

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 505 701**

51 Int. Cl.:

**C04B 24/26** (2006.01)

**B02C 23/06** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2005** **E 05754131 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014** **EP 1761473**

54 Título: **Coadyuvantes de molienda de cemento**

30 Prioridad:

**21.06.2004 EP 04102826**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**10.10.2014**

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)  
ZUGERSTRASSE 50  
6340 BAAR, CH**

72 Inventor/es:

**MÄDER, URS;  
HONERT, DIETER y  
MARAZZANI, BEAT**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 505 701 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**

Coadyuvantes de molienda de cemento

**Campo técnico**

La invención se refiere al campo de los coadyuvantes de molienda de cemento.

**5 Técnica anterior**

La producción de cemento es un proceso muy complejo. Es sabido que el cemento es muy sensible al agua, independientemente de que el agua esté presente en estado líquido o gaseoso, puesto que el cemento fragua hidráulicamente, esto es, se endurece por la influencia del agua en un corto período de tiempo para dar un cuerpo sólido muy estable. Una etapa central en la producción de cemento es la molienda del clinker. Puesto que los clinkers son muy duros, el desmenuzamiento es muy difícil. Para las propiedades del cemento, es importante que se presente como un polvo fino. La finura del cemento es por lo tanto una característica importante de calidad. Con el fin de facilitar el desmenuzamiento hasta la forma de polvo, se utilizan los llamados coadyuvantes de molienda del cemento. Esto reduce en gran medida los tiempos de molienda y los costes de energía. Dichos coadyuvantes de molienda del cemento se seleccionan típicamente a partir de la clase que comprende glicoles tales como alquilenglicoles, aminas o aminoalcoholes.

Por ejemplo, el documento US 5.084.103 describe triisopropanolaminas, tales como triisopropanolamina (TIPA) o N,N-bis(2-hidroxietil)-N-(2-hidroxipropil)amina y tris(2-hidroxibutil)amina como coadyuvantes de molienda de los clinkers.

En adición, por los documentos WO 97/10308 o EP 0 100 947 A1 se conocen policarboxilatos solubles en agua como coadyuvantes de molienda para la producción de suspensiones acuosas de minerales tales como cal o pigmentos, especialmente para uso en la preparación de papel. El documento US 2002/0091177 A1 describe el uso de polímeros compuestos de monómeros etilénicamente insaturados como coadyuvantes de molienda para la producción de suspensiones acuosas de agentes de carga minerales molidos. Este documento describe además que un cemento que se mezcla con una suspensión acuosa de este tipo lleva a una mejor resistencia temprana. Sin embargo, ninguno de estos documentos describe un coadyuvante de molienda del cemento.

El documento EP 1 260 535 A1 describe el uso de polimerizados de ésteres de ácido acrílico y alquilpoli(alquilenglicoles) que se obtienen por esterificación azeotrópica de una mezcla de ácido acrílico y alquilpoli(alquilenglicol) en presencia de un disolvente orgánico y posterior polimerización radical de la mezcla obtenida de dicha esterificación.

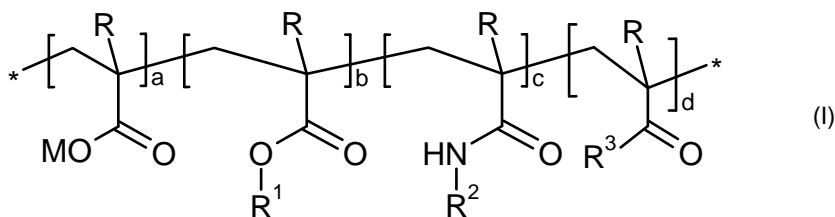
El uso de los llamados plastificantes de concreto se conoce desde hace algún tiempo. Por ejemplo, el documento EP 1 138 697 B1 o el documento EP 1 061 089 B1 describen que los polímeros de (met)acrilato con éster y opcionalmente cadenas laterales de amida son adecuados como plastificantes de concreto. En este caso, este plastificante de concreto se añade al cemento como un aditivo o se añade al cemento antes de la molienda, y lleva a una alta plastificación, o reducción de la demanda de agua, del concreto o del mortero producidos a partir del mismo.

**35 Descripción de la invención**

Se ha encontrado ahora que, sorprendentemente, las composiciones acuosas que comprenden al menos un polímero **A** de la fórmula (I) y otros coadyuvantes de molienda o composiciones acuosas que comprenden al menos un polímero **A** de la fórmula (I) en combinación con otros coadyuvantes de molienda, se pueden utilizar también como coadyuvantes de molienda de cemento, en donde el otro coadyuvante de molienda se selecciona del grupo que consiste en glicoles, aminas orgánicas y sales de amonio de aminas orgánicas y ácidos carboxílicos. Se ha encontrado además que, sorprendentemente, la combinación de los polímeros **A** con los coadyuvantes de molienda de cemento usuales puede remediar o reducir en gran medida las desventajas de los coadyuvantes de molienda conocidos sin que se pierdan los efectos ventajosos del polímero **A**.

**Modos de practicar la invención**

La presente invención se refiere al uso de composiciones acuosas como coadyuvantes de molienda de cemento. La composición acuosa comprende al menos un polímero **A** de la fórmula (I).



