

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 705**

51 Int. Cl.:

C04B 103/52 (2006.01)

C04B 7/52 (2006.01)

C04B 24/32 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2008** **E 08827359 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016** **EP 2177488**

54 Título: **Método para producir un polvo hidráulico**

30 Prioridad:

10.08.2007 JP 2007210155

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

26.04.2016

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION (100.0%)
14-10, NIHONBASHI KAYABACHO 1-CHOME
CHUO-KU
TOKYO 103-8210, JP**

72 Inventor/es:

**SHIMODA, MASAOKI;
SHONAKA, MASAFUMI;
HAMAI, TOSHIMASA y
KOBATA, KENICHI**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 567 705 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

Método para producir un polvo hidráulico

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para preparar un polvo hidráulico.

Antecedentes de la invención

10 Los compuestos hidráulicos, por ejemplo, clínker de cemento Portland, escoria de alto horno y similares se muelen para dar diversos tipos de polvo hidráulico. Por ejemplo, el cemento Portland se produce por calcinación de materias primas tales como caliza, arcilla o desechos de hierro para obtener clínker, adición de una cantidad apropiada de yeso y molienda de la mezcla. En este caso, con el fin de aumentar la eficacia de la molienda, se usa un adyuvante de molienda tal como dietilenglicol o trietanolamina. Para un proceso de molienda, es deseable que los compuestos hidráulicos se preparen de forma tan eficaz como sea posible con un tamaño de partícula deseado. Por tales razones, se ha usado un adyuvante de molienda para los procesos de molienda convencionales.

20 Con respecto al adyuvante de molienda, se conocen oligómeros de alquilenglicol inferior tal como propilenglicol o dietilenglicol (por ejemplo, véanse los documentos de Patente JP-A 7-33487, JP-A 11-157891 y JP-A 11-322380), alcanolaminas tales como trietanolamina (por ejemplo, véase el documento de Patente JP-A 2002-160959), ácidos grasos tales como ácido esteárico o compuestos aromáticos tales como fenol (por ejemplo, véase el documento de Patente JP-A 5-147984), e hidroxialquilhidrazina o ácido terc-butilacético y similares (por ejemplo, véase el documento de Patente JP-A 11-60298). Además, también se conoce que se usa glicerina como adyuvante de molienda (por ejemplo, véanse los documentos de Patente JP-A 5-147984 y JP-A 11-60298), se usa sal de ácido lignosulfónico en combinación con glicerina (por ejemplo, véase el documento de Patente JP-A 57-100952), y se usan aguas residuales de planta orgánica que incluyen alcoholes polihídricos (por ejemplo, véase el documento de Patente JP-A 2005-89287). En particular, se conocen que dietilenglicol o trietanolamina tienen una buena eficacia de molienda y también se pueden preparar en un tamaño de partícula deseado con una velocidad relativamente elevada.

35 Mientras tanto, existe un problema de pérdida de calidad debido a la disminución de la resistencia del cemento, dependiendo de las condiciones de la producción y la conservación del mismo. La razón para tal disminución de resistencia incluye los efectos de la intemperie sobre el cemento que están causados por la humedad liberada del agua de unión del dihidrato de yeso incluido en el cemento cuando el cemento se almacena en un silo o etc. a temperatura elevada, o los efectos de la intemperie sobre el cemento causados por la humedad contenida en el aire cuando el cemento se transfiere con aire. Como medio para afrontar tales problemas, se describe como método eficaz en el documento de Patente JP-A 3-187958 añadir aceite de silicona para moler y fabricar el cemento.

40 Del n.º CAS 31694-55-0, se conoce el glicerol etoxilado, en el que se añaden más de 1 y hasta menos de 6,5 moles de óxido de etileno. El documento de Patente US 3615785 se refiere a la molienda de cemento hidráulico con una pequeña cantidad de un aditivo que está compuesto por polioles solubles en agua y una sal soluble en agua de un ácido alifático. Se pueden usar los productos reacción formados por reacción de EO o PO o polietilenglicol o polipropilenglicol con compuestos de base de hidrógeno activo tales como polialcoholes, ácidos policarboxílicos, poliaminas o polifenoles.

50 El documento de Patente JP 54-043188 desvela algunos aductos de óxido de alquileno con compuestos que tienen un hidrógeno activo. El documento de Patente JP 57-088046 describe que se consigue una inhibición de conjunto de paquete en la que se usa un aducto de óxido de alquileno de polisacárido.

El documento de Patente JP 2001-058855 se refiere a una enseñanza similar y se menciona un aducto de óxido de alquileno de ácido oxicarboxílico.

Sumario de la invención

55 La presente invención se refiere un método para preparar un polvo hidráulico, que incluye una etapa de molienda de un compuesto hidráulico en presencia de un compuesto (a) que se obtiene por adición de un óxido de alquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono a un compuesto que no tiene ningún grupo amino, pero tiene un hidrógeno activo, con la condición de que se excluyen polietilenglicol y polipropilenglicol (en lo sucesivo en el presente documento, denominado compuesto (a)), en el que el compuesto (a) es un compuesto que se obtiene por adición de 0,5 a 60 6 moles en promedio de óxido de etileno y/o óxido de propileno a 1 mol de glicerina.

Preferentemente, la molienda del compuesto hidráulico se lleva a cabo en presencia de un agente antiespumante (b).

65

La presente invención se refiere además a un polvo hidráulico que se puede obtener mediante uno cualquiera de los métodos de preparación descritos anteriormente.

Descripción detallada de la invención

El uso de dietilenglicol, que se emplea ampliamente como adyuvante de molienda para compuestos hidráulicos, se limita considerablemente dado que se puede considerar su influencia en la seguridad o la salud cuando se usa. Mientras tanto, la trietanolamina tampoco podrá usarse libremente en el futuro, dado que es uno de los materiales denominados de segunda clase en la Ley de Prohibición de Producción, Distribución y Posesión de Armas Químicas. Como tal, es necesario el desarrollo de un nuevo compuesto que pueda sustituir a la trietanolamina.

Mientras tanto, la glicerina, que se conoce desde hace tiempo como adyuvante de molienda para compuestos hidráulicos (véanse los documentos de Patente JP-A 5-147984 y JP-A 11-60298), tiene una seguridad garantizada al originarse a partir de componentes grasos naturales en comparación con el dietilenglicol y la trietanolamina. Sin embargo, tiene una alta viscosidad líquida, y sus propiedades de manipulación y la eficacia de molienda inicial tienden a ser malas.

Además, el aceite de silicona, que se cree que es capaz de inhibir la reducción en la resistencia del cemento debido al deterioro, se sabe que forma una película de aceite sobre la superficie de las partículas de cemento para exhibir un efecto repelente al agua. Como tal, existe una preocupación con respecto a su influencia sobre la reacción de hidratación de las partículas de cemento, especialmente su influencia sobre el tiempo de curado para exhibir una reacción de hidratación inicial. Además, dado que un material aceitoso tal como aceite de silicona y similar tiene un efecto antiformador, se espera que sea difícil la preparación de una composición hidráulica que incluya aire tal como mortero de burbujas de aire u hormigón AE y similar.

La presente invención proporciona un método para preparar un polvo hidráulico, que puede garantizar la seguridad de un adyuvante de molienda y reducir el tiempo para obtener un tamaño de partícula deseado que tenga una buena eficacia de molienda, y pueda producir un polvo hidráulico, tal como cemento, desprovisto de la reducción de resistencia debido al deterioro.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para preparar un polvo hidráulico, que puede garantizar la seguridad de un adyuvante de molienda y reducir el tiempo para obtener un tamaño de partícula deseado que tenga una buena eficacia de molienda durante el proceso de molienda, y pueda producir un polvo hidráulico, tal como cemento, desprovisto de la reducción de resistencia debido al deterioro. De acuerdo con la presente invención, se puede suprimir la reducción de la resistencia debido a un aumento en la cantidad de flujo de aire o el deterioro.

