulfuros alifáticos o aromáticos o compuestos que forman polisulfuros tras la reacción con azufre. Los ejemplos de compuestos que forman polisulfuros son naftaleno o compuestos olefínicos tales como dicitlopentadieno, limoneno o estireno. Los modificadores normalmente se añaden en una cantidad que se encuentra en el intervalo comprendido entre 0,1 y 10% del peso en base al peso del azufre. Los rellenos habituales de cemento de azufre son materiales inorgánicos particulados con un tamaño medio de partícula en el intervalo comprendido entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 0,1 mm. Los ejemplos de tales rellenos de cemento de azufre son ceniza volante, piedra caliza, cuarzo, óxido de hierro, alúmina, titanio, grafito, yeso, talco, mica o combinaciones de los mismos. El contenido de relleno del cemento de azufre puede variar en gran medida, pero típicamente se encuentra en el intervalo comprendido entre 5 y 50% del peso, en base al peso total del cemento.

Los compuestos del agregado del cemento de azufre generalmente se refieren a un compuesto que comprende tanto cemento de azufre como agregado. Los ejemplos de compuestos del agregado de cemento de azufre son argamasa de azufre, hormigón de azufre y asfalto de azufre extendido. La argamasa comprende agregado fino, típicamente con partículas que tienen un diámetro medio de entre 0,1 y 5 mm, por ejemplo arena. El hormigón comprende agregado de grano grueso, típicamente con partículas que tienen un diámetro medio de entre 5 y 40 mm, por ejemplo grava o roca. El asfalto de azufre extendido es asfalto, es decir, típicamente agregado con un aglutinante que contiene relleno y una fracción de hidrocarburo residual en el que parte del aglutinante se ha sustituido por azufre, normalmente azufre modificado.

Se conoce el uso de organosilano como un agente estabilizador en cemento de azufre o en composiciones del agregado de cemento de azufre para mejorar la estabilidad en agua. En el documento US 4,164,428 por ejemplo, se desvela una composición de azufre plastificado que comprende al menos 50% del peso de azufre, un plastificante de azufre, un agente suspensor de mineral particulado finamente dividido, y un agente estabilizador de organosilano. Se menciona que los organosilanos adecuados tiene la fórmula molecular general R-Si (OR')<sub>3</sub>, en la que R' es un grupo alquilo de bajo peso molecular y R es un radical orgánico que tiene al menos un grupo funcional, normalmente unido al átomo de silicio mediante un alquilo de cadena corta. Gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano se menciona como un organosilano preferente.

En el documento 4,376,830 se desvelan una composición del agregado de cemento de azufre que comprende cemento de azufre y un agregado que contiene una arcilla expansiva y procesos para preparar tales composiciones. Los procesos, y las composiciones resultantes, se caracterizan por la adición de ciertos organosilanos en la composición antes de solidificar (enfriar) la composición. La composición solidificada resultante tiene una mejor estabilidad en agua. Se menciona que los organosilanos adecuados tienen la fórmula Z-Si (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>), en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser grupos alcoxi bajos y Z es un radical orgánico unido a Si por medio de un átomo de carbono y tiene al menos un grupo reactivo de azufre fundido. Z puede ser por ejemplo mercaptoalquilo. Gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano se menciona como un organosilano preferente.

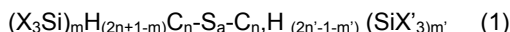
Los inconvenientes de uso de gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano son que es muy tóxico y que tiene un olor muy desagradable.

**Resumen de la invención**

Ahora se ha descubierto que el uso de un grupo diferente de organosilanos, es decir, organosilanos que contienen polisulfuro que tienen al menos dos grupos organosililos, en la preparación de cemento de azufre o compuestos del agregado de cemento de azufre, da como resultado un cemento de azufre o compuestos del agregado de cemento de azufre con propiedades mejoradas.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre que comprende mezclar azufre elemental a una temperatura a la que

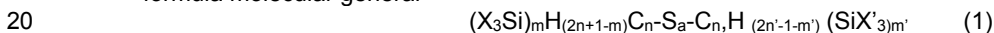
el azufre es líquido con (i) un relleno y/o agregado inorgánico que haya reaccionado con un organosilano que contenga polisulfuro de la fórmula molecular general



5 en la que a es un número entero en el intervalo comprendido entre 2 y 8, X y X' son cada uno, independientemente, un grupo hidrolizable, n y n' son cada uno, independientemente, un número entero en el intervalo comprendido entre 1 a 4, y m y m' son cada uno, independientemente, un número entero en el intervalo comprendido entre 1 y (2n+1), para obtener una mezcla que comprende azufre fundido y relleno y/o agregado inorgánico reaccionado; o (ii) al  
10 menos un relleno y/o agregado inorgánico y un organosilano que contiene polisulfuro de la fórmula molecular general (1), y dejar que el organosilano reaccione con el relleno y/o agregado inorgánico para obtener una mezcla que comprende azufre fundido y relleno y/o agregado inorgánico; y solidificar la mezcla para obtener cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre.

