

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 468**

51 Int. Cl.:

C04B 24/12 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2011** **E 11738262 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.02.2016** **EP 2582643**

54 Título: **Ayudante de molienda**

30 Prioridad:

21.06.2010 GB 201010306

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

22.04.2016

73 Titular/es:

FOSROC INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)
37 Ixworth Place
London SW3 3QH, GB

72 Inventor/es:

MONTECELO, IVAN;
VILES, ROBERT FRANKLYN y
INAMDAR, MADHAV

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 567 468 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

Ayudante de molienda

La presente invención se relaciona con el uso de metildietanolamina como un ayudante de molienda para cemento y con métodos para moler clínker de cemento, y opcionalmente rellenos o reemplazos de cemento, con metildietanolamina, así como también con métodos para obtener cemento en los que se utiliza metildietanolamina como ayudante de molienda y métodos para obtener productos de concreto y mortero de estos.

Antecedentes de la invención

En el campo de tecnología de cemento se utilizan diversos aditivos en diferentes etapas del proceso de fabricación para lograr las propiedades deseadas y mejorar la eficiencia del proceso.

Por ejemplo, el documento WO 2009/118652 describe el uso de alcanolaminas para mejorar las propiedades de cementos de sulfoaluminio-ferrita y belita-calcio (cementos BCSAF). Adicionalmente, el documento WO 2005/054149 describe el uso de un caldo de cultivo de fermentación de intermedio crudo como un aditivo o mezcla para composiciones de cemento. En particular, el caldo de cultivo de fermentación de intermedio crudo es uno obtenido de la fermentación industrial de productos de partida que contienen glucosa y pueden proporcionar un aditivo que contiene gluconato-ácido o mezcla para modificar composiciones de cemento.

Dicho aditivo conocido para uso en tecnología de cemento es ayudantes de molienda, que se utilizan durante la etapa de moler el clínker de cemento en un molino de trituración. Se utilizan ayudantes de molienda para reducir la cantidad de energía requerida para moler el clínker y por lo tanto pueden mejorar la eficiencia de la etapa de molido. Los ayudantes de molienda también pueden mejorar la hidratación del clínker, que conduce a un producto de calidad mejorada.

El término cemento se utiliza en este texto para referirse a cemento hidráulico, tal como cemento Portland. El cemento Portland (también conocido como cemento Portland Ordinario u OPC) se puede definir como un material de cemento que cumple con los requerimientos de ASTM C150 o los requerimientos del Estándar Europeo EN197.1. La presente invención reivindicada se relaciona únicamente con cemento que comprende cemento Portland (también conocido como cemento Portland Ordinario u OPC).

El cemento Portland se prepara al calentar una mezcla de componentes brutos (que incluyen carbonato de calcio, silicato de aluminio, dióxido de sílice y diversos óxidos de hierro) a una temperatura de sinterización (usualmente aproximadamente 1450° C), que resulta en la formación del clínker. El clínker de cemento Portland se forma mediante la reacción de óxido de calcio con componentes ácidos para dar principalmente silicato tricalcio, silicato dicalcio, aluminato tricalcio, y una fase de ferrita "C4AF" (aluminoferrita tetracalcio).

La etapa de molido implica moler este clínker con sulfato de calcio (usualmente en la forma de yeso) en un molino de trituración para proporcionar el cemento en la forma de un polvo homogéneo, fino. Se pueden incorporar otros aditivos o reemplazos de cemento antes o después del proceso de molido. Estos aditivos o reemplazos de cemento se pueden seleccionar de rellenos y reemplazos de OPC, tal como carbonato de calcio y otros minerales, escoria de alto horno granulada molida, pozzolanos naturales y ceniza de combustible pulverizada (PFA). Los componentes que forman el polvo de cemento (clínker, sulfato de calcio, y aditivos opcionales tales como rellenos y reemplazos de cemento) se pueden denominar como la composición de cemento.

Cuando se hace referencia a "cemento" en la presente solicitud, esto se refiere a cemento hidráulico, tal como cemento Portland Ordinario (OPC), que puede ser opcionalmente un cemento mezclado, es decir uno que comprende uno o más rellenos o reemplazos de cemento. En el contexto de la invención como la invención reivindicada, el clínker de cemento como se reivindica comprende Clínker de Cemento Portland Ordinario.

Los ayudantes de molienda bien conocidos en la técnica es trietanolamina (TEA). También se han utilizado otros materiales, tales como glicoles, (por ejemplo dietilenglicol (DEG)), triisopropanolamina (TIPA), tetrahidroxietilileno diamina (THEED), gluconatos y dispersantes. Estos materiales ayudantes de molienda se introducen en el molino en cantidades pequeñas e intermolidos con el clínker.

