

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	479.451	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		- 9 ABR. 1979	

(Case R.2664)

PATENTE DE INVENCION

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

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
78/35 137	5 Diciembre 1.978	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04B13/20	

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MORTEROS Y HORMIGONES DE AGLUTINANTES HIDRAULICOS"

71 SOLICITANTE (S)
RHONE-POULENC INDUSTRIES

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Avenue Montaigne, 22 75 PARIS 8ème (Francia)

72 INVENTOR (ES)
Pierre FALCOZ - Raymond FILHOL - Jean-Noël COMMUNAL

73 TITULAR (ES)
RHONE-POULENC INDUSTRIES

74 REPRESENTANTE
DON JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

**POOR
QUALITY**

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento de confección de morteros y hormigones de aglutinantes hidráulicos.

5. Esta invención se refiere, más concretamente, a un procedimiento de confección de morteros y hormigones que son aptos especialmente para fraguar y endurecer más rápidamente, en particular en tiempo frío, de manera que presentan con adelanto resistencias mecánicas elevadas.
10. Es sabido que se preparan los morteros y hormigones por medio de la mezcla de aglutinantes hidráulicos con agua y agregados como la arena, grava y guijarrós.
15. La expresión "aglutinantes hidráulicos" indica los productos, por ejemplo cemento y cal, que son capaces de solidificarse por la interacción del agua y componentes de dichos aglutinantes. Se sabe que la hidratación de los cementos sigue un mecanismo que consta de dos etapas : la primera se llama "fraguado" y requiere una duración de varias horas, llamándose a la segunda "endurecimiento" que tiene lugar después del fraguado.
20. En general se introduce el mortero o el hormigón reciente, preparado con la ayuda de estos cementos, en un encofrado que representa la forma de la obra (o parte de la obra) que se desea obtener. Entonces los fenómenos de fraguado y endurecimiento son muy importantes en el plano industrial, pues para poder separar el encofrado o "desencofrar" el mortero u hormigón, conviene, por una parte, esperar que tenga lugar el fraguado y, por otra, que el endurecimiento alcance cierto grado de adelanto, de forma que se obtengan resistencias iniciales
- 25.
- 30.

de compresión altas, del orden de 40 bars por lo menos.

Habitualmente, los usuarios de cementos desean obtener resistencias iniciales así y poder separar el encofrado en un plazo razonable que no sea mayor que

5. 24 horas.

Ahora bien, la hidratación del cemento es una reacción de transformación química que depende de la temperatura. Dado que las temperaturas varían constantemente, es esencial el disponer de medios eficaces que regulen

10. la velocidad de hidratación para la confección de morteros y hormigones de buena calidad. Esto es muy importante para la confección así como el empleo de morteros durante el invierno, cuando se necesita una hidratación acelerada para evitar los daños ocasionados por las bajas temperaturas

15. y obtener, en el plazo que se desea, grandes resistencias mecánicas que permitan el desencofrado.

Se puede obtener una hidratación adelantada mediante calefacción exterior, pero se trata de una técnica costosa a causa del equipo necesario y del propio

20. procedimiento de calefacción.

Otro medio consiste en añadir un acelerador a la mezcla que constituye el mortero o el hormigón. Entre los aceleradores conocidos, se cita con mucha frecuencia el cloruro cálcico, pero aunque este compuesto sea muy

25. eficaz para acelerar el fraguado y endurecimiento de los cementos, se pone en duda su empleo en el caso de los hormigones armados y hormigones pretensados, ya que se ha demostrado que es muy corrosivo frente a las barras de hierro que forman la armadura de dichos hormigones.

También se saben fabricar morteros y

30. hormigones que pueden ofrecer resistencias mecánicas

iniciales mejoradas, añadiendo un agente reductor del agua a su mezcla de preparación. La expresión "agente reductor del agua" indica un producto dispersante que permite una reducción del contenido de agua de un hormigón determinado, para una misma maniobrabilidad, o bien aumenta notablemente esta maniobrabilidad, para el mismo contenido de agua, o permitiendo también obtener estos dos efectos simultáneamente.

5. En general se considera que la cantidad de agua necesaria estequiométricamente para endurecer el cemento es del orden del 30 % en peso respecto al cemento (la relación ponderal agua/cemento, llamada en lo sucesivo relación A/C, es 0,3). Sin embargo, el cemento no es fluido y se puede trabajar fácilmente a mano solamente en el caso de añadir agua en una proporción del 50 % en peso aproximadamente (A/C = 0,5). Cuando se emplea un agente dispersante - reductor de agua, se puede preparar una pasta que presente la misma fluidez al adicionar agua en proporción inferior al 50 % en peso.

10. La consecuencia es un fraguado y endurecimiento más rápidos, debido al hecho de que se tiende a la cantidad de agua necesaria estequiométricamente para la hidratación del aglutinante hidráulico. Sin embargo, se ha observado que este medio todavía es imperfecto; en efecto, se ha advertido que la aceleración del fraguado y endurecimiento que ocasiona, no permite obtener al cabo de 24 horas resistencias de compresión compatibles con el desencofrado, a temperaturas bajas, por ejemplo, desde 0°C a 10°C.

15. En resumen, anteriormente no existía una técnica capaz de responder de un modo perfecto a la necesidad que experimentan los usuarios de aglutinantes hidráulicos,

20.

25.

30.

de poder disponer de un procedimiento que sirva para obtener morteros y hormigones capaces de fraguar y endurecer más rápidamente, especialmente en tiempo frío, para permitir el desencofrado en un plazo que sea razonable.

5. Ahora se ha encontrado, constituyendo el objeto de la presente invención, un procedimiento que responde satisfactoriamente a esta necesidad.

Otra finalidad que pretende el procedimiento de esta invención, consiste en la confección de morteros y hormigones que conservan, dentro de un amplio margen de 10. temperaturas que alcanzan los 20°C y más altas, su aptitud de fraguar y endurecer más rápidamente y ofrecer, en consecuencia, mejores resistencias mecánicas iniciales.

Más concretamente, la presente invención 15. se refiere a un procedimiento de confección de morteros y hormigones de aglutinantes hidráulicos que consiste en mezclar, de modo conocido, el aglutinante hidráulico, los agregados y agua, caracterizándose este procedimiento por los siguientes puntos particulares:

20. a la mezcla para la confección de morteros y hormigones se le añade una composición que comprende como componentes esenciales :

(a) un agente dispersante - reductor del agua que sea hidrosoluble ;

25. (b) un agente básico mineral elegido entre el grupo formado por los hidróxidos de metales alcalinos, aparte del litio, los hidróxidos de metales alcalino-térreos y las mezclas de uno de estos hidróxidos con el hidróxido de litio;

30. (*) una sal soluble en agua, derivada de un oxácido mineral o bien de un ácido mono o policarboxílico,

de origen alifático o aromático, eventualmente substituido por grupos hidrocarbonados o bien grupos funcionales que no sean átomos de halógeno, presentando una constante de ionización pKa en agua inferior a 2,5 a 25°C.