15 De acuerdo con una realización, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre que comprende las siguientes etapas:

(a) mezclar al menos un relleno y/o agregado inorgánico y un organosilano que contiene polisulfuro de la fórmula molecular general



en la que a es un número entero en el intervalo comprendido entre 2 y 8, X y X' son cada uno, independientemente, un grupo hidrolizable, n y n' son cada uno, independientemente, un número entero en el intervalo comprendido entre 1 y 4, y m y m' son cada uno, independientemente, un número entero en el  
25 intervalo comprendido entre 1 y (2n+1),  
y dejar que el organosilano reaccione con el relleno y/o agregado inorgánico;

(b) mezclar durante o después de la etapa (a) el azufre elemental con el relleno y/o agregado inorgánico a una temperatura a la que el azufre es líquido para obtener una mezcla que comprende azufre fundido y  
relleno y/o agregado inorgánico; y

30 (c) solidificar la mezcla para obtener cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre.

La invención proporciona además cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre que se obtiene mediante un proceso como el definido anteriormente.

35 Todavía en otro aspecto adicional, la invención proporciona el uso de un organosilano que contiene polisulfuro de la fórmula molecular general (1) como la definida anteriormente como un agente de enlace en cemento de azufre o un compuesto de agregado de cemento de azufre.

Una ventaja del uso de un organosilano que contiene polisulfuro con al menos dos grupos organosililos en comparación con el uso conocido de gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano como agente de enlace en cemento de  
40 azufre o compuestos del agregado de cemento de azufre es que el consumo de agua del cemento de azufre o del compuesto del agregado de cemento de azufre es considerablemente más bajo.

Otra ventaja del uso de un organosilano que contiene polisulfuro con al menos dos grupos organosililos es que también actúa como un modificador de azufre. Por lo tanto, es posible preparar cemento de azufre o un compuesto  
45 del agregado de cemento de azufre con menos modificador de azufre que lo habitual o incluso sin modificador de azufre mientras se consigue el grado deseado de modificación de azufre o plastificación.

Otra ventaja es que el cemento de azufre preparado de acuerdo con la invención tiene propiedades mecánicas mejoradas en comparación con el cemento de azufre preparado con otros organosilanos, por ejemplo gamma-  
50 mercaptopropiltrimetoxisilano.

Otras ventajas del uso de un organosilano que contiene polisulfuro con al menos dos grupos organosililos son que tiene mucho menos toxicidad que gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano y que no tiene un olor desagradable.

## 55 Descripción detallada de la invención

En el proceso de acuerdo con la invención, el cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre se prepara mezclando al menos un ingrediente inorgánico con un organosilano que contiene polisulfuro de la  
60 fórmula molecular general (1) y dejando que el organosilano reaccione con el ingrediente inorgánico (etapa (a)). Durante o después de la etapa (a), el azufre elemental y opcionalmente otros ingredientes se mezclan con el ingrediente inorgánico y el organosilano a una temperatura a la que el azufre es líquido (etapa (b)) para obtener una mezcla que comprende azufre fundido y el relleno y/o agregado inorgánico. Después, en la etapa (c), la mezcla como la obtenida en (b) se solidifica enfriándola a una temperatura por debajo de la temperatura de fundición del  
65 azufre para obtener cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre.