La presente invención ha identificado nuevos ayudantes de molienda que pueden proporcionar propiedades deseables en el producto final.

Resumen de la Invención

La presente invención proporciona, en un primer aspecto, el uso de metildietanolamina como ayudantes de molienda para cemento, los ayudantes de molienda se utilizan durante la etapa de clinker de cemento de molienda en un molino de trituración, en donde el clinker de cemento comprende Clinker de Cemento Portland Ordinario.

La metildietanolamina (MDEA) tiene la fórmula química

- 5 $\text{CH}_3\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ y se conoce en la técnica para uso como una mezcla para acelerar el tiempo de hidratación temprano del cemento.

De forma sorprendente, se ha encontrado que la metildietanolamina es un ayudante de molienda efectivo para cemento que da adicionalmente mejora significativa de resistencia a la compresión en una etapa temprana y en una etapa tardía. Como es convencional en esta técnica, la resistencia a la compresión se mide en escalas de tiempo
10 determinadas en términos del número de días después de mezclar el cemento con agua y permitir que el cemento se fragüe, y, a menos que se indique otra cosa, la mejora de resistencia en etapa temprana se refiere a mediciones tomadas en 1 y 3 días mientras que la mejora de resistencia en etapa tardía se refiere a mediciones tomadas en 7 y 28 días.

La resistencia temprana es frecuentemente un problema con cementos mezclados de contenido de clinker OPC
15 menor, por ejemplo cuando la composición de cemento tiene un contenido de clinker de 90% en peso o menos, especialmente 85% en peso o menos. En particular, cuando la composición de cemento incluye uno o más rellenos o reemplazos de cemento a un nivel de 10% en peso o más, tal como en un rango de 10 a 50% en peso, además de clinker y sulfato de calcio, el uso de la presente invención puede ser altamente beneficioso para mejorar la resistencia en etapa temprana.

20 También puede ser un problema obtener buena mejora de resistencia de etapa temprana mientras que también logra buena mejora de resistencia de etapa tardía. Algunos ayudantes de molienda logran buena mejora en la resistencia en una etapa pero no en otra. La presente invención permite buenos resultados de resistencia que se logran en las etapas temprana y tardía.

La presente invención por lo tanto es beneficiosa en una serie de formas.

- 25 Como es convencional para ayudantes de molienda, la metildietanolamina puede reducir los requerimientos de energía durante molido y proporciona un polvo de cemento de flujo libre uniforme con tendencia reducida a formar grumos durante almacenamiento. Es de ejemplo en este efecto.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención proporciona metildietanolamina para uso como un ayudante de molienda que mejora la resistencia del cemento, en donde el clinker de cemento comprende Clinker de Cemento Portland Ordinario, en particular en donde la resistencia a la compresión se mejora en las etapas tempranas (por
30 ejemplo a 1 y/o 3 días) y etapas tardías (por ejemplo a 7 y/o 28 días).

La presente invención también proporciona metildietanolamina para uso como un ayudante de molienda que mejora la resistencia para cementos mezclados, en donde el clinker de cemento comprende Clinker de Cemento Portland Ordinario, tal como composiciones de cemento que tienen un contenido de relleno y/o reemplazos de cemento de
35 10% en peso o más. En particular la resistencia a la compresión se mejora en las etapas tempranas (por ejemplo a 1 y/o 3 días) mediante el uso de la metildietanolamina.

La presente solicitud describe, en un segundo aspecto no reivindicado, un método de clinker de cemento de molienda, cuyo método comprende las etapas de:

- proporcionar clinker de cemento; e

- 40 - intermoler el clinker de cemento con ayudantes de molienda que comprenden metildietanolamina.

La presente invención proporciona, en un tercer aspecto, un método para obtener cemento, cuyo método comprende las etapas de:

- proporcionar clinker de cemento; e

- 45 - intermoler el clinker de cemento con sulfato de calcio y ayudantes de molienda que comprenden metildietanolamina, con el propósito de proporcionar un cemento en polvo; en donde el clinker de cemento comprende Clinker de Cemento Portland Ordinario

La presente invención proporciona, en un cuarto aspecto, un método para obtener un cemento endurecido, cuyo método comprende las etapas de:

- proporcionar clinker de cemento;

5 - intermoler el clinker de cemento con sulfato de calcio y ayudantes de molienda que comprenden metildietanolamina, con el propósito de proporcionar un cemento en polvo; en donde el clinker de cemento comprende Clinker de Cemento Portland Ordinario; y

- mezclar el cemento en polvo con agua, con el propósito de proporcionar un cemento endurecido.