El compuesto hidráulico incluye un material que tiene una propiedad de curado con reacción con agua y un compuesto que no tiene ninguna propiedad de curado por sí mismo. También incluye, cuando se usan dos o más tipos en combinación, un compuesto que puede formar un hidrato basado en una interacción entre los dos o más tipos con agua y curarse. Generalmente, cuando se muele un compuesto hidráulico, por ejemplo clínker de cemento, se pueden producir una fractura intercrystalina y una fractura transcrystalina. En el caso de la fractura transcrystalina, se rompe un enlace iónico Ca-O de modo que se producen una superficie que porta un exceso de cationes (Ca^{2+}) y una superficie que porta un exceso de aniones (O^{2-}). Además, se acorta la distancia que se encuentra bajo la influencia de la fuerza electrostática debido al impacto por un amolador para producir aglomeración. En consecuencia, la eficacia de molienda se vuelve mala. Se cree que un adyuvante de molienda aumenta la eficacia de molienda por reducción de la energía superficial de la superficie fracturada de las partículas para inhibir la aglomeración.

De acuerdo con la presente invención, al tener un compuesto (a) presente en el momento de la molienda de los compuestos hidráulicos, los compuestos se pueden moler rápidamente hasta un tamaño de partícula deseado. Aunque el mecanismo detallado es incierto, se estima que disminuye la propiedad de viscosidad líquida (viscosidad) del compuesto (a) como adyuvante de molienda para aumentar la propiedad de extensión y humectación sobre los materiales que se van a moler. En consecuencia, se puede adherir con mayor rapidez y homogeneidad a los materiales que se van a moler de modo que mejora la eficacia de molienda. De acuerdo con la presente invención, al tener un compuesto (a) y un agente antiespumante (b) presentes en el momento de la molienda de los compuestos hidráulicos, los compuestos se pueden moler rápidamente hasta un tamaño de partícula deseado. Aunque el mecanismo detallado es incierto, se estima que el compuesto (a) como adyuvante de molienda se puede adherir con mayor rapidez y homogeneidad a los materiales que se van a moler de modo que la eficacia de molienda mejora. Se considera que esta mejora se debe a los hechos de que la propiedad de viscosidad líquida (viscosidad) del compuesto (a) es tan baja como para aumentar la propiedad de extensión y humectación sobre los materiales que se van a moler.

Además, al moler los compuestos hidráulicos en presencia del compuesto (a) que tiene una propiedad de retención de agua, se estima que se eliminan los efectos de la intemperie sobre los compuestos hidráulicos y también la reducción de resistencia del polvo hidráulico debida al deterioro.

El compuesto (a) es un aducto de un óxido de alquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono en un compuesto sin ningún grupo amino por seguridad pero con un hidrógeno activo (con la condición de que se excluyan polietilenglicol y polipropilenglicol), y preferentemente es un compuesto con una viscosidad fija. El compuesto (a) es un compuesto que se obtiene por adición de 0,5 a 6 moles en promedio de óxido de etileno y/u óxido de propileno a 1 mol de glicerina.

El número de moles añadidos en promedio de EO y/o PO es de 0,5 a 6 moles, preferentemente de 1 a 5 moles, y más preferentemente de 1 a 4 moles por un mol de glicerina. El compuesto (a1) es preferentemente un compuesto obtenido por adición de EO en una cantidad en promedio de 0,5 a 6 moles, más preferentemente de 1 a 5 moles, incluso más preferentemente de 1 a 4 moles, a glicerina.

El método para producir el compuesto (a) se puede llevar a cabo de acuerdo con métodos conocidos públicamente.

El cemento Portland se prepara por lo general en forma de un polvo que tiene un área superficial específica, es decir, un valor de Blaine, de 2500 cm²/g o más, producido mediante molienda previa de clínker (también denominado "clínker de cemento", que en ocasiones contiene yeso), clínker que es un compuesto hidráulico obtenible por calcinación de materias primas tales como caliza, arcilla o desechos de metal, adición de una cantidad apropiada de yeso y molienda para acabado. El compuesto (a) de la presente invención se usa como adyuvante de molienda para moler, o preferentemente como adyuvante de molienda para molienda de acabado. El compuesto (a) se usa preferentemente en una cantidad de 0,001 a 0,2 partes en peso, o más preferentemente en una cantidad de 0,005 a 0,1 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de compuesto hidráulico, especialmente clínker de cemento, para obtener una molienda rápida con un tamaño de partícula deseado. La molienda de un compuesto hidráulico, particularmente clínker, más particularmente molienda de acabado, se lleva a cabo preferentemente después de añadir el compuesto (a) a las materias primas que incluyen un compuesto hidráulico, particularmente clínker. El método de adición incluye hacer gotear o producir una lluvia fina de un líquido del compuesto (a) o una mezcla que incluye el compuesto (a) y otros componentes.

En la presente invención, el compuesto (a) es preferentemente un líquido que tiene baja viscosidad, en términos de fácil manipulación y eficacia de molienda. Específicamente, es preferente un compuesto líquido que tiene una viscosidad de 1000 mPa·s o menos a 25 °C. La viscosidad se mide mediante el uso de un viscosímetro (tipo BM; fabricado por Tokyo Keiki Kogyo Co., Ltd.). Además, en términos de fácil manipulación, el compuesto (a) se puede preparar y usar en forma de una solución acuosa. En este caso, la concentración del compuesto (a) es preferentemente de un 50 a un 99 % en peso. El uso de una solución acuosa del compuesto (a) es tan importante que puede facilitar una extensión rápida y homogénea del compuesto (a) sobre un componente hidráulico. Sin embargo, dado que está en contacto con un componente hidráulico, el agua incluida en una solución acuosa se absorbe rápidamente por o reacciona con el compuesto hidráulico de modo que el compuesto (a) se concentra en una etapa relativamente temprana de la molienda. En consecuencia, al estar en un estado de casi un 100 % de producto, coexiste con el compuesto hidráulico para transcurrir con la molienda. Por tales razones, es importante para el propio compuesto (a) tener una baja viscosidad con el fin de obtener un efecto de molienda. A este respecto, un adyuvante de molienda tal como glicerina que tiene una alta viscosidad intrínseca no es adecuado solo para obtener una mejora en la eficacia de molienda en el nivel de equipación real.

De acuerdo con la presente invención, las condiciones para la molienda se pueden ajustar para obtener un polvo que tiene un tamaño de partícula apropiado dependiendo de las materias primas, uso y similar. En general, es preferente que el compuesto hidráulico, especialmente clínker, se muele hasta que llegue a tener un área superficial específica, es decir, un valor de Blaine, de 2500 a 5000 cm²/g.

El aparato de molienda usado para moler el compuesto hidráulico, particularmente clínker, más particularmente para molienda de acabado, no se limita de forma específica. Sin embargo, un ejemplo del mismo incluye un molino de bolas que se usa generalmente para moler cemento y similares. El material para los medios de molienda de los aparatos (bolas de molienda) tiene deseablemente una dureza que es mayor o igual que la del material que se va a moler (por ejemplo, aluminato de calcio para el clínker de cemento). Algunos productos disponibles en el mercado incluyen, por ejemplo, alúmina, óxido de circonio, óxido de titanio, carburo de tungsteno y similares.

El compuesto (a) de la presente invención es preferente como adyuvante de molienda para un compuesto hidráulico, especialmente para clínker. Es decir, se proporciona un método de molienda de un compuesto hidráulico, especialmente clínker, mediante el uso del compuesto (a) como adyuvante de molienda para moler un compuesto hidráulico, especialmente clínker, más específicamente para molienda de acabado. En este caso, el compuesto (a) se usa preferentemente en una cantidad de 0,001 a 0,2 partes en peso, más preferentemente de 0,005 a 0,1 partes en peso, e incluso más preferentemente de 0,02 a 0,06 partes en peso, por 100 partes en peso de compuesto hidráulico, especialmente clínker.