En el paso (a), al menos un ingrediente inorgánico, es decir, un relleno inorgánico y/o un agregado inorgánico, reacciona con el organosilano. En el caso de un proceso para la preparación de cemento de azufre, el ingrediente inorgánico es relleno inorgánico. En el caso de un proceso para la preparación de un compuesto del agregado de cemento de azufre, el ingrediente inorgánico puede ser un relleno, un agregado o ambos. El relleno o agregado inorgánico que reacciona con el organosilano en la etapa (a) puede ser cualquier relleno inorgánico conocido por ser adecuado como relleno de cemento de azufre o cualquier agregado pueda usarse adecuadamente en compuestos del agregado de cemento de azufre. Preferentemente, el ingrediente inorgánico que reacciona con el organosilano en la etapa (a) tiene grupos óxidos o hidroxilos sobre su superficie. Los ejemplos de tales rellenos son ceniza volante, piedra caliza, cuarzo, óxido de hierro, alúmina, titanio, negro de carbón, yeso, talco o mica. Los ejemplos de tal agregado son arena, grava, roca o silicatos metálicos. Tales silicatos metálicos se forman por ejemplo tras el calentamiento de metal pesado que contiene lodo con el fin de inmovilizar los metales. Más preferentemente el ingrediente inorgánico es un silicato. Los ejemplos de tales silicatos son cuarzo, arena, silicatos metálicos y mica.

En el caso de que los silicatos metálicos que se forman calentando lodo para la inmovilización de metal pesado se usen como agregado, el calor que está disponible en el lodo calentado puede usarse ventajosamente en el proceso de preparación del compuesto del agregado de cemento de azufre de acuerdo con la invención. Esto puede hacerse por ejemplo usando el vapor que se genera durante el enfriamiento de los silicatos metálicos para calentar el azufre elemental o los ingredientes del proceso de acuerdo con la invención.

Las condiciones bajo las que el ingrediente inorgánico se mezcla con el organosilano son tales que se deja que el organosilano reaccione con el material inorgánico. Preferentemente, la temperatura a la que el material inorgánico y el organosilano se mezclan está en el intervalo comprendido entre 120 y 150 °C, preferentemente entre 125 y 140 °C. El tiempo de reacción está típicamente en el intervalo comprendido entre 20 minutos y 3 horas, preferentemente entre 30 minutos y 2 horas.

El organosilano puede mezclarse como tal con el ingrediente inorgánico, por ejemplo pulverizándolo en el ingrediente inorgánico. Preferentemente, el organosilano se disuelve en una pequeña cantidad de disolvente, por ejemplo un alcohol o un hidrocarburo, con el fin de facilitar la mezcla con el ingrediente inorgánico. El disolvente preferentemente tiene un punto de ebullición por debajo de la temperatura a la que la etapa (a) se realiza con el fin de permitir que el disolvente se evapore durante la mezcla en la etapa (a).

El azufre, y opcionalmente otros ingredientes tales como modificadores de azufre, u otro relleno o agregado inorgánico, se mezclan con el ingrediente inorgánico y el organosilano en la etapa (b).

En el caso de que el proceso sea un proceso para preparar asfalto de azufre extendido, se mezclan al menos azufre y betún con el ingrediente inorgánico en la etapa (b). En ese caso, el azufre se mezcla preferentemente en combinación con un supresor o capturador de H<sub>2</sub>S, con el fin de evitar o minimizar el escape de H<sub>2</sub>S que puede formarse como resultado de las reacciones de deshidrogenación entre el betún y el azufre a la temperatura de la mezcla. Los supresores o capturadores de H<sub>2</sub>S adecuados son conocidos en la técnica, por ejemplo en el documento WO 2005/059016, e incluyen inhibidores radicales libres y catalizadores de reducción-oxidación. Preferentemente, el azufre en la etapa (b) se mezcla añadiendo gránulos que comprenden azufre elemental y supresores de H<sub>2</sub>S al ingrediente inorgánico y betún que ya están calentados a la temperatura de la mezcla de 120-180 °C. Se hace referencia en este aspecto al documento WO 2005/059016, en el que se describen con más detalle tales gránulos y esta manera de preparar el asfalto de azufre extendido.

La mezcla en la etapa (b) se realiza a una temperatura a la que el azufre es líquido, es decir, típicamente por encima de 120 °C, preferentemente en el intervalo comprendido entre 120 y 180 °C, más preferentemente en el intervalo comprendido entre 130 y 170 °C.

La etapa (b) puede realizarse durante o después de la etapa (a). Si la etapa (b) se realiza durante la etapa (a), todos los ingredientes del cemento de azufre o el compuesto del agregado del cemento de azufre se mezclan a una temperatura a la que el azufre es líquido. Preferentemente, la etapa (a) se realiza antes de la etapa (b) con el fin de permitir que el organosilano reaccione con el relleno y/o agregado inorgánico antes de que se añada el azufre.