5. . para hacer el amasado, se emplea una reducida cantidad de agua la cual es inferior a la cantidad que se destina a la confección de un mortero o un hormigón testigo y que es igual, cuando menos, a la cantidad justa necesaria estequiométricamente para la hidratación del aglutinante hidráulico.

10. La expresión "mortero u hormigón testigo" se refiere a un mortero u hormigón que se han preparado partiendo del mismo aglutinante hidráulico, los mismos agregados y el agua, sin emplear ningún tipo de coadyuvante y utilizando una cantidad de agua de amasado que permita una colocación fácil de la pasta reciente empleando medios manuales.

15. Por ejemplo, cuando el aglutinante hidráulico es un cemento, como se ha visto anteriormente, la cantidad de agua de amasado del testigo corresponde a una relación A/C igual a 0,5. Así pues, la preparación de un mortero o un hormigón, utilizando el procedimiento de la presente invención, para amasar la mezcla de cemento hidráulico / agregados / coadyuvantes (a) + (b) + (c), requerirá una cantidad de agua inferior a la que corresponde para A/C = 0,5, pudiendo ser tan pequeña como la correspondiente a A/C = 0,3.

20. La cantidad de agua de amasado utilizada preferentemente en el procedimiento de conformidad con la invención, corresponde a una relación agua/ aglutinante hidráulico reducida y que se determina de manera que conserve el valor de la fluidez del mortero o del hormigón testigo.

25. .
30. .

La aplicación en tiempo frío (entre 0 y 10°C aproximadamente) del procedimiento según la invención, a un cemento hidráulico, acelera muy claramente el fraguado y endurecimiento de éste y permite aumentar sus cualidades mecánicas a las 24 horas entre un 120 y 300 %, en estas condiciones se alcanzan y superan bastante ampliamente los valores exigidos para el desencofrado.

Va decreciendo la aceleración que se observa cuando la temperatura de la utilización del cemento se aumenta hasta valores más templados. Sin embargo, esta aceleración todavía es muy manifiesta a 20°C, ya que el aumento de las cualidades mecánicas a las 24 horas es del orden del 30 al 200 %, según el tipo de cemento que se emplea.

Conviene observar, constituyendo otra ventaja del procedimiento de la presente invención, que el incremento de las cualidades mecánicas a las 24 horas, en general se realiza sin que sufran ninguna pérdida las cualidades a medio plazo, como las que se miden al término de 28 días; por el contrario, a este respecto se observa un ligero aumento que puede alcanzar un 25% y todavía más.

Asimismo se ha comprobado, constituyendo una ventaja suplementaria del procedimiento correspondiente a esta invención, que la técnica utilizada ocasiona sobre todo la aceleración del endurecimiento. La aceleración que produce sobre la velocidad de fraguado es bastante pequeña, lo cual significa que el tiempo de fraguado se puede comparar con el de los cementos que no han sido tratados, resultando que la maniobrabilidad de los morteros y hormigones recientes no disminuye notablemente en relación con los morteros y hormigones testigos y es

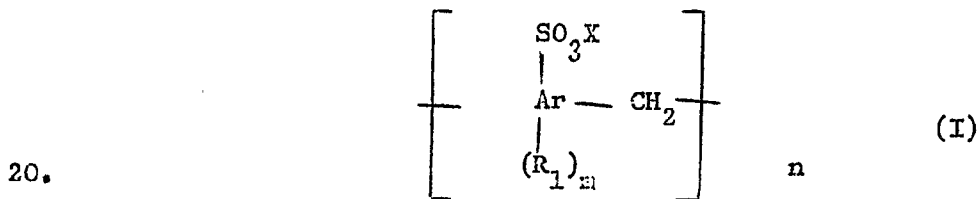
compatible con todos los usos que se puedan considerar en un solar de obras.

- El primer componente esencial (a) de las composiciones que se han de incorporar a la mezcla de confección de morteros u hornigones, es un agente dispersante - reductor del agua. La elección de dicho agente está condicionada esencialmente a sus características de solubilidad en agua. Como ilustración de estos agentes se pueden citar :
5. . los productos de sulfonación de las resinas melamina/formaldehído por medio de sulfitos o ácido sulfónico, así como sus sales hidrosolubles (confrontar especialmente la patente francesa nº 1 510 314);
 10. . los ácidos obtenidos mediante la transformación de la lignina con ayuda de sulfitos o ácido sulfuroso, así como sus sales hidrosolubles (confrontar especialmente la patente americana nº. 3 772 045);
 15. . las sales hidrosolubles de los productos de condensación obtenidos condensando con formaldehído los productos de la sulfonación de fenoles de uno o varios núcleos (confrontar especialmente la patente francesa nº 2 182 825) ;
 20. . las sales alcalinas o amónicas de polisacáridos orgánicos como, por ejemplo, los ácidos polivinilsulfónico, naftalentrissulfónico, carbazoltetra-sulfónico y naftoltrissulfónico (confrontar especialmente la patente americana nº 2 905 565).
- En general son muy convenientes las resinas melamina/formaldehído sulfonadas.
25. También son muy adecuadas las sales hidrosolubles de los productos de condensación, cuyo peso
 - 30.

molecular se encuentre entre 1 500 y 10 000, obtenidas condensando con formaldehído los productos de sulfonación de hidrocarburos aromáticos, monocíclicos o policíclicos condensados, que contienen de 1 a 12 núcleos bencénicos.

5. Se pueden citar, por ejemplo, las sales hidrosolubles obtenidas condensando con el formaldehído los productos de sulfonación de hidrocarburos aromáticos como : benceno, naftaleno, fluoreno, antraceno, fenantreno, pireno, naftaceno, pentaceno, hexaceno, heptaceno, octaceno, 10. nonaceno, decaceno, undecaceno, dodecaceno y derivados de estos compuestos aromáticos que tienen 1 a 3 substituyentes alquílicos lineales o ramificados, que comportan 1 a 3 átomos de carbono.

15. Los mencionados productos de condensación que entran en el marco de la presente invención, son compuesto de la fórmula :



en la que :

- Ar representa grupos arílicos, monocíclicos o policíclicos condensados, que contienen 1 a 12 núcleos bencénicos, como los grupos arílicos derivados de los hidrocarburos aromáticos apuntados antes ;
25. - R₁ representa un radical alquílico, lineal o ramificado, que posee 1 a 3 átomos de carbono =
- X es un resto catiónico de origen mineral u orgánico, elegido de modo que el compuesto de la fórmula
30. (I) sea soluble en agua =
- n es un número entero entre 0 y 3;

n es un número ajustado de manera que se obtenga un peso molecular medio comprendido entre 1 500 y 10 000.

