



ESPAÑA

19 ES 21 22	NUMERO 481.249	10 AI
	FECHA DE PRESENTACION 4-6-79	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 912.837			32 FECHA 5-6-78			33 PAIS EE.UU.		
47 FECHA DE PUBLICIDAD C04B 9/00; C04B 9/02; C04B 9/10			51 CLASIFICACION INTERNACIONAL			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
64 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR COMPOSICIONES DE OXICLORURO DE MAGNESIO HIDRATADO (CEMENTO SOREL), RESISTENTES AL AGUA"								
71 SOLICITANTE (ES) A/S NORCEM, Section for Research and Development						(SK/1v Case F-1)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Haakon VII gt. 2, Vika, Oslo 1, Noruega								
72 INVENTOR (ES) Robert Smith-Johannsen								
73 TITULAR (ES)								
74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ						(P.- 72.127)		

lfg

POOR QUALITY

1

Fundamento del Invento

5

Cemento Sorel es una expresión empleada para referirse a diversas composiciones que tienen como ingredientes básicos una combinación de magnesia (MgO) y cloruro de magnesio ($MgCl_2$) en una solución acuosa. Este sistema de fórmula Sorel básica cuando se cura es un hidrato de oxiclорuro de magnesio.

10

El cemento Sorel se descubrió hace casi 100 años. Endurece y fragua más rápido que el cemento Portland, pero su empleo general ha sido muy limitado debido a su defectuosa e inherente resistencia al agua. Se ha encontrado que los cristales de hidrato de oxiclорuro de magnesio que componen el cemento Sorel tienen una estructura muy similar al yeso porque las propiedades físicas del cemento dependen de una infiltración íntima de los cristales, unos con otros, pero sin una unión real entre los cristales.

15

20

El producto de cemento Sorel es también algo soluble en agua con el resultado de que la exposición a agua elimina virtualmente la adhesión entre los cristales.

25

Se han realizado varios intentos para superar esta dificultad tal como la adición de materiales que tienen la propiedad de formar sales de magnesio insolubles, tales como fosfatos y aluminatos. Los resultados han tenido sólo un éxito parcial y en efecto generalmente con la desventaja adicional de que la velocidad de endurecimiento es mucho más lenta.

27069 30

Se han recogido en la bibliografía diversas cargas, pero principalmente desde el punto de vista de su compatibilidad más que desde el punto de vista de impar-

1 tir cualesquiera propiedades especiales al cemento. Se ha
intentado fibras de vidrio con algún éxito, pero la unión
entre las fibras de vidrio y el cemento Sorel se destruye
por exposición al agua y por consiguiente las ventajas es-
5 tructurales de las fibras de vidrio son sólo temporales.

Es evidente de las manifestaciones repetidas en
la bibliografía que sino fuera por la sensibilidad al -
agua de los productos de cemento Sorel, su empleo había
sido mucho más general y amplio. Es exactamente debido a
10 este inconveniente de estos productos de cemento, por lo
existe un gran potencial para estos materiales si pudie-
ra resolverse el problema de la sensibilidad al agua. Las
propiedades de su superior velocidad de endurecimiento, -
mayor resistencia y excelente retardo a la combustión del
15 cemento Sorel podía entonces tener ventajas en una multi-
tud de materiales en construcción en donde su empleo no se
considera actualmente.

Resumen del invento

20 El presente invento se refiere a composiciones
de fórmulas de hidrato de oxiclорuro de magnesio (cemento
Sorel) resistentes al agua/humedad y a procedimientos pa-
ra producirlas. Los procedimientos comprenden la adición
25 de un silicato de etilo y/o una fórmula de premezcla de -
cloruro de magnesio y óxido de magnesio a la mezcla de -
reacción del hidrato de oxiclорuro de magnesio ($MgCl_2 +$
 MgO) seguido por la reacción subsiguiente y su curado. El
invento comprende además la adición de diversas sustan-
30 cias, materiales reforzantes o cargas, tales como fibras

1 de vidrio a la composición de este invento.

