



ESPAÑA

| | | | | | | |
|----|----|----|-----------------------|---------------|----|----|
| 10 | ES | 11 | NUMERO | 447165 | 10 | A1 |
| | | 21 | | | | |
| | | 22 | FECHA DE PRESENTACION | 21. ABR. 1976 | | |

PATENTE DE INVENCION

| | | | | | |
|----|--------------|----|------------|----|--------|
| 30 | PRIORIDADES: | 32 | FECHA | 33 | PAIS |
| 31 | NUMERO | | | | |
| | 569.986 | | 21-4-1.975 | | U.S.A. |
| | 570.014 | | 21-4-1.975 | | U.S.A. |

COPIA
- 9 SET. 1977

| | | | | | |
|----|---------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------------|
| 47 | FECHA DE PUBLICIDAD | 51 | CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 | PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | | | C04B | | |

| | |
|----|--|
| 64 | TITULO DE LA INVENCION |
| | "CEMENTO DE BAJA POROSIDAD Y PROCESO PARA SU FABRICACION." |

| | |
|----|----------------------|
| 71 | SOLICITANTE (S) |
| | WESTVACO CORPORATION |

| | |
|--|---|
| | DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| | NEW YORK 10.017 (U.S.A.), 299 Park Avenue |

| | |
|----|---|
| 72 | INVENTOR (ES) |
| | FRANK J. BALL DAVID V. BRADON LYNDEN J. STRYKER |

| | |
|----|--------------|
| 73 | TITULAR (ES) |
| | |

| | |
|----|---|
| 74 | REPRESENTANTE |
| | DON MANUEL DE RAFAEL GARCIA, Agente Oficial de la Propiedad Industrial, domiciliado en MADRID, Avda. José Antonio nº 62 |



PATENTE DE INVENCION

Por 20 años

En España a favor de la firma WESTVACO CORPORATION
de nacionalidad Estado Unidense, domiciliado en 299
Park Avenue, NEW YORK 10.017 por: "CEMENTO DE BAJA
POROSIDAD Y PROCESO PARA SU FABRICACION."

MEMORIA DESCRIPTIVA

Según un resumen del descubrimiento, se da a
conocer un proceso para fabricar pasta de cemento
fluido, de baja porosidad, con tiempos de fragua-
do prolongados, mayor facilidad de trabajo y redu-
5 cida dilatación debido a reacciones de áridos alca-



linos, combinando cementos hidráulicos, especialmente cementos del tipo portland, molidos sin yeso con un porcentaje del 0,1% al 1,0%, aproximadamente, de una lignina sulfonada a un lignosulfonato alcalino o alcalinotérreo y de un 0,1% a un 2,0% de un bicarbonato alcalino, y combinando con un 20 a un 40 por ciento de agua.

Una realización alternativa del proceso de acuerdo con la presente invención es mezclar juntos el cemento y la lignina, combinar el bicarbonato alcalino en el agua y, después de ello, mezclar juntos el combinado de cemento y lignina con el combinado y agua bicarbonato alcalino.

Como realización alternativa de este proceso, la lignina sulfonada o el lignosulfonato alcalino o alcalinotérreo puede añadirse al agua-bicarbonato mejor que mezclarlo directamente con el cemento.

Las mezclas de áridos con estas pastas de baja porosidad elaboradas de acuerdo con este proceso, producen morteros muy trabajables y hormigones con tiempos de fraguado prolongados y que, al endurecerse, tienen una dilatación reducida.

1.- Campo de la Invención

La presente invención se refiere a un cemento de baja porosidad y a un procedimiento para elaborarlo. Más particularmente, esta invención se refiere a un procedimiento para producir cementos de baja porosidad a partir de un cemento hidráulico sin yeso, que comprende bicarbonatos alcalinos y lignosulfonatos y que proporciona pastas de cemento que tienen un



tiempo de fraguado prolongado, una dilatación reducida, debido a reacciones de áridos alcalinos, y otros beneficios.

Los cementos se producen calcinando materias
5 primas apropiadas, por lo general, una mezcla de materiales calcáreos y arcillosos, para producir un "clinker" sinterizado. Los tipos portland son, en mucho, los cementos más importantes en términos de cantidad producida. El "clinker" se mezcla corrientemente con pequeñas cantidades de yeso, esto es,
10 hasta aproximadamente, un 9%, y se muele, por lo general en cierto tipo de molidos de bolas, reduciéndolo a un estado finamente dividido que tiene un área superficial relativamente grande para producir el
15 cemento acabado.

El "clinker" molido conteniendo yeso se mezcla con la cantidad apropiada de agua para formar una pasta. Las pastas de cemento debidamente elaboradas fraguan en unas pocas horas y, después, se endurecen
20 lentamente. Las pastas de cemento se combinan con áridos, bien sean áridos finos o arena, para producir morteros, o áridos mayores, como grava, piedra, etc., para producir hormigón. La pasta actúa como material cementador y su composición ejerce un efecto decisivo sobre la resistencia y otras propiedades
25 del mortero o del hormigón resultantes.

Uno de los factores principales que determinan las propiedades de las pastas de cemento endurecido y, por consiguiente, del mortero y del hormigón, es
30 la relación de agua cemento de la mezcla recién hecha.



5 Cuanto más baja es la relación de agua cemento, más
alta es la resistencia, más baja la contracción y
mejor la resistencia a las heladas y la corrosión.
La deseabilidad de tener una relación baja de agua
cemento, siendo, normalmente, la norma corriente
entre alrededor de 0,4 y 0,6, es obtener un hormi-
gón o un mortero que tenga una contracción mínima
y una mayor carga unitaria de rotura a la tracción.
Sin embargo, el rebajar sencillamente la relación
10 de agua cemento de los cementos portland corrientes
no es la solución.

