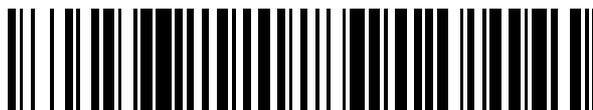


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 091**

51 Int. Cl.:

C04B 28/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2007 E 07759104 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013 EP 2001815**

54 Título: **Material cementoso**

30 Prioridad:

22.03.2006 US 784672 P
20.03.2007 US 688410

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.11.2013

73 Titular/es:

STELLAR MATERIALS, INC. (100.0%)
7777 GLADES ROAD, SUITE 200
BOCA RATON, FL 33434, US

72 Inventor/es:

DECKER, JENS

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 428 091 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

Material cementoso

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente provisional de Estados Unidos N^o de Serie 60/784.672 presentada el 22 de marzo de 2006 y la solicitud de patente de EE.UU. N^o de Serie 11/688.410 presentada el 20 de marzo de 2007.

Campo de la invención

10 La presente invención en general se refiere a materiales cementosos y, en particular, a reactivos de fosfato operativos para formar un agregado cementoso que presenta procesamiento y/o propiedades superiores en su actuación como agregado refractario.

Antecedentes de la invención

15 Los cementos cerámicos son mezclas de agua y óxidos de metales reactivos que reaccionan para formar una masa endurecida. Los cementos se utilizan a menudo como adhesivos para hormigón. El cemento Portland, por ejemplo, es una mezcla de agua y cal y sílice calcinada que cura para formar fases principales de silicato de dicalcio y silicato de tricalcio. El cemento Portland tiene cualidades atractivas de manejo y de coste, sin embargo, sufre de inconsistencia de las propiedades físicas, viscosidad relativamente alta, y velocidades de curado lento. Como resultado, el cemento Portland no es adecuado para el bombeo o la pulverización. Además, el cemento Portland tiene una pobre adhesión a un sustrato de cemento Portland. Como resultado, cuando hay una interrupción en la formación de un cuerpo de cemento Portland, resulta una discontinuidad estructural descartando de ese modo la
20 utilización como un revestimiento de superficie o parche.

25 Los materiales cementosos a base de fosfato abordan una serie de limitaciones asociadas con cemento Portland y se caracterizan por sus propiedades excelentes de resistencia y dureza y adherencia a la mayoría de los materiales, incluyendo cementos fraguados, ladrillo, metal, madera, la mayoría de los productos de madera, y el asfalto. Los materiales cementosos a base de fosfato también tienen una buena estabilidad química y resistencia a la compresión, y dureza superior a la del cemento Portland. Por otra parte, los materiales cementosos a base de fosfato tienden a endurecerse con poca o ninguna porosidad abierta y por lo tanto pueden ser utilizados para formar selladuras y moldes impermeables al agua.

30 Un material cementoso a base de fosfato deseable tiene las características de un tiempo de endurecimiento ajustable, mantenimiento de la resistencia con el tiempo a temperatura de funcionamiento y cambios dimensionales limitados en función de la temperatura. La producción de un material cementoso ventajoso es particularmente problemático cuando el material cementoso se utiliza como material refractario. En un material cementoso refractario, las altas temperaturas experimentadas sirven para mejorar los cambios dimensionales al tiempo que facilitan las reacciones químicas no deseadas que tienen escasas consecuencias a temperatura de funcionamiento inferior.

35 Los materiales cementosos que utilizan un aglutinante a base de fosfato para establecer la posición relativa de las partículas de agregado, mientras son eficaces en la formación de una variedad de materiales cementosos, han demostrado ser difíciles en la práctica para obtener las propiedades teóricamente alcanzables. En el caso de los cementos de aluminato de calcio, la reacción de fosfato con una fuente de calcio produce un aglutinante a base de fosfato de calcio. Puesto que el reactivo de fosfato tal como el ácido fosfórico se proporciona normalmente en forma de solución, la cinética y la homogeneidad de los iones de calcio reactivos son un factor en la determinación de la
40 cinética de endurecimiento del material cementoso y la resistencia.

