

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 413 904**

51 Int. Cl.:

C04B 22/12 (2006.01)

C04B 28/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2009 E 09709005 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 2254848**

54 Título: **Aditivos para modificar la velocidad de endurecimiento de cementos silicofosfatados químicamente ligados y procedimiento para lo anterior**

30 Prioridad:

06.02.2008 US 26490

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.07.2013

73 Titular/es:

**IMI TAMI INSTITUTE FOR RESEARCH AND
DEVELOPMENT LTD. (100.0%)
P.O. Box 10140
26111 Kiryat-Ata, IL**

72 Inventor/es:

**WEISSMAN, AHARON;
GORELIK, YELENA;
VULTZ, EYAL YEHIHEL;
PERLE, DORIT;
MASRI, BASAM;
SHIKOLSKY, GIDEON;
HANUKA, EZRAH;
FRIM, RON y
GINZBERG, EYAL**

74 Agente/Representante:

ÁLVAREZ LÓPEZ, Fernando

ES 2 413 904 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aditivos para modificar la velocidad de endurecimiento de cementos silicofosfatados químicamente ligados y procedimiento para lo anterior

5

Campo técnico

Esta invención se refiere a los aditivos (también conocidos como adiciones) para modificar la velocidad de endurecimiento de cementos, en particular, a los aditivos que pueden acelerar o desacelerar la velocidad de endurecimiento de cementos silicofosfatados de magnesio (magnesium silico-phosphate cements, MSPC).

10

Antecedentes de la técnica

Debido a su rápido endurecimiento, alta resistencia, y buena unión al hormigón ya existente, los cementos silicofosfatados, (MSPC) y en particular los cementos silicofosfatados de magnesio amonio (fosfato de monoamonio, o MAP) (que comprenden entre otros MgO y una sal de fosfato soluble), se utiliza ampliamente como mortero para carreteras y pistas de aterrizaje. Aunque el rápido endurecimiento puede ser una característica positiva en situaciones tales como las reparaciones a realizar en carreteras o pistas de aterrizaje en las que la minimización del tiempo de inactividad es un objetivo, un endurecimiento demasiado rápido también puede ser un inconveniente, ya que limita la cantidad de tiempo durante el cual se puede trabajar el cemento antes de fraguar. Con el fin de controlar el tiempo de fraguado, se han desarrollado aditivos, principalmente para alargar el tiempo antes de que el cemento fragüe. Los retardantes utilizados con más frecuencia en este tipo de cementos se basan en sales de borato o ácido bórico, que pueden prolongar el período de tiempo durante el cual el cemento se puede trabajar desde aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente media hora (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos nº 3.960.580 y la patente de Estados Unidos nº 7.160.383). En este sentido se debe mencionar que la cantidad de retardante que se puede agregar está limitado a aproximadamente 1 - 2 % p/p, lo que amplía la capacidad de trabajo en solo 10 minutos. Mayores cantidades de retardante ampliarían adicionalmente la capacidad de trabajo, pero a costa de un deterioro importante en la resistencia a la compresión (RC) tras el fraguado del cemento.

30

Se han propuesto otros sistemas de retardantes para superar estas dificultades. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos Nº 4.786.328 da a conocer el uso de ácidos policarboxílicos (p. ej., ácido cítrico) o ácidos polifosfónicos (p. ej. nitrilotris(metileno)tris(ácido fosfónicos). Estos compuestos no amplían significativamente el tiempo antes de que el cemento fragüe, sin embargo, la patente de Estados Unidos nº 6.783.799 da a conocer el uso de fluorosilicatos como retardantes. En este caso, sin embargo, el medio principal por el que el tiempo de fraguado se amplía es retrasar tanto tiempo como sea posible la mezcla entre las fracciones ácidas y básicas de la mezcla de cemento, presumiblemente para reducir la velocidad de formación del complejo sal hidratada $\text{MMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en la que M es un metal alcalino o NH_4^+ . Debido a la alta exotermia de la reacción química entre el cemento y agua añadida (por ej., $\Delta H_{\text{reac}} \sim 88 \text{ kcal/mol}$ para la formación de $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), la adición de agua conduce a un aumento de la temperatura, lo que hace que el proceso de experimente una autoaceleración. Las sales simples de fluoruro también se han propuesto como retardantes para cementos fosfatados. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos nº 6.458.423 enseña el uso de una serie de compuestos que incluyen NaF y CaF_2 para su uso como retardantes para cementos fosfatados. No hay evidencias, sin embargo, de si estos retardantes son más eficaces que las sales de borato consideradas en la actualidad como lo más eficaz. De igual forma, Hall y col. ("The Effect of Retarders on the Microstructure and Mechanical Properties of Magnesia-Phosphate Cement Mortar, Cement and Concrete Research 31 (2001) 455 465) informan de que el silicofluoruro de sodio se ha utilizado como retardante para cementos fosfatados, pero concluye que las sales de borato son retardantes más eficaces. El uso de fluoruros simples, fluoruros ácidos, y silicofluoruros como retardantes para cementos fosfatados se da a conocer en la patente británica nº 593172. Tomic, en la patente de Estados Unidos nº 4.758.278, da a conocer el uso de ferrato de magnesio, preparado mediante el calentamiento de partículas óxido de magnesio en presencia de óxido férrico, como retardante. Si bien este método consigue aproximadamente doblar el tiempo de fraguado del cemento resultante, requiere una etapa de preparación adicional, e incluso con el uso de ferrato de magnesio, los tiempos de fraguado no son de forma típica más prolongados de los obtenidos mediante la utilización de los retardantes de borato.

55

La patente de Estados Unidos nº 4.626.558 da a conocer un cemento dental de alginato - poliacrilamida que contiene 1% - 3% de una sal doble de flúor. La sal doble de flúor no se utiliza como retardante, sin embargo, la patente británica nº 405508 da a conocer el uso de sales simples de fluoruro como retardantes del cemento Portland.

60

Así pues, sigue siendo una necesidad largamente sentida de disponer de un procedimiento directo mediante el cual se pueda controlar la velocidad de endurecimiento de los cementos fosfatados con mayor precisión que con los procedimientos conocidos de la técnica anterior.

Divulgación de la invención

- La presente invención da a conocer una familia de aditivos para cemento que (a) están fácilmente disponibles; (b) pueden reducir notablemente la velocidad de endurecimiento de los MSPC en contextos en los que sea deseable un endurecimiento menos rápido; y (c) no afecten negativamente a las propiedades, en particular a la resistencia a la compresión, del cemento endurecido. La presente invención da a conocer el uso de una nueva familia de retardantes y acelerantes basados en sales y ácidos comercialmente disponibles de aniones fluoruro complejos de la fórmula general $[MF_6]^{n-}$.
- 10 Es un objeto de la presente invención dar a conocer cementos silicofosfatados de magnesio (MSPC) que comprenden a) una mezcla de cemento que comprende (i) MgO, (ii) una sal o ácido de fosfato seleccionado del grupo que consiste de una sal de fosfato o ácido de la fórmula general $M_xH_yPO_4$ ($1 \leq x \leq 3$, $y = 3-x$), en la que M se ha seleccionado entre el grupo que consiste de H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , y cualquier combinación de los anteriores; cualquier otra sal o ácido de fosfato que proporcione un producto aglutinante caracterizado por la fórmula química
- 15 empírica $MMgPO_4 \cdot 6H_2O$; y cualquier combinación de los anteriores; (III) una fase agregada seleccionada entre el grupo que contiene $CaSiO_3$, SiO_2 , cenizas volantes, arena de mar, y cualquier combinación de los mismos; y (iv) un aditivo que contiene flúor; y (b) agua suficiente para conseguir el efecto de endurecimiento hidráulico de dicho cemento. En lo fundamental de la invención está el hecho de que dicho aditivo altera de forma significativa la velocidad de endurecimiento de cemento con respecto a la velocidad de endurecimiento de un MSPC de idéntica
- 20 composición excepto por la presencia de dicho aditivo.
- Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un MSPC que comprende a) una mezcla de cemento que comprende (i) MgO, (ii) una sal o ácido de fosfato seleccionado del grupo que consiste de una sal de fosfato o ácido de la fórmula general $M_xH_yPO_4$ ($1 \leq x \leq 3$, $y = 3-x$), en la que M se ha seleccionado entre el grupo que consiste
- 25 de H, Li, Na, K, Rb, Cs, y NH_4 , o cualquier combinación de los anteriores; cualquier otra sal o ácido de fosfato que proporcione un producto aglutinante caracterizado por la fórmula química empírica $MMgPO_4 \cdot 6H_2O$; y cualquier combinación de los anteriores; y (iii) una fase agregada seleccionada entre el grupo que contiene $CaSiO_3$, SiO_2 , cenizas volantes, arena de mar, y cualquier combinación de los mismos; y (b) agua suficiente para conseguir el efecto de endurecimiento hidráulico de dicho cemento que contiene un aditivo que contiene flúor en una forma
- 30 seleccionada entre el grupo constituido por (i) una suspensión, (ii) una disolución, (iii) cualquier combinación de los anteriores. En lo fundamental de la invención está el hecho de que dicho aditivo altera de forma significativa la velocidad de endurecimiento de cemento con respecto a la velocidad de endurecimiento de un MSPC de idéntica composición excepto por la presencia de dicho aditivo.
- 35 Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un MSPC tal como se ha definido en cualquiera de los anteriores en el que la estructura cristalina de dicho producto aglutinante es especialmente isomorfa del $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$.
- Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un MSPC tal como se ha definido en cualquiera de los
- 40 anteriores, en el que dicho aditivo es un retardante seleccionado entre el grupo que consiste de (a) sales de metales alcalinos de $[MF_6]^{n-}$, (b) sales de metales alcalinotérreos de $[MF_6]^{n-}$, (c) H_nMF_6 y (d) cualquier combinación de los mismos; y adicionalmente en el que M representa cualquier elemento que puede formar con el flúor un anión de fórmula empírica $[MF_6]^{n-}$, y n representa un número entero positivo.
- 45 Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un MSPC tal como se ha definido en cualquiera de los anteriores, en el que M se ha seleccionado entre el grupo constituido por (a) Ti ($n = 2$), (b) Zr ($n = 2$), (c) Sb ($n = 1$), y (d) cualquier combinación de los mismos.
- Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un MSPC tal como se ha definido anteriormente, en el
- 50 que dicho retardante se ha seleccionado entre el grupo que consiste de (a) Na_2TiF_6 ; (b) K_2TiF_6 ; y (c) cualquier combinación de los anteriores.
- Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un MSPC tal como se ha definido en cualquiera de los
- 55 anteriores, en el que dicho retardante está presente en una cantidad de entre 0,05 % y aproximadamente el 5% en peso basado en el peso de cemento seco.
- Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un MSPC tal como se ha definido en cualquiera de los
- 60 anteriores, en el que dicho aditivo es un acelerante seleccionado entre el grupo que consiste de (a) sales de metales alcalinos de $[MF_6]^{n-}$, (b) sales de metales alcalinotérreos de $[MF_6]^{n-}$, (c) H_nMF_6 y (d) cualquier combinación de los mismos; y además en el que M se ha seleccionado entre el grupo constituido por (a) Ti ($n = 2$), (b) Al ($n = 3$), (c) P ($n = 1$), y (d) cualquier combinación de los mismos.
- Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un MSPC tal como se ha definido anteriormente, en el
- 65 que dicho acelerante es K_3AlF_6 .

Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un MSPC tal como se ha definido en cualquiera de los anteriores, en el que dicho acelerante está presente en una cantidad de entre 0,05 % y aproximadamente el 5% en peso basado en el peso de cemento seco.

- 5 Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un procedimiento para alterar ventajosamente la velocidad de endurecimiento de un MSPC, que comprende las etapas de: (a) obtener una mezcla de cemento silicofosfatado de magnesio que comprende (i) MgO, (ii) una sal o ácido de fosfato seleccionado del grupo que consiste de una sal de fosfato o ácido de la fórmula general $M_xH_yPO_4$ ($1 \leq x \leq 3$), en la que M se ha seleccionado entre el grupo que consiste de H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , y cualquier combinación de los anteriores; cualquier otra sal
- 10 o ácido de fosfato que proporcione un producto aglutinante caracterizado por la fórmula química empírica $MMgPO_4 \cdot 6H_2O$; y cualquier combinación de los anteriores; y (iii) una fase agregada seleccionada entre el grupo que contiene $CaSiO_3$, SiO_2 , cenizas volantes, arena de mar, y cualquier combinación de los mismos; (B) aditivar el aditivo que contiene flúor a dicha mezcla de cemento, alterando de esta forma la velocidad de endurecimiento de dicho MSPC; y
- 15 (c) agregar agua suficiente para conseguir el efecto de fraguado hidráulico de dicho cemento. En lo fundamental de la invención está el hecho de que dicha etapa de aditivar dicho aditivo altera de forma significativa la velocidad de endurecimiento de dicho MSPC con respecto a la velocidad de endurecimiento de un MSPC producido mediante un procedimiento que carece de dicha etapa de aditivar dicho aditivo.

- Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un procedimiento para alterar ventajosamente la
- 20 velocidad de endurecimiento de un MSPC, que comprende las etapas de: (a) obtener una mezcla de cemento silicofosfatado de magnesio que comprende (i) MgO, (ii) una sal o ácido de fosfato seleccionado del grupo que consiste de una sal de fosfato o ácido de la fórmula general $M_xH_yPO_4$ ($1 \leq x \leq 3$, $y = 3-x$), en la que M se ha seleccionado entre el grupo que consiste de H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , y cualquier combinación de los anteriores; cualquier otra sal de fosfato que proporcione un producto aglutinante caracterizado por la fórmula química empírica
- 25 $MMgPO_4 \cdot 6H_2O$; y cualquier combinación de los anteriores; y (iii) una fase agregada seleccionada entre el grupo que contiene $CaSiO_3$, SiO_2 , cenizas volantes, arena de mar, y cualquier combinación de los mismos; (b) obtener un volumen de agua suficiente para conseguir el efecto de fraguado hidráulico de dicho cemento, conteniendo dicha agua un aditivo que contiene flúor en una forma seleccionada entre el grupo constituido por (i) una disolución, (ii) una suspensión, (iii) cualquier combinación de los mismos; y (c) aditivando dicha mezcla de cemento y dicha
- 30 suspensión y/o disolución, alterando de esta forma la velocidad de endurecimiento de dicho MSPC. En lo fundamental de la invención está el hecho de que dicha etapa de aditivar dicho aditivo altera de forma significativa la velocidad de endurecimiento de dicho cemento con respecto a la velocidad de endurecimiento de un MSPC producido mediante un procedimiento que carece de dicha etapa de aditivar dicho aditivo.

- 35 Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un procedimiento como se ha definido en cualquiera de los anteriores para alterar ventajosamente la velocidad de endurecimiento de un MSPC como se ha definido anteriormente, en el que dicho producto aglutinante es especialmente isomorfo del $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$.

- Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un procedimiento para alterar ventajosamente la
- 40 velocidad de endurecimiento de un MSPC como se ha definido anteriormente, en el que dicho aditivo que contiene flúor es un retardante seleccionado entre el grupo que consiste de (a) sales de metales alcalinos de $[MF_6]^{n-}$, (b) sales de metales alcalinotérreos de $[MF_6]^{n-}$, (c) H_nMF_6 y (d) cualquier combinación de los mismos; y adicionalmente en el que M representa cualquier elemento que puede formar con el flúor un anión de fórmula empírica $[MF_6]^{n-}$, en la que n es un número entero.

- 45 Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un procedimiento de ese tipo, en el que M se ha seleccionado entre el grupo constituido por (a) Ti ($n = 2$), (b) Zr ($n = 2$), (c) Sb ($n = 1$), y (d) cualquier combinación de los mismos.

- 50 Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un procedimiento de ese tipo, en el que dicho retardante se ha seleccionado entre el grupo que consiste de (a) Na_2TiF_6 ; (b) K_2TiF_6 ; y (c) cualquier combinación de los anteriores.

- Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un procedimiento para alterar ventajosamente la
- 55 velocidad de endurecimiento de un MSPC como se ha definido anteriormente, en el que dicho retardante está presente en una cantidad de entre 0,05 % y aproximadamente el 5% en peso basado en el peso de cemento seco.

- Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un procedimiento para alterar ventajosamente la
- 60 velocidad de endurecimiento de un MSPC como se ha definido anteriormente, en el que dicho aditivo que contiene flúor es un acelerante seleccionado entre el grupo que consiste de (a) sales de metales alcalinos de $[MF_6]^{n-}$, (b) sales de metales alcalinotérreos de $[MF_6]^{n-}$, (c) $H_nMF_6^{-2}$ y (d) cualquier combinación de los mismos; y adicionalmente en el que M representa cualquier elemento que puede formar con el flúor un anión de fórmula empírica $[MF_6]^{n-}$, en la que n es un número entero positivo.

- 65 Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un procedimiento de ese tipo, en el que M se ha

seleccionado entre el grupo constituido por (a) Si (n = 2), (b) Al (n = 3), (c) P (n = 1), y (d) cualquier combinación de los mismos.

Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un procedimiento de ese tipo, en el que dicho acelerante es K_3AlF_6 .

Es un objeto adicional de la presente invención dar a conocer un procedimiento para alterar ventajosamente la velocidad de endurecimiento de un MSPC como se ha definido anteriormente, en el que dicho acelerante está presente en una cantidad de entre 0,05 % y aproximadamente el 5% en peso basado en el peso de cemento seco.

10 Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra una serie de gráficos que ilustran los efectos de agregar H_2TiF_6 sobre la velocidad de aumento de temperatura, la potencia de mezclado, y la fuerza de penetración Vicat del cemento Nova-Set en función de la concentración de H_2TiF_6 y el tiempo.

La Fig. 2 muestra gráficos que ilustran los efectos de diferentes aditivos que contienen flúor sobre la temperatura de la pasta en función del tiempo después del inicio del mezclado.

20 La Fig. 3 muestra gráficos que ilustran los efectos de diferentes aditivos que contienen flúor sobre la temperatura del cemento colado medida 15 minutos después del periodo de mezclado.

La Fig. 4 muestra gráficos que ilustran los efectos de diferentes aditivos que contienen flúor sobre la potencia de mezclado en función del tiempo durante la mezcla de la pasta.

25 La Fig. 5 muestra un gráfico que ilustra los efectos de los aditivos de $[TiF_6]^{-2}$ sobre la fuerza Vicat en función de tiempo tras el máximo de mezclado y posterior colada.

La Fig. 6 muestra gráficos que ilustran los efectos de diferentes aditivos sobre la fuerza de penetración Vicat en función tras finalizar el periodo de mezclado de 15 minutos.

La Fig. 7 muestra gráficos que ilustran los efectos de diferentes aditivos sobre la resistencia a la compresión del cemento fraguado (tiempo de mezcla de 15 minutos) en función del tiempo después de la colada.

35 Modos de llevar a cabo la invención

Otros objetos y el alcance completo sobre la aplicabilidad de la presente invención serán evidentes para el experto en la técnica a partir de la descripción detallada que se proporciona a partir de ahora en el presente documento. Deberá entenderse, sin embargo, que la descripción detallada y los ejemplos específicos, aunque indican realizaciones preferidas de la invención, se proporcionan con fines meramente ilustrativos, ya que varios cambios y modificaciones de la invención serán evidentes para un experto en la técnica a partir de esta descripción detallada. Sin embargo, la invención no queda limitada a lo ilustrado en las figuras y descrito en la memoria descriptiva, sino únicamente a lo indicado en las reivindicaciones adjuntas, cuyo alcance adecuado se determinará únicamente por la interpretación más amplia de dichas reivindicaciones.

45 Los inventores desean adoptar las siguientes definiciones en la descripción detallada que aparece a continuación:

"Retardante" se refiere a un aditivo que se agrega a un cemento o mezcla de cemento o que tiene el efecto de ralentizar la velocidad a la que el cemento o mezcla de cemento se endurece con respecto a la velocidad de endurecimiento de un cemento o mezcla de cemento que sea idéntico en todos los aspectos, excepto por la presencia del aditivo;

"Acelerante" se refiere a un aditivo que se agrega a un cemento o mezcla de cemento o que tiene el efecto de acelerar la velocidad a la que el cemento o mezcla de cemento se endurece con respecto a la velocidad de endurecimiento de un cemento o mezcla de cemento que sea idéntico en todos los aspectos, excepto por la presencia del aditivo.

"Aglutinante" se refiere a un compuesto formado durante la interacción entre la mezcla de cemento seco y agua que transmite una elevada resistencia a la compresión al cemento.

"Fraguado" se refiere al endurecimiento del cemento.

"Cemento de referencia" se refiere a una formulación de cemento básica que no contiene ningún aditivo.

65 Con referencia a las cantidades, El término "aproximadamente" se refiere a una cantidad de $\pm 20\%$ de la cantidad

indicada.

La formulación básica de la mezcla de cemento se descrita a partir de ahora en el presente documento es una mezcla seca de MgO en polvo, KH_2PO_4 en polvo, y una fase agregada seleccionada entre CaSiO_3 (wollastonita), cenizas volantes, y arena de mar, en una proporción de aproximadamente 10:35:55 en peso. Esta formulación se denominará a partir de ahora en el presente documento como "**Nova-Set**". En la mejor realización de la invención, se utiliza MgO calcinado a fondo, y se añade a la mezcla Nova-Set una cantidad predeterminada de un aditivo que contiene flúor. A continuación se añade agua en cantidad suficiente (por lo menos estequiométricamente) para permitir el endurecimiento hidráulico del cemento. La mezcla húmeda se mezcla a continuación durante al menos 15 minutos y, a continuación, se vierte. En algunos de los ejemplos detallados a continuación, una parte de la mezcla se mezcló hasta convertirse en demasiado viscosa para seguir mezclando. En otras realizaciones de la invención, en lugar de añadir el aditivo a la mezcla Nova-Set seca, se prepara una disolución o suspensión acuosa del aditivo en agua suficiente para permitir el endurecimiento hidráulico del cemento. A continuación, la mezcla Nova-Set seca se añade a esta disolución o suspensión acuosa, y el cemento se prepara como se ha indicado anteriormente.