En este caso, M es cada uno independientemente  $H^+$ , un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalino-térreo, un ion metálico divalente o trivalente, un ion amonio o un grupo de amonio orgánico. El término "cada uno independientemente" significa que, aquí y a partir de aquí en cada caso, un sustituyente puede tener diferentes significados posibles en la misma molécula. Por ejemplo, el polímero **A** de la fórmula (I) puede tener simultáneamente grupos de ácido carboxílico y grupos de carboxilato de sodio, lo que significa que  $H^+$  y  $Na^+$  cada uno independientemente representan a  $R_1$  en este caso.

Es claro para los expertos en la técnica, en primer lugar que el grupo es un carboxilato al que se une el ion M, y en segundo lugar que, en el caso de iones M polivalentes, la carga tiene que ser equilibrada por contraiones.

Además, los sustituyentes R son cada uno independientemente hidrógeno o metilo. Esto significa que el polímero **A** es un poli(acrilato), poli(metacrilato) sustituido o un poli((met)acrilato).

En adición, los sustituyentes  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno independientemente alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , cicloalquilo, alquilarilo o  $-[AO]_n-R^4$ . En este caso, A es un grupo alquilenos  $C_2$  a  $C_4$  y  $R^4$  es un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , ciclohexilo o alquilarilo, mientras que n es de 2 a 250, en particular de 8 a 200, más preferiblemente de 11 a 150.

En adición, los sustituyentes  $R^3$  son cada uno independientemente  $-NH_2$ ,  $-NR^5R^6$ ,  $-OR^7NR^8R^9$ . En este caso,  $R^5$  y  $R^6$  son cada uno independientemente H o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , cicloalquilo o alquilarilo o arilo, o un grupo hidroxialquilo o un grupo acetoxietilo ( $CH_3-CO-O-CH_2-CH_2-$ ) o un grupo hidroxiisopropilo ( $HO-CH(CH_3)-CH_2-$ ) o acetoxiisopropilo ( $CH_3-CO-O-CH(CH_3)-CH_2-$ ), o  $R^5$  y  $R^6$  forman juntos un anillo, del cual forma parte el nitrógeno, para formar un anillo de morfolina o imidazolina. Además, los sustituyentes  $R^8$  y  $R^9$  son aquí cada uno independientemente un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , cicloalquilo, alquilarilo, arilo o hidroxialquilo, y  $R^7$  es un grupo alquilenos  $C_2-C_4$ .

Finalmente, los índices a, b, c y d son las relaciones molares de estos elementos estructurales en el polímero **A** de la fórmula (I). Estos elementos estructurales están en una relación uno con respecto a otro de

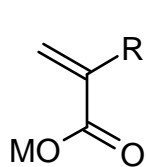
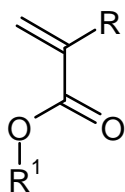
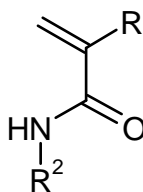
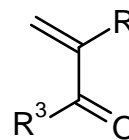
$$a/b/c/d = (0,1-0,9)/(0,1-0,9)/(0-0,8)/(0-0,3),$$

$$\text{en particular } a/b/c/d = (0,1-0,9)/(0,1-0,9)/(0-0,5)/(0-0,1),$$

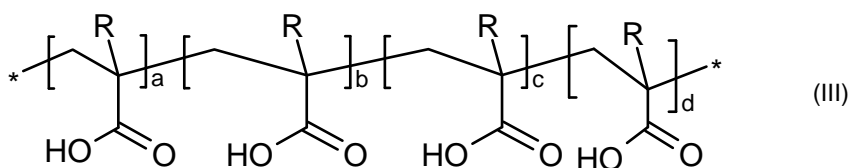
$$\text{preferiblemente } a/b/c/d = (0,1-0,9)/(0,1-0,9)/(0-0,3)/(0-0,06),$$

mientras que la suma de  $a + b + c + d = 1$ . La suma de  $c + d$  es preferiblemente mayor que 0.

El polímero **A** se puede preparar mediante polimerización por radicales libres de los monómeros particulares

(II<sub>a</sub>)(II<sub>b</sub>)(II<sub>c</sub>)(II<sub>d</sub>)

o mediante una reacción llamada análoga a la polimerización de un poli(ácido carboxílico) de la fórmula (III)



En la reacción análoga a la polimerización, el poli(ácido carboxílico) se esterifica o se amida con los correspondientes alcoholes, aminas. Detalles de la reacción análoga a la polimerización se describen, por ejemplo,

en el documento EP 1 138 697 B1 de la página 7 línea 20 a la página 8 línea 50, y en sus ejemplos, o en el documento EP 1 061 089 B1 de la página 4 línea 54 a la página 5 línea 38 y en sus ejemplos. En una variación de la misma, como se describe en el documento EP 1 348 729 A1 de la página 3 a la página 5 y en sus ejemplos, el polímero **A** se puede preparar como materia en estado sólido.

- 5 Se ha encontrado que una realización particularmente preferida del polímero es aquella en la que  $c + d > 0$ , en particular  $d > 0$ . Se ha encontrado que un radical  $R^3$  particularmente ventajoso es en particular  $-NH-CH_2-CH_2-OH$ . Dichos polímeros **A** tienen una etanolamina unida químicamente, que constituye un inhibidor de la corrosión extremadamente eficiente. La unión química del inhibidor de la corrosión reduce en gran medida el olor en comparación a cuando el inhibidor simplemente se mezcla. Además, se ha encontrado que dichos polímeros **A** tienen también propiedades de plastificación significativamente mayores.

