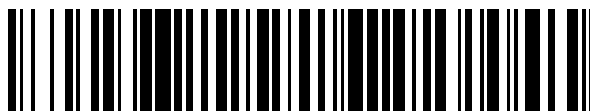


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 295**

51 Int. Cl.:

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 28/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2014 PCT/US2014/047582**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015 WO15017185**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2014 E 14748079 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3027576**

54 Título: **Composiciones de cemento pórtland de fraguado rápido con citratos de metales alcalinos y fosfatos con una elevada resistencia a la compresión inicial y una contracción reducida**

30 Prioridad:

30.07.2013 US 201313954581

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

15.10.2019

73 Titular/es:

**UNITED STATES GYPSUM COMPANY (100.0%)
550 West Adams Street
Chicago, IL 60661-3676, US**

72 Inventor/es:

PEREZ-PENA, MARIANELA

74 Agente/Representante:

RIZZO , Sergio

ES 2 727 295 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

Composiciones de cemento pórtland de fraguado rápido con citratos de metales alcalinos y fosfatos con una elevada resistencia a la compresión inicial y una contracción reducida

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 **[0001]** Esta invención se refiere, por lo general, a composiciones cementosas sin ceniza volante y de fraguado muy rápido que comprenden cementos pórtland que se pueden utilizar para varias aplicaciones en las que se desee un endurecimiento rápido y que se logre una resistencia inicial y una contracción reducida. En concreto, la invención se refiere a composiciones cementosas que se pueden utilizar para fabricar placas y otras instalaciones de hormigón con una excelente resistencia a la humedad para su uso en ubicaciones húmedas y secas en edificios. Los productos de hormigón prefabricados como las placas de cemento y otras aplicaciones de hormigón se fabrican con cementos pórtland y, opcionalmente, otros cementos hidráulicos que no sean cementos a base de ceniza volante en condiciones que proporcionan un fraguado rápido de la mezcla cementosa, de tal manera que las placas u otras instalaciones de hormigón se puedan manipular poco después de verter la mezcla cementosa en una forma estática o móvil o a través de una cinta en continuo movimiento u otra instalación de hormigón. Lo ideal sería que este fraguado de la mezcla de cemento se pudiera lograr tan pronto como en aproximadamente 10 minutos, preferiblemente tan pronto como en aproximadamente 5 minutos, después de mezclar la mezcla de cemento con una cantidad adecuada de agua.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 20 **[0002]** En la patente estadounidense n.º 7,670,427 de Perez-Pena *et al.*, se describe un fraguado muy rápido de composiciones cementosas para producir productos a base de cemento, tales como placas de cemento, mediante la adición de una alcanolamina y un polifosfato en un cemento hidráulico, tal como un cemento pórtland, y que forma una lechada con agua en condiciones que proporcionan una temperatura de lechada inicial de al menos 90 °F (32 °C). Se pueden incluir materiales reactivos adicionales, tales como cemento con alto contenido de alúmina, sulfato de calcio y un material puzolánico, tal como una ceniza volante de clase C.
- 25 **[0003]** En la patente estadounidense n.º 6,869,474 de Perez-Pena *et al.*, se describe un fraguado extremadamente rápido de composiciones cementosas para producir productos a base de cemento, tales como placas de cemento, añadiendo una alcanolamina en cemento hidráulico, tal como cemento pórtland, y que forma una lechada con agua en condiciones que proporcionan una temperatura de lechada inicial de al menos 90 °F (32 °C). Se pueden incluir materiales reactivos adicionales, tales como cemento con alto contenido de alúmina,
- 30 sulfato de calcio y un material puzolánico, tal como ceniza volante. Se ha descubierto que las adiciones de trietanolamina suponen un acelerador muy potente capaz de producir formulaciones con tiempos de fraguado final relativamente cortos y con mayores niveles de ceniza volante y yeso y sin que se necesiten cementos de aluminato de calcio.
- 35 **[0004]** En la patente estadounidense n.º 8,070,878 de Dubey, se describen composiciones cementosas ligeras para productos de construcción que presentan materiales reactivos que comprenden una mezcla de 40-80 % de cemento pórtland, 0-20 % de cemento con alto contenido de alúmina, 0-7 % de sulfato de calcio (yeso) y 0-55 % de ceniza volante. Las composiciones pueden contener tanto ceniza volante como una trietanolamina, pero las composiciones no utilizan un citrato de metal alcalino o polifosfato, tal como trimetafosfato de sodio (STMP).
- 40 **[0005]** En la patente estadounidense n.º 6,641,658 de Dubey, se describe una composición cementosa de fraguado rápido útil para fabricar placas de cemento que contienen como polvos reactivos cemento pórtland, puzolana, cemento con alto contenido de alúmina y sulfato de calcio anhidro insoluble, que proporciona tiempos de fraguado reducidos en comparación con las composiciones cementosas de la técnica anterior. Preferiblemente, la composición comprende como mezcla de polvo reactivo de un 35 % a un 90 % en peso de cemento pórtland, de un 0 a un 55 % en peso de puzolana, de un 5 a un 15 % en peso de cemento con alto contenido de alúmina, y de un 1 a un 8 % en peso de sulfato de calcio anhidro insoluble. La sustitución del sulfato de calcio anhidro insoluble por yeso soluble convencional (un dihidrato) incrementa la liberación de calor y reduce los tiempos de fraguado, a pesar del uso de cantidades muy altas de materiales puzolánicos, preferiblemente ceniza volante.
- 45 **[0006]** En la publicación de la solicitud de patente estadounidense 20100040165 de Dubey, se describe el uso de un sistema de placa a base de cemento reforzado con una red de tela en malla de fibra de vidrio que emplea una malla de fibra como estructura principal para una mezcla de cemento pórtland que contiene alcanolamina, polifosfato como STMP, y puede incluir ceniza volante con agua. En todos los casos, la mezcla de lechada contiene ceniza volante y/o una alcanolamina.
- 50 **[0007]** La etringita es un compuesto de sulfato de aluminio y calcio que posee la fórmula $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$ o, de manera alternativa, $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$. También se escribe como $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. La etringita se forma como cristales de tipo aguja larga y proporciona una rápida resistencia inicial a las placas de cemento para manipularlas poco después de haberse vertido en un molde o a lo largo de una cinta continua de colado y moldeado.

