

-5 JUL. 1975

438329

P.- 60.578

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

A nombre de DYCKERHOFF ZEMENTWERKE AG

entidad alemana

Int. Cl.: C.03C 2604B

establecida en 6202 Wiesbaden-Amöneburg, República
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA ARMAR MATERIALES DE CONSTRUCCION A BASE DE AGLUTINANTES INORGANICOS"

1-7-75

- 1 -

La invención se refiere a la utilización de escoria de fósforo para la producción de fibras de vidrio. La composición química de estas fibras cae en los intervalos de 10 a 60 % en peso de CaO, 35 a 75 % en peso de SiO₂ y 0 a 20 % en peso de Al₂O₃. Su contenido de impurezas a base de óxidos de hierro y de óxidos de metales alcalinos es en conjunto como máximo de 2% en peso. Su composición preferida es 15-50% en peso de CaO, 40-65% en peso de SiO₂, 1-20% en peso de Al₂O₃. Son preparadas a partir de la escoria que resulta en la preparación electrotérmica de fósforo, y son estables frente a soluciones básicas, en especial frente a soluciones como se encuentran en hormigón. El estiramiento de las fibras a partir de la escoria de fósforo fundida es económico, porque en ella ya se presentan fundidos de modo homogéneo los componentes CaO y SiO₂.

La posibilidad de preparación de fibras de silicato de calcio de estructura vítrea a partir de la escoria de fósforo resultó sorprendente, porque ésta como es sabido tiende intensamente a la cristalización, y a partir de ella se puede preparar por sencillo atemperamiento wollastonita cristalina. La masa fundida de escoria de fósforo es vertida después de la colada y se solidifica luego como escoria en terrones o trozos.

A partir de hierro y de ferrofósforo se obtiene una escoria de fósforo especialmente pura, si la escoria que se forma en el horno de fósforo se deja en reposo aproximadamente a la temperatura de colada durante un cierto tiempo con un espesor de capa grueso, y después la escoria de fósforo, libre de fase metálica y de ferrofósforo, se separa de las impurezas que se acumulan por abajo.

No obstante, la escoria puede también ser enfriada en agua de modo conocido, con lo que se forma una arena de escoria vítrea, a partir de la cual pueden ser eliminadas impurezas eventualmente por medios mecánicos. Estos productos son fundidos de nuevo y después transformados en fibras de vidrio por procedimientos conocidos. Sin embargo, se pueden añadir también adicionalmente sustancias que contienen Al_2O_3 y/o SiO_2 , tales como por ejemplo alúmina, caolín, o productos de desecho industriales, tales como polvo de SiO_2 , para reducir el punto de fusión de la escoria. Además de ello, se puede ahorrar una etapa de procedimiento, si la escoria todavía líquida, a continuación de la obtención de fósforo y eventualmente con adición de sustancias que contienen Al_2O_3 y/o SiO_2 , se transforma inmediatamente en fibras de vidrio.

Las impurezas naturales de la escoria de

fósforo consisten en especial en óxidos de metales al-
calinos y óxidos de hierro. En las fibras, deben ser
en total como máximo de 2% en peso. Es favorable que
el contenido de impurezas sea de como máximo de 1%.

5 Se ha mostrado además que nequeños contenidos de flúor
y de fósforo son inócuos.

Aunque, en comparación con productos co-
nocidos, tales fibras de vidrio tienen ya una resisten-
cia considerablemente mayor frente a soluciones alcali-
nas en materiales de construcción, preparados a partir
10 de aglutinantes inorgánicos, se puede lograr una eleva-
ción adicional de la resistencia a los álcalis si a las
mezclas de partida para la preparación de fibras de sili-
cato de calcio, de estructura vítrea, se les añaden de-
15 terminadas sustancias en cantidades determinadas.

Una forma preferida de realización de la
presente invención consiste por consiguiente en la uti-
lización de fibras de silicato de calcio, de estructura
vítrea, modificadas por medio de aditivos, que son pro-
20 ducidas por estirado con utilización de escoria de fós-
foro, para el armado de materiales de construcción pre-
parados a partir de aglutinantes inorgánicos. Es esen-
cial que el valor del pH de las fibras de vidrio en agua
pueda ser hecho variar por medio de los aditivos, y que
25 por consiguiente pueda ser adecuado al valor del pH exis

tente en cada caso en el medio del material de construcción.