La composición acuosa se prepara añadiendo agua en la preparación del polímero **A** de la fórmula (I) o por la mezcla subsiguiente de polímero **A** de la fórmula (I) con agua.

Típicamente, la proporción del polímero **A** de la fórmula (I) es de 10 a 90 % en peso, en particular de 25 a 50 % en peso, basado en el peso de la composición acuosa.

- 15 Dependiendo del tipo de polímero **A** de la fórmula (I), se forma una dispersión o una solución. Se da preferencia a una solución.

La composición acuosa puede comprender otros constituyentes. Son ejemplos de los mismos disolventes o aditivos que son habituales en la tecnología del concreto, especialmente tensioactivos, estabilizantes para la luz y el calor, colorantes, antiespumantes, acelerantes, retardantes, inhibidores de la corrosión, formadores de poros de aire.

- 20 En una realización de la invención, la composición acuosa utilizada como un coadyuvante de molienda de cemento – denominada de aquí en adelante **CAGA** – además de al menos un polímero **A** de la fórmula (I) como se ha descrito antes, comprende al menos otro coadyuvante de la molienda. Este otro coadyuvante de la molienda se selecciona del grupo que comprende glicoles, aminas orgánicas y sales de amonio de aminas orgánicas con ácidos carboxílicos.

- 25 Los glicoles adecuados son en particular alquilenglicoles, en particular de la fórmula  $OH-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2CH_2-OH$  en la que  $n = 0-20$ , en particular 0, 1, 2 o 3.

Las aminas orgánicas adecuadas son especialmente alcanolaminas, en particular trialcanolaminas, preferiblemente triisopropanolamina (TIPA) o trietanolamina (TEA).

- 30 Se añade la composición acuosa al clinker antes de la molienda y después se muele para dar el cemento. En principio, la composición acuosa se puede añadir también durante el proceso de molienda. Sin embargo, es preferible la adición antes de la molienda. La adición se puede efectuar antes, durante o después de la adición de yeso y si fuera apropiado otros aditivos de molienda, por ejemplo cal, escoria de alto horno, cenizas volantes o puzolana. La composición acuosa se puede utilizar también para la producción de cementos compuestos. Para este fin, se pueden mezclar cementos individuales que se preparan cada uno separadamente por molienda con la composición acuosa, o se muele una mezcla de una pluralidad de clinkers de cemento con la composición acuosa con el fin de obtener un cemento compuesto.

- 35 Se podrá apreciar que es posible – aunque no sea esto lo preferido – en una realización adicional de la invención, que en lugar de una composición acuosa **CAGA**, se puede combinar y utilizar también una composición acuosa – denominada de aquí en adelante **CA** – que comprende al menos un polímero **A** de la fórmula (I) junto con un coadyuvante de molienda, lo que significa que esta composición acuosa se utiliza separadamente del otro coadyuvante de molienda en la molienda.

La composición acuosa se añade preferiblemente al clinker de tal modo que el polímero **A** de la fórmula (I) representa 0,001-1,5 % en peso, en particular entre 0,005 y 0,2 % en peso, preferiblemente entre 0,005 y 0,1 % en peso, basado en el clinker a ser molido.

- 45 Se ha encontrado por lo tanto, entre otras cosas, que se pueden utilizar de modo efectivo como coadyuvantes de molienda de cemento concentraciones del polímero **A** incluso significativamente más pequeñas con respecto al cemento que las concentraciones que habitualmente se añaden al cemento como un aditivo plastificante, esto es, típicamente 0,2 a 1,5 % de polímero **A**.

- 50 El procedimiento de molienda se efectúa típicamente en un molino de cemento. Sin embargo, también es posible en principio utilizar otros molinos conocidos en la industria del cemento. Dependiendo del tiempo de molienda, el cemento tiene diferente finura. La finura del cemento se indica típicamente en  $cm^2/g$  de acuerdo con Blaine. Por otro lado, también es relevante la distribución del tamaño de partícula para obtener la finura. Dichos análisis del tamaño de partícula se determinan típicamente por granulometría con láser o tamices de chorro de aire.

El uso de la composición acuosa de la invención permite que se reduzca el tiempo de molienda para alcanzar la finura deseada. En consecuencia, la reducción de los costes de energía, hacen que el uso de estos coadyuvantes de molienda de cemento sea muy interesante desde el punto de vista económico.

5 Se ha encontrado que las composiciones acuosas son muy adecuadas como coadyuvantes de molienda de cemento. Es posible utilizarlas para producir una amplia variedad de cementos a partir de clinker, especialmente aquellos cementos CEM-I (cemento Portland), CEM II y CEM III (cemento de alto horno) clasificados según DIN EN 197-1. Se da preferencia a CEM-I.

10 La adición de las composiciones acuosas redujo, por ejemplo, el tiempo de molienda hasta la obtención de una finura particular de Blaine. El uso de la composición acuosa de la invención permite por tanto que se reduzca el tiempo de molienda para alcanzar la finura deseada. En consecuencia, la reducción de los costes de energía, hacen que el uso de estos coadyuvantes de molienda de cemento sea muy interesante desde el punto de vista económico.