El adyuvante de molienda de la presente invención se puede usar en una combinación de dos o más. Además, se puede usar en combinación con otro adyuvante de molienda. Por ejemplo, se puede usar otro adyuvante de molienda en una cantidad de un 40 % en peso o inferior con respecto al peso total del adyuvante de molienda. En términos de fácil manipulación, otro adyuvante de molienda es un compuesto que tiene una viscosidad menor que la

del compuesto (a). También se pueden usar dietilenglicol o trietanolamina que son eficaces para disminuir la viscosidad incluso en una pequeña cantidad, o glicerina como componente natural para asegurar la seguridad. Como tal, la presente invención proporciona un adyuvante de molienda que contiene compuesto (a) y glicerina. En este caso, la proporción en peso entre el compuesto (a) y la glicerina es preferentemente de 99/1 a 50/50 (compuesto (a)/glicerina), y más preferentemente de 99/1 a 70/30. De acuerdo con el método de preparación de la presente invención, es preferente que el compuesto hidráulico se muele en presencia de compuesto (a) y glicerina, y en este caso la proporción en peso entre el compuesto (a) y la glicerina está preferentemente dentro del intervalo. Además, la glicerina se usa preferentemente en una cantidad de 0,0001 a 0,05 partes en peso, más preferentemente de 0,001 a 0,03 partes en peso, e incluso más preferentemente de 0,005 a 0,02 partes en peso, por 100 partes en peso de compuesto hidráulico, especialmente clínker.

El polvo hidráulico obtenido con el método de preparación de la presente invención está desprovisto de la reducción de resistencia causada por el deterioro. El polvo hidráulico incluye cemento Portland, escoria de alto horno, cemento de alúmina, ceniza volante, caliza y yeso. El compuesto hidráulico que se somete a la molienda es una materia prima para estos polvos hidráulicos.

Cuando la preparación se lleva a cabo en presencia de agente antiespumante (b), con el fin de suprimir los efectos de la intemperie sobre el compuesto hidráulico, el compuesto (a) es un compuesto en el que se añaden en promedio de 0,5 a 6 moles de óxido de etileno y/o óxido de propileno por un mol de glicerina. Con el fin de mantener tanto la resistencia como la inhibición de los efectos de la intemperie, el compuesto (a) es un compuesto en el que se añaden en promedio preferentemente de 2 a 4 moles, más preferentemente de 3 a 4 moles de óxido de etileno y/o óxido de propileno por un mol de glicerina.

De acuerdo con la presente invención, el agente antiespumante (b) puede suprimir la reducción de resistencia que está causada por el aumento de la cantidad de aire en una composición hidráulica debido al compuesto (a). Al tener un agente antiespumante (b) en un proceso de preparación de un polvo hidráulico, se distribuye homogéneamente sobre el polvo hidráulico de modo que se puede obtener el efecto de supresión mostrado anteriormente. Como tal, se proporciona un método para la preparación de un polvo hidráulico mediante el uso tanto del compuesto (a) como del agente antiespumante (b) en combinación para acortar el tiempo para obtener un tamaño de partícula deseado, mientras se mantiene la seguridad del adyuvante de molienda, de modo que la eficacia de molienda es buena y el polvo hidráulico, tal como cemento, está desprovisto de la reducción de resistencia causada por el aumento de la cantidad de aire o el deterioro.

Con respecto al agente antiespumante (b), son preferentes un agente antiespumante de silicio, un agente antiespumante de éster de ácido graso, y un agente antiespumante de éter. Con respecto al agente antiespumante de silicio, es más preferente dimetilpolisiloxano. Un éster de ácido graso de polialquilenglicol y un polialquilenglicol éter son más preferentes para el agente antiespumante de éster de ácido graso y el agente antiespumante de éter, respectivamente.

Con respecto al agente antiespumante de silicio, es preferente un tipo emulsionado que sea compatible con agua. Tal agente antiespumante de tipo emulsionado incluye productos disponibles en el mercado tales como KM-70 y KM-73A (ambos se fabrican en Shin-Estu Chemical Co., Ltd.), la serie TSA (Momentive Performance Materials Japan LLC), la serie antiespumante FS (Dow Corning Toray Co., Ltd.) o Anti-foam E-20 (Kao Corporation).

Con respecto al agente antiespumante de éster de ácido graso, se pueden mencionar Rheodol TW-L120 (Kao Corporation), Neofix, Foamlex (ambos se fabrican en NICCA CHEMICAL CO., LTD) y similares, que incluyen éster de ácido graso de polialquilenglicol como componente principal.

Con respecto al agente antiespumante de éter, se pueden mencionar productos disponibles en el mercado tales como polioxipropileno (número de moles añadido en promedio de 3) lauriléter [agente antiespumante N.º 8, Kao Corporation], polioxipropileno (número de moles añadido en promedio de 3) polioxietileno (número de moles añadido en promedio de 1) lauriléter [agente antiespumante N.º 11, Kao Corporation] tal como polialquilenglicoléter o desespumante SN 15-P, Foamaster PC [ambos se fabrican en San Nopco Limited.], la serie Adeka Pluronic [ADEKA Corporation] y similares.

Con respecto al agente antiespumante (b), es preferente un agente antiespumante de éster de ácido graso teniendo en cuenta que puede ser útil para la supresión de la reducción de resistencia. La proporción en peso entre el compuesto (a) y el agente antiespumante (b) es preferentemente $(a)/(b) = 99/1$ a $50/50$, más preferentemente de $97/3$ a $60/40$, e incluso más preferentemente de $95/5$ a $70/30$ en términos de supresión de la reducción de resistencia. Además, la proporción en peso entre el compuesto (a) y agente antiespumante (b) se calcula basándose en su cantidad eficaz (cantidad sólida).

El cemento Portland se prepara por lo general en forma de un polvo que tiene un área superficial específica, es decir, un valor de Blaine, de $2500 \text{ cm}^2/\text{g}$ o más, producido mediante molienda previa de clínker (también denominado "clínker de cemento", que en ocasiones contiene yeso), clínker que es un compuesto hidráulico obtenible por calcinación de materias primas tales como caliza, arcilla o desechos de metal, adición de una cantidad apropiada de

yeso y molienda para acabado. El compuesto (a) y el agente antiespumante (b) de la presente invención se usan como adyuvante de molienda para moler, o preferentemente como adyuvante de molienda para molienda de acabado. Es decir, se proporciona un método para moler un compuesto hidráulico, por ejemplo clínker, en el que se usan el compuesto (a), particularmente el compuesto (a1), y agente antiespumante (b) para moler un compuesto hidráulico, particularmente clínker, más particularmente para molienda de acabado. En este caso, con el fin de obtener una molienda relativamente rápida con el tamaño de partícula deseado, se usa preferentemente el compuesto (a), especialmente el compuesto (a1'), en una cantidad de 0,001 a 0,2 partes en peso, más preferentemente en una cantidad de 0,005 a 0,1 partes en peso, o incluso más preferentemente en una cantidad de 0,02 a 0,06 partes en peso y se usa el agente antiespumante (b) en una cantidad de 0,0001 a 0,1 partes en peso, más preferentemente en una cantidad de 0,0005 a 0,05 partes en peso, o incluso más preferentemente en una cantidad de 0,001 a 0,03 partes en peso, por 100 partes en peso de compuesto hidráulico, por ejemplo, clínker. El óxido de alquileno que se añade al compuesto (a1) es preferentemente EO y/o PO, aunque EO es más preferente. Además, el método para la adición al componente hidráulico incluye hacer gotear o producir una lluvia fina de una mezcla líquida que incluye el compuesto (a) y el agente antiespumante (b) o una mezcla líquida que incluye el compuesto (a), el agente antiespumante (b) y otros componentes.