- Se pueden citar como ejemplos de sales de fórmula (I) que son convenientes para realizar el procedimiento de la invención, aquellas cuyos restos catiónicos X, asociados a grupos sulfonatos que comportan los ciclos aromáticos, son cationes minerales derivados de metales alcalinos o alcalinotérreos como litio, sodio, potasio, calcio y bario, o bien derivados de metales escogidos entre el grupo formado por plomo, aluminio, zinc y cobre; también pueden consistir en iones amónicos NH_4^+ o iones de amonio cuaternario de la fórmula : $\text{N}(\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{R}_5)^+$ donde los radicales R_2 , R_3 , R_4 y R_5 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno de ellos un radical alquílico, lineal o ramificado, el cual comporta 1 a 4 átomos de carbono.
5. Se pueden citar como ejemplos de sales de fórmula (I) que son convenientes para realizar el procedimiento de la invención, aquellas cuyos restos catiónicos X, asociados a grupos sulfonatos que comportan los ciclos aromáticos, son cationes minerales derivados de metales alcalinos o alcalinotérreos como litio, sodio, potasio, calcio y bario, o bien derivados de metales escogidos entre el grupo formado por plomo, aluminio, zinc y cobre; también pueden consistir en iones amónicos NH_4^+ o iones de amonio cuaternario de la fórmula : $\text{N}(\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{R}_5)^+$ donde los radicales R_2 , R_3 , R_4 y R_5 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno de ellos un radical alquílico, lineal o ramificado, el cual comporta 1 a 4 átomos de carbono.
10. Se pueden citar como ejemplos de sales de fórmula (I) que son convenientes para realizar el procedimiento de la invención, aquellas cuyos restos catiónicos X, asociados a grupos sulfonatos que comportan los ciclos aromáticos, son cationes minerales derivados de metales alcalinos o alcalinotérreos como litio, sodio, potasio, calcio y bario, o bien derivados de metales escogidos entre el grupo formado por plomo, aluminio, zinc y cobre; también pueden consistir en iones amónicos NH_4^+ o iones de amonio cuaternario de la fórmula : $\text{N}(\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{R}_5)^+$ donde los radicales R_2 , R_3 , R_4 y R_5 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno de ellos un radical alquílico, lineal o ramificado, el cual comporta 1 a 4 átomos de carbono.
15. Se pueden citar como ejemplos de sales de fórmula (I) que son convenientes para realizar el procedimiento de la invención, aquellas cuyos restos catiónicos X, asociados a grupos sulfonatos que comportan los ciclos aromáticos, son cationes minerales derivados de metales alcalinos o alcalinotérreos como litio, sodio, potasio, calcio y bario, o bien derivados de metales escogidos entre el grupo formado por plomo, aluminio, zinc y cobre; también pueden consistir en iones amónicos NH_4^+ o iones de amonio cuaternario de la fórmula : $\text{N}(\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{R}_5)^+$ donde los radicales R_2 , R_3 , R_4 y R_5 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno de ellos un radical alquílico, lineal o ramificado, el cual comporta 1 a 4 átomos de carbono.

- Entre los cationes de amonio cuaternario, se pueden mencionar, más concretamente, los iones tetrametilamónico, tetraetilamónico, metiltrietilamónico, tetrapropilamónico, trietilbutilamónico y tetrabutilamónico.
20. Entre los cationes de amonio cuaternario, se pueden mencionar, más concretamente, los iones tetrametilamónico, tetraetilamónico, metiltrietilamónico, tetrapropilamónico, trietilbutilamónico y tetrabutilamónico.

Las sales de fórmula (I) pueden ser sales simples lo mismo que sales mixtas, procedentes de varios de los restos catiónicos X citados anteriormente.

- Para realizar el procedimiento de la invención, se utilizan preferentemente, entre las sales de fórmula (I), aquellas que :
25. Para realizar el procedimiento de la invención, se utilizan preferentemente, entre las sales de fórmula (I), aquellas que :

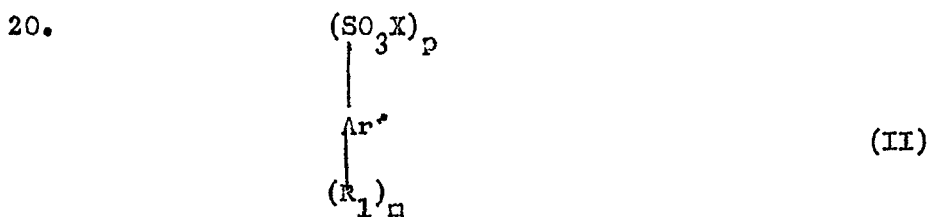
- Ar sea un grupo naftílico;
 - R_1 represente un radical metílico o etílico;
 - los restos catiónicos X representen cationes minerales derivados de metales como el litio,
30. Para realizar el procedimiento de la invención, se utilizan preferentemente, entre las sales de fórmula (I), aquellas que :

sodio, potasio, calcio y bario, iones amónicos NH_4^+ ; iones de amonio cuaternario como los iones tetrametilamónico, tetrapropilamónico y tetrabutilamónico.

Las sales más convenientes, entre estas

5. sales preferidas, son las sales sódicas, potásicas, cálcicas, báricas, amónicas y de tetrametilamonio del producto de condensación cuyo peso molecular esté comprendido entre 1 500 y 10 000, obtenido condensando ácido beta-naftalensulfónico con formaldehído. Se preparan
10. estas sales de productos de condensación, de peso molecular elevado, ácido beta-naftalensulfónico/formol, aplicando el método que describo la patente americana nº 2 141 569.

- También se puede utilizar, como agente reductor del agua, una mezcla que comprende una sal del
15. producto de condensación de peso molecular alto, elegida entre las que se citaron anteriormente, asociada a una sal hidrosoluble, derivada del producto de sulfonación de hidrocarburos aromáticos policíclicos condensados, correspondiendo a la fórmula general :



en la cual :

25. - Ar' representa grupos arílicos policíclicos condensados que contienen 2 a 12 núcleos benzénicos, como los grupos arílicos derivados de los hidrocarburos aromáticos policíclicos condensados, considerados antes en la definición del símbolo Ar ;
30. - R₁, X y m tienen los significados que ya

se han explicado para la fórmula (I) ;

- p es un número entero igual a 1 o 2.