15 De este modo, desafortunadamente, el hecho de
que una disminución del contenido de agua mejore
las propiedades del hormigón endurecido sólo puede
utilizarse en un grado limitado, ya que una dismi-
nución del contenido de agua produce, simultánea-
mente, un deterioro de la facilidad de trabajo de
la mezcla de hormigón. Las exigencias de una facili-
dad de trabajo suficiente de la mezcla de hormigón
20 recién hecha son las razones que fundamentan el he-
cho de que el contenido de agua en las mezclas de
hormigón utilizadas en aplicaciones prácticas queda
muy por encima de la cantidad que es necesaria para
una hidratación completa del cemento. Aun cuando
25 la cantidad de agua necesaria para una hidratación
completa del cemento se indica como aproximadamente,
del 22 al 23 por ciento, la cantidad más baja de agua
utilizada en la práctica normal del hormigón se apro-
sima al 40% y, por lo general, oscila entre el 45 y
30 el 80%.



Incluso mediante el empleo de reductores de agua convencionales (principalmente lignosulfonato a partir de aguas de pasta papelera de sulfito consumidas), es posible una reducción de agua de solamente alrededor de un 10% del agua añadida. El agua que queda en la mezcla de hormigón elaborada del cemento corriente sigue muy por encima de las exigencias requeridas para la hidratación total del cemento. De este modo, si el contenido de agua pudiera reducirse aún más, sin malograr la facilidad de trabajo o sin introducir otros detrimentos, podría conseguirse una ganancia significativa en cuanto a resistencia y una mejora de algunas propiedades del hormigón endurecido.

2.- El arte anterior.

Hace mucho tiempo que se realizan esfuerzos para producir cementos de baja porosidad mediante la reducción de la relación de agua cemento. Por ejemplo, en la patente norteamericana 2.174.051 concedida a Winkler, se revela que se obtiene un aumento de resistencia con una relación de agua cemento baja y que ciertos compuestos orgánicos tales como el ácido tartárico, el ácido cítrico y similares pueden añadirse para regular el tiempo de fraguado.

En la patente norteamericana 2.374.581 a Brown, se da a conocer que pueden añadirse cantidades de ácido tartárico, tartratos y bicarbonatos al cemento portland normal (conteniendo yeso) a relaciones convencionales de agua a cemento, para retardar la velocidad de fraguado a altas temperaturas en la cementación de pozos de petróleo.



En la patente norteamericana 2.646.360 a Lea se da a conocer que pueden agregarse un sulfonato de lignina de metal alcalino o de metal alcalino-térreo y una sal de metal alcalino de un ácido inor-
5 gánico (por ejemplo, carbonato sódico) a un yeso que contenga fangos de cemento, para recibir la pérdida de agua y, de este modo, la cantidad de agua inicial-
mente necesaria.

En la patente norteamericana 3.118.779 a Leonard,
10 por otra parte, se revela que el bicarbonato sódico, cuando se agrega a un cemento portland, tipo III (con-
teniendo yeso), sin tener presente lignita, actúa co-
mo acelerador.

En la patente norteamericana 3.689.296 a Landry
15 se revela que pueden utilizarse lignosulfonatos cálcicos modificados de formaldehído en los cementos portland para reponer la totalidad o parte del yeso generalmente añadido y la cantidad de agua necesaria para la mezcla de un grado determinado de fluidez
20 se reduce.

La patente norteamericana 3.689.294 a Braunauer refleja un esfuerzo más reciente para producir cementos de baja porosidad moliendo cemento del tipo portland sin yeso a un área superficial específica entre
25 6.000 a 9.000 Blaine ($\text{cm}^2/\text{gm.}$) y mezclando con lignosulfonato alcalino o alcalinotérreo, carbonato alcalino y agua.

En la patente norteamericana 3.782.984 a Allmand y colegas se revela que la adición del 0,5% al 5% de
30 carbonatos ácidos de metal alcalino a cementos del



tipo portland acelera el tiempo de fraguado.

La publicación francesa "Les Adjuvants Du Ci-
ment", editada por Albert Joisel (Soisy, Francia
1.973, publicada por el autor), en la página 102,
5 indica que el bicarbonato sódico en el cemento
portland corriente es un retardador y, de nuevo,
en la página 132, que el bicarbonato sódico puede
añadirse al cemento portland con yeso de la forma
corriente.

10 Este arte anterior se menciona como ejemplo
y no incluido en todo el arte de cementos de baja
porosidad.

Por lo tanto, es objetivo general de esta in-
vención proporcionar procedimientos para producir
15 una pasta de cemento fluido, de baja porosidad, per-
feccionado.

Otro objetivo de esta invención es proporcio-
nar hormigones y morteros que contienen un cemento
portland, de baja porosidad, de gran resistencia,
20 sin yeso, con mejor facilidad de trabajo, tiempo de
fraguado prolongado y reducida dilatación, debido a
las reacciones de áridos alcalinos.

Otro objetivo más de esta invención es propor-
cionar un cemento fluido, de baja porosidad, perfec-
25 cionado, incluyendo bicarbonato sódico como aditivo.

Otros objetivos y otras características y ven-
tajas de la presente invención irán surgiendo de la
siguiente descripción detallada de la invención.

Resumiendo la invención, da a conocer un proce-
30 dimiento para producir pastas de cemento fluido, de



baja porosidad, que comprende, como una realización,
el esquema de mezcla de combinar cemento hidráulico
molido, sin yeso, con un porcentaje del 0,1% , apro-
ximadamente, 1,0% de una lignina sulfonada o un lig-
5 nosulfonato alcalino o alcalinotérreo, y con un 0,1%
al 2,0% de bicarbonato alcalino, y combinándolo con
un 20 a un 40% de agua.

En una realización alternativa, el bicarbonato
alcalino se mezcla con el cemento y la lignina y se
10 agrega al agua de mezcla y, después, se combinan los
dos. Todavía en otra realización del proceso de es-
ta invención, la lignina se mezcla con el cemento,
el bicarbonato alcalino se agrega al agua y después,
el cemento y la lignina mezclados se mezclan con el
15 bicarbonato alcalino y el agua combinados. En otra
incorporación más, la lignina, el bicarbonato y el
agua se mezclan, juntos, antes de combinarse con
el cemento molido. Estos procesos muestran la desea-
bilidad de utilizar bicarbonatos alcalinos en el ce-
20 mento de baja porosidad mejor que carbonatos alcali-
nos.

