

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 055**

51 Int. Cl.:

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 24/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.04.2021 PCT/EP2021/059175**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2021 WO21204942**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2021 E 21715938 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024 EP 4132895**

54 Título: **Composición de alcanolaminas parcialmente protonadas y uso en un triturador**

30 Prioridad:

09.04.2020 FR 2003563

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

04.11.2024

73 Titular/es:

**CHRYSO (100.0%)
Tour Saint-Gobain, 12 place de l'Iris
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**JACHET, MARIE y
PELLERIN, BRUNO**

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 2 985 055 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

Composición de alcanolaminas parcialmente protonadas y uso en un triturador

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a composiciones de alcanolaminas parcialmente protonadas y a su uso en procedimientos de trituración, en particular en los procedimientos de trituración de ligante hidráulico, en particular clínker.
- 10 **[0002]** Se sabe usar las alcanolaminas durante la trituración del clínker. Las alcanolaminas se conocen también para mejorar las resistencias mecánicas de las composiciones hidráulicas a base de cemento.
- 15 **[0003]** En consecuencia se ha propuesto combinar estos efectos y usar las alcanolaminas en el momento de la trituración del ligante hidráulico, en particular cemento, con el fin de beneficiarse de las propiedades de molturación de las alcanolaminas a la vez que se introducen en el ligante hidráulico activos que permiten la mejora de las resistencias mecánicas durante la preparación de las composiciones de ligante hidráulico.
- 20 **[0004]** Sin embargo, algunas alcanolaminas, en particular la triisopropanolamina (TIPA), usadas durante la trituración, se degradarán por la temperatura y, por tanto, dejarán de estar disponibles para participar en la obtención de buenas resistencias mecánicas durante la preparación de las composiciones de ligante hidráulico. Para paliar este problema se ha planteado poner una cantidad mayor de alcanolamina con el fin de compensar su degradación. Sin embargo, el aumento de la concentración de alcanolamina en ciertos trituradores se traduce en una eficacia demasiado alta de la trituración y el exceso de fluidificación del polvo de cemento conlleva un vaciado del triturador, lo cual no es deseable.
- 25 **[0005]** Por el documento FR 3 002 162 se conoce también el uso de AMP (2-amino-2-metil-propanol), en particular en forma de sal orgánica, durante la trituración del clínker. Sin embargo, como resultado se produce un aumento de la fluidez del cemento y, por tanto, una trituración no suficiente del clínker.
- 30 **[0006]** Así pues, existe el interés de suministrar un procedimiento que permita usar las alcanolaminas durante la trituración de un ligante hidráulico, en particular cemento, sin que se degraden las condiciones de trituración, en particular sin evacuar (o sin vaciar) el triturador.
- 35 **[0007]** Existe también un interés por suministrar una composición de alcanolaminas parcialmente protonadas que puede usarse como agente de trituración. Existe también un interés por suministrar dicho procedimiento que permita reducir la fluidez del ligante hidráulico y, en consecuencia, aumentar su tiempo de paso en el triturador, para obtener un polvo más fino que permita también la obtención de buenas resistencias mecánicas.
- 40 **[0008]** Existe también un interés por suministrar un procedimiento que permita durante la etapa de trituración del ligante hidráulico aportar los compuestos necesarios para la mejora de las propiedades de resistencias mecánicas en particular de resistencias mecánicas a 28 días, de las composiciones de ligante hidráulico, sin degradar las condiciones de trituración, en particular sin vaciar el triturador.
- 45 **[0009]** Un objetivo de la presente invención es, por tanto, suministrar una composición de alcanolaminas que pueda usarse en un procedimiento de trituración.
- [0010]** Otro objetivo de la invención es suministrar un procedimiento que permita estabilizar las alcanolaminas usadas en un triturador.
- 50 **[0011]** Otro objetivo de la invención es suministrar dicho procedimiento que permita al mismo tiempo conservar un impacto en la mejora de las resistencias mecánicas, en particular a 28 días, de las composiciones de ligante hidráulico.
- 55 **[0012]** Otro objetivo más de la presente invención es suministrar un medio que permita controlar los rendimientos del agente de molturación de las alcanolaminas a la vez que se conservan las propiedades de mejora de las resistencias mecánicas, en particular a 28 días durante la preparación de las composiciones de ligante hidráulico. El objeto de la presente invención es especialmente ventajoso en todas las situaciones en que los rendimientos de trituración requeridos son bajos (naturaleza del clínker, cotrituración del clínker con materiales blandos -por ejemplo, filler calcáreo, puzolanas naturales, arcillas calcinadas-, trituradores poco eficientes, trituradores abiertos sin sistema de separación, sistemas de trituración cerrados, por ejemplo, con separadores de flujo de aire constante, 60 procedimiento con transferencia del cemento por cinta transportadora inclinada, elevadores de cangilones abiertos, filtros de polvo poco eficientes o cerca de la saturación (presión diferencial elevada, filtros de mangas desgastados)).
- 65 **[0013]** El objeto de la presente invención es especialmente ventajoso durante la cotrituración de clínker y de caliza para la fabricación de CEM II/A o CEM II/B LL, que necesitan para la mejora de las resistencias mecánicas a 28 días dosis elevadas de amina (por ejemplo, 120 g de triisopropanolamina (TIPA) por tonelada de cemento). Cuando

