

- 9 DIC. 1959



252155

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MARIUS JULES JOSEPH DURIEZ y RENE EDOUARD AUGUSTE LEZY,
de nacionalidad francesa, residentes en 58, Boulevard Lefebvre, Pa-
rís, Francia, por:

"PROCEDIMIENTO DE ACTIVACION Y DE AMPLIFICACION DE LOS RENDIMIENTOS
PROPIOS A CIERTOS ACELERADORES DE ENDURECIMIENTO".

5 Se sabe que los aglomerantes o ligantes hidráulicos,
que comprenden en particular los cementos, engloban productos que,
mezclados con el agua en proporción conveniente, tienen la propie-
dad de fraguar, y de endurecer, incluso debajo del agua, por un pro-
ceso de disolución y luego de hidratación, seguido de una precipita-
ción, ya sea en forma de microcristales que se aglutinan en mezclas
entrelazadas, ya sea en forma de geles coloidales, ya sea finalmen-
te en estas dos formas simultáneamente; la estructura tomada por es-
tos elementos precipitados determina el poder de cohesión y de aglu-

252155



tinación.

5 Conviene distinguir en el proceso de evolución de las pastas de cemento desde el origen del amasado en el agua, dos caracteres distintos: la rapidez de fraguado y la rapidez de endurecimiento.

10 El comienzo de fraguado está señalado por el comienzo de las precipitaciones de los microcristales y, eventualmente, de los geles coloidales. Este comienzo de fraguado es más o menos rápido y puede ser acelerado de donde la noción de rapidez de fraguado.

15 El endurecimiento en la evolución de los elementos sólidos a partir del comienzo de fraguado, se debe a la formación de un micro-fieltro de cristales, frecuentemente encolado por medio de geles; el fortalecimiento progresivo más o menos rápido de la textura así definido es característico de la rapidez de endurecimiento.

20 Un acelerador de fraguado es un producto que, añadido o presente, en pequeña cantidad, durante el amasado en agua, abrevisa el plano necesario para que se manifieste el comienzo de fraguado.

25 Un acelerador de endurecimiento está constituido por un producto que, añadido o presente en pequeña cantidad durante el amasado en agua, hace más rápida la evolución del endurecimiento, una vez que éste ha comenzado, sin que este producto intervenga necesariamente en la fijación de la rapidez de fraguado.

La presente invención no se refiere a la aceleración del fraguado de los cementos y otros ligantes hidráulicos, sino únicamente a la aceleración del endurecimiento por medios nuevos apropiados.

30 Entre los diferentes procedimientos de aceleración del



252155

endurecimiento, conviene retener los dos tipos distintos que siguen, cuya combinación permite realizar un modo nuevo de aceleración ampliada, que será definido más adelante.

5 El primer tipo de aceleración del endurecimiento descansa sobre un modo de acción química del producto de adición, el cual puede ser denominado "coadyuvante salino" (debiendo ser comprendida esta expresión en el sentido amplio de "coadyuvante de carácter iónico" tal como: sal alcalina, hidrato metálico, hidrácido, etc...).

10 Tales son a título de ejemplo los productos siguientes: el cloruro de calcio, el cloruro de sodio, el cloruro de sodio y de potasio, el sulfato de sodio, el sulfato de potasio, el hidrato de sodio, el hidrato de potasio, el carbonato de sodio, el sulfato de calcio, el ácido clorhídrico, los cloruros de bario y de estroncio, el cloruro de aluminio, el hidrato de calcio, el cloruro férrico,
15 co, la barita, etc...

Estos aceleradores del tipo "coadyuvante salino" tienen además acciones específicas de orden químico, variables según el tipo de cemento o de ligante a tratar y variables también según la dosis utilizada.

20 Se trata por consiguientes de una acción química particular: por ejemplo, el cloruro de calcio acelera el endurecimiento del cemento Portland, por formación rápida de un precipitado de cloroaluminato de calcio a partir del aluminato tricálcico contenido en el cemento.

25 En otros casos, por ejemplo, con los cementos a base de escoria granulada de alto horno, siendo el coadyuvante salino de yeso, la acción aceleradora consiste en la formación de un precipitado de sulfo-aluminato hidratado y cristalizado.

30 El segundo procedimiento de aceleración del endurecimiento consiste en la utilización, no ya de un coadyuvante salino de un

252155

tipo determinado, que actua química y específicamente sobre los componentes del cemento, sino en la adición de gérmenes de cristalización bien elegidos cuya acción es puramente física.

