

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 394**

51 Int. Cl.:

**C04B 24/38** (2006.01)  
**C04B 24/00** (2006.01)  
**C04B 24/16** (2006.01)  
**C08B 31/00** (2006.01)  
**C09J 103/04** (2006.01)  
**C07H 11/00** (2006.01)  
**C04B 103/52** (2006.01)  
**C04B 103/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.05.2011 PCT/CN2011/074194**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2012 WO12155342**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2011 E 11865455 (7)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 2709964**

54 Título: **Procedimiento de preparación de aditivo para materiales cementosos, aditivo y mezcla que comprende aditivo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.03.2020**

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY  
GMBH (100.0%)  
Dr.-Albert-Frank-Str. 32  
83308 Trostberg , DE**

72 Inventor/es:

**HOU, XIAOHUI;  
SUGIYAMA, TOMOMI;  
KLUEGGE, JAN y  
OHTA, AKIRA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 747 394 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

Procedimiento de preparación de aditivo para materiales cementosos, aditivo y mezcla que comprende aditivo

### Campo de Tecnología

5 La invención se refiere a un procedimiento de preparación de un aditivo para materiales cementosos a partir de un material a base de azúcar, el aditivo obtenido y los materiales cementosos que comprenden el aditivo.

### Antecedentes

#### Mezclas para aplicaciones de pasta, lechada, mortero y hormigón

10 El azúcar es uno de los carbohidratos, tales como sacarosa, glucosa, fructosa, lactosa y similares. Los azúcares no solo son una fuente importante para proporcionar nutrición y energía en la vida diaria de los humanos, sino también importantes materias primas o aditivos para una variedad de industrias. En la industria de la construcción, especialmente en aplicaciones de pasta, lechada, mortero y hormigón, los azúcares como sacarosa, glucosa y rafinosa ya se han utilizado como retardadores para ralentizar la hidratación del cemento para requisitos de ingeniería específicos. Sin embargo, hasta ahora sus aplicaciones como reductores de agua en aplicaciones de pasta, lechada, mortero y hormigón aún son raras a pesar de que tienen cierta capacidad de reducción de agua. La razón es que pueden provocar un efecto retardador mucho más fuerte a la hidratación del cemento que los reductores de agua convencionales. En este caso, los requisitos de ingeniería sobre el tiempo de fraguado del hormigón y el desarrollo de resistencia difícilmente se pueden lograr.

20 La melaza es un subproducto económico posterior del procedimiento de refinación de azúcar. Durante mucho tiempo, la aplicación de la melaza se centró principalmente en la industria de la cría, que se utiliza como alimento para el ganado. Y en los últimos años, su aplicación se ha extendido a la industria de la bio fermentación, a través de la cual los humanos pueden producir aminoácidos y bioetanol. Y hoy en día, la melaza ha despertado una atención creciente porque tiene un potencial considerable en otras industrias, especialmente en la industria de la construcción. Como se observó, se han reportado intentos de usar melaza como retardadores, reductores de agua de tipo retardador para aplicaciones de hormigón.

25 Sin embargo, la melaza difícilmente puede ser un buen reductor de agua en aplicaciones prácticas de hormigón. En este sentido, el efecto retardador de la melaza se ha convertido en el mayor obstáculo: el tiempo de fraguado del hormigón puede ser muy largo y el desarrollo de la resistencia a la compresión puede ser muy lento cuando se utiliza en una dosis normal de reductores de agua convencionales. Dirigido a este problema, se han reportado algunos trabajos de mejora. El documento CN1067231A titulado "Process for preparing setting retardant type-high-early strength water-reducing agent and products thereof" describe un procedimiento para usar melaza como reductor de agua. De acuerdo con este procedimiento, la melaza se diluyó primero a 1,22-1,25 °Be, y luego se calentó a 70-80 °C. Después de mezclarlo con 1-2 % de cal, algunos azúcares reaccionarán con CaO, lo que da como resultado algo llamado "azúcar de calcio" producido. Se afirmó que el llamado "azúcar de calcio" podría producir un obvio efecto reductor del agua. Sin embargo, para inhibir el fuerte efecto retardante de la melaza, es necesario introducir adicionalmente una cierta cantidad de sulfato de sodio como potenciador temprano de la fuerza.

40 El documento WO 2005/110941A1 titulado "Molasses treatment for the 'Molassperse' surfactant production for concrete plasticizers (water reducing admixtures) and cement clinker grinding additives applications" divulga un procedimiento de modificación del procedimiento de tratamiento de hidrólisis de dos pasos en el que la melaza se somete a hidrólisis en condiciones ácidas y alcalinas, respectivamente, a temperaturas más altas. Después de la hidrólisis, el pH de la melaza modificada se puede ajustar a los niveles requeridos utilizando ácidos o álcalis orgánicos u inorgánicos. En esta solicitud de patente, se dice que

- después de tratar con hidrólisis ácida: los polisacáridos en la melaza se convierten en monosacáridos (azúcares reductores); algunas partes de los monosacáridos se convierten en ácidos urónicos; y las proteínas se convierten en aminoácidos;
- 45 - después de tratar con hidrólisis alcalina: algunos monosacáridos se convierten en ácidos y sales sacarínicos; los ácidos urónicos se convierten en sus sales; las proteínas residuales se degradan en ácido aminocarbónico y sus sales; Otras impurezas se convierten en gradientes solubles mediante saponificación.

50 En comparación con la melaza no tratada, se introducen nuevos componentes que incluyen diversos ácidos urónicos y ácidos sacarínicos, así como sus sales. Se dice que estos componentes son tensioactivos eficientes, que pueden contribuir al efecto de dispersión del cemento.

Sin embargo, se ha encontrado que tales melazas modificadas no entregan un asentamiento inicial satisfactorio y retención de asentamiento en pruebas de hormigón a pesar de que se somete a hidrólisis en dos etapas, lo que significa que su dispersabilidad al cemento, es decir, capacidad de reducción de agua, no es suficientemente bueno. Además, a pesar del efecto retardante de la melaza modificada se reduce por la hidrólisis de dos pasos en

comparación con la de la melaza no modificada, todavía hay una gran brecha entre la melaza modificada y la mezcla de lignosulfonatos, que es el reductor de agua más popular pero costoso para en rendimiento de pasta, lechada, mortero y hormigón, en términos de tiempo de fraguado, lo que significa que el efecto retardador no se ha controlado muy bien.

- 5 El documento US 3 332 791 A describe un procedimiento de sulfonación de materiales a base de azúcar como glucosa, sacarosa, jarabe de maíz y almidón por medio de un compuesto de sulfito como sulfito de amonio o bisulfito. Los productos sulfonados resultantes se usan como dispersantes para composiciones cementosas.

#### **Aditivos de cemento para la producción de cemento por molienda**

10 La melaza se ha utilizado como aditivo de cemento para la producción de cemento mediante molienda. Se puede usar solo o en combinación con otros ingredientes activos. Se ha descubierto que la melaza tiene algunas propiedades de dispersión para las partículas de cemento y puede usarse como una simple ayuda para la molienda de cemento. Pero la mayoría de las veces, un auxiliar de molienda de cemento compuesto que comprende varios ingredientes activos es mejor que un solo ingrediente. Y en cuanto a dicho tipo compuesto, la propiedad de dispersión puede mejorarse mediante un efecto de sinergia entre los ingredientes activos.

15 El documento CN 1752046 A titulado "Composite synergist for cement" divulga un sistema auxiliar de molienda que consiste en 65-85 % de sulfato de hidrógeno sódico, 10-25 % de melaza y 5-10 % de etanodiol. Se afirma que se podría lograr una buena eficiencia de molienda con esta ayuda de molienda a una dosis del 0,05 % en peso de materiales de clínker.

20 De manera similar, el documento CN 101665339 A titulado "Enhanced cement composite grinding aid" divulga un sistema de ayuda de molienda de compuesto que está constituido por los siguientes ingredientes principales: 45-90 % de dietanol isopropanolamina, 10-30 % de melaza, 5-20 % de lignosulfonato, 0-15 % de dispersante inorgánico y 0-30 % de agua. Se muestra que dicho producto compuesto es superior a los auxiliares de molienda que usan trietanolamina o triisopropanolamina como materiales principales.

25 Sin embargo, la propiedad de dispersión de la melaza, así como los efectos de sinergia con otros ingredientes activos, todavía no son lo suficientemente buenos, lo que da como resultado una eficiencia limitada de molienda de cemento.