Según una descripción detallada de la inven-
ción, el cemento a que se aplica esta invención se
denomina "Cementos hidráulicos". Los cementos hidráu-
25 licos comprenden, sin limitarse a ellos, los cemen-
tos portland, los cementos naturales, los cementos
blancos, los cementos "grappies", las cales hidráu-
licas y los cementos puzolánicos, incluidos los de-
rivados de las escorias industriales. El cemento
30 hidráulico que más se utiliza es el cemento Portland.



Los "clinkers" de los tipos anteriormente descritos se muelen a 3.500 cm²/gm (Blaine) y más finos, por ejemplo, hasta 9.000 cm²/gm.

5 Para ayudar a obtener la finura deseada, es norma corriente en la industria del cemento utilizar ayudas de molienda que aumentan la eficiencia de las operaciones de molienda. Las ayudas o contribuciones satisfactorias de molienda comprenden, entre otras, 10 pólioles solubles en el agua tales como los glicoles de etileno, los glicoles de polietileno, así como otros dioles solubles en el agua. Las ayudas de molienda se agregan, generalmente, al "clinker" en una cantidad de 0,005% a 1,0%, a base del peso del cemento, y el cemento molido puede incluir un inhibidor 15 de fraguado. Ejemplos adicionales de ayudas de molienda pueden hallarse en las patentes norteamericanas 3.615.785 y 3.689.294. Aunque las ayudas de molienda se utilizan clásicamente para fabricar el cemento, no forman parte de la presente invención.

20 El proceso de la presente invención, de este modo, comienza con un cemento hidráulico molido sin yeso. Utilizando el proceso de esta invención, pueden fabricarse morteros y hormigones de baja porosidad de las pastas de cemento. Tal y como se utiliza 25 aquí, la expresión de cemento de "baja porosidad" se define como un cemento fluido y trabajable, en forma de pasta, que tiene una relación de agua-cemento (a/c) de por debajo de 0,40 a, aproximadamente, 0,2, con morteros y hormigones trabajables preferentemente 30 de 0,35 a 0,25 a/c.



20

El cemento hidráulico sin yeso, en una realización del proceso, se combina con un porcentaje de 0,1% a, aproximadamente, 1,0%, preferentemente 0,3% a 0,8%, a base del peso del cemento molido en seco

5 de un lignosulfonato alcalino o alcalinotérreo o lignina sulfonada alcalinotérrea. Los lignosulfonatos se obtienen como derivados de la pasta de sulfito de materiales de la madera. Los licores re

10 siduales procedentes de estas pastas contienen grandes cantidades de lignina y de productos de lignina conjuntamente con otros materiales. Las ligninas sulfonadas, por otra parte, se producen haciendo reac

15 cionar ligninas obtenidas de pastas alcalinas, hidrólisis ácida u otros procesos de recuperación conocidos con un sulfito inorgánico, por ejemplo, sulfito sódico, por el que grupos sulfonatos se agregan a la lignina. A efectos de utilización en esta invención, cualquiera de las diversas ligninas sulfonadas solu

20 bles en el agua o lignosulfonatos solubles en el agua puede utilizarse. Es preferible, sin embargo, utilizar ligninas sulfonadas que no contienen materiales de carbohidratos. Las ligninas sulfonadas obtenidas de la reacción de sulfitos con lignina alcalina no contienen ninguna cantidad apreciable de estos car

25 bohidratos y, por consiguiente, pueden emplearse tal y como son. Las ligninas sulfonadas pueden convertirse en sales alcalinotérreas solubles en el agua y utilizarse como tales, tal y como se revela en la patente norteamericana 2.141.570.

30 En una realización alternativa del proceso, la



lignina sulfonada puede combinarse con el cemento molido o con el de mezcla o una parte de la lignina sulfonada puede agregarse al cemento y añadirse una parte al agua de la mezcla. No se observa ninguna diferencia esencial cuando se utiliza cualquiera de estos procedimientos. Por lo tanto, una parte de la lignina puede combinarse con el cemento molido y la parte restante añadirse al agua de mezcla.

Se utiliza un bicarbonato alcalino, en la cantidad de 0,3% a 2,0% preferentemente de 0,7% a 1,5% por peso basado en el cemento seco. Si prefiere el bicarbonato sódico. No tiene importancia como se agrega el bicarbonato, como, por ejemplo, mediante inclusión directa de un bicarbonato o mediante la adición de cenizas sódicas y carbonatación. Se comprobó que cuando se utiliza bicarbonato alcalino, se obtiene un aumento inesperado en el tiempo de fraguado y facilidad de trabajo por encima de la utilización del carbonato alcalino en relaciones de agua a cemento por debajo de 0,4. Asimismo, se comprobó que cuando se añade bicarbonato alcalino al cemento, se obtiene un aumento inesperado del tiempo de fraguado y de facilidad de trabajo por encima del carbonato alcalino. Y, cosa mucho más sorprendente, se comprobó que cuando se disuelve el bicarbonato alcalino en el agua de mezcla, se obtienen resultados incluso más superiores con respecto al control del tiempo de fraguado y fluidez perfeccionada que cuando se utilizan otras secuencias de mezclado. La canti-



dad de agua utilizada es del 20 al 40% por peso basado en el cemento seco o en una relación de agua cemento (a/c) de 0,4 a 0,2. La forma en que el bicarbonato se combina con el agua puede variar. Por ejemplo, el propio bicarbonato puede añadirse, o puede agregarse ceniza sódica y carbonatarse.

Asimismo, quizá sea de desear, en algunos casos, añadir un tercer elemento componente al sistema de baja porosidad con el fin de obtener un alargamiento sustancial del período plástico para morteros y hormigones, conservando todavía adecuadas resistencias a la compresión de un día. Estos componentes, utilizados en pequeñas cantidades, por ejemplo, 0,1% 0,2%, forman, primordialmente, dos clases de materiales: "Surfactants" (agentes activos superficiales) y reductores de aguas convencionales retardadores del tiempo de fraguado. Los "surfactants" aniónicos pueden incluir la sal sódica de alcalidifenilóxido sulfonado, mientras que los "surfactants" no iónicos comprenden glicol polietilénico y similares. Los materiales del reductor de agua/retardador del tiempo de fraguado incluyen carbohidratos como son las melazas de madera, sacarosas, dextrosas e hidróxidos, como el gluconato sódico. También pueden utilizarse agentes clásicos de vaciado de aire, tales como el fosfato tributílico, con ventaja, en los sistemas de baja porosidad.

