

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 999**

51 Int. Cl.:

**C04B 28/02** (2006.01)  
**B28C 7/04** (2006.01)  
**C04B 22/08** (2006.01)  
**C04B 22/10** (2006.01)  
**C04B 22/14** (2006.01)  
**C04B 24/06** (2006.01)  
**C04B 24/26** (2006.01)  
**C04B 40/02** (2006.01)  
**C04B 28/14** (2006.01)  
**C04B 20/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.03.2013 PCT/JP2013/058644**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13146712**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2013 E 13769484 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2832706**

54 Título: **Cemento de endurecimiento rápido**

30 Prioridad:

**30.03.2012 JP 2012083201**

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

**01.08.2017**

73 Titular/es:

**DENKA COMPANY LIMITED (100.0%)  
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome  
Chuo-ku, Tokyo 103-8338, JP**

72 Inventor/es:

**NISHIOKA,ASA AKI;  
MORI,TAIICHIRO;  
NANASAWA,AKIRA;  
YOSHINO,RYOETSU;  
IWANAMI,KAZUHIDE;  
YAMAMOTO,KENJI;  
KAWAUCHI,TOSHIO;  
SHIRAI,KENTARO y  
MATSUMOTO,MASAO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 627 999 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**

Cemento de endurecimiento rápido

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a un cemento de endurecimiento rápido.

**5 Estado de la técnica**

El cemento de endurecimiento rápido se obtiene añadiendo un agente de endurecimiento rápido tal como aluminato de calcio al cemento y tiene una característica de ser capaz de desarrollar alta resistencia en un tiempo extremadamente corto en comparación con el cemento portland normal. Por lo tanto, el cemento de endurecimiento rápido se ha proporcionado para uso práctico, por ejemplo, como material de reparación, material de pulverización para túneles, material para facilitar el desencofrado precoz para productos secundarios de hormigón y similares en forma de pasta, mortero y hormigón.

Ejemplos de cemento de endurecimiento rápido incluyen un material de pulverización que comprende una ayuda fraguado rápido preparado añadiendo una alcanolamina a aluminato cálcico, sulfoaluminato de calcio, y aluminosilicato cálcico (Patente Japonesa N°. 4746429), un hormigón de consistencia extremadamente rígida que contiene  $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$ , un sulfato inorgánico, y similares (Patente Japonesa abierta a inspección pública N°. H2-180740), una composición de cemento de endurecimiento ultrarrápido que comprende un clínker que contiene una disolución sólida de  $3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$  y yeso anhidro  $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$ , vidrio de aluminosilicato de calcio, escoria de alto horno granulada molida, un agente reductor de agua de alto rango, un modificador de fraguado y similares (Patente Japonesa abierta a inspección pública N°. 2007-320833), una composición de clínker de endurecimiento rápido preparada mediante la adición de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\text{CaF}_2$  al sistema C12A7 ( $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Patente Japonesa abierta a inspección pública N°. H9-268037), y una composición de clínker de endurecimiento rápido preparada añadiendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaF}_2$  a una materia prima de clínker que contiene  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  como componente principal (Patente Japonesa abierta a la inspección pública N°. H6-115986).

Por otra parte, ejemplos de técnicas para controlar el fraguado y endurecimiento de un cemento o de un cemento de endurecimiento rápido incluyen una composición que tiene una fluidez mejorada preparada controlando con agua la humedad de un cemento que contiene aluminato de calcio como componente principal y un método para producir el mismo (Patente Japonesa abierta al público N°. H11-255542) y una composición de cemento que tiene una cantidad dada de agua adhesiva causada mediante la pulverización de agua sobre el cemento además del control de la cantidad de álcali soluble en agua y la cantidad total de yeso hemihidratado y yeso dihidratado como una técnica para controlar la fluidez inmediatamente después de amasar en hormigón con una baja relación agua/cemento usando un dispersante a base de ácido policarboxílico (Patente Japonesa abierta a inspección pública N°. 2007-45647).

**Literatura de Patentes**

Literatura de Patentes 1: Patente Japonesa N°. 4746429

35 Literatura de Patentes 2: Patente Japonesa abierta a inspección pública N°. H2-180740

Literatura de Patentes 3: Patente Japonesa abierta a inspección pública N°. 2007-320833

Literatura de Patentes 4: Patente Japonesa abierta a inspección pública N°. H9-268037

Literatura de Patentes 5: Patente Japonesa abierta a inspección pública N°. H6-115986

Literatura de Patentes 6: Patente Japonesa abierta a inspección pública N°. H11-255542

40 Literatura de patentes 7: Patente Japonesa abierta a inspección pública N°. 2007-45647

El documento US2009/025613A1 describe un cemento mezclado con un agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico, un cemento de aluminato de calcio, sulfato de calcio y un modificador de fraguado. El documento JP2006335620A describe un cemento que comprende cemento Portland Ordinario, un agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico, un cemento de aluminato de calcio, un sulfato de calcio y un modificador de fraguado. El documento EP2161247A1 describe un proceso que permite la estabilización de polímeros de policarboxilato en presencia de cemento a altas temperaturas. Se mezcla un agente antioxidante con el polímero de policarboxilato.

**Compendio de la invención**

El cemento de endurecimiento rápido se mezcla con agregado y similares, se amasa con agua y se aplica. Por lo tanto, es necesario mantener la fluidez durante un cierto período de tiempo requerido para amasar y aplicar. Con respecto a este punto, el tiempo de fraguado y endurecimiento para la gelificación del cemento de endurecimiento rápido convencional puede llegar a ser corto dependiendo del tipo de materia prima del cemento a utilizar, y en

algunos casos, el tiempo de aplicación, especialmente el tiempo de aplicación a baja temperatura de aproximadamente 0 a 10°C, no pudo estar lo suficientemente asegurado.

Aunque existen procedimientos conocidos para asegurar la fluidez mediante la adición de un modificador de fraguado tal como un hidroxidácido, tal como ácido cítrico, o una sal del mismo como se describe en la Literatura de Patentes 3 y un método de modificación de cemento con agua como se describe en las Literaturas de Patentes 6 y 7, estos métodos todavía tienen margen de mejora en lo que se refiere a prolongar el tiempo de fraguado y endurecimiento. Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un cemento de endurecimiento rápido que tenga un tiempo de fraguado y endurecimiento prolongado mediante la consecución de un método eficaz para prolongar el tiempo de fraguado y endurecimiento en un entorno de baja temperatura. Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar dicho cemento de endurecimiento rápido.

Como resultado de estudios intensivos para resolver los problemas anteriores, los presentes inventores han encontrado que es posible preparar un cemento de endurecimiento rápido en el que el tiempo de gelificación sea largo; el tiempo de fraguado y endurecimiento se asegure; y la resistencia a corto plazo se asegure, mediante la premodificación del cemento con un agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico antes de mezclar el cemento con un agente de endurecimiento rápido. Generalmente, cuando el cemento se modifica con agua, el tiempo de fraguado y endurecimiento se asegura, pero la resistencia no se asegura. Además, solo se puede asegurar al mismo tiempo suficiente tiempo de fraguado y endurecimiento, y resistencia a corto plazo añadiendo el agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico.

En un aspecto, la presente invención que se ha completado basándose en los hallazgos anteriores es un cemento de endurecimiento rápido para uso en la formación de una pasta de cemento, mortero u hormigón, que comprende: (A) un cemento cuya superficie ha sido pretratada con un agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico como un modificador; (B) un agente de endurecimiento rápido que comprende aluminato de calcio y yeso; y (C) un modificador de fraguado que comprende al menos un carbonato y/o un hidroxidácido; en donde una cantidad de adición del modificador es de 0,1 a 1,0% en masa respecto al cemento antes de la modificación.

En una realización del cemento de endurecimiento rápido según la presente invención, la cantidad de (B) el agente de endurecimiento rápido es de 5 a 30% en masa de la masa total del cemento modificado y del agente de endurecimiento rápido, y la cantidad de (c) el modificador de fraguado es de 0,01 a 5% en masa con respecto a la masa total del cemento modificado y del agente de endurecimiento rápido.

En otra realización del cemento de endurecimiento rápido según la presente invención, es suficiente la siguiente fórmula:  $I_{3600\text{ cm}^{-1}}(0,1\text{ minutos})/I_{3600\text{ cm}^{-1}}(\text{endurecimiento}) \leq 0,2$ , en el que " $I_{3600\text{ cm}^{-1}}(0,1\text{ minutos})$ " representa una intensidad de un pico de absorción en la proximidad de  $3.600\text{ cm}^{-1}$  que muestra un grupo OH y un hidrato en un lapso de tiempo de 0,1 minutos desde el comienzo de la adición de agua, y " $I_{3600\text{ cm}^{-1}}(\text{endurecimiento})$ " representa una intensidad de un pico de absorción en la proximidad de  $3.600\text{ cm}^{-1}$ , que muestra un grupo OH y un hidrato en un lapso de tiempo de endurecimiento.