dichas dosis se usan en determinadas fábricas, se observa un vaciado rápido del triturador así como fenómenos de acumulación de polvo críticos a la salida del triturador y en el elevador.

5 **[0014]** De manera sorprendente se ha observado que el uso de aminas en forma de sales permite controlar los rendimientos de molturación de las aminas, a la vez que se conserva la integridad de los rendimientos de mejora de las resistencias mecánicas a 28 días.

10 **[0015]** Todos estos objetivos se cumplen con la presente invención que se refiere a una composición (C) que comprende, o preferentemente que está constituida por, entre el 10 y el 99% en peso de alcanolamina (A) secundaria o terciaria en forma de sal, preferentemente de una sal de ácido inorgánico, y entre el 1 y el 90% en peso de la alcanolamina (A) no salificada.

15 **[0016]** Preferentemente, la composición (C) comprende, o preferentemente está constituida por, entre el 50 y el 99% en peso de alcanolamina (A) secundaria o terciaria en forma de sal, preferentemente de una sal de ácido inorgánico, y entre el 1 y el 50% en peso de la alcanolamina (A) no salificada.

20 **[0017]** La presente invención se refiere también a un procedimiento de uso de alcanolamina (A), preferentemente alcanolamina secundaria o terciaria para la trituración de al menos un ligante hidráulico, preferentemente cemento, que comprende:

- La conformación parcialmente salificada, preferentemente con ayuda de ácido inorgánico, de la alcanolamina (A) de forma que se obtiene una composición (C);
- La adición de la composición (C) en un triturador.

25 **[0018]** El procedimiento comprende además preferentemente la trituración de dicho ligante hidráulico.

[0019] Preferentemente, la presente invención se refiere a un procedimiento de uso de alcanolamina (A) secundaria o terciaria, para la trituración de al menos un ligante hidráulico que comprende:

- 30 - La conformación parcialmente salificada, con ayuda de ácido inorgánico, de la alcanolamina (A) de forma que se obtiene una composición (C);
- La adición de la composición (C) en un triturador.

35 **[0020]** El procedimiento comprende además preferentemente la trituración de dicho ligante hidráulico.

[0021] En la composición (C), la alcanolamina (A) en forma de sal y la alcanolamina (A) no salificada pueden ser diferentes, preferentemente la alcanolamina (A) en forma de sal y la alcanolamina (A) no salificada son idénticas.

40 **[0022]** Preferentemente, la alcanolamina (A) es una alcanolamina de fórmula (I) $N(R^1OH)(R^2)(R^3)$ (I) donde los R^1 , idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono, R^2 representa H o un grupo R^L-OH , R^3 representa H, un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo R^4-OH donde R^4 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo (alquilo)- $N(\text{alquil-OH})_2$, tal que el alquilo es lineal o ramificado

45 y comprende de 1 a 5 átomos de carbono, preferentemente $(CH_2-CH_2)-N(CH_2-CH_2-OH)_2$, siendo al menos uno de entre R^2 y R^3 diferente de H.

50 **[0023]** Preferentemente, la alcanolamina (A) es una alcanolamina de fórmula (I) $N(R^1OH)(R^1OH)(R^3)$ (I) donde los R^1 , idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono, R^3 representa H, un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo R^4-OH donde R^4 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono.

55 **[0024]** El procedimiento de la presente invención no cubre el uso de sales de ácido acético. El procedimiento de la presente invención no cubre el uso de AMP (2-amino-2-metil-propanol).