[0008] Se necesitan composiciones de cemento pórtland que posean tiempos de fraguado final que sean normalmente inferiores a aproximadamente de 4 a 7 minutos o menos, que desarrollen una alta resistencia a la compresión tanto inicial como a largo plazo, pero que no presenten migración de reactivos no deseados, tales como alcanolamina, a la superficie del panel. El tiempo de fraguado final se define en términos más generales cuando las mezclas cementosas se hayan fraguado hasta el punto de que los productos a base de cemento fabricados a partir de estas se puedan manipular y apilar, aunque las reacciones químicas pueden continuar durante períodos prolongados.

[0009] En el documento US 4888058 se describe una dispersión acuosa estable de humo de sílice formada utilizando un 70-80 % de subproducto de humo de producción de ferrosilicio mediante la inclusión de cantidades muy pequeñas de un agente estabilizador seleccionado de entre un ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido fluorhídrico, ácido fluorsilícico o sus sales de sodio o de potasio o mezclas de los mismos.

SUMARIO DE LA INVENCION

[0010] La invención se define por medio de las reivindicaciones.

[0011] Una forma de realización de la presente invención ofrece un método para elaborar una lechada de fraguado rápido con una resistencia a la compresión inicial en desarrollo que comprende mezclar agua, un polvo reactivo cementoso sin ceniza volante, que comprende cemento hidráulico, y cantidades aceleradoras de un citrato de metal alcalino y un fosfato que es trimetafosfato de sodio.

