

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4319244号  
(P4319244)

(45) 発行日 平成21年8月26日(2009.8.26)

(24) 登録日 平成21年6月5日(2009.6.5)

(51) Int.Cl.

F I

C O 4 B 22/08 (2006.01)

A 6 2 D 3/37 (2007.01)

B O 9 B 3/00 (2006.01)

C O 1 G 19/00 (2006.01)

C O 1 G 37/00 (2006.01)

C O 4 B 22/08 Z

A 6 2 D 3/37

B O 9 B 3/00 3 O 4 A

B O 9 B 3/00 3 O 4 G

C O 1 G 19/00 Z

請求項の数 14 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-502440 (P2008-502440)  
 (86) (22) 出願日 平成18年4月13日 (2006.4.13)  
 (65) 公表番号 特表2008-532919 (P2008-532919A)  
 (43) 公表日 平成20年8月21日 (2008.8.21)  
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2006/000816  
 (87) 国際公開番号 W02006/111639  
 (87) 国際公開日 平成18年10月26日 (2006.10.26)  
 審査請求日 平成19年9月20日 (2007.9.20)  
 (31) 優先権主張番号 0503855  
 (32) 優先日 平成17年4月18日 (2005.4.18)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 507246589  
 クリソ  
 Ch r y s o  
 フランス国、エフ-92440 イシー・  
 ル・モリノー、プラセ・デ・ラ・レジスタ  
 ンス、19  
 19, Place de la Resi  
 stance, F-92440 Issy  
 Les Moulineaux, Fra  
 nce  
 (74) 代理人 100088605  
 弁理士 加藤 公延  
 (72) 発明者 アンドレアニ・ピエール-アントワヌ  
 フランス国、エフ-91150 エタンブ  
 、ル・デ・ジェロフォッセ、24  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロム (V I) イオンをクロム (I I I) イオンに還元するための補助剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C r ( V I ) イオンを C r ( I I I ) イオンに還元するための添加物において、  
カルボン酸またはその塩を有するスズ ( I I ) の錯体の水溶液を含有している、添加物

。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の添加物において、  
 透明な水溶液の形態である、添加物。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 のいずれか 1 項に記載の添加物において、  
 前記カルボン酸は、グルコン酸である、添加物。

10

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の添加物において、  
 p H 調節剤、  
 をさらに含有している、添加物。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の添加物において、  
 前記 p H 調節剤は、アルカノールアミンから選択される、添加物。

【請求項 6】

請求項 4 に記載の添加物において、

20

前記 pH 調節剤は、水酸化ナトリウムである、添加物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の添加物において、

酸化防止剤であって、ヒドロキノンおよびその誘導体、没食子酸プロピル、( t - ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール)、( 2 , 6 - ジ - 第三ブチル - p - クレゾール)、エチル・バニリン、ローズマリー油、レシチン、ならびにビタミン E、から選択される、酸化防止剤、

をさらに含有している、添加物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の添加物を調製するための方法において、

スズ( I I ) の塩を、適当量の水の存在下で、カルボン酸またはその塩と接触させる工程、

を含む、方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の方法において、

前記カルボン酸またはその塩の、前記スズ( I I ) に対する、モル比率は、0 . 5 : 1 ~ 5 : 1 である、方法。

【請求項 10】

請求項 8 または請求項 9 のいずれか 1 項に記載の方法において、

前記スズ( I I ) の化合物は、塩化スズ、硫酸スズ、フッ化スズ、および酢酸スズ、から選択される、方法。

【請求項 11】

クロム( V I ) の含有量が低い材料を調製するための方法において、

前記材料を、適当量の請求項 1 ~ 7 に記載の添加物と接触させる工程、

を含む、方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の方法において、

前記材料は、水硬性結合剤である、方法。

【請求項 13】

請求項 11 に記載の方法において、

前記材料は、セメント、硫酸カルシウムおよびその水和された形態、フライ・アッシュおよびスラグ、から選択される、方法。

【請求項 14】

クロム( V I ) の含有量が低い材料を調製するための、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の添加物の、使用。

【発明の詳細な説明】

【開示の内容】

【0001】

本発明は、Cr( V I ) イオンを Cr( I I I ) イオンに還元するための添加物であって、セメント媒体( cementing media ) ( 水硬性結合剤 ) におけるクロム( V I ) の含有量を減少させるために特に有用である、添加物と、その調製のための方法と、に関連している。