Otro aspecto importante de la presente invención es que se ha comprobado que la adición de bicarbonato alcalino reduce sustancialmente el potencial de la reac



ción de áridos alcalinos que tiene lugar cuando se
forma álcali (NaOH) en el cemento. La dilatación
potencial cuando se utilizó un carbonato y bicarbo-
nato alcalino en los sistemas de baja porosidad se
5 midió utilizando un árido altamente reactivo (vidrio
pírex triturado), de acuerdo con el procedimiento
bosquejado en A.S.T.M. C-277. Los resultados demos-
traron una dilatación reducida de un mortero de ba-
10 ja porosidad preparado con NaHCO_3 , en comparación
con un sistema equivalente de Na_2CO_3 . Además, pe-
queñas cantidades de sales de litio (0,05 - 1,5%)
disminuyen la dilatación del carbonato y del bicar-
bonato alcalino conteniendo morteros de vidrio pí-
15 rex de baja porosidad.

Las diversas combinaciones de aditivos y se-
cuencias de mezclado obvia la necesidad de añadir
yeso y produce una pasta de cemento fluido, traba-
jable, de baja porosidad, que tiene un tiempo de
fraguado prolongado y controlable. Los superiores
20 resultados obtenidos utilizando los aditivos y el
proceso de la presente invención son totalmente ines-
perados en la producción de cementos de baja poro-
sidad en vista del arte anterior. Tal y como se ha
indicado anteriormente, cada uno de los aditivos se
25 ha utilizado hasta ahora en cementos del tipo port-
land conteniendo yeso, pero ninguno de los produc-
tos obtenidos por el arte anterior se aproxima al
nivel de rendimiento logrado con los cementos de
baja porosidad producidos de acuerdo con la presen-
30 te invención,



La práctica de esta invención puede apreciarse claramente en los ejemplos que siguen a continuación:

EJEMPLO 1

5 Este ejemplo sirve para mostrar el tiempo prolongado de fraguado de pasta de cemento elaborada utilizando un bicarbonato alcalino mejor que un carbonato alcalino. Se utilizó un "clínker" de cemento portland Tipo I, molido a 5,075 cm²/gm. (A.S.T.M.),
10 con el análisis siguiente, para este ejemplo:

| | Clinker % |
|-----------------------------------|-----------|
| SiO ₂ | 21.70 |
| 15 Al ₂ O ₃ | 6.06 |
| Fe ₂ O ₃ | 2.51 |
| CaO | 67.5 |
| MgO | 0.99 |
| Na ₂ O | 0.06 |
| 20 K ₂ O | 0.28 |
| Pérdida por ignición. | 0.62 |
| Insoluble | 0.14 |

25 Los cambios de las propiedades físicas (siendo el tiempo de fraguado el más dramático) de las pastas de cemento utilizando carbonatos alcalinos y bicarbonatos alcalinos se muestran en la Tabla I. La cantidad de lignina sulfonada se mantuvo constante
30 a 0,45% por peso basado en el cemento, y la rela-



ción de agua a cemento fué de 0,25. La cantidad de carbonato alcalino se ajustó con el fin de proporcionar cantidades molares equivalentes de $\text{CO}_3^{=}$.

Los resultados de la Tabla I demuestran los aumentos del tiempo de fraguado y la superior resistencia a la compresión en 7 días para los sistemas a base de bicarbonato sobre los sistemas a base de carbonato.

TABLA I

10

COMPARACION DE LOS CARBONATOS Y LOS BICARBONATOS ALCALINOS
 SOBRE LAS PROPIEDADES DE PASTAS DE CEMENTO
 DE BAJA POROSIDAD

| Ciclo Núm | Tipo de carbonato | % | Fluenc cia. | Tiempo de Fraguado (Min) | Resistencia a la compresión (lbs/- pulg ²) | |
|--------------|--|------|----------------|--------------------------------|--|--------|
| | | | | | 1 día | 7 días |
| 1 | Na_2CO_3 | 1.26 | 4 + | 13 | 10.400 | 11.600 |
| 2 | NaHCO_3 | 1.0 | 4 + | 38 | 10.200 | 18.950 |
| 20 3 | $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ | 1.97 | 4 | 12 | 10.900 | 13.500 |
| 4 | KHCO_3 | 1.19 | 4 + | 19 | 9.600 | 16.580 |

Nota: Unidades de fluencia arbitraria, véase explicación más abajo, y son las utilizadas en todos los ejemplos.

25

Las consistencias de las pastas de cemento mostradas en la Tabla I son de acuerdo con la siguiente escala:

- 1.- Pasta apenas plástica, se desplaza con dificultad incluso cuando se le aplica vibración.
- 2.- Pasta plástica pero que no fluye libremente; fluye facilmente cuando se le aplica vibración.
- 20 3.- Pasta fluída, pero espeso, puede verterse sin vi-



bración.

4.- Pasta de fácil fluidez.

El resultado en el gráfico I demuestra aumentos en tiempos prefijados y superiores a 7 días de la fuerza compresora para sistemas de bicarbonato sobre sistemas de carbonato.

EJEMPLO 2

Este ejemplo muestra el tiempo prolongado de fraguado de pasta de cemento elaborada utilizando un bicarbonato alcalino mejor que un carbonato alcalino y demuestra secuencias de mezclas particulares de la invención, en comparación con otros esquemas de mezcla utilizando los mismos materiales. En este ejemplo, se utilizó el "clinker" de cemento portland Tipo I molido a $5,075 \text{ cm}^2/\text{gm}$. (A.S.T.M. C-204) del Ejemplo 1.