En otro aspecto, la presente invención es pasta de cemento, mortero de cemento u hormigón de cemento preparado usando el cemento de endurecimiento rápido según la presente invención.

En una realización de la pasta de cemento, mortero de cemento u hormigón de cemento según la presente invención, el tiempo de gelificación para un incremento de 1°C a 5°C es de 10 minutos o más.

En otra realización de la pasta de cemento, mortero de cemento u hormigón de cemento según la presente invención, el tiempo de endurecimiento a 5°C es de 20 minutos o más.

En otro aspecto más, la presente invención es un material endurecido preparado a partir de la pasta de cemento, mortero de cemento u hormigón de cemento según la presente invención.

En otro aspecto más, la presente invención es un método de uso de pasta de cemento, mortero de cemento u hormigón de cemento que comprende aplicar la pasta de cemento, mortero de cemento u hormigón de cemento según la presente invención a una temperatura del entorno de 1 a 10° C.

En otro aspecto más, la presente invención es un método para producir un cemento de endurecimiento rápido que comprende: una etapa 1 de tratamiento de un cemento con un agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico como modificador para formar un cemento de modificado superficialmente, en el que una cantidad de adición del modificador es de 0,1 a 1,0% en masa con respecto al cemento antes de la modificación; una etapa 2 de mezclado del cemento modificado superficialmente con un agente de endurecimiento rápido que comprende aluminato de calcio y yeso; y una etapa 3 de adición, en cualquier momento, de un modificador de fraguado que comprende al menos un carbonato y/o un hidroxidácido.

El cemento de endurecimiento rápido según la presente invención puede asegurar un tiempo de operación suficiente durante la aplicación porque el cemento tiene un largo tiempo de fraguado y endurecimiento requerido para la gelificación y el endurecimiento.

**Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es un diagrama esquemático que muestra la relación completa entre el tiempo de fraguado y endurecimiento y la temperatura de la pasta en una pasta de cemento de endurecimiento rápido que tiene una velocidad normal de fraguado y endurecimiento; y

- 5 La Figura 2 es un diagrama esquemático que muestra la relación entre el tiempo de fraguado y endurecimiento y la temperatura de la pasta en una pasta de cemento de endurecimiento rápido que tiene una velocidad normal de fraguado y endurecimiento en la etapa inicial.

**Descripción de realizaciones**

<1. Cemento>

- 10 El cemento de endurecimiento rápido según la presente invención comprende un cemento como el componente base. Ejemplos del cemento que se puede usar incluyen, pero no se limitan particularmente a, cemento portland tal como el cemento ordinario, cemento de alta resistencia temprana, cemento de ultra alta resistencia temprana, cemento de calentamiento moderado, cemento resistente a sulfatos, cemento de bajo calentamiento y cemento para pozos de petróleo; cemento mezclado como el cemento de escoria de alto horno, cemento de cenizas volantes, y
- 15 cemento puzolánico; y eco-cemento. El contenido del cemento modificado en el cemento de endurecimiento rápido puede ser, pero no está particularmente limitado a, típicamente de 70 a 95% en masa, más típicamente de 75 a 95% en masa respecto a la masa total del cemento modificado y el agente de endurecimiento rápido.

<2. Modificador>

- 20 En la presente invención, el cemento se pretrata con un agente reductor de agua a base de un ácido policarboxílico (típicamente, un compuesto polimérico a base de ácido policarboxílico) como modificador antes de mezclar el cemento con el agente de endurecimiento rápido. Aunque la presente invención no pretende quedar limitada por ninguna teoría, se cree que el efecto de prolongar el tiempo de fraguado y endurecimiento se manifiesta por la adsorción del agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico sobre la superficie de las partículas de cemento. El agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico no puede proporcionar suficiente efecto si se
- 25 añade después de que el cemento se ha mezclado con el agente de endurecimiento rápido o simultáneamente en el momento en que el cemento se mezcla con el agente de endurecimiento rápido.

- Ejemplos de otros agentes reductores de agua incluyen agentes reductores de agua a base de lignina (típicamente sulfonato de lignina), melamina (típicamente sulfonato de melamina), y naftaleno (típicamente ácido naftaleno sulfónico). Sin embargo, según la presente invención, es esencial usar un agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico como agente reductor de agua en el modificador con el fin de asegurar el efecto de prolongar el tiempo de gelificación en la etapa de fraguado y endurecimiento y asegurar la resistencia a la compresión a 3 horas. Cuando se utiliza un agente reductor de agua a base de lignina o melamina, es difícil asegurar el tiempo de gelificación y la resistencia a la compresión a 3 horas. Cuando se usa un agente reductor de agua a base de naftaleno, es posible asegurar hasta cierto punto el tiempo de gelificación, pero es difícil asegurar la resistencia a la
- 30 compresión a 3 horas. Cuando sólo se usa agua como modificador, se asegura el tiempo de gelificación, pero no se puede asegurar la resistencia a la compresión a 3 horas.

- Entre los aditivos químicos llamados agente reductor de agua AE de alto rendimiento o agente reductor de agua de alto rango en el campo del hormigón, el agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico tiene generalmente un esqueleto molecular de un copolímero de injerto tipo peine que tiene una fórmula estructural química con un grupo carboxilo o un grupo en el que un átomo de hidrógeno en un terminal del grupo carboxilo está sustituido con un metal y tiene una cadena de polioxi-etileno o similar en una cadena lateral. Este copolímero sirve como un componente del agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico. El agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico se puede clasificar en dos tipos, agente reductor de agua a base de un copolímero de olefina-maleato y agente reductor de agua a base de un éster acrílico-sal -acrílico. Estos agentes reductores de agua normalmente incluyen compuestos generalmente llamados un compuesto a base de éter de ácido policarboxílico, un compuesto a base de ácido poliéter carboxílico, y un copolímero multicomponente que contiene un grupo carboxilo (-COOH) y un grupo ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>H). El agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico también incluye un copolímero a base de ácido (met)acrílico que tiene una cadena de polialquilenglicol y un copolímero a base de ácido maleico que tiene una cadena de polialquilenglicol. Estos pueden usarse solos o en combinación de
- 40 dos o más de ellos.

Ejemplos del copolímero a base de ácido (met)acrílico que contiene una cadena de polialquilenglicol incluyen un copolímero en el que una cadena que cuelga del polímero tiene una pluralidad de grupos oxialquileno o carboxilo y el grupo oxialquileno se utiliza como el componente principal del polímero; y un ácido acrílico P(EO) en el que el ácido acrílico se injerta sobre un polioxi-etileno-oxipropilenglicol.

- 55 Ejemplos del copolímero a base de ácido maleico que contiene una cadena de polialquilenglicol incluyen un copolímero de metilpolietilenglicol vinil éter-anhídrido maleico, un copolímero de éter alílico de polietilenglicol-

anhídrido maleico, un copolímero de éter alílico de metilpolietilenglicol-anhídrido maleico, y un copolímero de metacrilato de metilo polietilenglicol-ácido maleico.

5 Ejemplos de agentes reductores de agua a base de ácidos policarboxílicos comercialmente disponibles incluyen las series "DARLEXSUPER 100, 200, 300, 1000N" (Grace Chemicals Co., Ltd.) y las series "Rheobuild SP-8" (BASF Pozzolith Ltd.) que son compuestos poliméricos a base de ácido policarboxílico.

Preferiblemente el agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico contiene aproximadamente 10 a 40% en masa de un agente reductor de agua ácido a base de un policarboxílico (en términos de contenido de sólidos) y aproximadamente 60 a 90% en masa de agua. Dado que esto reduce la viscosidad, se puede pulverizar de forma que no se solidifique en la punta de la boquilla durante la pulverización.

10 <3. Método de modificación>

Con respecto al orden de adición del modificador, es necesario permitir que el modificador se adsorba sobre la superficie de cemento antes de que el cemento se mezcle con un agente de endurecimiento rápido. Si se permite que el modificador se adsorba simultáneamente en el momento en que el cemento se mezcla con el agente de endurecimiento rápido, no se puede asegurar suficientemente una mejora en la resistencia a corto plazo. Aparte de  
15 lo anterior, no hay una limitación particular en el orden de añadir el modificador. También se pueden añadir al cemento simultáneamente con el modificador mezclas de aditivos químicos tales como un modificador de fraguado y otros agentes reductores de agua. Naturalmente, estas mezclas de aditivos químicos también pueden añadirse después de añadir el modificador.