45 La técnica anterior enseña el uso de monoaluminato de calcio (CA) y dialuminato de calcio (CA₂ o como sinónimo derivado del inglés, grossita) como fuentes dominantes de iones de calcio para la formación de aglutinante de fosfato de hidrógeno y calcio, como se detalla por ejemplo en el documento de patente US 5.888.292. La propensión de monoaluminato de calcio para hidratar es un contribuyente importante a la resistencia de endurecimiento temprana de los cementos de fosfato, y la reacción de esta fuente de calcio tiende a ser lenta. La grossita basada en una estructura de tetraedros de tetraóxido de aluminio imparte una naturaleza más refractaria al cemento resultante que CA, con el coste de ser más lento para endurecer y como resultado más susceptible a las inclusiones que no han reaccionado en el aglutinante. Estas bases de aluminatos de calcio ricas en aluminio como
50 una fuente de calcio tienden a ralentizar el endurecimiento del material e incorporan inclusiones ricas en aluminio que reducen la temperatura de funcionamiento global de un material cementoso y la resistencia del material.

55 Con el fin de obtener materiales cementosos refractarios a temperaturas de fusión de más de 2000 °F (1093 °C), se recurre a menudo a los aglutinantes de fosfato de magnesio producidos a través de la reacción de óxido de magnesio con un fosfato soluble o ácido fosfórico. Un problema asociado con la formación de un aglutinante de fosfato de magnesio es una reacción altamente exotérmica asociada con la neutralización del ácido fosfórico por el óxido de magnesio. Prácticamente, las reacciones entre el ácido fosfórico y el óxido de magnesio dan como

resultado artículos blandos que endurecen a temperatura ambiente y los tiempos de endurecimiento que a menudo son demasiado rápidos para el manejo adecuado. Como resultado, el óxido de magnesio se combina con una solución de fosfato de aluminio a pesar de que el coste y las propiedades de trabajo favorecerían de otro modo la reacción de óxido de magnesio con ácido fosfórico.

5 Problemas adicionales asociados a los cementos de fosfato incluyen la transformación de fase desde polifosfatos, anónimamente conocidos como hexafosfatos y/o metafosfatos, a ortofosfatos. La transformación de fase a ortofosfato da como resultado una reducción de las resistencias a la compresión en el intervalo de 1000 °F (538 °C) a 1500 °F (816 °C). Como resultado, se reduce la durabilidad de tales cementos en los hornos que operan en este intervalo de temperatura.

10 Los cementos de fosfato también son particularmente susceptibles a los contaminantes metálicos que forman fácilmente fosfatos de metales. La contaminación metálica se asocia a menudo con la degradación de herramientas de molienda y de corte utilizadas para procesar precursores de material cementoso y agregados refractarios que son parte de la formulación.

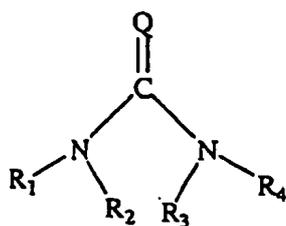
15 La reacción de metal con ácido fosfórico libera inevitablemente subproductos gaseosos que, o bien son retenidos como huecos dentro del material cementoso, o bien percolan a través del mismo produciendo trayectorias de propagación de grietas de baja energía a través del material.

Por lo tanto, se necesitan aditivos de cemento de fosfato para abordar las limitaciones antes mencionadas del aglutinante de cemento de fosfato existente. La capacidad de controlar las propiedades de endurecimiento y la resistencia facilita el uso de materiales cementosos particularmente como refractarios.

20 Sumario de la invención

Una formulación de material cementoso que comprende una solución acuosa ácida de fosfato como parte B, seleccionada de ácido fosfórico, fosfato de calcio, fosfato de potasio, fosfato de magnesio, fosfato de sodio, fosfato de aluminio, fosfato de amonio, fosfato de zinc, y combinaciones de los mismos; una fuente de iones alcalino térreos seleccionada de óxido de magnesio solo o en combinación con aluminato de calcio como parte A; y fosfato de boro insoluble.

25 Se proporciona una formulación de material cementoso de dos partes que incluye óxido de magnesio que ha sido fundido y molido a un tamaño de menos de 200 micras (200 μm) como parte A y una solución acuosa de ácido fosfórico como parte B. También se proporciona una formulación de material cementoso que tiene una solución acuosa ácida de fosfato como parte B y una fuente de iones alcalino térreos como parte A que incluye aluminato de calcio, óxido de magnesio o una combinación de los mismos. También se proporciona un aditivo de fosfato insoluble mejorador de la resistencia, tal como fosfato de boro, fosfato de litio, o fluorapatita. También se proporciona una formulación de material cementoso que incluye una solución acuosa ácida de fosfato como parte B, una fuente de ion alcalino térreo de aluminato de calcio, óxido de magnesio, o una combinación de los mismos y un supresor de la reacción de la impureza de metal que tiene la fórmula:



donde Q es oxígeno o azufre, y R₁-R₄ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₈ y arilo C₆-C₁₂ arilo; grupos R₁-R₄ específicos incluyen etilo, butilo, fenilo y toliilo; preferiblemente, Q es azufre; supresores específicos ilustrativos incluyen tiourea y N, N' dietil tiourea.