Descripción detallada del invento

5 La Sociedad solicitante ha descubierto que las desventajas antes citadas de las fórmulas de cemento Sorel de hoy en día, y especialmente en lo que se refiere a su muy deficiente estabilidad y sensibilidad al agua de los productos de cemento resultantes, puede superarse amplia-
10 mente bien por adición de cierto material a la fórmula de cemento Sorel típica o desarrollando una fórmula y procedimientos que darán como resultado mayor estabilidad y resistencia.

15 Con este fin, y en lo que se refiere al primer caso, la Sociedad solicitante ha descubierto que cuando se añade un silicato de etilo a una fórmula de cemento Sorel típica se obtiene como resultado un material cuyas propiedades de resistencia y estabilidad al agua son considerablemente mejoradas. Aunque el orden exacto de la
20 adición de los reaccionantes, la cantidad relativa de reaccionantes y el estado en el que la reacción ha de tener lugar no son críticos, se ha encontrado ventajoso mezclar primero y disolver el $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ en el agua, después de lo cual se dispersa el MgO . Después de esto se dispersa el si-
25 licato de etilo en la mezcla anterior, preferiblemente en condiciones de agitación elevada. Aunque, como se ha observado, la cantidad de silicato de etilo no es crítica y la misma sólo necesita que se añada en una cantidad estabilizadora al agua, se ha encontrado ventajoso añadir aproximadamente 0,5-2% en peso de silicato de etilo basado en el

1 peso total de la fórmula de cemento Sorel. La fórmula resultante puede curarse luego en condiciones normales y muy conocidas, tales como a temperatura ambiente y durante un amplio período de tiempo.

5 El otro modo de alcanzar estabilidad al agua y resistencia sustancialmente mejoradas implica mejorar la solución del MgO en el $MgCl_2$ de acuerdo con la teoría de la nucleación de este aspecto del invento como se explica con mayor detalle a continuación. Los resultados mejorados se obtienen preparando primero una fórmula de premezcla que consta de agua, una cantidad relativamente grande de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y una cantidad relativamente pequeña de MgO. La fórmula de premezcla se añade a continuación a una fórmula de cemento Sorel típica y actúa, en efecto, como una solución de siembra. Se obtienen resultados particularmente mejorados cuando se añade la fórmula de premezcla a una fórmula de cemento Sorel que contiene silicato de etilo de acuerdo con el primer aspecto de este invento.

15 Más particularmente, se prefiere que la fórmula de premezcla sea preparada en unas condiciones tales que sea máxima la concentración de $MgCl_2$ en la solución, esto aumentará a su vez la solubilidad del MgO y la formación resultante del hidrato de oxicloloruro de magnesio. Con este fin, se prefiere que se prepare una solución próxima a la saturación de $MgCl_2$ y agua, preferiblemente agua desionizada, o próxima al punto de ebullición (aproximadamente 20 120°C). Esto asegurará que se obtenga una solución concentrada de $MgCl_2$ y una solubilidad creciente de MgO de modo que cuando se añade una pequeña cantidad del MgO a la solución, preferiblemente en condiciones de agitación vigo-

1 rosa, el mismo reaccionará rápida y casi completamente -
con el $MgCl_2$ formando el hidrato de oxiclорuro de magne-
sio. Como puede verse de lo anterior, las cantidades rela-
5 tivas de los reaccionantes $MgCl_2$, MgO y agua en la fórmu-
la de premezcla, así como las condiciones reactivas, no -
son críticas, requiriéndose sólo que sustancialmente todo
el MgO reaccione formando el hidrato de oxiclорuro de mag-
nesio.