El método de modificación no está particularmente limitado siempre que sea un método que permita al modificador ser adsorbido sobre la superficie del cemento, aunque el modificador se añade preferiblemente al cemento en forma de una disolución acuosa mediante su pulverización sobre el cemento, más preferiblemente el modificador se gasifica por calentamiento y se pulveriza, de manera que el modificador pueda dispersarse uniformemente cuando se añade al cemento. A continuación, el amasado se realiza preferiblemente de manera que el modificador se pueda  
20 esparcir sobre todo el cemento. Cualquier boquilla de pulverización generalmente usada para aplicaciones tales como revestimientos, control de humedad, y humidificación puede usarse como boquilla de pulverización para ser utilizada para la pulverización.

Además, los métodos eficaces incluyen: un método de modificación del cemento mediante el aumento de la presión de un líquido o aire para formar partículas lo más finas posible desde una boquilla con el fin de pulverizar el líquido; y un método de gasificación de un modificador para someterlo a una operación de mezcla y adsorción a través de un  
30 lecho fluidizado. Además, también es posible un método de modificación del cemento mediante pulverización de un modificador desde una boquilla de pulverización mientras continúa la mezcla y trituración del cemento con un molino de bolas o similar. El tamaño de partícula del modificador conformado en partículas será aproximadamente de 10 a 200  $\mu\text{m}$  cuando se usa una boquilla de pulverización, varios  $\mu\text{m}$  cuando el modificador se conforma en gotitas en la operación de mezclado y adsorción, y aproximadamente de 1 a 100  $\mu\text{m}$  que es del mismo orden que el tamaño de  
35 partícula de las partículas en la mezcla y molienda con un molino de bolas o similar.

Cuando se pulveriza el modificador, el contenido de agua en el modificador es preferiblemente de aproximadamente 60% en masa o más para evitar la solidificación en la punta de la boquilla, y el contenido es preferiblemente de aproximadamente 90% en masa o menos de manera que no se reduzca excesivamente la cantidad del agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico (en términos de contenido en sólidos) que muestra la función de  
40 modificación.

Así, el modificador contiene agua en muchos casos. Por lo tanto, si se añade excesivamente el modificador, la humedad relativa de la atmósfera tal como el aire alrededor del cemento durante la operación de pulverización se incrementará para producir formación de rocío en un equipo de mezcla o de transporte para permitir que el agua se adsorba sobre la superficie del cemento, evitando que se produzca el desarrollo de resistencia del cemento. Por esta  
45 razón, se añade el modificador en una cantidad de 1% en masa o menos, más preferiblemente 0,5% en masa o menos, en relación con el cemento antes de la modificación. Si la cantidad excede de 1% en masa, la formación de rocío es probable que ocurra en ambientes atmosféricos como el aire alrededor del cemento durante la pulverización.

Sin embargo, si la cantidad de adición del modificador es demasiado pequeña, el efecto de prolongar el tiempo de gelificación será insuficiente. Por lo tanto, se añade el modificador en una cantidad de 0,1% en masa o más, más preferiblemente 0,2% en masa o más, con respecto al cemento antes de la modificación.

El modificador es adsorbido químicamente sobre la superficie del cemento, y el tiempo requerido para la adsorción es corto del orden de segundos. Por esta razón, son suficientes de varios segundos hasta 60 segundos para el tiempo de mezcla y modificación, y el modificador una vez ha sido adsorbido químicamente no se desorbe por el funcionamiento físico excepto que se evapore térmicamente. Por lo tanto, la posible operación de modificación  
55 incluye: un método para pulverizar el modificador desde una boquilla de pulverización durante la alimentación a presión de materias primas en un conducto de transporte cuando el cemento se recibe desde un vehículo camión a un tanque de materia prima por transporte neumático; y un método para pulverizar el modificador desde una boquilla

de pulverización a mitad de la mezcla y trituración del cemento con un molino de bolas o similar. Dado que el modificador es fuertemente adsorbido químicamente sobre la superficie de las partículas de cemento después de la modificación, el cemento puede someterse entonces a una operación de unidad física tal como una operación de mezcla con un agente de endurecimiento rápido.

#### 5 <4. Agente de endurecimiento rápido>

##### (1) Aluminato de calcio

El aluminato de calcio es un componente utilizado generalmente como un agente de endurecimiento rápido y es indispensable para mostrar capacidad de endurecimiento rápido. El aluminato de calcio es un mineral generalmente obtenido por síntesis utilizando una materia prima de CaO, una materia prima de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y opcionalmente una materia prima de SiO<sub>2</sub>, etc. en un horno u horno eléctrico de 1.200 a 1.700°C, seguido por un enfriamiento lento o un enfriamiento rápido. Un ejemplo de la composición incluye 35 a 50% en masa de CaO, 40 a 55% en masa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y 1 a 15% en masa de SiO<sub>2</sub>. Ejemplos de las sustancias químicas incluyen 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaF<sub>2</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, 3CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaF<sub>2</sub> y 3CaO·2Na<sub>2</sub>O·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y se prefiere 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

15 Si el contenido de aluminato de calcio es demasiado alto, se producirá una expansión anormal después del endurecimiento, mientras que si el contenido de aluminato de calcio es demasiado bajo, la resistencia a corto plazo será insuficiente. Por lo tanto, el contenido de aluminato de calcio en el cemento de endurecimiento rápido es preferiblemente de 2 a 30% en masa, más preferiblemente de 5 a 25% en masa.

20 El aluminato de calcio puede estar presente en forma cristalina o en forma vítrea, pero se prefiere el aluminato de calcio en forma vítrea obtenido por enfriamiento rápido de un material fundido en un horno eléctrico o similar. Cuando el contenido de la forma vítrea es 60% en masa o más, el aluminato de calcio será excelente en resistencia a corto plazo.

La finura del aluminato de calcio es preferiblemente de 3.000 a 9.000 cm<sup>2</sup>/g en términos de una superficie específica de Blaine (de aquí en adelante, denominada valor de Blaine).

##### 25 (2) Yeso

El yeso es también un componente importante para un agente de endurecimiento rápido, y es indispensable en el cemento de endurecimiento rápido según la presente invención ya que actúa para formar un hidrato de endurecimiento rápido, Etringita, junto con la hidratación del aluminato de calcio. Si el contenido de yeso es demasiado alto, se producirá una expansión anormal después del endurecimiento, mientras que si el contenido de yeso es demasiado bajo, el desarrollo del endurecimiento rápido será insuficiente. Por lo tanto, el contenido de yeso en el cemento de endurecimiento rápido es preferiblemente de 2 a 30% en masa, más preferiblemente de 5 a 25% en masa. El yeso puede ser cualquier yeso anhidro, yeso dihidratado, o yeso hemihidratado

La finura del yeso es preferiblemente de 3.000 a 9.000 cm<sup>2</sup>/g en términos del valor de Blaine.

35 La cantidad del agente de endurecimiento rápido (aluminato de calcio y yeso) es de 5 a 30% en masa, preferiblemente de 5 a 25 partes en masa en total, de la masa total del cemento modificado y del agente de endurecimiento rápido. Si la cantidad total de aluminato de calcio y yeso es inferior al 5% en masa, es difícil que el mortero/hormigón resultante muestre una resistencia a la compresión a 3 horas de 20 MPa o más como rendimiento de endurecimiento rápido. Si la cantidad total de adición de aluminato de calcio y yeso aumenta superando 30 partes en masa, no se incrementará el rendimiento de endurecimiento rápido en términos de resistencia a la compresión a 40 3 horas, y es probable que se produzca una expansión anormal después del endurecimiento.

#### <5. Modificador de fraguado>

En la presente invención, es indispensable añadir un modificador de fraguado seleccionado entre carbonatos e hidroxácidos. Ejemplos de los carbonatos incluyen carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de litio, hidrogenocarbonato sódico e hidrogenocarbonato potásico. Ejemplos de los hidroxácidos y similares incluyen hidroxácidos tales como ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido málico, ácido acético, ácido adipico, y ácido succínico, y sales de los mismos. Ejemplos de las sales de hidroxácido incluyen sales de sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio y aluminio de los ácidos anteriores, incluyendo, por ejemplo, citrato sódico y gluconato sódico. El modificador de fraguado se puede usar individualmente o mediante combinación de dos o más de ellos.