En términos de fácil manipulación, el compuesto (a) y el agente antiespumante (b) se pueden usar en forma de una solución acuosa. En este caso, la concentración del compuesto (a) es preferentemente de un 50 a un 99 % en peso. La concentración del agente antiespumante (b) es preferentemente de un 0,5 a un 44,5 % en peso. El uso de una solución acuosa que incluye el compuesto (a) y agente antiespumante (b) es importante porque puede facilitar una extensión amplia y homogénea del compuesto (a) y el agente antiespumante (b) sobre un componente hidráulico. Sin embargo, dado que está en contacto con un componente hidráulico, el agua incluida en una solución acuosa se absorbe rápidamente por el compuesto hidráulico de modo que el compuesto (a) y el agente antiespumante (b) se concentran en una etapa relativamente temprana de la molienda. En consecuencia, al estar presentes en una concentración de sólido muy elevada, coexisten con el compuesto hidráulico para transcurrir con la molienda. Por tales razones, es importante para el propio compuesto (a) tener una baja viscosidad con el fin de obtener un efecto de molienda. A este respecto, un adyuvante de molienda tal como glicerina que tiene una alta viscosidad intrínseca no es adecuado solo para obtener una mejora en la eficacia de molienda en el nivel de equipación real.

De acuerdo con la presente invención, las condiciones para la molienda se pueden ajustar para obtener un polvo que tiene un tamaño de partícula apropiado dependiendo de las materias primas, uso y similar. En general, es preferente que el compuesto hidráulico, especialmente clínker, se muele hasta que llegue a tener un área superficial específica, es decir, un valor de Blaine, de 2500 a 5000 cm²/g.

Para el adyuvante de molienda de la presente invención, el compuesto (a) y el agente antiespumante (b) se pueden usar en combinación de dos o más, respectivamente. Además, como se ha descrito anteriormente, se pueden usar en combinación con otro adyuvante de molienda.

Ejemplos

En lo sucesivo en el presente documento, se describen las realizaciones de la presente invención por referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, es evidente que los ejemplos se han de considerar únicamente como una muestra a modo de ejemplo y no se pretende que limiten la presente invención.

(Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 1)

Los materiales que se describen a continuación se prepararon por mezcla de las cantidades que se describen a continuación y se añadieron de una vez, y a continuación se molieron con un molino de bolas. En este caso, la eficacia de molienda (tiempo para alcanzar el estado molido) y el ensayo de resistencia del cemento obtenido de ese modo se evaluaron como se describe posteriormente. Los resultados se dan en la Tabla 1.

(1-1) Materiales usados

- Clínker: clínker para cemento Portland general, obtenido por combinación de las materias primas caliza, arcilla, silicato, óxido de hierro y similar para tener una composición de CaO: aproximadamente un 65 %, SiO₂: aproximadamente un 22 %, Al₂O₃: aproximadamente un 5 %, Fe₂O₃: aproximadamente un 3 %, MgO y otros: aproximadamente un 3 % (base en peso), calcinación, y molienda de los mismos usando el primer lugar una machacadora y una amoladora.
- Dihidrato de yeso: dihidrato de yeso que tiene SO₃ en una cantidad de un 44,13 %.
- Adyuvante de molienda: véanse la Tabla 1 y el Ejemplo de Preparación descrito posteriormente.

Ejemplo de Preparación 1 (Preparación de un producto que tiene en promedio un mol de EO por glicerina)

A una autoclave de 2 l se añadieron y KOH (230,3 g y 1,4 g, respectivamente) y la temperatura se aumentó a 130 °C mientras se agitaba a una velocidad de aproximadamente 600 rpm. A continuación, la mezcla se deshidrató durante 30 min en unas condiciones de 130 °C, 1,3 kPa. A continuación, la temperatura se elevó a 155 °C. A la mezcla de

reacción resultante, se añadieron 110,1 g de EO para la reacción (correspondiente a un mol de EO por un mol de glicerina. Las condiciones de reacción fueron una temperatura de 155 °C y una presión de 0,1 a 0,3 Mpa (presión manométrica). Después de la finalización de la reacción, la temperatura se disminuyó a 80 °C para obtener un aducto que tenía en promedio un mol de EO por glicerina. La distribución de EO para el presente Ejemplo de Preparación fue la que sigue a continuación; glicerina sin reaccionar (EO = 0 mol): 36,1 %, EO = 1 mol: 37,0 %, EO = 2 moles: 19,1 %, EO = 3 moles: 6,1 %, EO = 4 moles: 1,3 %, EO = 5 moles: 0,2 % (el % se basa en peso y es el mismo para el resto).

Ejemplo de Preparación 2 (Preparación de un aducto que tiene en promedio 3 moles de EO por glicerina)

Se obtuvo un aducto que tenía en promedio 3 moles de EO por glicerina básicamente de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 1, excepto por el uso de 330,5 g de EO para la reacción con glicerina (correspondiente a 3 moles de EO por un mol de glicerina). Además, la distribución de EO para el presente Ejemplo de Preparación fue la que sigue a continuación; glicerina sin reaccionar (EO = 0 mol): 2,9 %, EO = 1 mol: 11,3 %, EO = 2 moles: 22,4 %, EO = 3 moles: 26,1 %, EO = 4 moles: 19,7 %, EO = 5 moles: 10,7 %, EO = 6 moles: 4,6 %, EO = 7 moles: 1,7 %, EO = 8 moles: 0,5 %, EO = 9 moles: 0,2 %.

Ejemplo de Preparación 3 (Preparación de un aducto que tiene en promedio 6 moles de EO por glicerina)

Se obtuvo un aducto que tenía en promedio 6 moles de EO por glicerina básicamente de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 1, excepto por el uso de 661,0 g de EO para la reacción con glicerina (correspondiente a 6 moles de EO por un mol de glicerina).

Ejemplo de Preparación 4 (Preparación de un aducto que tiene en promedio 9 moles de EO por glicerina) (Referencia)

Se obtuvo un aducto que tenía en promedio 9 moles de EO por glicerina básicamente de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 1, excepto por el uso de 991,4 g de EO para la reacción con glicerina (correspondiente a 9 moles de EO por un mol de glicerina). Además, la distribución de EO para el presente Ejemplo de Preparación fue la que sigue a continuación; EO = 3 moles: 0,2 %, EO = 4 moles: 1,2 %, EO = 5 moles: 3,6 %, EO = 6 moles: 7,2 %, EO = 7 moles: 11,2 %, EO = 8 moles: 14,5 %, EO = 9 moles: 15,9 %, EO = 10 moles: 15,0 %, EO = 11 moles: 12,3 %, EO = 12 moles: 8,9 %, EO = 13 moles: 5,4 %, EO = 14 moles: 2,9 %, EO = 15 moles: 1,1 %, EO = 16 moles: 0,1 %.

Ejemplo de Preparación 5 (Preparación de un aducto que tiene en promedio un mol de PO por glicerina)

A una autoclave de 2 l se añadieron glicerina y KOH (230,3 g y 4,2 g, respectivamente) y la temperatura se elevó a 130 °C mientras se agitaba a una velocidad de aproximadamente 600 rpm. A continuación, la mezcla se deshidrató durante 30 min en unas condiciones de 130 °C, 1,3 kPa. A la mezcla de reacción resultante, se añadieron 145,2 g de PO para la reacción (correspondiente a un mol de PO por un mol de glicerina). Las condiciones de reacción fueron una temperatura de 130 °C y una presión de 0,1 a 0,3 Mpa (presión manométrica). Después de la finalización de la reacción, la temperatura se disminuyó a 80 °C para obtener un aducto que tenía en promedio un mol de PO por glicerina. La distribución de PO para el presente Ejemplo de Preparación fue la que sigue a continuación; glicerina sin reaccionar (PO = 0 mol): 26,3 %, PO = 1 mol: 44,0 %, PO = 2 moles: 23,9 %, PO = 3 moles: 4,6 %, PO = 4 moles: 0,2 %.