5 Como aditivos para la escoria de fósforo entran en consideración en especial TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , y ZnO , sólo o en mezcla, así como productos que contienen estos óxidos. Las cantidades de aditivos son de 0, 1 a 10, de preferencia de 0,5 a 7 % en peso, referido a la cantidad del material de partida. Especialmente resistentes en el medio alcalino de hormigón son fibras de silicato de calcio con estructura vítrea, que contienen aproximadamente 2 a 5 % en peso de ZnO , y cuya composición cae en los intervalos de 15 a 50% en peso de CaO , 40 a 65 % en peso de SiO_2 y 1 a 20 % en peso de Al_2O_3 .

15 Los aditivos son añadidos a la escoria en terrones o a la arena de escoria vítrea granulada, después de lo cual la mezcla es fundida y luego se producen por estirado fibras de vidrio por procedimientos conocidos. No obstante se puede también añadir los aditivos ya a la escoria aún líquida, a continuación de la obtención de fósforo, y éstas pueden ser transformadas en fibras de vidrio inmediatamente o después de granulación y fusión. De este modo, en el primer caso se evita una etapa de procedimiento.

25 Especialmente adecuada para la utilización

según la invención es la escoria de fósforo que, antes de la adición de los aditivos mencionados, había sido dejada en reposo aproximadamente a la temperatura de colada, y de esta manera había sido purificada de modo prácticamente completo de la fase metálica y del ferrofósforo.

Son preferidas fibras de vidrio en especial en forma de haces continuos de fibras de vidrio, esterillas de fibras de vidrio, formas de realización a modo de cuerda o tramos de haces de fibras de vidrio con una longitud entre 0,05 y 5,0 cm y un diámetro de 0,005 a 0,05 mm. Poseen un elevado módulo de elasticidad, en el intervalo de desde aproximadamente 5.600 a aproximadamente 6.400 kg/mm² y valores de resistencia a la tracción en el orden de magnitud de 800 a 1300 kg/cm². Por medio de análisis de difracción de rayos X puede comprobarse que las fibras de silicato de calcio modificadas, utilizadas según la invención, no tienen ninguna fase cristalina, sino que son solidificadas con una estructura completamente vítrea.

De la tabla 1 siguiente se deduce que el valor del pH de las fibras de vidrio es modificable por los aditivos mencionados. Los valores de pH fueron determinados como sigue: cada vez 7 partes en peso de fibras de vidrio, en cada caso aproximadamente de igual

longitud e igual diámetro, fueron agitadas en recipientes de material sintético con 10 partes en peso de agua doblemente destilada, y después se determinó cuatro veces en el curso de dos semanas el valor del pH en el líquido, después de sedimentación de la sustancia sólida. En promedio se obtuvieron los siguientes valores de pH:

Tabla 1

Material	Contenido de		Valor del pH
	SiO ₂	CaO	
	en %		
1. Fibras de vidrio de sílice	99	-	7,5
2. Fibras de vidrio E	55	21	10,4
3. Fibras de vidrio según la invención	60	25	10,9
4. 3 % de TiO ₂	40	47	11,0
5. 3 % de Cr ₂ O ₃	40	47	11,4
6. 3 % de ZrO ₂	40	47	11,5
7. 3 % de ZnO	40	47	11,7
8. 4 % de (TiO ₂ + ZnO + Cr ₂ O ₃ + ZrO ₂)	40	47	11,5

Además de ello, el valor del pH puede evidentemente ser también ajustado por las cantidades añadidas elegidas en cada caso. En el caso de conocerse el

valor del pH de las fibras de silicato de calcio se puede determinar también su posibilidad óptima de utilización, es decir, la utilización para cada caso es elegida según el valor del pH del medio del material de construcción, debiendo ambos valores de pH ser iguales o estar lo más próximos entre sí que sea posible. Así, resulta una posibilidad de utilización especialmente favorable de la fibra número 7 de la tabla 1 para el armado de hormigón.

