

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	12 AI
	21	477186	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		26.ENE.1979	

PATENTE DE INVENCION Fe. 16-7-79

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
P 28 03 923.8	30.1.78	Rep. Fed. Al.
P 28 11 098.7	14.3.78	"
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	64 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08H/C08G/C08B	
65 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN AGENTE FLUIDIFICADOR PARA HORMIGON Y MORTERO"		
C O N C U S A D O		
71 SOLICITANTE (S)		
HOLMEN GMBH		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
DEA-Scholven-Strasse, D-7500 Karlsruhe 21, República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
Leo Köhler		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 70.945)

1 El invento concierne a un procedimiento para la
preparación de un agente fluidificador para hormigón y mor-
tero a base de ligninsulfonato, por un lado, y de compues-
tos aromáticos sulfonados en el núcleo o sulfometilados,
5 por otro lado.

Es misión del agente fluidificador, por un lado,
lograr una elevada fluidez del hormigón, pero por otro la-
do no prolongar indeseablemente los tiempos de fraguado a
pesar de la elevada fluidez.

10 La fluidificación de hormigón con ligninsulfona-
tos y otros agentes dispersantes es conocida. En la técnica
de piezas prefabricadas y de hormigón de transporte o de
construcciones de hormigón armado se han empleado los lla-
mados superfluidificadores, con el fin de lograr una flui-
15 dez especialmente buena. Hasta ahora, los ligninsulfonatos
se han manifestado como inapropiados para esta finalidad.
Mientras que en otros sectores de empleo limitados, con una
dosificación relativamente pequeña de ligninsulfonatos, se
podía hacer utilizable sin desventajas especiales el buen
20 efecto dispersante de los mismos, en el caso de una dosifi-
cación más elevada se manifestó ciertamente una mejor flui-
dificación, pero el hormigón exsudaba y los tiempos de fra-
guado se desplazaban a valores indeseables.

25 Con el fin de hacer utilizable el buen efecto
dispersante de los ligninsulfonatos, se han intentado

1 todas las mezclas posibles de ligninsulfonatos con sales
inorgánicas y orgánicas (por ejemplo de ácidos dicarboxíli-
cos), con el fin de lograr mejores propiedades. No obstan-
te, dado que estos intentos permanecieron sin éxito, se
5 utilizaron agentes dispersantes sintéticos que procedían
del sector de los compuestos aromáticos condensados, de
los heterociclos condensados y de los compuestos amínicos.
Con estos agentes no resultaron tiempos de fraguado inde-
seables, pero tampoco con estos agentes se pudo evitar
totalmente la exsudación del hormigón. Además de ello
10 estos agentes, de ninguna manera plenamente satisfactorios,
eran demasiado caros en comparación con los ligninsulfona-
tos puros y sus derivados.

El invento se basa en la misión de crear un
15 agente fluidificador a base de un ligninsulfonato, que sea
barato y que cumpla todos los requisitos tecnológicos de
hormigón, en lo que se refiere a fluidificación, comporta-
miento de fraguado y dosificación, y que por otro lado
pueda ser preparado a precio especialmente barato. Además
20 de ello, una misión del invento es crear un procedimiento
realizable ventajosamente para la preparación de tal agen-
te fluidificador constituido a base de ligninsulfonato.

La solución de la misión establecida, de
crear un agente fluidificador, consiste en que en el caso
25 del agente fluidificador mencionado al comienzo la mezcla

1 de las materias primas de base es condensada posteriormente
y sulfitada posteriormente. Tal agente fluidificador es
barato y a pesar de ello cumple todos los requisitos en
cuanto a fluidificación, comportamiento de fraguado y dosi-
5 ficación.

Un procedimiento para la preparación de este
agente fluidificador según el invento para hormigón y mor-
terero a base de ligninsulfonato, por un lado, y de compues-
tos aromáticos sulfonados en el núcleo o sulfometilados,
10 por otro lado, parte de que se sulfona un compuesto aromá-
tico con adición de ácido sulfúrico hasta tanto que se
produzca una solubilidad en agua a transparencia, conden-
sándose entonces con urea y con formaldehído, añadiéndose,
según un modo de solución ventajoso de la misión estableci-
15 da, un ligninsulfonato a este condensado, y condensándose
posteriormente con adición de más cantidad de urea y
formaldehído, y al final sulfitándose posteriormente con
sulfito de sodio.

