



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A1
	21	480863	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		23-5-79	

PATENTE DE INVENCION

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

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
909,305	24-5-78	USA
925,031	17-7-78	USA
57 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04B 13/28	
54 TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HORMIGON ENDURECIDO.		
CADUCADO		
71 SOLICITANTE (S)		
DIAMOND SHAMROCK CORPORATION.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
1100 Superior Avenue- Cleveland, Ohio- ESTADOS UNIDOS.		
72 INVENTOR (ES)		
Joseph Vincent Sinka y Jose Luis Villa, ambos de nacionalidad estadounidense.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.		

EXTRACTO DE LA DESCRIPCION

5 La adición de sulfonato de naftalenoformaldehído de zinc a la mezcla constitutiva del hormigón aumenta la resistencia a la compresión. Este sulfonato es efectivo en las mezclas constitutivas de hormigón preparadas con cementos de los Tipos I, II y III.

PLAN GENERAL Y ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Ambito de la invención

10 Se refiere la invención a hormigón de resistencia a la compresión mejorada.

2. Descripción de la técnica anterior

15 El hormigón es un material duro y fuerte, de construcción, hecho mediante mezcla de cemento, arena, grava y agua. El agua de la mezcla hace que fragüe el cemento y aglutina la totalidad de la mezcla en una masa dura. Es cosa bien conocida en la tecnología del hormigón que la resistencia, -comunemente la resistencia a la compresión tal como se mide por la prueba ASTM C39-72-, es un criterio fiable de la calidad general. Por esta razón, toda la tecnología del hormigón se desarrolla en cuanto a la obtención de una resistencia importante y práctica, con un costo mínimo, y un máximo de conveniencia en el uso. A pesar de las extensas investigaciones, la mayor parte del hormigón que actualmente se utiliza está constituido por simples mezclas de arena y piedra gruesa, contentiva de una proporción menor de cemento portland, añadiéndose el agua suficiente para producir una mezcla lo suficientemente flúida para ser colocada en encofrados.

20 Es bien conocido en esta técnica que cuanta menos agua se emplee en el hormigón, mayor será su resistencia; se ha dedicado una investigación considerable a descubrir mezclas

30

de tamaños diferentes de partícula, de arena y piedra, que den un hormigón flúido con el mínimo contenido de agua. Se han hallado diversos aditivos orgánicos e inorgánicos, que permiten la reducción del contenido acuoso del hormigón. Uno de tales aditivos, Lomar ^(R) D, la sal sódica del condensado de naftalenosulfonatoformaldehido, se utiliza comercialmente a tal fin.

La Patente de EE.UU. nº 3.537.869 - Proell, concedida el 3 de noviembre de 1970, describe el uso de aditivos contentivos de productos sulfonados de condensación de formaldehido y naftaleno o sus sales en mezclas de hormigón, para aumentar la resistencia a la compresión del hormigón endurecido

La Patente de EE.UU. nº 3.429.724 - Keenum, Jr., et al., concedida el 25 de febrero de 1969, describe el uso de sales de zinc como cloruro de zinc, sulfato de zinc, nitrato de zinc y acetato de zinc, para retrasar el endurecimiento de las mezclas constitutivas del hormigón.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se añade una cantidad efectiva de sulfonato de naftalenoformaldehido de zinc a la mezcla constitutiva del hormigón, para aumentar la resistencia a la compresión. Se puede añadir el sulfonato de naftalenoformaldehido de zinc en cualquier punto del proceso, durante la preparación de la mezcla constitutiva del hormigón. Según el momento en que se introduzca el sulfonato, puede añadirse el mismo en forma líquida o en forma sólida. Se puede utilizar de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3 % del sulfonato de naftalenoformaldehido de zinc, basado en el peso, en las mezclas constitutivas del hormigón, preparadas con cementos de los Tipos I, II y III.

DESCRIPCION DE LAS FORMAS PREFERIDAS DE REALIZACION

Para desarrollar un agente reductor del agua más eficaz, basado en los condensados de naftalenosulfonatoformaldehído (NSF), se investigó el efecto del catión de zinc frente al catión de sodio sobre la resistencia a la compresión. Se halló que el sulfonato de naftalenoformaldehído de zinc mejora la resistencia a la compresión en el hormigón de manera notable, con más intensidad que la obtenida utilizando sulfonato de naftalenoformaldehído sódico al mismo nivel de reducción del agua. Este efecto fue debido al catión de zinc, ya que ésta fue la única variable en estas mezclas constitutivas del hormigón. La Tabla II que aparece más adelante muestra las notables mejoras en la resistencia a la compresión en 3, 7 y 28 días, en los cementos de los tipos I, II y III. Las mejoras en la resistencia a la compresión fueron de entre aproximadamente 133 y aproximadamente 185 %, según el tipo de cemento.

