

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 537**

51 Int. Cl.:

**C04B 7/52** (2006.01)

**C04B 28/02** (2006.01)

**C04B 24/26** (2006.01)

**C04B 103/52** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2010 PCT/US2010/021149**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.07.2010 WO10085425**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2010 E 10733772 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 2379630**

54 Título: **Policarboxilato robusto que contiene enlaces éter para la preparación de molienda de materiales cementosos**

30 Prioridad:

**21.01.2009 US 146177 P**  
**20.08.2009 US 235577 P**

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

**21.10.2020**

73 Titular/es:

**GCP APPLIED TECHNOLOGIES INC. (50.0%)**  
**62 Whittemore Avenue**  
**Cambridge, MA 02140, US y**  
**NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CHEUNG, JOSEPHINE;**  
**SILVA, DENISE;**  
**CHUN, BYONG-WA y**  
**SATO, MASAHIRO**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 788 537 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

Policarboxilato robusto que contiene enlaces éter para la preparación de molienda de materiales cementosos

5 **Campo de la invención**

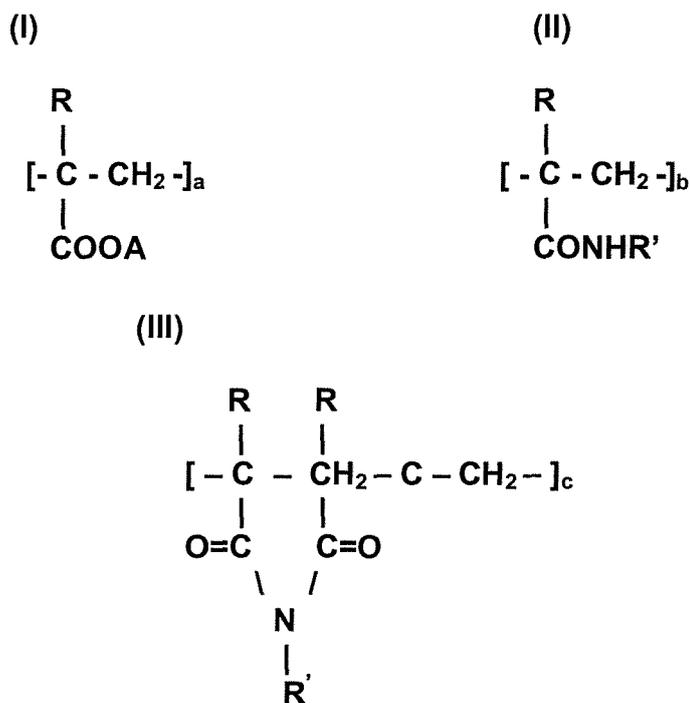
Esta invención se refiere al uso de polímeros tipo peine como adyuvantes de molienda para preparaciones que contienen cemento, y más particularmente al uso de polímeros tipo peine de policarboxilato que contienen un esqueleto de carbono y grupos de polioxialqueno laterales con grupos de enlace éter (incluyendo vinil éter) para mantener la robustez durante la molienda y trabajabilidad y propiedades que mejoran la resistencia.

**Antecedentes de la invención**

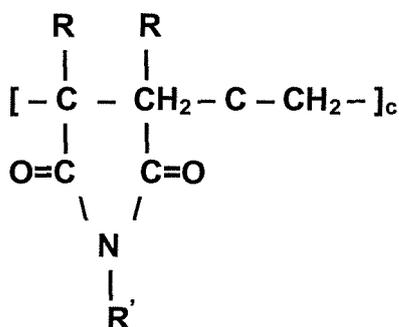
Se sabe como emplear polímeros tipo peine de tipo policarboxilato como agentes de molienda para preparaciones que contienen cemento y materiales cementosos, incluyendo molienda de clínker de cemento y/o materiales puzolánicos para producir cemento Portland hidratable, cementos mezclados, cementos puzolánicos, y otras composiciones cementosas.

Por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 6.641.661, Jardine *et al.*, desvelaron el uso de polímeros tipo peine que contienen polioxialqueno en combinación con azúcar y cloruro de metal alcalino o alcalinotérreo para moler cementos, y particularmente para moler cementos puzolánicos. Esta patente, propiedad del cesionario común de la misma, describe que tales polímeros tipo peine contienen esqueleto y grupos laterales. Preferentemente, el grupo principal contiene grupos de carbono a los que se unen las unidades laterales de ácido policarboxílico, que funcionan para unirse a las partículas de cemento, así como grupos laterales "EO/PO" que funcionan para controlar las propiedades dispersantes del polímero dentro de pastas y suspensiones cementosas acuosas. Las letras "EO/PO" se refieren a unidades de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) que comprenden típicamente los grupos repetitivos de polioxialqueno.

Jardine *et al.*, sugirieron que los polímeros tipo peine tipo EO/PO reductores de agua desvelados en las patentes de Estados Unidos 4946904, 4471100, 5100984 y 5369198 podrían usarse como preparaciones de molienda de cemento. Estos implicaban copolímeros hechos de monómeros de policarboxilato como monómeros que contienen ácido o anhídrido maleico y EO/PO polimerizables como monoaliléteres de polialquilenglicol. Otro ejemplo de polímero tipo peine de polioxialqueno se enseñó en la patente de Estados Unidos 5840114 en donde se describió que el (co)polímero tenía un esqueleto que contenía carbono con grupos unidos mostrados por las estructuras (I) y (II) y opcionalmente grupos mostrados por estructuras (III) y (IV) como se muestra a continuación:

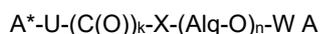


(III)



en donde cada R representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo (-CH<sub>3</sub>); A representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>, R' o un catión de metal alcalino o una mezcla de los mismos; R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo oxialquilenos C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub> representado por (BO)<sub>n</sub>R" en donde O representa un átomo de oxígeno, B representa un grupo alquilenos C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>, R" representa un alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> y n representa un número entero de 1 a 200, o mezclas de los mismos; y a, b, c, y d son valores numéricos que representan el porcentaje molar de la estructura polimérica de manera que a es un valor de 50 - 70; la suma de c más d es al menos 2 para un valor de (100-a) y es preferentemente de 3 a 10; y b no es más que [100-(a + c + d)]. (La letra "B" no, por supuesto, representa boro, solo pretende ser un símbolo).

En la Solicitud de Patente de Estados Unidos N.º de Serie 095799 (Publ. N.º 20080293850), Pakush *et al.*, también desvelaron un polímero tipo peine útil como agente de molienda para preparaciones que contienen cemento. Según el resumen, el polímero tipo peine contiene un esqueleto de carbono que contiene grupos poliéter de fórmula



en donde el asterisco "\*" indica el sitio de unión al esqueleto de carbono del polímero tipo peine, U representa un enlace químico o un grupo alquilenos con 1 a 8 átomos de C, X significa oxígeno o un grupo NR, k es 0 o 1, n representa un número entero, cuyo valor medio, basándose en el polímero tipo peine, se encuentra en el intervalo de 5 a 300, "Alq" significa alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, donde Alq dentro del grupo (Alq-O)<sub>n</sub> puede ser igual o diferente, W significa un hidrógeno, un resto de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un resto de arilo o significa el grupo Y-Z, Y representa un grupo alquilenos lineal o ramificado con 2 a 8 átomos de carbono, que puede llevar un anillo fenilo, Z representa un grupo heterocíclico de nitrógeno de 5 a 10 miembros unido mediante el nitrógeno, que puede tener como miembros del anillo, así como el átomo de nitrógeno y los átomos de carbono, 1, 2 o 3 heteroátomos adicionales, seleccionados entre oxígeno, nitrógeno y azufre, en donde los miembros del anillo de nitrógeno pueden contener un grupo R', y en donde 1 o 2 miembros del anillo de carbono pueden estar presentes como grupos carbonilo, R representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o bencilo, y R' representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o bencilo; y grupos funcionales B, que están presentes en forma de grupos aniónicos a pH>12, y sus sales como coadyuvantes de molienda en preparaciones que contienen cemento.

Pakush *et al.*, también relataron una serie de polímeros tipo peine de la técnica anterior utilizados como aditivos para hormigón, y describieron una serie de polímeros tipo peine patentados incluyendo los siguientes:

Los polímeros tipo peine de EP-A 331 308 contienen ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, un ácido sulfónico monoetilénicamente insaturado y un éster de un poli-oxialquilen C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> glicol mono-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> éter que se encuentra en la punta de un grupo lateral.

Los polímeros tipo peine de EP-A 560 602 de Koyata *et al.*, contienen un éter de un poli-oxialquilen C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> glicol mono-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éter y ácido maleico o anhídrido maleico polimerizados juntos. Koyata *et al.*, describen que la finalidad de estos polímeros tipo peine es lograr una fluidez y resistencia a la segregación elevadas en el hormigón en donde se mezclan los polímeros, y estas propiedades son beneficiosas para usos generales de construcción, como revestimiento de túneles y vertido para estructuras de hormigón armado reforzado. Sin embargo, esta referencia no hace sugerencias sobre cómo mantener la robustez de la estructura polimérica necesaria para la supervivencia de la molienda de materiales cementosos como en la presente invención.

Los polímeros tipo peine de EP-A 753 488 contienen ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados y ésteres de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados de polioxi-alquilen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> glicol mono-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> éter ubicados en la punta de los grupos laterales unidos al polímero tipo peine.

Los polímeros tipo peine de EP-A 725 044 contienen ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados y ésteres de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con polioxi-etilenglicol mono-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> éteres ubicados en la punta de los grupos laterales. Los polímeros se usan como aditivos en mezclas de fraguado hidráulico

basadas en una mezcla de cemento y yeso anhidro.