60 **[0025]** La presente invención se refiere también a un procedimiento de mejora de las resistencias mecánicas de una composición de ligante hidráulico que comprende la implementación de una composición (C), durante la trituración del ligante hidráulico. De forma especialmente ventajosa, el procedimiento permite la mejora de las resistencias mecánicas de la composición de ligante hidráulico sin afectar a los rendimientos de la trituración de ligante hidráulico, en particular clínker.

[0026] Preferentemente, en el marco de la invención, cuando se hace referencia a las resistencias mecánicas se trata preferentemente de las resistencias mecánicas a 28 días.

[0027] Las sales inorgánicas de alcanolamina (A), en particular de alcanolamina de fórmula (I), se eligen entre sales de halogenuro de ácido y sales de ácido sulfúrico, de ácido fosfórico, de ácido fosfónico, de hidrogenosulfatos, de carbonatos o de hidrogenocarbonatos.

5

[0028] De manera preferida, la sal de alcanolamina es una sal de ácido sulfúrico, de ácido fosfórico o de ácido fosfónico, preferentemente de ácido sulfúrico.

[0029] De manera preferida, la sal de alcanolamina es una sal de halogenuro de ácido o de ácido sulfúrico. En particular, una sal de ácido clorhídrico.

10

[0030] El procedimiento de la presente invención puede aplicarse a cualquier tipo de alcanolamina (A), preferentemente secundaria o terciaria, preferentemente de fórmula (I), en particular a cualquier tipo de alcanolamina (A) secundaria o terciaria de fórmula (I) usada en los trituradores, en particular en los trituradores de clínker y de ligantes hidráulicos. Más en particular se puede mencionar la triisopropanolamina (TIPA), la diisopropanolamina (DIPA), la dietanolisopropanolamina (DEIPA), la etanoldiisopropanolamina (EDIPA), la N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxiethyl)etilendiamina (THEED) y la metildietanolamina (MDEA). Preferentemente, la alcanolamina se elige entre triisopropanolamina (TIPA), dietanolisopropanolamina (DEIPA) y etanoldiisopropanolamina (EDIPA). Preferentemente, la alcanolamina es la triisopropanolamina (TIPA).

15

20

[0031] La preparación de la composición (C) se realiza mediante mezcla entre la alcanolamina (A) y el ácido con un exceso de alcanolamina tal que la relación entre el número de moles de ácido y el número de protones del ácido sea inferior a la relación entre el número de moles de aminas y el número de funciones nitrógeno en la amina. Como la reacción puede ser exotérmica, puede ser necesario enfriar el medio durante la reacción. Por este motivo, la síntesis de la composición (C) se realiza preferentemente en un recipiente de vidrio sumergido en un baño de agua fría y la temperatura así como el pH se miden en modo continuo.

25

[0032] La presente invención se refiere también a un procedimiento de disminución de la fluidez del ligante hidráulico en un triturador que comprende la implementación de una composición (C) según la invención durante la trituración del ligante hidráulico.

30

[0033] En el marco de la presente invención puede usarse cualquier tipo de triturador. En particular, la invención se refiere a la implementación en trituradores verticales, trituradores de bolas, trituradores de cilindros, abiertos sin sistema de separación, sistemas de trituración cerrados con separadores de flujo de aire constante o no, procedimiento con transferencia del cemento por cinta transportadora inclinada, elevadores de cangilones abiertos, filtros de polvo poco eficientes o cerca de la saturación (presión diferencial elevada, filtros de mangas desgastados). Preferentemente, el triturador es un triturador de bolas o un triturador vertical.

35

[0034] El objeto de la presente invención es especialmente ventajoso durante las cotrituraciones de clínker y de adiciones minerales para la fabricación de CEM II/A o CEM II/B o CEM III, que necesitan para la mejora de las resistencias mecánicas a 28 días, dosis elevadas de amina (por ejemplo, 120 g de TIPA por tonelada de cemento). Cuando se usan dichas dosis en determinadas fábricas, se observa un vaciado rápido del triturador, fenómenos de acumulación de polvo críticos a la salida del triturador y en el elevador.

40

[0035] La presente invención trata de la trituración de cualquier tipo de ligante hidráulico y en particular de clínker y/o de adiciones minerales.

45

[0036] En el marco de la presente invención, por el término «ligante hidráulico» se entiende cualquier compuesto que tiene la propiedad de hidratarse en presencia de agua y cuya hidratación permite obtener un sólido que tiene las características mecánicas, en particular un cemento tal como un cemento Portland, cemento aluminoso, cemento puzolánico o un sulfato de calcio anhidro o semihidratado. El ligante hidráulico puede ser un cemento según la norma EN197-1 (2001) y en particular un cemento Portland, adiciones minerales, en particular escorias, o un cemento que comprende adiciones minerales.