El sulfonato de naftalenoformaldehído de zinc se conoce también como la sal de zinc de los condensados de naftalenosulfonatoformaldehído, los condensados de formalina del sulfonato de zinc-beta-naftaleno, la sal de zinc de los productos de condensación del ácido naftalenosulfónico con formaldehído. El ácido sulfónico del naftalenoformaldehído puede prepararse mediante reacción de una mezcla de naftaleno, formaldehído y ácido sulfúrico. El sulfonato de naftalenoformaldehído de zinc puede prepararse haciendo reaccionar óxido de zinc con una solución acuosa del ácido sulfónico de naftalenoformaldehído para obtener el deseado sulfonato de naftalenoformaldehído de zinc, y filtrando, para separar el óxido de zinc que no haya entrado en reacción. Si se desea, se puede

utilizar una sal de zinc tal como carbonato de zinc, en lugar de óxido de zinc.

5 El sulfonato de naftalenoformaldehído de zinc fue cromatografiado por cromatografía de exclusión dimensional a través de una columna contentiva de tamaños de poro que podían separar selectivamente volúmenes moleculares de acuerdo con la dimensión. El disolvente escogido fue uno que reduce al mínimo la interacción de compacidad del soluto y la interacción soluto-soluto. Esto da un perfil real de volumen molecular cuando se despliegan los eluentes sobre un exhibidor-registro por banda detectora. La comparación con el sulfonato de naftalenoformaldehído sódico en la Patente de E.E.U.U. nº 10 3.954.491 - Adrian et al., concedida el 4 de mayo de 1976, fue idéntica para los materiales aniónicos. Es decir, que los 15 materiales aniónicos tienen el mismo perfil que los sulfonatos de naftalenoformaldehído sódico de volúmenes de elución inferiores a unos límites de entre aproximadamente 6l y aproximadamente 70 % del volumen total de elución y volúmenes de elución equivalentes de aproximadamente 6l a aproximadamente 20 70 % del volumen de elución total. Los datos que revela la citada Patente con respecto a la cromatografía se incorporan aquí como referencia. Este procedimiento fue descrito por el Dr. Harold Edelstein en un documento titulado "Aqueous Gel Permeation Chromatograph of Some Naphthalene Sulfonic Acid 25 Formaldehyde Condensates" ("Cromatógrafo de permeabilidad de un gel acuoso en algunos condensados de formaldehído del ácido naftalenosulfónico"), que fue presentado en el Minisimposio de la Subsección del Grupo de Cromatografía de North Jersey, de la A.C.S., el 6 de marzo de 1978, en el Auditorio de Hoffman La Roche, en Clifton, New Jersey. 30

El sulfonato de naftalenoformaldehído de zinc puede añadirse a la mezcla constitutiva del hormigón en cualquier punto del curso del proceso. Se puede añadir al clinker de un cemento portland antes de efectuarse la pulverización o moltura y mezclarse perfectamente con el cemento durante esta última operación. También se puede añadir el sulfonato al polvo de cemento molido en forma de polvo seco, mezcla pastosa o solución acuosa, y se podrán mezclar perfectamente los ingredientes para dispersarlos de modo uniforme. El sulfonato de naftalenoformaldehído de zinc se puede disolver en el agua, en la cual se mezclen el cemento, la arena y la grava. Se puede mezclar previamente el cemento con agua y añadirse a continuación el sulfonato. En general, el sulfonato de naftalenoformaldehído de zinc se puede añadir a la mezcla constitutiva del hormigón en cualquier fase anterior a su endurecimiento final.

Los cementos utilizados en la preparación de las mezclas constitutivas de hormigón incluyen los cementos de los Tipos I, II y III. Las propiedades de los cementos son bien conocidas y se han descrito en el Portland Cement Association Engineering Bulletin, titulado "Design and Control of Concrete Mixtures" ("Plan y Regulación de las Mezclas constitutivas de hormigón"), Undécima edición, julio de 1968, y en la "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" ("Enciclopedia Kirk-Othmer de Tecnología Química"), Segunda edición (Interscience Publishers, N.Y., N.Y., 1967), Volumen 4, páginas 690-692. La exposición de las propiedades de estos cementos se hace en estas publicaciones y quedan incorporadas a la presente como referencia.

