



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 284 371**

⑫ Número de solicitud: 200600186

⑬ Int. Cl.:
C04B 24/06 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑮ Fecha de presentación: **27.01.2006**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.11.2007**

Fecha de la concesión: **17.06.2009**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:
01.06.2009

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **02.07.2009**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
02.07.2009

⑲ Titular/es: **SOCIEDAD ANÓNIMA TUDELA VEGUIN
Argüelles, 25
33003 Oviedo, Asturias, ES**

⑳ Inventor/es: **Egocheaga Rodríguez, Juan Carlos;
Timurovich Babaeb, Shakveran y
Cano Castro, Rufino**

㉑ Agente: **Pablos Riba, Julio de**

㉒ Título: **Un producto aditivo para la reducción del cromo (VI) en los cementos.**

㉓ Resumen:

Un producto aditivo para la reducción del cromo (VI) en los cementos.

Se describe un producto aditivo para su inclusión en los cementos, ya sea durante cualquiera de las fases de fabricación del cemento como en el momento de su uso, destinado a la reducción del cromo (VI) en el cemento. El aditivo puede ser utilizado en estado sólido o líquido, y contiene básicamente tartrato de antimonio (III) y potasio. En estado sólido, el aditivo es sólo reductor del cromo (VI), mientras que en estado líquido puede además comportarse como aditivo polifuncional, con la doble misión de reductor del cromo (VI) y aditivo de molienda para el cemento. La eficacia del aditivo se ve favorecida con el uso de co-aditivos del tipo de los antioxidantes o sinérgicos de antioxidantes, mientras que en el caso del aditivo en estado líquido, esta eficacia se incrementa también con un control adecuado del pH.

ES 2 284 371 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Un producto aditivo para la reducción del cromo (VI) en los cementos.

5 **Objeto de la invención**

La presente invención se refiere a un producto aditivo para la reducción del cromo (VI) en los cementos. Más en particular, la invención propone el desarrollo de un aditivo susceptible de presentarse en estado líquido o sólido, y que puede añadirse en cualquier punto de la línea de fabricación del cemento (molienda, expedición, etc.), a efectos de conseguir, en el momento de su uso, reducir el cromo (VI) contenido en el clínker de los mismos hasta un valor que esté por debajo del límite legal establecido.

El campo de aplicación de la invención se encuentra, comprendido, obviamente, dentro del sector industrial dedicado a la fabricación de cementos.

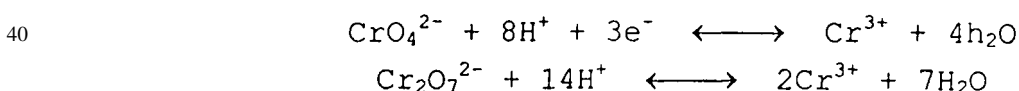
15 **Antecedentes y sumario de la invención**

Los expertos en la materia son conocedores de la existencia en la actualidad de determinadas normas que limitan el contenido del cromo (VI) en los cementos hasta por debajo de un valor predeterminado. En este sentido, las prescripciones de la Directiva Europea 2003/53/CE, en vigor a partir del 17.01.2005, y su consiguiente transposición a la legislación nacional, fijan un contenido máximo de cromo (VI) soluble en los cementos en un valor de 0,0002 por ciento (<2 ppm).

Como se sabe, el cromo es un elemento traza que se encuentra en las materias primas usadas en la fabricación del clínker de cemento. Las condiciones oxidantes del horno, así como la alta alcalinidad de la mezcla de materias primas, hacen que una parte de ese cromo presente en las mimas, se convierta en la forma tóxica de cromo VI. El Comité Científico de Toxicología, Ecotoxicología y Medio Ambiente Europeo, ha demostrado que la presencia en el cemento de cantidades significativas de cromo soluble (cromo VI), debido a su alto potencial de oxidación, así como a su fácil solubilidad en agua, puede causar sensibilización en la piel de algunos usuarios, produciéndoles eccemas alérgicos.

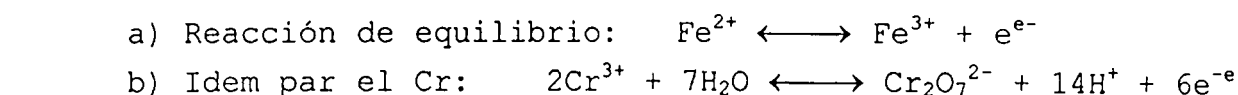
Paralelamente a los estudios citados, se ha venido experimentando y patentado procedimientos en los que, en el momento en que se amasa el cemento con el agua, un agente reductor añadido previamente al cemento, consigue que el cromo VI soluble, pase a cromo III, insoluble y por tanto inocuo.

