



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 329 049**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05007769 .2**  
96 Fecha de presentación : **08.04.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1710215**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.10.2006**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un aglutinante hidráulico.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.11.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.11.2009**

73 Titular/es: **Tronox Pigments GmbH**  
**Rheinuferstrasse 7-9**  
**47829 Krefeld, DE**  
**Alexander Kehrmann**

72 Inventor/es: **Laubach, Benno;**  
**Auer, Gerhard;**  
**Vössing, Michael y**  
**Kehrmann, Alexander**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 329 049 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

Procedimiento para la fabricación de un aglutinante hidráulico.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un aglutinante hidráulico que contiene cemento como componente principal, en el que se añade al cemento para la reducción del cromato un agente reductor que contiene sulfato de hierro(II).

10 El cemento es un aglutinante hidráulico finamente molido para mortero y hormigón que substancialmente está compuesto por combinaciones de óxido de calcio con dióxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de hierro formadas por sinterización o fusión. Los componentes principales del cemento se obtienen a partir de materias primas que contienen cal y arcilla (piedra caliza, creta y arcilla) o preferiblemente a partir de margas. Las materias primas se secan, se muelen finamente y se mezclan (procedimiento en seco) o se muelen en estado húmedo y se mezclan como lechada de cemento (procedimiento en húmedo). Después de esto se calcina polvo en bruto o lechada de cemento en 15 un horno de cuba u horno tubular giratorio a temperaturas de 1.400 a 1.500°C. Con esto se forma por sinterización el llamado clínker de cemento. Este se muele entonces finamente dando cemento.

20 El contenido de cromo del cemento se encuentra según la base de materia prima utilizada habitualmente entre 2 ppm y 100 ppm. El cromo contenido en el cemento al mezclarlo con agua se disuelve como cromo(VI) y con un contacto frecuente sensibilizan la piel y desencadenan reacciones alérgicas que llegan hasta eccemas, la llamada sarna del albañil. Para la protección frente a las alergias por cromo se considera la reducción del cromo(VI) a cromo(III) y con ello reducir fuertemente la solubilidad.

25 Como agente reductor en la industria del cemento se utiliza principalmente sulfato de hierro(II), tanto como heptahidrato como también como monohidrato. Por este lado se encuentran en la literatura distintos tratados, por ejemplo en "Locher, Friedrich Wilhelm; Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung (Cemento: Fundamentos de la fabricación y uso), editorial Bau und Technik, Düsseldorf 2000". También en "Manns W.; Laskowski, Ch.: Eisen(II)sulfat als Zusatz zur Chromatreduzierung in BE-Z (Sulfato de hierro(II) como aditivo para la reducción de cromato en BE-Z): Beton, H.2 1999" se describe el uso de sulfato de hierro(II) pulveriforme seco para la reducción del cromato. 30

El documento EP 131 4 706 describe un procedimiento para la fabricación de un aglutinante hidráulico con cemento como componente principal, al que se le añade una mezcla de sal verde húmeda y material de soporte inerte.

35 El documento DE 201 19 021 U1 describe un aglutinante hidráulico con cemento como componente principal al que para la reducción del cromato se le añade una mezcla de sal verde húmeda y un material de soporte inerte, debiendo presentar la mezcla una granulometría con un residuo de tamizado, medido sobre un tamiz de 0,2 mm, inferior o igual al 30%.

40 El heptahidrato de sulfato de hierro(II) tiene buenas propiedades de solubilización, sin embargo solo posee una moderada estabilidad al almacenamiento. En consecuencia, para conseguir el efecto pretendido debe llevarse a cabo una dosificación comparativamente elevada.

45 El monohidrato de sulfato de hierro(II) es en comparación con el heptahidrato de sulfato de hierro(II) substancialmente más estable y se disuelve más lentamente. Esto tiene por consecuencia que el monohidrato de sulfato de hierro(II) al principio, en el contacto con agua en la fabricación del aglutinante hidráulico, en determinadas circunstancias apenas consigue una capacidad reductora para compuestos de cromo(VI) o solo muy aminorada

50 Un problema básico en la adición de componentes de sulfato de hierro(II) para la reducción del cromato radica en el peligro de que a causa de las partículas relativamente grandes de los componentes de sulfato de hierro(II) pueda producirse un enriquecimiento local de hierro con la consecuencia de manchas pardas a causa de procesos de oxidación, las llamadas "motas". El problema se presenta en especial cuando se añade poca arena en el procesamiento del cemento, como por ejemplo en el solado húmedo. Esta coloración parda local del cemento o de un objeto fabricado usando un cemento semejante se siente como inconveniente.