30 El documento WO 2005/110941A1 titulado "Molasses treatment for the 'Molassperse' surfactant production for concreteplasticizers (water reducing admixtures) and cement clinker grinding additives applicationsMolasses treatment for the 'Molassperse'" divulga el uso de melaza hidrolizada "Molassperse" en aplicaciones de molienda de clínker. En comparación con la prueba en blanco, "Molassperse" tiene una eficacia de molienda relativamente mejor, pero no se ha proporcionado comparación entre la melaza hidrolizada en dos etapas y la melaza no tratada. Se ha encontrado que la melaza tratada sometida a la hidrólisis en dos etapas todavía tiene una capacidad de dispersión limitada.

35 Todavía existe la necesidad de desarrollar una ayuda de molienda de cemento más eficiente que use material a base de azúcar, en particular melaza, como ingrediente activo.

#### **Sumario de la invención**

El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento alternativo para modificar materiales a base de azúcar de una manera simple para ampliar su aplicación en el campo de la industria de la construcción, en particular como aditivo para materiales cementosos.

40 Otro objeto de la presente invención es superar los inconvenientes mencionados anteriormente y proporcionar un procedimiento de modificación mejorado del material a base de azúcar para preparar un aditivo para materiales cementosos, en particular una mezcla para aplicaciones de pasta, lechada, mortero y hormigón. con excelente capacidad de dispersión al cemento y efecto retardador ajustable, así como un aditivo de cemento para la producción de cemento mediante molienda con eficiencia de molienda mejorada.

45 Cuando se utiliza un material modificado a base de azúcar como un aditivo para aplicaciones de pasta, lechada, mortero y hormigón, podría usarse como un material alternativo a los agentes reductores de agua de tipo lignosulfonatos convencionales para aplicaciones de pasta, lechada, mortero y hormigón, al menos está más cerca del agente reductor de agua de tipo lignosulfonatos que los productos de la técnica anterior en términos de capacidad de dispersión y efecto retardante. Cuando se utiliza un material modificado a base de azúcar como aditivo  
50 de cemento para la producción de cemento mediante molienda, se puede utilizar como ingrediente activo para la producción de cemento mediante la molienda con mayor eficiencia de molienda.

Se ha encontrado sorprendentemente que los objetos anteriores se pueden lograr llevando a cabo un tratamiento de un material a base de azúcar.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a los siguientes aspectos.

1. Un procedimiento para preparar un aditivo para materiales cementosos a partir de un material a base de azúcar, que comprende los siguientes pasos:

someter el material a base de azúcar a un tratamiento de sulfonación,

5 someter el material a base de azúcar a un tratamiento de fosforilación después del tratamiento de sulfonación en el que Se puede realizar un tratamiento de oxidación antes o después del tratamiento de fosforilación.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material a base de azúcar se somete a una hidrólisis ácida y/o una hidrólisis alcalina antes del tratamiento de sulfonación.

10 3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el material a base de azúcar se selecciona del grupo que consiste en azúcar, melaza y sus derivados, y otras sustancias que contienen azúcar.

15 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el azúcar se selecciona del grupo que consiste en monosacáridos y oligosacáridos, por ejemplo, disacáridos y trisacáridos, tales como sacarosa, glucosa, fructosa, maltosa, manosa, galactosa, lactosa y rafinosa; y/o la melaza se selecciona del grupo que consiste en melaza de caña, melaza de remolacha, melaza de sorgo, melaza desazucarada y melaza residual; y/o los derivados de la melaza se seleccionan de vinaza, solubles de melaza condensada y concentrado de almacenamiento; y/u otras sustancias que contienen azúcar es miel o jarabe de maíz.

5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que

20 se utiliza un reactivo de sulfonación en una cantidad de 0,1 % a 12,0 % en peso, basado en el peso del material a base de azúcar, en el tratamiento de sulfonación y

se utiliza un reactivo de fosforilación en una cantidad de 0,1 % a 5,0 % en peso, basado en los materiales a base de azúcar, en el tratamiento de fosforilación y

25 en el caso de que se realice una hidrólisis ácida, se utiliza un ácido en una cantidad de 4,0 % a 15,0 % en peso, basado en el material a base de azúcar, en la hidrólisis ácida, y/o

en el caso de que se realice una hidrólisis alcalina, se utiliza una base en una cantidad de 2,0 % a 50,0 % en peso, basada en los materiales a base de azúcar, en la hidrólisis alcalina, y/o

en el caso de que se realice un tratamiento de oxidación, se utiliza un oxidante en una cantidad de 0,2 % a 8,0 % en peso, basado en los materiales a base de azúcar, en el tratamiento de oxidación.

30 6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que

un reactivo de sulfonación utilizado para el tratamiento de sulfonación se selecciona de sulfito, bisulfito o metabisulfito de metales alcalinos; sulfito, bisulfito o metabisulfito de metales alcalinotérreos; sulfito de amonio, bisulfito de amonio o metabisulfito de amonio; se prefieren ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4 \geq 98\%$ ) y trióxido de azufre ( $SO_3$ ), y sulfito sódico y bisulfito sódico; y

35 un reactivo de fosforilación utilizado para el tratamiento de fosforilación se selecciona del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido polifosfórico ( $H_6P_4O_{13}$ ) y fosfato de metal alcalino, por ejemplo, fosfato monosódico y fosfato monopotásico, y se prefiere el ácido fosfórico.

40 7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que un oxidante utilizado para el tratamiento de oxidación se selecciona del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, peróxido de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, ácido hipocloroso, hipoclorito de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, por ejemplo, hipoclorito de sodio y permanganato de potasio, y se prefiere peróxido de hidrógeno.

8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que

45 la temperatura de reacción en el tratamiento de sulfonación, tratamiento de fosforilación, tratamiento de oxidación opcional, hidrólisis ácida opcional e hidrólisis alcalina opcional, independientemente, está en un rango de 20~99 °C, preferiblemente 60~85 °C; y/o

el tiempo de reacción en el tratamiento de sulfonación, el tratamiento de fosforilación, el tratamiento de oxidación opcional, la hidrólisis ácida opcional y la hidrólisis alcalina opcional, independientemente, está en el intervalo de 0,01 h a 24 h, preferiblemente de 0,5 a 2 h; y/o la presión del reactor en el tratamiento de

sulfonación, tratamiento de fosforilación, tratamiento de oxidación opcional, hidrólisis ácida opcional e hidrólisis alcalina opcional, independientemente, es superior, igual o inferior a la presión atmosférica normal.

9. El aditivo para materiales cementosos obtenido por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

5 10. Uso del aditivo para materiales cementosos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, como aditivo para aplicaciones de pasta, lechada, mortero y hormigón, o uso como aditivo de cemento para la producción de cemento mediante molienda.

10 11. Una mezcla de aglutinante que comprende el aditivo para materiales cementosos obtenido por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que es un aditivo para aplicaciones de pasta, lechada, mortero y hormigón, en el que el aditivo está comprendido en una dosis de 0,01 % a 5,0 %, en peso sólido basado en el peso total del aglutinante.

15 12. Mezcla de cemento obtenida por molienda de materias primas de cemento, que comprende el aditivo para materiales cementosos obtenido por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que es un aditivo de cemento para la producción de cemento por molienda, en el que el aditivo de cemento está comprendido en una dosis de 0,0001 % a 0,05 %, en peso sólido basado en el peso total de las materias primas de cemento.

### Realizaciones

20 En la presente invención, para facilitar la discusión, el material cementoso debe entenderse como aglutinante, clínker de cemento y material en suspensión obtenido del aglutinante, por ejemplo, mezclando aglutinante con agua. El material de la lechada incluye, entre otros, pasta, lechada, mortero y hormigón.

En el campo de la construcción, la pasta, la lechada, el mortero y el hormigón son cuatro tipos de materiales de construcción convencionales.

La pasta es generalmente una mezcla que comprende aglutinante, mezcla y agua.

25 La lechada es generalmente una mezcla que comprende agua, aglutinante, arena, mezcla y tinte de color opcional y grava fina que se utiliza para llenar los núcleos de los bloques de cemento. Es un material de construcción utilizado para empotrar barras de refuerzo en paredes de mampostería, conectar secciones de hormigón prefabricado, rellenar huecos y sellar juntas (como las que se encuentran entre los azulejos).

El mortero es generalmente una mezcla que comprende aglutinante, arena, agua y mezcla.

En general, el hormigón es una mezcla que comprende aglutinante, arena, piedras y/o gravas, agua y aditivos.