Todos los aditivos dados a conocer en la presente invención son compuestos que contienen aniones de la fórmula general $[\text{NE}_6]^{n-}$. Como se analiza en detalle más adelante, cuando $M = \text{Ti}$ o Zr ($n = 2$), el aditivo es un retardante. Para estos aditivos, el contraión se selecciona entre el grupo que contiene W, cationes de metales alcalinos, y cationes de metales alcalinotérreos. En la mejor forma de llevar a cabo la invención, $M = \text{Ti}$, el contraión es W, Na^+ o K^+ , y el aditivo está presente en una cantidad entre 0,05 % y aproximadamente el 5% en peso basado en el peso del cemento seco. Una realización típica contiene aproximadamente un 1% en peso de aditivo basado en el peso seco del producto final. Los autores resaltan que, cuando el contraión es W, el aditivo (H_2MF_6) reacciona con el MgO presente en la mezcla Nova-Set para formar la sal fuertemente soluble MgMF_6 (y H_2O); de esta manera, la adición de H_2MF_6 es esencialmente equivalente a la adición de MgMF_6 .

Por otra parte, como se analiza en detalle más adelante, cuando $M = \text{Si}$ ($n = 2$), Al ($n = 3$), o P ($n = 1$), el aditivo es un acelerante. También en esos casos, el contraión se selecciona entre el grupo que consiste en W, cationes de metales alcalinos, y cationes de metales alcalinotérreos. En la mejor forma de llevar a cabo la invención, $M = \text{Al}$, el contraión es K^+ , y el acelerante está presente en una cantidad entre 0,05 % y el 5% en peso basado en el peso del cemento seco. Una realización típica contiene aproximadamente un 1% en peso de aditivo basado en el peso seco del producto final.

Como ejemplo no limitante de las propiedades de los aditivos descritos en el presente documento, se presentan a continuación los gráficos que comparan las propiedades del Nova-Set que contiene adicionalmente estos aditivos con las propiedades del Nova-Set que no contiene aditivos. En estos ejemplos, la mezcla de polvo se fabricó mediante una mezcladora Kenwood modelo KM415 con analizador de energía trifásico. Durante el mezclado, la temperatura se midió con un analizador de temperatura Elcontrol OPTCTL Microvip 3 T20. Se utilizó un equipo EInet - Gewiss GW44208 IP56 para las mediciones de potencia. La medición de la fuerza de penetración Vicat se realizó según con la norma ASTM C 403/C 403M - 06 mediante el uso de un equipo Humboldt I Gilson modelo MH 570 con una altura de muestra de 40 mm y un diámetro de muestra de 90 mm. Las mediciones de RC se realizaron mediante un equipo INSTRON 550R provisto de una célula de carga de 10 toneladas. Las densidades de las coladas se calcularon a partir de las mediciones de peso y volumen, en donde los volúmenes se calcularon a partir de las mediciones de los radios y las alturas de las coladas cilíndricas.

Se hace referencia ahora a la Fig. 1, que muestra el efecto de utilizar H_2TiF_6 como aditivo sobre diferentes parámetros físicos del cemento. La Fig. 1a muestra la temperatura de la pasta y la mezcla de energía en función del tiempo tras el comienzo del mezclado. En esta figura, una mezcla que contiene un 0,25 % del aditivo H_2TiF_6 se compara con una muestra de referencia preparada sin añadir ningún tipo de aditivo. Las mediciones de temperatura (a la izquierda del eje y) demuestran que el H_2TiF_6 actúa como retardante, en que se retarda en más de media hora el aumento de la temperatura durante el mezclado. Un efecto similar se observa en la potencia de mezclado (a la derecha del eje y), en el que se observa un retraso similar cuando el cemento incluye el aditivo H_2TiF_6 . La Fig. 1b muestra las mediciones de la fuerza de compresión Vicat realizadas en función del tiempo tras la colada después de un periodo de mezclado de 15 minutos, para una serie de experimentos con diferentes cantidades de aditivo. Los resultados demuestran claramente que el H_2TiF_6 actúa como retardante en todas las concentraciones utilizadas, y, de forma más importante, es que, mientras un 1% de retardante reduce la resistencia a la compresión final, ~0,4% de retardante mejora en realidad la resistencia a la compresión final.

Se hace referencia ahora a la Fig. 2, que muestra la temperatura del cemento en función del tiempo tras el comienzo del mezclado. La Fig. 2a muestra los resultados para un cemento que contiene un retardante (1% p/p de K_2TiF_6 o Na_2TiF_6) comparados con un cemento referencia que no contiene aditivos. Como se puede observar claramente en la figura, la velocidad de aumento de la temperatura producido es significativamente menor cuando el aditivo está presente, lo que indica que la reacción exotérmica avanza mucho más lentamente en estos casos (es decir, la velocidad de fraguado se ha ralentizado de forma significativa). La Fig. 2b muestra los resultados para un cemento que contiene 1% p/p de K_3AlF_6 o Na_3AlF_6) comparados con un cemento de referencia que no contiene aditivos. De nuevo, el efecto del aditivo puede verse claramente; en este caso, sin embargo, la velocidad de aumento de la

temperatura es más rápida cuando el aditivo está presente, lo que indica que las sales el $[\text{AlF}_6]^{3-}$ aceleran el endurecimiento exotérmico del cemento, siendo K_3AlF_6 el acelerante más eficaz de los dos. El efecto acelerante/retardante específico depende tanto de M como del contraión. De esta manera, por ejemplo, un aditivo que contiene M = Zr y K^+ como contraión actúa como retardante, mientras que un aditivo que contiene M = P y Na^+ como contraión actúa como acelerante. El diferente grado en el que los distintos iones afectan a la velocidad de endurecimiento se puede utilizar en las realizaciones adicionales en las que el operario ajusta la velocidad de endurecimiento mediante el uso de una mezcla de sales adecuada que tiene propiedades diferentes.

Se hace referencia ahora a la Fig. 3, que muestra los resultados de las mediciones de la temperatura del producto colado tras 15 minutos de mezclado (a diferencia de las mediciones de temperatura mostrada en la Fig. 2, que se hicieron durante la mezcla del cemento). La Fig. 3a compara los resultados del Nova-Set que contiene un retardante (1% p/p de cualquiera de K_3AlF_6 o Na_3AlF_6) con un cemento que no contiene aditivos; y la Fig. 3b compara los resultados del Nova-Set al que se añadió un acelerante (1% p/p de K_3AlF_6 o Na_3AlF_6) con el de un cemento que no contiene aditivos. Como se puede observar en estas figuras, el efecto retardante acelerante o se extiende más allá del tiempo de mezclado. En el caso del M_2TiF_6 al 1%, el efecto retardante al menos una hora después del inicio del mezclado.

Se hace referencia ahora a la Fig. 4, que muestra la potencia utilizada por el mezclador Kenwood durante el mezclado en función del tiempo para las composiciones de cemento con y sin aditivos. La Fig. 4a compara los resultados para un cemento que contiene un retardante (1 % p/p de K_2TiF_6 o Na_2TiF_6) con los obtenidos para un cemento que no contiene aditivos. La lenta disminución en la potencia de mezclado y el mayor tiempo necesario para alcanzar el aumento repentino en la potencia de mezclado para los cementos que contienen el retardante demuestra adicionalmente la eficacia del $[\text{TiF}_6]^{2-}$ como retardante. Se debe destacar que el valor final alcanzado es independiente de si el cemento contiene o no contiene el retardante, una evidencia adicional que, aunque el aditivo afecta al tiempo de fraguado, no altera significativamente las propiedades del cemento después de fraguar. La Fig. 4b muestra los resultados para composiciones de cemento que contienen acelerante (1% p/p de K_3AlF_6 o Na_3AlF_6) comparados con un cemento de referencia que no contiene ningún aditivo. En estos casos, la potencia de mezclado disminuye más rápidamente en función del tiempo para las composiciones que contienen acelerante, el efecto opuesto observado a la adición de un retardante, y consistente con los resultados anteriores. De nuevo, se puede observar que las propiedades acelerantes/retardantes específicas del aditivo dependen de M y del contraión.

Se hace referencia ahora a la Fig. 5, que muestra los resultados de las pruebas de la fuerza penetración Vicat para el Nova-Set que contiene 1% p/p de M_2TiF_6 (M = K, Na) en función del tiempo a partir de la cual la viscosidad se vuelve demasiado alta para permitir un mezclado adicional. Para una composición de un cemento no contiene ningún aditivo, la fuerza alcanza 890 N (200 lbf) en menos de 30 min. Para M = K, no se alcanzan los 890 N (200 lbf) hasta aproximadamente 50 minutos, mientras que para M = Na, esto no se consigue ni siquiera transcurridos 90 min. Estos resultados demuestran claramente que solo la velocidad de reacción es más lenta para el cemento que contienen el aditivo (como se muestra en las Figs. 2 y 3), sino que también el aditivo está disminuyendo el tiempo que se tarda en alcanzar un determinado nivel de dureza. Además, es evidente a partir de la FIG. 5 que incluso cuando hay aditivo presente, el cemento suele alcanzar la misma dureza que un cemento equivalente que carece del aditivo. Debido al prolongado tiempo de mezclado en estos experimentos, en el momento en que la mayoría de las pastas alcanzan la etapa de endurecimiento, la fuerza de penetración Vicat ya era de 445 N (>100 lbf), por lo que no se pueden realizar en todos los casos las mediciones de la fuerza de penetración Vicat.

Se hace referencia ahora a la Fig. 6, que muestra los resultados de las pruebas de penetración Vicat en función del tiempo después de un período de mezcla 15 minutos. La Fig. 6a muestra los resultados para un cemento al que se ha añadido un retardante (1% de K_2TiF_6 o Na_2TiF_6). La Fig. 6b muestra los resultados para un cemento al que se ha añadido un acelerante (1% p/p de K_3AlF_6 o Na_3AlF_6); y la Fig. 6c muestra los resultados para cementos que contienen una variedad de aditivos que contienen flúor. Estos resultados muestran la misma tendencia en el comportamiento que las observadas para el resto de propiedades (Figs. 1-4) y en las pruebas de fuerza de penetración Vicat realizadas durante el período de mezclado.

Se hace referencia ahora a la Fig. 7, que muestra los resultados de las mediciones de RC para cementos (coladas sin pulir) de diferentes composiciones en función del tiempo tras el fraguado del cemento. En esta figura, las propiedades se van a medir en una escala temporal de decenas de días en lugar de decenas de minutos. La Fig. 7a muestra los resultados para un cemento al que se ha añadido un retardante (1 % de K_2TiF_6 o Na_2TiF_6). La Fig. 7b muestra los resultados para un cemento al que se ha añadido un acelerante (1% p/p de K_3AlF_6); y la Fig. 7c muestra los resultados para cementos que contienen una variedad de aditivos adicionales que contienen flúor. En todos los casos, El cemento se mezcló mezclado durante 15 min. Aunque existe dispersión de los datos, es evidente que solamente hay pequeñas diferencias a largo plazo entre la resistencia a la compresión del cemento que contiene un aditivo y la que presenta el cemento al que no se ha añadido ningún aditivo.