[0012] Otra forma de realización de la presente invención ofrece composiciones cementosas con un mejor rendimiento de fraguado final rápido y una mayor resistencia a la compresión inicial tras tres horas y catorce días. Las composiciones cementosas comprenden un cemento hidráulico, tal como cemento pórtland sin ceniza volante, un citrato de metal alcalino, y un fosfato, pero no contiene alcanolaminas ni posee los problemas de coloración y sangrado a través de la superficie de hormigón que se derivan del uso de alcanolaminas como aceleradores en composiciones cementosas.

[0013] Otra forma de realización de la invención proporciona una composición cementosa que se puede mezclar con agua y un agregado, y la composición comprende cemento pórtland y otro cemento hidráulico opcional, un citrato de metal alcalino, y un fosfato, pero no contiene ceniza volante, tal como ceniza volante de clase C, y contiene poco o nada de yeso. Se ofrece una mezcla de lechada que se mezcla con agua y el agregado para formar una placa de cemento que no presenta problemas de coloración, especialmente cuando se utiliza un alto contenido de aluminio ferrito, esto es, cemento pórtland con de un 5 a un 15 % en peso de ferrita en el cemento pórtland. Se puede utilizar yeso para evitar la formación de geles ricos en hierro, cuando se utilice este cemento pórtland con alto contenido de aluminio ferrito, para reducir la coloración en el producto de hormigón final. No obstante, se ha demostrado que el yeso reduce la velocidad de reacción en las composiciones de cemento pórtland de la invención. Por lo tanto, la cantidad de yeso utilizada se debería reducir al mínimo para compensar el efecto sobre la reactividad al mismo tiempo que se evita la formación de geles ricos en hierro.

[0014] No se necesita ceniza volante en las presentes composiciones y, normalmente, estas carecen de ceniza volante. La ceniza volante puede tener un efecto negativo en la formación de espuma, y puede precisar una cantidad significativamente mayor de agente de incorporación de aire para formar espuma a tenor de los niveles desiguales de contenido de carbono y de metal en la ceniza volante a partir de diversas fuentes. Se ha descubierto que el uso de un fosfato con cemento pórtland y sales ácidas, sin ceniza volante ni alcanolaminas, de acuerdo con la presente invención, no solo acelera la reactividad y los tiempos de fraguado final, sino que también reduce la contracción química.

[0015] Además, se ha descubierto que resulta más difícil controlar el color del hormigón cuando se utiliza ceniza volante en comparación con las mezclas cementosas con cemento pórtland. El uso de cemento pórtland sin ceniza volante impide la variabilidad del color, además de reducir la contracción química en comparación con las placas de cemento fabricadas con composiciones cementosas que contengan cemento pórtland, ceniza volante, citratos de metal alcalino y trietanolamina. El documento de patente estadounidense n.º 8357239 de Boxley *et al.* destaca los problemas con el uso de ceniza volante en hormigón y sugiere un pretratamiento mediante geopolimerización de ceniza volante para evitar problemas al utilizar ceniza volante con cemento pórtland.

[0016] De manera inesperada, se ha descubierto también que la velocidad de reacción, el tiempo de fraguado final y la resistencia a la compresión final de las composiciones de cemento de formas de realización de la presente invención elaboradas con cemento pórtland y con mayores cantidades de aluminio ferrito, tales como el cemento Lehigh, cemento Holcim y cemento de St. Mary's, aumentan en ausencia de una alcanolamina, tal como trietanolamina. De manera inesperada, se ha descubierto que la reactividad de estos cementos pórtland es directamente opuesta a la reactividad de estos mismos cementos de aluminio ferrito cuando se añade un acelerador de trietanolamina en los cementos.