Ejemplo de Preparación 6 (Preparación de un aducto que tiene en promedio 6 moles de PO por glicerina)

Se obtuvo un aducto que tenía en promedio 6 moles de PO por glicerina básicamente de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 5, excepto por el uso de 7,0 g de KOH y 871,5 g de PO para la reacción con glicerina (correspondiente a 6 moles de PO por un mol de glicerina). Además, la distribución de PO para el presente Ejemplo de Preparación fue la que sigue a continuación: PO = 3 moles: 2,6 %, PO = 4 moles: 5,6 %, PO = 5 moles: 22,6 %, PO = 6 moles: 24,6 %, PO = 7 moles: 19,3 %, PO = 8 moles: 11,2 %, PO = 9 moles: 4,8 %, PO = 10 moles: 1,5 %, PO = 11 moles: 0,1 %.

Ejemplo de Preparación 7 (Preparación de un aducto que tiene en promedio 9 moles de PO por glicerina) (Referencia)

Se obtuvo un aducto que tenía en promedio 9 moles de PO por glicerina básicamente de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 5, excepto por el uso de 7,0 g de KOH y 1307,2 g de PO para la reacción con glicerina (correspondiente a 9 moles de PO por un mol de glicerina). Además, la distribución de PO para el presente Ejemplo de Preparación fue la que sigue a continuación: PO = 4 moles: 0,2 %, PO = 5 moles: 1,8 %, PO = 6 moles: 2,5 %, PO = 7 moles: 10,6 %, PO = 8 moles: 18,0 %, PO = 9 moles: 22,1 %, PO = 10 moles: 19,6 %, PO = 11 moles: 13,1 %, PO = 12 moles: 3,7 %, PO = 13 moles: 2,4 %, PO = 14 moles: 0,4 %.

(1-2) Cantidad de mezcla

- Clínter: 1000 g.
- Dihidrato de yeso: 38,5 g, la cantidad de SO₃ añadido se ajustó a un 1,7 % (1000 g x 1,7 % / 44,13 % = 38,5 g).
- Adyuvante de molienda: el compuesto de la Tabla 1 se usó en forma de una solución acuosa al 50 % en peso.

(1-3) Molino de bolas

Se usó AXB-15 fabricado por SEIWA GIKEN Co., Ltd., El volumen del crisol cerámico fue de 15 l (diámetro externo de 300 mm) y se usaron bolas de óxido de circonio con un peso total de 10,2 kg (38 mmΦ, 6,8 kg; 32 mmΦ, 2,2 kg y; 30 mmΦ, 1,3 kg). El número de revoluciones del molino de bolas fue 38 rpm. Además, el tiempo para la liberación de los materiales molidos durante el proceso de molienda se ajustó a 1 minuto.

(1-4) Tiempo para alcanzar el estado molido

El valor de Blaine diana fue de 3300 ± 100 cm²/g. Los valores de Blaine se midieron 30 min, 45 min, 60 min, 75 min, y 90 min después del inicio de la molienda. A continuación, se obtuvo el tiempo requerido para alcanzar el valor de Blaine diana de 3300 ± 100 cm²/g mediante una ecuación de regresión secundaria y se definió como el tiempo para alcanzar el final (tiempo para alcanzar el estado molido). Además, para la medida del valor de Blaine, se usó el aparato para penetración de aire de Blaine, que se diseña mediante un método físico para el ensayo de cemento (JIS R 5201). La diferencia entre el tiempo para alcanzar el estado molido obtenido a partir de este ensayo es más significativa en el nivel de equipación real. La evaluación se llevó a cabo mediante la obtención de los valores relativos comparados con el tiempo para alcanzar el estado molido en el Ejemplo Comparativo 1-1 que se estandarizó como 100. Cuando el valor relativo fue 90 o menos, se indica como 「○」, 「○」 es para un valor de más de 90 a 95, 「△」 es para un valor de más de 95 a 98, y 「×」 es para un valor de más de 98. De acuerdo con la evaluación, el tiempo para alcanzar el estado molido fue 114 min para el Ejemplo Comparativo 1-1. El Ejemplo Comparativo 1-1 se describió como "estándar" en la Tabla 1.

(1-5) Ensayo de resistencia

El ensayo de resistencia se llevó a cabo de acuerdo con un método físico para el ensayo de cemento (JIS R 5201) apéndice 2 (Método para el ensayo de cemento - Medida de la resistencia). El cemento usado fue el obtenido anteriormente que tenía un valor de Blaine de 3300 ± 100 cm²/g. La evaluación se llevó a cabo obteniendo los valores relativos con respecto a la resistencia compresiva del Ejemplo Comparativo 1-1 que se estandarizó como 100. Cuando el valor relativo fue más de 110, se indica como 「○」, 「○」 es para un valor de más de 90 a 110, y 「×」 es para un valor de 90 o menos. De acuerdo con la evaluación, la resistencia compresiva para el Ejemplo Comparativo 1-1 fue 30,6 N/mm² y 44,1 N/mm² después de tres días y siete días, respectivamente. El Ejemplo Comparativo 1-1 se describió como "estándar" en la Tabla 1.

Tabla 1

		Adyuvante de molienda				Tiempo en alcanzar el estado molido	Resistencia compresiva	
		Tipo	Cantidad añadida (% en peso)	Seguridad	Viscosidad	Tiempo en alcanzar 3300 cm ² /g	Después de 3 días	Después de 7 días
Ejemplo comparativo	1-1	-	-	-	-	Estándar	Estándar	Estándar
	1-2	Dietilenglicol	0,02	×	○	○	○	○
	1-3	Dietilenglicol	0,04	×	○	○	⊗	○
	1-4	Trietanolamina	0,04	×	○	○	○	○
	1-5	Glicerina	0,04	○	×	○	○	○

		Adyuvante de molienda				Tiempo en alcanzar el estado molido	Resistencia compresiva	
		Tipo	Cantidad añadida (% en peso)	Seguridad	Viscosidad	Tiempo en alcanzar 3300 cm ² /g	Después de 3 días	Después de 7 días
Ejemplo	1-1	Aducto de EO de glicerina (EOp = 1)	0,04	○	○	⊗	⊗	⊗
	1-2	Aducto de EO de glicerina (EOp = 3)	0,01	○	○	△	○	○
	1-3	Aducto de EO de glicerina (EOp = 3)	0,02	○	○	○	○	○
	1-4	Aducto de EO de glicerina (EOp = 3)	0,04	○	○	⊗	○	○
	1-5	Aducto de EO de glicerina (EOp = 6)	0,04	○	○	○	○	○
	*1-6	Aducto de EO de glicerina (EOp = 9)	0,04	○	○	○	○	○
	1-7	Aducto de PO de glicerina (POp = 1)	0,04	○	○	○	○	○
	1-8	Aducto de PO de glicerina (POp = 6)	0,04	○	○	○	○	○
	*1-9	Aducto de PO de glicerina (POp = 9)	0,04	○	○	○	○	○

* Referencia

En la tabla, EOp representa el número de moles añadido en promedio de óxido de etileno y POp representa el número de moles añadido en promedio de óxido de propileno (permanece igual para el resto). Además, para el Ejemplo Comparativo 1-1, solo se añadió agua en una cantidad de un 0,04 % en peso con respecto al peso de clinker. En la tabla, la cantidad aditiva indica una cantidad de un compuesto en % en peso con respecto al peso de clinker (permanece igual para el resto).