Se acude preferentemente a los compuestos de fórmula (II) en la que :

5. - Ar es un grupo naftílico ;
- R₁ representa un radical metílico o etílico ;
- X es un resto catiónico que representa cationes minerales derivados del litio, sodio, potasio, calcio, bario, así como iones NH₄⁺, iones de amonio cuaternario como los iones tetrametilamónico, tetrapropilamónico y tetrabutylamónico ;
- p es un número entero igual a 1 ;
Las sales de fórmula (II) también pueden ser simple o mixtas.
15. El ácido sulfónico aromático del cual deriva la sal de fórmula (II), puede ser el mismo que sirve para preparar la sal de fórmula (I) mediante la subsiguiente condensación con formaldehído. En tal caso, se puede emplear la sal de fórmula (II), total o parcialmente, al mismo tiempo que la sal de fórmula (I), en forma de subproducto, cuando la reacción de condensación ácido sulfónico aromático/HCO es incompleta y queda ácido sulfónico aromático sin reaccionar.
En caso de utilizarse una mezcla que comprenda una sal del producto de condensación de peso molecular elevado (I) y una sal del producto de sulfonación (II), la proporción ponderal de este último en la mezcla no es mayor que el 5% generalmente.
25. Se pueden citar, como ejemplos específicos de un agente básico mineral (b) para emplear en el procedimiento de conformidad con la presente invención:
- 30.

. los hidróxidos sódico, potásico, magnésico, cálcico, estróncico y bárico ;

. las mezclas binarias de hidróxido de litio con los hidróxidos sódico, potásico y cálcico.

5. El hidróxido sódico, por una parte, y las mezclas de hidróxido de litio / hidróxido sódico, hidróxido de litio/ hidróxido potásico, por otra parte, son muy convenientes!

10. Cuando se trata del tercer constituyente esencial (c) de las composiciones para incorporar a la mezcla de fabricación de morteros y hormigones, en general se acude a las sales solubles en agua derivadas de :

. oxácidos minerales, como los ácidos nítrico, sulfuroso, sulfúrico, fosforoso, ortofosfórico, pirofosfórico y crómico ;

. ácidos carboxílicos, como los ácidos cianoacético, cianopropiónico, dihidroximálico, maleico, oxálico, ortonitrobenzoico y trihidroxi-2,4,6 benzoico.

20. La parte catiónica de estas sales no es crítica, desde el momento que satisface la condición de estos productos de ser soluble en agua, utilizándose habitualmente la sales alcalinas y las sales amónicas.

Entre estas sales, son muy convenientes el sulfato sódico, nitrato potásico y el oxalato sódico.

25. Para realizar el procedimiento de conformidad con la presente invención, se pueden emplear indistintamente dispersantes -reductores del agua (a) que se presentan en forma de polvo anhidro o hidratado o bien en forma de una solución acuosa. Lo mismo se puede decir de los agentes básicos (b) y las sales (c).

30. Debe tenerse en cuenta que, salvo indicación

- "cemento" indica todas las combinaciones de (cal + sílice + alúmina) o (cal + magnesia + sílice + alúmina + óxido de hierro) conocidas corrientemente como cementos hidráulicos. Se prefieren los cementos tipo Portland en los cuales el clinker representa por lo menos un 65 % del peso ; los añadidos eventuales que a los sumo pueden alcanzar el 35 % en peso, pueden ser cenizas volantes de centrales térmicas, puzolanas, escorias de alto horno y derivados o mezclas de estos productos. Dichos cementos Portland también contienen, en general, sulfato cálcico que se introduce en forma de escayola o anhidrita.

- Como ejemplos de otros tipos de cementos que se pueden utilizar, se citan los cementos de escorias que están constituidos por el 50 a 80% en peso de escorias y el 50 al 20% también en peso de clinker de Portland, como el cemento metalúrgico mixto, cemento de alto horno o cemento de escorias del clinker. También se pueden emplear cementos especiales, verbigracia, cementos para albañilería y aglutinantes para albañilería.

- Tratándose de agregados - arena, gravas o guijarros- pueden variar extensamente su naturaleza, granulometría y proporciones. Pueden considerarse todas las mezclas de tipos conocidos.

- Se fabrican los morteros y hormigones según métodos conocidos y normalizados. Conviene consignar que, en la práctica, la composición de coadyuvantes (a) + (b) + (c) puede ser introducida en el aglutinante y los agregados antes del amasado, o bien se puede introducir preferentemente en el agua del amasado, antes de emplear ésta. También se puede introducir la mencionada composición en el mortero u hormigón reciente inmediatamente antes de

emplearla.

5. No nos apartaríamos del marco de la presente invención, si en vez de la composición coadyuvante preparada previamente, se introdujeran los coadyuvantes (a), (b) y (c), separadamente y cuya mezcla da lugar a aquélla.

10. Se puede utilizar con éxito el procedimiento de la presente invención para preparar hormigones armados y pretensados, porque los ingredientes utilizados en la realización de este procedimiento presentan un notable carácter anticorrosivo.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención y muestra como ésta se puede llevar a cabo en la práctica.

15. En estos ejemplos se han preparado morteros de cemento Portland ; cada mortero presenta la constitución que sigue :

- Arena NF.P. 15403 1350 g
- Cemento Portland 450 g
- Agua :

20. - para la confección de un mortero testigo :
..... 225 g ($A/C = 0,5$)

25. - para la confección de un mortero que contiene los coadyuvantes (a), (b) y (c) de conformidad con la invención, la relación ponderal agua/cemento se ajusta a un valor inferior a 0,5 de modo que conserve la maniobrabilidad del mortero testigo.

30. Se ha confeccionado el mortero según la norma NF.P. 15403. Se mezcla en seco el cemento y arena conforme a la dosificación indicada, después se amasa el conjunto cemento + arena con la mezcla (formada de antemano) de composición coadyuvante y agua.

Se han realizado diversos ensayos de esta

manera :

5. "Flow-test" o medida de la maniobrabilidad del mortero : se mide esta característica 10 minutos después del amasado, mediante la extensión del mortero que se ha moldeado previamente en un tronco de cono cuyo diámetro en la base es 8 cm, su diámetro superior 7 cm y la altura 4 cm. Se coloca el mortero encima de una mesa para choques, sometiéndolo después a una serie de 60 choques, a razón de un choque cada segundo. Una vez retirado el molde, se somete nuevamente el mortero a una serie de 15 choques, a razón de un choque cada segundo. El choque lo provoca una caída de mortero desde 15 mm de altura. Se expresa la extensión en centímetros y corresponde al diámetro medio de la torta obtenida después de los distintos choques.
10. Medidas del tiempo de fraguado : se efectúan con la aguja de Vicat, según la norma NF.P 15431 operando a una temperatura que corresponde a la que se desarrolla en el ensayo del mortero y en un medio saturado de humedad.
15. Medidas de las resistencias de compresión (Rc) y flexión (Rf) : se efectúan según la norma NF.P. 15451. Se determinan las resistencias sobre probetas cuyas dimensiones son 4 x 4 x 16 cm, que se han conservado hasta el momento de realizar las medidas en una cámara con el 95 - 100 % de humedad relativa y a una temperatura que corresponde a la que se desarrolla en el ensayo del mortero.

