

54083
EX-F-II



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>004</u>
SUBCLASE <u>5</u>

378427

Nº. 378.427

378427

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

RESEARCH CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en 405
Lexington Avenue, New York, N.Y., U.S.A.,
relativa a:

"METODO PARA FABRICAR PASTA DE CEMENTO"

=====

Inventor: Stephen Brunauer

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.
nº 811.239 de fecha 27 marzo 1969.



378427

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un método para fabricar pastas de cemento. - - - - -

El cemento portland convencional se hace cociendo

5. una mezcla molturada de caliza y arcilla o pizarra para producir clinca o "clinkers" compuestos principalmente por silicatos cálcicos, aluminatos cálcicos y aluminoferritas cálcicas mezclados. Los clinkers junto con un pequeño porcentaje de yeso son molturados hasta obtener un polvo fino, que

10. forma una pasta cuando se mezcla con agua. - - - - -

Las pastas de cemento adecuadamente fabricadas fraguan en unas pocas horas y luego se endurecen lentamente. Cuando a la pasta se incorpora arena y piedra machacada y/o grava, se obtiene hormigón. Durante las primeras etapas de

15. endurecimiento, mientras está en contacto con agua o aire saturado de agua, el hormigón se expande ligeramente. Luego, cuando el hormigón queda expuesto a menores humedades de ambiente, se contrae. La cantidad de contracción es mayor que la cantidad de expansión inicial, y la contracción total resultante puede producir resquebrajamiento debido a esfuerzos

20. y otros efectos indeseables dentro del hormigón. - - - - -

Se sabe que mezclando más agua con una cantidad de cemento en polvo dada, se aumenta la contracción y resulta

378427

20



un hormigón más débil, más poroso. A la inversa, la relación inicial más baja posible agua/cemento en polvo dará un hormigón superior desde el punto de vista de reducir al mínimo la contracción y aumentar la resistencia de rotura del hormigón.-

- 5. La relación en peso agua/cemento en polvo, en la práctica convencional de hormigonado, es entre 0,4 y 0,6; unas relaciones más bajas originan un hormigón rígido e intrabajable. No obstante, usando el método de la presente invención puede prepararse ahora una pasta de cemento que fluye libremente, con una relación agua/cemento de sólo 0,2. - - -

Por tanto, es un objetivo principal de la presente invención proporcionar un método de fabricación de una composición de pasta de cemento que fluya libremente, con una relación agua/cemento inferior a la empleada hasta ahora. - - -

- 15. Otro objetivo de la invención es proporcionar un método de fabricación de una pasta de cemento que produzca un hormigón superior que tenga menor contracción y más alta resistencia que los hormigones convencionales. - - - - -

- 20. Estos y otros objetivos y ventajas de la invención quedarán patentes a partir de la consideración de la descripción siguiente: - - - - -

- 25. El método de la presente invención es un método para fabricar una pasta de cemento que se expande y que fluya libremente, el cual método comprende: molturar clinker de cemento hasta una área superficial específica de entre

378427

20



6.000 y 9.000 cm^2/g , mezclar el cemento molturado con por lo menos 0,0025 y preferiblemente 0,005-0,010 partes en peso de lignosulfonato de alcalino o alcalinotérreo, y luego con

5. aproximadamente 0,2 partes, en peso, de agua que contenga por lo menos 0,0025 y preferiblemente 0,005 partes en peso de carbonato de alcalino, todo por parte de cemento molturado. Por lo menos se añade 0,0025 y preferiblemente 0,005 partes en peso de un coadyuvante de molturación al clinker para facilitar la molturación. - - - - -

10. El método de la presente invención proporciona una pasta de cemento que fluye libremente y que está compuesta esencialmente por cemento finamente molturado, aproximadamente 0,2 partes en peso de agua, por lo menos 0,0025 y preferiblemente 0,0050 partes en peso de un coadyuvante de molturación,

15. por lo menos 0,0025 y preferiblemente 0,005-0,010 partes en peso de lignosulfonato de alcalino o alcalinotérreo y por lo menos 0,0025 y preferiblemente 0,005 partes en peso de carbonato de alcalino, todo por parte de cemento. -

20. En contraste con la superficie específica de aproximadamente 4.000 cm^2/g del polvo de cemento portland convencional (determinada por el método de Blaine ASTM Designation C204), el clinker molturado usado en la práctica de la presente invención tiene una superficie específica de entre los límites de 6.000-9.000 cm^2/g . Sería de esperar que el