El orden en el que se mezclan los ingredientes
10 de la fórmula de cemento Sorel de este aspecto del invento,
incluyendo su constituyente de la fórmula de premezcla, así
como las cantidades relativas de dichos ingredientes y las
condiciones bajo las que se realiza esta mezcla no son crí-
ticos. Lo mismo se aplica también en el caso en que la fór-
15 mula de cemento Sorel contenga silicato de etilo de acuer-
do con el primer aspecto de este invento. Sin embargo, se
prefiere disolver primero todo el $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ en toda el -
agua que ha de emplearse, preferiblemente a temperatura am-
biente y después añadir la fórmula de pre-mezcla. Como se
20 observa, la cantidad de fórmula de premezcla que se añade
no es crítica, requiriéndose solamente que la fórmula de
premezcla sea añadida en una cantidad suficiente para efec-
tuar la nucleación. Sin embargo, se ha encontrado que la
fórmula de premezcla puede añadirse ventajosamente en una
25 cantidad de aproximadamente 1-5% en peso basada en el peso
total de la fórmula de cemento Sorel. Después que se añade
la fórmula de premezcla, se añade la cantidad total de MgO
que ha de emplearse. En el caso en el que haya de emplear-
se silicato de etilo, el mismo se añade finalmente. La -
30 fórmula de cemento Sorel resultante puede curarse luego -

1 bajo condiciones normales y muy conocidas tales como a temperatura ambiente y durante un amplio período de tiempo.

5 Debe observarse que las fórmulas de cemento Sorel del presente invento pueden contener otros ingredientes además de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, MgO y H_2O dado que éstos otros ingredientes son usuales y muy conocidos en la técnica. Estos incluyen cloruro ferroso, feldespato, un agente de desmoldeo, etc.

10 Además, la resistencia particular tanto resistencia en húmedo como en seco, puesto que estas propiedades se discuten más adelante, pueden impartirse a la fórmula de cemento Sorel del presente invento incorporando en él materiales de refuerzo o de carga, y particularmente fibras de vidrio. Se ha encontrado que las fórmulas de cemento Sorel del presente invento, contrariamente a las otras fórmulas de cemento Sorel convencionales, tienden a unirse excepcionalmente bien al material de refuerzo que se mezcla con ellas y a permanecer muy unido en todas las condiciones. La cantidad relativa de material de refuerzo, es decir, fibras de vidrio, en las fórmulas de cemento Sorel de este invento no es crítica y será determinada fácilmente por cualquier experto en la técnica, requiriéndose solamente que se añada en una cantidad que aumente con la resistencia, - siendo de aproximadamente 1-10% en peso más que adecuado para proporcionar las características de resistencia deseadas - y de una forma que asegure que las fibras de vidrio se distribuyan uniformemente y bien y se dispersan dentro de las fórmulas de cemento Sorel.

27069 30 El método con el que se curan las fórmulas de cemento Sorel del presente invento, como se ha observado,

1 no es crítico y pueden emplearse técnicas y condiciones -
convencionales. Sin embargo, se ha encontrado que todavía
pueden conseguirse una estabilidad al agua adicional y un
5 aumento resultante en la resistencia cuando el curado tie-
ne lugar bajo condiciones atmosféricas relativamente satu-
radas.

Aunque la Sociedad solicitante no desea vincu-
larse a ninguna teoría específica, se cree que el cemento
Sorel consiste esencialmente en una combinación de óxido
10 de magnesio (MgO), cloruro de magnesio ($MgCl_2$) y agua -
(H_2O) en el que las reacciones que tienen lugar cuando -
se mezclan estos tres componentes son, en la expresión más
sencilla, como sigue:

- 1) Solución de óxido de magnesio;
- 15 2) Hidratación del oxiclорuro de magnesio; y fi-
nalmente
- 3) Precipitación de hidrato de oxiclорuro de mag-
nesio.

Se ha encontrado que el material así formado tie-
20 ne una estructura cristalina entre mallas, cuyas propieda-
des dependen de su densidad y la unión entre los crista-
les.

Se supone que es la reacción de hidratación la
que es exotérmica y la que produce los cristales de hidra-
25 to de oxiclорuro de magnesio del cemento Sorel. Pero esta
hidratación puede ocurrir solamente después que se ha di-
suelto suficiente MgO para formar una mezcla de ion acu-
so que se sobresatura con respecto al hidrato de oxiclорu-
ro. Una vez que la hidratación llega a ser dominante, se
30 separa el agua libre y se detiene la disolución de MgO .