Las variaciones de las propiedades físicas (siendo el tiempo de fraguado el más dramático) de las pastas de cemento utilizando carbonatos alcalinos y bicarbonatos alcalinos, empleando dos esquemas de mezcla, se muestran en la Tabla II. La designación del esquema de mezcla de la Tabla I indica la mezcla de todos los componentes dentro de una serie de paréntesis y, después, mezclar con el componente, o los componentes, siguientes. Los ciclos de trabajo núms. 4 y 8, que muestran una realización del proceso de la presente invención, designan mezclar el cemento (C) con una lignina alcalina sulfonada (LS) y mezclar el bicarbonato alcalino (AC) con el agua (W) y, posteriormente, mezclarlos todos juntos. Los ciclos de numeración im-



5 par comparan la utilización de un carbonato alcali-
no, mientras que los ciclos restantes representan
otras secuencias de mezcla. La cantidad de lignina
sulfonada se mantuvo constante a 0.45% por peso ba
sado en el cemento y la relación de agua a cemento
fué de 0,25. La cantidad de carbonato alcalino se
ajustó con el fin de proporcionar cantidades mola-
res equivalentes de $\text{CO}_3^{=}$ en todos los ejemplos:

TABLA II

10

COMPARACION DE CARBONATOS Y BICARBONATOS ALCALINOS Y LOS EFECTOS DE LA
SECUENCIA DE MEZCLADO SOBRE LAS PROPIEDADES DE PAS-
TAS DE CEMENTO DE BAJA POROSIDAD

| 15 Ciclo Núm | Secuencia de mezcla | Tipo de carbonato | % | Fluen cia.** | Tiem po fra guado (Min) | Resistencia a la compresión (lbs/pulg ²) | |
|--------------------|---------------------|--|------|-----------------|----------------------------------|--|--------|
| | | | | | | 1 día | 7 días |
| 1 | (C + LS + AC) + W | Na_2CO_3 | 1.26 | 4 + | 13 | 10.400 | 11.600 |
| 2 | (C + LS + AC) + W | NaHCO_3 | 1.0 | 4 + | 38 | 10.200 | 18.950 |
| 3 | (C + LS) + (AC + W) | Na_2CO_3 | 1.26 | 4 + | 23 | 10.100 | 13.450 |
| 20 4 | (C + LS) + (AC + W) | NaHCO_3 | 1.0 | 4 + | 143 | 9.800 | 16.700 |
| 5 | (C + LS + AC) + W | $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ | 1.97 | 4 | 12 | 10.900 | 13.500 |
| 6 | (C + LS + AC) + W | KHCO_3 | 1.19 | 4 + | 19 | 9.600 | 16.580 |
| 7 | (C + LS) + (AC + W) | $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ | 1.97 | 4 + | 20 | 10.800 | 14.300 |
| 25 8 | (C + LS) + (AC + W) | KHCO_3 | 1.19 | 4 + | 141 | 11.400 | 19.150 |

Nota:* Unidades de fluencia arbitrarias; véase la explica-
ción más abajo, y son las utilizadas en todos los
ejemplos. Las consistencias de las pastas de cemen-
to mostradas en la Tabla I son de acuerdo con la
siguiente escala:

30



1. Pasta apenas plástica, se desplaza con dificultad aun cuando se le aplique vibración.
2. Pasta plástica pero que no fluye libremente; fluye cuando se le aplica vibración.
- 5 3. Pasta fluída, pero espesa, puede verterse sin vibración.
4. Pasta de fácil fluencia.

Los resultados de los ciclos de trabajo 4 y 8 de la Tabla II muestran claramente los aumentos ineperados del tiempo de fraguado para los sistemas a base de bicarbonato sobre los sistemas a base de carbonato y significativas ventajas de adición para disolver los bicarbonatos en el agua sin modificar de forma significativa las demás propiedades (fluencia y resistencia a la compresión).

EJEMPLO 3

Este ejemplo muestra que la lignina sulfonada puede mezclarse en seco o disolverse en el agua de mezcla. En este ejemplo, se molió una parte del "clinker" del Ejemplo I a una superficie (Blaine) de 4,525 cm²/gm. La designación de esquemas de mezcla de la Tabla II indica mezclar todos los componentes dentro de una serie de paréntesis y, después, mezclar con el componente o los componentes siguientes. Por ejemplo, el ciclo núm. 1 de la Tabla III designa mezclar el cemento (C), la lignina alcalina sulfonada (LS) y el carbonato alcalino (AC), en este ciclo el carbonato alcalino era bicarbonato sódico y, posteriormente, mezclar el agua. La cantidad de lignina sulfonada se mantuvo constante a 0,35% por peso basado en el ce-



mento y la relación de agua cemento fué de 0,25.

TABLA III

EFFECTOS DE LA SECUENCIA DE MEZCLA SOBRE LAS PROPIEDADES DE LAS PASTAS DE CEMENTO DE BAJA POROSIDAD

5

| Esquema de mezcla | Tipo de carbonato | | Fluenc. % | Tiempo de fraguado (Min) | Resistencia a la compresión (lbs/pulg ²) | |
|-------------------|--------------------|------|-----------|--------------------------|--|--------|
| | | | | | 1 día | 7 días |
| (C + LS + AC) + W | NaHCO ₃ | 0.80 | 4 + | 32 | 9.200 | 17.250 |
| 10 (C+AC)+(LS+W) | NaHCO ₃ | 0.80 | 4 + | 36 | 10.700 | 18.350 |
| (C+LS)+(AC+W) | NaHCO ₃ | 0.80 | 4 + | 98 | 10.800 | 17.100 |
| C +(LS+AC+W) | NaHCO ₃ | 0.80 | 4 + | 96 | 10.500 | 19.200 |

15

Los datos de la Table III muestran claramente que la lignina sulfonada puede añadirse al agua de mezcla o mezclarse en seco con el cemento sin modificar de forma significativa las propiedades de la pasta.

EJEMPLO 4

20

Este ejemplo muestra, además, las superiores pastas de cemento de baja porosidad preparadas utilizando NaHCO₃ en lugar de Na₂CO₃, del cemento molido, con áreas superficiales variantes, utilizando "clinkers" Tipo I de varios orígenes. La Tabla IV muestra los tiempos de fraguado comparativamente más prolongados y las más altas resistencias a la compresión en 7 días para los sistemas de cementos de baja porosidad a base de NaHCO₃. La relación de agua a cemento fué de 0,25 en cada ciclo. La cantidad de carbonato alcalino se

25

30



equivalentes de CO_2 para cada "clinker" en cada área superficial.