25. clinker molturado hasta dicha finura tan elevada se hidratase rápidamente y que fraguara instantáneamente al ser mezclado con el agua. Se añade un lignosulfonato de metal alcalino

378427



lino o alcalinotérreo, tal como el lignosulfonato sódico, potásico, amónico, cálcico o magnésico, para retrasar la hidratación y al mismo tiempo mantener la pasta trabajable a pesar de su bajo contenido de agua. El agua añadida contiene un carbonato de metal alcalino, tal como carbonato sódico, potásico o amónico (tal como se emplea aquí, el término "metal alcalino" incluye el amonio). Esta combinación de aditivos elimina la necesidad de añadir yeso al polvo de cemento empleado en la práctica de la presente invención. - - - - -

10. Como se ha observado antes, se añade un coadyuvante de molturación al clinker de cemento a fin de lograr el alto grado requerido de finura del polvo. El coadyuvante de molturación también participa en mantener el cemento con fluidez libre, y afecta las propiedades de trabajabilidad y de fraguado de la pasta de cemento y las propiedades de resistencia de rotura del hormigón. - - - - -

20. Hablando en general, los coadyuvantes de molturación más satisfactorios para usar en la práctica de la presente invención son agentes surfactantes o superficialmente activos que contienen tanto grupos polares como no polares. Los grupos polares del agente superficialmente activo son atraídos a los iones de las superficies de los constituyentes del cemento, dejando fuera las partes no polares. De hecho, los granos de cemento se hacen así algo hidrófugos, inhibiendo con ello la hidratación prematura y manteniendo al cemento con fluidez libre a pesar de su alta finura. - - - - -

El carbonato de dietilo es el coadyuvante de mol-

378427

20



5. turación preferido para usar en la práctica de la presente invención. Otros coadyuvantes de molturación adecuados son derivados de poliglicol y otros surfactantes activos no iónicos, sulfonatos y otros surfactantes aniónicos, sales de alquil-amonio y otros surfactantes catiónicos, y semejantes.-

EXPERIMENTACION

Los clinkers del Tipo I y del Tipo II usados en estos experimentos tienen un análisis como sigue: - - - - -

	<u>Tipo I</u>	<u>Tipo II</u>
C ₃ S	60,97	54,17
C ₂ S	19,45	26,13
C ₃ A	10,28	4,48
C ₄ AF	7,30	13,28
Na ₂ O	0,10	0,46
K ₂ O	0,45	0,20
Pérdida a la ignición	0,11	0,10
Cal libre	0,42	0,17
Residuo insoluble	0,06	negligible

10. En la tecnología del cemento, "C" representa óxido cálcico, "S" representa sílice, "A" representa alúmina y "F" representa óxido férrico. Los símbolos "Na", "K" y "O" tienen sus significados químicos convencionales. - - - - -

En el procedimiento experimental empleado, los clinkers y el coadyuvante de molturación cuando se emplearon

378427

20



- fueron molturados en tarros de porcelana con guijarro de cerámica dura. El clinker del Tipo I alcanzó un área superficial Blaine (ASTM Designation C204) de aproximadamente 7.500 cm²/g en molturación de dos días con carbonato de dietilo;
5. la mayor parte de los otros coadyuvantes de molturación probados requerían más tiempo para lograr este nivel de superficie específica. No obstante, el carbonato de dietilo se prefiere principalmente debido a su favorable efecto en la trabajabilidad, retraso de fraguado, resistencia a la compresión
10. y cambios dimensionales de la subsiguiente pasta de cemento.-

- El clinker molturado se mezcló en seco con la cantidad indicada de lignosulfonato cálcico; aproximadamente un minuto en un agitador de pinturas fue suficiente para una buena mezcla. El clinker molturado mezclado con el lignosulfonato fue colocado en una mezcladora de dos compartimientos, que contenía agua con carbonato potásico disuelto en el otro compartimiento. Una vez extraído el aire, se quitó el separador de compartimientos y se mezclaron entre sí el polvo de cemento y la solución durante varios minutos. - - - - -
- 15.