1 Si, en este momento, se ha disuelto insuficiente MgO para
reaccionar con todo el $MgCl_2$ presente, entonces el pro-
ducto final consistirá en una mezcla íntima de cristales
de óxido de magnesio, hidrato de cloruro de magnesio e hi-
5 drato de oxiclорuro de magnesio. Este material sería dé-
bil debido a que el MgO residual no puede contribuir a la
unión de los nuevos cristales, y por consiguiente a la -
resistencia y estabilidad del cemento, y sería muy sensi-
ble a la exposición al agua puesto que el cloruro de mag-
10 nesio es soluble y se lixivía fácilmente, eliminando el
contacto íntimo necesario entre los cristales de hidrato
de oxiclорuro de magnesio que es responsable de la esta-
bilidad y resistencia del material de cemento como produc-
to final.

15 Si este cuadro físico es correcto, se sugeriría
la posibilidad de una fórmula de cemento Sorel muy mejora-
da siempre que pudieran controlarse estas reacciones y -
eliminar el $MgCl_2$ residual - es decir, si la solución del
MgO puede completarse antes que comience la reacción de hi-
20 dratación. Lo anterior parecería que depende del fenómeno
de nucleación. Este fenómeno puede visualizarse y se com-
prende considerando los dos hechos esenciales del procedi-
miento de producción de cemento. Para comenzar, solamente
se dispersa MgO en polvo en una solución de $MgCl_2$ en agua.
25 El MgO comienza a disolverse añadiendo sus iones a la so-
lución acuosa. Cuanto más y más se disuelve el MgO la so-
lución se hace más sobresaturada respecto al producto fi-
nal hidrato de oxiclорuro de magnesio. Tiene lugar even-
tualmente la nucleación y el hidrato de oxiclорuro de mag-
30 nesio precipita formando el cemento Sorel. A medida que el

1 agua libre se separa del sistema, es decir, por formación
del hidrato, la solución de MgO se hace más lenta y final-
mente se detiene. Por consiguiente, la constitución quími-
ca del cemento resultante variará dependiendo de los capri-
5 chos de la nucleación.

Más particularmente, si, por ejemplo, la nuclea-
ción tiene lugar tempranamente sólo en unos cuantos sitios,
entonces la sobresaturación sería mínima y el desarrollo
del cemento sería desde estos puntos de nucleación, dando
10 como resultado una serie de zonas ampliamente separadas -
ricas en sal sin reaccionar. Si esta nucleación tiene lu-
gar sobre las superficies de las partículas de MgO, como
parece más probable, entonces la solución de MgO estaría
también por tanto muy inhibida. Si, por otro lado, la nu-
15 cleación se evitara en la superficie de MgO, y por consi-
guiente no tuviera lugar hasta que no hubiera presente una
concentración de iones mucho mayor, y se disolviera sufi-
ciente MgO para reaccionar con todo el $MgCl_2$ presente, la
nucleación tendría lugar espontáneamente desde muchos más
20 lugares produciendo un crecimiento de cristales entrelaza-
dos más gruesos sin dejar nada o casi nada de sal soluble.
Por consiguiente se teoriza por el inventor que la mala
resistencia al agua del cemento Sorel, como hasta ahora se
ha conocido ha sido el resultado de una nucleación dema-
25 siado rápida y prematura, de tal modo que si la nuclea-
ción de la reacción de hidratación pudiera inhibirse sus-
tancialmente, podrían superarse los muy serios inconvenien-
tes de la fórmula del cemento Sorel actual.

Es en este camino en el que se dirigen los as-
pectos de la fórmula de premezcla del presente invento. -

1 Es decir, se cree que la mezcla de siembra de la premez-
cla origina la precipitación del hidrato de oxiclóruo de
magnesio en los núcleos de la premezcla, en cuanto se opo-
ne a la nucleación en la superficie de MgO, y por consi-
5 guiente promueve la solución de MgO en la solución de -
MgCl₂ para todavía más formación de hidrato y subsiguien-
te precipitación.