15 Se ha encontrado también que, cuando se utilizan composiciones acuosas **CA**, solamente entra una pequeña cantidad de aire, si entra algo, en las composiciones que fraguan hidráulicamente, especialmente morteros, formuladas con el cemento, mientras que el aire está presente en un grado particularmente alto en el caso de uso de alcanolaminas como coadyuvantes de molienda.

Además, se ha encontrado que el aumento de la demanda de agua encontrado en el caso de las alcanolaminas no ocurre en el caso de las composiciones acuosas **CA**, o esta demanda se reduce incluso en comparación con el cemento enteramente libre de coadyuvantes de molienda.

20 Se ha encontrado también que, sorprendentemente, una combinación de polímero **A** de la fórmula (I) con otro coadyuvante de molienda en una composición acuosa **CAGA** produce un coadyuvante de molienda de cemento que combina las ventajas del polímero **A** y del coadyuvante de molienda, o más bien reduce o incluso remedia sus desventajas.

25 Por ejemplo, se ha encontrado que una composición acuosa **CAGA** que comprende el polímero **A** y alcanolamina es un excelente coadyuvante de molienda, pero que el cemento producido de este modo – comparado con un cemento producido sólo con alcanolamina como coadyuvante de molienda – tiene también una demanda de agua muy reducida y que se pueden alcanzar excelentes resistencias tempranas.

Además, se ha encontrado, por ejemplo, que una composición acuosa **CAGA** que comprende el polímero **A** y un alquilenglicol constituye un excelente coadyuvante de molienda y el cemento producido de este modo tiene excelentes propiedades de endurecimiento.

30 Se ha encontrado que una composición acuosa **CAGA** particularmente ventajosa es una que comprende el polímero **A** y una alcanolamina y también un alquilenglicol. Se ha encontrado que dichas composiciones son coadyuvantes de molienda extremadamente eficientes. Los cementos producidos de este modo tienen una gran extensión de escurrimiento y especialmente una excelente resistencia temprana.

35 El cemento molido de este modo, como cualquier otro cemento molido, encuentra amplia utilización en los concretos, morteros, materiales de vertido, inyecciones o enlucidos.

40 Cuando se añaden cantidades relativamente grandes de polímero **A** al cemento antes de la molienda del clinker, las propiedades plastificantes conocidas de los polímeros **A** son evidentes una vez que han sido mezclados con agua. Es posible por lo tanto en otra realización preferida de la invención añadir al clinker suficiente polímero **A** junto con otro coadyuvante de molienda, en la forma de una composición acuosa, en realidad antes de la molienda, ya que se añaden típicamente al cemento como un aditivo con el fin de alcanzar la deseada plastificación en contacto con agua. Típicamente, esta cantidad es de 0,2 a 1,5 % en peso de polímero **A** con respecto al cemento. De este modo, en esta realización, no es necesaria la subsiguiente mezcla de un plastificante y se evita por tanto al usuario una etapa de trabajo del cemento. Un cemento de este tipo constituye por lo tanto un producto "listo para usar" que puede ser producido en grandes cantidades.

45

## Ejemplos

Polímeros **A** utilizados

Tabla 1. Abreviaturas utilizadas. \*MW = peso molecular medio

Abreviatura	Significado	Mw*
PEG500	Polietilenglicol sin grupos OH terminales	500 g/mol
PEG1000	Polietilenglicol sin grupos OH terminales	1000 g/mol
PEG1100	Polietilenglicol sin grupos OH terminales	1100 g/mol
PEG2000	Polietilenglicol sin grupos OH terminales	2000 g/mol
PEG3000	Polietilenglicol sin grupos OH terminales	3000 g/mol
PPG600	Polipropilenglicol sin grupos OH terminales	600 g/mol
PPG800	Polipropilenglicol sin grupos OH terminales	800 g/mol
EO-PO(50/50)2000	Copolímero de bloque formado a partir de óxido de etileno y óxido de propileno en una relación de 50:50 sin grupos OH terminales	2000 g/mol

- 5 Los polímeros **A** especificados en la Tabla 2 se prepararon por medio de una reacción análoga a la polimerización a partir de los ácidos poli(met)acrílicos particulares con los correspondientes alcoholes y/o aminas de una manera conocida. Los polímeros **A-1** a **A-12** están presentes en una forma parcialmente neutralizada con NaOH ( $M = H^+$ ,  $Na^+$ ).

- 10 Los polímeros **A** se utilizan como coadyuvantes de molienda de cemento como soluciones acuosas. El contenido del polímero es 30 % en peso (**A-4**), 35 % en peso (**A-2**) o 40 % en peso (**A-1**, **A-3**, **A-5** a **A-12**). Estas soluciones acuosas se denominan **A-1L**, **A-2L**, **A-3L**, **A-4L**, **A-5L**, **A-6L**, **A-7L**, **A-8L**, **A-9L**, **A-10L**, **A-11** y **A-12L**. Las concentraciones especificadas para **A** en las tablas que siguen se basan cada una en el contenido de polímero **A**.

**Ref. 1-1–Ref. 2-6** son ejemplos de referencia, **5-4b-5-4c**, **6-4b-6-4c**, **7-5**, **8-5** y **11-2-11-6** son ejemplos según la invención.