【0002】

水溶性のクロム( V I ) は、皮膚に接触して置かれると、炎症またはアレルギー性の反応を引き起こす可能性があり、欧州連合により、発癌性の物質として分類されている。この物質に対する曝露は、それゆえ、最小限に維持される必要がある。そのために、2003年6月18日の欧州指令( European Directive ) 2003 / 53 / E C は、セメントに関して、2 p p m よりも少ないクロム( V I ) の含有量、を規定している。

【0003】

上記のクロム( V I ) を減少させるために、セメントを処理することを可能にする、添

10

20

30

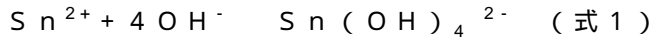
40

50

加物が知られている。例えば、クロム(VI)を減少させるための物質としての、Fe(II)の硫酸塩を含有している組成物が、上記の目的のために使用できる。しかしながら、Fe(II)は水溶液の中において不安定であり、したがって、これらの添加物は、粉末の形態で、用いなければならない。粉末の正確な投与は厄介であり、特殊の器具を必要とする。さらに、これらの添加物は、空気との接触時の、Fe(II)イオンの酸化により、クロム(VI)イオンを減少させるためのそれらの能力を速やかに失う。これらの添加物の効果は、それゆえ、これらが長時間にわたり保管されれば、減少される。

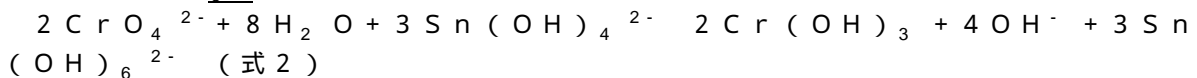
#### 【0004】

セメントの介在性の媒体の中等のような、高度に塩基性の媒体(pH 13)の中において、スズ(II)は、以下の式1にしたがって、媒体の水酸化物イオンと反応して、Sn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンを形成する。



#### 【0005】

上記Sn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンは、以下の式2の酸化/還元反応により、CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を、Cr(OH)<sub>3</sub>に、還元することができる。



#### 【0006】

上記の反応の間に用いられる対の酸化還元電位は以下のとおりであることが、想起されるであろう。

$$E^0(\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} / \text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}) = -0.96 \text{ V}$$

$$E^0(\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}(\text{OH})_3) = -0.12 \text{ V}$$

#### 【0007】

このようにして、安定化剤により、および、随意的に増粘剤により、安定化されている、スズ(II)の水酸化物の、コロイド状の懸濁液が、PCT国際公開第WO 2005/016843号により、知られている。

#### 【0008】

このスズ(II)イオンはスズ(IV)に酸化しやすく、したがって、上記の添加物の効果を減少させる。さらに、スズ(II)イオンの塩の溶解度は、極めて酸性のpHにおいてのみ、十分である。ただし、2よりも低いpHを有する溶液は腐食性があると考えられ、その使用は、高価な適当な器具を必要とする。

#### 【0009】

さらに、リグノスルホン酸との相乗作用的な結合において、スズ(II)イオンを含有している、水硬性の組成物の中のCr(VI)イオンを減少させるための物質が、欧州特許公開第EP 0960865号により、知られている。

#### 【0010】

本発明の一つの目的は、それゆえ、保管において安定であり、長時間にわたり実質的に一定に留まるCr(VI)イオンを減少させる能力を有する、溶液の形態で、Cr(VI)イオンをCr(III)イオンに還元するための添加物、を提案することであった。用語の「安定性」は、本明細書においては、2よりも高いpHであっても、析出が無いこと、を主に言う。

#### 【0011】

本発明の別の目的は、2よりも高いpHを有する、上記の種類の非腐食性の添加物、を提案することであった。

#### 【0012】

本発明の別の目的は、スズ(II)がアルカリ性の媒体の中においても安定である(析出の無い)、上記の種類の添加物、を提案することであった。

#### 【0013】

本発明の別の目的は、添加される材料の特性および作用を変えない、上記の種類の添加物、を提案することであった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 4 】

本発明の別の目的は、添加された材料のクロム（ V I ）の含有量が、 2 p p m よりも低い値に減少されることを可能にする、上記の種類の添加物、を提案することであった。