50

[0037] Se entiende por «cemento» un cemento según la norma EN 197-1 (2001) y en particular un cemento de tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V según la norma Cemento NF EN 197-1 (2012). El cemento puede comprender adiciones minerales.

55

[0038] El término "adiciones minerales" se refiere a las escorias (tal como se definen en la norma NF EN 197-1(2012), Cemento apartado 5.2.2), escorias de acerería, materiales puzolánicos (tal como se definen en la norma NF EN 197-1(2012), Cemento apartado 5.2.3), cenizas volantes (tal como se definen en la norma NF EN 197-1(2012), Cemento apartado 5.2.4), esquistos calcinados (tal como se definen en la norma NF EN 197-1(2012), Cemento apartado 5.2.5), calizas (tal como se definen en la norma NF EN 197-1(2012), Cemento apartado 5.2.6) o humos de sílice (tal como se definen en la norma NF EN 197-1(2012), Cemento apartado 5.2.7) o sus mezclas. También pueden usarse otros añadidos, no reconocidos actualmente por la norma de cemento NF EN 197-1(2012). Se trata en particular

65

de metacaolines, tales como los metacaolines de tipo A según la norma NF P 18-513 (agosto de 2012) o de arcillas calcinadas, adiciones silíceas, tales como las adiciones silíceas de mineralogía Qz según la norma NF P 18-509 (septiembre de 2012) y aluminosilicatos en particular de tipo geopolímeros inorgánicos.

5 **[0039]** De forma especialmente ventajosa, los autores de la invención han mostrado que la conformación parcialmente salificada de la alcanolamina según la invención permitía disminuir su tensión de vapor y, en consecuencia, protegerla de la degradación, en particular debido a la temperatura, en el triturador. Los autores de la invención han mostrado que, en contra de lo esperado, pese a esta conformación parcialmente salificada, la alcanolamina conservaba sus propiedades de mejora de las propiedades mecánicas de una composición de ligante
10 hidráulico, en particular sus propiedades de mejora de las resistencias mecánicas, en particular de las resistencias mecánicas a 28 días. Además, y de manera sorprendente, los autores de la invención han mostrado que la conformación parcialmente salificada de ácido inorgánico, al contrario de los ejemplos conocidos de la bibliografía con sales de ácido orgánico, permitía controlar el tiempo de estancia en el triturador y modular la fluidez del polvo de ligante hidráulico.

15 **[0040]** Así, la presente invención permite de forma especialmente ventajosa añadir la alcanolamina en el momento de la trituración sin que se degrade y mejorando al mismo tiempo la trituración y conservando sus propiedades de mejora de las propiedades mecánicas de las composiciones de ligantes hidráulicos.

20 **[0041]** Preferentemente, la composición (C) se usa durante la trituración en un contenido del 0,003 al 0,025% en peso del ligante hidráulico, preferentemente del 0,005 al 0,015%.

[0042] De forma especialmente ventajosa, la composición (C) aplicada durante la trituración puede usarse en combinación con otro aditivos usados en general en las composiciones hidráulicas o durante la trituración del ligante
25 hidráulico, en particular se pueden mencionar alcanolaminas distintas a las de la fórmula (I), sales como cloruro de sodio, cloruro de calcio, tiocianato de sodio, tiocianato de calcio, nitrato de sodio y nitrato de calcio y sus mezclas, glicoles, glicerol, adyuvantes reductores de agua y altos reductores de agua, tensioactivos y ácidos carboxílicos tales como los ácidos acético, adípico, glucónico, fórmico, oxálico, cítrico, maleico, láctico, tártrico, malónico y sus mezclas.

30 **[0043]** La composición (C) de la invención también puede implementarse en combinación con retardantes de fraguado.

[0044] En el marco de la presente invención, entre los retardantes de fraguado se pueden mencionar en
35 particular los retardantes de fraguado a base de azúcar, de melazas o de vinaza.