50 La cantidad de adición del modificador de fraguado es preferentemente de 0,01 a 5% en masa, más preferiblemente de 0,05 a 2% en masa, respecto a la masa total del cemento modificado y el agente de endurecimiento rápido (aluminato de calcio + yeso). Si se agrega el modificador de fraguado en una cantidad de menos de 0,01% en masa, no se puede asegurar un tiempo de gelificación suficiente, e incluso si la cantidad de adición del modificador de fraguado aumenta superando el 5% en masa, el tiempo de gelificación puede disminuir. Por lo tanto, es difícil asegurar de forma estable un tiempo de gelificación suficiente, por ejemplo, un tiempo de gelificación de 10 minutos

o más. El modificador de fraguado se puede añadir al cemento y/o al agente de endurecimiento rápido en cualquier momento.

<6. Otros aditivos del cemento>

5 En el cemento de endurecimiento rápido según la presente invención, se pueden añadir diversas mezclas de aditivos del cemento que se utilizan comúnmente según sea necesario. Por ejemplo, se puede añadir un agente de endurecimiento rápido distinto del aluminato de calcio y yeso anteriormente descrito, un agente reductor de agua, y similares. También es eficaz añadir una cantidad adecuada de materiales puzolánicos tales como humo de sílice y un material tal como  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  con el fin de impartir densidad o expansibilidad.

<7. Características del cemento de endurecimiento rápido según la presente invención>

10 (1. Tiempo de gelificación, tiempo de endurecimiento, y resistencia a la compresión a 3 horas)

15 En la presente invención, el tiempo de gelificación se define como uno de los índices para evaluar las características de fraguado y endurecimiento del cemento de endurecimiento rápido. El tiempo de gelificación se define como sigue: arena estándar de Toyoura (200 g) se mezcla con un cemento de endurecimiento rápido (cemento modificado + agente de endurecimiento rápido (aluminato de calcio + yeso) = 200 g) a una temperatura ambiente de 5°C para preparar mortero de cemento de endurecimiento rápido, y a esto se añade agua (60 g) para preparar 460 g de una mezcla. Se mide la relación entre el tiempo transcurrido desde el comienzo de la adición de agua y el aumento de la temperatura del mortero de cemento. El tiempo de gelificación se define como el tiempo requerido para que la temperatura del mortero de cemento aumente en 1°C o 2°C debido a la generación de calor que acompaña al endurecimiento. Dado que la cantidad de modificador de fraguado y de otras mezclas de aditivos de cemento añadidos es pequeña, la cantidad de los mismos no está particularmente limitada, siempre y cuando la cantidad total del cemento de endurecimiento rápido, arena y agua satisfaga la condición de 460 g. Por ejemplo, si el modificador de fraguado es 10 g, la medición se realizará en una muestra de  $460 + 10 = 470$  [g].

25 En la presente invención, el tiempo requerido para que la temperatura aumente 1°C se denomina "tiempo de gelificación para un incremento de 1°C", y el tiempo requerido para que la temperatura aumente 2°C se denomina "tiempo de gelificación para un incremento de 2°C". Además, en la presente invención, el tiempo de endurecimiento se define como uno de los índices para evaluar las características de fraguado y endurecimiento del cemento de endurecimiento rápido. El tiempo de endurecimiento se define como sigue: A 400 g de un mortero de cemento de endurecimiento rápido se añaden 60 g de agua. Se mide la relación entre el tiempo transcurrido desde el comienzo de la adición de agua y el aumento de la temperatura del mortero de cemento. El tiempo de endurecimiento se define como el tiempo requerido para que la temperatura del mortero de cemento amasado aumente 5°C debido a la generación de calor que acompaña el endurecimiento. Las Figuras 1 y 2 muestran un ejemplo de la relación entre el tiempo transcurrido desde el comienzo de la adición de agua y el aumento de temperatura cuando se añade agua al mortero de cemento de endurecimiento rápido según la presente invención para fraguarlo y endurecerlo bajo una condición de 5°C.

35 El mortero de cemento de endurecimiento rápido pierde fluidez a medida que la temperatura aumenta debido a la gelificación y al endurecimiento.

40 Cuando el mortero de cemento de endurecimiento rápido se gelifica, aumenta su viscosidad, y durante el endurecimiento, el mortero de endurecimiento rápido se endurece para aumentar rápidamente la resistencia. En una realización preferible, tras un tiempo transcurrido de aproximadamente 3 horas, la resistencia del cuerpo de mortero endurecido supera los 20 MPa, lo cual es suficiente para su uso aplicado en estructuras de ingeniería civil y similares. Específicamente, la viscosidad del mortero de cemento de endurecimiento rápido es de aproximadamente 800 cps inmediatamente después del amasado, pero la viscosidad del mortero de cemento de endurecimiento rápido supera los 10.000 cps acompañado de su gelificación. Por lo tanto, es difícil asegurar operaciones tales como el amasado con un mezclador, y el vertido, aplicado y compactado del mortero de endurecimiento rápido. Ejemplos de métodos de medición de la viscosidad del mortero de cemento de endurecimiento rápido después del amasado incluyen los Métodos de Ensayo para el Control de Calidad del Mortero de Compensación de Contracción con el Embudo en J (Japan Highway Public Corporation Standard JHS 312) como método de medición del tiempo de caída, siendo el embudo de KC-57 J (tipo Highway Public Corporation), el flujo de mortero mostrado en JIS R5210, y el método de medición de la viscosidad rotacional según JIS Z8803 "Método de medición de la viscosidad del líquido".

50 Generalmente, el mortero de cemento de endurecimiento rápido se endurece transcurrido el tiempo de endurecimiento, y se registra alrededor de  $1 \text{ N/mm}^2$  por el Método de Ensayo de Penetración de Proctor (JIS A 6204 documento adjunto I).

55 Cuando el tiempo de gelificación y el tiempo de endurecimiento son demasiado cortos, será imposible asegurar el tiempo de operación generalmente requerido para llevar a cabo la realización de estructuras con un hormigón de cemento o similar preparado añadiendo un agregado (tal como arena y grava) a la pasta de cemento de endurecimiento rápido o el trabajo de reparación con un mortero de cemento o similar preparado añadiendo arena o similar a la pasta de cemento de endurecimiento rápido. Con el fin de llevar a cabo de forma práctica la aplicación de la masa de mortero, hormigón o similar utilizando una bomba de hormigón o similar en el sitio de construcción

durante la estación fría, es deseable que el tiempo de gelificación y el tiempo de endurecimiento a 5°C sean lo suficientemente largos.

5 En una realización de la pasta de cemento de endurecimiento rápido, mortero de cemento, u hormigón de cemento según la presente invención, el tiempo de gelificación para un aumento de temperatura de 1°C o 2°C en un entorno de 5°C es de 10 minutos o más, y puede ser, por ejemplo, de 10 a 20 minutos.

En una realización de la pasta de cemento de endurecimiento rápido, mortero de cemento u hormigón de cemento según la presente invención, el tiempo de endurecimiento a 5°C es de 20 minutos o más, preferiblemente de 25 minutos o más, y puede ser, por ejemplo, de 25 a 80 minutos.

10 En una realización de la pasta de cemento de endurecimiento rápido, mortero de cemento, u hormigón de cemento según la presente invención, la resistencia a la compresión a 3 horas a 5°C que se puede asegurar es de 20 MPa o más, típicamente de 20 a 30 MPa. Cuando la resistencia es inferior a 20 MPa, la resistencia es insuficiente y por debajo de la resistencia práctica en aplicaciones de ingeniería civil y de construcción o similares. La resistencia a la compresión a 3 horas es un valor que se obtiene midiendo la resistencia a la compresión del mortero de cemento transcurridas 3 horas desde el comienzo de la adición de agua por JIS R5201 "Physical Testing Methods for Cement".

15 (2. Espectro IR-FT)

Es eficaz utilizar espectros de IR-FT como método para investigar el comportamiento de hidratación durante la gelificación y el endurecimiento del cemento de endurecimiento rápido preparado usando un cemento después de la modificación. Los espectros de IR-FT son espectros de absorción infrarroja de reflectancia difusa obtenidos de un radio de aproximadamente 3 mm y una profundidad de aproximadamente de 1 a 2 μm sobre la superficie de una muestra de polvo de mortero de cemento de endurecimiento rápido seco. Por lo tanto, se cree que los espectros son eficaces para la evaluación cualitativa de grupos OH e hidratos sobre la superficie de las partículas.