20. Para la flexión, se coloca la probeta sobre dos apoyos de rodillo cuyo diámetro es de 10 mm y que están a una distancia de 106,7 mm, transmitiendo un tercer rodillo del mismo diámetro, equidistante de los otros dos,
- 25.
- 30.

una carga que va incrementándose en 5 deca N/s. La resistencia a la flexión corresponde a la ruptura de la probeta y se expresa en bars.

- Para la compresión, se efectúa la medida
5. sobre dos trozos de probeta resultantes de la ruptura por flexión. Se transmite la compresión por medio de dos placas de metal duro de al menos 10 mm de espesor, 40 mm de ancho y 40 mm de longitud. Se aumenta la carga hasta conseguir la ruptura a una velocidad de tal manera que el
10. incremento de tensión sea de 15 bars/s. El resultado se expresa en bars. Las cifras que se dan representan la media de los resultados de 2 probetas rotas mediante flexión y, por consiguiente, de 4 medidas de compresión.

EJEMPLOS 1 y 2.

15. Se han realizado estos dos ejemplos a una temperatura de 5°C que corresponde a la temperatura de los materiales de partida, a la temperatura de la puesta en práctica y de los ensayos, empleándose :

- como agente dispersante-reductor del agua (a)
20. una solución acuosa que contiene el 40 % en peso de la sal sódica del producto de condensación ácido beta-naftalen-sulfónico/formol, cuyo peso molecular medio es de 4980 g. Para preparar esta solución acuosa de polimetilén-naftalén sulfonato sódico (abreviadamente : solución PNS-Na), se
25. opera del modo siguiente :

- En un balón de 3 litros, dotado con agitación mecánica y un sistema de calefacción, se introducen 640 g (6,5 moles) de ácido sulfúrico concentrado ($d=1,84$) que se somete a la temperatura de 160°C. Se empieza a agitar
30. y se cargan lentamente 640 g (5 moles) de naftaleno purificado, manteniéndose la temperatura en el valor antes mencionado.

Se agita la masa reaccional a 160°C, cuando ha terminado la adición del naftaleno, hasta que todo el naftaleno empleado haya reaccionado, siendo el tiempo que se necesita de unas 4 horas.

5. Seguidamente se enfría el medio de sulfonación hasta 100°C y se diluye con 282 g de agua. Se lleva la temperatura del medio a 80°C y entonces se añaden 76,8 g de una solución acuosa de formaldehído del 40% en peso de HCHO. De esta manera, se agita la mezcla reaccional a 80°C durante una hora.

10. Transcurrido este tiempo, se introducen nuevamente en el medio de reacción 76,8 g de la solución acuosa de formaldehído y se sigue agitando a 80°C durante una hora. Se repite este tipo de operaciones dos veces más.

15. Cuando se ha cargado toda la solución de formaldehído (307,2 g), se aumenta progresivamente la temperatura de la masa reaccional hasta 95 - 100°C durante un período de tiempo de una hora aproximadamente. Una vez que se alcanza esta temperatura, se mantiene la masa reaccional, bajo agitación, durante 18 h más.

20. Al término de este tiempo, se enfría a la temperatura ambiente (25°C) y se valora mediante potenciometría la acidez sulfúrica (corresponde a 1,5 moles de ácido sulfúrico) y la sulfónica (corresponde a 5 moles de ácido sulfónico). Luego se neutraliza el medio reaccional
25. exactamente con una mezcla acuosa que comprende : 111,15 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 200 g de NaOH. La cal neutraliza la acidez sulfúrica y da un precipitado de sulfato cálcico hidratado el cual se separa por filtración. Por lo que respecta a la solución de filtración, contiene el polimetilén-naftalén sulfonato

30. sódico que se desea, sometándose el filtrado a una concentración de forma que se aisle una solución acuosa que

tiene un 40% en peso de polimetilén-naftalén sulfonato sódico puro.

• como agente básico (b) :

5.

- puede ser una mezcla : hidróxido sódico (NaOH)
+ hidróxido de litio cristalizado (LiOH, H₂O)
(ejemplo 1) ;

- o bien hidróxido sódico solamente (ejemplo 2).

• como sal (c) : sulfato sódico (Na₂SO₄)

1) Composiciones coadyuvantes :

10.

EJEMPLO	Solución de PNS-Na	NaOH	LiOH, H ₂ O	Na ₂ SO ₄
1	1 % (0,4%)	0,3 % (0,3 %)	0,2 % (0,114 %)	0,6% (0,6%)
2	1 % (0,4%)	0,3 % (0,3 %)	-	0,6% (0,6%)

15.

Las proporciones anteriores se dan en porcentajes ponderales, respecto al cemento Portland, del coadyuvante utilizado. Los número entre paréntesis indican las proporciones del coadyuvante en estado anhidro .

20.

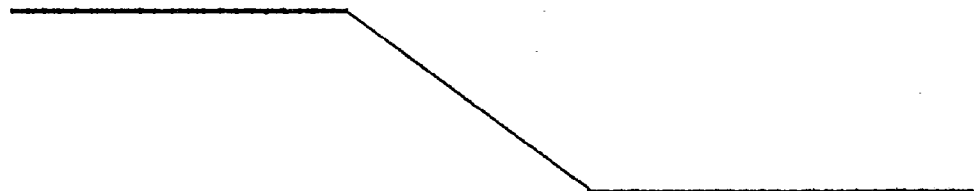
2) Ensayos de morteros y resultado :

Se fabrica el mortero a partir de cemento Portland artificial, tipo CPA - 400 GUERVILLE (con un contenido de aluminato tricálcico del orden de 10 % en peso), comercializado por la Sociedad "LES CIMENTS FRACAIS".

25.