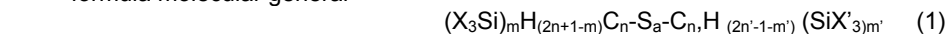
En la etapa (b) puede añadirse un modificador de azufre. Los modificadores de azufre, a menudo referidos como plastificantes de azufre, son conocidos en la técnica. Cualquier modificador de azufre conocido en la técnica puede aplicarse adecuadamente. Un ejemplo de una clase conocida de modificadores adecuados de azufre son los compuestos olefínicos que se copolimerizan con azufre. Los ejemplos conocidos de tales modificadores olefínicos de azufre son dicitropentadieno, limoneno o estireno. Es una ventaja del proceso de acuerdo con la invención que se necesita menos modificador de azufre, o incluso ninguno, en comparación con los procesos de preparación de cemento de azufre en los que no se usa un organosilano o se usa un organosilano diferente.

La cantidad de organosilano que se mezcla con el ingrediente inorgánico en la etapa (a) está preferentemente en el intervalo comprendido entre 0,01 y 0,2% de peso en base al peso de relleno y agregado inorgánico en el cemento de azufre o compuesto del agregado de cemento de azufre, más preferentemente en el intervalo comprendido entre 0,02 y 0,1% de peso. En caso de que se mezcle más relleno y/o agregado inorgánico en la etapa (b), la cantidad de

organosilano se basará en el peso total del relleno y agregado en el producto final, es decir, incluyendo el relleno y agregado añadido en la etapa (b).

5 En un proceso alternativo de acuerdo con la invención, el cemento de azufre o el compuesto del agregado de  
 10 cemento de azufre se prepara mezclando, a una temperatura a la que el azufre es líquido, azufre elemental con un  
 relleno y/o agregado inorgánico que ya ha reaccionado con un organosilano de acuerdo con la fórmula molecular  
 general (1). Otros ingredientes, por ejemplo modificadores de azufre, más relleno o agregado, o betún pueden  
 también mezclarse. De este modo se obtiene una mezcla que comprende azufre fundido y relleno y/o agregado  
 inorgánico reaccionado, que se solidifica enfriándolo. El sílice que ya ha reaccionado con un organosilano de  
 acuerdo con la fórmula molecular general (1) está disponible en el mercado en Degussa como Coupsil®.

El organosilano es un organosilano que contiene polisulfuro que tiene al menos dos grupos organosililos que tiene la  
 fórmula molecular general



En la fórmula molecular general (1), a es un número entero en el intervalo comprendido entre 2 y 8; X y X' son cada  
 uno, independientemente, un grupo hidrolizable, preferentemente un grupo halógeno, alcoxi, aciloxi o ariloxi, más  
 preferentemente un grupo alcoxi inferior, por ejemplo metoxi o etoxi. n y n' son cada uno, independientemente, un  
 número entero en el intervalo comprendido entre 1 y 4, y m y m' son cada uno, independientemente, un número  
 20 entero en el intervalo comprendido entre 1 y (2n+1). Preferentemente, n tiene el mismo valor que n' y m  
 preferentemente tiene el mismo valor que m'. Preferentemente, m y m' son ambos 1 ó 2, más preferentemente m y  
 m' son 1. X es preferentemente el mismo grupo hidrolizable que X'. Los organosilanos particularmente preferentes  
 son bis (3-trietoxisilil-propil) tetrasulfuro, bis (3-trimetoxisilil-propil) disulfuro, bis (3-trimetoxisilil-propil) trisulfuro, bis  
 (3-trimetoxisilil-propil) tetrasulfuro.

## 25 Ejemplos

La presente invención se ilustra además por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.

### 30 EJEMPLO 1

#### Preparación de cilindros de argamasa

35 Se prepararon seis argamasas diferentes de azufre, cada una desde 27,83 gramos de arena seca (Normsand) como  
 agregado, 16,83 gramos de cuarzo como relleno y 10,35 gramos de azufre. En la preparación de la argamasa 1, no  
 se usó organosilano. En la preparación de las argamasas 2 a 6, se pre-trató al menos uno del relleno o el agregado  
 con un organosilano.