5 Los polímeros tipo peine de EP-A 799 807 contienen ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados y polioxialquilenglicol mono-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> éteres, ubicado en la punta de los grupos laterales y ésteres de ácido mono(met)acrílico, los últimos de los cuales se obtienen mediante un proceso de transesterificación.

Los polímeros tipo peine de las patentes de Estados Unidos 5728207 y 5840114 contienen grupos de anhídrido cíclico y alquilpolioxialquilen éter aminas.

10 Finalmente, los polímeros tipo peine, como se describe en la Solicitud de Patente Mundial N.º WO 98/28353, contienen un esqueleto de carbono que contiene grupos alquil-polialquilen éter y grupos carboxilato. Estos polímeros tipo peine se producen tanto por modificación de polímeros que contienen grupos carboxilato con polialquilen éteres como también por copolimerización de monómeros adecuados que contienen grupos alquilpolialquilen éter con ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados.

15 En la solicitud de patente de Estados Unidos 2008/0227890, Maeder *et al.*, desvelan el uso de un polímero tipo peine como aditivo de molienda de cemento, y en particular composiciones acuosas que contienen derivados de ácido poli(met)acrílico en donde algunas de las unidades de monómero están esterificadas y algunas pueden estar en forma de grupos amido.

20 Los presentes inventores, sin embargo, creemos que se requieren métodos novedosos para mantener la robustez de los polímeros tipo peine que se utilizan en las preparaciones de molienda de materiales cementosos, para lograr la trabajabilidad y el rendimiento de resistencia de los materiales cementosos molidos resultantes.

## 25 **Sumario de la invención**

A diferencia de los polímeros tipo peine de policarboxilato de la técnica anterior que contienen ésteres, amida o imida para unir grupos oxialquilen, la presente invención implica el uso de un polímero tipo peine de policarboxilato que contiene un esqueleto de carbono y grupos polioxialqueno laterales con grupos de enlace que comprenden al menos un grupo éter para mantener la robustez del polímero tipo peine durante la molienda, y para conferir propiedades de mejora de fuerza y trabajabilidad.

30 Por "robustez", los inventores se refieren a la capacidad de los polímeros de la invención para resistir el entorno hostil del molino de cemento en donde las altas temperaturas y los impactos mecánicos de la operación de molienda tienden a destruir la estructura molecular del polímero y, por tanto, su trabajabilidad y sus propiedades de mejora de la resistencia en el cemento.

40 Los presentes inventores creen que el uso de grupos poliéter confiere robustez a la estructura polimérica de peine de policarboxilato durante el relleno de materiales cementosos como cemento, puzolanas, y cementos mezclados, tal que se conserve la trabajabilidad y resistencia del material cementoso molido.

45 Además, los presentes inventores creen que los grupos laterales de polioxialquilen de los polímeros tipo peine de policarboxilato deberían comprender sustancialmente grupos de óxido de etileno ("EO"), en lugar de óxido de propileno ("PO") o grupos más grandes, porque creen que dichos grupos EO confieren robustez adicional al polímero ayudándole a mantener la trabajabilidad y el rendimiento de resistencia en el cemento producido por las operaciones de molienda.

Por tanto, en realizaciones preferentes, la relación molar de grupos EO a PO debería ser al menos 90:10 por ciento, y lo más preferentemente los grupos polioxialquilen deberían consistir en 100 % de grupos EO.

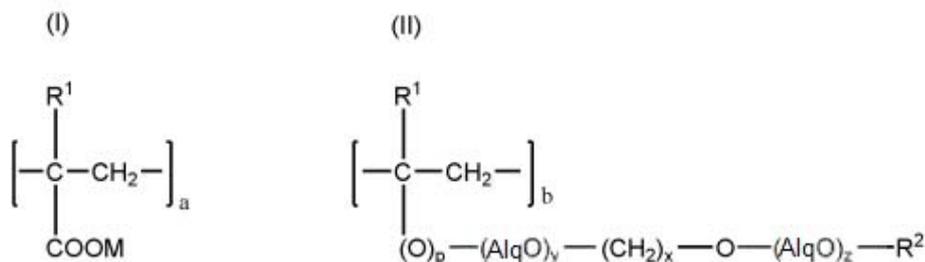
50 Las composiciones y métodos preferentes de la invención comprenden el uso de los polímeros tipo peine de policarboxilato en forma sólida, que es preferente para la forma de solución, porque se cree que es más ventajoso para mantener la trabajabilidad y el rendimiento de resistencia en el cemento resultante del proceso de molienda del clínker de cemento.

55 Por ejemplo, los polímeros tipo peine empleados en la invención tienen más probabilidades de resistir las duras condiciones de las plantas de molienda de cemento típicas en donde el calor y la humedad, junto con la acción mecánica de molienda, conducen a la degradación de la estructura polimérica y disminuyen la fluidez o trabajabilidad, así como la resistencia de los materiales cementosos resultantes producidos por la operación de molienda.

60 Por tanto, un método ejemplar de la invención para retener la trabajabilidad y la resistencia de un material cementoso durante la molienda del molino, comprende:

introducir, en un material cementoso como aditivo de relleno antes o durante la molienda de dicho material cementoso, al menos un polímero tipo peine de policarboxilato en la cantidad de 0,002-0,4 por ciento basándose en el peso seco del material cementoso, el polímero tipo peine tiene un esqueleto que contiene carbono y grupos laterales representados por las estructuras (I) y (II) como se muestra a continuación:

65



5 en donde cada R<sup>1</sup> representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo (grupo -CH<sub>3</sub>); M representa un átomo de hidrógeno, un catión de metal alcalino o metal alcalinotérreo, grupos amonio o amino orgánico o una mezcla de los mismos; p representa un número entero de 0-1; Alq representa un grupo alquileo C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>; x representa un número entero de 1 - 4; y representa un número de 0; z representa un número de 5 - 300; R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene 1-4 átomos de carbono; y "a" y "b" son valores numéricos que representan el porcentaje molar de la estructura polimérica, en donde "a" es 30-90 y "b" es 10-70.

10 Preferentemente, dicho material cementoso comprende cemento Portland, clinker de cemento, cenizas volátiles, escoria granulada de alto horno, caliza, puzolana natural, o mezcla de los mismos. Más preferentemente, dicho material cementoso es clinker de cemento. Además es preferente que dicho material cementoso comprenda cemento y al menos uno o cenizas volátiles, escoria granulada de alto horno, caliza, o puzolana natural.

15 Preferentemente, dicho AlqO representa óxido de etileno ("EO") y óxido de propileno ("PO") en donde la relación de porcentaje molar de EO:PO es 90:10 a 100:0.

20 Además preferente que dicho aditivo de relleno que contiene dicho polímero tipo peine de policarboxilato esté en forma sólida.

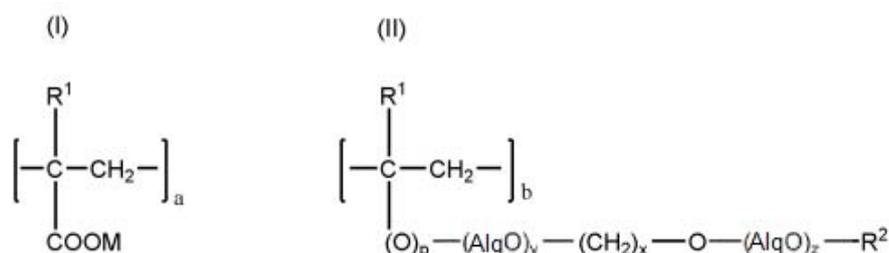
Adicionalmente es preferente que el método comprenda además la adición de una amina o alcanolamina o una mezcla de las mismas.

25 También es preferente que el método comprenda además añadir al menos un antiespumante a dicho material cementoso antes, durante, o después de la molienda. En una realización, al menos un antiespumante se añade a dicho material cementoso después de la molienda.

30 Preferentemente R<sup>2</sup> en la estructura (II) representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo (grupo -CH<sub>3</sub>); y z representa un número de 10-300.

La invención proporciona además el uso para retener la trabajabilidad y la resistencia de un material cementoso molido de una composición que comprende:

35 al menos un polímero tipo peine de policarboxilato que tiene un esqueleto que contiene carbono y grupos laterales que comprenden los grupos unidos representados por las estructuras (I) y (II) como se muestra a continuación:



40 en donde cada R<sup>1</sup> representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo (grupo -CH<sub>3</sub>); M representa un átomo de hidrógeno, un catión de metal alcalino o metal alcalinotérreo, grupos amonio o amino orgánico o una mezcla de los mismos; Alq representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>; p representa un número entero de 0 - 1; x representa un número entero de 1 - 4; y representa un número de 0;

45

z representa un número de 5 - 300;

R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene 1-4 átomos de carbono; y

"a" y "b" son valores numéricos que representan el porcentaje molar de la estructura polimérica, en donde a es 30-90 y b es 10-70; y

5 al menos un aditivo de molienda de cemento seleccionado del grupo que consiste en aminas, alcanolaminas, glicoles, o mezclas de los mismos, en donde dicha composición se introduce en el material cementoso como aditivo de relleno antes o durante la molienda de dicho material cementoso.

10 Preferentemente, dicho al menos un aditivo de molienda de cemento es una alcanolamina.

También es preferente que la composición comprenda al menos un antiespumante.