5 Los gérmenes de cristalización, aceleradores del endurecimiento, tienen una acción no específica sino general: son productos seleccionados por su modo de preparación, que favorecen y aceleran la precipitación cristalina, realizando en el seno de la pasta de cemento una siembra de microcristales o de criptocristales previamente hidratados en condiciones elegidas.

10 De esto resulta que la adición a la pasta de cemento y de agua de gérmenes seleccionados, es susceptible de producir un efecto acelerador sobre la marcha del endurecimiento y un efecto amplificador sobre las resistencias mecánicas adquiridas; esto es lo que se comprueba experimentalmente.

15 Los gérmenes de cristalización aceleradores pueden tener orígenes variados: pueden ser cementos del mismo tipo o de tipos diferentes, previamente hidratados parcial o totalmente en condiciones de temperaturas estudiadas, con cantidades de agua apropiadas, realizándose la hidratación previa generalmente al abrigo de la acción de
20 la atmósfera ambiente y en particular al abrigo del gas carbónico contenido en esta atmósfera; interesa que los gérmenes de cristalización útiles estén constituidos a veces por mezclas de gérmenes distintos, procedentes de "cepas" diferentes. Deben ser molidos de nuevo a la finura del cemento mismo y ser homogeneizados luego por
25 mezola con este último.

La adición de gérmenes de cristalización se hace a veces de una manera fortuita, ni deseada ni calculada, en el seno del cemento anhidro; pero en este caso es raramente completa y de una eficacia óptima y constante; no se pueden conseguir resultados completos
30 al mismo título que los conseguidos por una inseminación deseada, homo-

252155



5 genes y convenientemente dirigida de gérmenes de cristalización
preparados según un proceso estudiado: indiquemos que la presencia
fortuita y no deseada de gérmenes de cristalización resulta frecuen-
tamente, para los Portlands, con ignoracia de los fabricantes, a cau-
sa de que en los cilindros trituradores de clinker se pulveriza a
veces agua para impedir la transformación del yeso en yeso deshidra-
tado (sulfato de calcio semihidratado); en este caso, una parte del
agua que actua sobre el cemento anhidro, produce gérmenes de crista-
lización; la presencia fortuita (pero frecuente) de gérmenes de cris-
10 talización resulta también del almacenamiento de los clinkers al
aire húmedo o del almacenamiento durante varios meses, al aire hú-
medo, de la escoria granulada de alto horno, o incluso del hecho
de que las "cenizas volantes" (Fly ashes) utilizadas para la fabrica-
ción de ciertos cementos son recogidas húmedas, etc. ...

15 La técnica de aceleración del endurecimiento por gérme-
nes cristalinos permite conseguir los mejores efectos solamente uti-
lizando gérmenes de cristalización seleccionados, ya sea a partir
de una sola clase de cemento, ya sea a partir de varias clases de ce-
mentos; en este caso los gérmenes distintos han de ser cuidadosamen-
20 te mezclados.

Se pueden hacer actuar simultáneamente gérmenes proceden-
tes no solo de "cepas" de orígenes distintos, sino de cepas diversa-
mente tratadas, para realizar en cada caso el máximo de efioacia bus-
cada; el efecto a realizar es ante todo evitar una aparición anár-
25 quica, y regular o tardía de los cristales precipitados durante la
hidratación de las pastas de cemento.

Los gérmenes de cristalización, a diferencia de los coad-
yuvantes salinos, no tienen efecto sobre la contracción de los ce-
mentos.

30 Una segunda particularidad de la acción de los gérmenes



252155

de cristalización reside en una dispersión menos grande de las resistencias obtenidas con diferentes probetas de un mismo lote.

5 Una tercera particularidad de la acción de los gérmenes cristalinos, es que la aceleración realizada no es jamás disminuida ni perturbada por la acción eventual debida a la presencia de coadyuvantes salinos, (tales como el cloruro de calcio, el sulfato de sodio, el cloruro de sodio, etc. ...).

10 El hecho notable por el contrario y que constituye la base de la presente invención, es que la utilización combinada y simultánea de un acelerador de acción física constituido por gérmenes de cristalización a la dosis óptima (2 ó 3 % del peso del cemento) y de un acelerador de acción química, constituido por un coadyuvante salino a la dosis óptima (2% de cloruro de calcio) por ejemplo, produce un aumento de las resistencias netamente superior a la suma de
15 los aumentos de resistencia obtenidos con cada método de aceleración utilizados separadamente.