20 Los espectros de absorción por reflectancia difusa IR-FT del cemento de endurecimiento rápido muestran altos valores pico a 3.600 cm<sup>-1</sup>, 1.400 cm<sup>-1</sup>, y 1.100 cm<sup>-1</sup>. Entre estos, los valores de pico a 1.400 cm<sup>-1</sup> y 1.100 cm<sup>-1</sup> son casi constantes desde inmediatamente después que el agua es añadida a la pasta hasta que se endurece, y estos picos son picos peculiares de los componentes del cemento de endurecimiento rápido. El pico en la proximidad de 3.600 cm<sup>-1</sup> muestra grupos OH e hidratos en la superficie.

Después del comienzo de la adición de agua al cemento de endurecimiento rápido, la intensidad del pico en las proximidades de 3.600 cm<sup>-1</sup> aumenta gradualmente con el progreso de la reacción de hidratación. En el cemento de endurecimiento rápido según la presente invención, puesto que la reacción de hidratación progresa lentamente, el incremento de la intensidad del pico de absorción es lento cuando la intensidad del pico de absorción en la proximidad de 3.600 cm<sup>-1</sup> después del lapso de tiempo de endurecimiento se refiere como a un estándar. Por ejemplo, la intensidad del pico a I<sub>3600cm-1</sub> es baja después del corto lapso de tiempo transcurrido desde el comienzo de la adición de agua y la reacción de hidratación apenas se produce. Por ejemplo, en una realización del cemento de endurecimiento rápido según la presente invención, basta con la fórmula siguiente: I<sub>3600cm-1</sub>(0,1 minutos)/I<sub>3600cm-1</sub>(endurecimiento) ≤ 0,2, normalmente 0,01 ≤ I<sub>3600cm-1</sub>(0,1 minutos)/I<sub>3600cm-1</sub>(endurecimiento) ≤ 0,1, en donde "I<sub>3600cm-1</sub>(0,1 minutos)" representa la intensidad de un pico de absorción en la proximidad de 3.600 cm<sup>-1</sup> que muestra un grupo OH y un hidrato en un lapso de tiempo de 0,1 minutos desde el comienzo de la adición de agua, y "I<sub>3600cm-1</sub>(endurecimiento)" representa la intensidad de un pico de absorción en la proximidad de 3.600 cm<sup>-1</sup> que muestra un grupo OH y un hidrato en un lapso de tiempo de endurecimiento. Además, en una realización del cemento de endurecimiento rápido según la presente invención, basta con la fórmula siguiente: I<sub>3600cm-1</sub>(17 minutos)/I<sub>3600cm-1</sub>(endurecimiento) ≤ 0,6, típicamente 0,3 ≤ I<sub>3600cm-1</sub>(17 minutos)/I<sub>3600cm-1</sub>(endurecimiento) ≤ 0,5, en donde "I<sub>3600cm-1</sub>(17 minutos)" representa la intensidad de un pico de absorción en la proximidad de 3.600 cm<sup>-1</sup> que muestra un grupo OH y un hidrato en un lapso de tiempo de 17 minutos desde el comienzo de la adición de agua, y "I<sub>3600cm-1</sub>(endurecimiento)" representa la intensidad de un pico de absorción en la proximidad de 3.600 cm<sup>-1</sup> que muestra un grupo OH y un hidrato en un lapso de tiempo de endurecimiento.

El cemento de endurecimiento rápido según la presente invención tiene una alta operatividad y capacidad de trabajajo ya que tiene un tiempo de fraguado y endurecimiento prolongado. Por lo tanto, se puede esparcir, por ejemplo, con un nivelador, un buldócer, un acabador, y similares. Además, puede proporcionar resistencia de inmediato apisonando y compactando con un martillo, un rodillo de neumáticos, un rodillo vibratorio, y similares. El cemento de endurecimiento rápido según la presente invención es excelente en operabilidad y capacidad de trabajajo particularmente en un entorno de baja temperatura y puede ser utilizado adecuadamente para aplicar, por ejemplo, en un entorno de temperatura de 1 a 10°C.

55 El material endurecido de la pasta de cemento de endurecimiento rápido según la presente invención se puede utilizar, como mortero y hormigón, para el revestimiento de superficies de terreno natural expuestas y para el revestimiento para la reparación de un túnel o similar, en un túnel, por ejemplo, para una carretera, una vía férrea, un canal de conducción, y similares.

<Método de producción>

El cemento de endurecimiento rápido según la presente invención puede producirse premodificando un cemento por el método como el descrito anteriormente y luego mezclando un agente de endurecimiento rápido con el cemento. El orden de la adición de otros componentes no está particularmente limitado. La pasta de cemento de endurecimiento rápido sólo puede ser producida mediante la adición de agua al cemento de endurecimiento rápido y amasando la mezcla con un mezclador común, preferiblemente con un mezclador de acción forzada. Si la cantidad de adición de agua es demasiado grande, se producirá segregación, mientras que si es demasiado pequeña, no se obtendrá fluidez. Por lo tanto, la cantidad de adición de agua puede ser preferiblemente de 10 a 50 partes en masa, más preferiblemente de 15 a 45 partes en masa, típicamente de 20 a 40 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del cemento de endurecimiento rápido (excepto arena y grava).

**Ejemplos**

En lo que sigue, se describirán ejemplos de la presente invención. Sin embargo, estos ejemplos se proporcionan sólo para fines ilustrativos, y la presente invención no pretende estar limitada a estos ejemplos.

(Ejemplo 1)

Se preparó un cemento portland ordinario (cemento N°.1) fabricado por la planta Omi de DENKI KAGAKU KOGYO K.K. Las Tablas 1 y 2 muestran la cantidad de las sustancias en el cemento N°. 1 medido por el método de Rietveld y los resultados del análisis químico por JIS R5202, respectivamente. Específicamente, en el método de Rietveld, la cantidad de sustancias se determinó cuantitativamente a partir de la intensidad de difracción de la difracción de rayos X de polvos usando "SIROQUANT Versión 2.5" (fabricado por Sietronics Pty Ltd). Además, la Tabla 3 muestra la densidad y el valor de Blaine del cemento N°.1 medido por JIS R5201 "Physical Testing Methods for Cement".

[Tabla 1]

Cantidad de sustancias en cemento N ° 1 según el método de Rietveld [% en masa]						
3CaO·SiO <sub>2</sub>	2CaO·SiO <sub>2</sub>	3CaO· Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4CaO· Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub>
54,5	18,3	7,7	10,9	2,8	1,4	4,4

[Tabla 2]

Resultados del análisis químico del cemento N° 1 por JIS R5202 [% en masa]						
Pérdida por ignición	insol.	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1,82	0,06	2,05	20,15	0,23	3,10	5,33
CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	f-CaO
64,60	0,79	0,19	0,41	0,012	0,46	0,8

[Tabla 3]

Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Superficie específica de Blaine (cm <sup>2</sup> /g)
3,15	3.050

El cemento N°.1 se modificó en función de los números de ejecución experimentales utilizando diferentes modificadores, tales como un agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico, agua, y un modificador de fraguado como se describe en la Tabla 5. El método de modificación incluye, mientras gira el cemento N°.1 a una velocidad circunferencial de 60 m/s en un mezclador de tipo de placa oscilante (Omni Mixer: fabricado por Chiyoda Technical & Industrial Co. Ltd.), añadir un modificador con un atomizador, y continuar la rotación durante 1 minuto.

Los detalles de los modificadores descritos en la Tabla 5 son los siguientes:

- Agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico: Una disolución acuosa de "DARLEXSUPER 1000N (nombre comercial)" fabricado por Grace Chemicals Co., Ltd. (el contenido de agua es 70% en masa)
- β-NS (agente reductor de agua a base de naftaleno): Una disolución acuosa de "FT-500V (nombre comercial)" fabricado por Grace Chemicals Co., Ltd. (el contenido de agua es 50% en masa)

- Modificador de fraguado: una solución acuosa de 50:50 [relación en masa] mezcla de carbonato de potasio (fabricado por Asahi Glass Co., Ltd.) y ácido cítrico purificado (fabricado por Fusso Chemical Co., Ltd.) (el contenido de agua es 67% en masa)

5 A continuación, las siguientes materias primas (A) a (G) se mezclaron en las partes en masa respectivas descritas en la Tabla 4 para producir mortero de cemento de endurecimiento rápido. A continuación, se añadió a la misma (H) agua en las partes en masa descritas en la Tabla 4, y la mezcla se amasó para producir materiales endurecidos de mortero de cemento de endurecimiento rápido de Ejemplos de la Invención y Ejemplos Comparativos. Las condiciones de curado se fijaron en 5°C y 60% de humedad relativa.

