

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
11 de Mayo de 2006 (11.05.2006)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2006/048488 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C04B 22/14 (2006.01)

GOMEZ, Macarena Carmen [ES/ES]; Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja", Consejo Superior de Investigaciones Científicas, c/ SERRANO GALVACHE, 4, E-28033 MADRID (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2005/070149

(22) Fecha de presentación internacional:
25 de Octubre de 2005 (25.10.2005)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200402566 26 de Octubre de 2004 (26.10.2004) ES

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS [ES/ES]; C/ SERRANO, 117, E-28006 MADRID (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **FRIAS ROJAS, Moises** [ES/ES]; Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja", Consejo Superior de Investigaciones Científicas, C/ SERRANO GALVACHE, 4, E-28033 MADRID (ES). **SANCHEZ DE ROJAS GOMEZ, Maria Isabel** [ES/ES]; Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja", Consejo Superior de Investigaciones Científicas, c/ SERRANO GALVACHE, 4, E-28033 MADRID (ES). **GARCÍA DE LOMAS**

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: ADDITIVE FOR REDUCING HEXAVALENT CHROMIUM PRESENT IN BINDING MATRICES

(54) Título: ADITIVO REDUCTOR DE CROMO HEXAVALENTE PRESENTE EN MATRICES CEMENTANTES

(57) Abstract: The invention relates to the use of a reducing additive, based on dithionite or hydrosulphite, as an agent for reducing water-soluble chromium VI contained in raw materials, clinkers and Portland cements. A minimum quantity of the inventive reducing additive can be used to reduce the quantities of hexavalent chromium present in binding materials to below the maximum limit permitted by international regulations (2ppm). The binding matrix can contain up to 0.3 % reducing agent (% by cement weight) in order to produce cements known as hexavalent chromium-free cements.

(57) Resumen: El objeto de esta invención esta relacionada con la utilización de un aditivo reductor, a base de ditionito o hidrosulfito, como agente reductor del cromo VI soluble en agua contenido en las materias primas, clínkeres y cementos Portland. Con este aditivo reductor se consigue, con una mínima cantidad, reducir los contenidos de cromo hexavalente presentes en las materiales cementantes por debajo del límite máximo permitido en la normas internacionales (2 ppm). Contenidos de aditivo reductor hasta el 0,3% en peso de cemento, puede incorporarse a la matriz cementante para la obtención cementos denominados como "cementos sin cromo hexavalente".

WO 2006/048488 A1

TITULO**ADITIVO REDUCTOR DE CROMO HEXVALENTE PRESENTE EN MATRICES CEMENTANTES.****5 SECTOR DE LA TÉCNICA**

El sector de la técnica está dirigido principalmente al sector químico, fabricante del aditivo reductor comercial y, en segundo lugar, al sector de los fabricantes de cementos por ser el sector de aplicación de la invención, principalmente.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA

Se tiene conocimiento de varias patentes en las que se describen diferentes productos químicos para la reducción de cromo VI en cementos:

- Patente US4572739 (1982) utiliza el sulfato ferroso granulado con película protectora
- 15 • Patente WO8401942 (1984) utiliza el sulfato Ferroso heptahidratado secado a 20-60°C y mezclado con arcilla, cemento, etc.
- Patente JP3205331 (1991) utiliza sulfato ferroso
- Patente EP0934914 (1994) utiliza lignosulfonato para este fin
- Patente JP11092193 (1999) utiliza Cloruro de Bario como reductor
- 20 • Patente EP092690 (2001) utiliza los carbonatos Férricos tratados térmicamente o mecánicamente.
- Patente JP2002060751 (2002) utiliza diferentes quelantes más sulfatos.
- Patente JP2002274907 (2002) utiliza como agente reductor un subproducto de la síntesis del acetileno.
- 25 • Patente CN 1299788 (2001) emplea una escoria de bario como agente reductor
- Patente WO 8402900 (1984) utiliza el sulfato ferroso en forma de ferroyeso

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El objeto de esta invención esta relacionada con la utilización de un aditivo reductor, a base de hidrosulfito, como agente reductor del cromo VI soluble en agua contenido en las materias primas, componentes utilizados en la
5 fabricación del cemento Portland (clinkerres, adiciones activas, aditivos, etc) y cementos portland.

El sector de la construcción y, más concretamente la industria cementera es uno de los principales motores de la economía mundial. De acuerdo con los
10 datos disponibles, la producción mundial de cemento está en torno a 1.736,9 millones de toneladas en el año 2002, de los cuales 40 m.tn corresponde a la producción española.

Los clinkerres y cementos Pórtland comerciales principalmente contienen
15 elementos minoritarios en su composición química, cuya presencia tiene una incidencia directa en aspectos científicos, técnicos y medioambiental. Sin embargo, algunos de ellos, principalmente cromo VI soluble en agua, tiene un efecto negativo en la salud humana (alérgenos), constituyendo el principal causante de la Dermatitis Profesional (irritante y alérgica) e incluso el cromo VI
20 es cancerígeno por inhalación.