30 En la presente invención, el término "aglutinante" es un término colectivo de materiales minerales activos que incluye, pero no se limita a cemento y mezcla de cemento y material cementoso suplementario (SCM). Se sabe que SCM incluye, pero no se limita a cenizas volantes, humo de sílice, escoria, puzolana y una o más mezclas de los mismos. En la práctica, un aglutinante puede estar compuesto de cemento o de cemento mezclado con uno o más de los SCM mencionados anteriormente. Cuando estos materiales minerales activos se mezclan con agua,  
35 reaccionarán químicamente a través del llamado procedimiento de "hidratación" y finalmente formarán una fuerte masa rígida, como pasta endurecida, lechada, mortero u hormigón, que une los agregados.

40 En una realización preferida, el aditivo para materiales cementosos es una mezcla para aplicaciones de pasta, lechada, mortero y hormigón. Específicamente, dicha mezcla se puede usar para mejorar el rendimiento de la aplicación de pasta, lechada, mortero y hormigón. Los rendimientos de aplicación de pasta, lechada, mortero y hormigón incluyen, entre otros, asentamiento inicial y flujo de asentamiento, retención de asentamiento, trabajabilidad, estabilidad, tiempo de fraguado inicial, tiempo de fraguado final, así como desarrollo de resistencia a la compresión y flexión. En particular, el aditivo puede usarse como un reductor de agua con diferente efecto retardador y/o retención de asentamiento para pasta, lechada, mortero y hormigón, preferiblemente con excelente capacidad de dispersión y efecto retardante adecuado.

45 En otra realización preferida, el aditivo para materiales cementosos es un aditivo de cemento para la producción de cemento mediante molienda, también conocido como un auxiliar de molienda para la producción de cemento, que puede mejorar la propiedad de molienda del cemento.

Las prestaciones del cemento durante la producción de cemento mediante molienda incluyen, pero no se limitan a, el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de las partículas de cemento.

50 El aditivo para aplicaciones de pasta, lechada, mortero y hormigón se puede agregar a aglutinantes antes o en el procedimiento de mezclar aglutinante con otros materiales para preparar pasta fresca, lechada, mortero y hormigón.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a una mezcla de aglutinante que comprende un aditivo para aplicaciones de pasta, lechada, mortero y hormigón de acuerdo con la invención preventiva, en el que el aditivo está comprendido en una dosificación del 0,01 % al 5,0 %, más preferiblemente de 0,05 % a 1,5 %, y lo más preferiblemente de 0,10 % a 1,0 %, en peso sólido basado en el peso total del aglutinante.

5 La presente invención también se refiere a una mezcla de cemento obtenida moliendo materias primas de cemento, que comprende el aditivo para materiales cementosos obtenido por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que es un aditivo de cemento para la producción de cemento por molienda, en donde el aditivo de cemento está comprendido en una dosis de 0,0001 % a 0,05 %, en peso sólido basado en el peso total de las materias primas de cemento.

10 Se entiende que las materias primas de cemento pueden ser clínker de cemento solo, o una mezcla de clínker de cemento y otros materiales minerales activos, como una mezcla de clínker de cemento y yeso (generalmente en una cantidad de >0 a 10 % en peso basado en el peso total de las materias primas de cemento) y una mezcla de clínker de cemento, yeso (generalmente en una cantidad de >0 a 10 % en peso basado en el peso total de las materias primas de cemento) y materiales SCM (generalmente varían de >0 a 50 %, preferiblemente del 20 % al 50 %, en peso basado en el peso total de las materias primas de cemento).

15 El aditivo de cemento para la producción de cemento por molienda se puede usar directamente como coadyuvante de molienda de cemento o en forma de formulación que se prefiere. La formulación generalmente comprende de 1 a 15 % en peso de material a base de melaza, de 5 a 20 % en peso de alcohol polihídrico, tal como glicol, glicerina, butilglicol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, dietilenglicol y una o más mezclas de los mismos, de 0 a 15 % en peso de lignosulfonatos, como Ligno Na, Ligno Ca y Ligno Mg, de 10 a 49 % en peso de amina, como TEA (trietilamina), TIPA (tri-isopropanol amina), DIPA (di-isopropanol amina), DEA (dietilen amina) y MEA (mono etanol amina), y de 20 a 65 % en peso de agua. La formulación se utiliza generalmente en una cantidad tal que asegure el contenido de aditivo de cemento de 0,0001 % a 0,05 %, preferiblemente de 0,001 a 0,01 %, en peso sólido basado en el peso total de las materias primas de cemento.

25 En la presente invención, el término "material a base de azúcar" se refiere a azúcar, melaza y sus derivados, y otras sustancias que contienen azúcar. El azúcar adecuado puede seleccionarse del grupo que consiste en monosacáridos y oligosacáridos tales como disacáridos y trisacáridos. Ejemplos de azúcares adecuados son sacarosa, glucosa, fructosa, maltosa, manosa, galactosa, lactosa y rafinosa. La melaza se puede seleccionar del grupo que consiste en melaza de caña, melaza de remolacha, melaza de escoba, melaza desazucarada y melaza residual. Los derivados de la melaza pueden ser vinaza, solubles de melaza condensada y concentrado de almacenamiento. Otras sustancias que contienen azúcar incluyen, entre otras, miel y jarabe de maíz.

30 La melaza y sus derivados, y otras sustancias que contienen azúcar se pueden obtener de forma natural, o se pueden producir a través de uno o más pasos de procedimiento físico, procedimiento químico y/o procedimiento bioquímico. Por ejemplo, la melaza se puede producir como un subproducto aguas abajo de la industria de la refinera de azúcar. La vinaza, los solubles de melaza condensada y el concentrado de destilación podrían obtenerse como subproductos aguas abajo de la industria de la bio fermentación a partir de la melaza. El jarabe de maíz se puede producir mediante hidrólisis catalítica enzimática para el almidón de maíz. Se entiende que los materiales a base de azúcar pueden contener agua, algunas sustancias orgánicas o inorgánicas, por ejemplo, ácidos orgánicos, cetonas, alcoholes, sales, iones metálicos, cenizas, etc., así como azúcar.

35 Se entiende que la composición y las propiedades de la melaza y sus derivados pueden variar ligeramente de acuerdo con los tipos de cultivo, las fuentes y las condiciones de procesamiento.

40 La composición y las propiedades típicas de la melaza de caña son las siguientes (véase Daniel Teclu, George Tivchev, Mark Laing, Mike Wallis. Determination of the elemental composition of molasses and its suitability as carbon source for growth of sulphate-reducing bacteria. Journal of Hazardous Materials. 2009,161(2-3): 1157-1165; and Jayant Godbole. Hawaii Ethanol Workshop, noviembre 14, 2002, Honolulu, Hawaii).

45	Sólidos totales ( % p/p)	60-85
	Azúcares totales como azúcar reductor ( % p/p)	50-60
	Sacarosa ( % p/p)	30-40
	Glucosa ( % p/p)	4-9
	Fructosa ( % p/p)	5-12
	Azúcar invertido ( % p/p)	0,2-1,0
	Rafinosa ( % p/p)	0,8-1,2
	Tota del materia inorgánica ( % p/p)	4-5
	Totales ácidos grasos volátiles (PPM)	5300-7350 (por Análisis GC)

## ES 2 747 394 T3

Proteína ( % p/p)	N.D.
Aminoácidos ( % p/p)	N.D.
Ceniza ( % p/p)	6-10
Componentes principales	
K	3,5-5,5 %
Ca	0,5-1,2 %
Na	0,05-0,10 %
Oligoelementos	
Fe	≤250 ppm
Cu	≤10 ppm
Zu	≤15 ppm
Pb	≤1,0 ppm
As	≤1,0 ppm
Cd	<0,2 ppm
Al	≤0,54 ppm
Mn	≤11,1 ppm
Brix (grado Brix) a temperatura ambiente	78-85
Gravedad específica a temperatura ambiente	1,20-1,50
pH a temperatura ambiente	4,6-7,0
Viscosidad a temperatura ambiente	2000-6500 mPa • s

En otra realización, el material a base de azúcar se somete a hidrólisis ácida y/o hidrólisis alcalina antes del tratamiento de sulfonación.

En una realización preferida, el material a base de azúcar se somete al siguiente tratamiento en secuencia: hidrólisis ácida, hidrólisis alcalina y tratamiento de sulfonación.

- 5 En otra realización preferida, el material a base de azúcar se somete al siguiente tratamiento en secuencia: hidrólisis ácida, tratamiento de sulfonación y tratamiento de oxidación.

En otra realización preferida, el material a base de azúcar se somete al siguiente tratamiento en secuencia: hidrólisis ácida, hidrólisis alcalina, tratamiento de sulfonación y tratamiento de oxidación.