El comportamiento REDOX de los cromatos está basado en su fuerte valencia oxidada, por lo que resulta complicado añadir un compuesto oxidable que permita al cromo alcanzar el estado trivalente, siendo el proceso de oxidorreducción básicamente el que se expone a continuación:



Esta dificultad se hace mayor teniendo en cuenta que la mayoría de los reductores convencionales funcionan muy bien en medios ácidos (mecanismo expresado en la reacción anterior), pero no con tanta efectividad o incluso ninguna en medios fuertemente alcalinos, como es el caso del cemento y sus derivados. El poder de oxidación es elevado en solución ácida y muy ácida, mientras que se vuelve muy complicado a medida que aumenta el pH hacia valores alcalinos, lo que se plantea cuando se trabaja en una matriz de cemento (pH 12-14).

Los reductores habitualmente utilizados en la industria cementera son compuestos o preparados en base a sulfato de hierro II, y dadas las condiciones expuestas con anterioridad (alta alcalinidad y alto poder oxidante del cromo VI), se han mostrado poco efectivos tanto en el tiempo como en los intervalos de temperatura en los que pueden funcionar sin descomponerse. El ejemplo que sigue muestra el motivo por que no se consigue alcanzar una reducción duradera y suficiente de los cromatos con iones hierro II:



Esto explica que al cabo de unos pocos meses, aparezca nuevamente el Cr^{6+} en los cementos que permanecen almacenados.

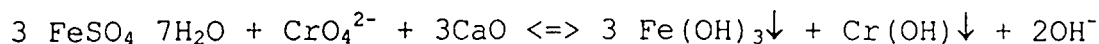
En el estado de conocimiento de la solicitante, incluido el sulfato de hierro II y sus derivados, se han podido detectar una diversidad de registros de patentes destinadas a la reducción de cromo hexavalente en el cemento, las cuales se recogen en la tabla que sigue:

ES 2 284 371 B2

Año	Patente	Agente Reductor
1982	US-4572739	FERROMEL 20. Sulfato ferroso granulado, con película protectora frente a la oxidación
1984	WO-9401942	Sulfato ferroso hepta-secado a 20-60 °C
1984	WO-8400200	Yeso férrico
1991	JP-3205331	Sulfato ferroso dosificado a las mezclas preparadas
1991	US-5362321	Compuestos de Mn(II)
1994	EP-0630869	Lignosulfato (Ca, Na, Fe) dosificado al agua de amasado
1999	EP-0934914	Lignosulfato + sal de Sn(II)
1999	JP-11092193	Cloruro de bario
2001	EP-1092690	Carbonatos férricos tratados térmica o mecánicamente, dosificados al horno
2002	JP-2002060751	Quelante + sulfatos
2002	JP-2002274907	Subproducto de la síntesis del acetileno + compuesto de azufre
2003	JP-2003260465	Reducción en suspensión mediante tratamiento eléctrico
2003	JP-2003236520	Mezcla de silicato sódico con sulfato + cloruro ferroso
2004	DE-10257879	Sales de Zn del tipo sulfatos, cloruros
2004	EP-1533287	Dispersión de sulfato de estaño y sulfato ferroso
2005	JP-2005112706	Sulfitos, bisulfitos en zeolitas artificiales
2005	US-2005072339	En base aminas del tipo hidroxilamina e hidracina
2005	FR-2858612	Hidróxido de estaño II en suspensión estabilizado mecánicamente y con pH superior a 2
2005	US-2005166801	Aditivo líquido en base cloruro de estaño II + antioxidante y/o secuestradores de oxígeno
2005	WO-2005076858	Aditivo líquido en base cloruro o sulfato de

		estaño II + antioxidantes
5	2005	EP-1505045
		Iones de hierro II en presencia de ácido cítrico y/o ascórbico

10 La inmensa mayoría de los fabricantes europeos de cemento han optado por la adición de sulfato ferroso en cualquiera de sus variantes, cuyo mecanismo REDOX es el siguiente:



con unos contenidos de dosificación comprendidos entre 0,3% y 0,6%, dependiendo de la proporción de partida de cromo VI soluble en el cemento.