A partir de los resultados de las figuras, se puede observar que los aditivos dados a conocer en el presente documento tienen las propiedades deseables de poder alterar significativamente el tiempo de endurecimiento de un MSPC, pero al mismo tiempo, además, sin afectar de forma significativa al resto de propiedades físicas del cemento

endurecido. La densidad aparente de cada colada se calculó a partir de la medición de las dimensiones y del peso, y estuvieron comprendidas entre 1,88 y 2,04 g/cm³ ($=1,95 \pm 0,05$ g/cm³) y la RC estuvo comprendida en el intervalo entre 36 y 51 MPa. Adicionalmente, los resultados muestran que todas las sales de [MF₆]ⁿ⁻ ensayadas se encuentran comprendidas en un continuum desde retardante fuerte a acelerante fuerte. Los inventores concluyen, por tanto, que cualquier sal de [MF₆]ⁿ⁻ (no sólo el conjunto de resultados notificados en el presente documento) actuarán alterando el índice de endurecimiento del MSPC al que se hayan agregado.

Sigue a continuación una serie de descripciones detalladas de un conjunto de ejemplos no limitantes de los efectos de los aditivos dados a conocer sobre las propiedades del cemento. Los datos presentados en tablas son idénticos a los que aparecen en los gráficos mostrados en las Figs. 1- 7 y descritos anteriormente.

Ejemplos 1 - 6 (H₂TiF₆)

El ejemplo 1 es un experimento de control (sin aditivo) que demuestra las propiedades naturales del cemento Nova-Set sin adición de retardante o acelerante. Los ejemplos 2 y 6 son ejemplos no limitantes que demuestran los efectos de añadir cantidades variables de K₂TiF₆ al cemento. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 1a: se añadieron 396 g de agua (25 °C) a 1570 g de Nova-Set. El cemento se mezcló hasta que la viscosidad fue demasiado elevada para conseguir un mezclado adicional. No se realizó la colada.

Ejemplo 1b: se añadieron 396 g de agua (25 °C) a 1570 g de Nova-Set. El cemento se mezcló durante 15 minutos y se vertió.

Ejemplo 2: 3,3 g de una disolución acuosa al 60% de H₂TiF₆ se añadieron a agua suficiente (25 °C) para preparar un total de 396 g. La disolución resultante se agregó a 1570 g de Nova-Set (es decir, el contenido del cemento en H₂TiF₆ fue del 0,1 % p/p con respecto al peso final de la colada). El cemento se mezcló durante 15 minutos y se vertió a continuación .

Ejemplo 3: 8,3 g de una disolución acuosa al 60% de H₂TiF₆ se añadieron a agua suficiente (25 °C) para preparar un total de 396 g. La disolución resultante se agregó a 1570 g de Nova-Set (es decir, el contenido del cemento en H₂TiF₆ fue del 0,25% p/p con respecto al peso final de la colada). El cemento se mezcló hasta que la viscosidad fue demasiado elevada para conseguir un mezclado adicional; no se realizó la colada.

Ejemplos 4 - 6: 9,9 g, 13,2 g, o 33,0 g, respectivamente, de una disolución acuosa al 60% de H₂TiF₆ se añadieron a agua suficiente (25 °C) para preparar un total de 396 g. La disolución resultante se agregó a 1570 g de Nova-Set (es decir, El contenido en H₂TiF₆ fue de 0,3 , 0,4, o 1,0 %, p/p con respecto al peso final de la colada, respectivamente). El cemento se mezcló durante 15 minutos y se vertió a continuación .

TABLA 1

Ej,	[H ₂ TiF ₆] %p/p	Tiempo de mezclado (min)	Fuerza Vicat (N)/(lbf)	Tiempo hasta alcanzar la fuerza Vicat	Tiempo hasta el aumento en la potencia de mezclado (min)	Tiempo hasta alcanzar 35° C (min)	Resistencia a la compresión (MPa)	
							7 días	28 días
1a	0	-	-	-	20	12	-	-
1b	0	15	462,5 (104)	34	-	-	40	45
2	0,1	15	444,8 (100)	44	-	-	42	49
3	0,25	*	-	-	61	27	-	-
4	0,3	15	444,8 (100)	49	-	-	53	58
5	0,4	15	431,5 (100)	83	-	-	48	63
6	10,0	15	444,8 (100)	156	-	-	17	24

* Mezclado hasta que la viscosidad fue demasiado elevada para conseguir un mezclado adicional

Ejemplos 7-13

Los ejemplos 7-13 presentan resultados experimentales conseguidos que son ejemplos no limitantes de las ventajas de la presente invención. En todos estos experimentos, el cemento se mezcló hasta que la viscosidad fue demasiado elevada para conseguir un mezclado adicional. De los resultados de estos experimentos, se puede observar que los aditivos que contienen flúor pueden tener efectos importantes sobre parámetros tales como el

tiempo de fraguado, pero no tienen ningún efecto perjudicial observable sobre las propiedades físicas del cemento, tales como su resistencia a la compresión.

Ejemplo 7: Este ejemplo es un experimento de control, que utiliza un cemento de referencia que no contiene aditivos. Se añadieron 1884 g de Nova-Set a 475,2 g de agua (25 °C) durante 1,5 minutos. El cemento se mezcló hasta que la viscosidad fue demasiado elevada para conseguir un mezclado adicional.

Ejemplos 8 - 13: 1884 g de Nova-Set y un aditivo al 1% (p/p con respecto al peso final fraguado) se introdujeron en 475,2 g de agua (25 °C) durante 1,5 minutos. El cemento se mezcló hasta que la viscosidad fue demasiado elevada para conseguir un mezclado adicional.

La Tabla 2 resume los resultados de los ejemplos 7-13. En estos ejemplos, la mejor medida del efecto acelerante o retardante del aditivo es la derivada temporal de la temperatura. Por lo tanto, además de la temperatura máxima ($T_{m\acute{a}x}$) y el tiempo $t_{m\acute{a}x}$ para llegar a dicha temperatura, también se proporciona la relación $\Delta T/T_{m\acute{a}x}$ (en la que ΔT = cambio de temperatura total, es decir, ($T_{m\acute{a}x} - 25$)).

TABLA 2

Ej.	Aditivo	$T_{m\acute{a}x}$ °C	$t_{m\acute{a}x}$ hasta $T_{m\acute{a}x}$, min	$\Delta T/T_{m\acute{a}x}$, °C/min	Tiempo hasta alcanzar la potencia de mezclado máximo, min
7	ninguno	42,0	24	0,71	23
8a	Na_2TiF_6	44,0	43	0,44	44
8b	K_2TiF_6	43,8	45	0,42	31
9	K_2ZrF_6	40,0	23	0,65	24
10a	Na_3AlF_6	40,0	22	0,68	23
10b	K_3AlF_6	41,5	20	0,83	21
11a	$NaPF_6$	41,0	20	0,80	20
11b	KPF_6	42,2	27	0,64	27
12	K_2SiF_6	41,7	22	0,76	23
13	$NaSbF_6$	43,0	36	0,50	26

Ejemplos 14 - 20:

Para demostrar adicionalmente las ventajas de la presente invención y con el fin de proporcionar más datos para determinar las condiciones experimentales óptimas, se llevó a cabo una serie de experimentos adicional. Los resultados mostrados gráficamente fueron extraídos de esta serie de experimentos. El Ejemplo 14 es un experimento de control (sin aditivo) para ilustrar las propiedades originales de cemento. Para cada uno de los Ejemplos 14 - 20, el cemento se preparó añadiendo 475,2 g de agua a 25 °C a 1884 g de Nova-Set (ejemplo 14) o a una mezcla de 1884 g de Nova-Set y 23,6 g de aditivo (es decir, 1% p/p con respecto al peso final de la colada, Ejemplos 15 - 20). Para cada composición, la mezcla de polvo y agua se mezcló durante 15 minutos y se vertió. Las mediciones realizadas sobre el producto colado se resumen en la Tabla 3.

Las relaciones $\Delta T/T_{m\acute{a}x}$, y $\Delta F/t_v$ en donde ΔT y $T_{m\acute{a}x}$ son como se han definido anteriormente, ΔF es la variación en la fuerza de penetración Vicat, y t_v es el tiempo necesario para alcanzar una fuerza de penetración Vicat de 100 lbp (445 N). Estas relaciones proporcionan una medida útil de la magnitud del efecto retardante o acelerante de un aditivo en particular.

TABLA 3

Ej	Aditivo	$T_{m\acute{a}x}$ °C	$t_{m\acute{a}x}$ hasta $T_{m\acute{a}x}$, min	t_v , /min	100/ t_v (N/min)/(fbf/ min)	Resistencia a la compresión	
						7 días	28 días
14	Na_2TiF_6	59	31		14,2 (3,2)	43,8	46,9
15a	K_2TiF_6	51	55	48	9,3 (2,1)	28,8	34,6
15b	K_2TiF_6	52	50	41	10,7 (2,4)	30,1	36,4
16	Na_3ZrF_6	61	36	33	13,3 (3,0)	40,5	51,4

17a	K_3AlF_6	61	35	32	13,8(3,1)	41,0	44,7
17b	K_3AlF_6	61	32	28	16,0 (3,6)	39,8	41,8
18a	$NaPF_6$	59	40	38	11,6 (2,6)	29,1	35,6
18b	KPF_6	59	45	42	10,7 (2,4)	-	36,1
19	K_2SiF_6	61	37	35	12,9 (2,9)	34,2	40,6
20	$NaSbF_6$	52	40	32	13,8(3,1)	47,6	50,4

Los resultados resumidos en las tablas y que se han mostrado gráficamente en las figuras muestran claramente que los aditivos de $[MF_6]^{n-}$ tienen un efecto significativo sobre el tiempo de endurecimiento del MSPC sin tener efectos perjudiciales sobre las propiedades físicas del cemento. Basándose en estos resultados, los investigadores concluyen que estos efectos son una propiedad general de los aditivos de $[MF_6]^{n-}$. En particular, se espera un comportamiento para otras sales de elementos alcalinos y alcalinotérreos de TiF_6^{2-} y ZrF_6^{2-} , y ciertamente, de que cualquier sal de un anión $[MF_6]^{n-}$, en el que M sea cualquier elemento que pueda formar un anión con el flúor.