15 Adicionalmente es preferente que R<sup>2</sup> en la estructura (II) represente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo (grupo -CH<sub>3</sub>); y z representa un número de 10-300.

Más preferentemente, R<sup>2</sup> en la estructura (II) representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo (grupo -CH<sub>3</sub>); x representa un número entero de 1 a 4; y representa un número de 0; y z representa un número de 10 - 300.

20 Lo más preferentemente, R<sup>2</sup> en la estructura (II) representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo (grupo -CH<sub>3</sub>); x representa un número entero de 1 a 4; y representa un número de 0; y z representa un número de 40 - 200.

25 En realizaciones de ejemplo adicionales, el polímero tipo peine se combina con al menos un adyuvante de molienda de cemento convencional, como trietanolamina, una alcanolamina superior, como triisopropanoanolamina y/u otras alcanolaminas, y sus mezclas.

En otras realizaciones ejemplares adicionales, un antiespumante o antiespumantes se pueden incorporar, preferentemente después de la operación de molienda, para controlar la cantidad de aire en el producto de cemento molido.

30

Otras ventajas y características de la invención se describirán con más detalle a continuación.

### Breve descripción de los dibujos

35 Una apreciación de los beneficios y características de la presente invención puede comprenderse más fácilmente considerando la siguiente descripción escrita de realizaciones ejemplares junto con los dibujos, en donde

40 Fig. 1 es una ilustración gráfica de la distribución del tamaño de partícula del cemento de escoria cementosa molida hecho con el Polímero 1 (polímero tipo peine de policarboxilato que contiene grupos oxialquileno laterales con enlace éster representativo de polímeros de la técnica anterior) utilizado como un 30 % en peso en solución acuosa, y el Polímero 4 (polímero tipo peine de policarboxilato que contiene grupos oxialquileno laterales con enlace éter de la presente invención) usado en forma de polvo seco y también como un 30 % en peso en solución acuosa, en comparación con la muestra "blanco" (control) que no contenía agua o polímero;

45 Fig. 2 es una ilustración gráfica de diagrama de caja de los resultados de una resistencia a la compresión de 1 día de los cementos de escoria cementosa molida que contienen Polímero 1, Polímero 4, y la muestra blanco mostrada en Fig. 1;

50 Fig. 3 es una ilustración gráfica de diagrama de caja de los resultados de una resistencia a la compresión de 7 días de los cementos de escoria cementosa molida que contienen Polímero 1, Polímero 4, y la muestra blanco mostrada en Fig. 1; y

55 Fig. 4 es una ilustración gráfica de los resultados de un llamado ensayo de minirevenimiento en morteros nuevos que contienen cementos de escoria cementosa molida que tienen Polímero 1, Polímero 4 y la muestra blanco mostrado en la Fig. 1.

### Descripción detallada de realizaciones ejemplares

60 La expresión "cemento Portland" como se usa en el presente documento incluye cemento hidratable que se produce pulverizando clínker que consiste en silicatos de calcio hidráulicos y una o más formas de sulfato cálcico (por ejemplo, yeso) como aditivo de relleno.

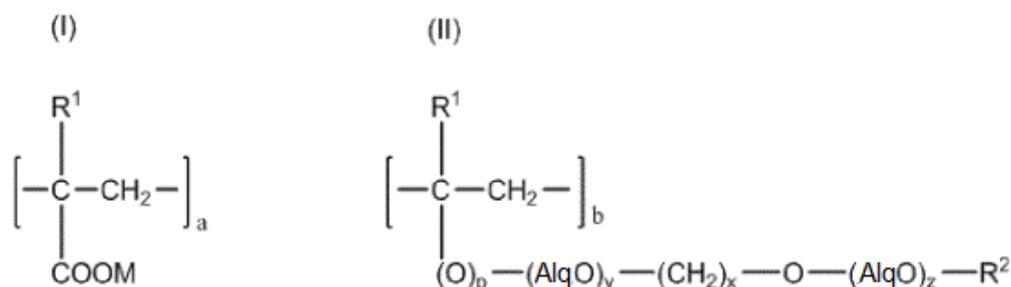
65 El término "cementoso" como se usa en el presente documento se refiere a materiales que comprenden cemento Portland o que de otro modo funcionan como aglutinantes para mantener unidos los agregados finos (por ejemplo, arena), agregados gruesos (por ejemplo, gravilla triturada) o mezclas de los mismos.

La presente invención proporciona un método y uso de una composición para mejorar la eficacia de molienda de materiales cementosos como cemento Portland, cenizas volátiles, escoria granulada de alto horno, caliza, puzolanas naturales, o mezclas de los mismos. Generalmente, el cemento Portland se combina con uno o más materiales cementosos y se proporciona como una mezcla. El método y uso de la invención, sin embargo, se puede usar por separado para moler cemento Portland, o cualquiera de los otros materiales cementosos, independientemente o en cualquier combinación.

Los usos y métodos de la presente invención pueden usarse con o en molinos convencionales, como molinos de bolas (o molinos de tubos). Los presentes inventores también creen que pueden aplicarse en fábricas que emplean rodillos (por ejemplo, rodillos verticales, rodillos en mesas, etc.). Véase, por ejemplo, Patente de Estados Unidos 6.213.415 de Cheung.

El término "hidratable" como se usa en el presente documento se refiere a cemento o materiales cementosos que se endurecen por interacción química con agua. El clínker de cemento Portland es una masa parcialmente fusionada compuesta principalmente de silicatos de calcio hidratables. Los silicatos de calcio son esencialmente una mezcla de silicato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , "C<sub>3</sub>S" en notación química de cemento) y silicato dicálcico ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , "C<sub>2</sub>S") en donde la primera es la forma dominante, con menores cantidades de aluminato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , "C<sub>3</sub>A") y aluminoferrita tetracálcica ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , "C<sub>4</sub>AF"). Véase, por ejemplo, Dodson, Vance H., Concrete Admixtures (Van Nostrand Reinhold, Nueva York NY 1990), página 1.

Como se ha resumido anteriormente, los usos y métodos ejemplares de la presente invención comprenden el uso de un polímero tipo peine de policarboxilato en una cantidad de 0,002-0,4 por ciento basándose en el peso seco del material cementoso, el polímero tipo peine tiene un esqueleto que contiene carbono y grupos laterales representados por las estructuras (I) y (II) como se muestra a continuación:



en donde cada R<sup>1</sup> representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo (grupo -CH<sub>3</sub>); M representa un átomo de hidrógeno, un catión de metal alcalino o metal alcalinotérreo, grupos amonio o amino orgánico o una mezcla de los mismos; p representa un número entero de 0-1; Alq representa un grupo alquileo C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>; x representa un número entero de 1 - 4; y representa un número de 0; z representa un número de 5 - 300; R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene 1-4 átomos de carbono; y "a" y "b" son valores numéricos que representan el porcentaje molar de la estructura polimérica, en donde "a" es 30-90 y "b" es 10-70. El término "entero" se refiere a números naturales que incluyen cero, mientras que el término "número" incluye números enteros, así como fracciones o partes decimales de los mismos.

En realizaciones preferentes, el grupo o grupos óxido de alquileo (AlqO) está compuesto preferentemente de óxido de etileno ("EO"), óxido de propileno ("PO"), o sus mezclas, en donde la relación de porcentaje molar de EO:PO es 90:10 a 100:0. Los más preferentes son los grupos AlqO que tienen 100 % de óxido de etileno.

También en realizaciones preferentes, el grupo alquilo (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> mostrado en la fórmula estructural (II) anterior se encuentra preferentemente adyacente o cerca del enlace éter mostrado en la fórmula estructural (II) anterior.

El polímero anterior tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 500.000 como se determina por cromatografía de permeación en gel ("GPC") basándose en el equivalente de polietilenglicol.

Aunque la composición de aditivos de relleno que contiene el polímero tipo peine de policarboxilato se puede usar para moler en forma de partículas sólidas o solución acuosa, los presentes inventores prefieren usar la forma de partículas sólidas porque sospechan que esta forma puede ser menos susceptible de degradación durante la operación de molienda.

En combinación con polímeros de policarboxilato descritos anteriormente, los usos y métodos ejemplares adicionales de la invención pueden emplear aditivos convencionales de molienda de cemento como una amina, alcanolamina, glicol, o una mezcla de los mismos. Los aditivos preferentes incluyen, sin limitación, trietanolamina, triisopropanolamina, dietanolisopropanolamina, diisopropanoletanolamina, tetrahidroxietilendiamina,

metildietanolamina y sus mezclas.

En otros ejemplos de métodos y usos de las invenciones, se pueden incorporar uno o más antiespumantes convencionales para controlar la cantidad de aire en el producto de cemento molido. El antiespumante o antiespumante se puede incorporar antes, durante, o después de la molienda. Es preferente añadir el antiespumante o antiespumante después de la molienda, como antes o durante la etapa de desclasificación o antes del almacenamiento o envasado del producto de cemento, por varias razones técnicas y comerciales. La adición del antiespumante(s) después de la molienda probablemente preservará su eficacia, permitirá al fabricante de cemento seleccionar los antiespumantes más económicos para emplear, y evitará problemas de formar una solución estable con aditivos de molienda de cemento y/o mejoradores de la calidad del cemento. La adición del antiespumante(s) después de la molienda también proporcionará una mayor flexibilidad, ya que los antiespumantes se pueden elegir según la naturaleza de los aditivos de molienda de cemento y/o mejoradores de la calidad del cemento empleados en el proceso de molienda.

Un antiespumante ejemplar incluye de tri-n-butilfosfato, tri-iso-butilfosfato, o mezcla de los mismos.