#### Argamasa de azufre 1 (en desacuerdo con la invención)

40 La arena, el cuarzo y el azufre se mezclaron a 150 °C hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. La mezcla se  
 vertió después en un molde cilíndrico de acero que se estaba precalentado a 150 °C. Se aplicó presión (0,25-0,5  
 toneladas) hasta que fueron visibles gotitas de azufre en el fondo del molde. El cilindro de argamasa formado de  
 este modo se desmoldó después. Los cilindros tenían un diámetro de 30 mm.

#### Argamasa de azufre 2 (de acuerdo con la invención)

45 16,83 gramos de cuarzo se pre-trataron con 0,0275 gramos de bis (3-trietoxisilil-propil) tetrasulfuro (TESPT). El  
 TESPT se añadió al cuarzo y se añadió una cantidad de etanol suficiente para humedecer completamente las  
 50 partículas de cuarzo. La mezcla se secó después a 70-80 °C hasta que el etanol se evaporó. La mezcla se calentó  
 después a 130 °C y se mantuvo durante una hora a esa temperatura con el fin de permitir que el TESPT reaccionara  
 con el cuarzo. La arena y el azufre líquido se añadieron y mezclaron con los otros ingredientes durante  
 aproximadamente 5 minutos a 150 °C. La mezcla de la argamasa líquida se vertió después en un molde cilíndrico de  
 acero que estaba precalentado a 150 °C y los cilindros de argamasa se formaron como se ha descrito anteriormente  
 55 para la argamasa 1.

#### Argamasa de azufre 3 (de acuerdo con la invención)

60 16,83 gramos de cuarzo y 27,83 gramos de Normsand seca se pre-trataron con 0,0275 gramos de TESPT. El cuarzo  
 y la arena se mezclaron y se añadió el TESPT. Se añadió una cantidad de etanol suficiente para humedecer  
 completamente las partículas de cuarzo y arena. La mezcla se secó después a 70-80 °C hasta que el etanol se  
 evaporó. La mezcla se calentó después a 130 °C y se mantuvo durante una hora a esa temperatura con el fin de  
 permitir que el TESPT reaccionara con el cuarzo y la arena. El azufre líquido se añadió y mezcló con los otros  
 65 ingredientes durante aproximadamente 5 minutos a 150 °C. Los cilindros de argamasa se hicieron como se ha  
 descrito anteriormente para la argamasa 1.

Argamasa de azufre 4 (de acuerdo con la invención)

Como las argamasas 2 y 3, pero ahora solamente la arena se precalienta con TESTPT.

5 Argamasa de azufre 5 (en desacuerdo con la invención)

Como la argamasa 4, pero ahora la arena se precalienta con 0,0275 gramos de 3-trimetoxisililpropano-1-tiol en lugar de TESPT.

10 Argamasa de azufre 6 (en desacuerdo con la invención)

Como la argamasa 4, pero ahora la arena se precalienta con 0,0275 gramos de 3-trimetoxisilil-propil metacrilato en lugar de TESPT.

15 Absorción de agua

Los cilindros de argamasa de azufre 1 a 6 se sumergieron en agua durante 2 días. Se determinó el incremento de masa. En la Tabla 1 se muestran los resultados.

20 Las argamasas preparadas con TESPT (argamasas 2 a 4) tienen un consumo de agua considerablemente más bajo que las argamasas preparadas con organosilanos con un único grupo organosililo que está funcionalizado (argamasas 5 y 6). Se cree que esto se refleja en el mejor enlace entre el relleno/agregado y el azufre.

EJEMPLO 2

25 Se prepararon tres argamasas diferentes de azufre, cada una desde 27,83 gramos de arena seca (Normsand) como agregado, 16,83 gramos de cuarzo como relleno y 10,35 gramos de azufre. En la preparación de las tres argamasas, el agregado (arena) se pre-trató con un organosilano. En la preparación de la argamasa 7 (de acuerdo con la invención), se añadieron 0,0330 gramos de TESPT a la arena; en la preparación de la argamasa 8 (de acuerdo con la invención), se añadieron 0,0893 de TESPT a la arena; en la preparación de la argamasa 9 (en desacuerdo con la invención) se añadieron 0,0330 gramos de 3-trimetoxisililpropano-1-tiol a la arena. Las argamasas se prepararon como se ha descrito anteriormente para las argamasas 4 y 5.

30 La resistencia a la compresión y el módulo de elasticidad bajo la compresión de cilindros de las argamasas 7 y 9 se determinaron en una prueba de compresión controlada por tensión usando un controlador Zwick TT0727 con una célula de carga de 300 kN, una velocidad de prueba de 2,4 kN/s, una precarga de 119,64 kN y una velocidad de precarga de 2,4 kN/s. La resistencia a la compresión (en N/mm<sup>2</sup>) y el módulo de elasticidad (en MPa) se muestran en la Tabla 2.