TABLA IV

| 5 Clinker | Area superficial cm^2/gm . | Tipo de carbonato | | Fluencia. | Tiempo de fraguado (Min) | Resistencia a la compresión. lb/pulg ² . | |
|-------------------|--|--------------------------|------|-----------|--------------------------|---|--------|
| | | | % | | | 1 día | 7 días |
| B ¹ | 6.500 | NaHCO_3 | 1.20 | 4 | 31 | 10.100 | 15.400 |
| B ¹ | 6.500 | Na_2CO_3 | 1.60 | 4 | 18 | 11.700 | 12.200 |
| 10 A ² | 5.650 | NaHCO_3 | 0.60 | 4 | 49 | 7.500 | 19.550 |
| A ² | 5.650 | Na_2CO_3 | 0.76 | 2 | 20 | 10.200 | 14.050 |
| C ³ | 4.800 | NaHCO_3 | 1.00 | 4 + | 63 | 11.800 | 17.900 |
| C ³ | 4.800 | Na_2CO_3 | 1.26 | 4 + | 32 | 12.500 | 13.200 |

- 15 Notas: 1) 0,80% de lignina sulfonada
 2) 0,45% de lignina sulfonada
 3) 0,50% de lignina sulfonada

EJEMPLO 5

20 Este ejemplo muestra que el cemento molido con variadas áreas superficiales y procedente de diferentes orígenes que los del Ejemplo 1, pueden utilizarse. Los "clinkers" "B" y "C" son "clinkers" de cemento portland Tipo I procedentes de dos orígenes diferentes. La relación de agua cemento fué de 0,25 en todos los casos.

25 La tabla V demuestra que no se observaron diferencias esenciales utilizando "clinkers" de diferentes orígenes o "clinkers" molidos a diferentes áreas superficiales específicas.

TABLA V



EFFECTOS DE DIFERENTES CLINKERS Y AREAS SUPERFICIALES SOBRE LAS PRO-
PIEDADES DE LA PASTA DE CEMENTO DE BAJA
POROSIDAD

| Clín- ker | Area su- perficial cm ² /gm. | Esquema de mezcla | Fluen- cia. | Tiempo de fraguado (Min) | Resistencia a la com- presión (lbs/pulg ²) | |
|----------------|---|-------------------|----------------|--------------------------------|---|--------|
| | | | | | 1 día | 7 días |
| B ¹ | 6.225 | (C+LS+AC) + W | 4 + | 29 | 13.300 | 14.850 |
| B ¹ | 6.225 | (C+LS) + (AC+W) | 4 + | 58 | 13.200 | 15.900 |
| B ¹ | 6.225 | C + (LS+AC+W) | 4 + | 56 | 13.900 | 16.500 |
| B ² | 4.825 | (C+LS+AC) + W | 4 + | 45 | 11.200 | 16.250 |
| B ² | 4.825 | (C+LS) + (AC+W) | 4 + | 78 | 10.700 | 17.250 |
| C ² | 4.800 | (C+LS+AC) + W | 4 + | 73 | 10.300 | 12.800 |
| C ² | 4.800 | (C+LS) + (AC+W) | 4 + | 135 | 10.500 | 14.450 |
| C ² | 4.800 | C + (LS+AC+W) | 4 + | 127 | 10.100 | 12.200 |
| C ² | 3.900 | (C+LS+AC) + W | 4 + | 58 | 9.400 | 14.450 |
| C ² | 3.900 | (C+LS) + (AC+W) | 4 + | 180 | 8.900 | 13.050 |
| C ² | 3.900 | C + (LS+AC+W) | 4 + | 170 | 8.300 | 11.850 |

20 Notas: 1) 0,55% de lignina sulfonada y 1,0% de NaHCO₃

2) 0,50% de lignina sulfonada y 1,0% de NaHCO₃

25 La tabla V muestra que no se observan diferencias
esenciales mezclando "clinkers" de diferentes oríge-
nes o "clinkers" afianzados a diferentes ramas de super-
ficies específicas.

EJEMPLO 6

30 El empleo de bicarbonatos alcalinos más bién
que carbonatos alcalinos también mejora la fluidez
en casos en que se produce fluencia marginal. La
adición del bicarbonato alcalino al agua de mezcla



5 también proporciona una fluencia mejorada. Los ejemplos de la Tabla VI muestran estos puntos donde se utilizaron un 0,45% de lignina alcalina sulfonada y una cantidad equimolar de $\text{CO}_3^{=}$ con "clinker" molido "A" y un 0,50% de lignina alcalina sulfonada y una cantidad equimolar de $\text{CO}_3^{=}$ con el clinker molido "B".

TABLA VI

10 MEJORA DE FLUENCIA DE LAS PASTAS DE CEMENTO DE BAJA POROSIDAD CON BICARBONATOS ALCALINOS Y LA SECUENCIA DE MEZCLA PREFERIDA.

| Clín-ker | Area superficial. cm^2/gm . | Secuencia de mezcla | Tipo de Carbonato | Fluenc- cia. | Tiem po de fra- guado | Resistencia a la compresión (lbs/pulg ²) | |
|----------|---|---------------------|--------------------------|-----------------|--------------------------------|--|--------|
| | | | | | | 1 día | 7 días |
| 15 A | 5.025 | (C+LS+AC) + W | Na_2CO_3 | 1-2 | 9 | 8.800 | 13.150 |
| A | 5.025 | (C+LS+AC) + W | NaHCO_3 | 4 | 35 | 9.700 | 18.000 |
| A | 5.025 | (C+LS) + (AC+W) | Na_2CO_3 | 2 | 20 | 10.200 | 14.050 |
| A | 5.025 | (C+LS) + (AC + W) | NaHCO_3 | 4 + | 49 | 7.500 | 19.550 |
| B | 5.325 | C + (LS+AC+W) | Na_2CO_3 | 3 | 13 | 11.400 | 13.500 |
| 20 B | 5.325 | C + (LS+AC+W) | NaHCO_3 | 4 + | 59 | 12.500 | 13.350 |

25 Estos resultados muestran que las pastas de cemento realizadas con "clinkers" molido sin yeso utilizando bicarbonato sódico presentaban propiedades de fluencia superiores sobre las preparadas utilizando carbonato sódico.