55 La invención se basa, partiendo del estado de la técnica, en el objetivo de especificar un procedimiento para la fabricación de un aglutinante hidráulico pobre en cromato mejorado de aplicación técnica.

La solución a este objetivo consiste en un procedimiento con las medidas de la reivindicación 1.

60 El punto esencial de la invención lo constituye la medida de que el agente reductor que contiene sulfato de hierro(II) contenga al menos 5% en peso de monohidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ) y al menos una parte del agente reductor se muele junto con el clínker de cemento en la fabricación del cemento. Preferiblemente la totalidad del agente reductor se muele junto con el clínker de cemento.

65 De este modo se obtiene un desmenuzamiento y mezcla íntima del agente reductor con el polvo de cemento. La finura del agente reductor se ajusta con técnica de proceso a la del polvo de cemento, lo que repercute ventajosamente tanto para el procesamiento del aglutinante hidráulico como también en la capacidad de reacción del agente reductor.

Además pueden suprimirse en parte las costosas medidas de procesamiento para el ajuste de la granulometría o la banda granulométrica del agente reductor. Mediante la mezcla homogénea del agente reductor con el polvo de cemento se asegura una distribución homogénea del agente reductor en el aglutinante hidráulico. De este modo pueden evitarse los enriquecimientos locales de los componentes de sulfato de hierro(II) en medida suficiente y evitarse las de otro modo posibles inconvenientes manchas pardas en el aglutinante hidráulico a causa de los procesos de oxidación de los componentes de hierro.

Básicamente el agente reductor puede añadirse durante el proceso de molienda en curso del clínker de cemento. Es ventajoso conforme al procedimiento que se combinen agente reductor y clínker de cemento y a continuación se transfieran al molino, como prevé la reivindicación 2.

Como suministrador de monohidrato de sulfato de hierro(II) especialmente ventajoso para la práctica se considera la sal de filtro de la producción de dióxido de titanio. En consecuencia el agente reductor debe contener monohidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ), especialmente en forma de sal de filtro de la producción de dióxido de titanio, pudiendo añadirse a este agente reductor básicamente otros componentes de sulfato de hierro(II) o agentes reductores del cromato adicionales (reivindicación 3).

La fabricación y caracterización de la sal de filtro está descrita por ejemplo en el documento DE 103 32 530. La ventaja de la sal de filtro radica, además de en la pequeña cantidad de agua de cristalización y la consiguiente reducida reactividad con el cemento, en el contenido ácido que se encuentra entre las cristalitas que reduce claramente la velocidad de oxidación del Fe(II) a Fe(III). Esta estabilización ácida es especialmente ventajosa debido al intenso entremezclado y desmenuzado en el molido del cemento y a las elevadas temperaturas durante la molienda del cemento.

Conforme a las medidas de la reivindicación 4 se utiliza como agente reductor exclusivamente monohidrato de sulfato de hierro(II), en especial en forma de sal de filtro de la producción de dióxido de titanio.

Por el contrario la reivindicación 5 prevé que el agente reductor se añada como mezcla de monohidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ), en especial en forma de sal de filtro de la producción de dióxido de titanio y heptahidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ), en especial en forma de sal verde.

Los dos componentes, sal de filtro y sal verde, se complementan en el sentido de la invención sinérgicamente. La reducción del cromato en el cemento se produce, considerado temporalmente, inicialmente por el heptahidrato de sulfato de hierro(II) (sal verde) debido a sus buenas propiedades de solubilidad. La estabilidad a largo plazo del reductor del cromato se consigue por el contrario por el monohidrato de sulfato de hierro(II) (sal de filtro). Por consiguiente el reductor del cromato, compuesto por una mezcla de heptahidrato de sulfato de hierro(II) y monohidrato de sulfato de hierro(II), asegura por un lado una reducción del cromato inmediata en el procesamiento del cemento y por otro lado una estabilidad al almacenamiento del cemento durante un largo periodo de tiempo.