20 No obstante, este material presenta importantes inconvenientes:

- su disponibilidad es variable;
- 25 - necesita una costosa instalación de dosificación;
- tiene poca estabilidad en cuanto a su calidad;
- es fuertemente corrosivo con la instalación;
- 30 - resulta difícilmente manejable;
- tiene poca estabilidad físico-química, y por tanto no es susceptible de almacenaje en destino;
- 35 - es de eficacia reducida, ya que, por término medio, se añaden del orden de 10 veces más de la cantidad que se necesita estequiométricamente para la reducción del cromo (VI);
- es fácilmente oxidable, por lo que su efectividad en el cemento es de corta duración; este problema se acentúa si se añade a los molinos de cemento cuando las temperaturas superan los 80°C;
- 40 - un error en la dosificación (es decir, una sobredosificación), puede causar importantes alteraciones de las propiedades del cemento, especialmente en los tiempos de fraguado y en las resistencias mecánicas, debido a la presencia de iones sulfato o incluso de ácido sulfúrico en la variante caparrosa.

45 Entre todos los reductores citados, la Universidad Complutense de Madrid, en su Código Expediente: CAI-DD-001/06-03, ha realizado un estudio comparativo de comportamiento, llegando a concluir finalmente que los reductores con mejor rendimiento en el conjunto de las propiedades exigidas, eran el cloruro de estaño y los piro-sulfitos alcalinos. Fuera de este estudio han quedado los reductores incluidos en los documentos de patentes anteriores al año 2003.

50 Finalmente, también han descartado el SnCl_2 a causa de su peligrosidad, su mala solubilidad y alto precio, además de que incorpora cloruros al cemento, siempre peligrosos para el uso final del mismo dado que están incluidos entre los mayores enemigos del hormigón armado.

55 Por otra parte, en el transcurso de la investigación hemos podido constatar que los piro-sulfitos no funcionan en medio alcalino, ya que si se emplea el método Danés de ensayo (DS 1200), sin realizar una oxidación previa de los demás componentes, al determinar colorimétricamente el cromo presente, éste queda enmascarado. Pero si se repite el ensayo realizando la citada oxidación, aparece el cromo presente en disolución, ya que no se ha reducido.

60 Tomando en consideración los inconvenientes del estado actual de la técnica que se han comentado en lo que antecede, la presente invención ha sido desarrollada para la fabricación y uso de un preparado químico que, añadido y homogeneizado en el cemento, permite ser expedido desde la fábrica con la garantía que en el momento de su uso, el contenido de cromo (VI) es inferior a 2 ppm.

65 La base de investigación ha consistido en encontrar una sustancia que sea susceptible de oxidarse, disponiendo de un "potencial de reducción" inferior al del CrO_4^{2-} (forma en la que se encuentra el cromo VI en los cementos y derivados), con el fin de que entre ellos se produzca un intercambio electrónico, teniendo en cuenta que este proceso presenta la dificultad de tener que realizarse en un medio fuertemente alcalino.

El segundo condicionante ha consistido en que la sustancia encontrada no debe aportar propiedades negativas al cemento, no sólo en condiciones normales de empleo, sino también en caso de accidente o eventualidad.

El tercer condicionante consiste en que la sustancia debe ser susceptible de crear con el cemento, un producto industrial estable, manejable, y que permita ser dosificado con precisión.

El cuarto condicionante consiste en que el producto fabricado no puede presentar un riesgo sanitario superior al que se pretende evitar.

El quinto condicionante consiste en que el producto debe tener un coste técnico que sea asumible.

El sexto condicionante tiene ya un carácter secundario. Dado que en la fabricación del cemento se emplean de manera generalizada aditivos de molienda que tienen como función aumentar la superficie específica del producto fabricado, este último condicionante consiste en producir un "aditivo polifuncional" que cumpla con la doble misión de reductor de cromo VI y de "coadyuvante de molienda" en el cemento fabricado.

La presente invención consiste esencialmente en la creación de un producto industrial a base de tartrato de antimonio (III) y potasio, también denominado Tartox, que satisface las premisas detalladas anteriormente.