[0045] Preferentemente, los adyuvantes reductores de agua y altos reductores de agua se eligen entre:

- Las sales sulfonadas de policondensados de naftaleno y de formaldehído, habitualmente denominadas polinaftalenos
40 sulfonatos o superplastificantes a base de naftaleno;
- Las sales sulfonadas de policondensados de melamina y de formaldehído, denominadas habitualmente superplastificantes a base de melamina;
- Los lignosulfonatos;
- El gluconato de sodio y el glucoheptonato de sodio;
- 45 - Los poliacrilatos;
- Los poliariéteres (PAE);
- Los productos a base de ácidos policarboxílicos, en particular los copolímeros peine policarboxilato, que son polímeros ramificados cuya cadena principal lleva grupos carboxílicos y cuyas cadenas laterales están compuestas por secuencias de tipo poliéter, en particular polióxido de etileno, como por ejemplo, poli[ácido (met)acrílico -injertado-
50 polióxido de etileno]. En particular pueden usarse los superplastificantes de las gamas CHRYSO®Fluid Optima, CHRYSO®Fluid Premia y CHRYSO®Plast Oméga comercializados por CHRYSO;
- Los productos a base de polifosfonatos polialcoxilados en particular descritos en la patente EP 0 663 892 (por ejemplo, CHRYSO®Fluid Optima 100).

55 **[0046]** De forma especialmente ventajosa, la composición (C) aplicada durante la trituración puede usarse en combinación con uno o varios antiespumantes elegidos en particular entre las aminas grasas etoxiladas. Los autores de la invención han mostrado en particular que la conformación de sal de la alcanolamina permite obtener una zona de pH que permite la solubilización de las aminas grasas etoxiladas a la vez que se conserva su eficacia en las aplicaciones, en particular de hormigón, que están en zonas de pH donde se vuelven activas.

60 **[0047]** La presente invención se refiere también a una composición que comprende:

- al menos un ligante hidráulico;
- una composición (C) tal como se describe anteriormente.

65

[0048] La composición puede comprender además al menos un aditivo tal como se describe anteriormente.

[0049] La presente invención se refiere también a una composición hidráulica que comprende:

- 5 - Agua;
- Al menos un ligante hidráulico;
- Una composición (C);
- Un árido.

10 **[0050]** La composición hidráulica puede comprender además al menos un aditivo tal como se describe anteriormente.

[0051] Por «áridos» se entiende un conjunto de granos minerales de diámetro medio comprendido entre 0 y 125 mm. Según su diámetro, los áridos se clasifican en una de las seis familias siguientes: fillers, sablones, arenas, 15 gravas, gravillas y balasto (norma XP P 18-545). Los áridos más usados son los siguientes:

- Los fillers, que tienen un diámetro inferior a 2 mm y para los cuales al menos el 85% de los áridos tienen un diámetro inferior a 1,25 mm y al menos el 70% de los áridos tienen un diámetro inferior a 0,063 mm;
- 20 - Las arenas de diámetro comprendido entre 0 y 4 mm (en la norma 13-242, tal que el diámetro puede llegar hasta 6 mm);
- Las gravas de diámetro superior a 6,3 mm;
- Las gravillas de diámetro comprendido entre 2 y 63 mm;
- Las arenas están, por tanto, comprendidas en la definición de árido según la invención;
- Los fillers pueden en particular ser de origen calcáreo o dolomítico.

25 **[0052]** La composición hidráulica puede comprender también otros aditivos conocidos para el experto en la materia, por ejemplo, una adición mineral y/o aditivos, por ejemplo, un aditivo antiarrastre de aire, un agente antiespumante, un acelerador o retardante de fraguado, un agente modificador de reología, otro fluidificante (plastificante o superplastificante), en particular un superplastificante, por ejemplo, un superplastificante 30 CHRYSO®Fluid Premia 180 o CHRYSO®Fluid Premia 196.

[0053] A continuación se describirá la presente invención con ayuda de ejemplos no limitativos.

EJEMPLO 1:

35 **[0054]** En este ejemplo se implementa una mezcla de triisopropanolamina (TIPA) y de la sal de ácido clorhídrico de triisopropanolamina. Se obtiene mezclando la triisopropanolamina con diferentes concentraciones de ácido clorhídrico de manera que se obtengan las relaciones molares TIPA:HCl de 1:0,70 y 1:0,85. La relación molar de amina y de ácido es, por tanto, no estequiométrica, con un exceso de amina con respecto al ácido, lo que conduce a una protonación parcial de la amina.