## 【 0 0 1 5 】

最後に、本発明の別の目的は、使用および製造するために経済的である、上記の種類の添加物、を提案することであった。

## 【 0 0 1 6 】

上記およびその他の目的は本発明により達成され、当該発明は、第 1 の態様によれば、スズ（ I I ）と、カルボン酸またはその塩と、の錯体の水溶液、を含む、 C r （ V I ）イオンを C r （ I I I ）イオンに還元するための添加物、に関連している。

10

## 【 0 0 1 7 】

好都合にも、上記の添加物は、透明な（澄んだ）水溶液、の形態である。

## 【 0 0 1 8 】

本発明によれば、上記スズ（ I I ）の錯化剤は、カルボン酸またはその塩、である。このカルボン酸は、好ましくは、グルコン酸、酒石酸、クエン酸、およびこれらの塩、等のような、ヒドロキシ化カルボン酸から、選択される。特に好ましいものは、グルコン酸の塩、特にグルコン酸ナトリウム、である。さらに、溶液中に、カルボン酸イオンを放出できる他の化合物も、もちろん、使用可能である。

## 【 0 0 1 9 】

上記添加物の中のスズ（ I I ）の錯体の濃度は、広範囲に変化してよい。実際に、この濃度は、過度に高い粘度を生じることなく、水の供給を制限するために、制御されている。従来から、この濃度は、 1 ~ 3 0 、好ましくは 5 ~ 2 5 % （スズの重量 % で表現されている）、になる。

20

## 【 0 0 2 0 】

好ましくは、上記添加物は、例えば、水酸化ナトリウム等のような、 p H 調節剤、を含も有していてもよい。処理される材料の特性および作用の過度の変更を防ぐために、上記の p H 調節剤は、好ましくは、上記の材料の調製において、従来から用いられている添加物から、選択される。したがって、セメントの処理において、上記 p H 調節剤は、アルカノールアミン、特に、トリエタノールアミン、およびトリイソプロパノールアミン、から、特に選択できる。

30

## 【 0 0 2 1 】

最後に、上記の添加物は、所望の適用のための、特に、セメント等のセメント媒体の調製のための、従来の他の添加物、例えば、研磨剤、耐活性化剤、または空気連行剤も含有してよい。

## 【 0 0 2 2 】

特に、上記の添加物は、保管におけるその安定性をさらに伸ばすために、酸化防止剤、も含有してよい。この酸化防止剤は、好都合にも、例えば、ヒドロキノンおよびその誘導体、没食子酸プロピル、 2 ( 3 ) t - ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、 2 , 6 - ジ - 第三ブチル - p - クレゾール ( 2,6-di-tert-butyl-p-cresol ) 、エチル - バニリン、ローズマリー油、レシチンまたはビタミン E 、等のような、遊離ラジカルのトラッパー ( trappers ) の系統群から、選択できる。

40

## 【 0 0 2 3 】

第 2 の態様によれば、本発明は、上記の添加物を調製するための方法、に関連しており、この方法は、スズ（ I I ）の塩を、適当な量の水の存在下に、カルボン酸またはその塩に、接触させる工程、を含む。

## 【 0 0 2 4 】

上記のカルボン酸のスズ（ I I ）化合物に対するモル比率は、好ましくは、 0 . 5 : 1 ~ 5 : 1 、である。この形成されるスズ（ I I ） / カルボン酸の錯体の構造は特定されていないが、低い温度でアルカリ性の p H における、溶液（析出を伴わない透明な溶液）の安定性は、 1 . 5 : 1 ~ 2 : 1 よりも高い比率において、特に高いことが、気づかれるで

50

あろう。また、この安定性は、さらに高い比率において、保たれる。

【 0 0 2 5 】

使用されるスズ（Ⅱ）の化合物の種類は非特定の範囲を有する。実際に、このスズ（Ⅱ）の化合物は、塩化スズ（Ⅱ）、硫酸スズ、フッ化スズ、および酢酸スズ、等のような、水溶性のスズ（Ⅱ）の塩、から選択される。

【 0 0 2 6 】

上記スズ（Ⅱ）の化合物とカルボン酸またはその塩との間の反応は、速やかで完全である。上記試薬が導入される順序は非特定の範囲を有する。ただし、この反応は水溶性の錯体の形成をもたらす、この錯体は、酸性の媒体の中およびアルカリ性の媒体（ $\text{pH} = 14$ まで）の中の両方において、安定である。このように錯体化されたスズ（Ⅱ）は、酸化に対して安定であるが、クロム（Ⅵ）との酸化/還元反応において利用可能である。