40 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La presente invención tiene utilidad como aglutinante de cemento de fosfato para agregado y como un material cementoso refractario resultante. Se obtiene un control opcional sobre las propiedades de endurecimiento y resistencia a través de la adición de iones reactivos con fosfato para formar un compuesto aglutinante desfavoreciendo la transformación relativa a un ortofosfato. Como resultado de ello, la inclusión de un aglutinante de fosfato secundario relativo al fosfato de hidrógeno y calcio o magnesio incluyendo aglutinantes de fosfato es la mejora de la resistencia entre 1000 °F (538 °C) y 1800 °F (982 °C). Opcionalmente, se proporciona un inhibidor de la corrosión para secuestrar impurezas de metales que de otro modo dan lugar a desarrollo de gas que tiende a hinchar el material cementoso e inducir debilitamiento mecánico.

El proceso de fosfato-cemento se basa en una reacción base entre un componente de ion alcalino térreo y un componente a base de fosfato. La forma preferida de la presente invención es una mezcla seca como parte A, a la que se le añade una parte B líquida que incluye el componente a base de fosfato para iniciar el curado. También es funcional una forma seca de la parte B a la que se añade agua al mezclar con la parte A.

- 5 Tal como se usa en este documento, "por ciento en peso seco total" se define como el porcentaje en peso de una porción seca completamente formulada que excluye la porción líquida de una parte B, el agua u otros líquidos, independientemente del peso que tenga un componente en la parte A o en la parte B.

El componente a base de fosfato se selecciona de ácido fosfórico, fosfato de calcio, fosfato de potasio, fosfato de magnesio, fosfato de sodio, fosfato de aluminio, fosfato de amonio, fosfato de zinc y combinaciones de los mismos.

- 10 Las fuentes preferidas del componente a base de fosfato incluyen fosfato de calcio, ácido fosfórico y fosfato de magnesio.

El componente de ion alcalino térreo es óxido de magnesio solo o en combinación con aluminato de calcio.

- 15 Se ha encontrado que el uso de heptaaluminato dodecacálcico ($C_{12}A_7$ o mayenita), aluminato tricálcico (C_3A) o una combinación de los mismos como las principales fuentes de iones de calcio para la formación de aglutinante de fosfato de calcio conduce a un material refractario superior. Se aprecia que debido al porcentaje atómico superior de iones de calcio en $C_{12}A_7$ y C_3A con respecto a CA y CA_2 , se necesita una menor cantidad de heptaaluminato dodecacálcico o aluminato tricálcico para formar un aglutinante efectivo. El mantenimiento de la estequiometría de calcio relativa a los aluminatos de calcio del estado de la técnica con la sustitución de las fuentes de calcio inventivas, es más fácil de mantener durante el endurecimiento a una carga típica de tales componentes de
- 20 materiales cementosos. Debido a la rápida hidratación de heptaaluminato dodecacálcico y aluminato tricálcico relativa a CA y CA_2 , se observa que las fuentes de iones de calcio de aluminato de calcio inventivas reducen la densidad numérica y el tamaño de las inclusiones de aluminato de calcio no reactivas dentro de una matriz de material cementoso. Además, se observa que los aluminatos de calcio inventivos $C_{12}A_7$ y C_3A como las fuentes de calcio predominantes para la reacción aumentan la velocidad de endurecimiento en relación con materiales cementosos convencionales. Preferiblemente, $C_{12}A_7$, C_3A y reacciones combinadas de los mismos se hacen reaccionar con ácido fosfórico líquido para formar un aglutinante de fosfato para un material cementoso. Si bien se utilizan partículas de $C_{12}A_7$ o C_3A en forma de polvo en diversos tamaños, preferentemente se facilita la formación de una matriz de aglutinante cuando el material de aluminato de calcio inventivo se introduce teniendo un tamaño medio de partícula inferior a 100 micras. Más preferiblemente, el componente de aluminato de calcio inventivo se
- 25 tamiza para excluir partículas que tienen un tamaño superior a 100 micras (100 μm). Lo más preferiblemente, el tamaño medio de partícula de la fuente de aluminato de calcio inventiva es inferior a 60 micras como (60 μm) como se determina con tamices de malla de E.E.U.U. estándar. Las cargas típicas de $C_{12}A_7$ en un material cementoso completamente formulado incluyendo agregado es del 0,5 al 5 por ciento en peso total estando $C_{12}A_7$ normalmente presente en aproximadamente un cuarto del porcentaje en peso de aluminato de calcio CA y/o CA_2 usado en
- 30 materiales de cemento de la técnica anterior. C_3A está presente normalmente del 0,3 al 4 por ciento en peso seco total de una composición de material cementoso y está normalmente presente en aproximadamente un quinto del porcentaje en peso de carga de aluminato de calcio CA y/o CA_2 usado en materiales cementosos de la técnica anterior. Preferiblemente, un aglutinante inventivo $C_{12}A_7$ o C_3A está presente desde el 0,7 hasta el 2,2 por ciento en peso total de la composición.