20 Descripción de una forma de realización preferida

Tal y como se expuso al comienzo de la descripción, la presente invención permite la obtención de un aditivo para la reducción del cromo VI en los cementos, que puede presentar en estado sólido o en estado líquido.

a) *Aditivo sólido.*- La instalación para la fabricación del aditivo en estado sólido debe constar de una mezcladora alimentada por dos circuitos que dispongan de dos mecanismos dosificadores de precisión ($\pm 0,5\%$), de los que uno debe trabajar en un rango de alrededor de 250 veces el otro. El de mayor rango se destinará a la adición activa, de las contempladas en EN 197-1, mientras que el de menor rango se destinará al Tartox.

Las propiedades relativas de la adición respecto al producto final, podrán elegirse entre 0 y 99%, debiendo adaptarse a éstas la dosificación final a añadir al molino de cemento, de acuerdo con el desarrollo posterior.

b) *Aditivo líquido.*- La instalación para la fabricación de este aditivo debe comprender un recipiente cerrado con dispositivo enérgico de agitación. El citado recipiente podrá ser alimentado por suficientes circuitos estancos e independientes, que permitan añadir todos los componentes necesarios para la fabricación del producto. El aditivo líquido está basado en una solución, dispersión o suspensión de tartrato de antimonio III y potasio en agua, glicol o glicerina (o mezcla de ambos) en proporciones entre 1-10% en peso del total del aditivo líquido.

Cada uno de los componentes debe ser pesado con una precisión de $\pm 0,5\%$, por lo que se deberá disponer de dosificadores adecuados, ya sea individuales o ya sea con pesada por diferencia.

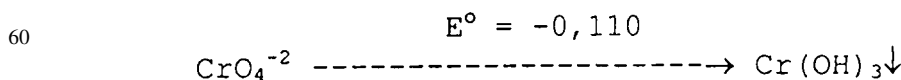
El mecanismo de funcionamiento de la invención, cualquiera que sea la forma en que se emplee, consiste en reducir el cromo VI (soluble) que esté presente en el cemento cuando éste se amasa con agua para su uso, momento en que el cromo soluble pasa a la solución y puede crear problemas en la piel de los operarios que se pongan en contacto con el cemento húmedo.

Mediante la acción del referido aditivo, el cromo VI (soluble se reduce a cromo III (insoluble), eliminándose así el mencionado peligro. La formación de la especie insoluble ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) se produce a partir de $\text{pH} \approx 9$. Este nivel de pH se consigue fácilmente en una matriz cementosa dada la alta alcalinidad de la misma.

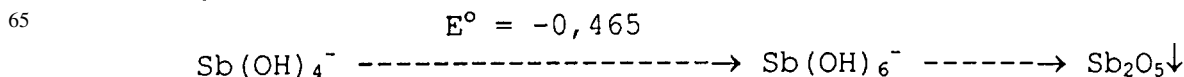
La reacción de precipitación de la especie $\text{Cr}(\text{OH})_3$ se ve favorecida por la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que se forma en las reacciones de hidratación del cemento, y que favorece la eliminación del cromo III reducido.

El proceso REDOX de reducción de cromo (VI) con antimonio (III) en medio alcalino, es como sigue:

REDUCCIÓN:



OXIDACIÓN:



ES 2 284 371 B2

El uso del ion Sb (III) como principio activo de la invención, se basa en sus extraordinarias propiedades como reductor en medio alcalino donde funciona con gran efectividad en dosificaciones nunca superiores al 5% de las estequiométricamente necesarias para la reducción de los iones cromo (VI).

Aunque termodinámicamente otros compuestos, según los datos de la bibliografía consultada, podrían tener ese mismo efecto reductor también en medio alcalino, se ha comprobado a nivel de laboratorio que la cinética de estas reacciones las hacía inviables para su uso como preparados industriales, dado que la efectividad que se necesita del reductor tiene que ser inmediata y empezar la reacción redox nada más entrar en contacto todas las especies en el medio acuoso.

De entre los posibles compuestos de Sb (III) que podrían ser utilizados como principio activo de la invención, se ha elegido el tartrato de antimonio III y potasio (tartaro emético o Tartox), compuesto conocido desde la antigüedad (usos medicinales para el tratamiento de fiebres), que es de las formas más estables y la vez muy activa en reacciones químicas del tipo redox principalmente.

1. Preparado sólido

El aditivo podrá ser un preparado sólido, en cuyo caso se prepara una mezcla homogénea como se describe en el apartado a), donde se dosificará el Tartox en proporciones comprendidas entre el 1 y el 100% en peso conjuntamente con las adiciones minoritarias utilizadas en la norma EN 197-1.