La presente invención proporciona, en un quinto aspecto un método para obtener concreto o mortero, cuyo método comprende las etapas de:

10 - proporcionar clinker de cemento;

- intermoler el clinker de cemento con sulfato de calcio y ayudantes de molienda que comprenden metildietanolamina, con el propósito de proporcionar un cemento en polvo; en donde el clinker de cemento comprende Clinker de Cemento Portland Ordinario;

15 - mezclar el cemento en polvo con agregados (por ejemplo gravilla y/o arena) y agua, con el propósito de proporcionar concreto o mortero.

La presente invención proporciona, en un sexto aspecto, un producto de clinker molido que comprende clinker de cemento intermolido con metildietanolamina, en donde el clinker de cemento comprende Clinker de Cemento Portland Ordinario.

20 La presente invención proporciona, en un séptimo aspecto, un producto de cemento que comprende clinker de cemento intermolido con sulfato de calcio y metildietanolamina, en donde el clinker de cemento comprende Clinker de Cemento Portland Ordinario. De esta forma esto se puede observar como un producto de acuerdo con el sexto aspecto, en donde el producto es un producto de cemento y en donde el clinker de cemento es intermolido con sulfato de calcio y metildietanolamina.

25 La presente invención proporciona, en un octavo aspecto, un producto de cemento endurecido que comprende el producto de cemento del séptimo aspecto que se ha endurecido al mezclar con agua.

La presente invención proporciona, en un noveno aspecto, un producto de concreto o mortero que comprende el producto de cemento del séptimo aspecto que se ha mezclado con agregados (por ejemplo gravilla y/o arena) y agua.

30 En todos los aspectos de la invención, el clinker de cemento se puede utilizar opcionalmente con uno o más rellenos o reemplazos de cemento. Estos incluyen pozzolanos naturales, ceniza volante (por ejemplo ceniza de combustible pulverizado), escoria (por ejemplo escoria de alto horno granulada molida), esquisto quemado, humo de sílice y piedra caliza.

Descripción Detallada de la Invención

Las siguientes características preferidas aplican a cada uno de los aspectos de la invención, según sea apropiado.

35 La metildietanolamina se puede proporcionar en forma de una base libre. Sin embargo, la metildietanolamina, opcionalmente se puede proporcionar en la forma de una sal de la misma, por ejemplo se puede proporcionar en la forma de una sal de sulfato, nitrato, cloruro, nitrito, fenolato, acetato o gluconato. La metildietanolamina también se puede proporcionar opcionalmente en su forma de éster, debido a la adición a pH alto de un cemento hidratado que experimentará hidrólisis y se revertirá a alcohol. La metildietanolamina, por ejemplo, se puede proporcionar en la

40 forma de un éster de un ácido orgánico, tal como un ácido carboxílico; preferiblemente ácido carboxílico C1-C5, más preferiblemente ácido carboxílico C1, C2 o C3.

La metildietanolamina opcionalmente se puede utilizar junto con otros ayudantes de molienda y/u otros aditivos de cemento. La metildietanolamina es altamente beneficiosa ya que es compatible con muchos otros compuestos y por lo tanto se puede utilizar con estos compuestos para lograr los efectos deseados en términos de eficiencia del

45 proceso y/o características del producto final.