- 35 Se entiende que el aglutinante de fosfato se forma fácilmente por la sustitución en parte, o completamente de una fuente de iones de calcio con magnesio. En particular, MgO forma una matriz aglutinante refractaria de fosfato para agregado tras la reacción con ácido fosfórico o una solución de fosfato. El material cementoso resultante tiene propiedades refractarias superiores, en comparación con el material cementoso de aluminato de calcio puro. Un óxido de metal que tiene la fórmula MgO se funde en un horno por encima de la temperatura de fusión y reduce el área superficial y se pulveriza a un tamaño medio de partícula de entre 1 y 200 micras (1-200 μm). La temperatura de fusión para un óxido de metal MgO es preferiblemente de 4200 °F (2315 °C). Preferiblemente, la forma preferida del óxido de magnesio que se usa aquí es una fusión de clinker de magnesia de agua de mar en horno de arco eléctrico. El MgO está presente normalmente en una composición de material cementoso del 1 al 10 por ciento en peso total a fin de ajustar el tiempo de endurecimiento del material resultante. Preferiblemente, el MgO está presente
- 40 del 3 al 6 por ciento en peso total de la composición de material cementoso con la capacidad de ajustar el tiempo de endurecimiento tras la adición de ácido fosfórico a un tiempo entre 20 minutos y varias horas. También se observan resistencia superior y contracción reducida para un aglutinante producto de reacción MgO -fosfato relativas a los materiales cementosos de aluminato de calcio. Además, se observa que el calentamiento del material cementoso resultante a una temperatura suficientemente alta en la presencia de alúmina, cromo (III) óxido, u óxido de hierro (III)
- 45 induce la formación de una espinela que tiene la fórmula general MgY_2O_4 donde Y es aluminio, cromo, hierro, o una combinación de los mismos. Particularmente preferidas entre las espinelas como materiales refractarios son $MgAl_2O_4$ y $MgCr_2O_4$ con temperaturas de fusión de 3875 °F y 4262 °C, respectivamente. Se aprecia que la formación de un aglutinante espinela mejora la conductividad térmica y reduce el coeficiente de expansión térmica relativa a aglutinantes de fosfato M , así como mejora la resistencia a la hinchazón. También se observa que MgO fundido es hidratante cinéticamente lento para formar hidróxidos de metales en relación con MgO sinterizado
- 50 convencional.

Se aprecia que los monómeros de polímeros o prepolímeros se mezclan opcionalmente con la composición cementosa junto con catalizadores convencionales para inducir la polimerización. La inclusión de polímero tiende a producir un cemento de fosfato con menos porosidad y mayor resistencia al agua con respecto a la composición desprovista de resina. Polímeros operativos incluyen aquí, de forma ilustrativa, polimetil metacrilato (PMMA), polietil metacrilato (PEMA), polibutil metil metacrilato (PBMA) y copolímeros en bloque de los mismos; epoxis; uretanos, siliconas, y combinaciones de los mismos. Un monómero de resina o prepolímero curable en presencia de humedad se observó que evitan la necesidad de un catalizador de polimerización y en lugar de ello, disponen del agua de la composición para curar. Alternativamente, un polímero soluble en agua tal como ácido poliacrílico o alcohol polivinílico se disuelve en la composición de material cementoso inventiva. Se aprecia que los policarboxilatos que tienen una propiedad de absorción de agua proporcionan una propiedad dispersante como se describe más adelante. Independientemente de la identidad del polímero, polímero o precursores de ellos, están presentes en el intervalo del 0,001 al 3 por ciento en peso total de la composición cementosa inventiva final.