Este hecho que resalta netamente de las comprobaciones experimentales de las que damos más adelante un cierto número de ejemplos, resulta a la vez de una independencia en los procesos de evolución del
20 cemento (provocados por los gérmenes de cristalización por una parte, y por los coadyuvantes salinos por otra parte) y de una inter-reacción del acelerador salino sobre los gérmenes de cristalización que provoca una activación de estos últimos.

25 La calidad de los efectos obtenidos, depende por lo demás de la elección combinada de cada tipo de acelerador, para la mejor eficacia.

30 La inter-reacción favorable del coadyuvante salino sobre los gérmenes de cristalización está demostrada experimentalmente por el hecho de que ciertos gérmenes de cristalización que se muestran practicamente inactivos si se emplean solos, se hacen por el contrario muy



252155

activos si se les añade un coadyuvante salino, como lo ponen de manifiesto los ejemplos dados más adelante.

5 El interés de la presente invención, desde el punto de vista industrial reside en el hecho de que si no es posible siempre encontrar un tipo de gérmenes de cristalización (a causa especialmente de germinaciones fortuitas del cemento de que se ha hablado) que producen, empleados solos, una aceleración del endurecimiento y un aumento de las resistencias suficientemente elevado para justificar su empleo, es posible por el contrario siempre encontrar una

10 asociación de gérmenes cristalinos por una parte, y de coadyuvantes salinos por otra parte que, por su utilización simultánea, dan una aceleración del endurecimiento y un aumento de las resistencia muy apreciables y siempre netamente superiores, no solo a lo que se obtiene por utilización del coadyuvante salino empleado solo, o de los

15 gérmenes de cristalización empleados solos, sino también a lo que se obtendría si los efectos de los dos tipos de aceleradores fueran efectos simplemente aditivos, es decir, superponibles.

-Sea, para precisar, R la resistencia conseguida al cabo de un tiempo de endurecimiento determinado por un cemento utilizado sin coadyuvante salino ni germen de cristalización;

20

-sea R + g la resistencia realizada al cabo del mismo tiempo por el cemento con adición de gérmenes cristalinos utilizados solos;

-sea R + s la resistencia conseguida añadiendo al cemento un acelerador salino utilizado solo.

25

Se comprueba que, utilizando simultáneamente gérmenes de cristalización y un coadyuvante salino bien elegido, se obtiene una resistencia superior a la suma R + g + s.

Esta resistencia es:

30

$$R + g + s + a$$



252155

el valor adicional "a" es positivo y de un orden de magnitud comparable al mayor de los valores g o s.

5 Tal combinación de gérmenes de cristalización y de un coadyuvante salino puede ser designada con el nombre de "gérmenes coadyuvados".

10 Otra ventaja esencial de la utilización de "gérmenes coadyuvados", es decir, de la utilización combinada y simultánea de gérmenes cristalinos y de coadyuvantes salinos aceleradores consiste en el hecho de que la contracción del cemento observada en el caso de la utilización del acelerador salino empleado solo, no se aumenta ni se modifica por la utilización simultánea de los gérmenes de cristalización; siendo la resistencia conseguida, por lo demás, superior a la obtenida por utilización del acelerador salino empleado solo, resulta que la tendencia al agrietamiento (caracterizada por el valor de la proporción de contracción observada a la resistencia conseguida) se encuentra notablemente disminuida.

15 Las cifras de los resultados experimentales dados a continuación son promedios de resistencias obtenidas con seis probetas realizadas de mortero plástico, preparadas según la norma francesa AEFNOR P 15-301 en vigor; los promedios proceden por lo demás de una separación media menor en el caso de empleo de gérmenes coadyuvados que en el caso de no empleo de estos gérmenes, lo que constituye otra ventaja (dispersión menor); esta ventaja accesoria no es despreciable.

25 PRIMER EJEMPLO.

Cementos Portland inglés, suministrado por la "Cement and Concrete Association" y considerado como rebelde a la germinación por "gérmenes simples" realizados con el mismo cemento previamente hidratado.



252155

| Designación | Resistencia en kg/cm2 en | | |
|---|--------------------------|--------|---------|
| | 2 días | 7 días | 28 días |
| Testigos | 196 | 275 | 332 |
| Testigo + 2 % CaCl ² | 285 | 341 | 376 |
| Testigo + 2 % gérmenes | 215 | 270 | 296 |
| Testigo + 2 % gérmenes) y 2 % CaCl ²) | 296 | 392 | 443 |

5

10

(Los gérmenes de cristalización estaban constituidos por el mismo Portland inglés, hidratado 7 días a 20 grados C., al aire seco, con agua de amasado limitada a 15% del peso del cemento utilizado para los gérmenes).