Las adiciones minoritarias podrán ser cualesquiera de las mencionadas en la citada norma, siendo aconsejable que éstas no presenten sustancias susceptibles de ser reducidas y que pudieran consumir el aditivo antes o durante el fin para el que se pretende utilizar.

Con objeto de evitar los efectos negativos provocados por la presencia de sustancias con tendencia a reducirse y el consumo por tanto del principio activo del aditivo, se pueden añadir al mismo antioxidantes o sinérgicos de antioxidantes. Estos antioxidantes se añaden al aditivo sólido en proporciones comprendidas entre el 1 y el 15% en peso del aditivo, mejorando la eficacia y duración del mismo. Los antioxidantes frenan la reacción de oxidación, pero a costa de destruirse ellos mismos. El resultado es que la utilización de antioxidantes retrasa la alteración oxidativa del preparado, pero no la evita de una forma definitiva. En este grupo se sitúan aquellas sustancias, también denominadas a veces sinérgicos del antioxidante, que tienen acción antioxidante por un mecanismo específico, el secuestro de las trazas de metales presentes en el preparado. Estas trazas (cobre y hierro fundamentalmente), pueden encontrarse en el preparado de forma natural, o incorporarse en el mismo durante el procesado, y tienen una gran efectividad como aceleradores de las reacciones de oxidación. Algunos de estos aditivos tienen también otras funciones, como acidificantes o conservantes, mientras que también otros aditivos, cuya función principal es distinta, tienen una cierta actividad antioxidante por este mecanismo.

Ejemplos de estas sustancias antioxidantes que pueden estar incluidas en el aditivo, son el nitrito sódico, el citrato sódico y el tartrato sódico y potásico. En todos los casos actúan como sinérgicos de antioxidante potenciando el efecto reductor del aditivo.

2. Preparado líquido

El aditivo podrá ser también de naturaleza líquida, consistiendo el mismo en una disolución de Tartox en agua, glicol o glicerina, o mezcla de los ambos. dicho aditivo se prepara por disolución, dispersión o suspensión del elemento activo tartrato de antimonio III y potasio en agua, glicol o glicerina o mezcla de ambos, estando éste en proporción comprendida entre el 1 y el 10% en peso del aditivo líquido.

En la preparación de dicho aditivo líquido se debe procurar que el disolvente se encuentre por encima de 25°C para facilitar en gran medida la solubilidad del preparado. La estabilidad del producto fabricado mejora si los contenedores en los que va a permanecer hasta su uso final son de acero inoxidable o de naturaleza plástica, así como están preservados de la acción directa de la luz solar.

El aditivo líquido deberá tener un pH comprendido entre 2 y 7, preferentemente entre 3 y 5; para conseguir estos valores de pH, se podrá añadir a dicho aditivo un ácido orgánico débil en las proporciones necesarias para alcanzar el mencionado nivel de pH. El objeto de mantener el pH controlado y en esos valores de acidez débil, es el de evitar la degradación del producto y aumentar la estabilidad del mismo en el tiempo. Ejemplos de los ácidos utilizados para este fin son el ácido acético, el ácido cítrico, el ácido benzoico y el ácido sórbico.

El uso de un ácido orgánico, aunque débil, debe tener la precaución de no adicionarse en cantidades excesivas, ya que en general se ven afectadas algunas de las propiedades de los cementos a los que se incorporan (tiempos de fraguado especialmente). Como ácido más eficaz, que afecta en menor grado a las propiedades del cemento, se recomienda la adición de ácido acético.

El aditivo líquido podrá ser también un aditivo polifuncional, con la doble misión de reductor de cromo VI y aditivo de molienda, que consiga, además de la reducción del cromo, un efecto sinérgico como adyuvante de molienda, aumentando la superficie específica de los cementos, o un aumento de producción de los molinos de cemento. La

preparación de este aditivo polifuncional se realizará por disolución, dispersión o suspensión del elemento activo tartrato de antimonio III y potasio, en proporciones del 1 al 10% en peso del total del aditivo en agua a la que se ha añadido uno o más aditivos de molienda comerciales en proporciones comprendidas entre el 1 y el 50% en peso del total, preferentemente entre el 5 y el 25% en peso del total del aditivo líquido. Ejemplos de aditivos de molienda
 5 útiles para la fabricación del aditivo polifuncional, son los basados en aminas y alcanolaminas, lignosulfatos, ácidos acrílicos y sus sales. Estos aditivos, muy utilizados desde siempre en la industria cementera, basan su efecto en facilitar la desaglomeración de las partículas, al neutralizar las cargas eléctricas superficiales creadas.