10

【 0 0 2 7 】

上記の添加物は、低いクロム（Ⅵ）の含有量を有する材料を製造するために、特に有用である。

【 0 0 2 8 】

別の態様によれば、本発明は、クロム（Ⅵ）の含有量が低い材料、を調製するための方法、に関連しており、この方法は、この材料を、適当な量の上記のような添加物と接触させる工程、を含む。用語の「クロム（Ⅵ）の含有量が低い（low chromium(VI) content）」は、2 ppmよりも低い、水溶性のクロム（Ⅵ）の含有量、を特に指すこと、を意図している。

20

【 0 0 2 9 】

セメント媒体の種類（「水硬性結合剤型の材料」）が特に意図されている。用語の「セメント媒体（cementing medium）」（または「水硬性結合剤（hydraulic binder）」）は、セメントを特に指すが、硫酸カルシウムおよびその水和された形態、フライ・アッシュ、ならびにスラグ、にも言及している。

【 0 0 3 0 】

上記のような添加物の使用は、特に、2 ppmよりも低い含有量を有するセメントの調製を、可能にしており、それゆえ、上記の欧州指令第2003/53/ECにより設定されている要件、を満たしている。

30

【 0 0 3 1 】

最後に、最後の態様によれば、本発明は、低いクロム（Ⅵ）の含有量を有する材料の調製のために記載されている添加物の使用、に関連している。

【 0 0 3 2 】

混合（admixing）は、セメント工事（cement works）においてセメントが調製される工程の間に、行なわれる。この工程は、セメントの調製の間であって、クリンカーが得られる工程の後の、添加物を導入する工程にある。

【 0 0 3 3 】

好ましい実施形態によれば、上記の添加物は、粉碎の間に、セメントの調製処理において、用いられる。

40

【 0 0 3 4 】

上記の割合は、サンプルにされる材料の、水溶性のクロム（Ⅵ）イオンの含有量の関数として、都合よく決定されることになる。

【 0 0 3 5 】

本発明のさらに良い理解は、例証としてであって限定を伴わない、例により、および、添付図面により、容易になるであろう。

【 0 0 3 6 】

ただ一つの図は、

（a）25重量%の $\text{SnCl}_2$ 溶液と、

（b）実施例7に従って調製された溶液と、

50

(c) 実施例 8 に従って調製された溶液と、  
(d) 実施例 9 に従って調製された溶液と、  
における NMR  $^{119}\text{Sn}$  における、化学的な変位、を示している。

【0037】

実施例

特別に示されていない限り、特定されているパーセンテージは、所与の種、すなわち、塩化スズ ( $\text{SnCl}_2$ ) またはグルコン酸ナトリウム、の質量百分率、である。

【0038】

実施例 1

水、さらに、水 2 分子と結合した  $\text{SnCl}_2$  (dihydrated  $\text{SnCl}_2$ ) を、攪拌機を備えている適当な容器の中に、導入した後に、これらが完全に溶解するまで、周囲温度において、攪拌した。その後、グルコン酸ナトリウムを、攪拌を続けながら、加え、最終的に、スズの含有率が 15%、グルコン酸ナトリウムの含有率が 13.76% となる溶液を得た。

10

【0039】

実施例 2 ~ 9

実施例 1 を繰り返したが、塩化スズおよびグルコン酸ナトリウムの量を、表 1 に示されている量に、変更した。

【0040】

実施例 1 ~ 9 において調製された添加物の外観を、周囲温度において、評価した後に、24 時間にわたり、冷温保管 (0 ) した。これらの結果が、表 1 (下記) においてまとめられている。

20

【0041】

実施例 6 の溶液は、高度に粘性であり、沈殿物を有することが、気づかれるであろう。この溶液は、過飽和の溶液であると、想定される。

【0042】

実施例 7, 8 および 9 における溶液を、NMR  $^{119}\text{Sn}$  (図 1 (b)、図 1 (c) および図 1 (d))、により調べて、25 重量%の  $\text{SnCl}_2$  溶液 (図 1 (a)) に対して、比較した。