También a base de ligninsulfonato, por un
20 lado, y de compuestos sulfonados en el núcleo o sulfometi-
lados, por otro lado, otro procedimiento para la prepara-
ción del agente fluidificador según el invento para hormi-
gón y mortero parte de que se sulfita un compuesto aromáti-
co con adición de sulfito de sodio y agua, y a continua-
25 ción se condensa con formaldehído, luego se añade lignin-

1 sulfonato y tras condensación con urea y formaldehido se sulfita posteriormente con sulfito de sodio.

5 Si las materias primas de base se limitan a ligninsulfonato, por un lado, y a compuesto aromático sulfonado en el núcleo, por otro lado, otra variante del procedimiento para la preparación del agente fluidificador según el invento para hormigón y mortero parte de que se sulfona un compuesto aromático con adición de ácido sulfúrico hasta tanto que aparezca solubilidad en agua a transparencia y luego se condensa con urea y formaldehido, sulfitándose según el invento primeramente el compuesto aromático sulfonado en el núcleo, condensándose posteriormente con formaldehido con adición de ligninsulfonato y terminándose de condensar con urea.

15 Para la misión del invento se pueden emplear ligninsulfonatos fermentados o no fermentados, pero también ligninsulfonatos, en los cuales los azúcares contenidos en ellos han sido destruidos mediante oxidación en medio alcalino.

20 La lejía de lignina puede contener como cation calcio, magnesio, aluminio, sodio o amonio, pudiendo realizarse el intercambio de cationes, antes de la adición del ligninsulfonato, mediante trans-salificación.

25 Preferiblemente, el procedimiento según el invento se lleva a cabo con un valor de pH de 4-8.

1 El agente fluidificador preparado de acuerdo
con el invento confiere al hormigón o mortero una elevada
capacidad de fluir, sin conducir a exsudaciones indesea-
bles ni a tiempos de fraguado indeseables. Este agente flu-
5 dificador es además de ello esencialmente más barato en
comparación con los agentes fluidificadores conocidos más
semejantes a él, en lo que se refiere a las ventajosas
propiedades, en donde especialmente la propiedad, de uti-
lizar en la preparación una proporción de ligninsulfonato
10 muchísimo mayor frente a los procedimientos hasta ahora
empleados, conduce a una considerable ventaja de precio al
mismo tiempo que se obtiene un efecto al menos igual.

Con ayuda de la descripción que se da ahora
seguidamente de algunos ejemplos de realización del inven-
15 to, éste es explicado con mayor detalle.

Como compuesto aromático sulfonado en el
núcleo puede utilizarse por ejemplo, en el procedimiento
según el invento, fenol, naftaleno, cresol o una mezcla
cualquiera de estos tres compuestos aromáticos.

20 A. Preparación del agente fluidificador a base de lignin-
sulfonato y compuesto aromático sulfonado en el núcleo:

El compuesto aromático seleccionado es sulfo-
nado con ácido sulfúrico hasta que es soluble en agua a
transparencia, luego es condensado con urea y formaldehído.
25 Al condensado se añaden luego para la condensación poste-

1 rior ligninsulfonato, urea y formaldehído, y después de
ello se sulfita posteriormente con sulfito de sodio.

Ejemplo I:

5 100 partes de fenol y 120 partes de ácido
sulfúrico concentrado son sulfonados durante 2 horas en
un autoclave a 115°C, y luego se enfría a aproximadamente
50°C; se condensa con 30 partes de urea y 70-80 partes de
agua durante 2 horas a 50°C.; se añaden 100 partes de
formaldehído al 30%, se sigue condensando durante 12 horas
10 a 30-50°C; se añaden 400-500 partes de ligninsulfonato
al 45%, se agita durante 30 minutos a 30-80°C; se añaden
20-50 partes de urea, se agita durante 30 minutos a 30-80°C;
se añaden 50-100 partes de formaldehído al 30%, se agita
durante 30 minutos a 30-80°C; se añaden 30-60 partes de
15 sulfito de sodio y se agita durante 30 minutos a 30-80°C;
se añade agua hasta que se haya alcanzado la cantidad de-
seada de substancia seca; el valor del pH es ajustado a
4-8.