Como se muestra en los ejemplos siguientes, la
resistencia al agua mejorada de los productos de cemento
10 Sorel obtenidos de la fórmula del presente invento es pues-
ta de manifiesto por una disminución en la pérdida de peso
y un aumento en la dureza o resistencia del producto resul-
tante. La disminución en la pérdida de peso cuando se ex-
pone al agua indica que los constituyentes de las fórmu-
15 las no se separan por lixiviación y los productos de cemen-
to permanecen estables. La resistencia mejorada del produc-
to de cemento Sorel resultante después de exposición al -
agua, cuando se compara con los productos preparados a -
partir de las fórmulas de cemento Sorel convencionales y
20 expuesto de modo similar al agua, es especialmente indica-
tivo de las mejoras del presente invento. La relación de
la resistencia en húmedo - después de inmersión del pro-
ducto de cemento en agua - a la resistencia en seco es in-
dicativa. Todas estas medidas proporcionan una prueba cuan-
25 titativa de productos de cemento Sorel sustancialmente mejo-
rados cuando se comparan con los productos obtenidos con
las fórmulas de cemento Sorel convencionales. La observa-
ción visual de los productos de cemento resultantes, inclu-
yendo su integridad estructural, también estableció las
30 mejoras que resultan del presente invento.

1 Los ejemplos siguientes se ofrecen solamente con fines de ilustrar el invento y no intentan en modo alguno limitar el alcance de la protección a la que por otra parte se acoge la firme solicitante.

5

EJEMPLO 1

Efecto de la adición de silicato de etilo a cemento Sorel

10 Se mezclan los materiales siguientes en el orden y en las cantidades recogidas a continuación:

<u>Fórmula</u>		<u>Testigo</u>
Agua desionizada	71	71
MgCl ₂ ·6H ₂ O	107	107
15 MgO	221	221
Silicato de etilo [*]	5	-

^{*} Se empleó Silbond 50 que es un producto de marca registrada fabricado por Stauffer Chemical Company.

20

Se realizaron veinte muestras de ensayo separadas con cada fórmula de este ejemplo. Se vertieron muestras de 50 gramos en copas de polietileno y se dejaron endurecer durante un período de 24 horas. Luego se sumergieron en agua destilada durante un período de 8 días y a continuación se secaron durante un período adicional de 24 horas en una estufa con circulación de aire a 70°C. Todas las muestras sin silicato de etilo se desintegraron en pequeños granos. Todas las muestras que contenían silicato de etilo retuvieron sustancialmente todas sus características y aspecto físico original.

25

1 Cuando se realizaron láminas de producción similares de cemento Sorel empleando 5% fibras de vidrio cortadas tanto en la fórmula que contiene silicato de etilo como en la fórmula testigo, la relación de resistencia en
 5 húmedo (24 horas de inmersión en agua después de siete días de curado al aire) a la resistencia en seco aumentó del 30% al 85% en aquellas muestras que contenían el silicato de etilo.

10

EJEMPLO 2Efecto de la premezcla de nucleación

Se mezclaron los materiales siguientes en el orden y en las cantidades enumeradas a continuación:

15

<u>Fórmula</u>	<u>Gramos a escala de laboratorio</u>	<u>Kilogramos a escala de instalación</u>
Agua corriente	60,6	27.420
MgCl ₂ ·6H ₂ O	108,8	49.220
20 Feldespato (Aluminosilicato de potasio)	73,0	33.000
Fórmula de premezcla (siembra)	13,1	5.940
MgO	221,0	100.000
Silicato de etilo*	4,9	2.200
25 H ₂ O ₂ (Agente de desmoldeo)	<u>2,2</u>	<u>1.000</u>
	403,6	218.780

*Se empleó Silbond 50 que es un producto de marca registrada fabricado por Stauffer Chemical Company.