Por supuesto, también es posible una adición separada de los dos suministradores de sulfato de hierro(II), es decir del monohidrato de sulfato de hierro(II) y del heptahidrato de sulfato de hierro(II). En consecuencia, conforme a la reivindicación 6 está previsto que como otro agente reductor además de monohidrato de sulfato de hierro(II) se añada adicionalmente heptahidrato de sulfato de hierro(II).

Como también el sulfato de estaño ( $\text{SnSO}_4$ ) produce una reducción del cromato en el cemento, conforme a la reivindicación 7 puede añadirse sulfato de estaño, concretamente como mezcla con monohidrato de sulfato de hierro(II). Naturalmente también es concebible una dosificación por separado del sulfato de estaño como agente reductor adicional (reivindicación 8).

Según la base de materias primas utilizada para la fabricación del cemento, la propiedad de reducción pretendida y la calidad del aglutinante hidráulico, el agente reductor puede contener monohidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ), en especial en forma de sal de filtro de la producción de dióxido de titanio y heptahidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ), en especial en forma de sal verde, encontrándose la relación de masas entre 5:95 y 95:5 (reivindicación 9).

Conforme a las medidas de la reivindicación 10 está previsto que el monohidrato de sulfato de hierro(II) contenga ácido sulfúrico, concretamente en una proporción de 5% en peso a 35% en peso. Mediante la adición de agente de acidificación puede prolongarse la capacidad de reacción del sulfato de hierro(II) y con ello la estabilidad al almacenamiento del cemento o del aglutinante hidráulico.

En el marco de la invención está especialmente pensado en ella que el monohidrato de sulfato de hierro(II) se obtenga por cristalización de sales que contengan sulfato de hierro(II) a partir de un ácido sulfúrico que contenga sulfato de hierro(II), como se prevé en la reivindicación 11. Preferiblemente la obtención se realiza a partir de un ácido sulfúrico de más del 50%. A continuación se realiza la separación de las sales que contienen sulfato de hierro(II).

En la práctica, el monohidrato de sulfato de hierro(II) presenta un contenido de titanio de 5% en peso a 15% en peso referido a la parte de hierro (reivindicación 12).

## ES 2 329 049 T3

Como el cemento es un componente individualizador conforme a la invención en el aglutinante hidráulico, la reivindicación 13 se refiere a un cemento que contiene reductor de cromato, habiéndose fabricado esta mezcla por el procedimiento previsto conforme a la invención.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un aglutinante hidráulico que contiene cemento como componente principal, en el que se añade al cemento para la reducción del cromato un agente reductor que contiene sulfato de hierro(II), **caracterizado** porque el agente reductor contiene monohidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ) en una cantidad de al menos 5% en peso y al menos una parte del agente reductor se muele junto con el clínker de cemento.

2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente reductor se añade antes de la molienda del clínker de cemento.

3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el agente reductor contiene monohidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ), en especial en forma de sal de filtro de la producción de dióxido de titanio.

4. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque como agente reductor se añade exclusivamente monohidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ), en especial en forma de sal de filtro de la producción de dióxido de titanio.

5. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el agente reductor se añade como mezcla de monohidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ), en especial en forma de sal de filtro de la producción de dióxido de titanio, y heptahidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ), en especial en forma de sal verde.

6. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque como otro agente reductor además de monohidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ) se añade adicionalmente heptahidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ).

7. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 ó 5 y 6, **caracterizado** porque como agente reductor se añade una mezcla de un componente de sulfato de hierro(II) y sulfato de estaño ( $\text{SnSO}_4$ ).

8. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque como otro agente reductor se añade adicionalmente sulfato de estaño ( $\text{SnSO}_4$ ).

9. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 ó 5 y 6, **caracterizado** porque el agente reductor contiene monohidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ), en especial en forma de sal de filtro de la producción de dióxido de titanio y heptahidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ), en especial en forma de sal verde, encontrándose la relación de masas entre 5:95 y 95:5.

10. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el monohidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ) contiene de 5 a 35% en peso de ácido sulfúrico.

11. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el monohidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ) puede obtenerse por cristalización de sales que contienen sulfato de hierro(II) a partir de un ácido sulfúrico que contenga sulfato de hierro(II), preferiblemente un ácido sulfúrico de más del 50%, y subsiguiente separación de las sales que contienen sulfato de hierro(II).

12. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el monohidrato de sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ) presenta un contenido de titanio del 5 al 15% en peso, referido al hierro.