Otros ejemplos de aditivos de molienda útiles para la fabricación del aditivo polifuncional, son los más modernos
 10 basados en dispersantes, surfactantes, glicoles, glicerol, hidroxilamina, hidracina, policarboxilatos, o mezclas de los mismos. Estos aditivos de alta eficacia de más reciente utilización en la industria cementera, basan sus efectos, además de en las propiedades de los anteriores, en evitar la formación de "coating", manteniendo la eficacia de la carga de bolas de los molinos de cemento y mejorando la distribución de tamaños de partícula, evitando la formación de "superfinos", y presentan un potente efecto antiapelmazante.

En todas las versiones de los aditivos líquidos se puede mejorar la estabilidad del principio activo reductor (Tartox) con la adición de sustancias que impidan su degradación. Dichas sustancias, de naturaleza diversa, y a los que se denominarán co-aditivos, podrán ser antioxidantes, sinérgicos de antioxidantes (secuestradores de metales o agentes quelantes), o estabilizantes de la solución líquida.
 15

Los co-aditivos utilizados se añaden al preparado en, proporciones que van desde el 0,2 al 15%, preferentemente desde el 0,3 hasta el 8% en peso del preparado. La adición del co-aditivo se lleva a cabo por disolución, dispersión o suspensión de los mismos en la matriz líquida formada, o bien por el disolvente y el Tartox, o bien por el disolvente, el aditivo de molienda y el Tartox.
 20

Un ejemplo de la invención con el uso de co-aditivos, se presenta cuando la composición del aditivo líquido contiene antioxidantes: sustancias o preparados que incorporados al aditivo líquido que contiene el tartrato de antimonio III y potasio como agente reductor, hacen decrecer los indeseables efectos de oxidación que se producen a lo largo del tiempo, aumentando la eficacia del mismo. Estas sustancias actúan frenando la oxidación del principio activo al oxidarse ellas en primera instancia. Ejemplos de estos antioxidantes son la incorporación de ácido ascórbico, ácido eritórbito, sus sales sódicas o potásicas o la mezcla de ambas.
 25 30

Otro ejemplo de la invención con el uso de co-aditivos, es cuando la composición del aditivo líquido contiene sinérgicos de antioxidantes: sustancias o preparados que incorporados al aditivo líquido que contiene el tartrato de antimonio III y potasio como agente reductor, tienen una acción antioxidante por un mecanismo específico, el secuestro de las trazas de metales presentes en el preparado. Estas trazas (cobre y hierro fundamentalmente), pueden encontrarse en el preparado al incorporarse a éste durante la fabricación y procesado, y tienen una gran efectividad como aceleradores de reacciones de oxidación. Ejemplos de estos sinérgicos de antioxidantes son la incorporación de ácido cítrico, ácido tartárico, sus sales sódica y potásica o la mezcla de ambas, hidracina, hidroxilamina, sal disódica de ácido etilendiamino tetracético (AEDT).
 35 40

La reducción de cromo VI se acelera enormemente con la adición de AEDT y de otros atrapadores de huecos electrónicos que pueden competir con los procesos de reoxidación, aunque es esta especie, AEDT, el sinérgico de antioxidante más potente por su alta afinidad con los metales de transición que pueden aparecer en el preparado y que inhiben o pueden reducir la eficacia del aditivo reductor.
 45

Otro ejemplo de la invención con el uso de co-aditivos, es cuando la composición del aditivo líquido contiene estabilizantes de la solución líquida: sustancias o preparados que pueden aportar desde un efecto conservante al preparado hasta la estabilización de la solución líquida evitando segregaciones o pérdidas de homogeneidad del mismo. Ejemplos de estos estabilizantes son la incorporación de sulfitos sódico y potásico, bisulfitos y tiosulfatos o mezcla de ambos. También está contemplada la adición de emulgentes que ayuden a estabilizar el preparado cuando éste forme una emulsión con la cual sea difícil trabajar, en cuyo caso estos emulgentes serán del tipo oleato sódico o potásico o mezcla de ambos.
 50

55 Ejemplo I

El aditivo en base a tartrato de antimonio (III) y potasio, en sus formas sólida y líquida (en disolución acuosa), se ensaya por molienda conjunta con clínker Portland en un molino de cylpebs de laboratorio. A partir del cemento obtenido, se determina el contenido de cromo VI soluble presente en el mismo. Los materiales utilizados en el laboratorio y sus proporciones, fueron los siguientes: 95% de clínker, 5% de yeso. El aditivo se añadió en diferentes formas y dosificaciones según lo expuesto en la Tabla I.
 60