[0055] Para obtener una mezcla con una relación molar TIPA:HCl de 1:0,70, se mezcla una masa de 156,3 g de triisopropanolamina a una concentración en masa del 64% en agua con 36,1 g de ácido clorhídrico al 37% en masa. Por reacción acidobásica entre la amina y el ácido, el 70% en masa de TIPA se convierte en sal de ácido clorhídrico 45 de triisopropanolamina, mientras que el 30% en masa de TIPA permanece en forma no protonada. Asimismo, para obtener una relación molar TIPA:HCl de 1:0,85, se mezcla una masa de 156,3 g de triisopropanolamina a una concentración en masa del 64% en agua con 43,79 g de ácido clorhídrico al 37% en masa. Por reacción acidobásica entre la amina y el ácido, el 85% en masa de TIPA se convierte en sal de ácido clorhídrico de triisopropanolamina, mientras que el 15% en masa de TIPA permanece en forma no protonada.

50 **[0056]** Las dos mezclas obtenidas se presentan en forma de solución límpida. Por titulación acidobásica inversa es posible determinar la cantidad de amina protonada (TIPA+HCl) presente en cada mezcla. Si se añade hidróxido de sodio (0,1 mol/L) a la mezcla de TIPA+HCl y TIPA, se obtiene un salto de pH a un volumen de equivalencia de sosa característico de la constante de acidez del compuesto químico (TIPA/TIPA+HCl). El volumen de sosa introducido en 55 la equivalencia permite así determinar la concentración de sal de ácido clorhídrico de triisopropanolamina en la solución.

EJEMPLO 2:

60 **[0057]** Según el mismo tipo de reacción química, es posible preparar una mezcla de dietanolisopropanolamina y de la sal de ácido clorhídrico de dietanolisopropanolamina (DEIPA) a diferentes relaciones molares. Para obtener una mezcla con una relación molar DEIPA:HCl de 1:0,70, se mezcla una masa de 117,6 g de dietanolisopropanolamina a una concentración en masa del 85% en agua con 51,8 g de ácido clorhídrico al 37% en masa. Para obtener una mezcla con una relación molar DEIPA:HCl de 1:0,85, se mezcla una masa de 117,6 g de dietanolisopropanolamina a 65 una concentración en masa del 85% en agua con 62,9 g de ácido clorhídrico al 37% en masa. Después de la reacción

acidobásica, estas fórmulas contienen respectivamente el 70 y el 85% en masa de dietanolisopropanolamina en forma protonada (DEIPA+HCl). El contenido de sal de ácido clorhídrico de dietanolisopropanolamina (DEIPA+HCl) en estas mezclas puede confirmarse por titulación acidobásica inversa con sosa.

5 EJEMPLO 3:

[0058] Según el mismo tipo de reacción química es posible preparar una mezcla de triisopropanolamina (TIPA) y de la sal de ácido sulfúrico de triisopropanolamina con una tasa de protonación de triisopropanolamina inferior al 100% en masa. Para obtener una solución que contenga el 70% en masa de triisopropanolamina protonada es preciso
10 mezclar 117,6 g de triisopropanolamina a una concentración en masa del 64% en agua con 18,9 g de ácido sulfúrico al 95% en masa. La fórmula obtenida contiene así una mezcla de TIPA+H₂SO₄ y TIPA. El contenido de amina protonada en esta mezcla puede confirmarse de nuevo por titulación acidobásica inversa con sosa.

EJEMPLO 4:

15 **[0059]** En un cemento CEM II/A-V 42,5 N que contiene el 15% en masa de cenizas volantes con un objeto de superficie específica Blaine de 4.000 cm²/g, una dosis de 90 ppm de TIPA permite aumentar el caudal del triturador de cemento del 11%. Por el contrario, una dosis de 120 ppm de TIPA crea efectos muy perjudiciales al fluidificar en exceso el polvo de cemento que se vuelve muy volátil. La TIPA parcialmente protonada (TIPA:HCl = 1:0,85) en forma
20 de TIPA+HCl no produce un impacto negativo en la trituración del cemento (ausencia de exceso de fluidificación). Permite incluso un ligero aumento del caudal del triturador y conduce a resistencias mecánicas mejoradas.

[Tabla 1]

Descripción	Dosis (ppm)	Caudal del triturador (tph)	Rc 2 d (MPa)	Rc 28 d (MPa)
Referencia	0	70	24,0	55,2
TIPA	90	78	24,5	61,3
TIPA	120 ppm	NA*	-	-
TIPA+HCl (TIPA:HCl = 1:0,85)	139 ppm**	80	25,2	63,0
* Vaciado del triturador				
** Equivalente a 120 ppm de TIPA + 19 ppm de HCl				

25 **[0060]** Este ejemplo pone de relieve el hecho de que, en el triturador, un contenido de TIPA demasiado elevado influye en la eficacia de la trituración y conduce a una disminución de los rendimientos mecánicos, y la conformación parcial de sal de la TIPA permite superar estos inconvenientes.