【0043】

上記 NMR のスズの試験は、5 mm の BBI プローブを備えている、ブルーカー・エイバンス (Bruker Avance) 300・スペクトロメータ (スズ 119 に対して 111.9 MHz) において、300 K で、行なわれた。

30

【0044】

溶液は、希釈または固定溶媒 (lock solvent) の添加、を伴わずに、調べられており、共鳴の幅は、磁場 ( $\sim 2\text{Hz}$ ) の安定性よりも、かなり高い。30° の単一パルスから成るパルス・シーケンスの後に、16 k のポイントにおいて、自由歳差信号を得た。パルス間隔は 0.244 秒であり、取得時間に一致している。

【0045】

この NMR データは、グルコン酸塩とスズ (II) との間の、錯体の形成、を示している。グルコン酸塩の非存在下のスズの化学的変位 (スペクトル a)、すなわち、562 ppm は、グルコン酸塩の存在下のスズの化学的変位 (スペクトル b、c、d) とは、極めて異なっており、後者のスペクトルにおいては、その化学的変位は 580 ppm よりも大きい。この化学的変位における明らかな差は、グルコン酸塩によるスズの錯体形成の明白な証拠、である。

40

【表 1】

実施例	スズ (SnCl <sub>2</sub> の%)	グルコン酸 ナトリウム (%)	グルコン酸塩/ スズのモル比率	外観	0℃に おける外観
1	15	13.76	1:1	乳白色	析出している
2	15	20.64	1.5:1	乳白色	析出している
3	15	27.52	2:1	透明	透明
4	30	27.52	1:1	透明	析出している
5	30	41.28	1.5:1	透明	透明
6	30	55.04	2:1	沈殿物、 粘性	沈殿物、 粘性
7	25	22.84	1:1	わずかな 曇り	析出している
8	25	34.28	1.5:1	透明	透明
9	25	45.68	2:1	透明	透明

## 【0046】

1.5:1および2:1の、グルコン酸塩/スズ、のモル比率で調製された複数の溶液には、0℃における長期の保管の後でも、周囲温度において透明であり、析出しないものがあると気づかれるであろう(実施例3、5、8、9)。また、濃度に関する限り、SnCl<sub>2</sub>中のスズを15~25%の量で含むように調製された複数の溶液では、2:1のグルコン酸塩/スズのモル比率において、安定である(実施例3、9)が、SnCl<sub>2</sub>中のスズを25%の量で含むように調製された溶液では、1.5:1のモル比率においても、0℃における保管後に、透明である(実施例8)こと、が気づかれるであろう。

## 【0047】

溶液の透明さの概念を説明するために、実施例1, 3, 7, 8および9において調製した溶液から、TUB・550・IR濁り度計(WTW)を用いて、濁り度の測定値を取った。これらの結果が、表2(下記)においてまとめられている。

【表 2】

実施例	スズ ( $\text{SnCl}_2$ の%)	グルコン酸 ナトリウム (%)	グルコン酸塩/ スズのモル比率	外観	濁り度
1	15	13.76	1:1	乳白色	1004
3	15	27.52	2:1	透明	3.7
7	25	22.84	1:1	わずかな 曇り	42.5
8	25	34.28	1.5:1	透明	6.2
9	25	45.68	2:1	透明	6.3

10

20

## 【0048】

上記濁り度の測定値は、透明な溶液（低い濁り度）と乳白色の溶液（高い濁り度）との間の差、を明示している。

## 【0049】

さらに、実施例 7 において、24 時間後に行なわれた濁り度の測定値（測定値：927）は、析出物の外観を示している。一方、実施例 3、8 および 9 において調製された溶液は、長期の（1 ヶ月よりも長い）保管の後においても、同一のレベルの濁り度に、留まっている。このことは、濁り度の閾値が存在していて、これよりも下であれば、溶液の濁り度が、長期の保管時間にわたり、低く保たれること、を示すように思える。

## 【0050】

30

## (a) セメントの中のクロム(VI)の減少の試験

個別のバッチの中において、3.5 ppm ~ 5 ppm の範囲で、可溶性のクロム(VI)の異なる含有量、を有するセメントを処理するために、実施例 1 ~ 9 において調製した溶液を、そのまま、用いた。