- 10 En otra realización preferida, el material a base de azúcar se somete al siguiente tratamiento en secuencia: hidrólisis ácida, hidrólisis alcalina, tratamiento de sulfonación, tratamiento de fosforilación y tratamiento de oxidación.

(1) hidrólisis ácida

La hidrólisis ácida se puede llevar a cabo de cualquier manera conocida en la técnica.

- 15 Se agrega ácido inorgánico o ácido orgánico para ajustar el valor de pH de un material a base de azúcar a 1-2 para llevar a cabo la reacción de hidrólisis. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo a temperatura ambiente o a una temperatura superior a la temperatura ambiente, por ejemplo, a una temperatura de 20~99 °C.

El tiempo de reacción puede variar según las necesidades prácticas, por ejemplo, de 0,01 h a 24 h. La presión del reactor es superior, igual o inferior a la presión atmosférica normal.

El ácido se utiliza en una cantidad de 4,0 % a 15,0 % en peso, preferiblemente de 5,0 % a 10,0 % en peso, basado en el material a base de azúcar.

- 20 El ácido inorgánico y el ácido orgánico para la hidrólisis ácida no tienen límite y pueden ser ácidos inorgánicos o ácidos orgánicos. Ejemplos de ácido inorgánico adecuado son ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico y se prefiere ácido nítrico. Ejemplos de ácido orgánico adecuado son ácido cítrico y ácido fórmico.

(2) hidrólisis alcalina

La hidrólisis alcalina se puede llevar a cabo de cualquier manera conocida en la técnica.

- 5 Se agrega álcali inorgánico o álcali orgánico para ajustar el valor de pH de un material a base de azúcar por encima de 7, por ejemplo 9~12 para llevar a cabo la hidrólisis alcalina. La reacción de hidrólisis se realiza a temperatura ambiente o a una temperatura superior a la temperatura ambiente, por ejemplo, a una temperatura de 20~99 °C.

El tiempo de reacción puede variar de acuerdo con las necesidades prácticas, por ejemplo, de 0,01 h a 24 h. La presión del reactor es superior, igual o inferior a la presión atmosférica normal.

La base se utiliza en una cantidad de 2,0 % a 50,0 % en peso, preferiblemente de 5,0 % a 30,0 % en peso, en base a los materiales a base de azúcar.

- 10 El álcali inorgánico y el álcali orgánico para la hidrólisis alcalina no tienen límite y pueden ser cualquier álcali inorgánico y alcalino orgánico. Ejemplos de álcalis inorgánicos son hidróxido de metales alcalinos, amoníaco, carbonato de metales alcalinos y dicarbonato de metales metálicos. El álcali inorgánico preferido es hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Ejemplos de álcalis orgánicos adecuados son trietilamina e isopropilamina.

(3) Sulfonación

- 15 La sulfonación de material a base de azúcar se puede llevar a cabo directamente o después de ajustar el pH del sistema de reacción a una condición ácida o alcalina deficiente.

El reactivo de sulfonación se hace reaccionar con un material a base de azúcar a temperatura ambiente o una temperatura superior a la temperatura ambiente, por ejemplo, a una temperatura de 20~99 °C para llevar a cabo la sulfonación.

- 20 El tiempo de reacción se puede variar de acuerdo con las necesidades prácticas, por ejemplo, de 0,01 h a 24 h. La presión del reactor es superior, igual o inferior a la presión atmosférica normal.

El reactivo de sulfonación se utiliza en una cantidad de 0,1 % a 12,0 % en peso, preferiblemente de 1,0 % a 10,0 % en peso, más preferiblemente de 2,0 % a 8,0 % en peso basado en el peso del material a base de azúcar.

- 25 El reactivo de sulfonación para el tratamiento de sulfonación no tiene límite y puede seleccionarse entre sulfito, bisulfito o metabisulfito de metales alcalinos; sulfito, bisulfito o metabisulfito de metales alcalinotérreos tales como calcio y magnesio; sulfito de amonio, bisulfito de amonio o metabisulfito de amonio; ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4 \geq 98\%$ ) y trióxido de azufre ( $SO_3$ ). Los reactivos de sulfonación preferidos son sulfito sódico y bisulfito sódico.

(4) Fosforilación

- 30 El tratamiento de fosforilación puede llevarse a cabo mediante un reactivo de fosforilación, que reacciona con un material a base de azúcar a temperatura ambiente o a una temperatura superior a la temperatura ambiente, por ejemplo, a una temperatura de 20~99 °C.

El tiempo de reacción puede variar según las necesidades prácticas, por ejemplo, de 0,01 h a 24 h. La presión del reactor es superior, igual o inferior a la presión atmosférica normal.

- 35 El reactivo de fosforilación se utiliza en una cantidad de 0,1 % a 5,0 % en peso, preferiblemente de 1,0 % a 3,0 % en peso, basado en los materiales basados en azúcar, en el tratamiento de fosforilación.

El reactivo de fosforilación adecuado para el tratamiento de fosforilación puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido polifosfórico ( $H_6P_4O_{13}$ ) y fosfato de metal alcalino, por ejemplo, fosfato monosódico y fosfato monopotásico, y se prefiere el ácido fosfórico.

(5) oxidación

- 40 El tratamiento de oxidación puede llevarse a cabo haciendo reaccionar un oxidante con un material a base de azúcar a temperatura ambiente o temperatura más alta que la temperatura ambiente, por ejemplo, a una temperatura de 20~99 °C.

El tiempo de reacción puede variar según las necesidades prácticas, por ejemplo, de 0,01 h a 24 h. La presión del reactor es superior, igual o inferior a la presión atmosférica normal.

- 45 El oxidante se utiliza en una cantidad de 0,2 % a 8,0 % en peso, preferiblemente de 0,5 % a 3,0 % en peso, basado en los materiales a base de azúcar.

El oxidante adecuado para el tratamiento de oxidación se puede seleccionar del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, peróxido de metales alcalinos o metales alcalinotérreos (por ejemplo,  $Na_2O_2$ ), ácido hipocloroso,

hipoclorito de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, por ejemplo, hipoclorito de sodio, y se prefiere permanganato de potasio y peróxido de hidrógeno.

### Ejemplos

#### Ejemplos de preparación

- 5 9 lotes de materiales a base de azúcar tratados denominados "TM-0", "TM-1", "TM-2", "TM-3", "TM-4", "TM-5", "TS-6", "TG-7" y "CMS-8", respectivamente, se prepararon y se utilizaron directamente como aditivos de hormigón, y sus resultados se evaluaron en pruebas de hormigón.

Se preparó TM-0 de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO 2005/110941 A1 como control. TM-1, TM-2, TM-3, TM-4 son muestras que no están de acuerdo con la invención (control). TM-5 se preparó de  
10 acuerdo con el procedimiento de la invención y se usó directamente como mezcla para pruebas de hormigón.

Además, la sacarosa, la glucosa y los solubles de melaza condensada (CMS) también se trataron por separado (no de acuerdo con el procedimiento de la invención), y los productos resultantes (control) se denominan "TS-6", "TG-7" y "TCMS-8", respectivamente. Después de la síntesis, también se utilizaron directamente como aditivos para pruebas de hormigón.

- 15 En este documento, es necesario señalar que, en el contexto de la presente solicitud, el peso sólido del material a base de azúcar (por ejemplo, melaza de caña, azúcar y CMS utilizado en los siguientes ejemplos, sin importar si está en estado líquido o estado sólido) se utiliza como punto de referencia de cálculo. En otras palabras, las dosis de otros reactivos se determinan en función del peso sólido del material a base de azúcar que se utiliza.

#### Ejemplo de referencia: preparación de TM-0 (no según la invención)

- 20 El TM-0 fue un producto Molassperse simulado que se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento WO 2005/110941 A1. Para llevar a cabo este experimento, se agregaron 500,0 g de melaza de caña (de Anbao Construction Materials Co., Ltd., condado de Yifeng, provincia de Jiangxi, China, y lo mismo a continuación) (contenido sólido 65,1 %) en un reactor de vidrio de 1 litro con condensador de reflujo y un agitador electromotor. Después de agregar 40,0 g de ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>, 67 %) al reactor bajo agitación para ajustar el rango  
25 de pH de la melaza a 1~2, el reactor se calentó a 75 °C y el tratamiento de hidrólisis ácida se realizó a esta temperatura constante durante 30 minutos. Posteriormente, se añadieron 209,0 g de solución de hidróxido de sodio (NaOH, 32 %) al reactor en 2 minutos para ajustar el valor de pH a 10~11. Debido al procedimiento exotérmico espontáneo del mismo, la temperatura del sistema puede aumentar bruscamente a aproximadamente 90 °C. El tratamiento de alcalinización se realizó en un rango de temperatura de 90-80 °C durante 30 minutos. Finalmente,  
30 después de enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se completó el tratamiento para la melaza. El producto resultante TM-0 era un líquido marrón oscuro con buena fluidez y un contenido sólido del 52,9 %.