Debido a las consecuencias toxicológicas, la Directiva 76/769/CEE (2003) recoge la limitación de la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos, señalando que "el cemento y los preparados que
25 contiene cemento no se pueden usar o poner en el mercado si, su contenido de cromo VI soluble es superior a 2 ppm. De acuerdo con la experiencia del grupo investigador la mayoría de los cementos comerciales (nacionales y de importación) superan este valor.

30 Para poder cumplir esta limitación es necesario disponer de agentes reductores que tengan capacidad de reducir el cromo VI soluble en agua a cromo III insoluble, sin alterar las propiedades de la matrices cementantes. Por lo tanto, urge la necesidad de buscar nuevos agentes reductores que permitan reducir al

máximo los problemas de salud y facilitar al sector cementero alternativas reales y eficaces para controlar su contenido.

La Directiva 76/769/CEE, basándose en el informe del Comité Científico sobre
5 Toxicidad, Ecotoxicidad y Medioambiente (CSTEE), solicitado por la Comisión
Europea de Salud y Protección al consumidor argumenta las ventajas de
utilización del sulfato ferroso como reductor del Cromo VI en los cementos, el
cual está basado en la experiencia danesa (seguida de Finlandia, Suecia y
Alemania), cuya legislación contempla la reducción del cromo VI en los
10 cementos con sulfato ferroso.

La disponibilidad y normalización sólo de un agente reductor a nivel mundial y,
concretamente en España, solo existe una empresa que comercializa un
reductor como un subproducto industrial en forma de sulfato ferroso
15 heptahidratado húmedo, el cual tiene asociada diferentes inconvenientes
relacionados con aspectos técnicos y económicos principalmente; tales como
disponibilidad de ese producto, estabilidad del mismo (la cual disminuye con la
temperatura), eficacia o caducidad

(de acuerdo con la experiencia europea se necesita un mínimo de 0.35% de
20 $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, para mantener el contenido de cromo por debajo de 2 mg/Kg,
problemas de homogeneización en el momento del mezclado con el cemento,
disponibilidad de medios técnicos adicionales para su almacenamiento y
mezclado, etc las cuales pueden encarecer el precio del cemento final.

25 Por este motivo, en los últimos años existe investigaciones encaminadas a
conocer y profundizar en esta línea de investigación (ver patentes). En este
sentido, la presente invención propone utilizar el agente reductor a base de
Hidrosulfito como nuevo agente reductor químico del cromo VI en clinker, cementos y sus derivados. Este reductor es un producto comercial, que por su
30 características es fácil de conseguir, manejar y presenta un alto valor negativo
del potencial oxidación-reducción $E = -1,12 \text{ V}$ en medio básico, lo que implica
que este producto es un agente reductor potente del cromo VI en matrices

cementantes, las cuales se caracterizan por presentar valores de pH superiores a 12-12,5.

La descripción de la invención se basa en mezclar con los medios disponibles
5 una cantidad determinada de matriz cementante con un porcentaje de reductor hasta el 0,3% de peso de cemento, hasta la obtención de una mezcla homogénea de cemento-agente reductor que, a nivel de laboratorio es suficiente con 15 min de tiempo de mezclado. Una vez obtenida la mezcla homogénea se almacena en un recipiente adecuado a ambiente de laboratorio
10 hasta la realización de los ensayos de lixiviación de cromo soluble en agua, de acuerdo con la metodología recogida en norma.

Los resultados analíticos realizados en el laboratorio se basaron en la incorporación de diferentes porcentajes de agente reductor a base de
15 hidrosulfito (hasta un 0.3% en peso de cemento) a dos cementos comerciales con diferentes contenidos de cromo soluble en agua (aprox 4 y 6,5 ppm), poniendo de manifiesto que la adición de este reductor (hasta un 0,3% en peso de cemento) actúa como un agente reductor muy fuerte de cromo VI presente en los cementos comerciales y, destacando que la incorporación mínima de
20 0,1% de agente reductor a la matriz cementante es suficiente para reducir el contenido de cromo VI soluble en agua por debajo de 0,1 ppm durante un periodo mínimo de 6 meses. Valores muy inferiores al valor máximo permitido en norma (2 ppm), de cumplimiento obligatorio para todos los Estados Miembros de la Comunidad Económica Europea.

25 Con el objeto de esta invención, se consigue, disponer de una nueva gama de agentes reductores a los ya existentes en el mercado, con el objetivo de: 1. resolver el problema social que existe en la actualidad sobre la influencia del cromo VI de los cementos en la salud humana, 2. mejorar los problemas
30 técnicos del sulfato ferroso heptahidratado húmedo, único agente reductor comercializado en España y, 3. dar a conocer a los fabricantes de cementos y sus derivados alternativas viables de nuevos agentes reductores más eficaces técnicamente que el agente reductor normalizado en la actualidad.