- En una realización, la metildietanolamina se utiliza junto con uno o más (tales como dos o más, o tres o más) otros ayudantes de molienda. Los ayudantes de molienda, por ejemplo, pueden ser uno o más ayudantes de molienda seleccionados de: glicoles (tales como dietilenglicol, trietilenglicol, etilenglicol, propilenglicol o polietilenglicol), polioles y ésteres de los mismos (por ejemplo glicerol y monoacetina), gluconatos, dietanolisopropanolamina, triisopropanolamina, ácido acético, policarboxilatos, naftaleno sulfonatos, lignosulfonatos, urea, acetil urea y diacetil urea. Sin embargo, igualmente se pueden considerar otros ayudantes de molienda.
- La metildietanolamina opcionalmente se puede utilizar junto con otros componentes utilizados convencionalmente en ayudantes de molienda, tales como portadores o solventes (por ejemplo agua). Los agentes antiespumantes también se pueden utilizar opcionalmente con el propósito de controlar la densidad del producto.
- La metildietanolamina se puede utilizar de forma adecuada en cantidades conocidas en la técnica para ayudantes de molienda, tales como 1000ppm o menos, (cuando se considera como un peso de producto sólido con referencia al peso total del clínker), por ejemplo 900ppm o menos o 800ppm o menos; preferiblemente de 5 a 900ppm, ta como de 10 a 800ppm, por ejemplo de 50 a 700ppm, tal como de 75 a 600ppm o de 100 a 500ppm o de 150 a 400ppm.
- Como se apreciará por el lector experto, se utilizan ayudantes de molienda en cantidades menores diferentes a aditivos de cemento tales como aceleradores de fraguado (que se utilizan en cantidades sobre 1000ppm). Adicionalmente, los ayudantes de molienda se agregan en el molino de trituración con el clínker a diferencia de ser agregados al cemento propiamente dicho. Los aditivos de cemento tales como aceleradores de fraguado se agregan como una mezcla a cemento en polvo antes de, junto con, o después de, la adición de agua para endurecer el cemento.
- El clínker de cemento comprende Clínker de Cemento Portland Ordinario. En una realización puede ser un clínker de cemento Portland que contiene 1 % en peso o más de aluminoferrito tetracalcio (C4AF), por ejemplo que contiene 2 % en peso o más, 3 % en peso o más, 4 % en peso o más, o 5 % en peso o más de aluminoferrita tetracalcio (C4AF). En otra realización puede ser clínker de cemento que no contiene, o sustancialmente no contiene, aluminoferrita tetracalcio (C4AF); por ejemplo puede contener 0.1 % en peso o menos de aluminoferrita tetracalcio (C4AF), tal como 0.05 % en peso o menos.
- El clínker de cemento comprende Clínker de Cemento Portland Ordinario y se puede utilizar opcionalmente con uno o más rellenos o reemplazos de cemento. Estos materiales adicionales se pueden premezclar con el clínker de cemento o se pueden agregar en el equipo de molido antes del clínker de cemento, simultáneamente con el clínker de cemento o después del clínker de cemento.
- El molido del clínker se puede llevar a cabo en cualquier equipo de molido adecuado. Los molinos de trituración, tales como molinos de bolas o molinos de rodillos, (por ejemplo como se describe en el documento US 6 213 415) se pueden mencionar para uso a este respecto. También se pueden utilizar combinaciones de diferentes tipos de molinos o de molinos con medios de molido de diferentes tamaños.
- La metildietanolamina se puede agregar en el equipo de molido antes del clínker de cemento, simultáneamente con el clínker de cemento o después del clínker de cemento. En una realización, la metildietanolamina y el clínker de cemento se agregan en el equipo de molido utilizando una única banda transportadora.
- La metildietanolamina se puede agregar en el equipo de molido antes del sulfato de calcio, simultáneamente con el sulfato de calcio o después del sulfato de calcio.
- Cualesquiera ayudantes de molienda adicionales utilizados con la metildietanolamina, como se discutió anteriormente, se pueden premezclar con la metildietanolamina antes de uso, o se pueden agregar en el equipo de molido antes de la metildietanolamina, simultáneamente con la metildietanolamina o después de la metildietanolamina.
- El intermolido del clínker de cemento se puede llevar a cabo bajo condiciones convencionales y durante cualquier período de tiempo adecuado.
- El molido se puede llevar en forma adecuada en un molino de circuito cerrado, en donde la carga y la descarga son continuas.
- En una realización, la temperatura durante el intermolido se controla, por ejemplo de tal manera que existe una temperatura de salida de molido dentro de unos poco grados de 115°C, tales como de 110 a 120°C. En otra realización, la temperatura de molido no se controla.
- El rendimiento en el molino de trituración puede ser de forma adecuada de aproximadamente 20 a casi 200 toneladas por hora, por ejemplo de aproximadamente 20 a 120 toneladas por hora o más. Sin embargo, se apreciará

que esto se puede seleccionar según se requiera, dependiendo del tamaño del molino, su diseño y la finura del cemento que se requiera.

5 El intermolido del clínker de cemento se puede llevar a cabo con cualquier cantidad adecuada de sulfato de calcio; por ejemplo de 1 a 15% en peso de los componentes de intermolido pueden ser sulfato de calcio, tal como de 3 a 10% en peso.

Como se conoce en la técnica, están frecuentemente presentes cantidades pequeñas de carbonato de calcio y otros minerales durante el intermolido. Por ejemplo, hasta 5% en peso de carbonato de calcio y hasta 1% en peso o más, por ejemplo hasta 5% en peso, de otros minerales pueden estar presentes durante el intermolido.

10 Cualesquiera rellenos o reemplazos de cemento opcionales, por ejemplo pozzolanos, ceniza volante (tales como ceniza de combustible pulverizado), o piedra caliza, pueden estar presentes durante el intermolido. Por ejemplo, hasta 40% en peso o más de reemplazos de cemento pueden estar presentes durante el intermolido. En una realización, de 0 a 50% en peso de reemplazos de cemento están presentes durante el intermolido, tal como de 1 a 40% en peso.

15 En una realización, puede ser que los rellenos y reemplazos de cemento están presentes en la composición de cemento de intermolido en una cantidad de 1 a 50% en peso o de 1 a 45% en peso o de 1 a 40% en peso; por ejemplo pueden estar presentes en una cantidad de 5 a 50% en peso, por ejemplo de 5 a 45 % en peso o de 5 a 40% en peso, tales como de 10 a 40% en peso.