Otro antiespumante ejemplar es bis hidroxipropil sebo amina (un antiespumante de amina terciaria representado por la fórmula estructural  $R^1NR^2R^3$  en donde  $R^1$  es hidrófobo y representa un grupo  $C_8$ - $C_{25}$  que comprende un grupo alquilo lineal o ramificado, alqueno, alquino, alcohol, éster u oxialquileno (por ejemplo, polioxialquileno) representado por la fórmula  $R^4-(AO)_n$  - o  $R^4-(OA)_n$  - en donde  $R^4$  representa hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{25}$ , A representa un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_6$  y "n" es un número entero de 1 a 4; y  $R^2$  y  $R^3$  cada uno representa un grupo  $C_1$  - $C_6$  que comprende un grupo alquilo ramificado o lineal, alqueno, alquino, alcohol, éster u oxialquileno (por ejemplo, polioxialquileno) representado por las fórmulas  $R^4-(AO)_n$  - o  $R^4(OA)_n$  - en donde  $R^4$  representa hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  -  $C_{25}$ , A representa un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_6$ , y "n" es un número entero de 1 a 4; y en donde el peso molecular promedio del antiespumante de amina terciaria es 100-1500 y más preferentemente 200-750.

Otros antiespumantes ejemplares incluyen oxialquilenaminas. La composición general se puede representar mediante la fórmula estructural  $X_2N(BO)_zR$  en donde X representa hidrógeno,  $(BO)_zR$ , o mezclas de los mismos; R representa hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1$  - $C_{10}$ , o  $BNH_2$  en donde B representa un grupo alquileno  $C_2$  - $C_{10}$ ; y z representa un número entero de 5 a 200.

Otros antiespumantes ejemplares también pueden seleccionarse del grupo que consiste en una composición representada por la fórmula  $(PO)(O-R)_3$  en donde R es un grupo alquilo  $C_2$  - $C_{20}$ , un éster de fosfato, un éster de alquilo, un éster de borato, un derivado de silicona y antiespumante tipo EO/PO. Otros antiespumantes ejemplares adicionales pueden incluir etoxilatos de alcohol ceto-estearílico y etoxilatos de alcohol ceto-oleílico, específicamente alcohol lineal primario etoxilado y propoxilado de 16-18 carbonos.

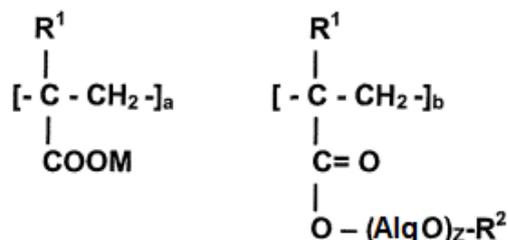
Aunque en el presente documento la invención se describe usando un número limitado de realizaciones, estas realizaciones específicas no pretenden limitar el alcance de la invención tal como se ha reivindicado y descrito de otra manera en el presente documento. Existen modificaciones y variaciones de las realizaciones descritas. Más específicamente, los siguientes ejemplos se dan como una ilustración específica de realizaciones de la invención reivindicada. Debería entenderse que la invención no se limita a los detalles específicos establecidos en los ejemplos. Todas las partes y los porcentajes en los ejemplos, así como el resto de la memoria descriptiva, son en porcentaje de peso a menos que se especifique lo contrario.

Además, cualquier intervalo de números mencionado en la memoria descriptiva o en las reivindicaciones, tal como el que representa un conjunto particular de propiedades, unidades de medida, afecciones, estados físicos o porcentajes, pretende incorporar de manera literal en el presente documento de manera expresa a modo de referencia o de otra manera, cualquier número que se encuentre dentro de tal intervalo, incluyendo cualquier subconjunto de números dentro de cualquier intervalo así mencionado. Por ejemplo, siempre que un rango numérico con un límite inferior, RL, y un límite superior RU, se desvele, se divulga específicamente cualquier número R que se encuentra dentro del intervalo. En particular, se divulgan específicamente los siguientes números R dentro del intervalo:  $R = RL + k*(RU - RL)$ , donde k es una variable que varía del 1 % al 100 % con un incremento del 1 %, por ejemplo, k es 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %... 50 %, 51 %, 52 %...95 %, 96 %, 97 %, 98 %, 99 % o 100 %. Además, cualquier intervalo numérico representado por dos valores cualquiera de R, como se calculó anteriormente, también se desvela específicamente.

### Ejemplo 1

#### (TÉCNICA ANTERIOR)

En la técnica anterior, los polímeros de policarboxilato tenían grupos principales de carbono y grupos laterales como se representa a continuación, en donde la segunda estructura representa grupos laterales de oxialquileno que tienen enlaces éster.



5 en donde cada R<sup>1</sup> representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo (grupo -CH<sub>3</sub>); M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, grupos amonio o amino orgánico o una mezcla de los mismos; Alq representa un grupo alquileo C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>; R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o grupo alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>; z representa un número de 1 - 300; y "a" y "b" son valores numéricos que representan el porcentaje molar de la estructura polimérica de manera que "a" es un valor de 30 - 90 y "b" es un valor de 10-70.

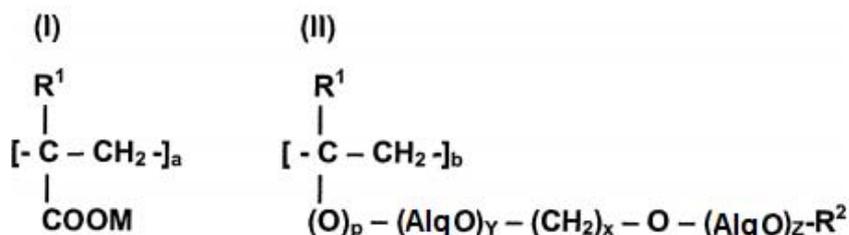
10 La relación de varios grupos mostrada en las estructuras representativas anteriores se especifica a continuación en la Tabla 1, particularmente con respecto a la proporción de unidades principales que contienen carbono (a:b), el número de unidades de oxialquileo (AlqO) y la relación en porcentaje en peso de grupos óxido de etileno (EO): óxido de propileno (PO) en las unidades de oxialquileo (AlqO).

Tabla 1

|            | a:b         | z           | % en peso de EO:PO en la unidad (AlqO) |
|------------|-------------|-------------|----------------------------------------|
| Polímero 1 | 6:1         | 60-70       | 70:30                                  |
| Polímero 2 | Desconocido | Desconocido | 100:0                                  |
| Polímero 3 | Desconocido | Desconocido | 100:0                                  |

15 **Ejemplo 2**

20 En este ejemplo, se describe el polímero tipo peine de policarboxilato utilizado en la presente invención, en donde se emplean grupos principales de carbono y grupos oxialquileo laterales que tienen al menos un enlace éter, como se muestra en las estructuras



25 en donde cada R<sup>1</sup> representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo (grupo -CH<sub>3</sub>); M representa un átomo de hidrógeno, un catión de metal alcalino o metal alcalinotérreo, grupos amonio o amino orgánico o una mezcla de los mismos; p representa un número entero de 0-1; Alq representa un grupo alquileo C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>; x representa un número entero de 1-4; y representa un número de 0; z representa un número de 5 - 300; R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene 1-4 átomos de carbono; y "a" y "b" son valores numéricos que representan el porcentaje molar de la estructura polimérica de manera que "a" es un valor de 30 - 90 y "b" es un valor de 10-70.

30 La relación y las definiciones de varios grupos que se muestran en las estructuras representativas anteriores se especifican a continuación en la Tabla 2. El peso molecular promedio en peso del polímero 4 es 32.000.

35 **Tabla 2**

| estructura | (I) |                | (II) |   |   |    |                                        |                  |                |
|------------|-----|----------------|------|---|---|----|----------------------------------------|------------------|----------------|
|            | a:b | R <sup>1</sup> | p    | x | y | z  | % en peso de EO:PO en la unidad (AlqO) | R <sup>1</sup>   | R <sup>2</sup> |
| Polímero 4 | 7:3 | H              | 0    | 2 | 0 | 50 | 100:0                                  | -CH <sub>3</sub> | H              |

**Ejemplo 3**

Este ejemplo implica el ensayo de eficacia de molienda de los polímeros tipo peine de policarboxilato identificados

anteriormente en los Ejemplos 1 y 2. Estos resultados se compararán con un blanco (o control) que no contenía ningún polímero u otro aditivo. Se molieron 95 partes de clínker de cemento Portland (Tipo I) y 5 partes de yeso en un molino de bolas de laboratorio junto con agua (muestra blanco) o de otro modo con 10 % de polímero tipo peine de policarboxilato en solución acuosa. Las muestras de cemento se muelen a un área de superficie específica Blaine (BSA) de  $405 \pm 5 \text{ m}^2/\text{kg}$ . Todas las moliendas se realizan a temperatura ambiente utilizando 3325 g de clínker y 175 g de yeso. Para que la molienda se añadió 0,05 % de polímeros tipo peine de policarboxilato y 0,45 % de agua en peso de clínker y yeso.

Los resultados se muestran en la tabla 3, incluyendo las BSA de cada molienda que se verificaron en los intervalos de tiempo mostrados. Los resultados muestran que los cuatro polímeros alcanzaron una BSA de aproximadamente  $405 \pm 5 \text{ m}^2/\text{kg}$  en 3 horas 20 minutos, en comparación con las 4 horas necesarias para la molienda de referencia hecha solo con agua. Este ejemplo ilustra que los polímeros tipo peine de policarboxilato con enlaces éster o éter son buenos aditivos de molienda.