20. La pasta de cemento resultante fue compactada en moldes cúbicos de acero. Después de curado durante un día bajo agua, se quitaron los cubos de hormigón, de una pulgada (aprox., 2,54 cm) de los moldes, y se almacenaron en una atmósfera saturada con agua para el ensayo de resistencia a la
25. compresión periódica. Los resultados obtenidos con el clinker del Tipo I se dan en la tabla siguiente: - - - - -

378427 20



Coadyu- vante moltu- ración	Super- ficie cm ² /g	% Ligno- sulfo- nato	% K ₂ O ₃	Con- sis- ten- cia	Resistencia a la compresión psi (1)				
					1 día	7 días	28 días	90 días	180 días
A	7780	1,5	3,0	3-4	8.400	10.900	11.200		
A	7780	1,0	1,5	3-4	4.200	18.900	19.100		
A	7780	1,0	0,5	3-4	13.100	15.000	21.400		
B	6800	1,0	0,5	5	500	11.000	26.600		
C	7800	1,0	0,5	5	11.600	18.400	22.500		
D	8400	1,0	0,5	5	14.000	15.300	22.300		
D	7030	1,0	0,5	5		22.400		33.500	34.800
E	8650	1,0	0,5	4	3.700	18.600	29.700		
E	8150	1,0	0,5		2.000	20.500	24.100	34.600	36.400
F	8450	1,0	0,5	5	700	15.900	26.600		
F	8170	1,0	0,5	5	600	12.500	20.000	30.000	33.800
G	7420	1,0	0,5	5	450	11.500	22.300		
H	8200	1,0	0,5	4	300	16.400	26.000		
I	8400	1,0	0,5	3-4	450	12.000	20.500		
J	8400	1,0	0,5	1	400	11.500	20.000		
K	8740	1,0	0,5	3-4	550	18.100	22.600		
L	8130	1,0	0,5	4-5	400	16.700	21.200		
L	8130	0,75	0,35	1	600	17.000	20.400		
L	7000	1,0	0,5	5	300	8.300	22.200		

(1) 1 psi = 0,07 kg/cm²

Los ingredientes esenciales de los coadyuvantes de molturación se indican a continuación: - - - - -

A - Lignina alcalina.

B - Derivado de poliglicol en que la cadena de poliglicol contiene 20 monómeros y una molécula de nonil

5.

378427

20



- fenol.
- C - Derivado de poliglicol en que la cadena de poliglicol contiene 13 monómeros y una molécula de nonil fenol.
5. D - Derivado de poliglicol en que la cadena de poliglicol contiene 6 monómeros y una molécula de trimetil nonilfenol.
- E - Carbonato de dietilo.
- F - Derivado de poliglicol en que la cadena de poliglicol contiene 10 monómeros y colofonia.
10. G - Dodecilbencensulfonato sódico.
- H - Monoestearato de polietilenglicol con 65 monómeros en la cadena de polietileno.
- I - Alquilsulfonato y sulfocarboxilato.
15. J - Alquilsulfosuccinato y alquilsulfonato, sales de amina y alcohol isopropílico.
- K - Alquilsulfosuccinato y alquilsulfonato, sales de amina.
- L - Alquilsulfosuccinato y alquilfenolpoliglicol.
20. Las consistencias de las pastas de cemento ilustradas en la tabla son según la escala siguiente: - - - - -
- O - Fragua en la cámara de mezclado.
- 1 - Apenas plástico y debe atacarse en el molde.
- 2 - Se mueve con dificultad aún cuando se haga vibrar el molde.
25. 3 - Fluye fácilmente cuando se hace vibrar el molde.
- 4 - Fluye libremente cuando se destapona la cámara mezcladora.

378427



5 - Fluye libremente.

6 - Muy acuoso.

Queda claro, por los experimentos compendiados en la tabla, que la elección de un coadyuvante determinado de molturación afectará la consistencia de la subsiguiente pasta obtenida del clinker molturado. El coadyuvante de molturación por sí mismo no controla la consistencia pero actúa conjuntamente con el lignosulfonato cálcico y el carbonato potásico presentes. Por ejemplo, con el coadyuvante de molturación I y además reduciendo la cantidad de lignosulfonato y carbonato potásico a 0,50% y 0,25% respectivamente, se obtiene una pasta que fragua en la cámara mezcladora. Aumentando el lignosulfonato cálcico y el carbonato potásico por encima de las cantidades preferidas, no se mejora en general la consistencia de la pasta obtenida. Como se ilustra con el coadyuvante de molturación A, el exceso de aditivo puede perjudicar la resistencia de rotura del hormigón. - - - - -

Hay que hacer notar que una baja consistencia de la pasta de cemento no conduce necesariamente a una baja resistencia del hormigón. Varias pastas de consistencia 1 tienen resistencias, a los 28 días, sólo ligeramente por debajo de las correspondientes muestras con consistencia 5. No obstante, las muestras que presentan más altas resistencias, a los 28 días, tienen las consistencias óptimas de pasta, de 4 y 5. - - - - -