Tabla 2. Polímeros **A** que corresponden a la fórmula (I) en la que M = H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>

	R =	R <sup>1</sup> =		R <sup>2</sup> =	R <sup>3</sup> =	a/b/c/d =	Mw
<b>A-1</b>	H	-PEG1000-OCH <sub>3</sub> -PEG3000-OCH <sub>3</sub>	65: 35 <sup>†</sup>	-EO/PO(50/50)2000-OCH <sub>3</sub>		0,640/0,358/0,002/0,000	72 000
<b>A-2</b>	CH <sub>3</sub>	-PEG1000-OCH <sub>3</sub>				0,750/0,250/0,000/0,000	24 000
<b>A-3</b>	H	-PEG1000-OCH <sub>3</sub>		-EO/PO(50/50)2000-OCH <sub>3</sub>		0,610/0,385/0,005/0,000	35 000
<b>A-4</b>	CH <sub>3</sub>	-PEG1000-OCH <sub>3</sub>		-EO/PO(50/50)2000-OCH <sub>3</sub>		0,650/0,348/0,002/0,000	32 000
<b>A-5</b>	H	-PEG1100-OCH <sub>3</sub>				0,750/0,250/0,000/0,000	25 000
<b>A-6</b>	H	-PEG1000-OCH <sub>3</sub>		-PEG500-OCH <sub>3</sub>		0,670/0,320/0,010/0,000	16 000
<b>A-7</b>	H	-PEG1000-OCH <sub>3</sub> : -PEG3000-OCH <sub>3</sub>	65: 35 <sup>†</sup>	-EO/PO(50/50)2000-OCH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,640/0,348/0,002/0,010	53 000
<b>A-8</b>	H	-PEG1100-OCH <sub>3</sub>		-PPG600-O-n-butilo	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N(n-butyl) <sub>2</sub>	0,600/0,340/0,050/0,010	52 000
<b>A-9</b>	CH <sub>3</sub>	-PEG1100-OCH <sub>3</sub> : -PEG3000-OCH <sub>3</sub>	60: 40 <sup>†</sup>	-PPG800-O-n-butilo	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,740/0,230/0,020/0,010	35 000
<b>A-10</b>	CH <sub>3</sub>	-PEG1000-OCH <sub>3</sub> -PEG3000-OCH <sub>3</sub>	80: 20 <sup>†</sup>		-N(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH) <sub>2</sub>	0,650/0,348/0,00/0,002	48 000
<b>A-11</b>	CH <sub>3</sub>	-PEG1000-OCH <sub>3</sub>		-EO/PO(50/50)2000-OCH <sub>3</sub>	-NH-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH)	0,59/0,359/0,001/0,050	32 000
<b>A-12</b>	E. estructural *			-PEG500-OCH <sub>3</sub>			
	H						
	CH <sub>3</sub>					0,850/0,148,0,020/0,000	25 000

\* E. estructural = elemento estructural

<sup>†</sup> relación molar

Tabla 3. Otros coadyuvantes de molienda de cemento

Otros coadyuvantes de molienda de cemento	
<b>TEA</b>	Trietanolamina
<b>TIPA</b>	Triisopropanolamina
<b>DEG</b>	Dietilenglicol

Tabla 4. Clinkers utilizados

Clinkers utilizados	
<b>K-1</b>	Clinker estándar para CEM I HeidelbergCement, Leimen facility, Germany
<b>K-2</b>	Clinker para CEM II/B-M(S-LL) HeidelbergCement, Lengfurt facility, Germany
<b>K-3</b>	Clinker para CEM I Buzzi Unicem S.p.A., Robilante facility, Italy

## 5 Molienda del clinker sin portador de sulfato

Se molió inicialmente el clinker hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 4 mm. Se añadieron al clinker (400 g) las concentraciones de los diferentes polímeros **A** especificadas en la Tabla 5, basadas en el clinker, y, sin adición de yeso, se molieron en un molino de bolas de laboratorio de Fritsch sin calentamiento externo a una velocidad rotacional de 400 revoluciones por minuto.

## 10 Molienda del clinker con portador de sulfato

Se mezclaron 20-25 kg de una mezcla del clinker particular y un portador de sulfato para el cemento optimizado en cada caso y se amasaron con el coadyuvante de molienda particular, o sin coadyuvante de molienda, en las dosis especificadas en las Tablas 6 a 10, y se molieron en un molino de bolas calentable de Siebtechnik a una temperatura de 100 a 120 °C. En adición al tiempo de molienda y al residuo en los tamices, se determinaron otras propiedades típicas del cemento con el cemento molido.

## 15

## Métodos de ensayo

- Tiempo de molienda<sub>4500</sub>: se determinó el tiempo hasta que la mezcla hubo alcanzado un finura según Blaine de 4500 cm<sup>2</sup>/g después de la molienda en el molino de bolas.

- Finura: se determinó la finura según Blaine por medio de una máquina de Blaine de Wasag Chemie.

## 20

- Residuo en el tamiz: el cemento que había sido molido hasta una finura según Blaine de 4500 cm<sup>2</sup>/g se utilizó para determinar el residuo en el tamiz de la fracción de partículas que tienen un tamaño de partícula mayor que 32 micrómetros por medio de un tamiz de chorro de aire de Alpina Hosokawa.