**Tabla 3**

| Tiempo | Ref | Polímero 1 | Polímero 2 | Polímero 3 | Polímero 4 |
|--------|-----|------------|------------|------------|------------|
| 0:30   | 254 | NA         | 282        | 311        | 310        |
| 1:00   | 314 | NA         | 327        | 342        | 353        |
| 1:30   | 351 | NA         | 372        | 373        | 388        |
| 3:20   | NA  | 400        | 410        | 407        | 409        |
| 4:00   | 402 | -          | -          | -          | -          |

**Ejemplo 4**

Este ejemplo ilustra la retención mejorada de la trabajabilidad y la resistencia a la compresión de 1 día en el cemento que se rellena con polímero tipo peine de policarboxilato hecho con enlace de éter con solo unidades de óxido de etileno (EO) en los dientes (según lo enseñado por los presentes inventores) en comparación con el efecto de los tres polímeros tipo peine de policarboxilato que tienen enlaces éster (técnica anterior). El Polímero 1, que tiene grupos PO y EO, es menos robusto.

Los morteros se preparan según el protocolo de ensayo de morteros descrito por la norma europea EN-196 (1995). El mortero se vierte en un cono de revenimiento de mortero que se levanta lentamente. El cono tiene 150 mm de altura, 100 mm de diámetro base, y 50 mm de diámetro superior. La trabajabilidad es la suma del revenimiento y el promedio de los dos diámetros del mortero medidos a 90 grados entre sí. Una vez que se mide la trabajabilidad, el mortero se devuelve al recipiente de mortero y se mezcla durante 15 segundos. El mortero mezclado nuevamente se coloca en una cuchara dentro del molde de prisma EN 196 y se vibra de acuerdo con el protocolo EN 196. La resistencia a la compresión se mide a 1 día y se informa como porcentaje de la mezcla de referencia.

Se preparan nueve muestras de mortero: una mezcla de referencia y cuatro pares de mezclas que ilustran la diferencia entre los polímeros tipo peine de policarboxilato añadidos en el modo mezclado (no molido) y añadidos en el modo de relleno. Se añade 0,05 % del polímero tipo peine de policarboxilato en el cemento molido de referencia. Por otro lado, Se añade 0,05 % de polímero en el molino de bolas y se tritura a BSA similar a la referencia. La molienda se realiza de acuerdo con el Ejemplo 3. Los resultados comparativos se muestran en la Tabla 4.

Tal como se muestra en la Tabla 4, la trabajabilidad y la resistencia a la compresión de 1 día de las muestras de mortero se conservan solo mediante el uso de Polímero 4, el polímero tipo peine de policarboxilato con enlace de éter como se enseña en la presente invención.

**Tabla 4**

| Ref        | BSA (m <sup>2</sup> /kg) | Trabajabilidad (mm) |       |                 | Resistencia 1-D (% de blanco) |       |                 |
|------------|--------------------------|---------------------|-------|-----------------|-------------------------------|-------|-----------------|
|            |                          | Mezclar             | Moler | Moler - Mezclar | Mezclar                       | Moler | Moler - Mezclar |
| Ref        | 402                      | 86                  | 86    | 0               | 100                           | 100   | 0               |
| Polímero 1 | 400                      | NA                  | NA    | NA              | 110                           | 95    | - 15            |
| Polímero 2 | 410                      | 139                 | 120   | - 19            | 118                           | 115   | -3              |
| Polímero 3 | 407                      | 147                 | 143   | -4              | 121                           | 112   | -9              |
| Polímero 4 | 401                      | 127                 | 132   | 5               | 115                           | 112   | -3              |

**Ejemplo 5**

Este ejemplo ilustra la retención mejorada de la resistencia a la compresión de 1 día cuando el cemento se calienta con un polímero tipo peine de policarboxilato que tiene enlaces de éter como se enseña en la presente invención, en comparación con los polímeros que tienen enlaces éster.

Se preparan ocho conjuntos de morteros. Cuatro conjuntos se preparan con tratamiento térmico y cuatro sin él. En

primer lugar, se añaden lentamente 2,25 g de una solución de polímero tipo peine de policarboxilato al 10 % o 2,025 g de agua a 450 g de un cemento Portland ordinario tipo I usando una mezcladora Hobart. El cemento tratado se envuelve firmemente en papel de aluminio. Un grupo de muestras con la etiqueta "Calor" se coloca en un horno a 120 °C durante 2 horas y se saca para que se enfríe durante la noche. El grupo "Sin calor" permanece en el mismo laboratorio a temperatura ambiente durante la noche. Los morteros y las pruebas de rendimiento se realizan de acuerdo con el Ejemplo 4.

Los resultados en la Tabla 5 muestran una preservación de la resistencia a la compresión de 1 día solo por el Polímero 4, el polímero tipo peine de policarboxilato con enlace de éter y solo grupos EO en los grupos laterales de oxialquileo.

**Tabla 5**

|            | Resistencia 1-D (% de blanco) |       |                 |
|------------|-------------------------------|-------|-----------------|
|            | Sin calor                     | Calor | Calor-Sin calor |
| Ref        | 100                           | 100   | 0               |
| Polímero 1 | 115                           | 107   | -8              |
| Polímero 3 | 112                           | 105   | -7              |
| Polímero 4 | 110                           | 110   | 0               |

**Ejemplo 6**

Este ejemplo ilustra la creación mejorada de partículas más finas cuando el polímero tipo peine de policarboxilato se añade en forma sólida en lugar de como una solución durante la molienda. Los cementos de escoria se preparan usando el mismo molino de bolas de laboratorio que en el Ejemplo 3. La escoria se seca primero durante 24 horas a 105 C y se enfría antes de la molienda. El sulfato se añade como yeso (yeso Terra Alba). Todos los materiales (1400 g de escoria, 554 g de clínker y 46 g de yeso) se colocan en el molino, seguido por el polímero tipo peine de policarboxilato, que se dispersa sobre el material cementoso con una pipeta. No se aplica calor.

El material molido incluye 70 % de escoria, 27,7 % de clínker y 2,3 % de yeso en peso. Los polímeros 1 y 4 se añaden al 0,08 % en peso de los componentes cementosos o aproximadamente 5,2 g de las soluciones al 30 %. Las moliendas se realizan hasta que se alcanza una BSA de 395 ± 2 m<sup>2</sup>/kg. La Tabla 6 describe las características finales de los cementos.

**Tabla 6**

|                              | Blanco | Polímero 4 (seco) | Polímero 4 (solución al 30 %) | Polímero 1 (solución al 30 %) |
|------------------------------|--------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Tiempo de molienda (min)     | 150    | 150               | 120                           | 120                           |
| Blaine (m <sup>2</sup> /kg)* | 395    | 397               | 396                           | 394                           |
| φ < 45 μm (% en peso)*       | 94,4   | 98,4              | 96,3                          | 95,5                          |

\*Promedio de dos resultados

Fig. 1 muestra la concentración de partículas (eje y) en función del tamaño (eje x) según lo determinado por el análisis de distribución de tamaño de partículas láser (PSD). La molienda con el Polímero 4 seco tiene una mayor cantidad de partículas en el intervalo de diámetros de 15 a 70 μm en comparación con las otras moliendas. Aunque el resultado de BSA no reveló diferencias, los ensayos de tamiz PSD y N.º 325 muestran cantidades significativamente mayores de partículas finas cuando se añade el Polímero 4 en forma seca.

**Ejemplo 7**

Este ejemplo ilustra la retención mejorada de la depresión y la resistencia a la compresión cuando el polímero tipo peine de policarboxilato se añade en forma sólida en lugar de solución durante la molienda. Los cementos descritos en el Ejemplo 6 se usan para preparar las siguientes doce muestras de mortero: dos (2) blancos; cuatro (4) mezclas hechas con la molienda blanco donde el Polímero 1 y el Polímero 4 se añaden en el agua de mezcla al 0,08 % en peso de cemento; y seis (6) mezclas hechas con Polímero seco intermedio 4, solución al 30 % de Polímero 4 y solución al 30 % de Polímero 1. Todos los polímeros se usan en dosis de 0,08 % en peso basándose en el peso del material cementoso.

La relación agua/cemento se mantiene constante en 0,485, independientemente de la fluidez de las muestras de mortero. Se añaden dos gotas de antiespumante SURFONIC® LF-68 a los morteros. Se utiliza una mezcladora automática Toni Technik™ para preparar los morteros de acuerdo con ASTM C109 (2005). Los morteros se compactan por vibración, utilizando el protocolo de 3 minutos a 0,80 mm de amplitud. Se prueban tres cubos en día 1 y otros 3 cubos a los 7 días.

Además de los ensayos de resistencia, los ensayos de minirevenimiento también se realizan, en un intento de evaluar

la fluidez de las pastas de cemento. Para estos ensayos, la relación agua/cemento es 0,4 para evitar el drenaje excesivo.

5 Figs. 2 y 3 muestran los resultados del diagrama de caja de la resistencia a la compresión de los morteros a los 1 y 7 días, respectivamente. La tendencia es similar para ambas fechas. El Polímero 1 mezclado y el Polímero seco intermedio 4 muestran una resistencia estadísticamente mayor que el blanco y el mortero hecho con el Polímero intermedio 1 es significativamente más débil que todos los otros morteros.