20 La cantidad del clínker (que, como se indicó anteriormente, comprenderá clínker OPC) presente en la composición de cemento intermolida puede ser de 40 a 99% en peso, tales como de 45 a 95% en peso o de 50 a 95% en peso. En una realización, puede ser de 40 a 90% en peso, por ejemplo de 45 a 85% en peso, o de 50 a 85% en peso, o de 55 a 80% en peso, o de 60 a 80% en peso.

En una realización de la invención la composición de cemento comprende:

- de 1 a 15% en peso de sulfato de calcio, tal como de 3 a 10% en peso
- de 40 a 99% en peso de clínker (que, como se indicó anteriormente, comprenderá clínker OPC), tal como de 50 a 95% en peso
- de 0 a 50% en peso relleno y reemplazos de cemento, tal como de 1 a 40% en peso.

En particular, en una realización la composición de cemento comprende:

- de 1 a 15% en peso sulfato de calcio, tal como de 3 a 10% en peso
- de 40 a 90% en peso de clínker (que, como se indicó anteriormente, comprenderá clínker OPC), tal como de 50 a 85% en peso
- de 5 a 50% en peso de relleno y reemplazos de cemento, tales como de 10 a 40% en peso.

35 En una realización, se agregan uno o más aditivos de cemento al cemento en polvo que se obtiene del intermolido. Estos, por ejemplo, pueden ser uno o más aditivos seleccionados de retardantes, agentes que inhiben la corrosión, agentes antiespumantes, agentes que atrapan el aire, agentes que reducen el agua, fluidizantes, agentes para reducir segregación, aceleradores de fraguado, agentes anticongelamiento, agentes que resisten el frío, agentes de reducción de contracción, inhibidores de calor de hidratación, inhibidores alcalinos de reacción de agregados, o agentes expansivos.

En relación al producto de concreto o mortero, las relaciones de producto de cemento, agregados (por ejemplo gravilla y/o arena) y agua utilizadas pueden ser convencionales, por ejemplo de acuerdo con ASTM C109.

40 Ejemplos

Productos de cemento probados en los Ejemplos 1-3

Los ejemplos 1-3 se llevan a cabo utilizando clínker de Malasia y cemento gris que cuando se prueba tiene composiciones elementales como se indica en la Tabla 1.

Tabla 1

Elementos	Clínker de Malasia (%)	Clínker de cemento gris (%)
SiO ₂	20.12	26.37
Al ₂ O ₃	7.06	8.93
Fe ₂ O ₃	3.75	3.93
CaO	60.56	53.33
TiO ₂	Nada	Nada
MgO	1.45	0.72
Na ₂ O	0.61	0.71
K ₂ O	0.50	0.54
LOI	2.02	3.31

Ejemplo 1 - Molido de clínker de Malasia

Se muele 4.75 kg de clínker de Malasia (como se caracterizó anteriormente) con 0.25kg de yeso en un molino de bolas de laboratorio en la presencia de no ayudantes de molienda (control) o en la presencia de 0.45g/kg (450ppm) de ayudantes de molienda como se establece en la Tabla 2 adelante.

Se puede observar que 1B es un ejemplo comparativo, utilizando el agente de molido de trietanolamina conocido (TEA). Los Ejemplos restantes utilizan metildietanolamina (MDEA) de acuerdo con la invención. Se utiliza desespumante en cantidades de tal manera que se obtiene una densidad comparable a través de los Ejemplos, como se sabe que la densidad puede afectar la resistencia a la compresión.

Tabla 2

Componentes	1A (Invención)	1B (Comparativo)	1C (Invención)	1D (Invención)
MDEA	50	-	30	25
TEA (solución al 85%)	-	59	23.5	11.76
DEG	-	-	-	15
Agua	49.7	41	46.2	47.94
Desespumante	0.3	-	0.3	0.3

En cada caso (que incluye el control, sin ayudantes de molienda) el molido se lleva a cabo durante 40 minutos. El cemento en polvo de esta forma obtenido luego se cura con agua.

Se llevan a cabo mediciones de resistencia mecánica en cubos de 50 mm cubos del cemento curado de esta forma obtenido después de 1, 7 y 28 días. En cada caso se prueban tres muestras y se promedian los resultados.

Los resultados promedio calculados (media) se muestran en la Tabla 3.