EJEMPLO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION:

La realización de la invención es fácil de llevar a cabo, ya que no se necesita ninguna instalación o metodología específica a la ya existente tanto a nivel de laboratorio como industrial. En este último caso la incorporación se llevaría a
5 cabo tanto en la molienda conjunta clinker-regulador de fraguado como en un mezclado previo con el cemento Pórtland antes del almacenamiento..

El ejemplo de realización a nivel de laboratorio sería de la siguiente forma:

Se toma una cantidad determinada de cemento comercial o material a ensayar
10 (p.e. 100gr), previamente secado en una estufa de desecación a105°C, y se deposita en un recipiente de cristal o plástico con capacidad suficiente.

A continuación, se toman 0,1% de ditionito comercial con relación al peso de cemento seleccionado anteriormente (0.1 gr/100gr de cemento) y se deposita en el recipiente anterior. Una vez introducidos los dos materiales, se
15 homogeniza mediante un dispositivo mecánico usado para este fin durante 15 minutos.

Una vez obtenida la mezcla homogénea, se almacena en un recipiente adecuado a ambiente de laboratorio, hasta la realización de los ensayos de
20 lixiviación de cromo soluble en agua y su posterior cuantificación de acuerdo con la metodología recogida en las normas existentes.

Los resultados analíticos de cromo soluble en los clinkeres y cementos Pórtland, en los que previamente se les había incorporado este reductor,
25 presentaban concentraciones mínimas (inferiores al 0,1 ppm) lo que supone una reducción de 65 veces el contenido de cromo original (para un cemento de 6,5 ppm de cromo VI).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Aditivo reductor de cromo hexavalente de la familia de los derivados de azufre según la reivindicación caracterizado por la incorporación hasta un 0,3% en peso de muestra de ditionito o hidrosulfito sódico en condiciones normales a matrices cementantes.
- 10 2. Aditivo reductor de cromo hexavalente de la familia de los derivados de azufre según la reivindicación 1 caracterizado por la incorporación hasta un 0,3% en peso de muestra de ditionito o hidrosulfito sódico en condiciones normales a clinkerres, cementos, derivados y adiciones puzolánicas.
- 15 3. Aditivo reductor de cromo hexavalente de la familia de los derivados de azufre según la reivindicación 1 a 2 caracterizado por la reducción de cromo hexavalente presente en las matrices cementantes por debajo de 2ppm después de 6 meses.
- 20 4. Aditivo reductor de cromo hexavalente de la familia de los derivados de azufre según la reivindicación 1 a 3 caracterizado por la incorporación de ditionito sódico en cantidades de 0,1% produce reducciones en el contenido de cromo hexavalente por debajo de 0,1ppm después de 3 meses de almacenamiento.

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2005/070149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 22/14 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B, B09B, C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT,EPODOC, WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LASKOWSKY,C. IRON(II)-SULFATE AS CONCRETE ADMIXTURE FOR CHROMIUM(VI) REDUCTION. Otto Graf Journal, Volume 7 (1996) , pages 69-82.	1-4
A	EP 1580174 A1 (GRUPPO CHIMICO DALTON S P A) 28.09.2005, paragraph [0018].	1-4
A	US 2003185630 A1 (PRICE KENNETH S; KUREK JOE; WHITFIELD KURT; WISSEL HERBERT I) 02.10.2003, paragraphs [0022],[0023],[0146]; Table 10	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 February 2006 (07.02.2006)

Date of mailing of the international search report

20 February 2006 (20.02.2006)

Name and mailing address of the ISA/

SPTO

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 2005/070149

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1580174 A	28.09.2005	EP 20040425201 WO 2005090258 A	23.03.2004 29.09.2005
US 2003185630 A	02.10.2003	US 6991593 B	31.01.2006

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ ES 2005/070149

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B 22/14 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B, B09B, C02F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, EPODOC, WPI

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	LASKOWSKY, C. IRON(II)-SULFATE AS CONCRETE ADMIXTURE FOR CHROMIUM(VI) REDUCTION. Otto Graf Journal, Volumne 7 (1996), páginas 69-82.	1-4
A	EP 1580174 A1 (GRUPPO CHIMICO DALTON S P A) 28.09.2005, párrafo [0018].	1-4
A	US 2003185630 A1 (PRICE KENNETH S; KUREK JOE; WHITFIELD KURT; WISSEL HERBERT I) 02.10.2003, párrafos [0022],[0023],[0146]; Tabla 10	1-4

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

07 Febrero 2006 (07.02.2006)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

20 FEBRERO 2006 (20-02-2006)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.

Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

J. A. Peces Aguado

Nº de teléfono + 34 91 4186690

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2005/070149

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
EP 1580174 A	28.09.2005	EP 20040425201 WO 2005090258 A	23.03.2004 29.09.2005
US 2003185630 A	02.10.2003	US 6991593 B	31.01.2006