(A) Cemento: Cemento N° 1 modificado o sin modificar

10 (B) Aluminato de calcio ( $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ): un material fundido a aproximadamente 1.600°C en un horno eléctrico de 2.000 kVA se enfrió rápidamente y se sopló para obtener aluminato de calcio vitrificado. El aluminato de calcio vitrificado se molió en forma de polvo con una finura de 4.500  $\text{cm}^2/\text{g}$  (valor de Blaine). El producto fue fabricado por la planta Omi de DENKI KAGAKU KOGYO K.K. (Sin embargo, la modificación se realizó por los métodos descritos en la Tabla 5 en algunos Ejemplos Experimentales.)

15 (C) Yeso anhidro: un producto molido en forma de polvo con una finura de 4.500  $\text{cm}^2/\text{g}$  (valor de Blaine) que fue fabricado por la planta Omi de DENKI KAGAKU KOGYO K.K.

(D) Arena: Arena estándar Toyoura

(E) Agente reductor de agua: Un agente reductor de agua a base de polialquilililsulfonato fabricado por Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. (nombre comercial: SELFLOW 110P)

20 (F) Carbonato de potasio: Un producto fabricado por Asahi Glass Co., Ltd.

(G) Ácido cítrico purificado: Un producto fabricado por Fusso Chemical Co., Ltd.

(H) Agua: Agua industrial

[Tabla 4]

A	Cemento	180	Partes en masa
B	Aluminato cálcico	10	Partes en masa
C	Yeso anhidro	10	Partes en masa
D	Arena	200	Partes en masa
E	Agente reductor de agua (SELFLOW 11 OP)	4	Partes en masa
F	$\text{K}_2\text{CO}_3$	1,00	Partes en masa
G	Ácido cítrico	0,20	Partes en masa
H	Agua	60	Partes en masa

<Características de endurecimiento>

25 Se midió la relación entre el tiempo transcurrido después de la adición de agua y el amasado y el aumento de temperatura para 400 g del mortero de cemento de endurecimiento rápido para medir las características de fraguado y endurecimiento. En la Tabla 5, el tiempo de gelificación para un incremento de 1°C, el tiempo de gelificación para un incremento de 2°C, el tiempo de endurecimiento, y la resistencia a la compresión a 3 horas son como se definió anteriormente.  $\Delta T$  máx representa el incremento máximo de temperatura después del comienzo de la adición de agua y el amasado. Después del lapso de tiempo de gelificación, la viscosidad del mortero aumenta, y el mortero muestra un estado rígido. Después del lapso de tiempo de endurecimiento, el mortero se endureció, y se registró alrededor de 1  $\text{N}/\text{mm}^2$  por el método de ensayo de penetración de Proctor (JIS A 6204 documento adjunto I). El incremento máximo de temperatura  $\Delta T$  máx se correlaciona con la resistencia a la compresión a 3 horas, y cuanto mayor es el  $\Delta T$  máx, mayor es la resistencia a la compresión a 3 horas.

35

[Tabla 5]

N.º	Características de fraguado y endurecimiento					Modificador de cemento		Método de modificación de agente de endurecimiento rápido			
	Tiempo de gelificación para un incremento de 1°C [min]	Tiempo de gelificación para un incremento de 2°C [min]	Tiempo de endurecimiento [min]	$\Delta T_{max}$ [°C]	Resistencia a la compresión a 3 horas [MPa]	Tipo	Cantidad de aditivo [% en masa con respecto al cemento]	Tipo	Cantidad de aditivo [% en masa con respecto al agente de endurecimiento rápido]	Modificador de fraguado	Agua
1	4	7	21	50,1	25	Sin tratar	0,00%	Sin tratar	0,00%	0,00%	0,00%
2	3,5	6,5	13,5	38,6	18	Sin tratar	0,00%	Modificador de fraguado se pulveriza sobre agente de endurecimiento rápido	0,05%	0,31%	
3	3	5	12	40,4	19	Sin tratar	0,00%	Modificador de fraguado se pulveriza sobre agente de endurecimiento rápido	0,03%	0,31%	
4	10	13	25	45,1	23	Agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico: Modificador de fraguado = 1:1 (relación de masas)	0,31% + 0,31%	Sin tratar	0,00%	0,00%	0,00%
5	10	13	26	49,4	25	Agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico	0,31%	Sin tratar	0,00%	0,00%	0,00%
6	19	26,5	78	46,4	23	Agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico: Modificador de fraguado = 1:1 (relación de masas)	0,62% + 0,62%	Sin tratar	0,00%	0,00%	0,00%

N.º	Características de fraguado y endurecimiento					Modificador de cemento		Método de modificación de agente de endurecimiento rápido			
	Tiempo de gelificación para un incremento de 1°C [min]	Tiempo de gelificación para un incremento de 2°C [min]	Tiempo de endurecimiento [min]	$\Delta T_{max}$ [°C]	Resistencia a la compresión a 3 horas [MPa]	Tipo	Cantidad de aditivo [% en masa con respecto al cemento]	Tipo	Cantidad de aditivo [% en masa con respecto al agente de endurecimiento rápido]	Modificador de fraguado	Agua
7	16	20	25	37	18	Agua	0,31%	Sin tratar	0,00%	0,00%	0,00%
8	14,5	18	22	35,2	16	Modificador de fraguado: Agua = 1:9 (relación de masas)	0,31%	Sin tratar	0,00%	0,00%	0,00%
9	10	13	18,5	37,3	18	$\beta$ -NS	0,31%	Sin tratar	0,00%	0,00%	0,00%
10	12	16	25	45	22	Agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico	0,31%	El agua se pulveriza sobre agente de endurecimiento rápido	0,00%	0,00%	0,70%

5 En el Experimento N°.1 en el que el cemento no se modificó, tanto el tiempo de gelificación para un incremento de 1°C y el tiempo de gelificación para un incremento de 2°C fueron menos de 10 minutos, y el tiempo de endurecimiento fue de menos de 25 minutos. En los Experimentos Nos. 2 y 3, en los que la mezcla de aditivos de endurecimiento rápido se modificó con agua y con el modificador de fraguado, tanto el tiempo de gelificación para un incremento de 1°C y el tiempo de gelificación para un incremento de 2°C fueron de menos de 10 minutos, y el tiempo de endurecimiento fue también de menos de 25 minutos; y el  $\Delta T$  fue de 45°C o menos, y la resistencia a la compresión a 3 horas fue también de menos de 20 MPa.

10 Por otro lado, en los Experimentos Nos. 4 a 6 en los que el cemento fue modificado con el agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico, tanto el tiempo de gelificación para un incremento de 1°C y el tiempo de gelificación para un incremento de 2°C fueron de 10 minutos o más, y el tiempo de endurecimiento también fue de 20 minutos o más; y el  $\Delta T$  máx fue de 45°C o más, y la resistencia a la compresión a 3 horas también fue de 20 MPa o más.

15 En el Experimento N°.7, como resultado de la modificación del cemento con agua, tanto el tiempo de gelificación para un incremento de 1°C y el tiempo de gelificación para un incremento de 2°C fueron de 10 minutos o más, y el tiempo de endurecimiento fue de 20 minutos o más; pero el  $\Delta T$  máx fue tan bajo como 37°C, y la resistencia a la compresión a 3 horas también fue tan baja como 18 MPa.

20 En el Experimento N°.8, como resultado de la modificación con el modificador de fraguado, tanto el tiempo de gelificación para un incremento de 1°C y el tiempo de gelificación para un incremento de 2°C fueron de 10 minutos o más, y el tiempo de endurecimiento fue de 20 minutos o más; pero el  $\Delta T$  max fue tan baja como 35,2°C, y la resistencia a la compresión a 3 horas también fue tan baja como 16 MPa.

25 En el Experimento N°.9, como resultado de la modificación con el agente reductor de agua a base de naftaleno, tanto el tiempo de gelificación para un incremento de 1°C y el tiempo de gelificación para un incremento de 2°C fueron de 10 minutos o más, pero el tiempo de endurecimiento fue de menos de 20 minutos; y el  $\Delta T$  fue tan bajo como 37,3°C, y la resistencia a la compresión a 3 horas también fue tan baja como 18 MPa.

En el Experimento N°. 10, el cemento se modificó con el agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico, y además, la mezcla de aditivos de endurecimiento rápido se modificó con agua. También en este caso, tanto el tiempo de gelificación para un incremento de 1°C y el tiempo de gelificación para un incremento de 2°C fueron de 10 minutos o más; el tiempo de endurecimiento a 5°C fue de 20 minutos o más; y se aseguró una resistencia a la compresión a 3 horas de 20 MPa o más.