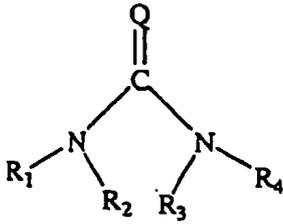
Opcionalmente, se añaden uno o más acelerantes de curado a la composición cementosa inventiva. Acelerantes ilustrativos incluyen ácidos minerales fuertes tal como ácido nítrico, sales tales como cloruro de sodio y cloruro de calcio; cristales de siembra, tales como aluminio, estaño, óxido de estaño, y carbonatos inorgánicos. Un acelerante opcional está presente normalmente en el intervalo del 0,005 al 2 por ciento de peso seco total de la composición cementosa inventiva.

Se aprecia que el curado de la composición cementosa se acelera calentando la superficie del sustrato objetivo, el componente a base de fosfato, el componente de ion alcalino térreo o una combinación de los mismos. Cuando el componente a base de fosfato o el componente de ion alcalino térreo están en una forma líquida, se utilizan diversos calentadores de tambor para calentar los líquidos. Calentadores de tambor con unidades de calentamiento internos son particularmente muy adecuados para este propósito. Una temperatura de calentamiento en el intervalo de 75 °F (23 °C) a 150 °F (66 °C) se utiliza generalmente para este propósito. El calentamiento también favorece la fluidez del material viscoso. Tipos ilustrativos de calentadores incluyen calentadores de banda, calentadores de inmersión, y vitrinas calentadoras. Un calentador de banda está equipado con carcasa de acero aluminizado, que ofrece hasta 3.000 vatios de potencia de calefacción con temperaturas de calentamiento que operan en el rango de 60 °F (75 °C) a 400 °F (205 °C). Además, para aislar un calentador de tambor se utilizan un cobertor acolchado o una manta. Preferiblemente, un dispositivo de corte de temperatura se instala con un calentador con el fin de prevenir el sobrecalentamiento del componente a base de fosfato.

Uno o más agentes de pegajosidad se añaden opcionalmente a la composición cementosa inventiva para aumentar el nivel de plasticidad del artículo curado especialmente para usos en los que la composición inventiva se utiliza en una aplicación sin forma. Los agentes de pegajosidad incluyen hidratos de carbono tales como sacáridos y polisacáridos; almidón y derivados tales como almidón pregelatinizado, dextrina, y jarabe de maíz; polímeros de condensación de sulfonato de naftaleno y formaldehído; polímeros de condensación de sulfonato de melamina y formaldehído; compuestos polihidroxi policarboxílicos tales como el ácido tartárico y el ácido múico; ácido lignosulfónico; y sales de cualquiera de los restos de ácido antes mencionados de los agentes de pegajosidad. Un agente de pegajosidad está presente normalmente en la composición cementosa inventiva en una cantidad que corresponde a las características necesarias del producto resultante, y en el intervalo del 0,01 al 6 por ciento de peso en seco total de la composición cementosa inventiva final, más preferiblemente en el intervalo del 0,1 al 2 ciento en peso seco total. Estos agentes de pegajosidad tienden a aumentar la resistencia del artículo curado aunque puede retardar el tiempo de endurecimiento de la mezcla de cemento. En el caso de que un agente de pegajosidad disminuya el endurecimiento, el agente de pegajosidad se usa opcionalmente en combinación con un acelerador del endurecimiento tal como cloruro de calcio para restaurar la velocidad de endurecimiento establecida a un nivel observado en ausencia del plastificante.

Durante la reacción del metal con ácido fosfórico, se liberan inevitablemente subproductos gaseosos, que, o bien son retenidos como huecos dentro del material cementoso o percolan a través del material que está curando para formar las trayectorias de propagación de grietas de baja energía en el artículo curado. En general, se desean composiciones cementosas sin aire atrapado con un contenido gaseoso de menos del 3 %, y preferiblemente con un contenido gaseoso de menos del 2 %. Cuando se utilizan agentes anti-espumantes con una composición inventiva para proporcionar contenidos de aire intencionados del 5 al 8 por ciento con el fin de mejorar la durabilidad de congelación-descongelación de la composición cementosa, es deseable ajustar la cantidad de agente anti-espumante utilizada relativa a una formulación cementosa convencional para compensar el desarrollo de gas asociado con la composición inventiva. Agentes anti-espumantes convencionales incluyen emulsiones de silicona no iónicas, óxidos de alquileno, y dioles acetilénicos. El agente anti-espumante está presente normalmente en una cantidad del 0,01 al 6 por ciento de peso total y más preferiblemente en una cantidad en el intervalo del 0,5 al 3 por ciento en peso total.