EJEMPLO 5:

30 **[0061]** En un triturador vertical de 2 rodillos «a semiescala» se producen 200 kilogramos por hora de un cemento de tipo CEM I para obtener un cemento de finura objeto a una superficie específica Blaine de 4.000 cm²/g. En presencia de un activador que comprende TIPA a diferentes tasas de protonación se lleva un seguimiento del rendimiento del triturador (caudal de producción en kilogramos por hora). A una dosis en TIPA de 400 ppm, pueden
35 aparecer efectos muy perjudiciales por exceso de fluidificación del cemento a causa del polvo que se vuelve muy volátil, lo que puede seguirse mediante la medida de la presión entre la entrada del filtro y la salida del filtro del triturador.

[0062] La adición de 400 ppm de TIPA no protonada en el cemento permite aumentar el caudal del triturador
40 con respecto a la referencia sin aditivo, a la vez que se mantiene una superficie específica Blaine del cemento en el objeto pretendido de 4.000 cm²/g. La amina facilita así la trituración del cemento y permite aumentar los rendimientos del triturador. No obstante, tiene lugar un aumento significativo de la presión en el filtro con respecto a la referencia sin aditivo. Esta amina no protonada favorece la acumulación de polvo y la puesta en suspensión del polvo en el triturador, lo que influye en el procedimiento de trituración. El uso de una amina protonada parcial (al 50% en masa) o
45 totalmente (al 100% en masa) en forma de sal de ácido clorhídrico (TIPA+HCl) permite reducir esta presión diferencial. Así, cuanto más aumenta la tasa de protonación de la amina, menos marcada es la acumulación de polvo en el triturador. Además, la TIPA+HCl en las 2 tasas de protonación permite aumentar el caudal del triturador así como la superficie específica del cemento con respecto a la TIPA, con un efecto tanto más acusado cuanto más elevada es la tasa de protonación. El uso de una amina en forma de sal de ácido clorhídrico permite así mejorar los rendimientos
50 del triturador con un efecto modulable según la tasa de protonación. Finalmente, las propiedades mecánicas del cemento no se modifican por la adición de la TIPA+HCl a las diferentes tasas de protonación. A los 2 días, las resistencias mecánicas de los cementos con adyuvantes son equivalentes a las de la referencia. A los 7 días se detecta una ligera ganancia de resistencia en compresión, gracias al efecto activador de TIPA, efecto visible en su forma no

ES 2 985 055 T3

protonada, protonada al 50% en masa y protonada al 100% en masa.

Descripción	Dosis (ppm)	Caudal triturador (kg/h)	Superficie específica Blaine (cm ² /g)	Presión (mBar) en entrada de filtro - salida del triturador	Rc 2 d (MPa)	Rc 7 d (MPa)
Referencia	0	178	4.017	2,9	35,6	51,6
TIPA (0 % en masa de protonación de TIPA)	400	195	3.915	4,1	35,3	53,4
TIPA+HCl (50 % en masa de protonación de TIPA)	438*	201	3.937	3,8	35,7	53,1
TIPA+HCl (100 % en masa de protonación de TIPA)	476**	211	3.994	3,7	34,6	52,5
* Equivalente a 400 ppm de TIPA + 38 ppm de HCl						
** Equivalente a 400 ppm de TIPA + 76 ppm de HCl.						

[0063] Este ejemplo pone de relieve el hecho de que, en el triturador vertical, el uso de TIPA en forma parcial de sal de ácido clorhídrico (TIPA+HCl) en lugar de TIPA permite mejorar la eficacia de trituración, lo que se traduce en una disminución de la presión diferencial del filtro, un aumento de la superficie específica del cemento y así un aumento del caudal del triturador. Cuanto más elevada es la tasa de protonación de la TIPA por el ácido clorhídrico, más visible es este efecto beneficioso en el rendimiento del triturador. Además, los rendimientos mecánicos del cemento se mantienen equivalentes al de la referencia a 2 días, e incluso son ligeramente superiores a la referencia a 7 días en presencia de TIPA+HCl (protonación al 50 y al 100% en masa).