## 25

- Residuo en el tamiz<sub>4000</sub>: el cemento que había sido molido hasta una finura según Blaine de 4000 cm<sup>2</sup>/g se utilizó para determinar el residuo en el tamiz de la fracción de partículas que tienen un tamaño de partícula mayor que 32 micrómetros por medio de un tamiz de chorro de aire de Alpine Hosokawa.

- Demanda de agua: la demanda de agua para la llamada "rigidez estándar" se determinó según EN 196 sobre cemento-cal.

- Escurrimiento: se determinó el escurrimiento según EN 196 en un mortero estándar (agua/cemento = 0,5).

- Contenido de poros de aire: el contenido de poros de aire (aire ocluido) se determinó según EN 196.

## 30

- Resistencia a la compresión: la resistencia a la compresión de los prismas endurecidos se determinó según EN 196.

Los resultados de los ejemplos de la invención y de los ejemplos comparativos mostrados de aquí en adelante se derivan en cada caso de una serie de ensayos realizados en sucesión inmediata, todos los cuales se agrupan en la misma tabla.

## 35

Tabla 5. Clinkers molidos sin portador de sulfato. \*basado en el clinker.



Comparación de diferentes polímeros <b>A</b> como coadyuvantes de molienda de cemento					
Clinker: <b>K-3</b> sin portador de sulfato					
Denominación	<b>Ref. 1-1</b>	<b>Ref. 2-1</b>	<b>Ref. 3-1</b>	<b>Ref. 4-1</b>	<b>Ref. 5-1</b>
Coadyuvante de molienda	-	<b>A-1</b>	<b>A-2</b>	<b>A-3</b>	<b>A-4</b>
Concentración [% en peso]		0,02	0,0175	0,02	0,015
Finura según Blaine [cm <sup>2</sup> /g]					
Tiempo de molienda 10 min.	1760	2130	2180	2350	2180
$\Delta_{ref}$		21 %	24 %	34 %	24 %
Tiempo de molienda 15 min.	2560	3010	3110	3230	3110
$\Delta_{ref}$		18 %	21 %	26 %	21 %
Tiempo de molienda 20 min.	3200	3780	3790	3960	3760
$\Delta_{ref}$		18 %	18 %	24 %	18 %

Tabla 6. Polímeros **A** como coadyuvantes de molienda. \*basado en el clinker.

Comparación de diferentes polímeros <b>A</b> en comparación con alcanolaminas					
Clinker: <b>K-1</b> con portador de sulfato					
Denominación	<b>Ref. 1-2</b>	<b>Ref. 2-2</b>	<b>Ref. 3-2</b>	<b>Ref. 4-2</b>	<b>Ref. 5-2</b>
Coadyuvante de molienda	-	<b>TEA</b>	<b>TIPA</b>	<b>A-2</b>	<b>A-4</b>
Concentración [% en peso]		0,024	0,0255	0,0105	0,009
Finura según Blaine [cm <sup>2</sup> /g]					
Tiempo de molienda 30 min.	2180	2270	2280	2180	2110
$\Delta_{ref}$		4 %	5 %	0 %	-3 %
Tiempo de molienda 60 min.	3380	3530	3640	3530	3450
$\Delta_{ref}$		4 %	8 %	4 %	2 %
Tiempo de molienda 90 min.	4170	4340	4380	4310	4230
$\Delta_{ref}$		4 %	5 %	3 %	1 %
Tiempo de molienda 300 min.	4450	4550	4450	4510	4590
$\Delta_{ref}$		2 %	0 %	1 %	3 %
Demanda de agua [%]	26,1	28,4	28,7	26,8	27,6
$\Delta_{ref}$		9 %	10 %	3 %	6 %

Tabla 7. Polímeros **A** como coadyuvantes de molienda. \*basado en el clinker.

Comparación de coadyuvantes de molienda						
Clinker: <b>K-1</b> con portador de sulfato						
Denominación	<b>Ref. 1-3</b>	<b>Ref. 2-3</b>	<b>Ref. 3-3</b>	<b>Ref. 4-3</b>	<b>Ref. 5-3</b>	<b>Ref. 6-3</b>
Coadyuvante de molienda	-	<b>TEA</b>	<b>TIPA</b>	<b>A-1</b>	<b>A-2</b>	<b>A-3</b>
Concentración [% en peso]		0,08	0,08	0,08	0,07	0,08
Demanda de agua [%]	26,7	29,7	29,8	26,4	24,8	25,6
$\Delta_{\text{ref}}$		+11 %	+12 %	-1 %	-7 %	-4 %
Escurrimiento [cm]	16,4	16,4	16	18,4	19,8	18,5
$\Delta_{\text{ref}}$		-0 %	-2 %	+12 %	+21 %	+13 %
Aire ocluido [%]	3,0	3,4	3,6	3,0	3,1	3,2
$\Delta_{\text{ref}}$		+13 %	+20 %	0 %	+3 %	+7 %
Tiempo de molienda <sub>4500</sub> [min]	100	85	85	87	92	90
$\Delta_{\text{ref}}$		-15 %	-15 %	-13 %	-8 %	-10 %

Tabla 8. Mezclas de polímero **A**/alcanolamina como coadyuvantes de molienda. \*basado en el clinker.