EJEMPLO 7

30 También puede observarse la prolongación de los tiempos de fraguado utilizando bicarbonatos si se emplean lignosulfonatos aislados de licores residuales de sulfito. Sin embargo, las propiedades totales son



superiores si se utilizan lignina alcalinas sulfonadas.

TABLA VII

5 COMPARACION DEL BICARBONATO ALCALINO Y EL CARBONATO ALCALINO
CON UN LIGNOSULFONATO DERIVADO DE LA PASTA PAPELERA
DE SULFITO

| 10 Tipo de Carbonato | Fluencia | Tiempo de fraguado. (Min) | Resistencia a la compresión (lbs/pulg ²). | | |
|---------------------------------|----------|---------------------------|---|--------|--------|
| | | | 1 día | 7 días | |
| Na ₂ CO ₃ | 1.51 | 2 | 32 | 10.200 | 15.250 |
| NaHCO ₃ | 1.20 | 2 | 72 | 500 | 7.550 |

15

EJEMPLO 8

20

25

30

Este ejemplo muestra claramente que un mortero de vidrio pírex molido, de baja porosidad, preparado con NaHCO₃ se expande significativamente menos cuando se compara con el mortero correspondiente de baja porosidad utilizando Na₂CO₃. Las muestras C-1 y C-2, de la Tabla VIII, demuestran la reducida extensión de 14 días y 28 días observada cuando se cambia Na₂CO₃ con NaHCO₃ (para proporcionar una cantidad equimolar de CO₃⁼) en el mortero de vidrio pírex de baja porosidad siguiendo el procedimiento basquejado en A.S.T.M. C-227. Las muestras C-3 y C-4 muestran una significativa expansión reducida, en los sistemas de baja porosidad a base de NaHCO y Na₂CO₃ cuando se incorpora una sal de lignito (Li₂CO₃) al mortero de pírex molido. Estos resultados muestran la reducida dilatación de un mor-



20

tero de pírex de baja porosidad cuando se cambia un carbonato alcalino con un bicarbonato alcalino y, también la reducción de dilatación de los morteros de baja porosidad a base de Na_2CO_3 y NaHCO_3 cuando se incorpora un carbonato de litio a la mezcla.

TABLA VIII

DILATACION DE BARRAS DE MORTERO DE VIDRIO PIREA DE BAJA POROSIDAD, PREPARADAS CON VARIOS CARBONATOS ALCALINOS.

10

| Muestra | Carbonato alcalino | % | Porcentaje de dilatación | |
|---------|--|--------------|--------------------------|---------|
| | | | 14 días | 28 días |
| C-1 | NaHCO_3 | 1.00 | 0,24 | 0,32 |
| C-2 | Na_2CO_3 | 1.26 | 0,50 | 0,56 |
| 15 C-3 | NaHCO_3 Li_2CO_3 | 1.00 0.22 | 0,03 | 0,04 |
| C-4 | Na_2CO_3 Li_2CO_3 | 1.26 0,22 | 0,01 | 0,08 |

20

Notas: Vidrio: Cemento = 1,80
 0,50% de lignina sulfonada
 Relación de agua-cemento = 0,275.

EJEMPLO 9

25

Este ejemplo sirve para demostrar las propiedades de resistencia de morteros de baja porosidad (IP) obtenidos utilizando un proceso de esta invención a relaciones aceptables de agua-cemento en comparación con las relaciones corrientes de agua-cemento. El mortero se preparó utilizando 2.25 partes de arena fina por una parte de cemento.

30



RESULTADOS DE MORTERO

| Cemento | Agua cemento | Resistencia a la compresión (lbs/pulg ²) | |
|--------------------|--------------|--|--------------|
| | | 1 día | 7 días |
| 5 LP ¹ | .40 | 4.200 | 8.000 |
| LP ¹ | .32 | 6.000 | 9.300 |
| LP ¹ | .27 | 6.000 | 8.800 |
| Tipo III ordinario | .60 | 2.300 | 7.100 |
| 10 | | | <u>7.100</u> |

Nota: 1) 0,50% de lignina sulfonada
1,0% de NaHCO₃

Los resultados demuestran que se mantiene una buena resistencia en los áridos de baja porosidad.

15 Aun cuando la invención ha sido descrita y representada aquí haciendo referencias a varios materiales específicos, ejemplos del procedimiento, se entiende que la invención no se limita a los materiales en particular, combinación de materiales y realizaciones seleccionadas para ese fin. Puede utilizarse numerosas variaciones de estos detalles, como se podrá apreciar por los entendidos en la materia.

REIVINDICACIONES

25 1.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, que para producir una pasta de cemento fluido, de baja porosidad, sin yeso, que se caracteriza porque comprende:

30 A) combinar cemento hidráulico molido, sin yeso, con un porcentaje del 0,1 a, aproximadamente, 1,0% de lignina sulfonada o lignosulfonato alcalino o al-



calinotérreo y de 0,1% a, aproximadamente, 2,0% de un bicarbonato alcalino, y

5 b) mezclar los materiales combinados de (a) con un 20 a 40% de agua, basados todos los porcentajes en el peso en seco del cemento molido.

2.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, de acuerdo con la reivindicación 1, se caracteriza porque dicha lignina está presente en una cantidad de 0,3% a 0,8%.

10 3.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, de acuerdo con la reivindicación 1, se caracteriza porque dicho bicarbonato alcalino está presente en una cantidad de 0,7% a 1,5%.

15 4.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, de acuerdo con la reivindicación 1, se caracteriza porque dicho bicarbonato alcalino es bicarbonato sódico, dicha lignina es una lignina alcalina sulfonada y dicho cemento hidráulico es un cemento portland.

20 5.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, que para producir una pasta de cemento fluido, de baja porosidad, sin yeso, se caracteriza porque comprende:

25 A) combinar cemento hidráulico molido sin yeso con un porcentaje de 0,1% a, aproximadamente, 2,0% de un bicarbonato alcalino;

B) combinar 20% a 40% de agua con un porcentaje de 0,1% a, aproximadamente, 1,0% de lignina sulfonada o lignosulfonato alcalino o alcalinotérreo, y

30 C) Después, mezclar los materiales combinados de las



fases (a) y (b), basados todos los porcentajes en el peso en seco del cemento molido .