Los resultados obtenidos con el clinker del Tipo II empleando 0,5% del indicado coadyuvante de molturación y 0,5%

37842720



de carbonato potásico se resumen a continuación:

Coadyu- vante moltu- ración	Super- ficie cm ² /g	Ligno- sulfo- nato %	Consis- tencia	Resistencia a la compresión psi (1)				
				1 día	7 días	28 días	90 días	180 días
A	6.400	0,5	4-5	12.500	20.500	25.200	28.400	
D	6.860	0,5	5	1.400	26.600	30.400		
E	7.900	1,0	6	300	12.100	15.900	30.500	
E	7.900	0,5	5	7.000	30.100	33.800	35.200	35.800
F	6.630	1,0	6	150	150	26.800	34.700	
F	6.630	0,3	5	10.400	29.500	28.100	28.600	33.700

(1) 1 psi = 0,07 kg/cm²

La cantidad de coadyuvante de molturación empleada fue de 0,5% en peso basada en el cemento, como antes. El cemento del Tipo II se hidrata más lentamente que el cemento del Tipo I, y precisa menos retraso. Así, un 1,0% de lignosulfonato cálcico y 0,5% de carbonato potásico dieron una pasta acuosa, y la resistencia a la compresión del hormigón resultante era notoriamente inferior a la normal. En general, el ajuste del contenido de lignosulfonato a 0,5% dio una pasta con consistencia ideal 5. Incluso una cantidad tan pequeña como 0,3% de lignosulfonato con el coadyuvante de molturación D dio una pasta que tenía dicha consistencia. -

Con respecto a la pasta de cemento endurecida, fabricada del cemento de los Tipos I y II, los valores, con un día, de la resistencia a la compresión presentaron amplias



378427

20

5. variaciones que iban de 300 a 14.000 libras/pulgada cuadrada (aprox., 21-984 kg/cm²). La variación de las resistencias a los 7 días fue mucho menor: de 11.000 a 18.600 libras/pulgada cuadrada (aprox., 773-1.302 kg/cm²). La variación relativa en resistencias a los 28 días fue aún menor: de 20.000 a 29.700 libras/pulgada cuadrada (aprox., 1.406-2.079 kg/cm²). Estas variaciones siguieron disminuyendo y no fueron importantes en los ensayos a los 90 días o a los 180 días, cuando se logró una resistencia substancialmente final. - - - - -

10. Las amplias diferencias iniciales entre los efectos del coadyuvante de molturación sobre la razón de desarrollo de resistencia también disminuyen con el tiempo y las diferencias de resistencia de rotura resultan pequeñas. Parece que la película hidrófuga formada por el coadyuvante de

15. molturación sobre las superficies de los granos de cemento hace difícil el acceso inicial del agua al grano, retrasando la hidratación hasta un grado que depende del coadyuvante de molturación empleado. El cemento hidratado tiene un volumen específico mayor que el polvo no hidratado, y se expansiona

20. rompiendo la película hidrófuga, permitiendo un acceso más directo de agua y acelerando la reacción de hidratación; más tarde la reacción se desacelera a medida que la hidratación va llegando a ser completa. Por ejemplo, con el coadyuvante de molturación A, el período de retraso es de más de algunas

25. horas, y se logra una pasta de resistencia relativamente elevada dentro de las 24 horas. Con el coadyuvante de molturación G, el período de retraso es bastante más largo, y la re

378427

20



sistencia de la pasta permanece muy baja durante el primer día, pero aumenta rápidamente al día siguiente. - - - - -

- El retardador real es, desde luego, la combinación del coadyuvante de molturación, el lignosulfonato y el carbonato. En todo caso, es necesario por lo menos 0,25% en peso de lignosulfonato para evitar el fraguado prematuro de la pasta de cemento. Con la mayoría de coadyuvantes de molturación en el cemento del Tipo I, se precisa 1,0% en peso de lignosulfonato. Con la mayoría de coadyuvantes de molturación en el cemento del Tipo II de hidratación más lenta, lo adecuado es 0,5% en peso de lignosulfonato, e incluso menos puede dar resultados superiores. Por ejemplo, el cemento del Tipo II con el coadyuvante de molturación D y 0,3% de lignosulfonato dio exactamente la misma curva de resistencia inicial hasta las 24 horas que el cemento del Tipo I con el mismo coadyuvante de molturación y 1,0% de lignosulfonato. - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Las pastas de cemento preparadas con la relación actualmente posible agua/cemento de 0,2 presentan no sólo mucha mayor resistencia, sino también una contracción mucho menor que las pastas de cemento convencionales. Las pastas preparadas según la presente invención se expansionan durante el primer día de hidratación mucho más que las pastas de cemento ordinarias; la expansión inicial en volumen es del 3 al 4%, en comparación con aproximadamente 1% de expansión en volumen de las pastas de cemento convencionales. El resultado es que se obtiene una pasta de cemento que se expansiona y que compensa la contracción. - - - - -
- 20.
- 25.

