

P.- 36.159

P. 349/SPAIN



344572

**Memoria descriptiva**

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de ALBRIGHT & WILSON(MFG) LIMITED

entidad / de nacionalidad británica

con domicilio en Oldbury, cerca de Birmingham, Warwickshire,  
Inglaterra

por: "UN METODO PARA LA PULVERIZACION DE MATERIALES" (Clase  
Internacional B02c)

=====

4.10.67.



El presente invento se refiere a mejoras en la pulverización de clinker de cemento.

Es generalmente deseable producir un polvo tan fino, con el consumo de tan poca potencia mecánica, como sea posible. Mucho trabajo ha sido dedicado a mejorar el diseño de molinos para conseguir este fin. También ha sido propuesto incluir ciertos aditivos, tales como tristano lamina y hexametilenglicol en la carga alimentada al molino, pero la incorporación de los aditivos anteriormente propuestos ha resultado sólo en mejoras menores en el área superficial específica del producto y el efecto de cualquier aditivo sobre el rendimiento del molino es completamente impredecible puesto que compuestos de estructura esencialmente similar pueden comportarse de maneras totalmente diferentes.

Se ha encontrado ahora que la inclusión de ciertos ésteres de fosfato y fosfito en una variedad de materiales alimentados a un molino ayuda al molino en la producción de un polvo que tiene un área superficial específica incrementada en un tiempo determinado o a incrementar la velocidad de producción de polvo de un área superficial determinada. Se ha encontrado también que la incorporación de estos aditivos resulta en una ligera reducción de la potencia requerida para accionar el molino y puede en ciertos casos impedir la reaglomeración de los materiales molidos.

Por lo tanto, el presente invento proporciona, en un método para la pulverización de materiales, la mejora que comprende llevar a cabo la pulverización en presencia de un compuesto de la fórmula  $(OH)_b(O)_aP(OR)_{3-b}$  en la



que a tiene un valor de 1 ó 0, b tiene un valor medio de entre 0 y 2 y R es un grupo alcoholilo que contiene hasta 7 átomos de carbono o un grupo arilo.

5 Los compuestos de fósforo para el presente uso son ésteres orgánicos de fosfato o fosfito. Aunque se prefiere emplear ésteres terciarios de arilo o alcoholilo, pueden también emplearse ésteres primarios y secundarios o mezclas de los ésteres. Donde hayan de usarse ésteres se  
10 cundarios de alcoholilo, puede utilizarse la mezcla de los ésteres primarios y secundarios obtenidos por la fosforilación del alcohol apropiado con  $P_2O_5$ . Mezclas de los ésteres de arilo y alcoholilo pueden ser utilizadas así como ésteres que contengan grupos alcoholilo y/o arilo mezclados. El uso de ésteres de fosfito es particularmente preferido.

15 Como se indica anteriormente, los ésteres de alcoholilo para el presente uso son los que contienen grupos alcoholilo que tienen menos de 7 átomos de carbono. Los gru  
20 pos alcoholilo adecuados incluyen los grupos metilo, n-pro-pilo, isopropilo, n-butilo, ter-butilo, pentilo y hexilo. Se ha averiguado, algo sorprendentemente, que los ésteres de etilo dan resultados más pobres que los otros ésteres y la presencia de grupos etilo en los aditivos para el presente uso se prefiere menos, por lo tanto. Como se ha  
25 indicado en lo anterior pueden también emplearse ésteres de arilo. Los grupos arilo adecuados incluyen los grupos fenilo, cresilo, cumilo, cimilo, xililo, y tolilo. Los grupos arilo pueden contener sustituyentes inertes tales como grupos alcoholilo que contengan menos de 7 átomos de carbono. Grupos alcoxi, tales como grupos metoxi, etoxi, propoxi, o butoxi; o pueden estar unidos a un núcleo aro-

30  
4.10.67.



mático adicional, como es el caso con un grupo naftilo.

5 Como se ha indicado anteriormente se prefieren los ésteres terciarios, aunque también pueden ser usados ésteres ácidos, primarios o secundarios. Cuando se emplean ésteres ácidos pueden ser utilizados en la forma de sus sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, o de amonio.

10 El invento es de aplicación especial en la molienda de clinker de cemento y por tanto se desea que el aditivo no afecte adversamente las propiedades de fraguado del cemento, ni posea un olor molesto. Es también una ventaja, en la molienda del clinker de cemento, que el aditivo sea soluble en agua o miscible con agua. Sin embargo, el invento es de aplicación general a la pulverización de otros materiales tales como minerales, por ejemplo fosfato mineral o mineral de cromo, antes o después de la tostación, y a la molienda de materiales relativamente blandos tales como talco. Las propiedades de los aditivos requeridos para la molienda de clinker de cemento no son necesariamente precisas para dichos otros usos y el aditivo óptimo para un tipo de material puede no proporcionar resultados mejorados con otro material.