Mezclas de polímeros <b>A</b> /alcanolamina como coadyuvantes de molienda ( <b>CAGA</b> )											
Clinker: <b>K-1</b> con portador de sulfato											
Coadyuvante de molienda		<b>A-1/TEA</b>				<b>A-1/TIPA</b>					
Denominación		<b>Ref. 1-4</b>	<b>Ref. 2-4</b>	<b>5-4b</b>	<b>5-4c</b>	<b>Ref. 3-4</b>	<b>Ref. 4-4</b>	<b>6-4b</b>	<b>6-4c</b>	<b>Ref. 5-4</b>	
<b>A-1</b> [% en peso]		-	0,08	0,0536	0,0264		0,008	0,0536	0,0264		
<b>TEA</b> [% en peso]		-		0,0264	0,0536	0,08					
<b>TIPA</b> [% en peso]		-						0,0264	0,0536	0,08	
<b>A-1</b> /trialcanolamina			3/0	2/1	1/2	0/3	3/0	2/1	1/2	0/3	
Demanda de agua [%]		26,7	26,4	28,0	28,4	29,7	26,4	28,0	28,2	29,8	
	$\Delta_{ref}$		-1 %	5 %	6 %	11 %	-1 %	5 %	6 %	12 %	
Escurrimiento [cm]		16,4	18,4	16,8	16,9	16,4	18,4	17,2	17,1	16	
	$\Delta_{ref}$		12 %	2 %	3 %	0 %	12 %	5 %	4 %	-2 %	
Aire ocluido [%]		3	3	3,3	3,3	3,4	3	3,6	3,5	3,6	
	$\Delta_{ref}$		0 %	10 %	10 %	13 %	0 %	20 %	17 %	20 %	
Tiempo de molienda <sub>4500</sub> [min]		100	87	84	85	85	87	86	87	85	
	$\Delta_{ref}$		-13 %	-16 %	-15 %	-15 %	-13 %	-14 %	-13 %	-15 %	
Residuo en el tamiz > 32 $\mu$ m [%]		20,83	20,28	15,14	10,87	10,74	20,28	13,53	12,16	9,3	
	$\Delta_{ref}$		-3 %	-27 %	-48 %	-48 %	-3 %	-35 %	-42 %	-55 %	
Resistencia a la compresión [N/mm <sup>2</sup> ]											
Después de 24 h		16,1	14	17	19,7	18,7	14	17,8	18,9	18,4	
	$\Delta_{ref}$		-13 %	6 %	22 %	16 %	-13 %	11 %	17 %	14 %	
Después de 2 d		27	23,1	26,1	30,3	30,1	23,1	27,7		32,2	
	$\Delta_{ref}$		-14 %	-3 %	12 %	11 %	-14 %	3 %		19 %	
Después de 7 d		38,2	32,3	36,9	39,6	39	32,3	39,7	38,9	39	
	$\Delta_{ref}$		-15 %	-3 %	4 %	2 %	-15 %	4 %	2 %	2 %	

Tabla 9. Mezclas de polímero **A**/alcanolamina como coadyuvantes de molienda. \*basado en el clinker

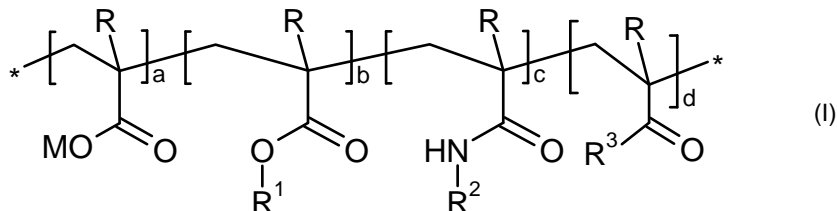
Mezclas de polímeros <b>A</b> /alcanolamina como coadyuvantes de molienda ( <b>CAGA</b> )					
Clinker: <b>K-2</b> con portador de sulfato					
Denominación	<b>Ref. 1-5</b>	<b>Ref. 4-5</b>	<b>Ref. 2-5</b>	<b>7-5</b>	<b>8-5</b>
Coadyuvante de molienda	-	<b>DEG/TEA</b>	<b>A-1</b>	<b>A-1/TEA</b>	<b>A-1/TIPA</b>
<b>DEG</b> [% en peso]		0,07			
<b>TEA</b> [% en peso]		0,002		0,0085	
<b>TIPA</b> [% en peso]					0,0085
<b>A-1</b> [% en peso]			0,032	0,024	0,024
Demanda de agua [%]	25,2	26,2	24,4	26	25,1
$\Delta_{ref}$		4 %	-3 %	3 %	0 %
Escurrimiento [cm]	19,3	18	20	19,5	19,8
$\Delta_{ref}$		-7 %	4 %	1 %	3 %
Aire ocluido [%]	2,8	2,9	2,7	2,8	2,8
$\Delta_{ref}$		4 %	-4 %	0 %	0 %
Resistencia a la compresión [N/mm <sup>2</sup> ]					
Después de 2 d	24,8	25,1	22,1	24,5	25
$\Delta_{ref}$		1 %	-11 %	-1 %	1 %
Después de 28 d	53,2	53,1	53,7	52,6	54,2
$\Delta_{ref}$		0 %	1 %	-1 %	2 %

Tabla 10. Mezclas de polímeros A/alcanolamina/alquilenglicol como coadyuvantes de molienda. \*basado en el clinker