40 Se prepararon barras de 40x40x160 mm de las argamasas de azufre 7 y 8. El esfuerzo de flexión (en N/mm<sup>2</sup>) de las barras se determinó en un experimento con carga de tres puntos con una carga creciente (0,05 kN/s). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

EJEMPLO 3

45 Se prepararon dos muestras diferentes de asfalto de azufre extendido. La muestra 1 (de acuerdo con la invención) se preparó usando agregado pre-tratado con TESPT. La muestra 2 (ejemplo comparativo) se preparó usando el mismo agregado sin pre-tratamiento.

50 Preparación de agregado tratado con organosilano

Una piedra caliza dolomítica de Cambridge de grado denso de 19 mm se trató con TESPT del siguiente modo. A 7,5 kilogramos de agregado de piedra caliza precalentada (130 °C) se añadieron 6 gramos de TESPT diluidos en 50 gramos de etanol. La mezcla se agitó hasta que la solución TESPT humedeció completamente las partículas del agregado. La mezcla se mantuvo después a 130 °C durante una hora con el fin de permitir que el TESPT reaccionara con la piedra caliza. La piedra caliza reaccionada se enfrió después a temperatura ambiente y se almacenó para un uso posterior.

Preparación de asfalto de azufre extendido

60 Las muestras de asfalto de azufre extendido se prepararon del siguiente modo. El betún precalentado (165 °C) se mezcló con agregado precalentado (165 °C) durante 30 segundos y después se añadieron los gránulos que contenían el azufre elemental con un supresor de H<sub>2</sub>S. La mezcla resultante se solidificó después enfriándola a temperatura ambiente. El asfalto de azufre extendido resultante comprendió 3,8% de peso de betún, 2,5% de peso de azufre y el resto de agregado.

Para la muestra 1, se usó la piedra caliza dolomítica pre-tratada con TESPT como se ha descrito anteriormente. Para la muestra 2, se usó la piedra caliza dolomítica como tal.

Pruebas de muestras de asfalto de azufre extendido

5 La sensibilidad a la humedad del asfalto de azufre extendido se determinó midiendo el desprendimiento de la película aglutinante (betún y azufre) del agregado después de la inmersión de asfalto suelto en agua y midiendo el cambio en la fuerza de tensión del asfalto compactado después de la saturación de agua y los ciclos de congelación-descongelación. El desprendimiento de la película aglutinante se midió colocando la fracción de un tamaño de 5-10 mm del asfalto suelto en matraces de Erlenmeyer y cubriéndola con agua destilada a temperatura ambiente. Los matraces se agitaron durante 24 horas a 200 rpm. El desprendimiento de la película aglutinante se determinó entonces visualmente. El error de observación es de  $\pm 5\%$ . Los resultados se muestran en la Tabla 3.

15 La proporción entre la fuerza de tensión húmeda (después de la inmersión en agua durante 24 horas y los ciclos de congelación-descongelación) y la fuerza de tensión seca de las muestras de asfalto compactado se determinó de acuerdo con ASTM D4867. Las muestras de asfalto se compactaron a una fracción de aire vacío de  $7 \pm 1\%$  y se dejaron vulcanizar bajo condiciones ambientes durante 14 días. Se midió la fuerza de tensión seca de un subconjunto de las muestras. Otro subconjunto de las muestra se sumergió en agua durante 24 horas y después se sometió a un ciclo de congelación-descongelación antes de medir su fuerza de tensión. La proporción de fuerza de tensión húmeda/seca de las dos muestras se da en la Tabla 3.

Tabla 1 Absorción de agua de las argamasas 1 a 6

Argamasa	Organosilano	Material inorgánico pre-tratado	Incremento de masa (%)
1	Ninguno	ninguno	0,73
2	TESPT	cuarzo	<0,01
3	TESPT	arena + cuarzo	<0,01
4	TESPT	arena	<0,01
5	3-trimetoxisililpropano-1-tiol*	arena	0,14
6	3-trimetoxisilil-propil metacrilato	arena	0,14

\*3-trimetoxisililpropano-1-tiol es el nombre IUPAC para gamma-mecaptopropiltrimetoxisilano.