Resultados

Tabla 3

	Control	1A -Invención	1B –Comparativo	1C -Invención	1D -Invención
Densidad de Mortero	2.18	2.23	2.23	2.23	2.23
Resistencia a la Compresión					
En 1 día (N/mm ²)	22.08	23.87	26.36	27.30	26.64
Variación de control (%)	N/A	8.1	19.4	23.6	20.7
En 7 días (N/mm ²)	38.77	47.93	44.21	49.03	48.45
Variación de control (%)	N/A	23.6	14.0	26.5	25.0
En 28 días (N/mm ²)	45.84	56.90	51.63	56.80	54.30
Variación de control (%)	N/A	24.1	12.6	23.9	18.5

5 Se puede observar que los productos utilizando MDEA como ayudantes de molienda, solos o combinación con otros ayudantes de molienda conocidos, tienen buenas mejoras en la resistencia a la compresión, comparado con el control, a 1, 7 y 28 días. En otras palabras, el uso de MDEA como ayudantes de molienda mejora la resistencia a la compresión en etapa temprana o tardía. Se puede observar que TEA es beneficioso para resistencia temprana pero menos que MDEA para resistencia tardía.

10 Se puede observar que se muestran particularmente buenos resultados en 7 y 28 días para ayudantes de molienda con base en MDEA, cuando se compara con TEA.

Ejemplo 2 - Clínter de Malasia con piedra de caliza como reemplazo OPC

Se muele clínter de Malasia (como se caracterizó anteriormente) con yeso y piedra caliza en las siguientes proporciones en peso: clínter = 71%, yeso = 4%, relleno de piedra caliza = 25%.

15 El cemento molido se utiliza directamente o se mezcla con 0.3g/kg (300ppm) de ayudantes de molienda. Los ayudantes de molienda se formulan en las siguientes proporciones en peso: agua 66%, DEG 10%, MDEA 24%.

Esta prueba fue para evaluar el grado en el que los componentes de los ayudantes de molienda tienen un impacto en las propiedades del producto final, incluso si no están presentes durante el molido del clínter, y también asegura que se elimina el efecto del tamaño de partícula.

20 Los productos de cemento molidos (control y Ejemplo) se utilizan para hacer un mortero de acuerdo con ASTM C109 (cemento 500g, arena 1350g y una relación de cemento a agua 0.52, un flujo dado en el rango 105 - 115%).

La prueba de los productos de concreto (control y Ejemplo) se lleva a cabo después de 2 días, 7 días y 28 días. En cada caso se prueban dos muestras y los resultados se promedian.

Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Resultados

Tabla 4

		2 Días		7 días		28 días	
Control	Peso (g)	282	280.5	285.5	280.5	286	282
	kN	37.8	39.75	62.51	66.11	89.55	85.62
	N/mm ²	15.12	15.90	25.00	26.44	35.82	34.25
	Promedio	15.51		25.72		35.05	
Ejemplo	Peso (g)	280	284	288	283	283	291
	kN	46	44.97	76	74.41	98.6	99.31
	N/mm ²	18.40	17.99	30.40	29.76	39.44	39.72
	Promedio	18.19		30.08		39.58	
	Variación de control (%)	17.35		16.94		12.98	

Se puede observar que el producto de concreto de acuerdo con la invención muestra resistencia mejorada en todas las edades. Sin embargo, estos efectos son mucho menos significativos que las mejoras mostradas cuando se utilizan ayudantes de molienda con base en MDEA como ayudantes de molienda, es decir presentes durante molido del clinker a diferencia de ser utilizados como un aditivo para el cemento.

Ejemplo 3 – Adición de un Cemento Gris

Un cemento gris se hace utilizando las siguientes proporciones en peso: clinker gris premolido 600 g, arena 1800 g y agua 300 g; el clinker de cemento tiene las composiciones elementales como se indica en la Tabla 1.

Se agregan ayudantes de molienda como se muestra en la Tabla 5 al agua, en una cantidad de 0.45g/kg (450ppm), cuando se prepara el cemento.

Esta prueba es para evaluar el grado en el que en el que los componentes de los ayudantes de molienda tienen un impacto en las propiedades del producto final, incluso si no está presente durante el molido del clinker

Tabla 5

	Control	3A	3B	3C	3D	3E
MDEA	-	20	30	20	30	25
TEA (solución al 85%)	-	35.3	23.5	17.7	11.76	11.76
Agua	-	44.4	46.2	30.14	36.66	31.04
Desespumante	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

Se llevan a cabo mediciones de resistencia mecánica en cubos de 50 mm del cemento curado obtenido de esta forma después de 1, 7 y 28 días. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Resultados

Tabla 6

	Control	3A	3B	3C	3D	3E
Densidad de Mortero	2.23	2.24	2.22	2.21	2.23	2.22
Resistencia a la Compresión						
Después de 1 día (N/mm ²)	8.47	9.05	8.54	8.59	9.10	8.64
Variación de control (%)	-	6.8	0.8	1.4	7.4	2.0
Después de 7 días (N/mm ²)	25.48	27.54	26.34	27.06	27.72	27.08
Variación de control (%)	-	8.1	3.4	6.2	8.8	6.3
Después de 28 días (N/mm ²)	37.39	40.66	39.00	40.96	39.50	40.99
Variación de control (%)	-	8.7	4.3	9.5	5.6	9.6

Se puede observar que aunque se exhiben aumentos en la resistencia a la compresión sobre todas las edades, estos son mucho menos significativos que las mejoras mostradas cuando los ayudantes de molienda con base en MDEA como ayudantes de molienda, es decir presentes durante molido del clínker a diferencia de ser utilizados como un aditivo al cemento.