## 【0051】

粉砕機の注入口にセメントを加えることにより、セメントを処理した。

## 【0052】

前の分析により決定されているように、添加物の量が、セメントの中に存在しているクロム(VI)の ppm に対して、溶液の ppm で、示されている。

## 【0053】

40

このように処理されたセメントのクロム(VI)は、セメントの中のクロム(VI)の分析のためのプロトコルを特定している、基準 EN 196 - 10 に従って、1 ヶ月にわたって袋の中で熟成 (ageing) した後で、続いて速やかに決定された。

## 【0054】

これらの結果が、表 3（下記）において、まとめられている。

【表 3】

実施例	スズ (SnCl <sub>2</sub> の%)	グルコン酸塩/ スズのモル比率	溶液の用量 [ppm]	Cr(VI) T=0 [ppm]	Cr(VI) T=1 1ヶ月[ppm]
1	15	1:1	400	0.3	0.2
			300	0.3	0.3
2	15	1.5:1	400	0.2	0.2
			300	0.3	0.2
3	15	2:1	400	0.2	<0.1
			300	0.2	0.2
4	30	1:1	200	0.2	0.2
			150	0.3	0.4
5	30	1.5:1	200	0.2	0.1
			150	0.2	0.2
6	30	2:1	検出せず	検出せず	検出せず
7	25	1:1	240	0.2	0.2
			180	0.3	0.3
8	25	1.5:1	240	0.2	0.1
			180	0.3	0.3
9	25	2:1	240	0.2	<0.1
			180	0.3	0.3

## 【0055】

上記の試験された溶液の全ては、0.5 ppmよりも低い値、すなわち、上述の指令に基づいて、セメントに適用可能な、調節性の閾値 (regulatory threshold) よりも十分に低い値まで、クロム (VI) の含有量を減少させることが可能であったことに、気づくであろう。これらの結果は、経時的に維持され、1ヵ月後に記録された値は、再現性の誤差を除いて、一定である。

## 【0056】

(b) 添加物の pH 安定性

上記の調製した溶液の pH 安定性を以下のように評価した。

## 【0057】

10

20

30

40

50

実施例 7, 8 および 9 において調製した溶液のそれぞれから、サンプルを採取し、これを、攪拌機と pH 測定用プローブとを備えている適当な容器の中に、導入した。次に、周囲温度において攪拌しながら、上記の溶液のそれぞれに、NaOH 溶液を、滴下により加えて、連続して、5, 7, 9, 11 および 13.5 の pH、を設定した。pH が安定化された後に、各溶液の外観を視覚により評価した。これらの結果が表 4 (下記) においてまとめられている。これらは数週間保管された後でも、実施例 8 および 9 における 13.5 の pH を有する溶液は、依然として透明である。

【表 4】

pH	実施例 7	実施例 8	実施例 9
2,5	透明	透明	透明
5	わずかに析出している	透明	透明
7	わずかに析出している	透明	透明
9	析出している	透明	透明
11	析出している	透明	透明
13,5	ペースト状	透明	透明

## 【0058】

上記の試験は、1:1 よりも高い、グルコン酸塩 / スズの、モル比率を伴って調製されている添加物が、アルカリ性の pH においても、安定、すなわち、透明、であること、を示している。また、実施例 7 における溶液中の析出物は、この溶液の中にグルコン酸塩が無いために、非錯体化された形態における、スズ (II) の存在により、生じていることが想定される。

## 【0059】

上記錯体の安定性は、極めて大きな程度の調剤の自由度を与え、特に、広範囲の添加物に対する相溶性を助長する。また、この錯体の安定性は、特に、セメント、等のような、極めてアルカリ性の pH を有する材料の中において、上記の添加物を安定化させるためにも役立つ可能性があり、したがって、クロム (VI) イオンの還元性の作用を永続させることを可能にする。最後に、上記添加物の安定性は、処理条件における変化に対して、特定の丈夫さ、をこれらの添加物に与える。

## 【0060】

## 【実施の態様】

(1) Cr (VI) イオンを Cr (III) イオンに還元するための添加物において、カルボン酸またはその塩を有するスズ (II) の錯体の水溶液を含有している、添加物

(2) 実施態様 1 に記載の添加物において、  
透明な水溶液の形態である、添加物。

(3) 実施態様 1 または実施態様 2 のいずれか 1 項に記載の添加物において、  
前記カルボン酸は、グルコン酸である、添加物。

(4) 実施態様 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の添加物において、  
pH 調節剤、  
をさらに含有している、添加物。