Opcionalmente, se añade un supresor de reacción de impureza de metal para inhibir la liberación de gas asociado con la reacción de la impureza de metal con ácido fosfórico. Normalmente, un supresor de reacción de impureza de metal se añade en una cantidad del 0,001 al 0,1 por ciento en peso seco total donde la cantidad de supresor añadido está relacionada con factores que incluyen ilustrativamente la pureza de los reactivos y el peso molecular del supresor. Supresores de reacción útiles aquí, tienen la fórmula:



donde Q es oxígeno o azufre, y R₁-R₄ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₈ y arilo C₆-C₁₂. Grupos R₁-R₄ específicos incluyen etilo, butilo, fenilo y toliilo. Preferiblemente, Q es azufre. Supresores específicos ilustrativos incluyen tiourea y N, N' dietil tiourea.

5 Opcionalmente, se añaden a la composición cementosa inventiva al mismo tiempo un plastificante tal como una sal de lignosulfonato, y un agente anti-espumante en cantidades que compensan hasta el punto deseado el atrapamiento gaseoso que ocurriría de otro modo. El plastificante funciona atrapando aire. En un ejemplo particular, una composición cementosa inventiva se prepara inicialmente como una mezcla seca a la que posteriormente se
10 añade agua para preparar una lechada acuosa fluida a la que se añaden el plastificante capaz de atrapar de aire y el anti-espumante. En aplicaciones en las que se requiere una resistencia máxima a la compresión, la composición cementosa se utiliza con una cantidad limitada de plastificante o sin plastificante, de modo que el artículo endurecido contiene una cantidad mínima de aire atrapado. En aplicaciones en las que se tolera una resistencia a la compresión más baja y se desean niveles más altos de durabilidad a la congelación – descongelación, se añaden cargas más elevadas de plastificante capaz de atrapar de aire.

15 Opcionalmente, se proporciona un fosfato insoluble que incrementa la resistencia en una composición inventiva con el fin de tratar la reducción de resistencia observada para cementos de fosfato convencionales en un intervalo de temperatura desde 1000 °F (538 °C) a aproximadamente 1700 °F (927 °C). Un aditivo de fosfato que incrementa la resistencia se selecciona para convertirse en reactivo químicamente a una temperatura superior a aquella en que el agua químicamente coordinada a componentes de la composición ha sido liberada y, como tal, tiene un efecto
20 mínimo sobre las propiedades de endurecimiento rápidas de una composición inventiva. El aditivo de fosfato que incrementa la resistencia insoluble en agua se convierte normalmente en reactivo por encima de 800 °F (427 °C) y preferiblemente por encima de 1000 °F (538 °C). Más preferiblemente el aditivo de fosfato que incrementa la resistencia no forma hidratos estables de modo que aumente la vida útil. Aditivos de fosfato que incrementan la resistencia representativos incluyen BPO₄, Li₃PO₄ y fluomapatita, que tiene una fórmula Ca₅(PO₄)₃F. Preferiblemente, el aditivo de fosfato que incrementa la resistencia es fosfato de boro. Un aditivo de fosfato que incrementa la resistencia está presente normalmente del 0,5 al 10 por ciento en peso seco total. Preferiblemente, el aditivo que incrementa la resistencia está presente desde el 1 al 7 por ciento en peso seco total y más preferiblemente entre el 2 y el 5 por ciento en peso seco total. Tamaños de partícula típicos para un aditivo de
25 fosfato que incrementa la resistencia son comparables en tamaño al tamaño de partícula de aglutinante o agregado y normalmente entre 1 y 200 micras (1 y 200 μm).

Opcionalmente, se añaden fibras de refuerzo a la composición cementosa inventiva para mejorar la resistencia a la tracción y la dureza (resistencia a rajarse). Fibras de refuerzo ilustrativas incluyen fibras de acero, y fibras de níquel y cromo; fibras sintéticas tales como polipropileno (PP), polietileno (PE), y tereftalato de polietileno (PET). Se aprecia que las fibras sintéticas friables se descomponen en ambientes refractarios. En contraste con la inclusión de fibra de
35 acero de la técnica anterior, tal como acero inoxidable que incorpora níquel y cromo que se oxidan a 2200 °F (1204 °C) y son asimismo reactivos frente a los metales fundidos tal como aluminio por debajo de esta temperatura, se ha descubierto que la inclusión de fibras de acero que contienen aluminio en la aleación de acero son suficientes para formar una capa protectora de alúmina sobre la fibra de acero a temperatura elevada. Preferiblemente, la fibra de acero tiene un contenido de aluminio del 0,05 al 8 por ciento atómico. La capa de alúmina sobre la superficie de acero resultante sirve no sólo para proteger la fibra de acero frente a la corrosión y la reacción de metal fundido, sino que también proporciona una superficie a la que se adhiere el aglutinante inventivo. Las longitudes de las fibras de acero pueden variar, pero generalmente están comprendidas entre 25 y 30 milímetros con diámetros de las fibras de
40 acero típicas de entre 0,3 y 0,5 milímetros. Las cargas de fibra de acero en una composición inventiva varían normalmente del 0,5 al 10 por ciento en peso seco total, y dependen de factores que incluyen, de forma ilustrativa, longitud de la fibra, diámetro de la fibra, los requerimientos de durabilidad, espesor del material cementoso, la composición de agregado refractario deseada, y la resistencia deseada de la mezcla .La formulación resultante puede bombearse, apisonarse, moldearse o proyectarse, dependiendo del método de la instalación deseada.