#### Ejemplo de referencia 1: Preparación de TM-1 (no según la invención)

- La TM-1 era una melaza tratada que adopta una reacción de sulfonación en un solo paso. En primer lugar, se añadieron 500,0 g de melaza de caña (contenido sólido del 65,1 %) en un reactor de vidrio de 1 litro (pH ~ 5,1 a  
35 temperatura ambiente), luego se introdujeron 144,6 g de solución acuosa fresca de sulfito de sodio anhidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 17 %) en el reactor. Después de eso, la mezcla de reacción se calentó hasta 90 °C, el tratamiento de sulfonación se llevó a cabo a la temperatura durante 60 minutos. Finalmente, después de enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se completó el tratamiento para la melaza. El producto resultante TM-1 era un líquido marrón oscuro con buena fluidez y contenido sólido del 54,13 %.

#### 40 Ejemplo de referencia 2: Preparación de TM-2 (no según la invención)

- La preparación de TM-2 fue la misma que TM-0, excepto que el tratamiento de sulfonación se introdujo como el tercer paso. Más específicamente, se añadieron 500,0 g de melaza de caña (contenido sólido 65,1 %) al reactor de vidrio de 1 litro y se introdujo 40,0 g de ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>, 67 %) bajo agitación. Después de aumentar la temperatura de reacción a 75 °C y mantener constante, la hidrólisis ácida se realizó durante 30 minutos.  
45 Posteriormente, se añadieron 209,0 g de solución de hidróxido de sodio (NaOH, 32 %) al reactor en 2 minutos para ajustar el valor de pH a 10~11, y el tratamiento de alcalinización se realizó en un rango de temperatura de 90-80 °C durante 30 minutos. Luego, se introdujeron 72,3 g de solución acuosa fresca de sulfito de sodio anhidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 17 %) en el reactor, y se llevó a cabo un tratamiento de sulfonación a aproximadamente 75 °C durante 30 minutos. Después de que la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se completó el procedimiento de  
50 tratamiento. El producto resultante TM-2 era un líquido marrón oscuro con buena fluidez y un contenido sólido del 50,2 %.

#### Ejemplo de referencia 3: Preparación de TM-3 (no según la invención)

En comparación con TM-2, el procedimiento se mantuvo sin cambios, excepto que la cantidad de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> se duplicó. Se añadieron 500,0 g de melaza de caña (contenido sólido del 65,1 %) al reactor de vidrio de 1 litro y luego se

introdujeron 40,0 g de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ , 67 %) bajo agitación. Después de calentar hasta 75 °C, se realizó la hidrólisis ácida durante 30 minutos. Posteriormente, se añadieron 209,0 g de solución de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ , 32 %) al reactor en 2 minutos para ajustar el valor de pH a 10~11, y el tratamiento de alcalinización se realizó en un rango de temperatura de 90-80 °C durante 30 minutos. Luego, se introdujeron 144,6 g de solución acuosa fresca de sulfito de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 17 %) en el reactor, y se llevó a cabo un tratamiento de sulfonación a aproximadamente 75 °C durante 30 minutos. Después de que la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se completó el tratamiento para la melaza. El producto resultante TM-3 era un líquido marrón oscuro con buena fluidez y un contenido sólido del 48,0 %.

#### Ejemplo de referencia 4: Preparación de TM-4 (no según la invención)

La preparación de TM-4 fue la misma que TM-0, excepto que tanto el tratamiento de sulfonación como el de oxidación se introdujeron como el tercer y cuarto paso, respectivamente. Más específicamente, en el primer paso, se añadieron 500,0 g de melaza (contenido sólido 65,1 %) y 40,0 g de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ , 67 %) en el reactor de 1 litro, respectivamente, bajo agitación. Después de calentar hasta 75 °C y permanecer constante, la hidrólisis ácida se realizó durante 30 minutos. En el segundo paso, se añadieron 209,0 g de solución de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ , 32 %) al reactor y el tratamiento de alcalinización se llevó a cabo en un rango de temperatura de 90-80 °C durante 30 minutos. En el tercer paso, se introdujeron 144,6 g de solución acuosa fresca de sulfito de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 17 %) en el reactor y se realizó un tratamiento de sulfonación a aproximadamente 75 °C durante 30 minutos. Y en el cuarto paso, se introdujeron lentamente 68,2 g de solución acuosa diluida de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 6 %) en el reactor, y el tratamiento de oxidación se realizó en un rango de temperatura de 75-83 °C (debido a un procedimiento exotérmico espontáneo) por 30 min. Finalmente, después de enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se completó el procedimiento de tratamiento. El producto resultante TM-4 era un líquido marrón oscuro con buena fluidez y un contenido sólido del 46,8 %.

#### Ejemplo 5: Preparación de TM-5 (según la invención)

En este experimento, se empleó un procedimiento diferente de 4 etapas basado en hidrólisis ácida, sulfonación, fosforilación y reacciones de oxidación para modificar la melaza. En el primer paso, se añadieron 500,0 g de melaza de caña (contenido sólido 65,1 %) y 40,0 g de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ , 67 %) en el reactor de 1 litro, respectivamente, bajo agitación. Después de calentar hasta 75 °C y permanecer constante, la hidrólisis ácida se realizó durante 30 minutos. En el segundo paso, la solución de 85,0 g de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ , 32 %) y solución acuosa fresca 72,3 g de sulfito de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 17 %) se introdujeron simultáneamente en el reactor (pH del sistema 8~9,) y el tratamiento de sulfonación era llevado a cabo a unos 75 °C durante 30 min. En el tercer paso, se introdujeron lentamente 37,65 g de solución de ácido fosfórico diluido ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 18,0 %) en el reactor para ajustar el valor de pH a ~6. Y el tratamiento de fosforilación se realizó a 75 °C durante 30 minutos. Y en el cuarto paso, se introdujeron lentamente 68,2 g de solución diluida de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 6 %) en el reactor, y el tratamiento de oxidación se realizó en un rango de temperatura de 75-85 °C (debido a un procedimiento exotérmico durante la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) durante 30 min. Al final, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se completó el tratamiento para la melaza. El producto resultante TM-5 era un líquido marrón oscuro con buena fluidez y un contenido sólido del 47,9 %.

#### Ejemplo de referencia 6: Preparación de TS-6 (no según la invención)

Se usó sacarosa sólida de calidad analítica como material de partida, y se trató consecutivamente por hidrólisis ácida, sulfonación y oxidación. En primer lugar, se disolvieron 100,0 g de sacarosa en 150,0 g de agua y la solución se transfirió al reactor de vidrio de 1 litro. Luego se añadieron 12,3 g de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ , 67 %) al reactor bajo agitación (pH ~1). Cuando se calentó la solución de reacción a 60 °C, se realizó hidrólisis ácida durante 60 minutos. Después de que el valor de pH de la solución se ajustó a 6,0~6,5 mediante la adición de una solución de hidróxido de potasio (KOH) al 32 %, se añadieron al reactor 24,2 g de solución fresca de sulfito de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 17 %), y se realizó la sulfonación a 60 °C durante 3 h. Finalmente, enfríe la mezcla de reacción y termine el tratamiento. El producto resultante TS-6 era una solución amarilla clara con un contenido sólido de 40,02 %.

#### Ejemplo de referencia 7: Preparación de TG-7 (no según la invención)

Se usó glucosa sólida de grado analítico como material de partida y se trató por reacción consecutiva de sulfonación y oxidación. En primer lugar, se disolvieron 100,0 g de glucosa en 150,0 g de agua y la solución se transfirió al reactor de vidrio de 1 litro. Cuando la temperatura se eleva a 60 °C, se añaden al reactor 24,2 g de solución fresca de sulfito de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 17 %) (pH ~9) y se realiza la sulfonación a 60 °C durante 2 h. Luego se añadió lentamente ácido nítrico al 67 % ( $\text{HNO}_3$ ) al reactor para ajustar el valor de pH a 6~6,5. Y a continuación, se cargaron 18,0 g de solución de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3 %) en el sistema, y la oxidación se realizó a 70 °C durante 2,0 h. Finalmente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, y el producto TG-7 se obtuvo como una solución amarilla clara con un contenido sólido de 35,1 %.