REIVINDICACIONES

1. Un cemento silicofosfatado de magnesio (MSPC) **caracterizado porque** dicho MSPC comprende:
- 5 a. una mezcla de cemento seco a la que añade un aditivo que contiene flúor, que comprende:
- i. MgO;
- ii una sal o ácido de fosfato seleccionado del grupo que consiste de (a) una sal de fosfato o ácido de la fórmula general M, que se ha seleccionado entre el grupo que consiste de H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄, y cualquier combinación de los anteriores; (b) cualquier otra sal o ácido de fosfato que proporcione un producto aglutinante caracterizado por la fórmula química empírica MMgPO₄ • 6H₂O; y (c) cualquier combinación de los anteriores;
- 10 de los anteriores; (b) cualquier otra sal o ácido de fosfato que proporcione un producto aglutinante caracterizado por la fórmula química empírica MMgPO₄ • 6H₂O; y (c) cualquier combinación de los anteriores;
- iii. una fase agregada seleccionada entre el grupo que contiene (a) CaSiO₃, (b) SiO₂, (c) cenizas volantes, (d) arena de mar,
- 15 de mar,
- y (e) cualquier combinación de los mismos; y,
- iv. un retardante seleccionado del grupo que consiste de (a) sales de metales alcalinos TiF₆²⁻, (b) sales de metales alcalinotérreos de TiF₆²⁻, y (c) H₂TiF₆²⁻; y cualquier combinación de los mismos; y,
- 20 b. al menos una cantidad estequiométrica de agua;
2. Un cemento silicofosfatados de magnesio (CEPM), **caracterizado porque** dicho CEPM comprende:
- 25 a. una mezcla de cemento seco, que comprende
- i. MgO;
- ii una sal o ácido de fosfato seleccionado del grupo que consiste de (a) una sal de fosfato o ácido de la fórmula general M_xH_yPO₄ (1 ≤ x ≤ 3, y = 3-x), en la que M se ha seleccionado entre el grupo que consiste de H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄, y cualquier combinación de los anteriores; (b) cualquier otra sal o ácido de fosfato que proporcione un producto aglutinante caracterizado por la fórmula química empírica MMgPO₄ • 6H₂O; y (c) cualquier combinación de los anteriores;
- 30 de los anteriores;
- iii. una fase agregada seleccionada entre el grupo que contiene (a) CaSiO₃, (b) SiO₂, (c) cenizas volantes, (d) arena de mar, y (e) cualquier combinación de los mismos; y,
- 35 b. al menos una cantidad estequiométrica de agua, conteniendo dicha agua un retardante seleccionado del grupo que consiste de (a) sales de metales alcalinos TiF₆²⁻, (b) sales de metales alcalinotérreos de TiF₆²⁻, y (c) H₂TiF₆²⁻; y (d) cualquier combinación de los anteriores.
- 40 de los anteriores.
- 3 El MSPC de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la estructura cristalina de dicho producto es isomorfa del NH₄MgPO₄ • 6H₂O.
- 45 4 El MSPC de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** dicho retardante se ha seleccionado entre el grupo que consiste de (a) Na₂TiF₆; (b) K₂TiF₆; (c) H₂TiF₆²⁻; y (d) cualquier combinación de los anteriores.
- 50 5 El MSPC de la reivindicación 4, **caracterizado porque** dicho retardante está presente en una cantidad entre aproximadamente 0,05 % y aproximadamente el 5% en peso basado en el peso de cemento seco.
- 6 Un procedimiento para ralentizar la velocidad de endurecimiento de un MSPC, que comprende las etapas de
- 55 a. obtener una mezcla de cemento silicofosfatado de magnesio, comprendiendo dicha mezcla de cemento
- i. MgO;
- ii una sal de fosfato seleccionado del grupo que consiste de (a) una sal de fosfato o ácido de la fórmula general M_xH_yPO₄ (1 ≤ x ≤ 3, y = 3-x), en la que M se ha seleccionado entre el grupo que consiste de H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄, y cualquier combinación de los anteriores; (b) cualquier otra sal o ácido de fosfato que proporcione un producto aglutinante **caracterizado por** la fórmula química empírica MMgPO₄ • 6H₂O; y (c) cualquier combinación de los anteriores; y iii. una fase agregada seleccionada entre el grupo que contiene (a) CaSiO₃, (b) SiO₂, (c) cenizas volantes, (d) arena de mar, y (e) cualquier combinación de los mismos; y,
- 65 volantes, (d) arena de mar, y (e) cualquier combinación de los mismos; y,

b. agregar al menos una cantidad estequiométrica de agua a dicha mezcla de cemento;

caracterizado porque dicho procedimiento comprende además una etapa de aditivar dicha mezcla de cemento con un retardante seleccionado entre el grupo que consiste de (a) sales de metales alcalinos de TiF_6^{2-} , (b) sales de metales alcalinotérreos de TiF_6^{2-} , y (c) realizándose dicha etapa de aditivar el H_2TiF_6 antes de dicho paso de agregar al menos una cantidad estequiométrica de agua.

7. Un procedimiento para ralentizar la velocidad de endurecimiento de un MSPC, que comprende las etapas de:

a. obtener una mezcla de cemento silicofosfatado de magnesio que comprende

i. MgO ;

ii una sal o ácido de fosfato seleccionado del grupo que consiste de (a) una sal de fosfato o ácido de la fórmula general $\text{M}_x\text{H}_y\text{PO}_4$ ($1 \leq x \leq 3$, $y = 3-x$), en la que M se ha seleccionado entre el grupo que consiste de H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , y cualquier combinación de los anteriores; (b) cualquier otra sal o ácido de fosfato que proporcione un producto aglutinante caracterizado por la fórmula química empírica $\text{MMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; y (c) cualquier combinación de los anteriores; y

iii una fase agregada seleccionada entre el grupo que contiene CaSiO_3 , SiO_2 , cenizas volantes, arena de mar, y cualquier combinación de los mismos;

b. obtener al menos una cantidad estequiométrica de agua;

caracterizado porque dicho procedimiento comprende además las etapas de:

c. agregar a dicha cantidad al menos estequiométrica de agua, un retardante del grupo que consiste de (a) sales de metales alcalinos de TiF_6^{2-} , (b) sales de metales alcalinotérreos de TiF_6^{2-} , (c) H_2TiF_6 y (d) cualquier combinación de los mismos.

produciendo de esta forma una combinación de dicho aditivo que contiene flúor en dicho volumen de agua seleccionado entre el grupo que consiste de (a) una suspensión, (b) una disolución, y (c) cualquier combinación de los anteriores;

d. aditivar dicha mezcla de cemento y dicha suspensión y/o disolución;

8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado porque** de dicho producto aglutinante es isomorfo del $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado porque** dicho retardante se ha seleccionado entre el grupo que consiste de (a) Na_2TiF_6 ; (b) K_2TiF_6 ; (c) H_2TiF_6 y (d) cualquier combinación de los anteriores.

10. El procedimiento de reivindicación 9, **caracterizado porque** dicho retardante está presente en una cantidad entre aproximadamente 0,05 % y aproximadamente el 5% en peso basado en el peso de cemento seco.