20 Cuando se habla de partes en este ejemplo y
también en los siguientes, se trata de partes en peso.

El compuesto aromático seleccionado es sulfo
nado con ácido sulfúrico hasta que sea soluble en agua a
transparencia, y luego es condensado con urea y formal-
dehído. Seguidamente, de acuerdo con una variante del
25 procedimiento, se sulfita con sulfito de sodio y a conti-

1 nuación se condensa posteriormente con formaldehido y con
urea tras añadirse el ligninsulfonato.

Ejemplo II:

5 100 partes en peso de fenol y 120 partes de
ácido sulfúrico concentrado son sulfonadas en un autoclave
durante 2 horas a 115°C, y luego se enfría a aproximadamen
te 50°C; se condensa con 30 partes de urea y 70-80 partes
de agua durante 2 horas a 50°C.; se añaden 100 partes de
formaldehido al 30%, se sigue condensando durante 12 horas
10 a 30-50°C; luego se calienta a 80°C y se sulfita posterior
mente durante 1 hora con 30-60 partes de sulfito de sodio;
se añaden 100-300 partes de formaldehido al 30% y se agita
durante 60 minutos a 50-80°C; se añaden 400-800 partes de
ligninsulfonato al 45%, y se agita durante 60 minutos a
15 50-80°C; se añaden 20-50 partes de urea y se agita durante
60 minutos a 50-80°C; se añade agua hasta que se haya alcan
zado la cantidad deseada de substancia seca. El valor del
pH es ajustado a 4-8.

Ejemplo III

20 Se sulfonan en un autoclave durante 2 horas
a 115°C 100 partes de fenol y 120 partes de ácido sulfúri
co concentrado, luego se enfría a aproximadamente 50°C; se
condensan 30 partes de urea y 70-80 partes de agua duran
te 2 horas a 50°C; se añaden 100 partes de formaldehido al
25 30% y se sigue condensando durante 12 horas a 30-50°C;

1 luego se calienta a 80°C y se sulfita posteriormente duran
te 1 hora con 30-60 partes de sulfito de sodio; se añaden
400-800 partes de ligninsulfonato al 45%, y se agita duran-
5 te 60 minutos a 50-80°C; se añaden 100-300 partes de for-
maldehído al 30% y se agita durante 60 minutos a 50-80°C;
se añaden 20-50 partes de urea, se agita durante 60 minutos
a 50-80°C; y el valor del pH es ajustado a 4-8.

B. Preparación del agente fluidificador a base de lignin-
sulfonato y compuesto aromático sulfometilado.

10 El compuesto aromático seleccionado es sulfita
do con sulfito de sodio y agua, y a continuación es conden
sado con formaldehído. Luego se añade ligninsulfonato, se
condensa posteriormente con urea y formaldehído, y se sul-
fita posteriormente con sulfito de sodio.

Ejemplo IV

15 Se sulfita a 100°C durante 1 hora con 100
partes de fenol y 40 partes de sulfito de sodio así como
con 30 partes de agua; luego se efectúa la adición de 100
partes de formaldehído al 30% y se condensa a 105°C duran
20 te 2,5 horas; tras separar por destilación 40 partes de
agua se enfría y seguidamente se diluye; se añaden 200-300
partes de ligninsulfonato al 45%, y se agita durante 30 mi
nutos a 30-80°C.; se añaden 20-50 partes de urea, y se agi
ta durante 30 minutos a aproximadamente 30-80°C.; seaña-
den 50-100 partes de formaldehído al 30% y se agita duran
25 te 30 minutos a 30-80°C; se añaden 30-60 partes de sulfito

1 de sodio y se agita durante 30 minutos a 30-80°C; se añade
agua hasta que se alcanza la cantidad deseada de substan-
cia seca. El valor del pH es ajustado a 4-8.