#### Ejemplo de referencia 8: Preparación de TCMS-8 (no según la invención)

Se utilizaron solubles de melaza condensada (CMS, de Vedan Enterprise Corporation, Taiwán, China) (contenido sólido 55,8 %) como material de partida, que viene como un subproducto de bio fermentación de melaza. La

modificación química de CMS adopta un procedimiento que consiste en hidrólisis ácida, sulfonación y oxidación. En resumen, se introdujeron 583,3 g de CMS y 40,0 g de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ , 67 %) en el reactor de vidrio de 1 litro. Bajo agitación, los materiales de reacción se calentaron a 80 °C, y la hidrólisis ácida se realizó a 80 °C durante 2 h. Después de eso, ajuste el pH del sistema de reacción ~8 utilizando una solución de hidróxido de potasio (KOH) al 32 % e introduzca 72,3 g de solución fresca de sulfito de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 17 %). La sulfonación se realizó a aproximadamente 80 °C durante 16 h. Posteriormente, se añadieron 68,2 g de solución de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 6 %), y la oxidación se realizó durante 2,0 h a la temperatura de 75-85 °C (debido a un procedimiento exotérmico durante la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Finalmente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se terminó el tratamiento. El producto resultante TCMS-8 era un líquido marrón oscuro con buena fluidez y contenido sólido del 42,5 %.

## Ejemplos de uso

### A: Ejemplos de hormigón

Condiciones para pruebas de hormigón.

Dos lignosulfonatos: 1) se utilizaron lignosulfonatos de calcio (Ligno Ca, de Yanbian Chenming Paper Co., Ltd., Jilin, China) y 2) lignosulfonatos de sodio (Ligno Na, de KMT Lignin Chemicals (UK) Limited, Reino Unido) como referencia.

Se utilizaron directamente 9 tandas de muestras de melaza tratadas "TM-0", "TM-1", "TM-2", "TM-3", "TM-4", "TM-5", "TS-6", "TG-7" y "CMS-8" (excepto "TM-5" todos los ejemplos de comparación) preparadas anteriormente como mezclas de hormigón y se evaluaron en pruebas de hormigón.

Todas las dosificaciones de las mezclas se expresan como el porcentaje en peso del contenido sólido de la solución de mezcla en base al peso total de los aglutinantes.

En el ejemplo, el aglutinante está compuesto de cemento y cenizas volantes, en una proporción de 3:1 (p/p). En particular, se utilizaron aglutinantes: cemento Onoda (Grado P.II.52.5, de Nanjing, China) y cenizas volantes (FA, Grado 2, de la Planta de Electricidad de Shanghai Shidongkou, China) en una proporción de 3:1 (p/p). En la siguiente prueba, el aglutinante se utiliza en una cantidad de 240  $\text{kg}/\text{m}^3$  de hormigón.

Agua: agua potable

Temperatura ambiente:  $22 \pm 1$  °C

Relación agua/aglutinante (W/B) = 0,620, 0,581 o 0,575, respectivamente

Relación arena/agregado (S/A) = 0,46

Mezclador de hormigón: mezclador de doble eje

El flujo de grumos y asentamientos de hormigón y el contenido de aire se midieron de acuerdo con el Estándar Nacional Chino GB/T 50080-2002; La resistencia a la compresión del hormigón se midió de acuerdo con el Estándar Nacional Chino GB/T 50081-2002. El tiempo de fraguado se midió de acuerdo con el Estándar Nacional Estadounidense ASTM C403/C 403M-08.

La capacidad de funcionamiento del hormigón se refleja en el asentamiento inicial y el flujo del asentamiento (unidad: mm): los datos más grandes indican una mejor capacidad de funcionamiento.

La retención del asentamiento del hormigón se refleja en el espacio entre el asentamiento medido a los 5 minutos y a los 30 minutos. De manera general, el espacio más pequeño corresponde a una mejor retención de asentamiento.

La velocidad de hidratación del cemento se refleja tanto en el tiempo de fraguado inicial como en el tiempo de fraguado final. El tiempo de fraguado más largo significa un efecto retardante más fuerte provocado por los aditivos.

### Prueba 1 de hormigón

Nueve muestras, a saber, Ligno Ca, Ligno Na, melaza no modificada (melaza de caña), TM-0, TM-1, TM-2, TM-3, TM-4 y TM-5 (excepto "TM-5", todos ejemplos de comparación) se evaluaron en términos de asentamiento (flujo), retención de asentamiento, contenido de aire, tiempo de fraguado y resistencia a la compresión, todo lo cual se consideró un desempeño importante en aplicaciones de hormigón. Los datos de prueba se resumen en la Tabla 1.

(1) Asentamiento de hormigón y retención de asentamiento

Los resultados muestran que en comparación con los datos de TM-0, los datos iniciales de asentamiento de todas las otras muestras de TM obtenidas de acuerdo con el actual procedimiento a los 5 minutos y 30 minutos se mejoraron efectivamente, en particular el asentamiento se mejoró significativamente a los 30 minutos, lo que

significa menor espacio entre el asentamiento a los 5 minutos y a los 30 minutos. En otras palabras, la muestra de la invención TM-5 logró una retención de asentamiento significativamente mejorada.

(2) Contenido de aire

5 Se compararon todas las tandas al nivel similar de contenido de aire. Para reducir el arrastre de aire de los lignosulfonatos, se debe reducir el antiespumante adicional. En contraste, la melaza y las muestras de melaza tratadas casi no atrapan el aire. Como se refleja en la Tabla 1, el contenido de aire para todas las tandas fue aproximadamente más o menos del 2,5 %.

(3) Tiempo de fraguado

10 Los resultados muestran claramente que la melaza no tratada tiene un efecto retardador tan fuerte que apenas se puede utilizar como reductor de agua. Después del tratamiento químico, ha sido obvia la mejora en el control del efecto retardador.

(4) Resistencia a la compresión

En general, la melaza tratada no influye en la resistencia a la compresión temprana y tardía, para la resistencia a 3 días, 7 días y 28 días, todas parecen muy comparables entre las mezclas, excepto la melaza no tratada.

15 Prueba 2 de hormigón

En esta parte, TM-3 (control) se comparó con Ligno Ca en 3 dosis diferentes. Y la atención se centró en la diferencia entre el asentamiento (flujo), retención de asentamiento, contenido de aire y tiempo de fraguado. Los datos de prueba se resumieron en la Tabla 2.

20 En la Tabla 2, se puede observar que TM-3 (control) tiene una capacidad reductora de agua cuando se compara con Ligno Ca, en razón a que los datos de asentamiento (flujo) a los 5 min y 30 min parecen similares o incluso mayores.

A la misma dosificación, TM-3 (control) todavía tiene un efecto retardador relativamente más fuerte que Ligno Ca, lo que se reflejó en los datos del tiempo de fraguado. Sin embargo, si se hace comparación entre una dosis más baja de TM-3 (control) y una dosis más alta de Ligno Ca, el tiempo de fraguado será muy similar. Por ejemplo, TM-3 (control) con una dosificación de 0,20 % tiene un tiempo de fraguado comparable con Ligno Ca con una dosis de 25 0,25 %.

Prueba 3 de hormigón

30 De forma similar a la prueba 1 de hormigón, se hacen comparaciones entre 3 muestras no tratadas (sacarosa, glucosa y CMS), y sus respectivos productos modificados químicamente (TS-6, TG-7 y TCMS-8). Se evalúan sus efectos sobre el asentamiento (flujo) del hormigón, el contenido de aire, el tiempo de fraguado y la resistencia a la compresión en las mismas condiciones experimentales con la prueba 1 de hormigón.

La dosificación de la mezcla se estableció constante en 0,10 %.

(1) Asentamiento y flujo de asentamiento

35 En la Tabla 3, se puede observar que los azúcares y derivados de azúcar poseen un determinado grado de dispersabilidad al cemento, debido a que la mayoría de los datos de asentamiento probados a 5 minutos fueron mucho más altos que la prueba de blanco (solo 80 mm). Y excepto TS-6 (control), ha logrado una mejora obvia en la capacidad de reducción de agua para la glucosa tratada (es decir, TG-7) y la CMS tratada (a saber, TCMS), cuando se compara con sus materias primas sin tratar. En comparación con la sacarosa no modificada, a pesar de que el asentamiento y el flujo de asentamiento de TS-6 se redujeron ligeramente, el tiempo de fraguado se acortó significativamente con una resistencia a la compresión comparable.

40 (2) Contenido de aire

De manera similar a la discusión anterior, los azúcares y los derivados del azúcar no son arrastradores de aire en el hormigón.