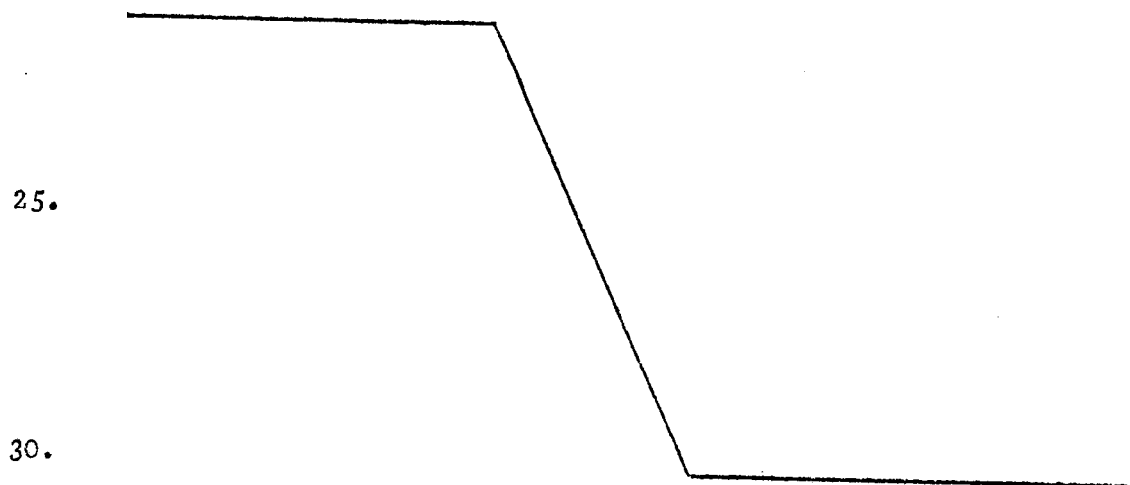
Como comparación, se han efectuado los ensayos siguientes :

30.



ENSAYO	Solución de PNS-Na	NaOH	LiOH, H ₂ O	Na ₂ SO ₄
A ₁ y A ₂ testigos	-	-	-	-
5. B	1 % (0,4 %)	-	-	-
C	1 % (0,4 %)	(0,3 % (0,3 %))	-	-
10. D	1 % (0,4 %)	-	0,2% (0,114%)	-
E	1 % (0,4 %)	-	-	0,6 % (0,6 %)
F E/C=0,5	-	(0,3 % (0,3 %))	0,2% (0,114%)	-
15. G E/C=0,5	-	(0,3 % (0,3 %))	-	0,6 % (0,6 %)

Se han juntado los resultados en el cuadro siguiente, en dicho cuadro se exponen las variaciones de las resistencias mecánicas en porcentajes, respecto a los valores de las resistencias de los morteros testigos .



Los datos del cuadro demuestran, gracias al empleo de la composición coadyuvante de conformidad con la invención, que es posible preparar morteros de cementos que a 5°C presentan resistencias de compresión, pasadas 24 horas, muy superiores al umbral de 40 bars que se requiere para el desencofrado.

Los datos del cuadro precedente evidencian un efecto sinérgico muy notable, en lo tocante a resistencias de compresión transcurridas 24 horas, acompañado del empleo de composiciones coadyuvantes de conformidad con la presente invención. En efecto, reuniendo tres coadyuvantes (reductor del agua + NaOH + Na₂SO₄) o cuatro coadyuvantes (reductor del agua + Na OH + LiOH, H₂O + Na₂SO₄), se logra que ejerzan una combinación de acciones para conseguir un resultado concordable que no es la simple suma de actividades de cada coadyuvante, considerado separadamente.

Cuando se prepara la sal sódica del producto de condensación ácido beta-naftalensulfónico/formol, es conveniente proceder, al final de la reacción, a una neutralización exacta del medio, según dos métodos : neutralizando la acidez sulfúrica con Ca(OH)₂ y neutralizando la acidez sulfónica con NaOH para llegar al PNS-Na.

Pero se puede neutralizar muy bien la acidez sulfúrica -total o parcialmento- con NaOH de manera que, después de la neutralización total del medio, se consiga una mezcla de sulfato sódico y PNS-Na capaz de poder utilizarse en el marco del procedimiento de la presente invención, en caso necesario, después de la adición de una cantidad suplementaria de sulfato sódico.

30. EJEMPLO 3 a 6

La finalidad de estos ejemplos es demostrar

que los morteros, preparados de conformidad con el procedimiento de la invención, conservan dentro de un amplio margen de temperaturas que alcanza los 20°C y más, su aptitud de fraguar y endurecerse más rápidamente, así como ofrecer, consiguientemente, mejores resistencias iniciales.

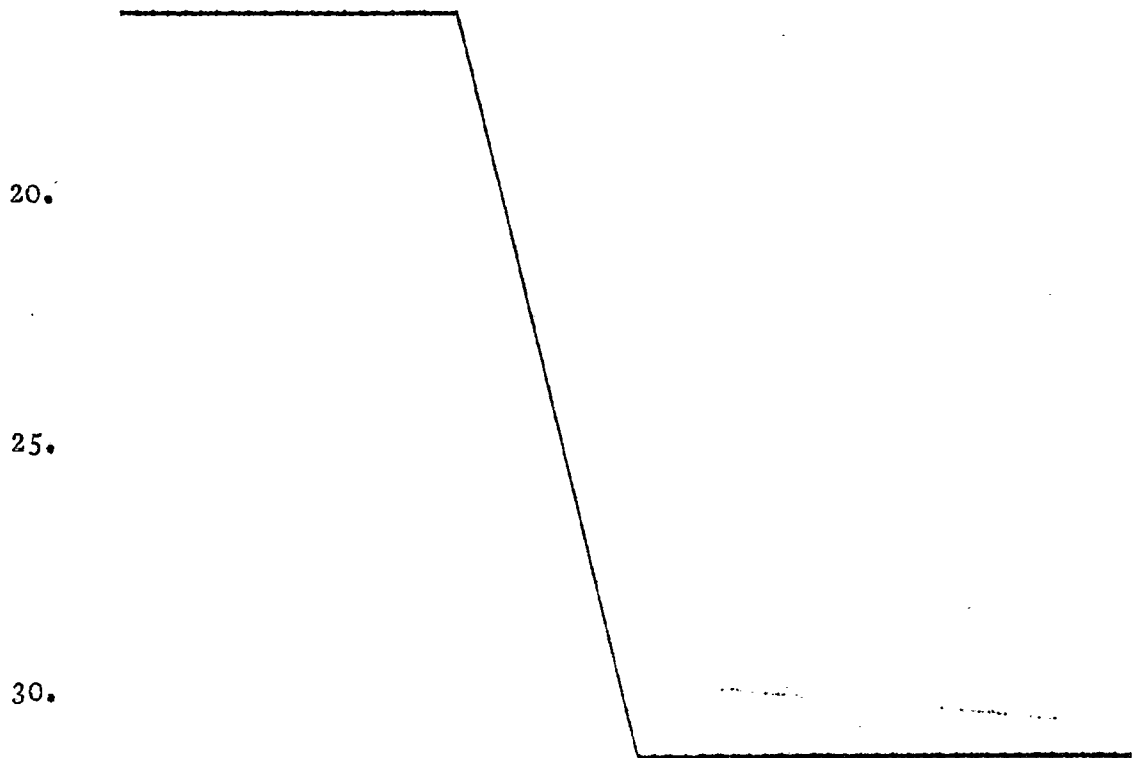
5.