Con respecto a la seguridad descrita en la tabla, cuando el material es (i) un material sujeto a PRTR, (ii) un material requerido para notificarse de acuerdo con el Artículo 57, Sección 2 de la Ley de Seguridad y Salud, o (iii) un material que se considera que es importante con respecto a la influencia de exposición a corto plazo de acuerdo con las Fichas Internacionales de Seguridad Química, se indica como 「×」 mientras que un material que no corresponde a ninguno de los apartados (i) a (iii) se indica como 「○」 (permanece igual para el resto).

Además, con respecto a la viscosidad descrita en la tabla, se midió para el material correspondiente (producto al 100 %) en términos de fácil manipulación y eficacia de molienda que resulta de la difusividad cuando el proceso se somete a mayor escala. Cuando la viscosidad es 1000 mPa·s o menos, se indica como 「○」. Por otra parte cuando la viscosidad es más de 1000 mPa·s, se indica como 「×」 (permanece igual al resto). Las condiciones para medir la viscosidad son iguales que las que se han descrito anteriormente (permanece igual para el resto).

(1-6) Ensayo de deterioro para cemento

Con el fin de evaluar el efecto de supresión de deterioro de cemento, los cementos que se habían obtenido a partir de algunos de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos se sellaron en un recipiente de vidrio resistente al calor y se almacenaron en una incubadora a 70 °C durante 6 días. Se comparó la resistencia compresiva del mortero para cada cemento antes y después del almacenamiento de acuerdo con un método físico para el ensayo de cemento (JIS R 52 01) apéndice 2 (Método para el ensayo de cemento - Medida de resistencia). Se considera que, en el silo de almacenamiento, el almacenamiento descrito anteriormente por sellado se realizó de modo que el cemento se pudo exponer fácilmente a las condiciones ambientales por la humedad liberada del agua de unión del dihidrato de yeso contenido en el cemento. Los resultados se dan en la Tabla 2. La evaluación se basó en la tasa de reducción de la resistencia compresiva que se había obtenido a partir del ensayo de deterioro antes y después del

almacenamiento. Cuando la tasa de reducción fue un 6 % o menos, se indica como 「◎」, 「○」 es para una tasa de más de un 6 hasta un 12 %, y 「×」 es para una tasa de más de un 12 %.

Tabla 2

		Adyuvante de molienda		Resistencia compresiva después de almacenamiento a 70 °C	
		Tipo	Cantidad añadida (% en peso)	Después de 3 días	Después de 7 días
Ejemplo comparativo	1-1	—	—	○	×
	1-3	Dietilenglicol	0,04	○	×
	1-5	Glicerina	0,04	○	○
Ejemplo	1-1	Aducto de EO de glicerina (EOp = 4)	0,04	◎	◎
	1-4	Aducto de EO de glicerina (EOp = 3)	0,04	◎	◎
	1-5	Aducto de EO de glicerina (EOp = 6)	0,04	○	◎
	*1-6	Aducto de EO de glicerina (EOp = 9)	0,04	○	◎

* Referencia

5

A partir de los resultados de la Tabla 2, se descubre que la resistencia compresiva antes y después de almacenamiento, especialmente la resistencia compresiva después de siete días de almacenamiento, mostró un cambio menor (es decir, menos reducción de la resistencia) para los Ejemplos 1-1 y 1-4 a 1-6 (Ejemplo 1-6 = Referencia) en los que se llevó a cabo la molienda de acuerdo con el método de la presente invención, en comparación con los Ejemplos Comparativos 1-1, 1-3 y 1-5. De ese modo, es claro que el adyuvante de molienda de la presente invención puede suprimir la reducción de resistencia de cemento que está causada por deterioro.

10

(Ejemplo 2 y Ejemplo Comparativo 2)

15

Los materiales que se describen a continuación se prepararon en una cantidad de mezcla como se describe posteriormente y se añadieron de una vez, y a continuación se molieron con un molino de bolas. En este caso, la eficacia de molienda (tiempo para alcanzar el estado molido) y el ensayo de resistencia del cemento obtenido de ese modo se evaluaron como se describe posteriormente. Los resultados se dan en la Tabla 3.

20

(2-1) Materiales usados

Son iguales que los del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 (excepto que la viscosidad de algunos adyuvantes de molienda se midió en una mezcla).

25

(2-2) Cantidad de mezcla

Son iguales que las del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1.

(2-3) Molino de bolas

30

Se usó AXB-15 fabricado por SEIWA GIKEN Co., Ltd. El volumen del crisol de acero inoxidable fue de 18 l (diámetro externo de 300 mm) y se usaron bolas de acero inoxidable en un número total de 140 (70 bolas que tenían un diámetro de 30 mmΦ: diámetro nominal exterior 1,3/16, y 70 bolas que tenían un diámetro de 20 mmΦ: diámetro nominal exterior 3/4). El número de revoluciones del molino de bolas fue 45 rpm. Además, el tiempo para liberar los materiales molidos durante el proceso de molienda se ajustó a 1 minuto.

35

(2-4) Tiempo para alcanzar el estado molido

40

El valor de Blaine diana fue de $3300 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$, y los valores de Blaine se midieron 60 min, 75 min, y 90 min después del inicio de la molienda. A continuación, se obtuvo el tiempo requerido para alcanzar el valor de Blaine diana de $3300 \text{ cm}^2/\text{g}$ mediante una ecuación de regresión secundaria y se definió como el tiempo para alcanzar el final (tiempo para alcanzar el estado molido). Además, para la medida del valor de Blaine, se usó el aparato para penetración de aire de Blaine, que se diseña mediante un método físico para el ensayo de cemento (JIS R 5201). La diferencia entre el tiempo para alcanzar el estado molido obtenido a partir de este ensayo es más significativa en el

nivel de equipación real. La evaluación se llevó a cabo mediante la obtención de los valores relativos comparados con el tiempo para alcanzar el estado molido en el Ejemplo Comparativo 2-1 que se estandarizó como 100. Cuando el valor relativo fue 90 o menos, se indica como 「◎」, 「○」 es para un valor de más de 90 a 95, 「△」 es para un valor de más de 95 a 98, y 「×」 es para un valor de más de 98. De acuerdo con la evaluación, el tiempo para alcanzar el estado molido fue 124 min para el Ejemplo Comparativo 2-1. El Ejemplo Comparativo 2-1 se describió como "estándar" en la Tabla 3.

(2-5) Ensayo de resistencia

El ensayo de resistencia se llevó a cabo de acuerdo con un método físico para el ensayo de cemento (JIS R 5201) apéndice 2 (Método para el ensayo de cemento - Medida de la resistencia). El cemento usado fue el obtenido anteriormente que tenía un valor de Blaine de $3300 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$. La evaluación se llevó a cabo mediante la obtención de los valores relativos con respecto a la resistencia compresiva del Ejemplo Comparativo 2-1 que se estandarizó como 100. Cuando el valor relativo fue más de 110, se indica como 「◎」, 「○」 es para un valor de más de 90 a 110, y 「×」 es para un valor de 90 o menos. De acuerdo con la evaluación, la resistencia compresiva para el Ejemplo Comparativo 2-1 fue $29,9 \text{ N/mm}^2$ y $44,2 \text{ N/mm}^2$ después de tres días y siete días, respectivamente. El Ejemplo Comparativo 2-1 se describió como "estándar" en la Tabla 3.

(2-6) Ensayo de deterioro para cemento

Es el mismo que los del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1.