(3) Tiempo de fraguado

45 Se puede notar que se ha logrado un tiempo de fraguado más corto para TS-6, TG-7 y TCMS-8 (todas las 3 muestras no están de acuerdo con la invención), en comparación con sacarosa, glucosa y CMS no tratadas.

(4) Resistencia a la compresión

Para una resistencia de 3 días, TS-6, TG-7 y TCMS-8 entregan valores obviamente más altos en comparación con los materiales de partida correspondientes; Para una resistencia de 7 días y 28 días, TS-6, TG-7 y TCMS-8 parecen muy comparables con las materias primas no tratadas.

B: Ejemplos de molido de cemento

Se utilizaron respectivamente 4 muestras a base de melaza mencionadas anteriormente como ingrediente activo para cada formulación auxiliar de molido de cemento, denominada como "G-1" (control), "G-2" (control), "G-3" (control) y "G4" (de acuerdo con la invención), respectivamente:

- 5 (1) Melaza de caña sin tratar, contenido sólido 65,1 % (control)
- (2) TM-0 (control), contenido sólido 52,9 %
- (3) TM-3 (control), contenido sólido 48,0 %
- (4) TM-5 (de acuerdo con la invención), contenido sólido 47,9 %

10 La formulación auxiliar de molido de cemento consiste en 6 % (en peso sólido) de material a base de melaza, 15 % en peso de glicol, 7 % en peso de Ligno Na, 15 % en peso de TEA y 57 % en peso de agua.

En el ejemplo, la materia prima de cemento consiste en 95 % en peso de clínker de cemento y 5 % en peso de yeso.

Clínker de cemento:

Los materiales de clínker de cemento se proporcionaron por Sichuan Lafarge Rui'an Cement Gongxian Company. El yeso es natural y también fue proporcionado por la empresa Songuan Lafarge Rui'an Cement Gongxian.

15 El molido de cemento se realizó sustancialmente de acuerdo con el Estándar Chino de Materiales de Construcción JC/T 667-2004 en un molino de bolas de tambor único de 98 litros (Modelo: SM-500, fabricante: Wuxi Jianyi Instrument & Machinery Co., Ltd. 380V, 48 rpm (revoluciones por minuto)).

20 Para cada experimento de molido, se transfirieron al molino de bolas 60 kg de medios de molido de bolas de acero y 9 kg de materias primas de cemento (que consiste en 8,55 kg de clínker de cemento y 0,45 kg de yeso). Después de esto, cada formulación auxiliar de molido de cemento formulada anteriormente ("G-1", "G-2", "G-3" y "G4", respectivamente), se mezcla con la materia prima de cemento a una dosificación de formulación del 0,03 % por peso líquido en base al peso total de la materia prima de cemento.

Para comparación, también se realizó una prueba de blanco sin ayuda de molido de cemento.

25 Se enciende la máquina de molino de bolas y se empieza a moler hasta que haya alcanzado un tiempo predeterminado. A medida que se consume el tiempo, se puede calcular el valor de las revoluciones del molino (veces X 48 rpm).

30 Durante el experimento de molido, se toma una muestra de cemento para la medición de la Finura de Blaine (cm<sup>2</sup>/g), y la relación entre el valor de la Finura de Blaine y las revoluciones del molino se utiliza como un criterio para evaluar la eficiencia del molido. Es decir, a las mismas revoluciones del molino, cuanto mayor sea el valor de Finura de Blaine, más finas son las partículas de cemento. Y en consecuencia, se logra una mayor eficiencia de molido de cemento. En otras palabras, para lograr la misma Finura de Blaine objetivo, cuanto menos revolución se necesiten se logra mayor eficiencia de molido de cemento.

Para esta ronda de experimentos, el valor objetivo de Finura de Blaine es 4000 cm<sup>2</sup>/g.

La Finura de Blaine se mide de acuerdo con el Estándar Nacional Americano ASTM C 204-07.

35 Resultados:

40 Se puede observar a partir de la Tabla 4 que las melazas tratadas sometidas a los procedimientos de la invención lograron una mejora obvia para la eficiencia de la molido de cemento. En particular, tanto G-3 (control) como G-4 (de acuerdo con la invención) son superiores a G-2 (control) y G-1 (control). Esto evidencia que se pueden utilizar las muestras de melaza tratadas sometidas al procedimiento de la invención como aditivos de cemento efectivos para la producción de cemento mediante molido.

Tabla 1 Evaluación de desempeño para diferentes mezclas a la misma dosificación de 0,15% en peso de aglutinantes)

Asentamiento objetivo	Proporción de mezcla	Muestra		Asentamiento (mm)		Flujo de asentamiento (mm)		% de contenido de aire	Tiempo de fraguado (hora)		Resistencia a la compresión (MPa)		
		Tipo	Dosificación, % en peso	5 min	30 min	5 min	30 min		Inicial	Final	3 días	7 días	28 días
18 cm	Mezclador A de hormigón de único eje Mezcla: 180s W/B=0,62 S/A=0,46 C=240kg/m <sup>3</sup> FA=80kg/m <sup>3</sup> FS=150kg/m <sup>3</sup> CS=680kg/m <sup>3</sup> SS=300kg/m <sup>3</sup> LS=690kg/m <sup>3</sup>	Blanco	0	90	1	1	1	2,3	10,43	14,35	15,05	21,32	31,53
		Ligno Ca +desespumante (control)	0,15	185	135	300	220	2,6	14,53	17,28	16,54	23,33	33,22
		Ligno Na +desespumante (control)	0,15	184	145	300	225	2,5	13,13	16,88	16,12	22,82	33,66
		Melazas No Modificadas (control)	0,15	182	150	300	260	2,6	33,40	37,60	15,21	20,98	36,64
		TM-0 (control)	0,15	175	85	285	1	2,5	18,43	22,02	16,46	24,26	35,26
		TM-1 (control)	0,15	178	110	290	1	2,6	23,57	26,81	15,98	24,65	36,46
		TM-2 (control)	0,15	180	100	275	1	2,6	18,32	21,73	16,34	24,36	35,62
		TM-3 (control)	0,15	185	133	300	215	2,4	18,17	21,60	16,86	24,08	35,59
		TM-4 (control)	0,15	185	150	315	235	2,7	17,43	20,43	16,47	24,68	34,60
		TM-5 (invención)	0,15	182	120	325	1	2,6	20,97	24,63	16,45	24,99	34,96

Nota: W/B: agua/aglutinante; S/A: arena/agregado; C: cemento;

FA: ceniza volante; FS: arenas finas (> 0-2 mm); CS : arenas gruesas (2-5 mm); SS: piedras pequeñas (5-10 mm); LS – piedras grandes (10-20 mm)

Tabla 2 Evaluación de desempeño para mezclas en diferentes dosificaciones (el peso de la mezcla, con base en el peso total de los aglutinantes)

Asentamiento objetivo	Proporción de mezcla	Muestra		Asentamiento (mm)		Flujo de asentamiento (mm)		% de contenido de aire	Tiempo de fraguado (hora)		Resistencia a la compresión (MPa)		
		Tipo	Dosificación, % en peso	5 min	30 min	5 min	30 min		Inicial	Final	3 días	7 días	28 días
18 cm	Mezclador A de hormigón de único eje Mezcla: 180s W/B=0,62 S/A=0,46 C=240kg/m <sup>3</sup> FA=80kg/m <sup>3</sup> FS=150kg/m <sup>3</sup> CS=680kg/m <sup>3</sup> SS=300kg/m <sup>3</sup> LS=690kg/m <sup>3</sup>	Ligno Ca +desespumante (control)	0,15	185	135	300	220	14,53	17,28	16,54	23,33	33,22	
		TM-3 (control)	0,15	185	133	300	215	18,17	21,60	16,86	24,08	35,59	
		Ligno Ca +desespumante (control)	0,20	188	139	310	228	16,32	21,18	17,02	25,71	36,89	
		TM-3 (control)	0,20	192	143	323	232	20,84	25,06	17,58	26,23	37,02	
		Ligno Ca +desespumante (control)	0,25	193	144	325	235	19,32	24,91	17,34	26,30	36,65	
		TM-3 (control)	0,25	198	148	330	240	24,54	29,62	18,12	27,00	37,68	

Nota: W/B: agua/aglutinante; S/A: arena/agregado; C: cemento;

FA: ceniza volante; FS: arenas finas (> 0-2 mm); CS : arenas gruesas (2-5 mm); SS: piedras pequeñas (10-20 mm); LS – piedras grandes (5-10 mm)