Dichos cementos se pueden utilizar para preparar

mezclas constitutivas de hormigón, contentivas de 100 partes, en peso, de cemento; de aproximadamente 140 a aproximadamente 260 partes, en peso, de arena; de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 partes, en peso, de grava; de aproximadamente 35 a aproximadamente 60 partes, en peso, de agua, y una cantidad efectiva de sulfonato de naftalenoformaldehido de zinc suficiente para aumentar la resistencia a la compresión del hormigón endurecido, conteniendo las mezclas preferidas constitutivas de hormigón 100 partes, en peso, de cemento, de aproximadamente 160 a aproximadamente 230 partes, en peso, de arena; de aproximadamente 140 a aproximadamente 180 partes, en peso, de grava; de aproximadamente 38 a aproximadamente 50 partes, en peso, de agua, y una cantidad efectiva de sulfonato de naftalenoformaldehido de zinc suficiente para mejorar la resistencia a la compresión del hormigón endurecido. La concentración de sulfonato de naftalenoformaldehido de zinc en las mezclas constitutivas de hormigón puede variar de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3 %, de preferencia de entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 1 % (en peso del cemento), para obtener un hormigón endurecido de resistencia a la compresión mejorada. Después de la preparación, se dejó que estas mezclas constitutivas de hormigón se endurecieran para obtener hormigones endurecidos que presentaban índices de mayor resistencia a la compresión.

Para una mejor comprensión de la naturaleza y objetos de esta invención, damos los ejemplos que siguen. Estos ejemplos se dan a título meramente ilustrativo del invento y no deben considerarse en sentido limitador. Todas las cantidades, proporciones y porcentajes son en peso, y todas las referencias a temperatura se entenderán en grados centígrados,

a menos de que se indique otra cosa.

EJEMPLO I

Este ejemplo describe la preparación de sulfonato de naftalenoformaldehído de zinc.

5 Se diluyó un total de 300 g de ácido sulfónico de naftalenoformaldehído con 100 ml de agua y se calentó la solución resultante a 85-90°C, con agitación. A continuación, se añadieron 63 g de óxido de zinc (XX503 New Jersey Zinc Co.) gradualmente a la solución calentada a 85-90°C.

10 Completada la adición y una vez que el valor pH de la mezcla reaccional llegó a 5,6, se calentó la mezcla con agitación durante 30 minutos a 85-90°C, dejándose después enfriar. El producto reaccional, una solución de sulfonato de naftalenoformaldehído de zinc enfriada a aproximadamente 30
15 a 40°C, se filtró para eliminar el exceso de óxido de zinc no reaccionado. Se cromatografió el producto por cromatografía de exclusión dimensional, y se halló que era equivalente a una muestra comercial de Lomar [®] D.

EJEMPLO II

20 Este ejemplo describe la evaluación de 0,5 %, en peso, de sulfonato de naftalenoformaldehído de zinc, basado en el peso del cemento de la mezcla constitutiva del hormigón; 0,5 %, en peso, de sulfonato de naftalenoformaldehído sódico, basado en el peso del cemento de la mezcla constitutiva del
25 hormigón, y una mezcla constitutiva de hormigón tomada como control o comparación.

Se preparó el sulfonato de naftalenoformaldehído de zinc conforme al Ejemplo I, y el sulfonato de naftalenoformaldehído sódico fue Lomar [®] D, un producto disponible en el
30 mercado.

La Tabla I, titulada "Proporción normal de mezcla, hormigón exento de aire" muestra la proporción de mezcla standard utilizada en las mezclas que constituyen el hormigón. Esta Tabla procede del Boletín de la Portland Cement Association Engineering, titulado "Design and Control of Concrete Mixtures" ("Plan y Regulación de las Mezclas constitutivas de Hormigón"), Undécima edición, Julio de 1968. La proporción normal de mezcla, dada en la Tabla I se utilizó como control o comparación, dando una viabilidad razonable de trabajo en las pruebas. En la evaluación de los aditivos, se redujo el agua en la mezcla standard en un 20 %, para lograr una mezcla constitutiva de hormigón prácticamente trabajable. Los cementos utilizados fueron de los Tipos I, II y III. Se utilizaron arena y grava de 3/8" (10 mm); con arreglo a la norma de ASTM C33-74a. Con la excepción de una modificación mínima, se siguió en el proceso de producción del hormigón, utilizando una mezcladora u hormigonera de tambor basculante de 2 1/2 pies cúbicos (0,07 m³), la norma ASTM C192-69. Esta variación, que da como resultado una mejor reproducibilidad en las propiedades del hormigón húmedo, implica la adición del sulfonato de zinc o del sulfonato de sodio con el último volumen de agua, en lugar de hacerlo inicialmente con la grava.