TABLA I

Agente reductor	Aditivo ppm	Tartrato de Sb III y K ppm	Sb III ppm	ppm Cr VI clinker
Sin reductor	-	-	-	7
Aditivo sólido 100%	100	100	36	1
Aditivo sólido 100%	250	250	90	<0,5
Aditivo sólido 50%	400	200	75	<0,5
Aditivo líquido	2500	125	45	1,5
Aditivo líquido	3000	150	54	1
Aditivo líquido	3500	175	65	<0,5
Aditivo líquido	4000	200	75	<0,1

Con algunas de las dosificaciones de tartrato de antimonio (III) y potasio utilizadas: 250 ppm, 200 ppm y 175 ppm, los valores de cromo VI encontrados están por debajo de los límites de detección de la técnica utilizadas para determinar el cromo VI, y se han expresado genéricamente como <0,5 ppm.

Con el aditivo sólido al 50% (50% de tartrato + 50% de filler calizo), se logra la misma eficacia que con este mismo aditivo sólido al 100%, pero con una dosificación menor del tartrato de antimonio (III) y potasio estos efectos pueden ser debidos a que la dilución que se genera en el reductor ayuda a su mejor homogeneización en el proceso de molienda. La determinación del cromo VI en partes por millón (ppm) se realizó por espectrofotometría VIS a partir de una extracción acuosa realizada al cemento. La extracción del cromo VI se realiza mediante suspensión acuosa y agitación durante 15 minutos, se filtra y al lixiviado obtenido se le añade el indicador difenilcarbazida, formándose un complejo violáceo que se mide espectrofotométricamente a 540 nm. De los resultados obtenidos (medida de absorbancia) llevados a una curva de calibrado previamente realizada, se obtienen los valores de cromo VI soluble de la muestra.

Ejemplo II

Para comparación de la presente invención con las existentes en el mercado, se han realizado ensayos con diferentes reductores comerciales que se añadieron a una misma muestra de cemento en diferentes dosificaciones. En todos los casos, los aditivos reductores se añadieron durante el proceso de molienda del cemento con el fin de lograr una mayor homogeneización del proceso, independientemente de que el aditivo se añadiese en estado: sólido o líquido.

En la Tabla II se relacionan las diferentes dosificaciones utilizadas de un aditivo líquido en base a cloruro de estaño (60% en solución).

En la Tabla III se relacionan las dosificaciones utilizadas con el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, reductor de uso común en la industria del cemento.

En la Tabla IV se relacionan las diferentes dosificaciones utilizadas del aditivo de la invención en base a tartrato de antimonio (III) y potasio.

ES 2 284 371 B2

TABLA II

Agente reductor de cromo VI	Aditivo ppm	Sn II ppm	CEM I 42,5 R ppm Cr VI	CEM I 42,5 R 2 meses después
Sin reductor	-	-	7,8	7,7
Aditivo líquido base Sn Cl ₂ (60%)	196	80	5,5	6,9
Aditivo líquido base SnCl ₂ (60%)	330	130	4,1	5,7
Aditivo líquido base SnCl ₂ (60%)	460	180	<0,5	3,7

TABLA III

Agente reductor de cromo VI	Aditivo ppm	Fe II ppm	CEM I 42,5 R ppm Cr VI	CEM I 42,5 ppm Cr VI 2 meses después
Sin reductor	-	-	7,8	7,7
FeSO ₄ .7H ₂ O Sólido	2000	400	2,6	4,9
FeSO ₄ .7H ₂ O Sólido	3000	600	1,1	3,4
FeSO ₄ .7H ₂ O Sólido	4000	800	<0,5	3,3

TABLA IV

Agente reductor de cromo VI	Aditivo ppm	Sb III ppm	CEM I 42,5 R ppm Cr VI	CEM I 42,5 R 2 meses después
Sin reductor	-	-	7,8	7,7
Tartrato de Sb III y K Sólido 100%	135	50	1,6	1,9
Tartrato de Sb III y K Sólido 100%	200	72	<0,5	0,8
Tartrato de Sb III y K Sólido 100%	270	98	<0,5	<0,5

Con el propósito de ver la eficacia de los diferentes aditivos comerciales con el tiempo y su comparación respecto a la presente invención, la muestra tras la molienda con los distintos aditivos y la determinación del cromo VI soluble con los métodos ya mencionados, se guardan en recipientes estancos y en ausencia de oxígeno (simulando una hipotética estancia en los sacos de expedición). Se procede a continuación a determinar nuevamente el contenido de cromo VI dos meses después de la adición de los aditivos reductores al cemento, estimando que este tiempo es razonable para la vida útil de los cementos sin menoscabo de ninguna de sus propiedades.