Se opera tal como se ha indicado antes en el ejemplo 1 y se realizan los ensayos de morteros :

- a 6°C (ejemplo 3)
- a 9,5°C (ejemplo 4)
- 10. • a 16°C (ejemplo 5)
- a 20°C (ejemplo 6)

Se han reunido los resultados en el cuadro siguiente, dándose asimismo en este cuadro los valores de los tiempos de fraguado de los morteros, cuando se trabaja a 6°C y 20°C :

15.



EJEMPLO	A M A S A D O		RESISTENCIAS MECANICAS				F R A G U A D O		
	A/C	REDUCCION DEL AGUA %	EXTENSION EN CM	Rc	RF	Rc	RF	COMIENZO	FINAL
Y ENSAYO					24 horas	28 días			
TESTIGO									
ENSAYO A ₃	0,5	0%	14,3	25	8	331	57,5	10 h 27'	17 h 26'
EJ. 3	0,435	13%	15,2	83	22,3	409	72,5	+26%	
TESTIGO									
ENSAYO A ₄	0,5	0%	15,3	36	9,8				
EJ. 4	0,44	12%	15	117	32,5				
TESTIGO									
ENSAYO A ₅	0,5	0%	14,9	91	21,2				
EJ. 5	0,44	12%	14,8	204	47,8				
TESTIGO									
ENSAYO A ₆	0,5	0%	14,6	161	36	470	67	3 h 13'	5 h 24'
EJ. 6	0,45	10%	14,9	264	49	473	73	+0,6%	
								+9%	

9.5°C

9.5°C

16°C

20°C

EJEMPLOS 7 a 10

Se siguen de nuevo los ejemplos 3 (a 62°C) y 6 (a 20°C) precedentes, pero variando:

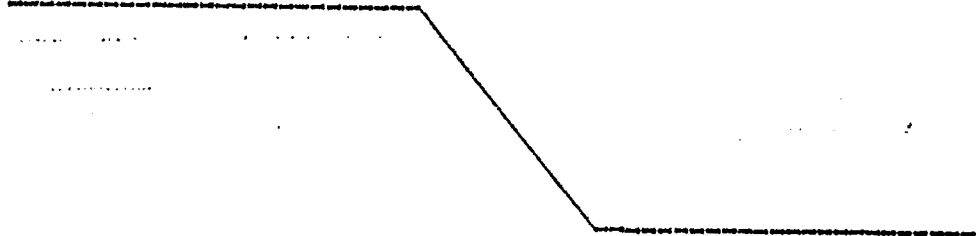
- 5. las proporciones de coadyuvantes respecto al cemento;
- 10. la naturaleza del agente dispersante-reductor del agua: en lugar de la solución acuosa del 40% en peso de polimetilén - naftalén sulfonato sódico, se emplea una solución acuosa al 20% en peso de la sal sódica del producto de sulfonación de resina melamina/formaldehído, comercializado por la Sociedad HOECHST con el nombre de MELMENT-F 10.

1) Composiciones coadyuvantes:

EJEMPLO		REDUCTOR DEL AGUA	NaOH	LiOH, H ₂ O	Na ₂ SO ₄	
15.	62°C	7	Solución de PNS-Na 0,5% (0,2%)	0,15% (0,15%)	0,1% (0,057%)	0,3% (0,3%)
		8	Solución de MELMENT 3% (0,6%)	0,15% (0,15%)	0,1% (0,057%)	0,3% (0,3%)
20.	20°C	9	Solución de PNS-Na 0,5% (0,2%)	0,15% (0,15%)	0,1% (0,057%)	0,3% (0,3%)
		10	Solución de MELMENT 2,5% (0,5%)	0,15% (0,15%)	0,1% (0,057%)	0,3% (0,3%)

2) Ensayos de morteros y resultados:

5.	EJEMPLO Y ENSAYO	A M A S A D O			RESISTENCIAS MECANICAS en bars.			
		A/C	Reduc- ción del agua. %	Exten- sión en cm	24 horas		28 días	
					Rc	Rf	Rc	Rf
10.	Testigo: Ensayo A ₇	0,5	0%	13,3	27	8		
15.	EJ. 7	0,44	12%	13,8	67 +148%	18,3 +129%		
	EJ. 8	0,445	11%	14,0	91 +237%	27 +238%		
	Testigo: Ensayo A ₈	0,5	0%	14,6	160	36	470	67
20.	EJ. 9	0,46	8%	14,4	231 +44%	50,5 +40%	524 +11%	71 +6%
25.	EJ. 10	0,46	8%	14,6	238 +49%	54 +50%	540 +15%	81 +21%



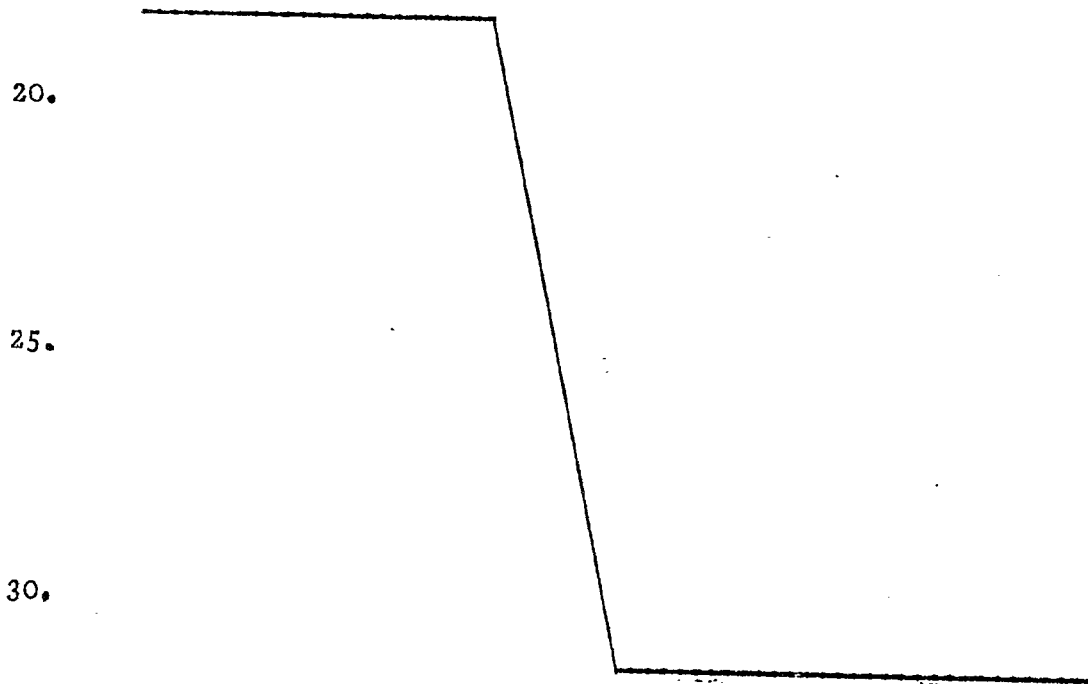
EJEMPLOS 11 a 14.