25 Los aditivos del invento pueden ser incorporados en la carga del molino inmediatamente antes de la alimentación de la carga al molino. La incorporación puede ser conseguida añadiendo sencillamente el aditivo sólido o líquido a la carga según es alimentada al molino o, más preferentemente, disolviendo el aditivo en una pequeña cantidad de agua que es entonces añadida a la carga del molino. Se ha averiguado que la incorporación de 0,005

30  
4.10.67.



a 0,05% en peso del aditivo basado en el peso de material seco a moler, usualmente proporciona resultados satisfactorios, aunque se prefiere utilizar cantidades dentro de la gama de 0,005 a 0,02%, especialmente cuando el aditivo se usa en la molienda de clinker de cemento. Cuando el molino ha de ser hecho trabajar a base de tandas, el aditivo puede ser alimentado al molino antes de la carga principal y el molino sustancialmente vacío hecho funcionar durante un corto período para asegurar la distribución uniforme del aditivo en el mismo antes de alimentar la carga al molino.

Normalmente la carga es alimentada al molino a temperaturas ambiente. Aunque habrá una elevación de temperatura debido a la operación de molienda, aquella es relativamente pequeña y la temperatura de descomposición del aditivo es, por lo tanto, de relativamente escasa importancia.

Sin embargo, la carga puede ser un mineral que ha sido tostado y su temperatura puede ser considerablemente superior a la temperatura ambiente. En todos los casos el aditivo no debe ser uno que experimente descomposición o polimerización a las temperaturas que puedan encontrarse o generarse durante la molienda. Así, por ejemplo fosfito de tri-alilo no es adecuado para el uso presente, puesto que incluso con molinos que funcionen a temperaturas ambiente las temperaturas locales son suficientemente altas para ocasionar una polimerización excesiva del aditivo.

El invento es aplicable a la pulverización de materiales por una variedad de métodos; por ejemplo por molienda entre piedras, moledura con bolas, moledura con

30  
4.10.67.



varillas o trituración. Sin embargo, es de valor especial en la molienda de clinker de cemento en molinos de bolas y el uso de bolas de acero forjado da, especialmente, mejoras especialmente notables.

5 El invento se ilustra en el siguiente ejemplo:

EJEMPLO

18 Kg de clinker de cemento fueron cogidos y separados en un aparato Riffler (separados de partículas) en dos montones idénticos de 9 kg cada uno. Cada uno de estos montones fue sometido a una división adicional para proporcionar cuatro montones idénticos de clinker de 4,5 kg, cada uno. Sólo tres de estos montones fueron usados en cada ensayo, mezclándose el sobrante de 4,5 kg con otros 13,6 kg de clinker para proporcionar los 18 kg de clinker para separación subsiguiente en el siguiente ensayo. 4,3 kg de clinker fueron tomados de uno de los montones de 4,5 kg mezclados con 0,2 kg de yeso (triturado y molido para pasar por un tamiz No. 10) para proporcionar la carga de 4,5 kg para la primera molienda. La carga de clinker fue colocada en un molino de bolas y molida durante 40 minutos. El cemento molido y las bolas de acero fueron sacadas del molino, el cemento fue separado de las bolas de acero, y las bolas fueron devueltas al molino. El cemento fue tamizado a través de un tamiz No. 120 y el peso que no llegó a pasar por el tamiz fue registrado. La superficie específica del cemento fue de terminada entonces con un aparato de Rigden.

La segunda moledura fue ejecutada con una muestra de 4,3 kg de clinker del segundo montón de 4,5 kg mezclada con 0,2 kg de yeso (para pasar por el tamiz No. 10). La carga de 4,5 kg fue molida durante 40 minutos, sacada del molino, separada de las bolas, y tamizada a través

30  
4.10.67.



de un tamiz No. 120 como en la primera molienda.

5 Finalmente en la tercera molienda 4,3 kg de clinker de cemento procedente del tercer montón de 4,5 kg de clinker fueron mezclados con 0,2 kg de yeso (para pasar por el tamiz No. 10) y 0,01% en peso (0,45 g) del coadyuvante de molienda bajo investigación. Esta carga fue molida durante 40 minutos exactamente del mismo modo que se ejecutaron las primera y segunda moliendas.

10 Para determinar la superficie específica se prepararon cuatro tapones de cementos separados a partir del cemento procedente de cada una de las tres moliendas y se calculó la media de las cuatro superficies específicas para los cuatro tapones de cemento.

15 Ejecutando los ensayos de molienda de este modo, la primera molienda sirve para limpiar el molino después de la molienda anterior en la que había sido utilizada un coadyuvante de molienda. La segunda molienda establece la superficie específica conseguible en ausencia de aditivo y puede ser comparada directamente con la superficie específica del cemento de la tercera molienda en la cual ha sido usado el aditivo.

