



40375

403750

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

por "PROCEDIMIENTO PARA LA MEJORA DE LAS CARACTERISTICAS MECANICAS DE LOS LIGANTES A BASE DE ESCORIA", a favor de la firma francesa RHONE-PROGIL, residente en 6, rue Piccini PARIS 16<sup>ème</sup> (Francia).

= .

Int. Cl. <sup>2</sup> : C04B

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a una aplicacion nueva de las mezclas de silicatos de metales alcalinos y de copolimeros acrilicos en los ligantes hidraulicos a base de escoria de alto horno y a hormigones y morteros, en los que estan incorporados estos ligantes.

5.

Se sabe que la escoria, que es un subproducto de la fabricacion del hierro fundido, sale de los altos hornos en estado liquido, a temperaturas de unos 1750°C. Se la enfria entonces ya sea por medio de aire, y en este caso aparece en forma compacta, ya sea por proyeccion en el agua. EL producto granulado que se obtiene por este metodo es un liquido sobrefundido que ha conservado su energia de fusion, la

10.

403750

12 JUN



5. cual se puede restituir cuando se pone la escoria en presencia de agua o sencillamente en medio húmedo. Esta energía es en parte responsable de la actividad hidráulica, no despreciable, que tienen las escorias. Sin embargo, esta actividad es netamente más débil que la de los clinkers, incluso después de trituración de los gránulos. De ello resulta que las características mecánicas de los ligantes a base de escoria de alto horno o de los morteros y hormigones en los que están incorporados son generalmente débiles.
10. Se hallará una exposición detallada del proceso de fraguado de la escoria granulada en la obra de Duriez y Arrambide, titulada "Nouveau traité de matéricux de construction", tomo 1, página 382 y siguientes.
15. Se sabe que el fraguado de la escoria, incluso triturada finamente, es muy lento, del orden de 3 semanas a 20°C; este inconveniente puede remediarse con facilidad añadiendo productos básicos. Estas substancias son generalmente bases alcalinas (hidróxido sódico, por ejemplo), bases alcalinotérreas (hidróxido cálcico, por ejemplo), clinkers de cemento que, durante su hidratación, desprenden hidróxido cálcico, silicatos de metales alcalinos o alcalinotérreos y las múltiples mezclas realizables a base de todos estos productos.
20. La utilización de bases alcalinas, aunque satisfactoria en el plano técnico, es una solución onerosa, que exige además una realización delicada a causa de los peligros implicados en la manipulación de estos productos. Del estado de la técnica se deduce que la presencia de bases alcalinotérreas es deseable si se quieren obtener ligantes, hormigones o morteros que presenten un fraguado acelerado y características mecánicas y económicas interesantes.
25. Cabe pues considerar que, en un gran número de casos,
- 30.



- un ligante a base de escoria de alto horno contiene de 1 a 15% en peso (respecto a la escoria) de bases alcalinotérreas y que un hormigón o mortero realizado con este tipo de ligante está compuesto por unas 75 a 85 partes en peso de gravas o arena,
5. 25 a 15 partes en peso de escoria y 1 a 15% en peso de bases alcalinotérreas, respecto a la escoria.

A partir de esta formulación de base, se ha buscado desde hace tiempo incorporar a las mezclas aditivos capaces de mejorar las características mecánicas de los productos.

10. La introducción de silicatos ha conducido a productos cuyas características, al cabo de 3 días, son netamente superiores a las de los productos sin aditivo; pero más adelante estos rendimientos no prosiguen de manera favorable y llegan a un nivel débil.

15. Las mezclas de silicatos de metales alcalinos y de copolímeros acrílicos son conocidas en el aspecto de ligantes para pinturas o barnices, por las propiedades hidrófobas que aportan a los materiales tratados con dichas pinturas o barnices (patente española nº 315.641, de la Société Progil, depositada el 28 de julio de 1.964.).
- 20.

- El solicitante ha comprobado que la introducción de estas mezclas de silicatos de metales alcalinos y de copolímeros acrílicos en ligantes a base de escoria de alto horno mejora de manera considerable los rendimientos mecánicos de los ligantes y de los hormigones o morteros realizados con dichos ligantes y además facilita su utilización.
- 25.