5 El ligninsulfonato puede ser añadido en el
procedimiento según el invento como lejía fermentada o
absolutamente exenta de azúcares, que como catión contiene
calcio, magnesio, aluminio, sodio o amonio.

10

15

20

25

17019

1

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.- Procedimiento para la preparación de un agente fluidificador para hormigón y mortero a base de ligninsulfonato, por un lado, y de compuestos aromáticos sulfonados en el núcleo o sulfometilados, por otro lado, caracterizado porque la mezcla de las materias primas de base es condensada posteriormente y sulfitada posteriormente.

15

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde se sulfona un compuesto aromático sulfonado en el núcleo o sulfometilado, con adición de ácido sulfúrico, hasta que aparezca solubilidad en agua a transparencia y luego se condensa con urea y formaldehído, caracterizado porque a este condensado se añade ligninsulfonato y, con adición de más cantidad de urea y formaldehído, se condensa posteriormente, y finalmente se sulfito posteriormente con sulfito de sodio.

20

25

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde se sulfito un compuesto aromático sulfonado en el núcleo o sulfometilado con adición de sulfito de sodio y

1 agua, y a continuación se condensa con formaldehído, ca-
racterizado porque se añade ligninsulfonato y después de
condensación con urea y formaldehído se sulfita posterior
mente con sulfito de sodio.

5 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
en donde un compuesto aromático sulfonado en el núcleo
se sulfona hasta que aparezca solubilidad en agua a trans-
parencia y luego se condensa con urea y formaldehído, ca-
racterizado porque el compuesto aromático sulfonado en el
10 núcleo es primeramente sulfitado posteriormente, luego
es condensado posteriormente con formaldehído con adición
de ligninsulfonato, y es terminado de condensar con
urea.

15 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª,
caracterizado porque después de la sulfitación posterior
del compuesto aromático sulfonado en el núcleo se conden-
sa posteriormente con formaldehído, luego se añade lignin-
sulfonato, y finalmente se termina de condensar con urea.

20 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª,
caracterizado porque después de la sulfitación posterior
del compuesto aromático sulfonado en el núcleo se añade
primeramente ligninsulfonato, luego se condensa posterior-
mente con formaldehído, y finalmente se termina de conden-
sar con urea.

25 7ª.- Procedimiento según una de las reivindi-

1 caciones 2^a a 6^a, caracterizado porque se añade ligninsulfo
nato fermentado.

5 8^a.- Procedimiento según una de las reivin-
dicaciones 2^a a 6^a, caracterizado porque se añade lignin-
sulfonato no fermentado.

9^a.- Procedimiento según una de las reivin-
dicaciones 2^a a 6^a, caracterizado porque antes de la adi-
ción del ligninsulfonato se destruye mediante oxidación
en medio alcalino el azúcar contenido en él.

10 10^a.- Procedimiento según una de las reivin-
dicaciones 2^a a 9^a, caracterizado porque la lejía de lignin
sulfonato contiene como catión un catión seleccionado del
grupo de calcio, magnesio, aluminio, sodio y amonio.

15 11^a.- Procedimiento según una de las reivin-
dicaciones 2^a a 10^a, caracterizado porque se realiza predo-
minantemente con un valor de pH de 4-8.

20 12^a.- Procedimiento según la reivindicación
2^a, caracterizado porque se sulfonan en un autoclave duran-
te dos horas a 115°C 100 partes en peso de fenol con 120
partes en peso de ácido sulfúrico concentrado, después de
lo cual tiene lugar un enfriamiento a 50°C, porque la con-
densación se efectúa durante 2 horas a 50°C con 30 partes
en peso de urea y 70-80 partes en peso de agua, luego se
añaden 100 partes en peso de formaldehído al 30% y se sigue
25 condensando durante 12 horas a 30-50°C, porque se añaden

1 400-500 partes en peso de ligninsulfonato al 45%, porque
se agita durante 30 minutos a 30-80°C, luego se añaden
20-50 partes en peso de urea, se agita durante 30 minutos
a 30-80°C, luego se añaden 50-100 partes en peso de for-
5 maldehído al 30%, se agita durante 30 minutos a 30-80°C,
después de lo cual finalmente se añade agua hasta alcanzar-
se la cantidad deseada de substancia seca, y el valor de
pH se ajusta a 4-8.