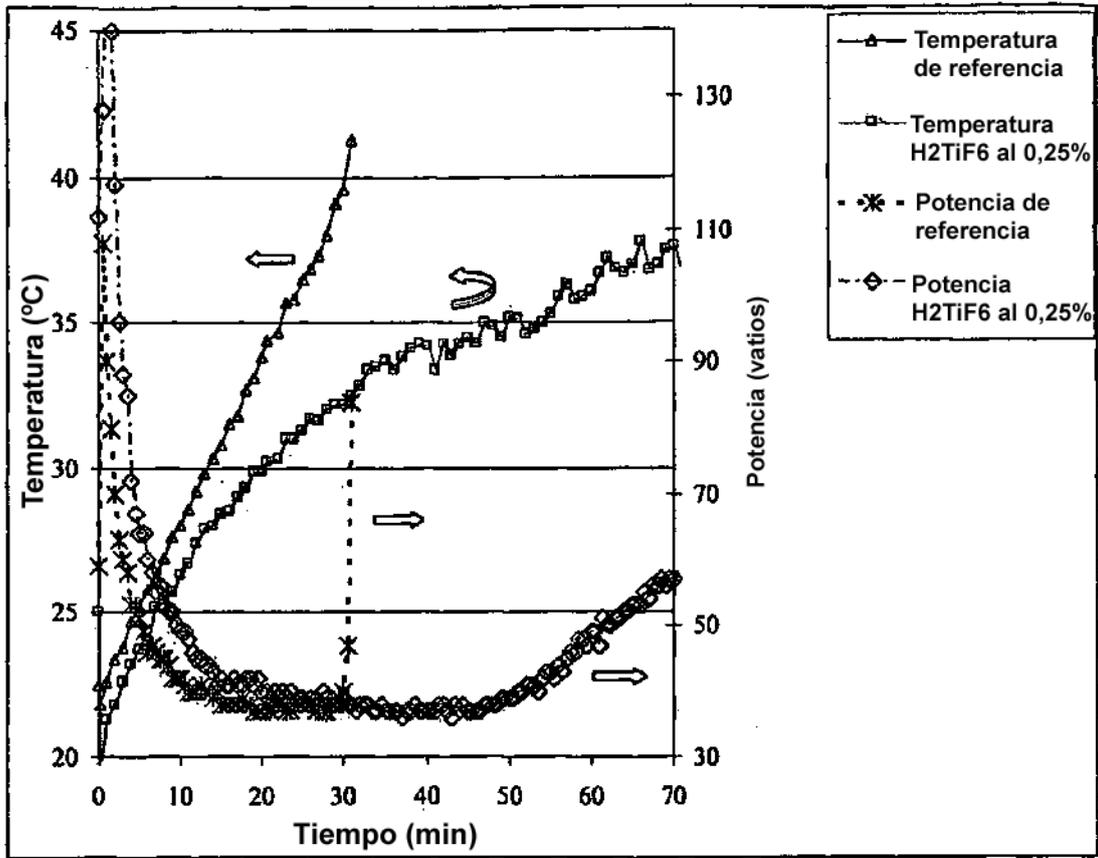


FIG. 1A

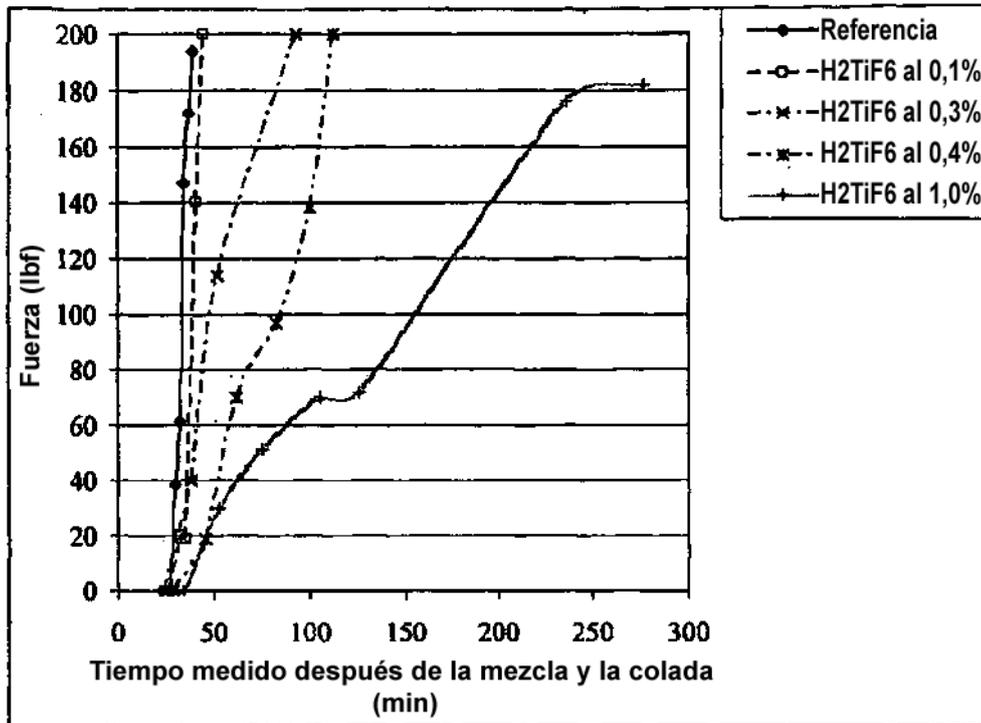


FIG. 1B

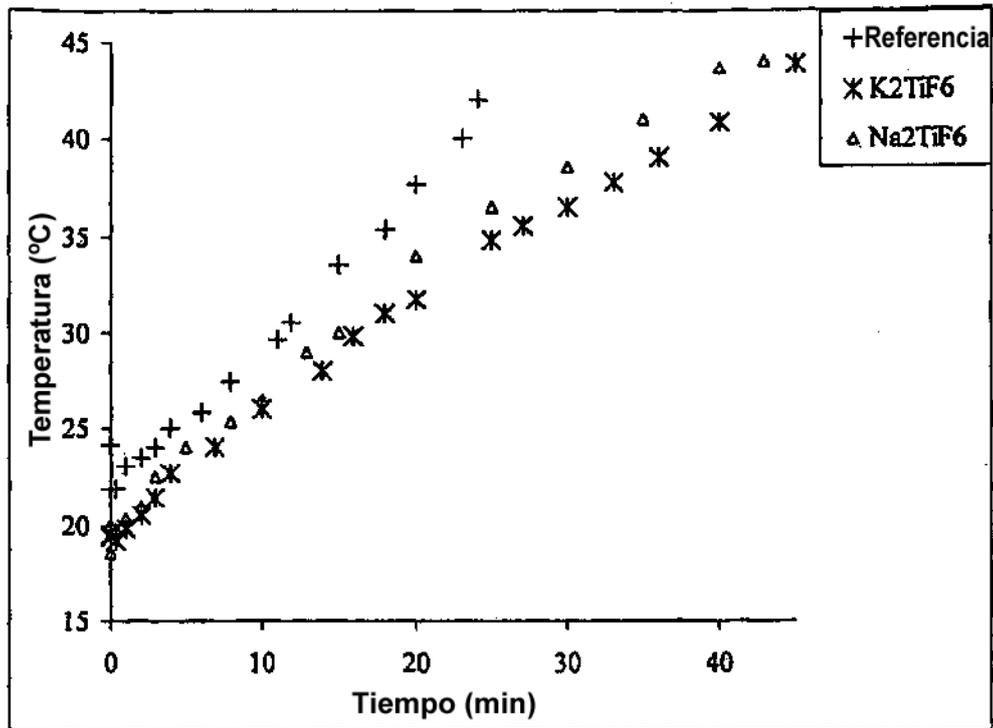


FIG. 2A

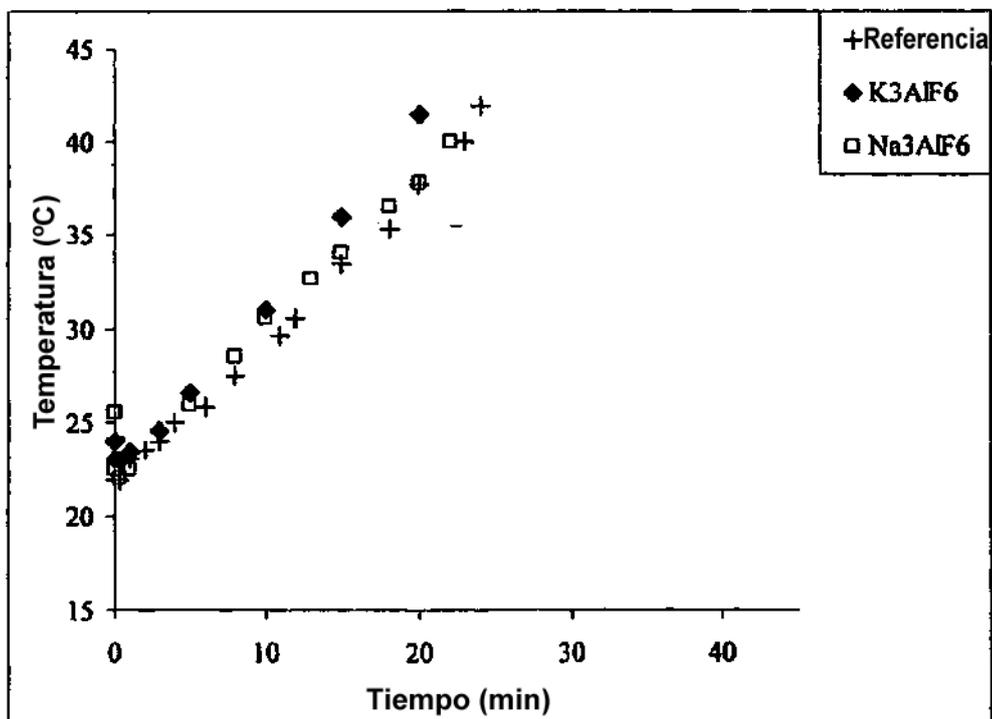


FIG. 2B

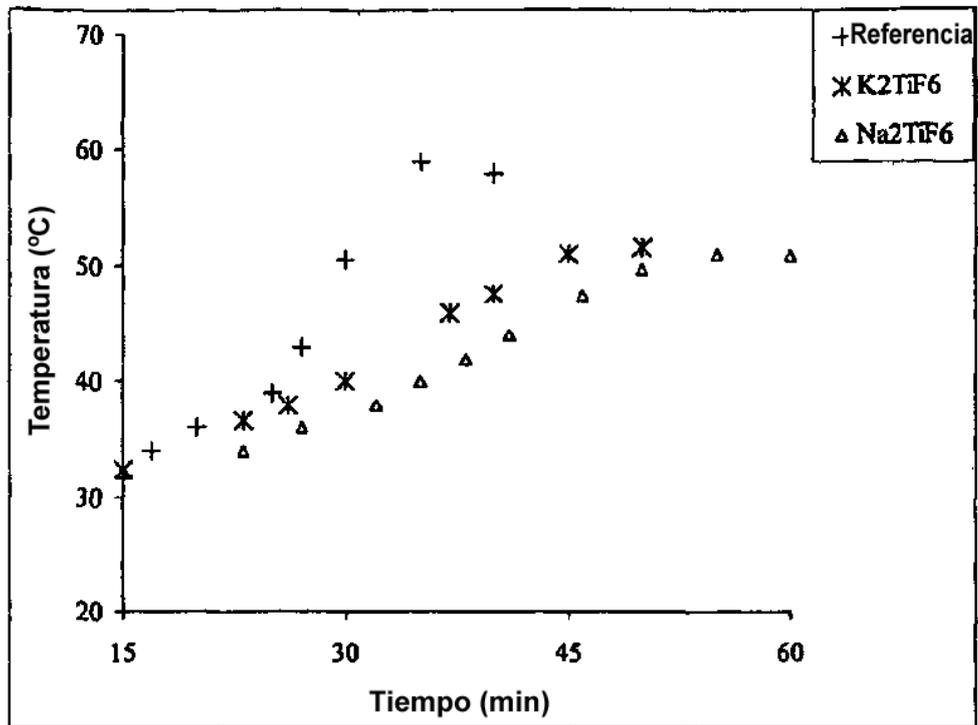


FIG. 3A