- El invento que aquí se expone atañe, en efecto, a un procedimiento para la mejora de las características mecánicas de los ligantes a base de escoria de alto horno que contienen una base alcalinotérrea y asimismo de los hormigones y morteros en los que están incorporados dichos ligantes, carac-
- 30.



terizado por añadirse a ellos una solución acuosa de una mezcla de silicato de metal alcalino y de copolímero de ácido acrílico/acrilonitrilo.

5. El invento se refiere igualmente, a título de producto industrial nuevo, a ligantes, hormigones o morteros obtenidos por tal procedimiento.

10. El silicato o polisilicato de metal alcalino es de preferencia tal que la relación molar de  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  esté comprendida entre 0,5 y 4, y preferentemente entre 1,5 y 2,5 (M = sodio o potasio).

15. Se puede utilizar como copolímero acrílico cualquier tipo de producto obtenido por copolimerización de acrilonitrilo en presencia de ácido acrílico. Sin embargo, es más interesante emplear los productos obtenidos por copolimerización de 10 a 50 partes en peso de ácido acrílico y 90 a 50 partes en peso de acrilonitrilo; estas proporciones son ventajosas para obtener, de una parte, buena solubilidad del copolímero en el agua y, de otra parte, buena compatibilidad entre el silicato y el copolímero.

20. Las proporciones respectivas de copolímero acrílico y silicato de metal alcalino pueden así variar dentro de amplios límites. Se pueden pues mezclar de 30 a 300 partes en peso de extracto seco de copolímero por 1000 partes en peso de extracto seco de silicato.

25. La mezcla de los componentes se realiza por adición progresiva de copolímero (por ejemplo, en forma de solución acuosa de 10 a 40% de extracto seco) al silicato de metal alcalino comercial (por ejemplo, de 25 a 40% de extracto seco) llevado a ebullición.

30. La cantidad de extracto seco de la mezcla de silicato de metal alcalino y copolímero de ácido acrílico/acrilonitrilo.

403750



lo está comprendida entre 0,5 y 15 % en peso respecto a la escoria.

5. La escoria utilizada, subproducto de la siderurgia de la fundición, puede proceder de minerales de hierro muy diversos; pero se prefieren generalmente las escorias del tipo de la hematita. Antes de la utilización se las tritura finamente de modo que una parte importante de los granos tenga tamaño inferior a 250 micras.

10. La escoria se utiliza sola o en mezcla con gravas o arenas, de modo que se formen hormigones o morteros. Los agregados pueden ser silíceos, silíceo-aluminosos, silíceo-calcareos o compuestos de una mezcla de estos diversos tipos. Pueden ser muy finos (de 0 a 0,5 mm) o tener una granulometría extendida entre 0 y 50 mm. La relación en peso de los agregados a la escoria está comprendida generalmente entre 3 y 5.

15. Las bases alcalinotérreas pueden introducirse directamente en las composiciones según este invento o formarse in situ. En el primer caso, se añadirá así hidróxido de calcio, de bario ó de magnesio, en el segundo, se introducirán clinkers de cemento que desprenderán hidróxido de calcio por acción del agua de amasadura. Estas bases alcalinotérreas entran en las composiciones en 1 a 15% en peso respecto a la escoria.

20. El agua total utilizada para la amasadura representa de 5 a 20% en peso del conjunto de escoria y agregados.

25. Cierto es que se hallan en la literatura numerosos ejemplos de cementos que contienen silicatos y polímeros. Pero se trata siempre de cemento con silicatos, o sea que el ligante esencial no es una escoria, sino un silicato que participa generalmente en 15 a 30% en peso en las composiciones. Ahora bien, el proceso de fraguado del silicato por acción de un

30.

403750



endurecedor es muy distinto del de una escoria, para la cual, como se ha visto antes, importa mucho la influencia de la energía de sobrefusión.

5. Se realizan preferentemente composiciones de acuerdo con este invento mezclando íntimamente en un malaxador la escoria, eventualmente gravas o arenas y una base alcalinotérrica. Se añade luego el agua de amasadura en la que está disuelta una mezcla de silicato y copolímeros acrílicos según este invento. La utilización del ligante, del hormigón o del mortero puede efectuarse al cabo de un minuto de malaxación del conjunto.