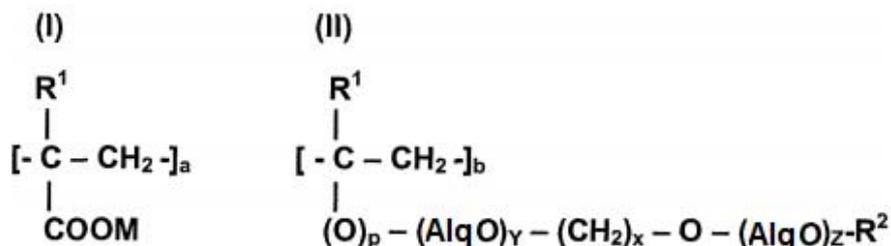
10 No existe una diferencia significativa entre las tres formas de adición del Polímero 4 (mezclado, relleno como una solución al 30 %, intercalado como un sólido seco) a 1 día, aunque la resistencia absoluta es mayor para el polímero seco. A los 7 días, esta diferencia se vuelve estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95 %. Es probable que esto sea causado por la mayor cantidad de partículas más finas en la molienda con el polímero sólido 4.

15 Fig. 4 presenta los resultados del ensayo de minirevenimiento utilizando pastas de cemento con una relación de 0,4 p/c. El resultado, en mm, es un promedio de los dos diámetros del mortero medido a 90 grados entre sí. Tal como se puede observar, el proceso intermolienda destruyó parcialmente la capacidad de dispersión de los polímeros. El polímero 1 se ve más afectado que el polímero 4, independientemente del modo de adición del último al molino (sólido o solución 30 %).

20 **Ejemplo 8**

En este ejemplo, se describe otro polímero tipo peine de policarboxilato ejemplar usado en la presente invención, en donde se emplean grupos principales de carbono y grupos oxialquileno laterales que tienen al menos un enlace éter,

25 como se muestra en las siguientes estructuras



30 en donde cada R<sup>1</sup> representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo (grupo -CH<sub>3</sub>); M representa un átomo de hidrógeno, un catión de metal alcalino o metal alcalinotérreo, grupos amonio o amino orgánico o una mezcla de los mismos; p representa un número entero de 0 - 1; Alq representa un grupo alquileno C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>; x representa un número entero de 1 - 4; y representa un número de 0; z representa un número de 5 - 300; R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene 1 - 4 átomos de carbono; y "a" y "b" son valores numéricos que representan el porcentaje molar de la estructura polimérica de manera que "a" es un valor de 30 - 90 y "b" es un valor de 10 - 70.

35

La relación y las definiciones de varios grupos que se muestran en las estructuras representativas para la realización ejemplar anterior y sus pesos moleculares promedio en peso se especifican a continuación en la Tabla 7.

**Tabla 7**

| estructura  | (I)   | (II) |                |   |   |     |       |                                        | PM |                |
|-------------|-------|------|----------------|---|---|-----|-------|----------------------------------------|----|----------------|
|             |       | a:b  | R <sup>1</sup> | p | x | y   | z     | % en peso de EO:PO en la unidad (AlqO) |    | R <sup>1</sup> |
| Polímero 4  | 70:30 | H    | 0              | 2 | 0 | 50  | 100:0 | -CH <sub>3</sub>                       | H  | 32000          |
| Polímero 5  | 75:25 | H    | 0              | 1 | 0 | 30  | 100:0 | -CH <sub>3</sub>                       | H  | 40000          |
| Polímero 6  | 80:20 | H    | 0              | 1 | 0 | 120 | 100:0 | -CH <sub>3</sub>                       | H  | 50000          |
| Polímero 7  | 80:20 | H    | 0              | 1 | 0 | 150 | 100:0 | -CH <sub>3</sub>                       | H  | 50000          |
| Polímero 8  | 65:35 | H    | 0              | 1 | 0 | 10  | 100:0 | H                                      | H  | 17000          |
| Polímero 9  | 80:20 | H    | 0              | 1 | 0 | 50  | 100:0 | H                                      | H  | 30000          |
| Polímero 10 | 72:25 | H    | 1              | 4 | 0 | 25  | 100:0 | H                                      | H  | 25000          |

40

Se observa que la muestra de polímero 4 proporciona una excelente eficacia de molienda, trabajabilidad mejorada y buena resistencia a la compresión de un día. Por tanto, en otro método ejemplar y uso de la invención, R<sup>1</sup> en la estructura (II) representa un grupo metilo (grupo -CH<sub>3</sub>); p representa un número entero de 0; y x representa un número entero de 2.

45

Se observa que las muestras de polímero 5, 6 y 7 proporcionan una excelente eficacia de molienda, trabajabilidad mejorada y buena resistencia a la compresión de un día. Por tanto, en otro método ejemplar y uso de la invención, R<sup>1</sup> en la estructura (II) representa un grupo metilo (grupo -CH<sub>3</sub>); p representa un número entero de 0; y x representa un número entero de 1.

5 Se observa que las muestras de polímeros 8 y 9 proporcionan una excelente eficacia de molienda, trabajabilidad mejorada y buena resistencia a la compresión de un día. Por tanto, en otro método ejemplar y uso de la invención, R<sup>1</sup> en la estructura (II) representa hidrógeno; p representa un número entero de 0; y x representa un número entero de 1.

10 Se observa que la muestra de polímero 10 proporciona una excelente eficacia de molienda, trabajabilidad mejorada y buena resistencia a la compresión de un día. Por tanto, en otro método ejemplar y uso de la invención, R<sup>1</sup> en la estructura (II) representa hidrógeno; p representa un número entero de 1; y x representa un número entero de 4.

15 Por tanto, en métodos y usos preferentes de la invención, R<sup>1</sup> en la estructura (II) representa hidrógeno o un grupo metilo (grupo -CH<sub>3</sub>); p representa un número entero de 0 o 1; y x representa un número entero de 1 a 4.

### Ejemplo 9

20 Este ejemplo implica el ensayo de eficacia de molienda de los polímeros tipo peine de policarboxilato ejemplares descritos en el Ejemplo 8. Estos resultados se comparan con un control que no contiene ningún polímero u otro aditivo. Se trituran 95 partes de clínker de cemento Portland (Tipo I) y 5 partes de yeso en un molino de bolas de laboratorio junto con agua (muestra blanco) o de otro modo con un 45 % en peso de polímero tipo peine de policarboxilato en solución acuosa. Las muestras de cemento que contienen polímeros tipo peine de policarboxilato se muelen durante 2 horas y 30 minutos. El blanco se muele durante 2 horas y 50 minutos. Todas las muestras se trituran a 85-95 °C  
25 utilizando 3325 g de clínker y 175 g de yeso. Para cada muestra que se muele, 0,0285 % de polímeros tipo peine de policarboxilato y 0,0343 % de agua en peso de clínker y yeso.

30 Los resultados se muestran en la Tabla 8, incluyendo las áreas de superficie Blaine (BSA) de cada muestra molida. Los resultados indican que las muestras de polímero n<sup>os</sup>. 4 - 10 alcanzan BSA de 417 a 446 m<sup>2</sup>/kg en 2 horas y 30 minutos, en comparación con la muestra de control que se muele durante 2 horas 50 minutos usando solo agua.

Los resultados anteriores indican que los polímeros tipo peine de policarboxilato ejemplares mejoraron de manera variable las eficacias de molienda en comparación con los resultados de la muestra de control que contiene solo agua.

35

**Tabla 8**

|             | Tiempo de molienda (min) | BSA (m <sup>2</sup> /kg) | Eficacia de molienda (m <sup>2</sup> /kg-min) |
|-------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|
| Control     | 170                      | 440                      | 2,59                                          |
| Polímero 4  | 150                      | 446                      | 2,97                                          |
| Polímero 5  | 150                      | 417                      | 2,78                                          |
| Polímero 6  | 150                      | 418                      | 2,79                                          |
| Polímero 7  | 150                      | 445                      | 2,97                                          |
| Polímero 8  | 150                      | 424                      | 2,83                                          |
| Polímero 9  | 150                      | 417                      | 2,78                                          |
| Polímero 10 | 150                      | 422                      | 2,81                                          |

### Ejemplo 10

40 Este ejemplo ilustra el efecto, en términos de retención mejorada de trabajabilidad y resistencia a la compresión de un día, en muestras de cemento molidas usando muestras de polímero n<sup>os</sup>. 4 - 10 que incorporan enlaces éter y solo unidades de óxido de etileno (EO) en los dientes.

45 Las muestras de mortero se preparan según el protocolo de ensayo de mortero descrito en la norma europea EN-196 (1995). El mortero se vierte en un cono de revenimiento de mortero que luego se retira lentamente de una placa de acero para permitir que fluya el mortero moldeado. El cono tiene 150 mm de altura, 100 mm de diámetro base, y 50 mm de diámetro superior. La trabajabilidad se determina calculando la suma de la depresión (caída de la altura de la muestra de mortero) y el promedio de los dos diámetros en la base de la muestra de mortero tomada a 90 grados desde cada punto de medición en el diámetro de la base. Una vez que se mide la trabajabilidad, el mortero se devuelve al recipiente de mortero y se mezcla durante 15 segundos. El mortero mezclado nuevamente se coloca en un molde  
50 para formar una forma de prisma (según EN 196), y la muestra de mortero se vibra como se especifica en el protocolo EN 196. El ensayo de resistencia a la compresión según EN 196 se realiza luego en el mortero en forma de prisma después de un día y se informa como porcentaje basado en la resistencia proporcionada por el mortero hecho usando la muestra de mortero de control.

55 Se preparan quince muestras de mortero: una muestra de control y siete pares de mezclas que ilustran la diferencia

entre los polímeros tipo peine de policarboxilato que se añaden, por un lado, directamente al cemento de control (modo mezclado), y, por otro lado, polímeros de peine de policarboxilato que se rellenan con el cemento utilizado para hacer el mortero (modo relleno).