25 Tabla 2 Propiedades mecánicas de argamasas de azufre

Argamasa	organosilano	Conc de organosilano <sup>a</sup> (peso%)	Resistencia a la compresión (N/mm <sup>2</sup> )	Módulo de elasticidad (MPa)	Esfuerzo de flexión (N/mm <sup>2</sup> )
7	TESPT	0,07	80,7	11380	15,1
8	TESPT	0,20			10,9
9	TMSP-1-tiol <sup>b</sup>	0,07	70,0	11116	

<sup>a</sup>concentración de organosilano en %de peso en base al peso total del relleno y agregado  
<sup>b</sup>TMSP-1-tiol: 3-trimetoxisililpropano-1-tiol

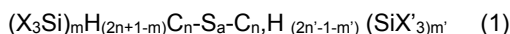
Tabla 3 Sensibilidad a la humedad de muestras de asfalto de azufre extendido

Muestra de asfalto	Organosilano	% de aglutinante desprendido del agregado	Fuerza de tensión (kPa)			% de vacíos de aire	
			Seco	Húmedo	Proporción (%)	Seco	Húmedo
1	TESPT	15	501	474	95	6,3	6,3
2	Ninguno	20	469	273	58	7,0	6,8

30

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre que comprende mezclar azufre elemental a una temperatura a la que el azufre es líquido con (i) un relleno y/o agregado inorgánico que ha reaccionado con un organosilano que contiene polisulfuro de la fórmula molecular general



en la que a es un número entero en el intervalo comprendido entre 2 y 8, X y X' son cada uno, independientemente, un grupo hidrolizable, n y n' son cada uno, independientemente, un número entero en el intervalo comprendido entre 1 a 4, y m y m' son cada uno, independientemente, un número entero en el intervalo comprendido entre 1 y (2n+1), para obtener una mezcla que comprende azufre fundido y relleno y/o agregado inorgánico reaccionado; o (ii) al menos un relleno y/o agregado inorgánico y un organosilano que contiene polisulfuro de la fórmula molecular general (1), y dejar que el organosilano reaccione con el relleno y/o agregado inorgánico para obtener una mezcla que comprende azufre fundido y relleno y/o agregado inorgánico; y solidificar la mezcla para obtener cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre.

2. Un proceso para la preparación de un cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas:

- (a) mezclar al menos un relleno y/o agregado inorgánico y un organosilano que contiene polisulfuro de la fórmula molecular general (1) como la definida en la reivindicación 1, y dejar que el organosilano reaccione con el relleno y/o agregado inorgánico;
- (b) mezclar durante o después de la etapa (a) el azufre elemental con el relleno y/o agregado inorgánico a una temperatura a la que el azufre es líquido para obtener una mezcla que comprende azufre fundido y relleno y/o agregado inorgánico; y
- (c) solidificar la mezcla para obtener cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la etapa (a) se realiza antes de la etapa (b).

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2 ó 3, en el que el organosilano se disuelve en un disolvente, preferentemente etanol, cuando se mezcla con el relleno y/o agregado inorgánico en la etapa (a).

5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de organosilano de acuerdo con la fórmula molecular general (1) está en el intervalo comprendido entre 0,01 y 0,2% de peso, preferentemente entre 0,02 y 0,1% de peso, en base al peso del relleno o agregado inorgánico.

6. Un proceso para la preparación de cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende mezclar azufre elemental con un relleno y/o agregado inorgánico que ha reaccionado con un organosilano que contiene polisulfuro de la fórmula molecular general (1) como la definida en la reivindicación 1 a una temperatura a la que el azufre es líquido para obtener una mezcla que comprende azufre líquido y relleno y/o agregado inorgánico reaccionado, y solidificar la mezcla para obtener cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre.

7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que m y m' son cada uno, independientemente, 1 ó 2, preferentemente m y m' son 1.

8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que X y X' son un grupo alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

9. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 7 y 8, en el que el organosilano que contiene polisulfuro es bis (3-trietoxisilil-propil) tetrasulfuro.

10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el relleno o agregado tiene grupos óxidos o hidroxilos sobre su superficie.

11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el relleno y/o agregado es un silicato.

12. Cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre que se obtiene mediante un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

13. El uso de un organosilano que contiene polisulfuro de la fórmula molecular general (1) como el definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 7 a 9 como un agente de enlace en cemento de azufre o un compuesto del agregado de cemento de azufre.