20 Del método de preparación de las cargas del molino está claro que las superficies específicas determinadas en una serie de tres moliendas no pueden ser comparadas con las superficies específicas de cualquier otro grupo de tres moliendas.

30 Los resultados obtenidos en los diversos ensayos con coadyuvante de molienda están relacionados en la siguiente tabla, en la cual se usa la abreviatura S.W. para denotar el área superficial por unidad de peso de la muestra.

4.10.67.



14 OCT. 1952

Aditivo (0,010% en peso de carga)	1ª Molienda			2ª Molienda			3ª Molienda		
	Peso que no llega a pasar por el tamiz No. 120	Valores individuales de S.W. en cm <sup>2</sup> g <sup>1</sup>	Valores Medios de S.W. en cm <sup>2</sup> g <sup>1</sup>	Peso que no llega a pasar por el tamiz No. 120	Valores individuales de S.W. en cm <sup>2</sup> g <sup>1</sup>	Valores Medios de S.W. en cm <sup>2</sup> g <sup>1</sup>	Peso que no llega a pasar por el tamiz No. 120	Valores individuales de S.W. en cm <sup>2</sup> g <sup>1</sup>	Valores Medios de S.W. en cm <sup>2</sup> g <sup>1</sup>
Fosfato ácido de iso-propilo	85 gr	3624 3578 3585	3596	70 gr	3651 3685 3727	3688	127 gr	3761 3758	3760
Fosfato de tri-cresilo	264 gr	3406 3414	3410	210 gr	3485 3501	3493	210 gr	3596 3681 3615 3674 3760	3665 ± 58
Fosfato de tri-propilo	225 gr	3517 3467 3528	3504 ± 27	155 gr	3601 3520 3578 3585	3751 ± 31	132 gr	3834 3850	3842
Fosfato ácido de metilo y amonio	257 gr	3553 3510	3532	187 gr	3624 3627	3626	38,9 gr	3676 3725	3700
Fosfato ácido de etilo y potasio	233 gr	3716 3702 3658 3633 3618 3614 3652	3656 + 37	233 gr	3663 3637 3594 3546 3563	3585 ± 35	264 gr	3642 3633 3582 3640	3624 + 24

1ª Molienda				2ª Molien
Aditivo (0,010% en peso de carga)	Peso que no llega a pasar por el tamiz No. 120	Valores individuales de S.W. en $\text{cm}^2/\text{g}$	Valores Medios de S.W. en $\text{cm}^2/\text{g}$	Peso que n llega a pa sar por el tamiz No. 120
Fosfato ácido de iso-propilo	85 gr	3624 3578 3585	3596	70 gr
Fosfato de tri-cresilo	264 gr	3406 3414	3410	210 gr
Fosfato de tri-propilo	225 gr	3517 3467 3528	3504 $\pm 27$	155 gr
Fosfato ácido de metilo y amonio	257 gr	3553 3510	3532	187 gr
Fosfato ácido de etilo y potasio	233 gr	3716 3702 3658 3633 3618 3614 3652	3656 $+ 37$	233 gr

4.10.67.

344372 - 8 -

14 OCT. 1952

Molienda		3ª Molienda			
que no pa a pa- por el iz No.	Valores in- dividuales de S.W. en cm <sup>2</sup> g <sup>1</sup>	Valores Me- dios de S.W. en cm <sup>2</sup> g <sup>1</sup>	Peso que no llega a pa- sar por el tamiz No. 120	Valores in- dividuales de S.W. en cm <sup>2</sup> g <sup>1</sup>	Valores Me- dios de S.W. en cm <sup>2</sup> g <sup>1</sup>
gr	3651 3685 3727	3688	127 gr	3761 3758	3760
gr	3485 3501	3493	210 gr	3596 3681 3615 3674 3760	3665 ± 58
gr	3601 3520 3578 3585	3751 ± 31	132 gr	3834 3850	3842
gr	3624 3627	3626	38,9 gr	3676 3725	3700
gr	3663 3637 3594 3546 3563	3585 ± 35	264 gr	3642 3633 3582 3640	3624 ± 24

344572



(Continuación)