(5) 実施態様4に記載の添加物において、

前記pH調節剤は、アルカノールアミンから選択される、添加物。

【0061】

(6) 実施態様4に記載の添加物において、

前記pH調節剤は、水酸化ナトリウムである、添加物。

(7) 実施態様1～6のいずれか1項に記載の添加物において、

酸化防止剤であって、ヒドロキノンおよびその誘導体、没食子酸プロピル、(t-ブチル-4-ヒドロキシアニソール)、(2,6-ジ-第三ブチル-p-クレゾール)、エチル・バニリン、ローズマリー油、レシチン、ならびにビタミンE、から選択される、酸化防止剤、

10

をさらに含有している、添加物。

(8) 実施態様1～7のいずれか1項に記載の添加物を調製するための方法において、

スズ(II)の塩を、適当量の水の存在下で、カルボン酸またはその塩と接触させる工程、

を含む、方法。

(9) 実施態様8に記載の方法において、

前記カルボン酸またはその塩の、前記スズ(II)に対する、モル比率は、0.5:1～5:1である、方法。

(10) 実施態様8または実施態様9のいずれかに記載の方法において、前記スズ(II)の化合物は、塩化スズ、硫酸スズ、フッ化スズ、および酢酸スズ、から選択される、方法。

20

【0062】

(11) クロム(VI)の含有量が低い材料を調製するための方法において、

前記材料を、適当量の実施態様1～7に記載の添加物と接触させる工程、を含む、方法。

(12) 実施態様11に記載の方法において、

前記材料は、水硬性結合剤である、方法。

(13) 実施態様11に記載の方法において、

前記材料は、セメント、硫酸カルシウムおよびその水和された形態、フライ・アッシュおよびスラグ、から選択される、方法。

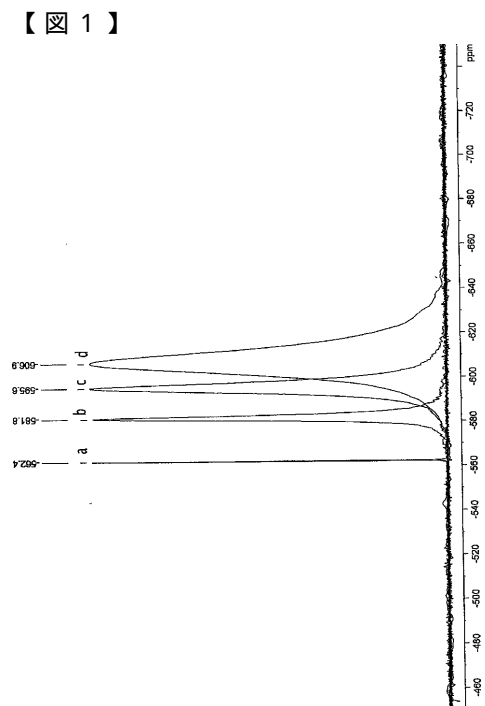
30

(14) クロム(VI)の含有量が低い材料を調製するための、実施態様1～7のいずれか1項に記載の添加物の、使用。

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】 NMR<sup>119</sup> Snにおける化学的な変位を示す図である。



---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<b>C 0 4 B</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>C 0 4 B</b>	<b>7/02</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>C 0 4 B</b>	<b>11/00</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>C 0 4 B</b>	<b>24/04</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>A 6 2 D</b>	<b>101/43</b>	<b>(2007.01)</b>

C 0 1 G	37/00	Z A B
C 0 4 B	5/00	C
C 0 4 B	7/02	
C 0 4 B	11/00	
C 0 4 B	24/04	
A 6 2 D	101:43	

(72)発明者 ペラリン・ブルーノ  
 フランス国、エフ - 7 7 2 1 0 エイボン、ル・ジャン・メルモー、4

(72)発明者 エーメ・カレン  
 フランス国、エフ - 4 5 3 0 0 ピティピエ、ル・ド・キャピテーヌ・ジリ、3 8

審査官 相田 悟

(56)参考文献 国際公開第2 0 0 5 / 0 1 6 8 4 3 (WO , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C04B	7/00-28/36
A62D	3/00- 3/40
C01G	19/00-19/08