5 6.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, de acuerdo con la reivindicación 5, se caracteriza dicha lignina está presente en una cantidad de 0,3 a 0,8%.

10 7.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, de acuerdo con la reivindicación 5, se caracteriza porque una parte de dicha lignina se agrega al agua, y la lignina restante se combina con el cemento.

15 8.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, de acuerdo con la reivindicación 5, se caracteriza porque dicho bicarbonato alcalino está presente en una cantidad de 0,7% a 1,5%.

20 9.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, de acuerdo con la reivindicación 5, se caracteriza porque dicho bicarbonato alcalino es bicarbonato sódico, dicha lignina es una lignina alcalina sulfonada y dicho cemento hidráulico es un cemento portland.

25 10.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, que para producir pasta de cemento fluído, de baja porosidad, sin yeso, se caracteriza porque comprende la siguiente secuencia de mezclado:

30 A) combinar cemento hidráulico molido, sin yeso, con un porcentaje del 0,1% a, aproximadamente, 1,0% de lignina sulfonada o lignosulfato alcalino o al calinotérreo;



- b) combinar el 20% a 40% de agua con 0,1% de un bi carbonato alcalino, y
- c) después, mezclar juntos los materiales combinados de las fases (a) y (b), basados todos los porcentajes en el peso en seco de cemento molido.

5
10
11.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, de acuerdo con la reivindicación 10, se caracteriza porque dicha lignina está presente en una cantidad de 0,3% a 0,8%.

12.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, de acuerdo con la reivindicación 11, se caracteriza porque dicho bicarbonato alcalino está presente en una cantidad de 0,7% a 1,5%.

15
20
13.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, de acuerdo con la reivindicación 10, se caracteriza porque dicho bicarbonato alcalino es bicarbonato sódico, dicha lignina es una lignina alcalina sulfonada y el cemento hidráulico es un cemento portland.

14.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, que para producir una pasta de cemento fluido, de baja porosidad, sin yeso, que se caracteriza porque comprende:

- 25
30
A) mezcla de 0,1% a, aproximadamente, 1,04 de lignina sulfonada o lignosulfonato alcalino o alcali-notérreo, de 0,1% a, aproximadamente, 2,0% de un bicarbonato alcalino con 20% a 40% de agua, basados todos los porcentajes en el peso en seco del cemento molido y, después,



b) mezclar los materiales de la fase (a) con el cemento hidráulico molido sin yeso.

5 15.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, de acuerdo con la reivindicación 14, se caracteriza porque dicha lignina está presente en una cantidad de 0,7% a 1,5%.

10 16.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, de acuerdo con la reivindicación 14, se caracteriza porque dicho bicarbonato alcalino está presente en una cantidad de 0,7% a 1,5%.

15 17.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, de acuerdo con la reivindicación 14, se caracteriza porque dicho bicarbonato alcalino es bicarbonato sódico, dicha lignina es una lignina alcalina sulfonada y dicho cemento hidráulico es un cemento portland.

20 18.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, que para producir pasta de cemento fluido, de baja porosidad, sin yeso, se caracteriza porque comprende la siguiente secuencia de mezclado:

A) combinar cemento hidráulico molido con una pasta de lignina sulfonada o lignosulfonato alcalino o alcalinotérreo.

25 b) combinar 20% a 40% de agua con 0,1% a 2,0% de un bicarbonato alcalino y la parte restante de dicha lignina de la fase (a) siendo la cantidad total de lignina de las etapas (a) y (b) del 0,1% a, aproximadamente, 1,0%, y

30 c) después, mezclar juntos los materiales combina-



dos de las etapas (a) y (b), basados todos los porcentajes en el peso en seco del cemento molido.

5 19.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, que para producir una pasta de cemento fluido, de baja porosidad, sin yeso, que se caracteriza porque comprende:

- 10 A) mezclar una parte de lignina sulfonada o lignosulfonato alcalino o alcalinotérreo, del 0,1% a, aproximadamente, 2,0% de un bicarbonato alcalino, con 20% a 40% de agua y, después,
- 15 B) mezclar la parte restante de dicha lignina de la etapa (a) con cemento hidráulico molido sin yeso, siendo la cantidad total de lignina de las etapas (a) y (b) del 0,1% a, aproximadamente, 1,0%, basados todos los porcentajes en el peso en seco del cemento molido y, después,
- C) mezclar los materiales de las etapas (a) y (b) juntos.

20 20.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, que se obtiene una composición de cemento conteniendo áridos, de baja porosidad, que se caracteriza porque comprende:

- 25 A) un cemento portland que tiene una finura Blaine por encima de, aproximadamente, 3.500, no conteniendo, sustancialmente, ningún sulfato cálcico.
- B) bicarbonato alcalino en una cantidad del 0,1% al 2,0% por peso, basado en el cemento molido seco, y,
- 30 C) una lignina sulfonada o lignosulfonato alcalino o alcalinotérreo en una cantidad de 0,1% a 1,0%

20 ABR 1976

por peso basado en el cemento molido, habiendo sido elaborada dicha composición de cemento conteniendo áridos en una relación de agua-cemento de, entre, 0,4 y 0,2.

5 21.- Cemento de baja porosidad y proceso para su fabricación, dicha composición de cemento conteniendo áridos de la reivindicación 2^a, se caracteriza porque dicho bicarbonato alcalino es bicarbonato sódico y está presente en una cantidad del 0,7%
10 al 1,5%, y dicha lignina es una lignina alcalina y está presente en una cantidad del 0,3% al 0,8%.

22.- "CEMENTO DE BAJA POROSIDAD Y PROCESO PARA SU FABRICACION."

15 Todo conforme queda descrito en la presente memoria que consta de treinta y una hojas mecanografiadas por una sola cara.

Madrid.

20 ABR. 1976

WESTVACO CORPORATION

p.a.
MANUEL DE RAFAEL
P. P. *Manuel de Rafael*