10. También es posible verter simultáneamente en un malaxador grava o arena, escoria, base alcalinotérrica y agua de amasadura que contiene la mezcla de silicato y copolímeros acrílicos y remover todo ello durante 2 a 5 minutos antes de la utilización.

#### Ejemplos

20. En los ejemplos que siguen, los cuales ilustran el invento sin limitarlo a las composiciones descritas, se han utilizado siempre 85 partes en peso de una arena silíceo-cal cárea de 0 a 2,5 mm, 15 partes en peso de una escoria del tipo de la hematita, finamente triturada, y 1% en peso (respecto al total de arena y escoria) de cal apagada. La cantidad total de agua introducida ha sido siempre igual al 10% en peso del total de arena y escoria.

25. Para medir las resistencias en compresión, se han preparado con las composiciones descritas antes probetas de 4 cm de diámetro y de 1,20 m de altura, en moldes cilíndricos. Estas probetas se guardaron verticalmente durante tres días, en los que el molde aseguró un máximo de humedad, y luego se las retiró de los moldes.

403750



Al cabo de tres días, de siete días y de veintiocho días se han reoortado en las probetas muestras de 40 mm de diámetro y 80 mm de altura. Estas muestras se sometieron entonces a prueba de la resistencia en compresión.

5. Los resultados de todos los ensayos están consignados en una tabla única que aparece más adelante.

Ejemplo 1

Se preparó a título de comparación, una probeta únicamente con los productos descritos en el preámbulo de los ejemplos.

10.

Ejemplo 2

Se prepararon igualmente probetas, a título de comparación, introduciendo en el agua de amasadura una cantidad de silicato sódico (sin copolímero) de relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  igual a 2. La cantidad de extracto seco de silicato es sucesivamente igual a 1 y 2% en peso del conjunto de arena y escoria,

15.

Ejemplos 3, 4 y 5

El copolímero utilizado en los tres ejemplos que siguen se preparó así:

20.

Se polimerizó por los métodos clásicos una mezcla de 80 partes en peso de ácido acrílico y 100 partes en peso de acrilonitrilo en 300 partes de agua, por calentamiento a 78°C durante 2 horas en presencia de 2 partes en peso de persulfato amónico. Al polímero viscoso obtenido, que después de la cocción no encerraba ya monómero, se añadió la mitad de la cantidad de hidróxido sódico teóricamente necesaria para neutralizar el total de ácido acrílico utilizado y luego se calentó a 100-110°C durante una hora. A continuación se enfrió, se ajustó el pH a 7, y se obtuvo un producto con 20% de extracto seco,

25.

30.

403750

12 JUN



La mezcla de silicato alcalino y de copolímeros acrílicos utilizada en estos tres ejemplos se preparó así:

En 75 partes en peso de una solución al 33% de extracto seco de silicato alcalino, puesta en ebullición en refluxo, se añadieron 10 partes en peso del copolímero con 20% de extracto seco descrito antes, diluido en 15 partes en peso de agua. El copolímero se precipitó al principio en forma de grumos que se disolvieron poco a poco para formar una solución límpida, la cual constituye la composición descada.

10. La solución obtenida se disuelve en agua de amasadura. La cantidad total de agua es tal que su peso sea siempre igual al 10% del de la mezcla de arena y escoria.

Ejemplo 3

Se prepararon según el invento probetas a base de arena, escoria, hidróxido cálcico y mezcla de silicato/copolímero, en las condiciones descritas antes. El silicato alcalino era un silicato sódico de relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  igual a 2. La cantidad de extracto seco de la mezcla de silicato/copolímero fue sucesivamente igual a 1, 1,5 y 2% en peso del conjunto arena-escoria.

20.

Ejemplo 4

Se prepararon según el invento probetas a base de arena, escoria, hidróxido cálcico y mezcla de silicato/copolímero, en las condiciones descritas antes. El silicato alcalino era un silicato sódico de relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  igual a 2,6. La cantidad de extracto seco de la mezcla de silicato/copolímero fue sucesivamente igual a 1, 1,5 y 2% en peso del conjunto arena-escoria.

25.

Ejemplo 5

30. Se prepararon según el invento probetas a base de

403750

12 JUN



arena, escoria, hidróxido cálcico y mezcla de silicato/copolímero, en las condiciones descritas antes. El silicato alcalino era un silicato potásico de relación molar  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  igual a 2. La cantidad de extracto seco de la mezcla de silicato/copolímero fué sucesivamente igual a 1, 1,5 y 2% en peso del conjunto de arena-escoria.