Tabla 3

	Aduyante de molienda	Tipo	Cantidad añadida (% en peso)	Seguridad	Viscosidad	Tiempo para alcanzar el estado molido	Resistencia compresiva		Resistencia compresiva después de almacenamiento a 70 °C
							Después de 3 días	Después de 7 días	
Ejemplo comparativo		—	—	—	—	Estándar	Estándar	Estándar	X
		Dietilenglicol	0,04	X	O	⊗	⊗	O	X
		Glicerina	0,04	O	X	⊗	O	O	O
		Diglicerina	0,04	O	X	X	⊗	O	O
Ejemplo	2-1	Aducto de EO de glicerina (EOp = 1)	0,04	O	O	⊗	⊗	⊗	⊗
	2-2	Aducto de EO de glicerina (EOp = 3)	0,04	O	O	⊗	O	⊗	⊗
	2-3	Aducto de EO de diglicerina (EOp = 4)	0,04	O	X	⊗	O	O	⊗
	2-4	Aducto de PO de diglicerina (POp = 4)	0,04	O	X	⊗	O	O	⊗
	2-5	Aducto de EO de tetraglicerina (EOp = 6)	0,04	O	X	⊗	O	O	⊗
	2-6	Glicerina/Aducto de EO de glicerina (EOp = 1) = 50/50 (proporción en peso)	0,04	O	O	⊗	⊗	⊗	⊗
	2-7	Glicerina/Aducto de EO de glicerina (EOp = 1) = 25/75 (proporción en peso)	0,04	O	O	⊗	⊗	⊗	⊗
	2-8	Glicerina/Aducto de EO de glicerina (EOp = 3) = 50/50 (proporción en peso)	0,04	O	O	⊗	O	⊗	⊗
	2-9	Dietilenglicol/Aducto de EO de glicerina (EOp = 1) = 50/50 (proporción en peso)	0,04	Δ	O	⊗	⊗	⊗	O
	2-10	Dietilenglicol/Aducto de EO de glicerina (EOp = 1) = 25/75 (proporción en peso)	0,04	Δ	O	⊗	⊗	⊗	O

En la tabla, solo se añadió agua en una cantidad de un 0,04 % en peso del peso de clínker para el Ejemplo Comparativo 2-1.

(Ejemplo 3 y Ejemplo Comparativo 3)

En lo sucesivo en el presente documento, se describen ejemplos dirigidos al uso combinado de agente antiespumante (b).

Los materiales que se describen posteriormente se prepararon en una cantidad de mezcla como se describe posteriormente y se añadieron de una vez, y a continuación se molieron con un molino de bolas. En este caso, la eficacia de molienda (tiempo para alcanzar el estado molido) y el ensayo de resistencia del cemento obtenido de ese modo se evaluaron como se describe a continuación.

(3-1) Los materiales usados fueron los mismos que se han descrito en (1-1).

Sin embargo, se usó además un adyuvante de molienda.

- Adyuvante de molienda: compuesto (a) (véase la Tabla 4 y los Ejemplos de Preparación descritos posteriormente) y el agente antiespumante (b) (véase la Tabla 5).

Ejemplo de Preparación 8 (Preparación de un aducto que tiene en promedio 3 moles de EO por glicerina)

A una autoclave de 2 l se añadieron glicerina y KOH (230,3 g y 1,4 g, respectivamente) y la temperatura se elevó a 130 °C mientras se agitaba a una velocidad de aproximadamente 600 rpm. A continuación, la mezcla se deshidrató durante 30 min en unas condiciones de 130 °C, 1,3 kPa. A continuación, la temperatura se elevó a 155 °C. A la mezcla de reacción resultante, se añadieron 330,5 g de EO para la reacción (correspondiente a 3 moles de EO por un mol de glicerina). Las condiciones de reacción fueron una temperatura de 155 °C y una presión de 0,1 a 0,3 Mpa (presión manométrica). Después de la finalización de la reacción, la temperatura se disminuyó a 80 °C para obtener un aducto que tenía en promedio 3 moles de EO por glicerina, Ejemplo 3-1. La distribución de EO para el presente Ejemplo de Preparación fue la que sigue a continuación: glicerina sin reaccionar (EO = 0 mol): 2,9 %, EO = 1 mol: 11,3 %, EO = 2 moles: 22,4 %, EO = 3 moles: 26,1 %, EO = 4 moles: 19,7 %, EO = 5 moles: 10,7 %, EO = 6 moles: 4,6 %, EO = 7 moles: 1,7 %, EO = 8 moles: 0,5 %, EO = 9 moles: 0,2 % (el % se basa en peso y es el mismo para el resto).

Ejemplo de Preparación 9 (Preparación de un aducto que tiene en promedio 6 moles de EO por glicerina)

Se obtuvo un aducto que tenía en promedio 6 moles de EO por glicerina básicamente de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 8, excepto por el uso de 661,0 g de EO para la reacción con glicerina (correspondiente a 6 moles de EO por un mol de glicerina).

Ejemplo de Preparación 10 (Preparación de un aducto que tiene en promedio 9 moles de EO por glicerina) (Referencia)

Se obtuvo un aducto que tenía en promedio 9 moles de EO por glicerina básicamente de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 8, excepto por el uso de 991,4 g de EO para la reacción con glicerina (correspondiente a 9 moles de EO por un mol de glicerina). Además, la distribución de EO para el presente Ejemplo de Preparación fue la que sigue a continuación: EO = 3 moles: 0,2 %, EO = 4 moles: 1,2 %, EO = 5 moles: 3,6 %, EO = 6 moles: 7,2 %, EO = 7 moles: 11,2 %, EO = 8 moles: 14,5 %, EO = 9 moles: 15,9 %, EO = 10 moles: 15,0 %, EO = 11 moles: 12,3 %, EO = 12 moles: 8,9 %, EO = 13 moles: 5,4 %, EO = 14 moles: 2,9 %, EO = 15 moles: 1,1 %, EO = 16 moles: 0,1 %.

Ejemplo de Preparación 11 (Preparación de un aducto que tiene en promedio 6 moles de PO por glicerina)

A una autoclave de 2 l se añadieron glicerina y KOH (230,3 g y 7,0 g, respectivamente) y la temperatura se elevó a 130 °C mientras se agitaba a una velocidad de aproximadamente 600 rpm. A continuación, la mezcla se deshidrató durante 30 min en unas condiciones de 130 °C, 1,3 kPa. A la mezcla de reacción resultante, se añadieron 871,5 g de PO para la reacción (correspondiente a 6 moles de PO por un mol de glicerina). Las condiciones de reacción fueron una temperatura de 130 °C y una presión de 0,1 a 0,3 Mpa (presión manométrica). Después de la finalización de la reacción, la temperatura se disminuyó a 80 °C para obtener un aducto que tenía en promedio 6 moles de PO por glicerina. La distribución de PO para el presente Ejemplo de Preparación fue la que sigue a continuación: PO = 3 moles: 2,6 %, PO = 4 moles: 5,6 %, PO = 5 moles: 22,6 %, PO = 6 moles: 24,6 %, PO = 7 moles: 19,3 %, PO = 8 moles: 11,2 %, PO = 9 moles: 4,8 %, PO = 10 moles: 1,5 %, PO = 11 moles: 0,1 %.

Ejemplo de Preparación 12 (Preparación de un aducto que tiene en promedio 4 moles de EO por diglicerina)

Se obtuvo un aducto que tenía en promedio 4 moles de EO por diglicerina básicamente de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 8, excepto porque se sustituyó glicerina por diglicerina y se añadieron 0,8 g de KOH y 249,3 g de diglicerina, y se usaron 198,2 g de EO para la reacción con diglicerina (es decir, correspondiente a 4 moles de EO por un mol diglicerina). Además, la distribución de EO para el presente Ejemplo de Preparación fue la que sigue a continuación; diglicerina sin reaccionar (EO = 0 mol): 1,8 %, EO = 1 mol: 10,4 %, EO = 2 moles: 19,2 %, EO = 3 moles: 23,1 %, EO = 4 moles: 25,5 %, EO = 5 moles: 15,4 %, EO = 6 moles: 3,5 %, EO = 7 moles: 0,6 %, EO = 8 moles: 0,4 %, EO = 9 moles: 0,1 %.