Opcionalmente, el material cementoso inventivo tiene fibra de celulosa, fibras de alcohol de polivinilo (PVA), o una combinación de las mismas incorporadas en el mismo para proporcionar refuerzo. Una ventaja de la aplicación de
50 las fibras de celulosa es que las fibras de celulosa son huecas y blandas, y los artículos resultantes pueden ser clavados en lugar de fijados a través de los agujeros previamente taladrados. Los productos de revestimiento y de forrar se utilizan en las paredes verticales, que son un ambiente mucho menos exigente que los tejados. Una composición típica inventiva contiene fibras de celulosa en una cantidad del 0,5 al 6 por ciento de fibras y/o fibras de PVA en una cantidad del 0,5 al 5 por ciento en peso total.

Opcionalmente, a la composición cementosa inventiva se le añade un dispersante. Un contenido reducido de agua permite a la composición cementosa hidratarse y endurecerse más rápido aumentando la resistencia en verde de un artículo formado a partir de la composición cementosa que da como resultado un encorvamiento y deformación reducidos cuando un artículo se retira de un molde o es extruido a través de un troquel. Los dispersantes reducen el efecto de la variación en el tamaño de las partículas de agregado mediante la mejora de la lubricidad de la capa de pasta fina que cubre el agregado permitiendo el movimiento mejorado durante la consolidación para mejorar la resistencia en verde de los artículos de curado.

Un dispersante útil aquí incluye, de forma ilustrativa, policarboxilatos y surfactantes convencionales, convencionales en la técnica. Un dispersante está presente en la cantidad del 0,01 al 5 por ciento en peso total para mejorar la respuesta de fase de pasta a la vibración o a otra energía aplicada a la mezcla de moldeo seca cementosa durante la consolidación. Los dispersantes en general son conocidos en la industria por ser altamente efectivos y eficientes en la producción de hormigón altamente fluido con resistencias aumentadas a la compresión, densidad más elevada, absorción o permeabilidad al agua menores y una mejor apariencia de la superficie de la unidad terminada por la reducción de imperfecciones y agujeros.

Un desfloculante se añade opcionalmente a la composición cementosa inventiva para mejorar aún más la fluidez. Debido al pobre comportamiento de los desfloculantes convencionales con el componente a base de fosfato líquido de la parte B, se utiliza un glicol de polialquilenos como desfloculante y está presente del 0,05 al 1 por ciento en peso seco total. El glicol de polialquilenos se añade con agua o líquido a base de agua de la parte B y sin intención de estar ligado por una teoría particular, se cree que reduce la tensión superficial del líquido en el que se utiliza.

El componente a base de fosfato de la parte B se proporciona bien en forma sólida tal como polvo fino o gránulos, o en una forma líquida. Preferiblemente, el componente a base de fosfato es una solución líquida de ácido fosfórico de grado agrícola, aunque aquí también son útiles grados comerciales, industriales y técnicos. El componente que proporciona fosfato húmedo se añade en una cantidad adecuada para hacer que la mezcla sea trabajable, pero también adecuada para proporcionar un contenido en fosfato suficiente para permitir una velocidad de endurecimiento deseada a temperaturas del entorno ambientales para secar la parte A. Un agregado se forma fácilmente a partir de lotes de 33 kilogramos del agregado y mezcla de componente seco, mezclados con una cantidad apropiada de solución de ácido fosfórico.