- 5 Para el modo mezclado, 0,0285 % de las muestras de polímero n<sup>os</sup>. 4 - 10 se añaden al cemento molido de control. La molienda se realiza como se describe en el Ejemplo 8. Los resultados comparativos se muestran en la Tabla 9.

Como se muestra en la Tabla 9, la trabajabilidad y la resistencia de un día son retenidas por los polímeros (que contienen enlaces éter) como se enseña en la presente invención.

- 10 Se observa una resistencia significativamente menor de un día con respecto a los morteros de relleno usando muestras de polímero n<sup>os</sup>. 5, 8, y 10. Se cree que esta pérdida de resistencia es atribuible a las finuras más bajas de los cementos relleno usando muestras de polímeros n<sup>os</sup>. 5, 8 y 10. Se observa que el intervalo de BSA es 417 - 422 m<sup>2</sup>/kg para las muestras molidas en comparación con BSA de 440 m<sup>2</sup>/kg observada para la muestra de control (molida).

15

**Tabla 9**

|             | BSA (m <sup>2</sup> /kg) | Trabajabilidad (mm)             |       |               | Resistencia 1-D (% de control)  |       |               |
|-------------|--------------------------|---------------------------------|-------|---------------|---------------------------------|-------|---------------|
|             |                          | Mezclar con control de molienda | Moler | Moler Mezclar | Mezclar con control de molienda | Moler | Moler Mezclar |
| Control     | 440                      | 69                              | 69    | 0             | 100                             | 100   | 0             |
| Polímero 4  | 446                      | 115                             | 129   | 14            | 112                             | 115   | 3             |
| Polímero 5  | 417                      | 143                             | 138   | -5            | 120                             | 95    | -25           |
| Polímero 6  | 418                      | 122                             | 126   | 4             | 111                             | 112   | 1             |
| Polímero 7  | 445                      | 96                              | 130   | 34            | 108                             | 103   | -5            |
| Polímero 8  | 424                      | 120                             | 118   | -2            | 114                             | 102   | -12           |
| Polímero 9  | 417                      | 141                             | 138   | -3            | 103                             | 101   | -2            |
| Polímero 10 | 422                      | 143                             | 159   | 16            | 119                             | 103   | -16           |

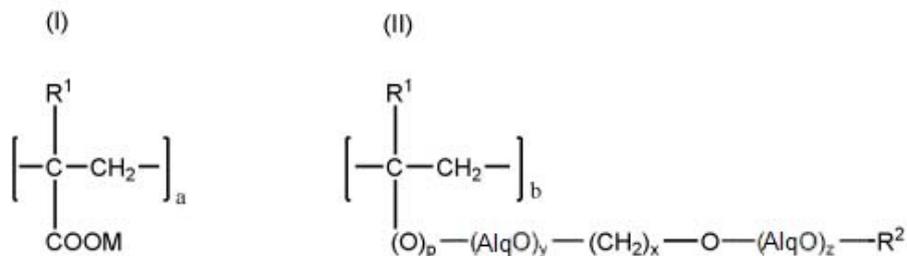
**Ejemplo 11**

- 20 Los usos y métodos ejemplares de la invención pueden comprender al menos un antiespumante para controlar la cantidad de aire en el mortero. Por ejemplo, los inventores creen que un antiespumante convencional como tri-n-butilfosfato se puede mezclar con el cemento que contiene el polímero tipo peine de policarboxilato que contiene un esqueleto de carbono y grupos de polioxialqueno laterales con grupos de enlace que comprenden al menos un grupo éter como se describió anteriormente, y esto se realiza preferentemente después de la molienda y más preferentemente durante el almacenamiento o envasado del producto de cemento.
- 25

El ejemplo y las realizaciones anteriores estaban presentes solo con fines ilustrativos y no pretendían limitar el alcance de la invención.

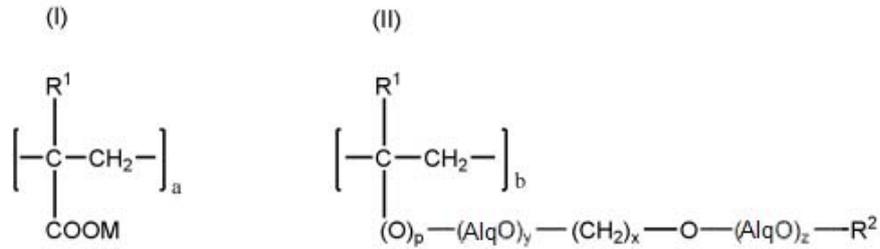
## REIVINDICACIONES

1. Un método para retener la trabajabilidad y la resistencia de un material cementoso molido que comprende: introducir, en un material cementoso como aditivo de relleno antes o durante la molienda de dicho material cementoso, al menos un polímero tipo peine de policarboxilato en la cantidad de 0,002-0,4 por ciento basándose en el peso seco del material cementoso, teniendo dicho polímero tipo peine un esqueleto que contiene carbono y grupos laterales representados por las estructuras (I) y (II) como se muestra a continuación:

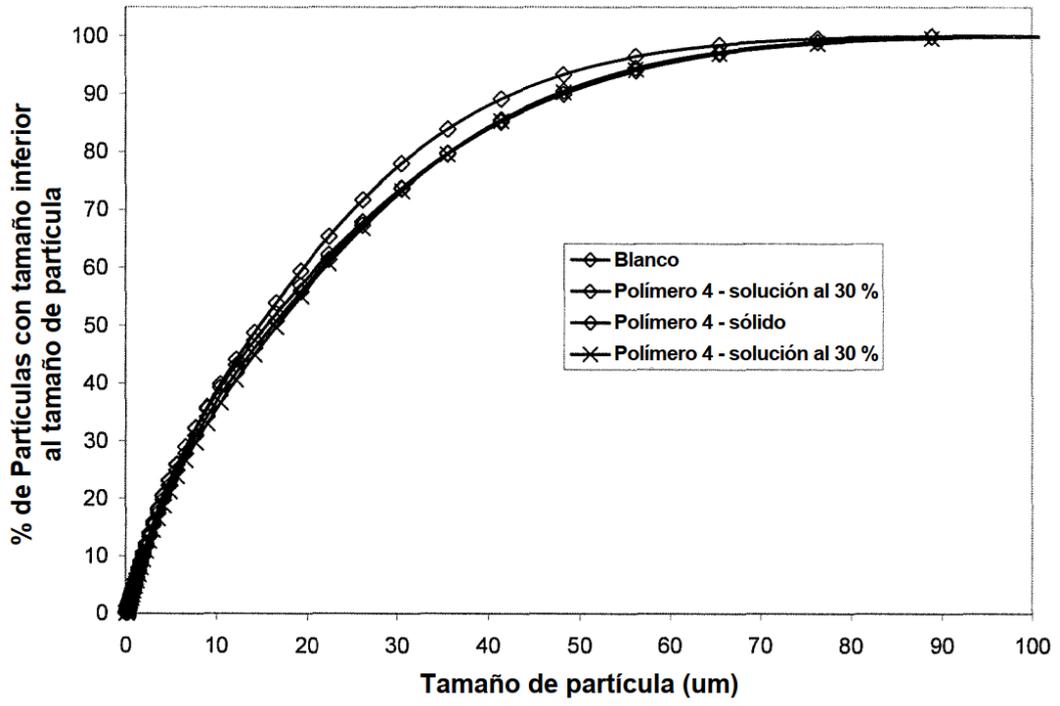


- 10 en donde cada  $\text{R}^1$  representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo (grupo  $-\text{CH}_3$ ); M representa un átomo de hidrógeno, un catión de metal alcalino o metal alcalinotérreo, grupos amonio o amino orgánico o una mezcla de los mismos;
- 15 Alq representa un grupo alquileo  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ ;
- p representa un número entero de 0 - 1;
- x representa un número entero de 1 - 4;
- y representa un número de 0;
- z representa un número de 5 - 300;
- 20  $\text{R}^2$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene 1-4 átomos de carbono; y "a" y "b" son valores numéricos que representan el porcentaje molar de la estructura polimérica, en donde a es 30-90 y b es 10-70.
2. El método de la reivindicación 1 en donde dicho material cementoso comprende cemento Portland, clínker de cemento, cenizas volátiles, escoria granulada de alto horno, caliza, puzolana natural, o mezcla de los mismos.
- 25 3. El método de la reivindicación 2 en donde dicho material cementoso es clínker de cemento.
4. El método de la reivindicación 3 en donde dicho material cementoso comprende cemento y al menos uno de cenizas volátiles, escoria granulada de alto horno, caliza, o puzolana natural.
- 30 5. El método de la reivindicación 1 en donde dicho AlqO representa óxido de etileno ("EO") y óxido de propileno ("PO") en donde la relación de porcentaje molar de EO:PO es de 90:10 a 100:0.
- 35 6. El método de la reivindicación 1, en donde dicho aditivo de relleno que contiene dicho polímero tipo peine de policarboxilato está en forma sólida.
7. El método de la reivindicación 1, que comprende además añadir una amina o alcanolamina o una mezcla de las mismas.
- 40 8. El método de la reivindicación 1, que comprende además añadir al menos un antiespumante a dicho material cementoso antes, durante, o después de la molienda.
9. El método de la reivindicación 8, en donde dicho al menos un antiespumante se añade a dicho material cementoso después de la molienda.
- 45 10. El método de la reivindicación 1 en donde  $\text{R}^2$  en la estructura (II) representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo (grupo  $-\text{CH}_3$ ); y z representa un número de 10-300.
- 50 11. Uso para retener la trabajabilidad y resistencia de un material cementoso molido de una composición que comprende:

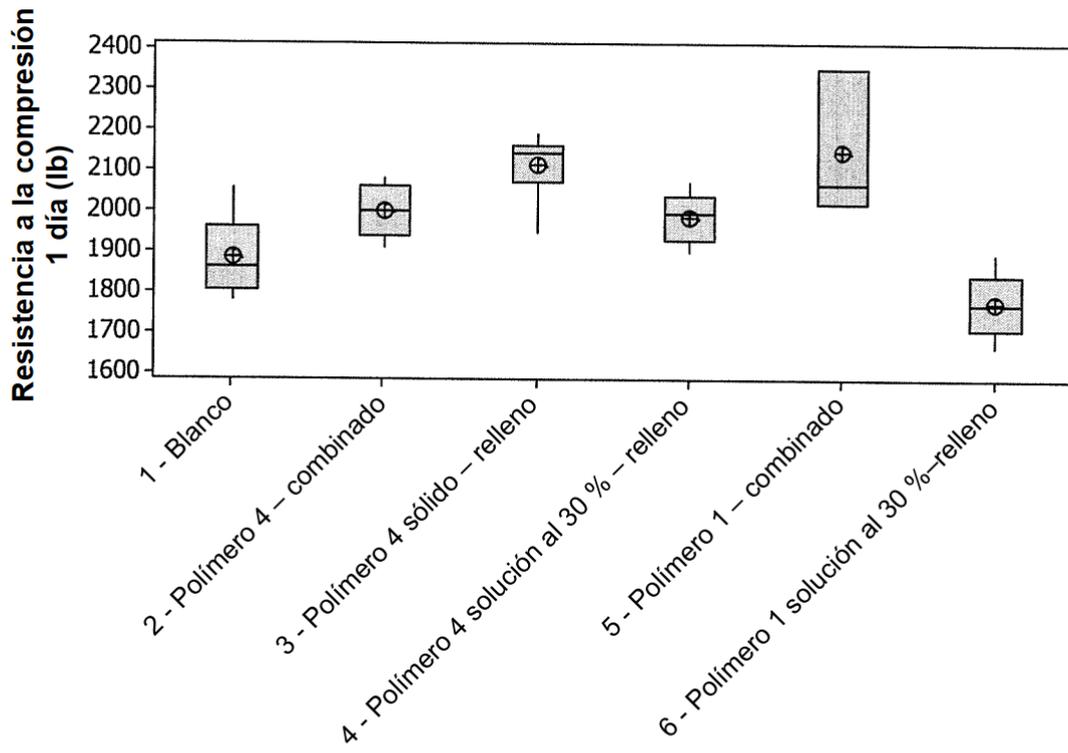
al menos un polímero tipo peine de policarboxilato que tiene un esqueleto que contiene carbono y grupos laterales que comprenden los grupos unidos representados por las estructuras (I) y (II) como se muestra a continuación:



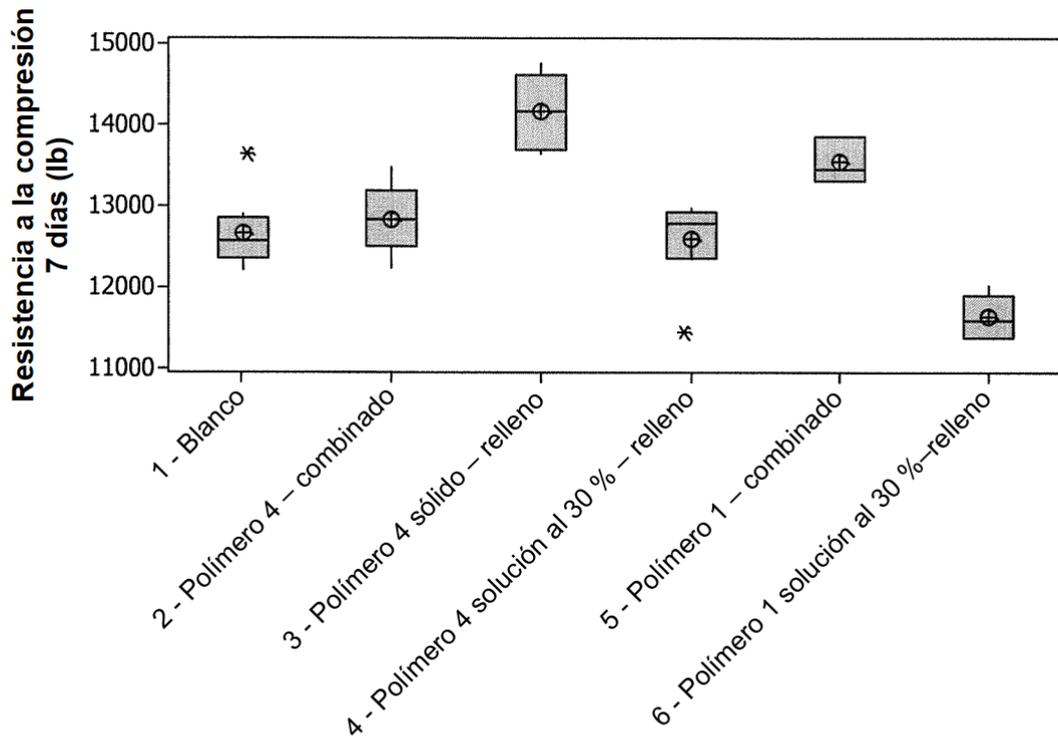
- 5 en donde cada R<sup>1</sup> representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo (grupo -CH<sub>3</sub>);  
M representa un átomo de hidrógeno, un catión de metal alcalino o metal alcalinotérreo, grupos amonio o amino orgánico o una mezcla de los mismos;  
Alq representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>;  
p representa un número entero de 0 - 1;  
x representa un número entero de 1 - 4;  
y representa un número de 0;  
10 z representa un número de 5 - 300;  
R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene 1-4 átomos de carbono; y  
"a" y "b" son valores numéricos que representan el porcentaje molar de la estructura polimérica, en donde a es 30-90 y b es 10-70; y  
15 al menos un aditivo de molienda de cemento seleccionado del grupo que consiste en aminas, alcanolaminas, glicoles, o mezclas de los mismos,  
en donde dicha composición se introduce en el material cementoso como aditivo de relleno antes o durante la molienda de dicho material cementoso.
12. Uso según la reivindicación 11 en donde dicho al menos un aditivo de molienda de cemento es una alcanolamina.  
20
13. Uso según la reivindicación 11 en donde la composición comprende al menos un antiespumante.
14. Uso según la reivindicación 11 en donde R<sup>2</sup> en la estructura (II) representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo (grupo -CH<sub>3</sub>); y z representa un número de 10-300.



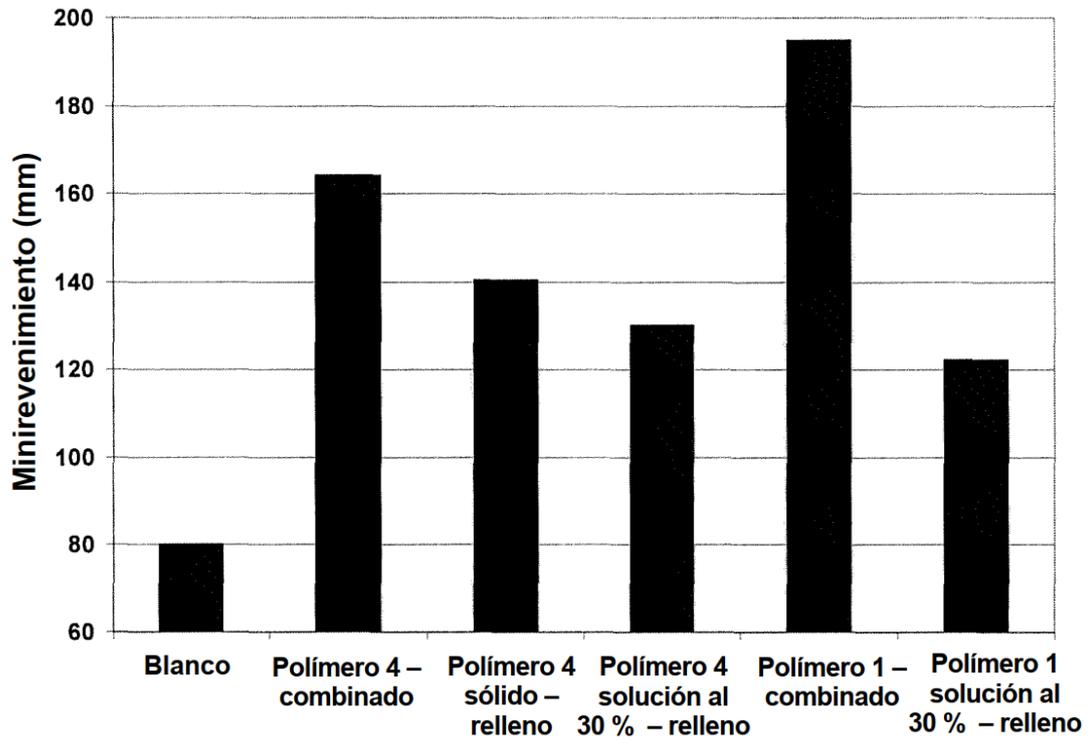
**FIG. 1**



**FIG. 2**



**FIG. 3**



**FIG. 4**