[0017] Por lo tanto, esta invención se refiere, por lo general, a composiciones cementosas de fraguado rápido, y a métodos para elaborar dichas composiciones, que se pueden utilizar para diversas aplicaciones en las que se desee un fraguado final rápido y la obtención de resistencia inicial. El uso del citrato de metal alcalino junto con el fosfato para acelerar el fraguado de la composición cementosa, especialmente cuando la lechada se forme a

temperaturas elevadas, posibilita un incremento de la velocidad de producción de productos cementosos, tales como placas de cemento, al mismo tiempo que se reduce el uso de yeso y se elimina la necesidad de aditivos, tales como los aceleradores de reacción de alcanolaminas y la ceniza volante.

5 **[0018]** Las composiciones cementosas de la presente invención se pueden utilizar para elaborar productos prefabricados de hormigón, tales como placas de cemento, con una excelente resistencia a la humedad para su uso en ubicaciones húmedas y secas de edificios. Los productos prefabricados de hormigón, tales como las placas de cemento, se fabrican en condiciones que proporcionan un fraguado final rápido de la mezcla cementosa, esto es, cuando no se identifican muescas con el método de ensayo convencional de las agujas de Gillmore, para que las placas se puedan manipular poco después de verter la mezcla cementosa en una forma
10 estática o móvil o a lo largo de una cinta en continuo movimiento.

15 **[0019]** Durante el proceso de fabricación de productos prefabricados de hormigón, se añaden pequeñas burbujas de aire mediante la elaboración de espuma preformada utilizando aditivos de incorporación de aire y creando posteriormente un producto de hormigón ligero con una densidad aparente comprendida en el intervalo de 30 a 115 pcf (de 480,55 a 1842,12 kg/m³). El uso de dosis elevadas de ceniza volante reduce la cantidad de incorporación de aire y provoca que las burbujas de espuma se unan, lo cual, a su vez, deriva en defectos de microestructura y en una resistencia relativamente menor. El uso de cementos pórtland proporciona burbujas relativamente estables y deriva en mayores resistencias a la compresión cuando se diseñan productos de hormigón aireado.

20 **[0020]** Se logra un fraguado rápido preparando la lechada que contiene una mezcla de agua, un polvo reactivo cementoso que comprende cemento hidráulico, y

25 cantidades aceleradoras del fraguado de fosfato, con las temperaturas ambiente anteriores, de al menos aproximadamente 90 °F (32,2 °C), más preferiblemente de al menos aproximadamente 100 °F (38 °C) o de al menos aproximadamente 105 °F (41 °C) o de al menos aproximadamente 110 °F (43 °C). Normalmente, la lechada presenta una temperatura inicial de aproximadamente 90 °F a 160 °F (de 32 °C a 71 °C) o más preferiblemente de aproximadamente 90 °F a 135 °F (de 32,2 °C a 57 °C), más preferiblemente de aproximadamente 120 a 130 °F (de 49 a 54 °C).

30 **[0021]** El tiempo de fraguado final (esto es, el tiempo después del cual se pueden manipular las placas de cemento) de la composición cementosa medido de acuerdo con el ensayo de las agujas de Gillmore debería ser como máximo de 20 minutos, más preferiblemente como máximo de 10 minutos, o como máximo de 5 minutos, tras mezclarse con una cantidad adecuada de agua. Un tiempo de fraguado más corto y una mayor resistencia a la compresión inicial ayudan a incrementar la capacidad de producción y a disminuir el coste de fabricación del producto.

35 **[0022]** La cantidad de citrato de metal alcalino en la lechada se encuentra en el intervalo de aproximadamente 1,0 a 4,5 % en peso, más preferiblemente aproximadamente de 3,0 a 4,5 % en peso, en función de los componentes reactivos cementosos (polvo reactivo cementoso) de la invención. El citrato de potasio en forma de citrato tripotásico es el citrato de metal alcalino preferido.