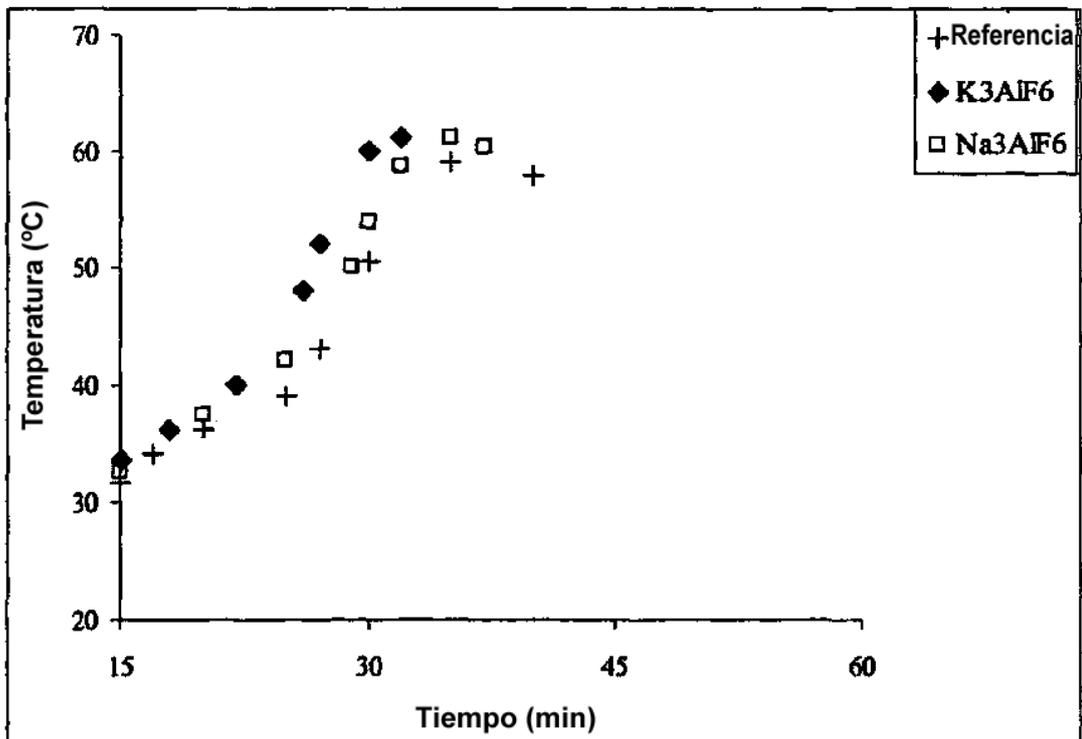


FIG. 3B

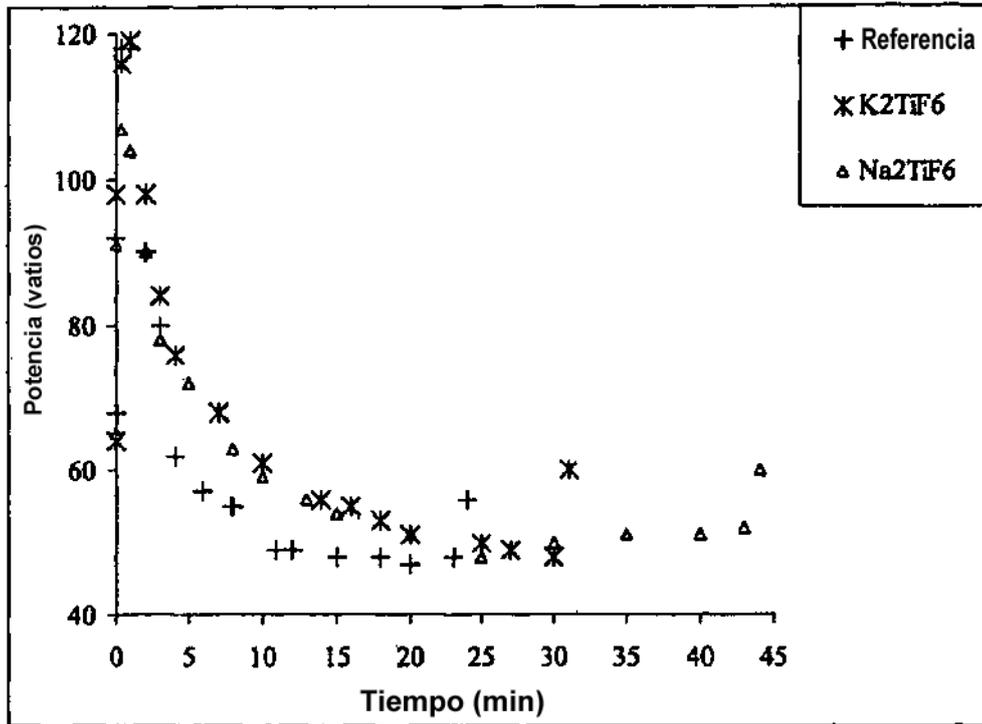


FIG. 4A

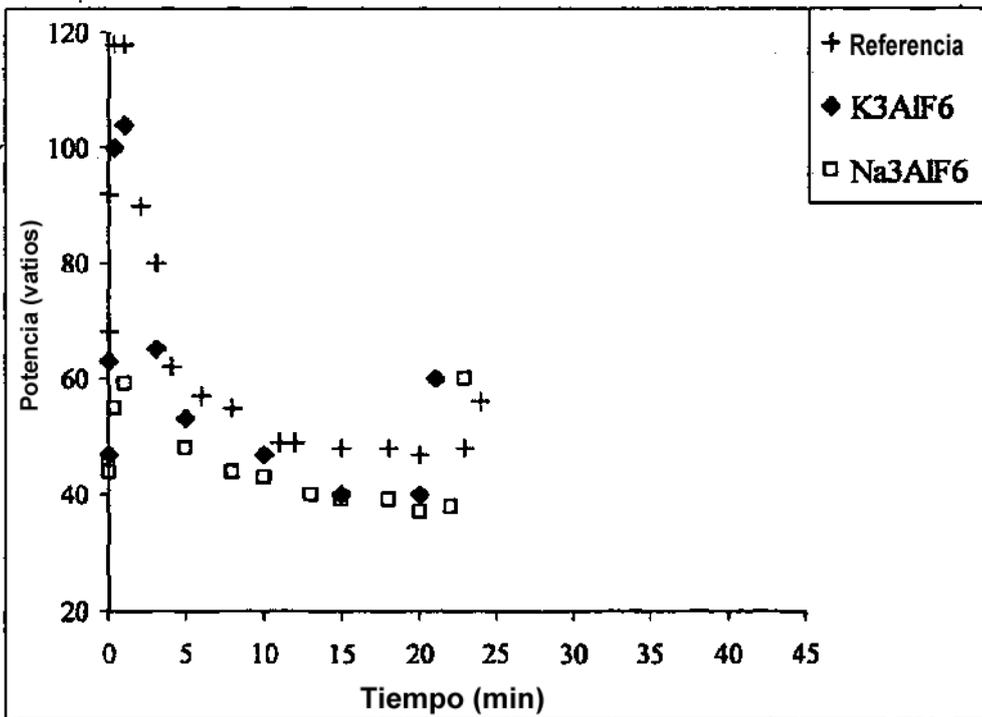


FIG. 4B

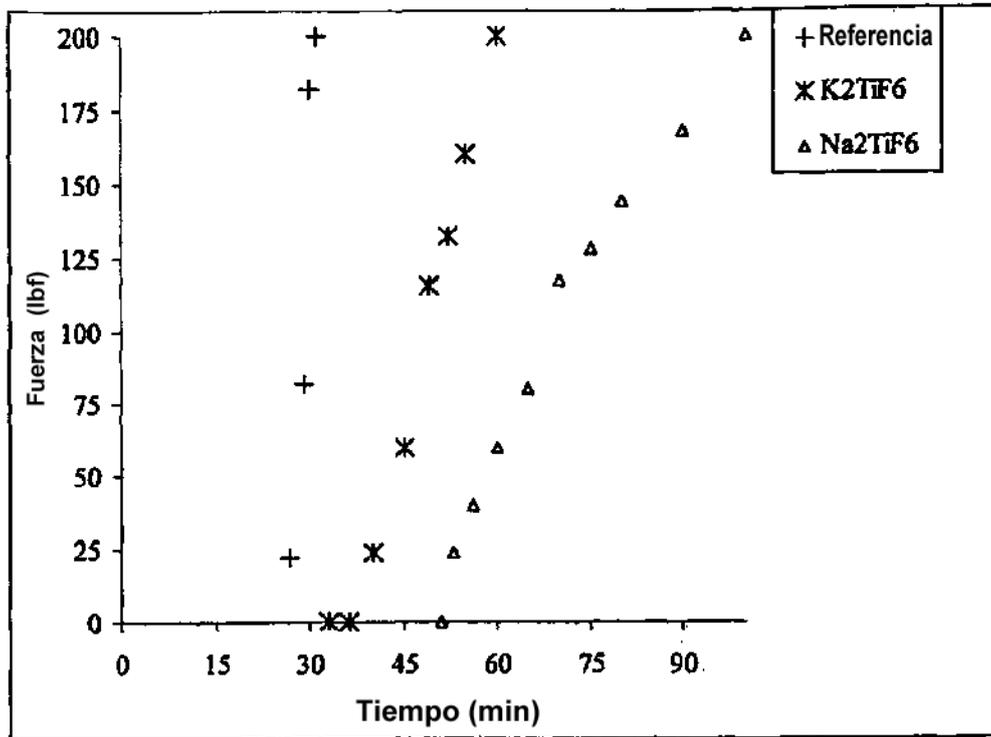


FIG. 5

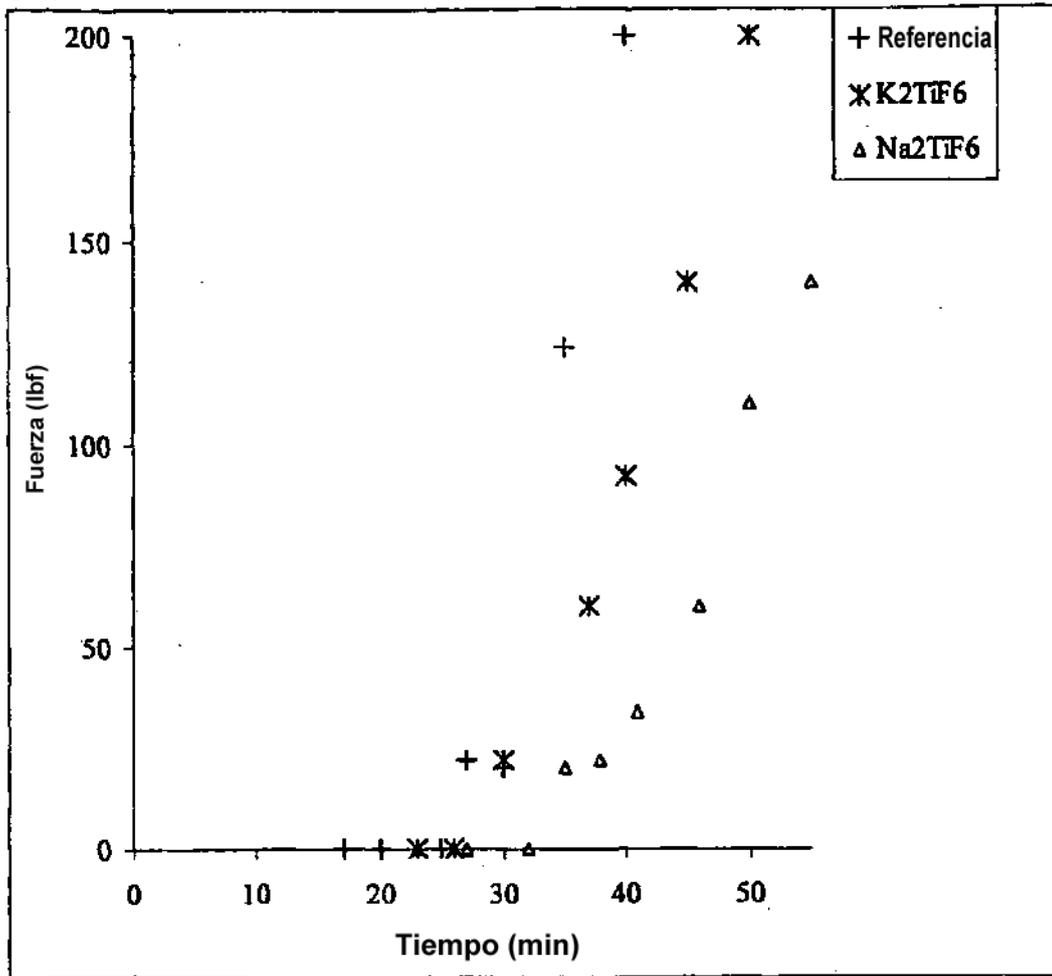


FIG. 6A