En estos ejemplos se ilustra la preparación de morteros a partir de otros cementos, dejando aparte el CPA-400 GUERVILLE utilizado en los ejemplos precedentes.

5. Se vuelven a escoger las condiciones operativas del ejemplo 3 (a 6°C), utilizando, como cemento, cemento Portland artificial, tipo CPA-400 HTS (contenido de aluminato tricálcico del orden de un 4% en peso), comercializado por la Sociedad LAFARGE (ejemplo 11).

10. Se repite otra vez el ejemplo 6 (a 20°C) con los siguientes cementos : CPA-400 HTS citado antes (ejemplo 12); cemento Portland artificial + escorias, tipo CPAE-325 GUERVILLE, comercializado por la Sociedad "LES CEMENTS FRANCAIS" (ejemplo 13) y cementos de escorias + clinker, tipo CLK 325 MONTALIEU, comercializado por la Sociedad VICAT (ejemplo 14).

Se han obtenido los resultados que siguen:



5.	EJEMPLO	A M A S A D O			RESISTENCIAS MECANICAS en bars				
		Y ENSAYO	A/C	REDUCCION DE AGUA.	EXTENSION EN cm	24 horas		28 dias	
						Rc	Rf	Rc	Rf
10.	6°C	Testigo: Ensayo A ₉	0,5	0%	17,1	28	7,5	381	63,8
		EJ. 11	0,41	18%	18	96 +243%	17,8 +137%	491 +29%	66,5 +4%
15.	20°C	Testigo: Ensayo A ₁₀	0,5	0%	16,6	116	26,3		
		EJ. 12	0,4	20%	16,5	328 +183%	59 +124%		
20.	20°C	Testigo: Ensayo A ₁₁	0,5	0%	15,8	76	19	311	51
		EJ. 13	0,43	14%	16,0	111 +46%	34 +79%	365 +17%	58 +14%
25.	20°C	Testigo: Ensayo A ₁₂	0,5	0%	17,2	65	20	366	47
		EJ. 14	0,4	20%	17,0	188 +189%	46 +130%	583 +59%	59 +25%

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones :

5. 1.- Procedimiento para la preparación de morteros y hormigones a base de aglutinantes hidráulicos, aptos para fraguar y endurecer más rápidamente, especialmente en tiempo frío, del tipo que consiste en mezclar, el aglutinante hidráulico, los agregados y el agua, caracterizado porque en su
10. realización comprende :
 - . incorporar a la mezcla formadora de los morteros y hormigones, una composición esencialmente constituida por :
 - (a) un agente dispersante-reductor del contenido en agua hidrosoluble;
 15. (b) un agente básico mineral, escogido entre el grupo que está formado por los hidróxidos de metales alcalinos, distintos del litio, hidróxidos de metales alcalino-térreos y mezclas de uno de estos hidróxidos con hidróxido de litio ; y
 20. (c) una sal, soluble en agua, derivada de un oxácido mineral o un ácido carboxílico de origen alifático o aromático substituido eventualmente por grupos hidrocarbonados o por grupos funcionales distintos de los átomos/halógenos, presentando una constante de ionización pKa en agua a 25°C inferior a 2,5 ;
 25. y proceder al amasado, el cual se lleva a cabo con una cantidad reducida de agua, inferior a la cantidad que se destina para la confección de un mortero u hormigón testigo y que es por lo menos igual a la cantidad justamente
 30. necesaria estequiométricamente para la hidratación del aglutinante hidráulico.

- 2.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización el componente agente dispersante-reductor del agua (a) se elige del tipo constituido por las sales hidrosolubles de los productos de condensación cuyo peso molecular está comprendido entre 1500 y 10 000, resultantes de la condensación entre formaldehído y productos de sulfonación de hidrocarburos monocíclicos o policíclicos condensados los cuales contienen 1 a 12 núcleos bencénicos, o por la mezcla de dichas sales con sales hidrosolubles derivadas de los productos de sulfonación de hidrocarburos aromáticos policíclicos condensados que contengan 2 a 12 núcleos bencénicos.

- 3.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque más especialmente el agente dispersante-reductor del agua (a) está constituido por sales hidrosolubles de los productos de sulfonación de resinas melamina/formaldehído.

- 4.- Procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque para su realización se elige el agente básico mineral (b) entre el grupo formado por los hidróxidos sódico, potásico, magnésico, cálcico, estróncico y bórico, así como las mezclas binarias del hidróxido de litio con los hidróxidos sódico, potásico y cálcico.

- 5.- Procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque para su realización se escoge la sal (c) entre el grupo formado por las sales alcalinas y sales amónicas derivadas de los ácidos nítrico, sulfuroso, sulfúrico, fosforoso, ortofosfórico, pirofosfórico, crómico, cianoacético, cianopropiónico, dihidroximálico, maleico, oxálico, ortonitrobenzoico y

trihidroxi-2,4,6 benzoico.

- 6.- Procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la preparación se lleva a cabo proporcionando los
5. coadyuvantes (a), (b) y (c) que participan en la misma a razón de :
- . 0,05 al 3 % en peso, respecto al aglutinante hidráulico, del agente dispersante-reductor del agua (a) ;
10. . 0,01 al 1 % ponderal, respecto al aglutinante hidráulico, del hidróxido de metales alcalinos, distintos del litio, o del hidróxido de metales alcalinotérreos;
- . 0 al 0,5 % en peso, respecto al aglutinante hidráulico, del hidróxido de litio ;
15. . 0,05 al 2 % ponderal, respecto al aglutinante hidráulico, de la sal hidrosoluble (c).
- 7.- Procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en una realización preferente el aglutinante hidráulico que se utiliza es un cemento.
20. 8.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque en su forma de realización preferente la relación ponderal agua/cemento, en la mezcla cemento/agregados/coadyuvantes (a) + (b) + (c)/agua,
25. es menor que 0,5 y al menos es igual a 0,3.
- 9.- Procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la relación en peso agua/aglutinante, dentro de la mezcla aglutinante hidráulico/agregados/coadyuvantes
30. (a) + (b) + (c)/ agua, está determinada de forma que conserva el valor de la fluidez del mortero u hormigón

testigo.:

10.- Procedimiento para la preparación de morteros y hormigones a base de aglutinantes hidráulicos.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 34 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 ABR. 1979

P.a.

JAIME ISERN

D. P.

Firmado: JESUS PICAZO

ff.