1 Fórmula de premezcla

	Agua desionizada	35	1.250
	MgCl ₂ .6H ₂ O	125	4.500
5	MgO	<u>5</u>	<u>0.180</u>
		165	5.930

10 La fórmula de premezcla anterior o siembra se preparó mezclando el MgCl₂.6H₂O y el agua y calentando la solución resultante a una temperatura de aproximadamente 110 a 120°C. Aunque manteniendo esta temperatura se añadió el MgO en condiciones de agitación constante, y la mezcla se mantuvo en estas condiciones durante un período de aproximadamente 10 minutos. La fórmula de premezcla se

15 añadió después a la fórmula de cemento Sorel principal en las cantidades que se han indicado antes.

Se fabricaron láminas de producción que contenían 5% de fibra de vidrio tanto con una fórmula que contenía premezcla como con una fórmula testigo a la que no se le

20 había añadido la premezcla, pero que por lo demás era igual en todos los aspectos.

Después de 7 días de curado al aire

25 Se formaron láminas de producción mezclando fibras de vidrio cortadas tanto en la fórmula que contiene premezcla del Ejemplo 2, como en la fórmula testigo sin premezcla y después se pulverizaron en moldes las mezclas resultantes. Después de endurecimiento durante un período

30 de 24 horas, las láminas se separaron de los moldes y se

1 almacenaron a temperatura ambiente durante un período de 7 días. Los tableros se cortaron luego en pequeñas muestras y se midió la resistencia a la flexión en seco de acuerdo con técnicas bien conocidas y practicadas generalmente. -

5 La resistencia a la flexión en húmedo se midió de forma similar después de una inmersión subsiguiente de las muestras en agua durante un período de 24 horas:

Resistencia a la flexión Kp/cm²

10

	<u>Ejemplo 2</u>	<u>Testigo</u>
En seco	586	380
En húmedo	391	282

15

La mezcla de cemento del Ejemplo 2 y que incluía el testigo pero que no contenían ninguna fibra de vidrio, también se vertió en copas de polietileno (75 gramos) y se curó, es decir, se endureció en aire, durante un período de 24 horas. Los cementos curados se empaparon luego en agua destilada durante un período de 24 horas -

20 y se secaron durante un período de 24 horas a 70°C en una estufa con circulación de aire y en condiciones de humedad relativa de 50% y 100%. Los cambios en el peso, basados en el peso en húmedo original, fueron los siguientes:

25

% de peso húmedo inicial

	<u>Ejemplo</u>	<u>Testigo</u>
Curado a HR del 100%	+0,3	-9,8
Curado a HR del 50%	-1,7	-11,3

HR = humedad relativa

27069

30

REIVINDICACIONES

5

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

10

1ª.- Un procedimiento para fabricar composiciones de oxiclорuro de magnesio hidratado (cemento Sorel), resistentes al agua, que comprende las operaciones de mezclar y disolver $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ en agua, dispersar MgO en la solución de cloruro de magnesio, dispersar en ella silicato de etilo en una cantidad de 0,5 a 2% en peso, basado en el peso total de la fórmula de cemento Sorel, y finalmente curar la composición a temperatura ambiente y en condiciones atmosféricas relativamente saturadas.

15

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, que comprende añadir fibras de vidrio a la composición de cemento Sorel.

20

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, que comprende añadir las fibras de vidrio en una cantidad de aproximadamente 1-10% en peso, basado en el peso total de la composición.

25

4ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR COMPOSICIONES DE OXICLORURO DE MAGNESIO HIDRATADO (CEMENTO SOREL), RESISTENTES AL AGUA.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que

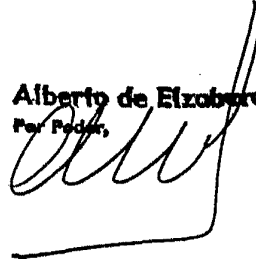
antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12. MAR 1980

P. A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder,



GDS.-
07030