Ejemplo 4 - Cementos mezclados en ensayo de planta

Se preparan cementos mezclados con base en las formulaciones mostradas en la Tabla 7. Las composiciones se muelen en la presencia de tres ayudantes de molienda diferentes como se establece en la Tabla 8 adelante.

Tabla 7

	A	B	C
Composición de Cemento (% en peso)			
1. Clínker	83%	83%	83%
2. Yeso	4%	4%	4%
3. PFA	8%	8%	8%
4. Piedra caliza	5%	5%	5%
Dosificación de ayudantes de molienda (% en peso)	0.09%	0.09%	0.07%

Tabla 8

Aditivo de molienda	A (Comparativo)	B (Comparativo)	C (Invención)
	Aditivo de molienda comercialmente disponible: que contiene cloruro, TEA, TIPA y glicol	Aditivo de molienda comercialmente disponible: que contiene TEA, TIPA, naftaleno sulfonato, formaldehído y policarboxilato	Agua (53.7% en peso); polvo de lignosulfonato de sodio (1 % en peso); trietanolamina (TEA)99% conc (12% en peso); metildietanolamina (MDEA) (25% en peso); dietilenglicol (8% en peso); tri-n-butil fosfato (0.3 % en peso)

En cada caso el molido se lleva a cabo durante 40 minutos en una planta de cemento, con el cemento en polvo que se cura con agua.

- 5 Se llevan a cabo mediciones de resistencia mecánica en muestras del cemento curado después de 1, 2, 7 y 28 días. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Resultados

Tabla 9

	A	B	C
Producción de molino (toneladas por hora)	92	94	102
Blaine (cm ² /gm)	3400	3488	3460
Residuo 45m (%)	1.6	1.43	1.3
SO ₃ (%)	2.7	2.6	2.6
Potencia de motor de molino (kWhr)	4120	4101	4230
Consumo de energía (kWhr/ton)	44.8	43.6	41.5
Fraguado inicial (min)	120	120	110
Fraguado final (min)	180	170	150
Consistencia Normal (%)	29.8	29.5	29.2
Firmeza (mm)	1	1	1
Resistencia a la Compresión (N/mm ²)			
1. 1 día EN	15.98	16.38	19.48
2. 2 días EN	25.16	25.97	29.41
3. 7 días EN	44.8	46.1	47.01
4. 28 días EN	56.72	57.11	58.35

Se puede observar que los ayudantes de molienda de acuerdo con la invención, que incluye MDEA, resulta en buena resistencia en etapa temprana y tardía.

- 5 En particular, se observan las ventajas de alto rendimiento de molino y consumo bajo de energía, así como también muy buena resistencia temprana y resistencia final equivalente a ayudantes de molienda comercialmente disponibles.

Ejemplo 5 - Cementos OPC en el ensayo de planta

Se preparan cementos Portland Ordinarios con base en formulaciones mostradas en la Tabla 10. Las composiciones se muelen en la presencia de dos ayudantes de molienda diferentes como se establece en la Tabla 11 adelante.

10

Tabla 10

	D	C
Composición de Cemento (% en peso)		
1. Clínter OPC	96%	96%
2. Yeso	4%	4%
Dosificación de ayudante de molienda (% en peso)	0.03%	0.03%

Tabla 11

Aditivo de molienda	D (Comparativo)	C (Invención)
	Agua (62% en peso); dietilenglicol (10% en peso); triisopropanol amina (TIPA) (28% en peso)	Agua (53.7% en peso); polvo de lignosulfonato de sodio (1 % en peso); trietanolamina (TEA) 99% conc (12% en peso); metildietanolamina (MDEA) (25% en peso); dietilenglicol (8% en peso); tri-n-butil fosfaato (0.3 % en peso)

15

En cada caso el molido se lleva a cabo durante 40 minutos en una planta de cemento, con el cemento en polvo que se cura con agua.

Se llevan a cabo mediciones de resistencia mecánica en muestras del cemento curado después de 1, 2, 7 y 28 días. Los resultados se muestran en la Tabla 12.