	1ª Molienda			2ª Molienda			3ª Molienda		
	Peso que no llega a pasar por el tamiz No. 120	Valores individuales de S.W. en cm <sup>2</sup> g <sup>1</sup>	Valores Medios de S.W. en cm <sup>2</sup> g <sup>1</sup>	Peso que no llega a pasar por el tamiz No. 120	Valores individuales de S.W. en cm <sup>2</sup> g <sup>1</sup>	Valores Medios de S.W. en cm <sup>2</sup> g <sup>1</sup>	Peso que no llega a pasar por el tamiz No. 120	Valores individuales de S.W. en cm <sup>2</sup> g <sup>1</sup>	Valores Medios de S.W. en cm <sup>2</sup> g <sup>1</sup>
Aditivo (0,010% en peso de carga)									
Fosfito de di-butilo	148 gr	3154 3137 3137 3120	3137 + 12 -	194 gr	3146 3121 3151 3188	3152 + 18 -	70 gr	3497 3476 3480 3499	3488 + 10 -
Fosfato de tri-fenilo	171 gr	3152 3184 3198	3178 + 19 -	241 gr	3300 3317 3339 3337 3343	3327 + 16 -	249 gr	3491 3531 3540 3503	3516 + 20 -
Fosfato ácido de metilo	257 gr	3306 3298 3306 3305	3304 + 3 -	194 gr	3467 3484 3460	3470 + 8 -	233 gr	3779 3786 3772 3808	3786 + 14 -
Fosfato de di-butilo	319 gr	3552 3540 3511 3518	3530 + 17 -	241 gr	3450 3498 3457	3468 + 21 -	249 gr	3496 3537 3522	3518 + 17 -
Fosfato de tri-butilo	155 gr	3278 3278 3278	3278 + 0 -	148 gr	3409 3453 3453	3438 + 21 -	77,8 gr	3489 3494 3509	3497 + 8 -
Fosfito de tri-fenilo	179 gr	3030 2982 2999	3004	187 gr	3005 2990 3051	3015	136 gr	3545 3522 3473	3513

344572

344572

(Continuación)

Aditivo (0,010% en peso de carga)	1ª Molienda			Peso que llega a pasar por el tamiz No. 120
	Peso que no llega a pasar por el tamiz No. 120	Valores individuales de S.W. en $\text{cm}^2/\text{g}$	Valores Medios de S.W. en $\text{cm}^2/\text{g}$	
Fosfito de di-butilo	148 gr	3154 3137 3137 3120	3137 + 12 -	194 gr
Fosfato de tri-fenilo	171 gr	3152 3184 3198	3178 + 19 -	241 gr
Fosfato ácido de metilo	257 gr	3306 3298 3306 3305	3304 + 3 -	194 gr
Fosfato de di-butilo	319 gr	3552 3540 3511 3518	3530 + 17 -	241 gr
Fosfato de tri-butilo	155 gr	3278 3278 3278	3278 + 0 -	148 gr
Fosfito de tri-fenilo	179 gr	3030 2982 2999	3004	187 gr

4.10.67.

344572

- 9 -



n)

2a Molienda			3a Molienda		
que no a a pa- por el z No.	Valores in- dividuales de S.W. en cm <sup>2</sup> l g	Valores Me- dios de S.W. en cm <sup>2</sup> l g	Peso que no llega a pa- sar por el tamiz No. 120	Valores in- dividuales de S.W. en cm <sup>2</sup> l g	Valores Me- dios de S.W. en cm <sup>2</sup> l g
gr	3146 3121 3151 3188	3152 + 18 - -	70 gr	3497 3476 3480 3499	3488 + 10 - -
gr	3300 3317 3339 3337 3343	3327 + 16 - -	249 gr	3491 3531 3540 3503	3516 + 20 - -
gr	3467 3484 3460	3470 + 8 - -	233 gr	3779 3786 3772 3808	3786 + 14 - -
gr	3450 3498 3457	3468 + 21 - -	249 gr	3496 3537 3522	3518 + 17 - -
gr	3409 3453 3453	3438 + 21 - -	77,8 gr	3489 3494 3509	3497 + 8 - -
gr	3005 2990 3051	3015	136 gr	3545 3522 3473	3513

344572



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 2 de Septiembre de 1966, bajo el número 39.382/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1.- Un método para la pulverización de materiales, caracterizado por la mejora que comprende llevar a cabo la pulverización en presencia de un compuesto de la fórmula  $(HO)_b(O)_aP(OR)_{3-b}$  en la que a tiene un valor de 0 ó 1, b tiene un valor medio de entre 0 y 2 y R es un grupo alcohilo que contiene hasta 7 átomos de carbono o un grupo arilo.

15

2.- Un método según se reivindica en la reivindicación 1, en el cual hay de 0,005 a 0,05% en peso del compuesto presente, basado en la cantidad de material que está pulverizándose.

20

3.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual el compuesto presente es un éster terciario de fosfato o fosfito.

24  
4.10.67.

4.- Un método según cualquiera de las reivin-



dicaciones precedentes en el cual el material a pulverizar es un mineral o clinker de cemento.

5 5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual la molienda es llevada a cabo en un molino de bolas que contiene bolas de acero forjado.

6.- Un método para la pulverización de materiales.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

14 OCT 1968

Madrid,

P. A.

344372

Alberto de Elzabur  
Por Poder

G.D.S.  
4.10.67.