Mezclas de polímeros A/alcanolamina/alquilenglicol como coadyuvantes de molienda (CAGA) Clinker: K-1 con portador de sulfato									
	Ref. 1-6	Ref. 2-6	11-2	11-3	11-4	11-5	11-6		
Coadyuvante de molienda	-	A-11	A-11/DEG	A-11/TIPA	A-11-DEG/TIPA	A-11/TEA	A-11/DEG/TEA		
A-11 [% en peso]		0,08	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04		
DEG [% en peso]			0,04		0,02		0,02		
TIPA [% en peso]				0,04	0,02				
TEA [% en peso]						0,04	0,02		
Demanda de agua [%]	26,7	26,4	27,1	28,2	27,9	28,2	27,8		
		-1 %	1 %	6 %	4 %	6 %	4 %		
Escurrimiento [cm]	16,8	19,3	18,7	18,0	18,4	18,4	18,9		
		15 %	11 %	7 %	10 %	10 %	13 %		
Aire ocluido [%]	3,1	3,2	3,3	3,4	3,2	3,1	3,1		
		3 %	6 %	10 %	3 %	0 %	0 %		
Residuo en tamiz <sub>4000</sub> > 32 µm [%]	30,80	24,90	24,62	20,04	23,25	19,74	17,07		
		-19 %	-20 %	-35 %	-25 %	-36 %	-45 %		
Resistencia a la compresión [N/mm <sup>2</sup> ]									
Después de 24 h	11,0	9,6	9,8	11,0	11,6	13,4	13,5		
		-13 %	-11 %	0 %	5 %	22 %	23 %		
Después de 2 d	19,8	18,9	18,7	21,1	21,9	21,9	23,1		
		-5 %	-6 %	7 %	11 %	11 %	17 %		
Después de 7 d	28,4	28,3	30,3	31,8	33,4	32,4	32,5		
		0 %	7 %	12 %	18 %	14 %	14 %		
Después de 28 d	42,5	41,7	43,3	43,9	45,5	46,2	47,6		
		-2 %	2 %	3 %	7 %	9 %	12 %		

## REIVINDICACIONES

1. El uso de una composición acuosa que comprende al menos un polímero **A** de la fórmula (I) como agente de molienda de cemento



en donde,

- 5 M = cada uno independientemente H<sup>+</sup>, un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalino-térreo, un ion metálico divalente o trivalente, un ion amonio o un grupo de amonio orgánico,
- R = cada R independientemente uno de otro, es hidrógeno o metilo,
- R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> = cada uno independientemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo, alquilarilo o [AO]<sub>n</sub>-R<sup>4</sup>, en donde A = alquilenos C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>,
- 10 R<sup>4</sup> = alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, ciclohexilo o alquilarilo, y n = 2-250,
- R<sup>3</sup> = -NH<sub>2</sub>, -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, -OR<sup>7</sup>NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, en donde R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno independientemente
- H o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo o alquilarilo o arilo;
- o
- es un grupo hidroxialquilo
- 15 o un
- grupo acetoxietilo (CH<sub>3</sub>-CO-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) o un
- grupo hidroxiiisopropilo (HO-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-) o acetoxiisopropilo (CH<sub>3</sub>-CO-O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-),
- o R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> forman juntos un anillo,
- del cual forma parte el nitrógeno, para formar un anillo de morfolina o imidazolina,
- 20 en donde R<sup>7</sup> es un grupo alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,
- y R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo, alquilarilo, arilo o hidroxialquilo,
- y en donde a, b, c y d son relaciones molares y
- a/b/c/d = (0,1-0,9)/(0,1-0,9)/(0-0,8)/(0-0,3),
- 25 y a + b + c + d = 1,

en donde dicha composición acuosa comprende además coadyuvantes de molienda, o dicha composición acuosa se combina conjuntamente con otros coadyuvantes de molienda, y

en donde dicho otro coadyuvante de molienda se selecciona del grupo que consiste en glicoles, aminas orgánicas y sales de amonio de aminas orgánicas con ácidos carboxílicos.

- 30 2. El uso de una composición acuosa según la reivindicación 1, caracterizado porque n = 8-200, más preferiblemente n = 11-150.
3. El uso de una composición acuosa según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque
- a/b/c/d = (0,1-0,9)/(0,1-0,9)/(0-0,5)/(0-0,1), preferiblemente
- a/b/c/d = (0,1-0,9)/(0,1-0,9)/(0-0,3)/(0-0,06).
- 35 4. El uso de una composición acuosa según la reivindicación 3, caracterizado porque c + d > 0.

5. El uso de una composición acuosa según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la proporción del polímero A de la fórmula (I) es de 10 a 90 % en peso, en particular de 25 a 50 % en peso, basado en el peso de la composición acuosa.
- 5 6. El uso de una composición acuosa según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición es una dispersión.
7. El uso de una composición acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la composición es una solución.
8. El uso de una composición acuosa según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la amina orgánica es una trialcanolamina, especialmente triisopropanolamina o trietanolamina.
- 10 9. El uso de una composición acuosa según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición acuosa se añade al clinker de tal modo que el polímero A de la fórmula (I) representa 0,001-1,5 % en peso, en particular entre 0,005 y 0,2 % en peso, preferiblemente entre 0,005 y 0,1 % en peso, basado en el clinker a moler.