Los resultados obtenidos están consignados en la tabla que sigue.

	Ejemplo 1			Ejemplo 2			Ejemplo 3			Ejemplo 4			Ejemplo 5		
	Sin aditivo			Silicato de Na $\text{SiO}_2 = 2$ $\text{Na}_2\text{O}$			Silicato de Na $\text{SiO}_2 = 2$ $\text{Na}_2\text{O}$ + copolímero			Silicato de Na $\text{SiO}_2 = 2,6$ $\text{Na}_2\text{O}$ + copolímero			Silicato de K $\text{SiO}_2 = 2$ $\text{K}_2\text{O}$ + copolímero		
Aditivo en %	0			1	2	1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2	
Tiempo en días															
3	15	30	60	36	74,5	94,5	45	80	97	43	77	97			
7	45	40	62	211	295	418	185	205	350	85	130	154			
28	60	45	65	340	407	485	310	395	430	160	189	215			

Las resistencias en compresión al cabo de 3, 7 y 28 días están expresadas en  $\text{kg}/\text{cm}^2$ .

Se puede advertir que los resultados de la medición efectuada en las probetas obtenidas según este invento, en los ejemplos 3, 4 y 5, demuestran resistencias en compresión muy superiores a las de las probetas de los ejemplos comparativos 1 y 2.

403750

12 JUN



Las curvas que figuran en el grabado único adjunto ilustran los resultados de los ejemplos.

En el diagrama el eje de abscisas representa el tiempo en días, el eje de ordenadas la resistencia a la compresión en  $\text{kg/cm}^2$ .

5.

Curva 1 - Ejemplo 1 - arena - escoria - hidróxido de calcio

Curva 2a - Ejemplo 2 - arena - escoria - hidróxido de calcio + 1% de silicato sódico de

10.

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$

Curva 2b - Ejemplo 2 - arena - escoria - hidróxido de calcio + 2% de silicato sódico de

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$

15.

Curva 3a - Ejemplo 3 - arena - escoria - hidróxido calcico + 1% de silicato copolímero (silicato sódico de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ )

20.

Curva 3b - Ejemplo 3 - arena - escoria - hidróxido cálcico + 1,5% de silicato copolímero (silicato sódico de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ ).

25.

Curva 3c - Ejemplo 3 - arena - escoria - hidróxido cálcico + 2% de silicato copolímero (silicato sódico de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ ).

30.

Se desprende claramente que la sola adición de silicatos mejora la resistencia en compresión al cabo de 3 días,

403750



pero que más tarde ésta no se desarrolla en sentido favorable. En cambio, las probetas realizadas según el invento con mezclas de silicatos y copolímeros acrílicos presentan características elevadas al cabo de 3, de 7 y de 28 días.

5. Los ligantes, hormigones o morteros obtenidos por el procedimiento de este invento hallan, gracias a sus características mecánicas mejoradas, aplicaciones interesantes en la industria de la construcción, la ingeniería civil y las obras públicas.

10.

= . =

#### REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente francesa nº 71.22 556 del 14 de Junio de 1971.

15.

1.- Procedimiento para la mejora de las características mecánicas de los ligantes a base de escoria, bien de alto horno que contienen una base alcalinotérrica, así como de los hormigones y morteros en que están incorporados dichos ligantes, caracterizado por añadirseles una solución acuosa de una mezcla de silicato de metal alcalino y de copolímero de ácido acrílico/acrilonitrilo.

20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el extracto seco de la mezcla de silicato alcalino y copolímero de ácido acrílico/acrilonitrilo importa de 0,5 a 15% en peso respecto a la escoria.

25.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado en que el silicato alcalino tiene una relación molar de  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  (donde M representa el sodio o el potasio) comprendida entre 0,5 y 4, y preferentemente entre 1,5 y 2,5.

30.

403750

403750

12 JAN 1972



4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la mezcla de silicato de metal alcalino y de copolímero de ácido acrílico/acrilonitrilo está constituida por 30 a 300 partes en peso de extracto seco de copolímero y por 1000 partes en peso de extracto seco de silicato.