10 Para la determinación de la estabilidad de las fibras modificadas en un medio, como es de esperar en hormigón endurecido, se moldearon prismas con las dimensiones de 1 x 1 x 6 cm y se almacenaron durante 180 días bajo agua a 20°C. A continuación se determinó químicamente el contenido de Ca(OH)_2 libre de los prismas. Estos valores fueron comparados en cada caso con el valor de los prismas que habían sido producidos sin fibras, haciéndose este valor igual a 100. Si las fibras de vidrio reaccionan con el Ca(OH)_2 , el contenido de Ca(OH)_2 de los prismas reforzados con fibras de vidrio tiene que disminuir. En la tabla 2 se relacionaron los contenidos relativos de Ca(OH)_2 libre después de 180 días para las diferentes probetas.

Tabla 2

Prismas, producidos con adición de 5% de	Contenido relativo de Ca(OH)_2 libre, después de 180 días
sin aditivo	100
5 fibras sin aditivo	89
fibras con aditivo, 3% de TiO_2	97
3% de ZrO_2	100
3% de Cr_2O_3	98
3% de ZnO	100
4% de ($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$)	99

10

Se puede observar que las fibras sin aditivo han reaccionado más fuertemente que las fibras con aditivo. Además se puede reconocer que las fibras de silicato de calcio utilizadas según la invención tienen índices de reacción diferentes según el aditivo o la cantidad añadida. Los resultados muestran también que la utilización de una fibra de silicato de calcio, de estructura vítrea, que contiene ZnO como aditivo, se presta en especial para el armado de hormigón.

15

20

Las fibras de silicato de calcio modificadas, de estructura vítrea, son igualmente adecuadas como aditivo para el armado de hormigón a base de cemento aluminoso y de cemento Portland. Elevan la resistencia a la tracción del hormigón, incluso sin que éste lleve armaduras de acero, y por lo tanto al mismo tiempo su

25

5 resistencia a la flexión y al impacto, así como su resistencia frente a los desconchamientos en el caso de elevada sollicitación por temperaturas. El armado del hormigón por medio de fibras de vidrio puede ser combinado de modo ventajoso con el armado por medio de inserciones de acero.

10 Las fibras de silicato de calcio modificadas, de estructura vítrea, son adecuadas además para la preparación de otros materiales de construcción a base de cemento, en especial para los que hasta ahora eran armados con fibras de amianto, tales como enlucidos nobles, morteros y enlucidos acabados, así como placas, placas onduladas, tubos de presión, cajas jardineras, aleros de tejados, canalones de tejados y otros productos designados como artículos de fibro cemento.

15 Además es posible la utilización de las fibras de silicato de calcio modificadas en materiales de construcción a base de otros aglutinantes inorgánicos, tales como por ejemplo, cal de construcción y yeso y en materiales de construcción a base de aglutinantes orgánicos. También se aconseja la utilización como material de carga para materiales sintéticos.

25 Otro interesante sector de utilización es el sector de los hormigones endurecidos por vía hi-

drotérmica. En ese caso las fibras de vidrio modifi-
cadas sirven igualmente como aditivo para el armado
de hormigón. Reaccionan sólo imperceptiblemente con
la solución básica en el proceso de autoclave y por
5 consiguiente permanecen casi intactas en su resis-
tencia de forma. Especialmente ventajoso es a este res-
pecto su color claro, puesto que los hormigones de sí-
licato de calcio producidos a partir de ellas no sólo
son reforzados en su resistencia mecánica, sino que
10 también conservan su tonalidad de color clara o blan-
ca.

Además es posible producir y utilizar
económicamente otros numerosos artículos de cemento y
fibras de vidrio, en especial planos, que no se han
15 acreditado con fibras de amianto a causa de su inad-
cuado módulo de elasticidad.

La presente solicitud, que correspon-
de a la presentada en República Federal Alemana, el 8
de Junio de 1974, bajo el número P 24 27 770.1, se acq
20 ge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto
sobre la Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva,

10, en especial de 0,5 a 7 por ciento en peso.

5 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la composición de las fibras de silicato cae en los intervalos de 15 a 20 por ciento en peso de CaO, 40 a 65 por ciento en peso de SiO₂, 1 a 20 por ciento en peso de Al₂O₃ y 2 a 5 por ciento en peso de ZnO.

10 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el valor del pH de las fibras de silicato de calcio añadidas corresponde o es lo más próximo posible al del material de construcción utilizado en cada caso.

15 7ª.- Procedimiento para armar materiales de construcción a base de aglutinantes inorgánicos.
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.
Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 ABR. 1976

P.A.

Fernando de Utrera
Por Poder.