Resultados

Tabla 12

	D	C
Producción de molino (toneladas por hora)	102	107
Blaine (cm ² /gm)	3210	3220

	D	C
Residuo 45 μ (%)	8.9	7.8
SO ₃ (%)	2.2	2.2
Fraguado Inicial (min)	125	115
Fraguado Final (min)	175	170
Consistencia Normal (%)	28.6	28
Firmeza (mm)	1	1
Resistencia a la Compresión (N/mm²)		
1. 1 día EN	15.25	18.3
2. 2 días EN	24.4	26.35
3. 7 días EN	43	44.3
4. 28 días EN	56.2	56.4

Se puede observar que los ayudantes de molienda de acuerdo con la invención, que incluye MDEA, resultan en buena resistencia de etapa temprana y tardía.

5 En particular, se observan ventajas de alto rendimiento de molido, muy buena resistencia temprana y resistencia final equivalente a ayudantes de molienda con base en TIPA.

REIVINDICACIONES

1. El uso de metildietanolamina como ayudantes de molienda para cemento, los ayudantes de molienda se utilizan durante la etapa de clínker de cemento de molienda en un molino de trituración, en donde el clínker de cemento comprende Clínker de Cemento Portland Ordinario.
- 5 2. El uso de la reivindicación 1 en donde la metildietanolamina se utiliza como un ayudante de molienda que mejora la resistencia del cemento.
3. El uso de la reivindicación 2, en donde la resistencia a la compresión se mejora por la metildietanolamina en 1 y/o 3 días de inicio de hidratación y en 7 y/o 28 días de inicio de hidratación.
- 10 4. El uso de la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde la resistencia a la compresión de una composición de cemento mezclado se mejora por la metildietanolamina.
5. Un método para obtener cemento, cuyo método comprende las etapas de:
 - proporcionar clínker de cemento, y opcionalmente uno o más rellenos o reemplazos de cemento; e
 - intermoler el clínker de cemento con sulfato de calcio y ayudantes de molienda que comprenden metildietanolamina, con el propósito de proporcionar un cemento en polvo; en donde el clínker de cemento
- 15 6. Un método para obtener un cemento endurecido, cuyo método comprende las etapas de:
 - obtener un cemento en polvo al llevar a cabo el método de la reivindicación 5; y
 - mezclar el cemento en polvo con agua, con el propósito de proporcionar un cemento endurecido.
7. Un método para obtener concreto o mortero, cuyo método comprende las etapas de:
 - 20 - obtener un cemento en polvo al llevar a cabo el método de la reivindicación 5;
 - mezclar el cemento en polvo con agregados y agua, con el propósito de proporcionar concreto o mortero.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en donde:
 - a) se proporciona la metildietanolamina:
 - (i) en la forma de una base libre; o
 - 25 (ii) en la forma de una sal; o
 - (iii) en la forma de un éster;
 y/o
 - b) se utiliza la metildietanolamina:
 - (i) junto con uno o más otros ayudantes de molienda; y/o
 - 30 (ii) en una cantidad de 900ppm o menos, cuando se considera como un peso de producto sólido con referencia al peso total del clínker.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en donde:
 - (a) el Clínker de Cemento Portland Ordinario se utiliza junto con uno o más rellenos o reemplazos de cemento; o
 - (b) la composición de cemento comprende de 1 a 15% en peso de sulfato de calcio, de 50 a 95% en peso de Clínker
- 35 de Cemento Portland Ordinario, y de 1 a 50% en peso de relleno y reemplazos de cemento.

10. Un producto clinker molido que comprenden clinker de cemento intermolido con metildietanolamina, en donde el clinker de cemento comprende Clinker de Cemento Portland Ordinario.
11. El producto de la reivindicación 10, en donde el producto es un producto de cemento y el producto comprende el clinker de cemento intermolido con sulfato de calcio y metildietanolamina.
- 5 12. Un producto de cemento endurecido que comprende el producto de cemento como se define en la reivindicación 11 que se ha endurecido al mezclar con agua.
13. Un producto de concreto o mortero que comprenden el producto de cemento como se define en la reivindicación 11 que se ha mezclado con agregados y agua.
14. El producto de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en donde:
- 10 (a) se proporciona la metildietanolamina:
- (i) en la forma de una base libre; o
 - (ii) en la forma de una sal; o
 - (iii) en la forma de un éster;
- y/o
- 15 (b) se utiliza la metildietanolamina:
- (i) junto con uno o más otros ayudantes de molienda; y/o
 - (ii) en una cantidad de 900ppm o menos, cuando se considera como un peso de producto sólido con referencia a el peso total del clinker.
15. El producto de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en donde:
- 20 (a) el Clinker de Cemento Portland Ordinario se utiliza junto con uno o más rellenos o reemplazos de cemento; o
- (b) la composición de cemento comprende: de 1 a 15% en peso de sulfato de calcio, de 50 a 95% en peso de Clinker de Cemento Portland Ordinario, y de 1 a 50% en peso de relleno y reemplazos de cemento.