Tabla 3 Evaluación de desempeño para diferentes mezclas a la misma dosificación de 0,10% en peso (sólido por aglutinantes)

Asentamiento objetivo	Proporción de mezcla	Muestra		Asentamiento (mm)		Flujo de asentamiento (mm)		% de contenido de aire	Tiempo de fraguado (hora)		Resistencia a la compresión (MPa)		
		Tipo	Dosificación, % en peso	5 min	30 min	5 min	30 min		Inicial	Final	3 días	7 días	28 días
16 cm	Mezclador B de hormigón de doble eje Mezcla: 90s W/B=0,575 S/A=0,46 C=240kg/m <sup>3</sup> FA=80kg/m <sup>3</sup> FS=150kg/m <sup>3</sup> CS=680kg/m <sup>3</sup> SS=300kg/m <sup>3</sup> LS=690kg/m <sup>3</sup>	Blanco	0	80	1	1	1	2,3	9,23	13,23	16,80	23,66	33,80
		Sacarosa (control)	0,10	180	140	300	270	2,4	35,72	39,13	13,21	28,32	37,48
		Glucosa (control)	0,10	130	65	250	1	2,4	20,72	24,80	14,69	27,90	38,43
		CMS (control)	0,10	155	70	270	1	2,7	23,50	26,68	13,65	27,46	36,98
		TS-6 (control)	0,10	172	129	295	230	2,4	19,01	22,30	17,32	28,34	38,02
		TG-7 (control)	0,10	155	100	275	1	2,4	14,20	17,67	18,20	27,72	37,89
		TCMC-8 (control)	0,10	160	120	255	1	2,6	15,10	18,58	18,11	27,63	37,65

Nota: W/B: agua/aglutinante;  
S/A: arena/agregado;  
C: cemento;  
FA: ceniza volante;  
FS: arenas finas (> 0-2 mm);  
CS : arenas gruesas (2-5 mm);  
SS: piedras pequeñas (5-10 mm);  
LS – piedras grandes (10-20 mm)

Tabla 4 Pruebas de molido de clínker de cemento para 4 auxiliares de molido de cemento que contienen diferentes muestras de melazas

Número	Formulación	Dosificación, %	Finura Blaine (cm <sup>2</sup> /g) a revoluciones de molino				
			ronda 4560	ronda 4704	ronda 4848	ronda 4944	ronda 5280
1	G1 (control)	0,03		3960	4028		
2	G2 (control)	0,03		3984	4058		
3	G3 (control)	0,03		3995	4066		
4	G4 (invención)	0,03	3827	4002	4108		
5	Blanco	0				3871	4046

5 Los resultados muestran que, en comparación con los productos anteriores, los materiales a base de azúcar modificados actuales se pueden utilizar como mezcla prometedora para aplicaciones de pasta, lechada, mortero y hormigón, así como también aditivo de cemento para la producción de cemento mediante molido. Cuando se utiliza como mezcla para aplicaciones de pasta, lechada, mortero y hormigón, como se muestra, está más cerca de los ligno sulfonatos convencionales, en particular con respecto a la capacidad de reducción de agua y el control del efecto retardador, y por lo tanto se puede utilizar como un nuevo tipo de agua que reduce las mezclas en aplicaciones de hormigón. Cuando se utiliza como aditivo de cemento para la producción de cemento mediante molido, como se muestra, tenía propiedades de dispersión mejoradas que los productos anteriores, como se muestra, en la eficiencia mejorada de molido de cemento. Por lo tanto, también se puede utilizar como un nuevo tipo de aditivo de cemento para la producción de cemento mediante molido.

10

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un aditivo para materiales cementosos a partir de un material a base de azúcar, que comprende las siguientes etapas:
- someter el material a base de azúcar a un tratamiento de sulfonación,
- 5 someter el material a base de azúcar a un tratamiento de fosforilación adicional después del tratamiento de sulfonación en el que se puede realizar un tratamiento de oxidación antes o después del tratamiento de fosforilación.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material a base de azúcar se somete a una hidrólisis ácida y/o una hidrólisis alcalina antes del tratamiento de sulfonación.
- 10 3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el material a base de azúcar se selecciona del grupo que consiste en azúcar, melaza y sus derivados, y otras sustancias que contienen azúcar.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el azúcar se selecciona del grupo que consiste en monosacáridos y oligosacáridos, por ejemplo disacáridos y trisacáridos, tales como sacarosa, glucosa, fructosa, maltosa, manosa, galactosa, lactosa y rafinosa; y/o la melaza se selecciona del grupo que consiste en melaza de caña, melaza de remolacha, melaza de sorgo, melaza desazucarada y melaza negra; y/o los derivados de la melaza se seleccionan de vinaza, solubles de melaza condensada y concentrado de vinazas; y/u otras sustancias que contienen azúcar como lo es miel o jarabe de maíz.
- 15 5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que
- 20 se utiliza un reactivo de sulfonación en una cantidad de 0,1 % a 12,0 % en peso, en base al peso del material a base de azúcar, en el tratamiento de sulfonación y
- se utiliza un reactivo de fosforilación en una cantidad de 0,1 % a 5,0 % en peso, con base en los materiales a base de azúcar, en el tratamiento de fosforilación y
- en el caso de que se realice una hidrólisis ácida, se utiliza un ácido en una cantidad de 4,0 % a 15,0 % en peso, en base al material a base de azúcar, en la hidrólisis ácida, y/o
- 25 en el caso de que se realice una hidrólisis alcalina, se utiliza una base en una cantidad de 2,0 % a 50,0 % en peso, con base en los materiales a base de azúcar, en la hidrólisis alcalina, y/o
- en el caso que se realice un tratamiento de oxidación, se utiliza un oxidante en una cantidad de 0,2 % a 8,0 % en peso, con base en los materiales a base de azúcar, en el tratamiento de oxidación.
6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,
- 30 en el que un reactivo de sulfonación utilizado para el tratamiento de sulfonación se selecciona de sulfito, bisulfito o metabisulfito de metales alcalinos; sulfito, bisulfito o metabisulfito de metales alcalinotérreos; sulfito de amonio, bisulfito de amonio o metabisulfito de amonio; se prefieren ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4 \geq 98\%$ ) y trióxido de azufre ( $SO_3$ ), y sulfito de sodio y bisulfito de sodio; y
- 35 un reactivo de fosforilación utilizado para el tratamiento de fosforilación se selecciona del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido polifosfórico ( $H_6P_4O_{13}$ ) y fosfato de metal alcalino, por ejemplo fosfato monosódico y fosfato monopotásico, y se prefiere ácido fosfórico.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que un oxidante utilizado para el tratamiento de oxidación se selecciona del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, peróxido de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, ácido hipocloroso, hipoclorito de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, por ejemplo, hipoclorito de sodio y permanganato de potasio, y se prefiere peróxido de hidrógeno.
- 40 8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que
- la temperatura de reacción en el tratamiento de sulfonación, tratamiento de fosforilación, tratamiento de oxidación opcional, hidrólisis ácida opcional e hidrólisis alcalina opcional, independientemente, está en un rango de 20~99 °C, preferiblemente 60~85 °C; y/o
- 45 el tiempo de reacción en el tratamiento de sulfonación, el tratamiento de fosforilación, el tratamiento de oxidación opcional, la hidrólisis ácida opcional y la hidrólisis alcalina opcional, independientemente, está en el rango de 0,01 h a 24 h, preferiblemente de 0,5 a 2 h; y/o la presión del reactor en el tratamiento de sulfonación, tratamiento de fosforilación, tratamiento de oxidación opcional, hidrólisis ácida opcional e hidrólisis alcalina opcional, independientemente, está por encima de, es igual o está por debajo de la presión atmosférica normal.

9. El aditivo para materiales cementosos obtenido por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Uso del aditivo para materiales cementosos obtenidos mediante el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, como una mezcla para aplicaciones de pasta, lechada, mortero y hormigón, o uso como aditivo de cemento para la producción de cemento mediante molido.
- 5
11. Una mezcla de aglutinante que comprende el aditivo para materiales cementosos obtenidos mediante el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que es una mezcla para aplicaciones de pasta, lechada, mortero y hormigón, en el que la mezcla está comprendida de una dosis de 0,01 % a 5,0 %, en peso sólido en base al peso total del aglutinante.
- 10
12. Mezcla de cemento obtenida mediante molido de materias primas de cemento, que comprende el aditivo para materiales cementosos obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que es un aditivo de cemento para la producción de cemento por molido, en el que el aditivo de cemento está comprendido en una dosis de 0,0001 % a 0,05 %, en peso sólido en base al peso total de las materias primas de cemento.