5.- Procedimiento para la mejora de las características mecánicas de los ligantes a base de escoria.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, y acompañada de los dibujos reglamentarios.

Madrid, a 12 JAN 1972

p.a. JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

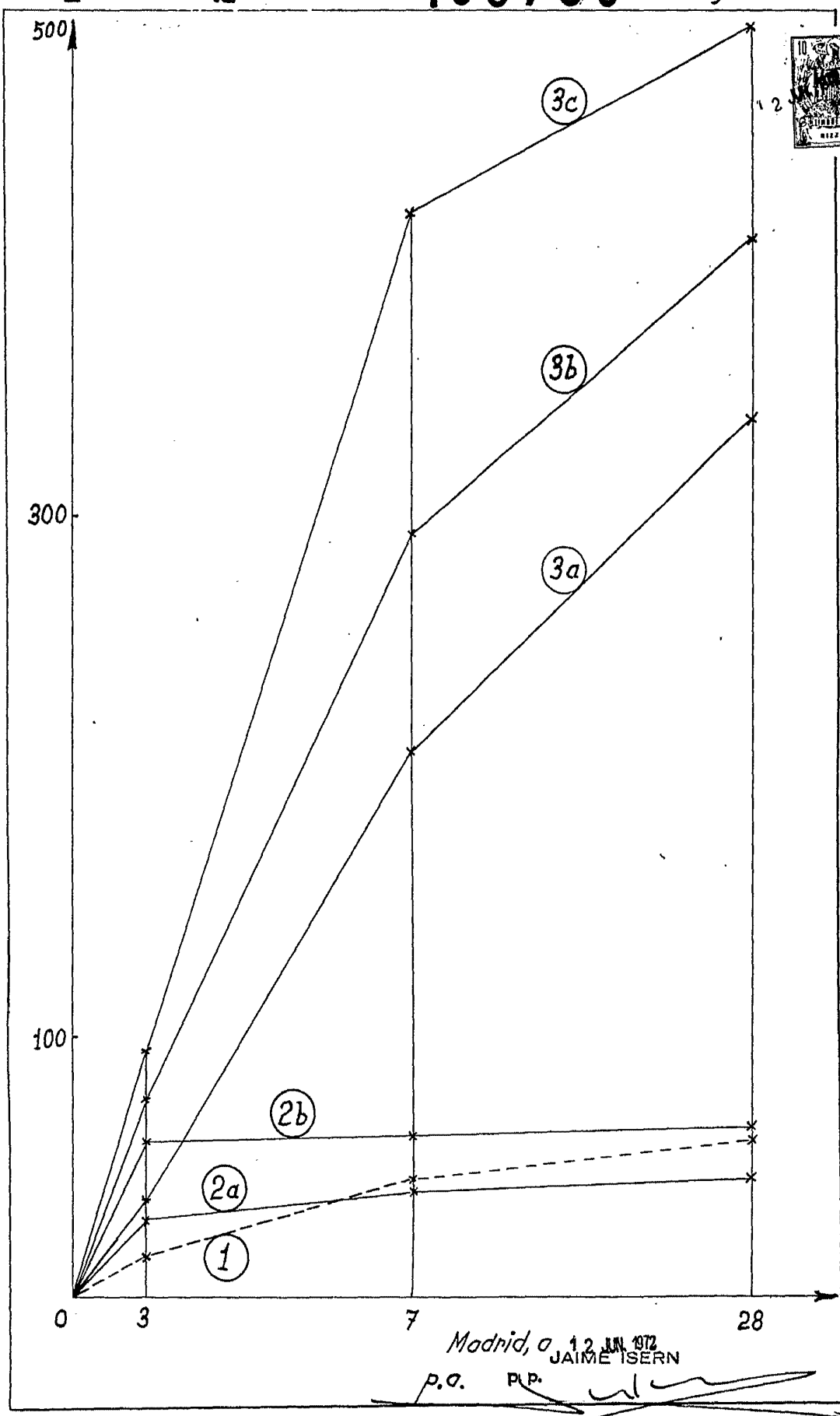
mpc.

153 PL-601

R/s Rhône-Progil

403750

Hoja única



Madrid, a 12 JUN 1972  
JAIME ISERN

P.O. P.P.

Firmado: JOSE F. NIETO