REIVINDICACIONES

1. Composición (C) que comprende entre el 10 y el 99% en peso de alcanolamina (A) secundaria o terciaria en forma de sal, preferentemente de una sal de ácido inorgánico, y entre el 1 y el 90% en peso de la alcanolamina (A) no salificada.
2. Composición (C) según la reivindicación 1 que comprende entre el 50 y el 99% en peso de alcanolamina (A) secundaria o terciaria en forma de sal, preferentemente de una sal de ácido inorgánico, y entre el 1 y el 50% en peso de la alcanolamina (A) no salificada.
3. Composición según la reivindicación 1 o 2, donde la sal de alcanolamina es una sal de halogenuro de ácido o una sal de ácido sulfúrico, de ácido fosfórico, de ácido fosfónico o hidrogenosulfato, de carbonato o de hidrogenocarbonato.
4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la sal de alcanolamina es una sal de halogenuro de ácido o una sal de ácido sulfúrico.
5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la sal de alcanolamina es una sal de ácido clorhídrico.
6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la alcanolamina es una alcanolamina de fórmula (I) $N(R^1OH)(R^2)(R^3)$ (I) donde los R^1 , idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono, R^2 representa H o un grupo R^L-OH , R^3 representa H, un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo R^4-OH donde R^4 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo (alquilo)- $N(\text{alquil-OH})_2$, tal que el alquilo es lineal o ramificado y comprende de 1 a 5 átomos de carbono, preferentemente $(CH_2-CH_2)-N(CH_2-CH_2-OH)_2$, de manera que al menos uno de entre R^2 y R^3 es diferente de H.
7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la alcanolamina se elige entre triisopropanolamina (TIPA), diisopropanolamina (DIPA), dietanolisopropanolamina (DEIPA), etanoldiisopropanolamina (EDIPA), N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxi)etilendiamina (THEED) y metildietanolamina (MDEA).
8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la alcanolamina se elige entre triisopropanolamina (TIPA), dietanolisopropanolamina (DEIPA) y etanoldiisopropanolamina (EDIPA).
9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la alcanolamina es triisopropanolamina (TIPA).
10. Procedimiento de uso de alcanolamina secundaria o terciaria para la trituración de al menos un ligante hidráulico que comprende:
 - La conformación parcialmente salificada, preferentemente con ayuda de ácido inorgánico, de la alcanolamina (A) de forma que se obtiene una composición (C) según una de las reivindicaciones 1 a 9;
 - La adición de la composición (C) en un triturador.
11. Procedimiento de mejora de las resistencias mecánicas de una composición de ligante hidráulico que comprende la implementación de una composición (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en la trituración del ligante hidráulico.
12. Procedimiento según la reivindicación 10, donde como complemento de la sal de alcanolamina se usan aditivos elegidos entre alcanolaminas distintas de las descritas según una de las reivindicaciones 1 a 9, sales tales como cloruro de sodio, cloruro de calcio, tiocianato de sodio, tiocianato de calcio, nitrato de sodio y nitrato de calcio y sus mezclas, glicoles, glicerol, adyuvantes reductores de agua y altos reductores de agua elegidos en particular entre sales sulfonadas de policondensados de naftaleno y de formaldehído, habitualmente denominadas polinaftalenos sulfonatos o superplastificantes a base de naftaleno; las sales sulfonadas de policondensados de melamina y de formaldehído, denominadas habitualmente superplastificantes a base de melamina; lignosulfonatos; gluconato de sodio y glucoheptonato de sodio; poliacrilatos; poliariéteres (PAE); productos a base de ácidos policarboxílicos, en particular copolímeros peine policarboxilato, que son polímeros ramificados cuya cadena principal lleva grupos carboxílicos y cuyas cadenas laterales están compuestas por secuencias de tipo poliéter, en particular polióxido de etileno, como por ejemplo, poli[ácido (met)acrílico - injertado - polióxido de etileno]; productos a base de polifosfonatos polialcoxilados; tensioactivos, ácidos carboxílicos tales como los ácidos acético, adípico, glucónico, fórmico, oxálico, cítrico, maleico, láctico, tártrico, malónico, retardantes de fraguado en particular a base de azúcares, melaza o vinaza, y sus mezclas.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, donde se usan uno o varios compuestos antiespumantes en combinación con la sal de alcanolamina.

14. Composición que comprende:

5

- al menos un ligante hidráulico;
- una composición (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9
- opcionalmente agua y áridos.

10 15. Composición según la reivindicación 14 que comprende además uno o varios compuestos antiespumantes.