13^a.- Procedimiento según la reivindicación
10 5^a, caracterizado porque se sulfonan en un autoclave duran-
te dos horas a 115°C 100 partes en peso de fenol con 120
partes en peso de ácido sulfúrico concentrado, después de
lo cual tiene lugar un enfriamiento a 50°C, porque la con-
densación se efectúa durante 2 horas a 50°C con 30 partes
15 en peso de urea y 70-80 partes en peso de agua, luego se
añaden 100 partes en peso de formaldehído al 30% y se si-
gue condensando durante 12 horas a 30-50°C, porque a conti-
nuación se calienta a 80°C y se sulfita posteriormente du-
rante 1 hora con 30-60 partes en peso de sulfito de sodio,
20 porque luego se añaden 100-300 partes en peso de formaldehído
al 30%, porque se agita durante 60 minutos a 50-80°C,
luego se añaden 400-800 partes en peso de ligninsulfonato
al 45% y se agita durante 60 minutos a 50-80°C, porque lue-
go se añaden 20-50 partes en peso de urea, se agita duran-
25 te 60 minutos a 50-80°C y luego se añade agua hasta alcan-

1 zarse la cantidad deseada de substancia seca, ajustándose
a 4-8 el valor de pH.

5 14^a.- Procedimiento según la reivindicación
3^a, caracterizado porque se sulfitan a 100°C durante una
hora 100 partes en peso de fenol y 40 partes en peso de
sulfito de sodio con 30 partes en peso de agua, porque
luego se añaden 100 partes en peso de formaldehído al 30%
y se condensa durante 2,5 horas a 105°C, porque luego,
después de la separación por destilación de 40 partes en
10 peso de agua, se enfría y seguidamente se diluye, porque
luego se añaden 200-300 partes en peso de ligninsulfonato
al 45%, porque se agita durante 30 minutos a 30-80°C, por-
que luego se añaden 20-50 partes en peso de urea, se agita
durante 30 minutos a aproximadamente 30-80°C, luego se añaden
15 50-100 partes en peso de formaldehído al 30%, se agita
durante 30 minutos a 30-80°C y finalmente se añaden 30-60
partes en peso de sulfito de sodio, se agita durante 30
minutos a 30-80°C y se añade agua hasta alcanzarse la can-
tidad deseada de substancia seca, siendo ajustado a 4-8 el
20 valor del pH.

25 15^a.- Procedimiento según la reivindicación
6^a, caracterizado porque se sulfonan en un autoclave duran-
te dos horas a 115°C 100 partes en peso de fenol con 120
partes en peso de ácido sulfúrico concentrado, después de
lo cual tiene lugar un enfriamiento a 50°C, porque la con-

1 densación se efectúa durante 2 horas a 50°C con 30 partes
en peso de urea y 70-80 partes en peso de agua, porque se
añaden 100 partes en peso de formaldehído al 30% y se si-
gue condensando durante 12 horas a 30-50°C, porque a con-
5 tinuación se calienta a 80°C y se sulfita posteriormente
durante 1 hora con 30-60 partes en peso de sulfito de so-
dio, porque luego se añaden 400-800 partes en peso de lig-
ninsulfonato al 45%, porque se agita durante 60 minutos a
10 50-80°C, porque luego se añaden 100-300 partes de formal-
dehído al 30% y se agita durante 60 minutos a 50-80°C, lue-
go se añaden 20-50 partes de urea y se agita durante 60
minutos a 50-80°C, después de lo cual finalmente se añade
agua hasta alcanzarse la cantidad deseada de substancia
seca, siendo ajustado a 4-8 el valor del pH.

15 16ª.- Procedimiento para la preparación de un
agente fluidificador para hormigón y mortero.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 26.ENE.1979

P.A.

Alberto de Elizburu
Por hacer,

25

17019

JL/.