#### <Comparación de los Espectros de Absorción de IR-FT>

30 Aquí, la intensidad del pico de absorción que indica la presencia de grupos OH e hidratos que aparecen en las proximidades de 3.600  $\text{cm}^{-1}$  en un lapso de un cierto período de tiempo transcurrido desde el comienzo de la adición de agua se midió por separado por IR-FT para el mortero de cemento de endurecimiento rápido del Experimento N°.1 y N°.6.

35 Se describirá el método de ensayo. La adición de agua al mortero de cemento de endurecimiento rápido se inició bajo la condición de 5°C. El mortero se amasó durante un período de tiempo predeterminado como se describe en la Tabla 6 en base a JIS R5201 "Physical Testing Methods for Cement", y luego se extrajo una parte del mortero con acetona a través de un papel de filtro para detener la reacción de hidratación,. Con el fin de detener por completo la reacción de hidratación, se utilizaron 10 partes en volumen de acetona relativas a 1 parte en volumen de mortero. A continuación, el mortero en el que había sido detenida la reacción de hidratación se tamizó a través de un tamiz con una abertura nominal de 88  $\mu\text{m}$  especificado por JIS Z8801-1 "Test Sieves made of Metal Wire Cloth" usando 1 parte en volumen de acetona con respecto a 1 parte en volumen del mortero para eliminar la arena del mortero en el tamiz y por lo tanto para obtener una pasta. Durante esta operación, el mortero fue manualmente humedecido y agrietado con acetona en el tamiz de manera que pasara a través del tamiz tanto como fuera posible. La muestra que había pasado completamente a través del tamiz de 88- $\mu\text{m}$  se secó y se dejó reposar en un desecador con gel de sílice durante 24 horas. A continuación, el polvo resultante se sometió a análisis de IR-FT. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

La especificación de un aparato de IR-FT es la siguiente:

Fabricante: Agilent Technologies Inc. FTS-175C

Método de medición: Método de reflectancia difusa

50 Condiciones aparato: Resolución: 8  $\text{cm}^{-1}$ , recuentos de integración: 1.024, conversión Kubelka-Munk

Antecedentes: polvo de KBr se calentó a 200°C en un aparato de reflectancia difusa y después se enfrió a 30°C, seguido de la medición.

Entorno de funcionamiento: Vacío, 30°C

El cemento de endurecimiento rápido del mortero N°.1 mostró un valor  $I_{3600\text{cm}^{-1}}$  tan alto como 2,5 o más en cualquiera de los 0,1 minutos, 17 minutos, y 35 minutos después del comienzo de la adición de agua. Así, es posible comprender que un gran número de grupos OH e hidratos están presentes en la superficie del mortero de cemento de endurecimiento rápido; la reacción de hidratación del mortero de cemento de endurecimiento rápido se está produciendo; y la reacción de hidratación no se suprime. Por otro lado, en el caso N°. 6 usando el cemento que había sido premodificado y suprimido en la gelificación, los espectros de IR-FT en la etapa de fraguado y endurecimiento mostraron, a 0,1 minutos, 17 minutos, 34 minutos, y 78 minutos, una relación de magnitud de  $I_{3600\text{cm}^{-1}}$  (0,1 minutos) <  $I_{3600\text{cm}^{-1}}$  (17 minutos) <  $I_{3600\text{cm}^{-1}}$  (34 minutos) <  $I_{3600\text{cm}^{-1}}$  (78 minutos), y los espectros IR-FT de la pasta de cemento de endurecimiento rápido no endurecida a 0,1 minutos, 17 minutos, y 34 minutos mostraron una intensidad menor que la mostrada a 78 min en el momento de endurecimiento. Así, es posible comprender que un pequeño número de grupos OH e hidratos están presentes en la superficie del mortero de cemento de endurecimiento rápido, y la reacción de hidratación de la pasta de cemento de endurecimiento rápido se suprime. Por otra parte, el espectro de IR-FT a 0,1 minutos después de la adición de agua mostró una baja intensidad tan bajo como  $I_{3600\text{cm}^{-1}} = 0,3$ , lo que demuestra que la hidratación se suprime particularmente. El  $I_{3600\text{cm}^{-1}}$  (0,1 minutos) /  $I_{3600\text{cm}^{-1}}$  (endurecimiento), que es la relación de  $I_{3600\text{cm}^{-1}}$  a 0,1 minutos después del comienzo de la adición de agua con  $I_{3600\text{cm}^{-1}}$  en el momento de endurecimiento, muestra exactamente la velocidad de hidratación de la superficie del mortero de cemento de endurecimiento rápido. Por lo tanto, esta relación puede ser utilizada para la predicción del tiempo de fraguado y endurecimiento de la pasta de cemento de endurecimiento rápido. Cuando la relación de  $I_{3600\text{cm}^{-1}}$  (0,1) del mortero de cemento de endurecimiento rápido no endurecido a 0,1 minutos inmediatamente después de la adición de agua con  $I_{3600\text{cm}^{-1}}$  (endurecimiento) es 0,2 o menos, se puede predecir que el mortero de cemento de endurecimiento rápido tiene un tiempo de gelificación de 10 minutos y un tiempo de endurecimiento de 20 minutos o más.

[Tabla 6]

Experimento N.º 1		
Tiempo transcurrido desde el comienzo de la adición de agua	$I_{3600\text{cm}^{-1}}$	$I_{3600\text{cm}^{-1}}/I_{3600\text{cm}^{-1}}$ (endurecimiento)
0,1 minutos	2,9	0,95
17 minutos	2,65	0,87
21 minutos (endurecimiento)	3,05	1,00
Experimento N.º 6		
Tiempo transcurrido desde el comienzo de la adición de agua	$I_{3600\text{cm}^{-1}}$	$I_{3600\text{cm}^{-1}}/I_{3600\text{cm}^{-1}}$ (endurecimiento)
0,1 minutos	0,3	0,09
17 minutos	1,6	0,47
34 minutos	3,4	0,88
78 minutos (endurecimiento)	3,85	1,00

(Ejemplo 2: N°. 11)

Un mortero de cemento de endurecimiento rápido fue producido bajo las mismas condiciones que en el Experimento N°. 1 excepto que se cambió el momento de la adición de un modificador, y el mortero resultante se endureció mediante la adición de agua al mismo. Específicamente, el cemento sin modificar N°.1 y los componentes (B) a (G) descritos anteriormente fueron mezclados al mismo tiempo, y luego a la mezcla se añadieron un agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico y agua (H), seguido de amasado. Las características de fraguado y endurecimiento se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 7. En el Experimento N°.11, se añadió 0,31% del modificador simultáneamente con agua. Como resultado, tanto el tiempo de gelificación para un incremento de 1°C y el tiempo de gelificación para un incremento de 2°C fueron de menos de 10 minutos, y el tiempo de endurecimiento fue también de menos de 20 minutos; y el  $\Delta T$  max fue tan bajo como 38,5°C, y la resistencia a la compresión a 3 horas también fue tan baja como 18 MPa.

(Ejemplo 3: N°. 12)

Un mortero de cemento de endurecimiento rápido fue producido bajo las mismas condiciones que en el Experimento N°.1 excepto que se cambió el momento de la adición de un modificador, y el mortero resultante se endureció mediante la adición de agua al mismo. Específicamente, el cemento sin modificar número 1 y los componentes (B) a (G) descritos anteriormente se mezclaron al mismo tiempo, y luego a la mezcla se añadieron un agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico y agua (H), seguido de amasado. Las características de fraguado y

5 endurecimiento se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 7. En el Experimento N°. 12, se añadió 0,62% del modificador simultáneamente con agua. Como resultado, tanto el tiempo de gelificación para un incremento de 1°C y el tiempo de gelificación para un incremento de 2°C fueron de menos de 10 minutos, y el tiempo de endurecimiento fue de menos de 20 minutos; y el  $\Delta T$  máx era tan bajo como 38,1°C, y la resistencia a la compresión a 3 horas también fue tan baja como 17 MPa.

(Ejemplo 4: N°. 13)

10 Un mortero de cemento de endurecimiento rápido fue producido bajo las mismas condiciones que en el Experimento N° 1 excepto que se cambió el momento de la adición de un modificador, y el mortero resultante se endureció mediante la adición de agua al mismo. Específicamente, el cemento número 1 y el agente de endurecimiento rápido se modificaron de forma simultánea con un agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico, y luego los componentes (D) a (H) descritos anteriormente se mezclaron al mismo tiempo, seguido de amasado. Las características de fraguado y endurecimiento se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 7. En el Experimento N°. 13, tanto el tiempo de gelificación para un incremento de 1°C y el tiempo de gelificación para un incremento de 2°C fueron de 10 minutos o más, pero el tiempo de endurecimiento fue de menos de 20 minutos. Además, el  $\Delta T$  máx fue tan baja como 35,5°C, y la resistencia a la compresión a 3 horas también fue tan baja como 16 MPa.