Se midió la resistencia al hundimiento siguiendo la norma ASTM C143-74. El contenido de aire en el hormigón reciente fue comprobado periódicamente por el método de presión (norma ASTM C231-75); no obstante, por conveniencia, se utilizó más frecuentemente el indicador de aire Chaser. Las muestras utilizadas para la comprobación de resistencia a la compresión fueron cilindros de 3 x 6 pulgadas (75 x 150 mm), consolidados por varillaje y curados a 70-75°F (21,11-23,88°C)

y a una humedad relativa de 100 %. Se reunieron los datos en 1, 3, 7 y 28 días, basándose en el promedio de valores obtenidos mediante tres cilindros conforme a la norma ASTM C39-72. Los resultados de esta evaluación aparecen en la

5 Tabla II, titulada "Pruebas de resistencia a la compresión, con una reducción de agua del 20 %". La Tabla II da datos comparativos sobre resistencias a la compresión, que demuestran la superioridad del sulfonato de naftalenoformaldehído de zinc, presentado como "sulfonato de zinc", respecto al sulfonato de naftalenoformaldehído sódico, presentado como "sulfonato

10 sódico". El "Control" en la Tabla II fue una mezcla de hormigón de cada tipo de cemento que no contenía aditivos. Se observaron mejoras importantes en las resistencias a la compresión después de 3 días, que fueron aumentando continuamente después de los 28 días. Las mejoras en las resistencias

15 a la compresión fueron de entre aproximadamente 133 y aproximadamente 185 %, según el tipo de cemento.

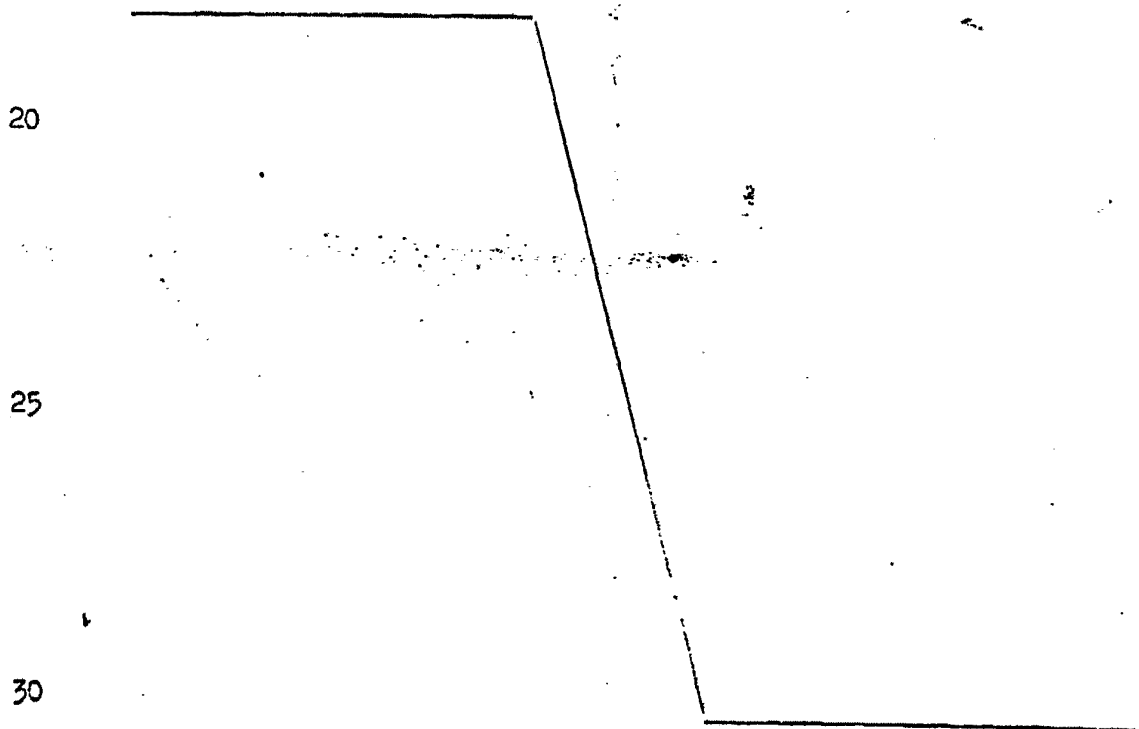


TABLA I
PROPORCION NORMAL DE MEZCLA
HORMIGON EXENTO DE AIRE

Proporción agua/cemento = 0,5
5 Agregado grueso = 3/8 pulgada (10 mm)
Agregado fino = Módulo de fineza 2,9