(3-2) La cantidad de mezcla es la misma que la del apartado (1-2) anterior. Sin embargo, la mezcla que incluía el compuesto (a) y el agente antiespumante (b) mezclada en una composición descrita en la Tabla 6 se usó en forma de una solución acuosa al 50 % en peso.

(3-3) El molino de bolas es el mismo que en el apartado (2-3) anterior.

(3-4) El tiempo para alcanzar el estado molido es básicamente el mismo que en el apartado (2-4) anterior. La evaluación se llevó a cabo mediante la obtención de los valores relativos comparados con el tiempo para alcanzar el estado molido en el Ejemplo Comparativo 3-1 que se estandarizó como 100. Cuando el valor relativo fue 90 o menos, se indica como 「○」, 「△」 es para un valor de más de 90 a 95, 「△」 es para un valor de más de 95 a 98, y 「×」 es para un valor de más de 98. De acuerdo con la evaluación, el tiempo para alcanzar el estado molido fue 124 min para el Ejemplo Comparativo 3-1. El Ejemplo Comparativo 3-1 se describió como "estándar" en la Tabla 6.

(3-5) El ensayo para medir la resistencia es básicamente el mismo que en el apartado (2-5) anterior. La evaluación se llevó a cabo mediante la obtención de los valores relativos con respecto a la resistencia compresiva del Ejemplo Comparativo 3-1 que se estandarizó como 100. Cuando el valor relativo fue más de 110, se indica como 「○」, 「△」 es para un valor de más de 100 a 110, 「△」 es para un valor de más de 90 a 100, y 「×」 es para un valor de 90 o menos. De acuerdo con la evaluación, la resistencia compresiva obtenida para el Ejemplo Comparativo 3-1 fue 29,9 N/mm² y 44,2 N/mm² después de tres días y siete días, respectivamente. El Ejemplo Comparativo 3-1 se describió como "estándar" en la Tabla 6.

(3-6) El ensayo para el deterioro de cemento es básicamente el mismo que en el apartado (1-6) anterior. Los resultados se resumen en la Tabla 6.

Tabla 4

Compuesto (a)	
A-1	Aducto de EO de glicerina (EOp = 3)
A-2	Aducto de EO de glicerina (EOp = 6)
A-3*	Aducto de EO de glicerina (EOp = 9)
A-4	Aducto de PO de glicerina (Pop = 6)
A-5	Aducto de EO de diglicerina (EOp = 4)
A-6*	Dietilenglicol mono n-butil éter (BDG-C, Nippon Nyukazai Co., Ltd.)

* Referencia

Tabla 5

Agente antiespumante (b)	
B-1	Agente antiespumante de silicona (TSA-770, Momentive Performance Materials Japan LLC)
B-2	Agente antiespumante de silicona (FS Anti-foam 013A, Dow Corning Toray Co., Ltd.)
B-3	Agente antiespumante de éster de ácido graso (Foamlex 797, NICCA CHEMICAL Co., Ltd.)
B-4	Agente antiespumante de éter (agente antiespumante N.º 8, Kao Corporation)
B-5	Agente antiespumante de éter (Foamaster PC, San Nopco Limited.)
B-6	Agente antiespumante de éter (Adeka Pluronic 25R-2, ADEKA Corporation)

Tabla 6

		Adyuvante de molienda				Tiempo para alcanzar el estado molido	Ensayo de resistencia		Ensayo de deterioro de cemento	
		Compuesto (a)	Agente antiespumante (b)	(a)/(b) (proporción en peso)	Cantidad añadida (% en peso)	Tiempo en alcanzar 3300 cm ² /g	Resistencia después de 3 días	Resistencia después de 7 días	Resistencia después de 3 días	Resistencia después de 7 días
Ejemplo Comparativo	3-i	-	-	-	-	Estándar	Estándar	Estándar	○	X
Ejemplo	3-1	A-1	-	100/0	0,04	⊗	○	○	⊗	⊗
	3-2	A-2	-	100/0	0,04	⊗	△	△	○	⊗
	*3-3	A-3	-	100/0	0,04	○	△	△	○	⊗
	3-4	A-4	-	100/0	0,04	⊗	△	△	○	⊗
	3-5	A-5	-	100/0	0,04	⊗	△	△	○	⊗
	3-6	A-1	B-3	90/10	0,04	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
	3-7	A-2	B-3	90/10	0,04	⊗	⊗	○	⊗	⊗
	*3-8	A-3	B-3	90/1,0	0,04	○	○	○	⊗	⊗
	3-9	A-4	B-3	90/10	0,04	⊗	○	○	⊗	⊗
	3-10	A-5	B-3	90/10	0,04	⊗	○	○	⊗	⊗
	*3-11	A-6	B-3	90/10	0,04	⊗	○	○	○	○
	3-12	A-2	B-1	90/10	0,04	⊗	⊗	○	⊗	⊗
	3-13	A-2	B-2	90/10	0,04	⊗	⊗	○	⊗	⊗
	3-14	A-2	B-4	90/10	0,04	⊗	⊗	○	⊗	⊗
	3-15	A-2	B-5	90/10	0,04	⊗	⊗	○	⊗	⊗
	3-16	A-2	B-6	90/10	0,04	⊗	⊗	○	⊗	⊗
	3-17	A-2	B-3	95/5	0,04	⊗	○	○	⊗	⊗
	3-18	A-2	B-3	80/20	0,04	⊗	⊗	○	⊗	⊗
	3-19	A-2	B-3	70/30	0,04	⊗	⊗	○	⊗	⊗
	3-20	A-2	B-3	60/40	0,04	○	⊗	○	⊗	⊗

* Referencia

Para el Ejemplo Comparativo 3-1, solo se añadió agua en una cantidad de un 0,04 % en peso con respecto al peso de clínker. En la tabla, la cantidad aditiva es una cantidad eficaz del adyuvante de molienda con respecto al clínker.

- 5 A partir de los resultados de la Tabla 6, se descubre que el uso combinado del compuesto (a) y el agente antiespumante (b) mostró mejor efecto en el ensayo de resistencia y el ensayo de deterioro de cemento en comparación con el uso del compuesto (a) solo. Es decir, cuando se comparan entre sí el Ejemplo 3-1 y el Ejemplo 3-6, en los que se usó el mismo compuesto (a), se descubre que la resistencia mejora más después de tres días o siete días en el Ejemplo 3-6 en el que se usó además el agente antiespumante (b). También se descubre la misma
- 10 tendencia a partir de la comparación entre los Ejemplos 3-2 a 3-5 y los Ejemplos 3-7 a 3-10.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un polvo hidráulico, que comprende una etapa de molienda de un compuesto hidráulico en presencia de un compuesto (a) que se obtiene por adición de óxido de alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono a un compuesto que no tiene ningún grupo amino, pero tiene un hidrógeno activo, con la condición de que se excluyen polietilenglicol y polipropilenglicol, en el que el compuesto (a) es un aducto de óxido de etileno (EO) y/o óxido de propileno (PO) de glicerina y el número de moles añadido promedio de EO y/o PO es de 0,5 a 6 moles por 1 mol de glicerina.
2. El método para preparar un polvo hidráulico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la molienda del compuesto hidráulico se lleva a cabo en presencia de un agente antiespumante (b).
3. El método para preparar un polvo hidráulico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto (a) tiene una viscosidad de 1000 mPa·s o menos a 25 °C.
4. El método para preparar un polvo hidráulico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto (a) se usa en una cantidad de 0,001 a 0,2 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del compuesto hidráulico.
5. El método para preparar un polvo hidráulico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto hidráulico también se muele en presencia de glicerina.
6. Uso como adyuvante de molienda para un compuesto hidráulico de un compuesto (a1) que se obtiene por adición de 0,5 a 6 moles en promedio de óxido de etileno y/o óxido de propileno a 1 mol de glicerina.
7. Un polvo hidráulico que se obtiene mediante el método descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.