[Tabla 7]

N.º	Características de fraguado y endurecimiento					Modificador de cemento		Método de modificación de agente de endurecimiento rápido			
	Tiempo de gelificación para un incremento de 1°C [min]	Tiempo de gelificación para un incremento de 2°C [min]	Tiempo de endurecimiento [min]	$\Delta T_{max}$ [°C]	Resistencia a la compresión a 3 horas [MPa]	Tipo	Cantidad de aditivo [% en masa con respecto al cemento]	Tipo	Cantidad de aditivo [% en masa con respecto al agente de endurecimiento rápido]	Modificador de fraguado	Agua
11	4,5	7,5	11,5	38,5	18	Sin tratar	0,31%	Sin tratar	0,00%		0,00%
12	5	8	12	38,1	17	Sin tratar	0,62%	Sin tratar	0,00%		0,00%
13	13	15,5	19	35,5	16	Agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico	0,31%	0,3% en masa de agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico con respecto al agente de endurecimiento rápido	0,00%		0,00%

**REIVINDICACIONES**

1. Un cemento de endurecimiento rápido para uso en la formación de una pasta de cemento, mortero u hormigón, que comprende:
- 5 (A) un cemento cuya superficie ha sido tratada previamente con un agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico como un modificador;
- (B) un agente de endurecimiento rápido que comprende aluminato de calcio y yeso; y
- (C) un modificador de fraguado que comprende al menos un carbonato y/o un hidroxiaácido; en donde una cantidad de adición del modificador es de 0,1 a 1,0% en masa con respecto al cemento antes de la modificación.
- 10 2. El cemento de endurecimiento rápido según la reivindicación 1, en el que la cantidad de (B) el agente de endurecimiento rápido es de 5 a 30% en masa de la masa total del cemento modificado y el agente de endurecimiento rápido, y la cantidad de (C) modificador de fraguado es de 0,01 a 5% en masa con respecto a la masa total del cemento modificado y el agente de endurecimiento rápido.
3. El cemento de endurecimiento rápido según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, satisfaciendo la fórmula:
- $$I_{3600\text{cm}^{-1}}(0,1 \text{ minutos})/I_{3600\text{cm}^{-1}}(\text{endurecimiento}) \leq 0,2;$$
- 15 en donde " $I_{3600\text{cm}^{-1}}(0,1 \text{ minutos})$ " representa una intensidad de un pico de absorción en la proximidad de  $3.600 \text{ cm}^{-1}$  que muestra un grupo OH y un hidrato en un lapso de tiempo de 0,1 minutos desde el comienzo de la adición de agua; y
- en donde " $I_{3600\text{cm}^{-1}}(\text{endurecimiento})$ " representa una intensidad de un pico de absorción en la proximidad de  $3.600 \text{ cm}^{-1}$  que muestra un grupo OH y un hidrato en un lapso de tiempo de endurecimiento.
- 20 4. Pasta de cemento, mortero de cemento, u hormigón de cemento preparados utilizando el cemento de endurecimiento rápido según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3.
5. La pasta de cemento, mortero de cemento, o el hormigón de cemento según la reivindicación 4, en donde el tiempo de gelificación para un incremento de  $1^{\circ}\text{C}$  a  $5^{\circ}\text{C}$  es de 10 minutos o más.
- 25 6. La pasta de cemento, mortero de cemento, o el hormigón de cemento según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en donde el tiempo de endurecimiento a  $5^{\circ}\text{C}$  es de 20 minutos o más.
7. Un material endurecido preparado a partir de la pasta de cemento, mortero de cemento, u hormigón de cemento según cualquiera de las reivindicaciones de 4 a 6.
8. Un método de uso de la pasta de cemento, mortero de cemento, u hormigón de cemento que comprende la aplicación de la pasta de cemento, mortero de cemento, u hormigón de cemento según cualquiera de las
- 30 reivindicaciones de 4 a 6 en un entorno de temperatura de  $1$  a  $10^{\circ}\text{C}$ .
9. Un método para producir un cemento de endurecimiento rápido que comprende:
- una etapa 1 de tratamiento de un cemento con un agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico como modificador para formar un cemento de superficie modificada, en donde la cantidad de adición del modificador es de 0,1 a 1,0% en masa con respecto al cemento antes de la modificación;
- 35 una etapa 2 de mezclado del cemento con la superficie modificada con un agente de endurecimiento rápido que comprende aluminato de calcio y yeso; y
- una etapa 3 de adición, en cualquier momento, de un modificador de fraguado que comprende al menos un carbonato y/o un hidroxiaácido.

Figura 1

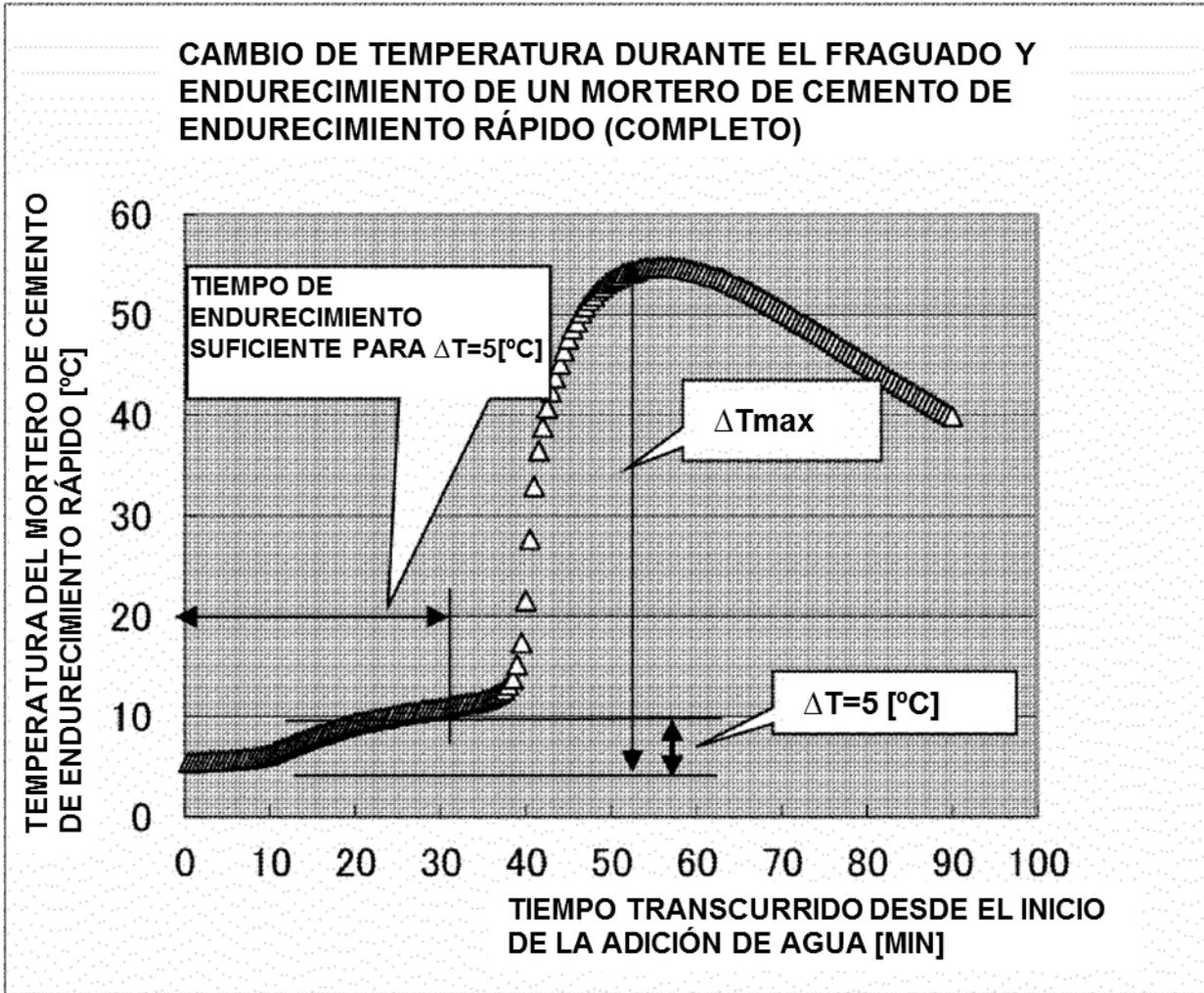


Figura 2