	<u>Componente</u>	<u>Peso</u>	
		<u>libras</u>	<u>kilogramos</u>
	Cemento	770	349,3
10	Agua	385	174,6
	Arena	1510	663,9
	Grava	1150	521,6

15

20

25

30

TABLA II
 PRUEBAS DE RESISTENCIA A LA COMPRESION CON UNA
 REDUCCION DEL AGUA DEL 20 %

		<u>CEMENTO TIPO I</u>						
5	<u>Aditivo (1)</u>	<u>Hundimiento</u>		<u>% contenido</u>	<u>Resistencia a la compresión (libras/pulg.2)(2)</u>			
		<u>pulg.</u>	<u>cm.</u>		<u>Después de</u>			
					<u>1 día</u>	<u>3 días</u>	<u>7 días</u>	<u>28 días</u>
	Sulfonato de zinc	3,0	7,62	1,0	2136 (150,37)	4567 321,51	5524 388,88	6309 444,1
10	Sulfonato sódico	4,0	10,16	1,0	2395 (168,60)	3614 254,42	4455 313,63	4928 346,9
	Control	6,0	15,24	2,0	1462 (102,92)	3005 211,55	3625 255,20	4414 310,74
		<u>CEMENTO TIPO II</u>						
	Sulfonato de zinc	6,0	15,24	3,0	978 (77,85)	3761 264,77	5178 364,53	7548 531,37
	Sulfonato sódico	7,5	19,05	3,0	1467 (103,27)	3014 212,18	3759 264,63	6048 425,77
20	Control	8,5	21,59	3,0	783 (55,12)	1955 137,63	2717 191,27	4069 286,45
		<u>CEMENTO TIPO III</u>						
	Sulfonato de zinc	7,0	17,78	2,0	3239 (227,75)	5321 374,59	5607 394,73	6964 490,28
25	Sulfonato sódico	8,5	21,59	2,0	3268 (230,06)	4536 319,33	5000 352	5678 399,8
	Control	6,5	16,51	2,5	2776 (195,43)	3731 262,66	4285 301,68	523 368,5

30 (1) 0,5 % en peso de aditivo basado en el peso del cemento de la

mezcla constitutiva del hormigón.

(2) Se indica a continuación la equivalencia en kilogramos por centímetro cuadrado.

5 Si bien se ha descrito la invención con referencia a determinadas formas específicas de realización de la misma, quedará entendido que no se limita a tales formas, y que pueden efectuarse alteraciones y cambios en ella, que queden dentro del ámbito pleno y pretendido de las reivindicaciones que se acompañan.

10

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES:

15

1.- Un procedimiento para la producción de hormigón endurecido, caracterizado por una resistencia mejorada a la compresión, que comprende la adición de una cantidad efectiva de sulfonato de naftalenoformaldehído de zinc suficiente para aumentar la resistencia a la compresión del hormigón endurecido, a una mezcla constitutiva del hormigón, contentiva de 100 partes, en peso, de cemento; de aproximadamente 140 a aproximadamente 260 partes, en peso, de arena; de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 partes, en peso, de grava, y de aproximadamente 35 a aproximadamente 60 partes, en peso, de agua.

20

25

2.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que los materiales aniónicos del sulfonato de naftalenoformaldehído de zinc tienen un volumen de elución equivalente, por cromatografía de exclusión dimensional, de entre aproximadamente 61% y aproximadamente 70% de la elución total.

30

3.- El procedimiento según la reivindicación 1,

en el que se encuentra presente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3% de sulfonato de naftalenoformaldehido de zinc (en peso del cemento).

5 4.- El procedimiento según la reivindicación 2, en el que se encuentra presente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3% de sulfonato de naftalenoformaldehido de zinc (en peso del cemento).

5.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el cemento es del Tipo I.

10 6.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el cemento es del Tipo II.

7.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el cemento es del Tipo III.

15 8.- El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el cemento es del Tipo I.

9.- El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el cemento es del Tipo II.

10.- El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el cemento es del tipo III.

20 11.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HORMIGON ENDURECIDO.

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas.

Madrid, 23 mayo 1.979
BERNARDO UNGRIA
p.p.