378427



Las pastas de cemento preparadas con una relación de agua/cemento de 0,2 presentan de un tercio a una mitad de la contracción de las pastas convencionales preparadas con una relación de agua/cemento de 0,4, y con algunas composiciones la contracción es menor de un tercio. Comparada con las pastas convencionales preparadas con una relación de agua/cemento de 0,6, la contracción es de entre un tercio y un cuarto, y con algunas composiciones la contracción es menor de un cuarto. - - - - -

5.

La expansión inicial superior a la normal es también, por lo menos en parte, responsable de las muy altas resistencias a la compresión. Una pasta de cemento con una relación de agua/cemento de 0,2 alcanzaría un grado límite de hidratación inferior sin expansión extra; la expansión extra da lugar para una hidratación adicional. El aumento de cantidad del material de cemento hidratado en la pasta aumenta la resistencia de la pasta. Así, la resistencia de la pasta es aproximadamente tres veces mayor que la resistencia de las pastas de cemento convencionales. - - - - -

10.

15.

N O T A

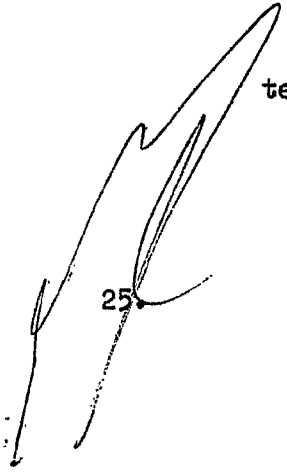
20.

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

25.

1.- Método para fabricar pasta de cemento, que se



378427

20 MAR



expansiona y que fluye libremente, con bajo contenido de agua, caracterizado porque comprende: molturar clinker de cemento hasta un área superficial específica de entre 6.000-9.000 cm^2/g y mezclar el cemento molturado con por lo menos 0,0025 partes en peso de lignosulfonato de alcalino, alcali notérreo o amónico y luego con aproximadamente 0,2 partes en peso de agua que contenga por lo menos 0,0025 partes en peso de carbonato de alcalino o amónico, todo por parte de cemento molturado. - - - - -

5.

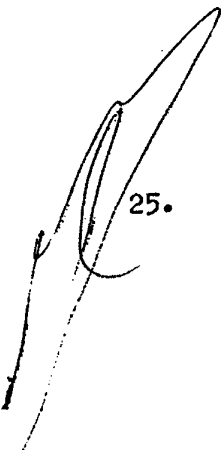
10.

2.- Método para fabricar pasta de cemento que se expansiona y que fluye libremente, con bajo contenido de agua, caracterizado porque comprende: molturar clinker de cemento con por lo menos 0,0025 partes en peso de un coadyuvante de la molturación hasta un área superficial específica de entre 6.000-9.000 cm^2/g y mezclar el cemento molturado con por lo menos 0,0025 partes en peso de lignosulfonato de alcalino, alcalinotérreo o amónico y luego con aproximadamente 0,2 partes en peso de agua que contenga por lo menos 0,0025 partes en peso de carbonato de alcalino o amónico, todo por parte de cemento molturado. - - - - -

15.

20.

3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el coadyuvante de la molturación es un material superficialmente activo que contiene tanto grupos polares como no polares. - - - - -



25.

4.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el coadyuvante de la molturación es carbonato de



378427

dietilo, el lignosulfonato es lignosulfonato cálcico y el
carbonato es carbonato potásico. - - - - -

5.- "METODO PARA FABRICAR PASTA DE CEMENTO". - -

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la
presente memoria que consta de dieciseis hojas, foliadas y
mecanografiadas por una sola de sus caras.

Barcelona, 20 Mar. 1970

P.A. M. CURELL SUÑOL

mts.