Un componente húmedo que proporciona fosfato especialmente útil para agregados de aislamiento refractarios o de alta temperatura se prepara como una dilución 01:01-04:01 (agua: ácido) de TG-434, un ácido ortofosfórico de H₃PO₄ disponible de Texas Gulf Chemical Co., Raleigh, Carolina del Norte. Una composición típica para el TG-434 es:

H ₃ PO ₄	77,73 %
Sólidos	0,1 %
Hierro como Fe ₂ O ₃	1,3 %
Aluminio como Al ₂ O ₃	0,6 %
Magnesio como MgO	1,3 %
Fluoruro como F	0,5 %
Sulfato como SO ₄	0,8 %
Calcio como CaO	0,2 %
Arsénico como As	0,5 ppm
Carbono orgánico como TOC	55,0 ppm
H ₂ O	balance

TG-434 es un líquido de color verde claro que tiene una gravedad específica de 1,71 y una viscosidad Brookfield aparente de 150 centipoises a 75 °F (24 °C) y un punto de congelación a una concentración del 56,3 % de P₂O₅ inferior a -20 °F (-28 °C).

Un componente agregado está presente normalmente en un material cementoso inventivo desde el 50 al 95 por ciento en peso seco total. Agregados típicos útiles en la presente invención incluyen de manera ilustrativa: arcilla de sílex, mulcoa, basalto, olivino, diatomita, vermiculita, perlita, moloquita, gibbsita, cianita, mullita, cromita, alúmina tabular, óxido de silicio, sílice, bauxita calcinada, óxido de cromo, circonia, roca de fosfato, y mezclas de los mismos. Se cree que cierta cantidad apreciable de material que contiene aluminio es necesaria para cualquier estructura de agregado refractario densa con el fin de conseguir una unión adecuada y mantener la estabilidad dimensional y estructural cuando se expone a temperaturas elevadas.

Los agregados refractarios preferidos incluyen arcilla de sílex; Mulcoa 47, 50, 60, 70, y 90; cianita; mullitas; mineral de cromo; bauxita; alúmina tabular; y mezclas de los mismos. A medida que la temperatura prevista de utilización de los refractarios aumenta, el contenido de aluminio del agregado generalmente aumenta también.

5 Un agregado útil en la presente invención para ser utilizado como un aislamiento de alta temperatura expandible incluye ilustrativamente arena de sílice #140, mullita #200, cianita #325, alúmina tabular #200, cal dolomítica, y talco. Un agregado preferido para aislamiento expandible comprende una mezcla de arena de sílice #140, cal dolomítica, y talco. El talco controla el tamaño de las burbujas de dióxido de carbono liberado durante la expansión y por lo tanto permite que los poros en el aislamiento expandido sean uniformes en tamaño. Un agregado particularmente útil para una aplicación a temperatura ambiente que implica el uso de este sistema para contener / solidificar / neutralizar material de residuo líquido (es decir, material de residuos radiactivos) es agregados que contienen fosfato, preferiblemente roca de fosfato (vendido como C-31 Phos-Rock por Texas Gulf Chemical Co.).

10 Un material cementoso inventivo, dependiendo de la elección de los componentes, es muy adecuado para una variedad de usos, que incluyen de forma ilustrativa, productos para suelos industriales, tales como suelos de fundición, morteros y hormigones químicamente resistentes, aplicaciones de alcantarillado, lechadas expansivas, soleras, adhesivos de azulejos, revestimientos protectores y refractarios tal como como chimeneas, revestimientos de hornos, hormigones refractarios, y materiales para parches para los hornos, hornos de cochura e incineradores

15 Los documentos de patente y las publicaciones mencionados en la memoria descriptiva indican los niveles de aquellos expertos en la técnica a la que pertenece la invención.

20 La descripción anterior es ilustrativa de realizaciones particulares de la invención, pero no se quiere decir que sean una limitación en cuanto a la práctica de la misma. Las siguientes reivindicaciones, incluyendo todos los equivalentes de las mismas, se pretenden que definan el alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de material cementoso que comprende:

5 una solución acuosa ácida de fosfato como parte B, seleccionada de ácido fosfórico, fosfato de calcio, fosfato de potasio, fosfato de magnesio, fosfato de sodio, fosfato de aluminio, fosfato de amonio, fosfato de zinc y combinaciones de los mismos;

una fuente de iones alcalino térreos seleccionada de óxido de magnesio solo o en combinación con aluminato de calcio como parte A; y

fosfato de boro insoluble.

10 2. El material de la reivindicación 1 en el que dicho óxido de magnesio se ha fundido a una temperatura superior a 2315 °C y molido a un tamaño de menos de 200 µm.

3. El material de la reivindicación 1 o la reivindicación 2 que comprende además fibras de acero que tienen del 12 al 14 por ciento atómico de cromo y del 2 al 10 por ciento atómico de aluminio.