15

En 7 días, se tenía, según los datos anteriores:

$$R + g + s = 336 \text{ kg/cm}^2$$

y se ha obtenido:

$$R + g + s + a = 392 \text{ kg/cm}^2.$$

de donde: $a = 56 \text{ kg/cm}^2$. en 7 días.

20

en 28 días, se tenía:

$$R + g + s = 340 \text{ kg/cm}^2.$$

Y se tiene:

$$R + g + s + a = 443 \text{ kg/cm}^2.$$

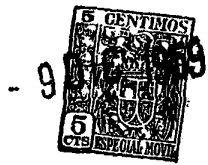
de donde: $a = 103 \text{ kg/cm}^2$. en 28 días.

25

El valor positivo y notable de a demuestra en este ejemplo la misión de activación de los gérmenes cristalinos por el coadyuvante salino.

Se comentarían igual los otros ejemplos siguientes, de los que damos simplemente los resultados (siendo cada cifra el promedio de los resultados obtenidos en seis probetas).

30



252155

SEGUNDO EJEMPLO:

Pruebas sobre cemento de alto horno ChF 100/160 marcado

"Poliet et Chausson" tipo "Blason".

Las cifras siguientes son los promedios de los resultados obtenidos en 6 probetas:

5

10

15

| Designación | Resistencia en kg/cm2. en | | |
|-----------------------------------|---------------------------|--------|---------|
| | 2 días | 7 días | 28 días |
| Testigo | 16 | 115 | 228 |
| Testigo + 2 % CaCl ² | 45 | 175 | 256 |
| Testigo + 2 % gérmenes | 32 | 157 | 278 |
| Testigo + 2 % CaCl ²) | 66 | 196 | 315 |
| y 2 % gérmenes) | | | |

20

(Los gérmenes estaban constituidos por el mismo cemento CHF Blason Poliet et Chausson, hidratado 7 días a 20 grados C. en aire húmedo, en 25% de agua, y fueron secados entre 80 grados C. y los 100 grados C.).

TERCER EJEMPLO:

Cemento con fuerte dosificación de cenizas volantes (Fly ashes), compuesto como sigue:

25

- 70% de cenizas volantes de la Centrale de la Buissiere
- 23% de Portland CPA 250/315 de la Societe des Materiaux de Construction de la Loisne
- 7% de cemento de escoria CLK 160/250 Poliet et Chausson.

30

Las resistencias obtenidas han sido (promedios para seis probetas):



252155

| Designación | Resistencia en kg/cm2. en | | |
|---|---------------------------|---------|---------|
| | 7 días | 28 días | 90 días |
| Testigo | 96 | 182 | 281 |
| Testigo + 2 % SO ⁴ Na ² | 88 | 166 | 254 |
| Testigo + 2 % gérmenes | 78 | 167 | 288 |
| Testigo + 2 % SO ⁴ Na ² y 2 % gérmenes | 186 | 338 | 419 |

10

Los gérmenes estaban constituidos por cemento metalúrgico mixto CMM 250/315 tipo Loisene, hidratados 48 horas al aire seco, a 20 grados C., en 25 % de agua.

CUARTO EJEMPLO:

15

El mismo cemento que para el tercer ejemplo, pero con empleo de gérmenes de CMM hidratados durante 7 días (en lugar de 48 horas).

Las resistencias encontradas han sido (promedios de seis pruebas cada una) de:

20

| Designación | Resistencias en kg/cm2. en | | |
|---|----------------------------|---------|---------|
| | 7 días | 28 días | 90 días |
| Testigo | 96 | 182 | 281 |
| Testigo + 2 % SO ⁴ Na ² | 88 | 166 | 254 |
| Testigo + 2 % gérmenes | 94 | 187 | 303 |
| Testigo + 2 % SO ⁴ Na ² y 2 % gérmenes | 217 | 334 | 375 |

30



252155

QUINTO EJEMPLO:

Cemento que comprende:

75 % de cenizas volantes de la Buissiere

25 % de cemento Loigne CMM 250/315.

5 Los gérmenes estaban constituidos en partes iguales de cal hidráulica hidratada:

28 días a 20 grados C.