Ejemplo III

La eficacia del reductor tartrato de antimonio (III) y potasio, se ve incrementada cuando éste se añade en solución líquida. En este ejemplo, el aditivo se añade en solución líquida conjuntamente con un aditivo de molienda comercial (en base a aminos), este último en proporción no superior al 20% en peso del total del aditivo. Las dosificaciones utilizadas y los resultados obtenidos en las determinaciones del cromo, tanto en la medida inicial como dos meses después de la prueba, se relacionan en la tabla V que sigue.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 284 371 B2

TABLA V

Agente reductor de cromo VI	Aditivo ppm	Sb III ppm	CEM I 42,5 R ppm Cr VI	CEM I 42,5 R 2 meses después
Sin reductor	-	-	7,8	7,7
Tartrato de Sb III y K Sólido 5%	3000	54	0,6	1,2
Tartrato de Sb III y K Sólido 5%	4000	75	<0,5	0,5
Tartrato de Sb III y K Sólido 5%	5000	90	<0,5	<0,5

Este ejemplo corresponde a una prueba industrial realizada en un molino de bolas de una fábrica de cemento en la que se realizó la molienda del cemento con adición del aditivo en su variante polifuncional (coadyuvante de la molienda + reductor de cromo VI).

REIVINDICACIONES

5 1. Un producto aditivo para la reducción del cromo (VI) en los cementos, susceptible de preparación en forma sólida o líquida, **caracterizado** porque comprende un reductor base compuesto por un principio activo a base de tartrato de antimonio (III) y potasio, cuyo principio activo en estado sólido es susceptible de ser mezclado con una adición a base de cenizas, escorias granuladas o calizas, en el que la cantidad de dicho principio activo está comprendida entre el 1 y el 100% en peso del total del aditivo.

10 2. Un producto aditivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque, en estado sólido, la dosificación de principio activo a base de tartrato de antimonio (III) y de potasio para la reducción del cromo (VI) de los cementos, se realiza en cantidades precisas comprendidas entre 50 y 500 g de principio activo/tonelada de cemento, por cada ppm de contenido inicial de cromo (VI) en el cemento que se desea reducir, estando la dosificación del aditivo en el cemento comprendida preferentemente entre el 0,1% y el 2% en peso, referido a materia seca.

15 3. Un producto aditivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque puede ser preparado en estado líquido y admite que el principio activo a base de tartrato de antimonio (III) y potasio pueda ser solubilizado, dispersado o suspendido en un medio tal como un medio acuoso, glicol o glicerina o una mezcla de los mismos, en proporciones comprendidas entre el 1% y el 10% en peso del total de la solución, y más preferentemente entre el 2% y el 8% en peso del total de la solución.

20 4. Un producto aditivo según la reivindicación 3, **caracterizado** por un valor de pH comprendido entre 2 y 7, preferentemente entre 3 y 5, estando el valor del pH regulado por la adición de uno o más ácidos orgánicos débiles elegidos en el grupo consistente en ácido acético, cítrico, benzoico y sórbico.

25 5. Un producto aditivo según la reivindicación 3, **caracterizado** por una dosificación en el cemento comprendida entre el 0,1% y el 5% en peso del total de cemento molido, y más preferentemente una dosificación de aditivo al molino comprendida en la gama de 0,2% a 1% en peso del total del cemento molido.

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 284 371

⑫ Nº de solicitud: 200600186

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 27.01.2006

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: C04B 24/06 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 1439154 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 21.07.2004, párrafos [0030-0031].	1-3
Y		4-11
Y	US 2005109243 A1 (JARDINE et al.) 26.05.2005, párrafos [0010-0012].	4,5,8-11
Y	EP 1505045 A1 (PAUL LOHMANN GMBH KG DR) 09.02.2005, párrafos [0009],[0038-0040].	6,7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

24.09.2007

Examinador

J. A. Peces Aguado

Página

1/1