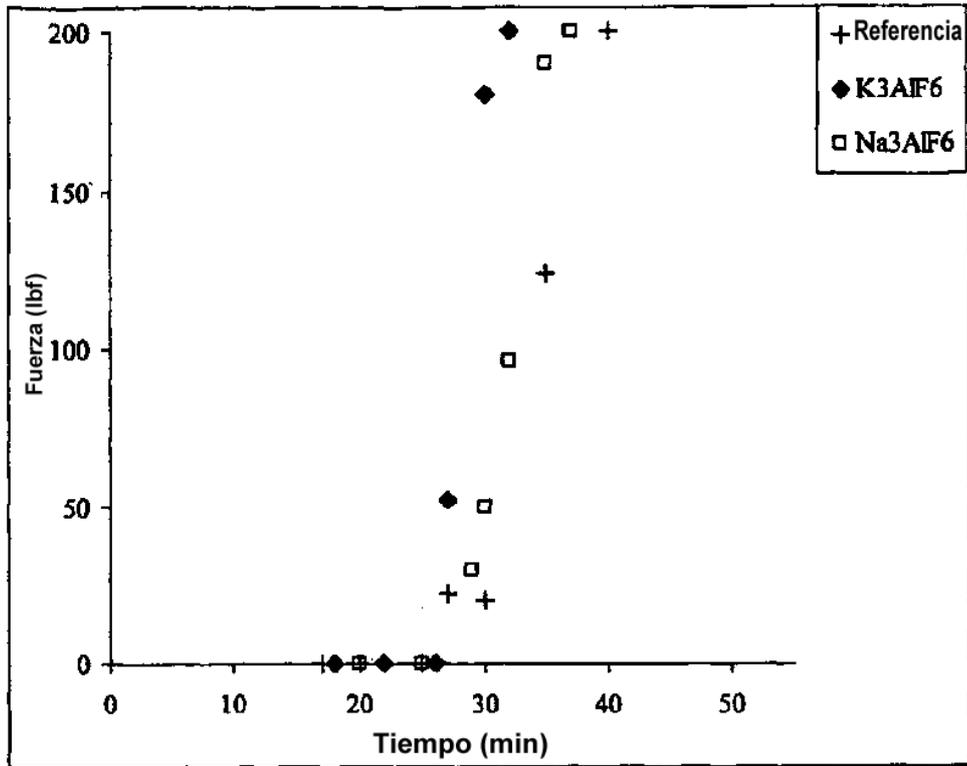


FIG. 6B

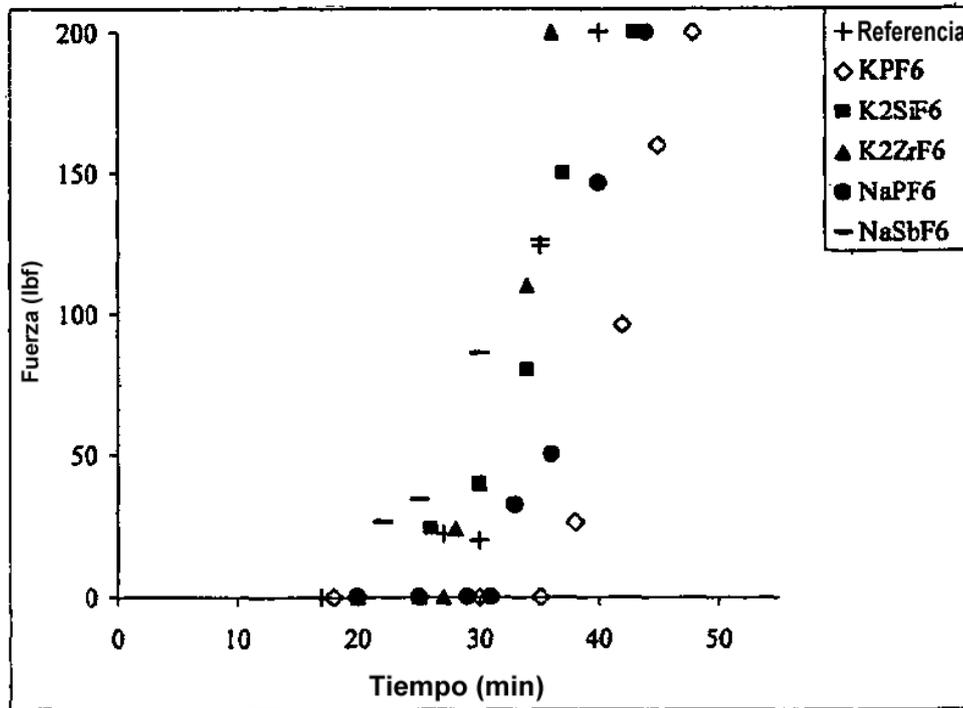


FIG. 6C

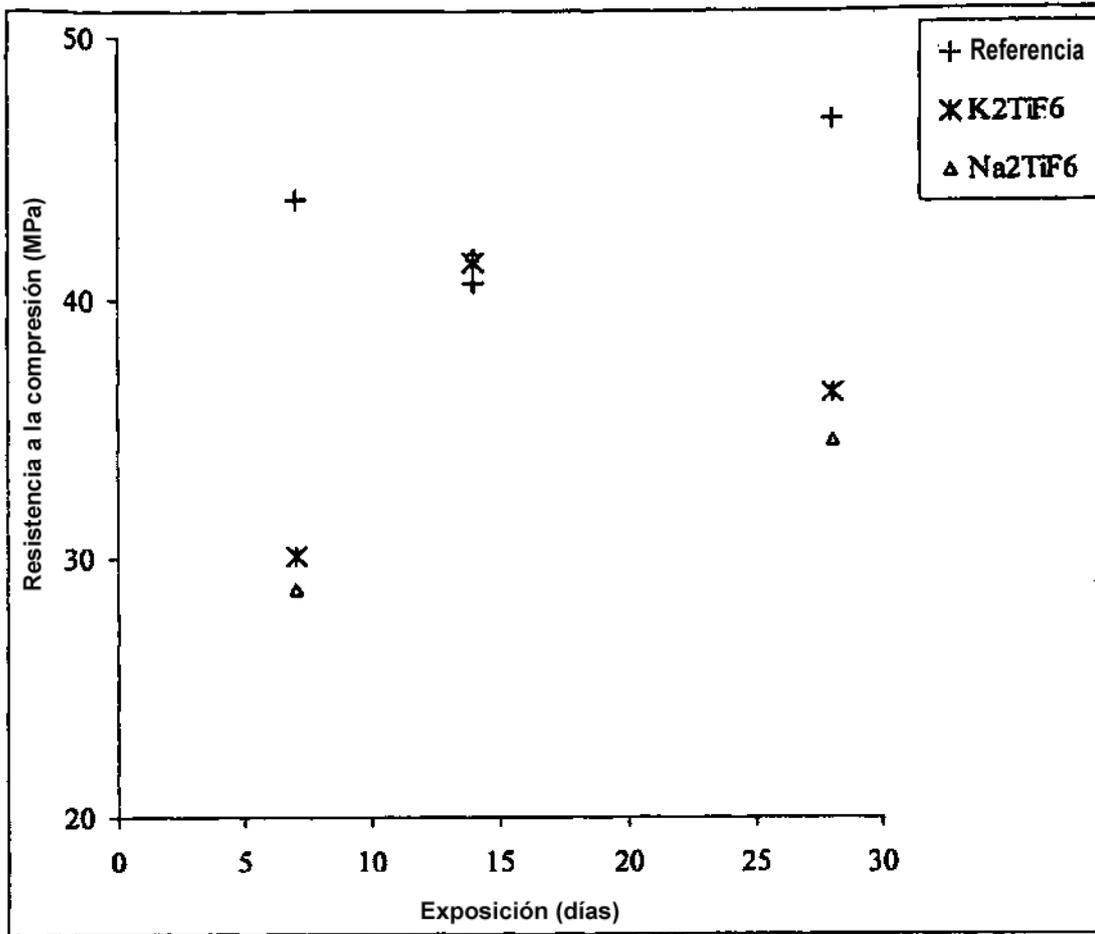


FIG. 7A

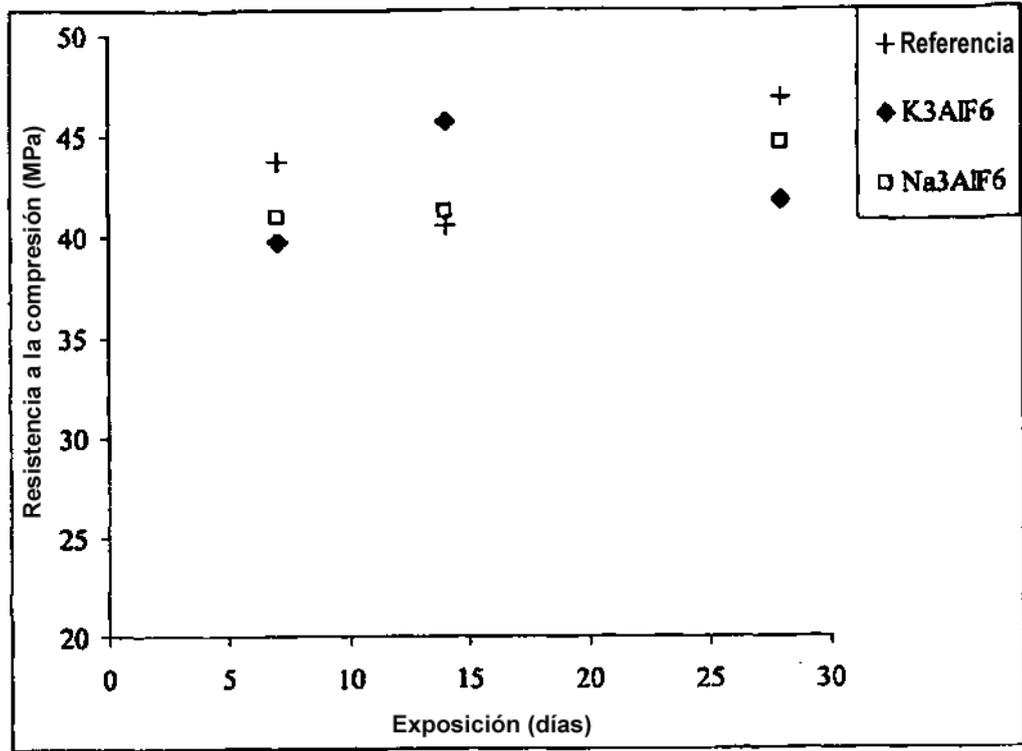


FIG. 7B

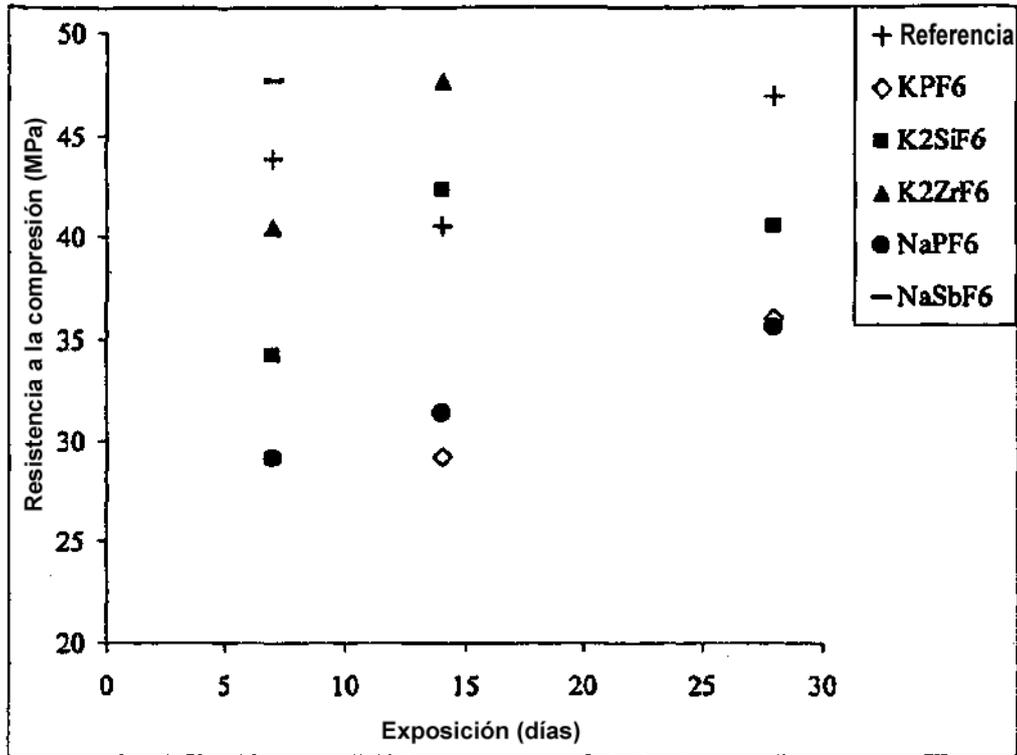


FIG. 7C