7 días a 20 grados C.

48 horas a 20 grados C.

10 3 horas a 20 grados C.

Los resultados han sido (promedios para seis pruebas):

| Designación | Resistencia en kg/cm ² . en | | |
|--|--|---------|---------|
| | 7 días | 28 días | 90 días |
| Testigo | 31 | 104 | 186 |
| Testigo + 2 % CaCl ² | 68 | 141 | 233 |
| Testigo + 2 % gérmenes | 54 | 68 | 212 |
| Testigo + 2 % CaCl ² y 2% gérmenes) | 61 | 174 | 268 |

SEXTO EJEMPLO

Cemento compuesto de:

70% de cenizas volantes de la cuenca de Lorena

25 30% de clinker de la "Porte de France" en Grenoble

Los gérmenes estaban constituidos por este mismo cemento hidratado en 15 % de agua durante 7 días a 20 grados C.

Los resultados han sido (promedio de seis probetas):

252155

- 90



| Designación | Resistencias en kg/cm ² en | |
|---------------------------------|---------------------------------------|---------|
| | 7 días | 28 días |
| 5 Testigo | 63 | 133 |
| Testigo + 1 % CaCl ² | | |
| + 1 % NaCl | 80 | 165 |
| Testigo + 2 % gérmenes | 59 | 152 |
| 1 % CaCl ²) | | |
| 10 Testigo + 1 % NaCl) | 104 | 208 |
| 2 % gérmenes) | | |

SEPTIMO EJEMPLO:

Cemento compuesto de:

15

70 % de cenizas volantes del Loira

30 % de olinker de la "Porte de France" en Grenoble.

Los gérmenes estaban constituidos a partir de este cemento, hidratado en 15% de agua durante siete días a 20 grados C.

Los resultados han sido (promedios de seis probetas):

20

| Designación | Resistencias en kg/cm ² en | |
|------------------------------------|---------------------------------------|---------|
| | 7 días | 28 días |
| Testigo | 92 | 192 |
| 25 Testigo + 1 % CaCl ² | | |
| + 1 % NaCl | 105 | 213 |
| Testigo + 2 % gérmenes | 56 | 160 |
| + 1 % CaCl ²) | | |
| 30 Testigo + 1 % NaCl) | 115 | 253 |
| + 2 % gérmenes) | | |

252155



Estos siete ejemplos, tomados para varios de ellos entre resultados en que los gérmenes de cristalización utilizados solos no producían la aceleración del endurecimiento generalmente obtenido en casos parecidos (del orden de 25 % en general) permiten apreciar cuantitativamente el grado de activación que se puede conseguir por los gérmenes cristalinos a causa de su empleo combinado con coadyuvantes salinos aceleradores bien elegidos (conjunto que designamos con el nombre de "gérmenes coadyuvados").

Hay que señalar que los resultados son particularmente favorables y constantes cuando los gérmenes son sustraídos antes de su homogeneización con el cemento, a la acción del gas carbónico del aire.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 23 de Septiembre de 1.958, bajo el Número PV. 775.080, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

↓
- N O T A -

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

1º.- Procedimiento de activación y de amplificación de los rendimientos propios a ciertos aceleradores de endurecimiento de los ligantes hidráulicos (cementos) caracterizado por la utilización en combinación, por una parte, de un acelerador de acción física constituido por gérmenes de cristalización y, por otra parte, por un acelerador de acción química constituido por un coadyuvante salino, desempeñando este último, además de su propia misión de acelerador, la de activar los gérmenes de cristalización conduciendo a la obtención de

252155



5 caracterizado por que la preparación de los gérmenes activados por
coadyuvantes salinos se obtienen por trituración con secado eventual
del cemento hidratado, molienda a la finura del cemento a emplear,
adición del acelerador salino ya molido o molido simultáneamente con
los gérmenes, y luego adición de esta mezcla de gérmenes y acelera-
dores al cemento, pudiéndose hacer esta adición en el establecimien-
to de fabricación del cemento o en la obra de preparación del hormi-
gón.

10 7º.- Procedimiento según el punto 6, según el cual el
acelerador salino es añadido en último lugar por disolución previa
en el agua de amasado de hormigón.

8º.- Procedimiento de activación y de amplificación de los
rendimientos propios a ciertos aceleradores de endurecimiento.

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

La presente Memoria consta de dieciseis hojas, escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, - 9 DIC. 1959

P. A.
Alberto de Elizaburu
F. F. F. F.