40 **[0023]** La cantidad del fosfato es de aproximadamente un 0,15 a un 1,0 % en peso, preferiblemente de aproximadamente un 0,3 a un 0,9 % en peso en función de los componentes reactivos cementosos de la invención. Mientras que el fosfato preferido es el trimetafosfato de sodio (STMP), las formulaciones con otros fosfatos, tales como el tripolifosfato de potasio (KTPP), tripolifosfato de sodio (STPP), pirofosfato tetrasódico (TSPP), pirofosfato tetrapotásico (TKPP), fosfato dicálcico y fosfato monopotásico (MKP) también mejoran el rendimiento de fraguado final y aumentan la resistencia a la compresión. Los fosfatos también superan el efecto de un aumento de los tiempos de inducción y de unos tiempos de fraguado relativamente mayores que se dan cuando se incrementa el contenido de yeso en la mezcla. La presente invención no se limita al fosfato, ya que el fosfato monopotásico (MKP) puede resultar tan eficiente como el uso de trimetafosfato de sodio (STMP). La definición de polifosfato se basa en que estos compuestos comparten el ion de oxígeno, como en el caso del STMP, pero no es el caso del MKP.

50 **[0024]** Según se ha mencionado anteriormente, estos porcentajes de peso se basan en el peso de los componentes reactivos cementosos (polvo reactivo cementoso). Se incluirá al menos un cemento hidráulico, preferiblemente un cemento pórtland, y se puede incluir también al menos un otro cemento hidráulico, tal como cemento de aluminato de calcio, e incluir un sulfato de calcio, p. ej., yeso. Los componentes reactivos cementosos resultan adecuados para formar una lechada con agua. Los componentes reactivos cementosos incluyen puzolanas, por ejemplo, ceniza volante. Los componentes reactivos cementosos no incluyen
55 ingredientes inertes, por ejemplo, agregado o relleno.

[0025] Un polvo reactivo cementoso convencional incluye aproximadamente de 60 a 100 % en peso de cemento pórtland, donde el porcentaje en peso se basa en la suma del cemento pórtland, cualquier otro cemento y yeso.

5 **[0026]** Otro polvo reactivo cementoso convencional incluye aproximadamente de un 80 a un 100 % en peso de cemento pórtland, de un 0 a un 20 % en peso de cemento hidráulico adicional que no sea cemento a base de ceniza volante, tal como un cemento de aluminato de calcio, y de un 0 a aproximadamente un 10 % en peso de sulfato de calcio (yeso), en función de la suma del cemento pórtland, cemento hidráulico sin ceniza volante, y sulfato de calcio.

10 **[0027]** La cal forma parte del polvo reactivo cementoso, y es un ingrediente empleado normalmente para facilitar la obtención de un fraguado rápido. La presencia de un exceso de cal en las placas de cemento resulta perjudicial para su durabilidad a largo plazo. Las placas de cemento se refuerzan a menudo con malla de fibra de vidrio revestida con polímeros que se degrada, perdiendo resistencia y ductilidad en un entorno con alto contenido alcalino, tal como el que se produce por un exceso de cal (por ejemplo, más de un 10 %).

[0028] Por consiguiente, la mezcla de polvo reactivo de la composición cementosa no debería contener cal añadida de manera externa. Un contenido reducido de cal ayudaría a disminuir la alcalinidad de la matriz cementicia y a incrementar de este modo la durabilidad del producto a largo plazo.

15 **[0029]** Existe una interacción beneficiosa entre el fosfato y el citrato de metales alcalinos. La adición del fosfato y del citrato de metales alcalinos conlleva las ventajas de la obtención de un fraguado final corto y del aumento de la resistencia a la compresión inicial para composiciones sin la necesidad de aceleradores, como alcanolaminas, que sangren a través de la superficie del panel, sin la necesidad de aditivos de ceniza volante que provoquen contracción química y coloración, y/o sin la necesidad de aditivos, tales como yeso, que contrarresten la coloración del producto de placa de cemento. El fosfato reduce también la cantidad necesaria de citrato de metales alcalinos, en comparación con las composiciones que carecen de fosfato.

20

[0030] Además, el hecho de añadir el fosfato mejora la fluidez de la mezcla, al contrario de lo que sucede con otros aceleradores, tales como el sulfato de aluminio, que pueden derivar en una falta de flexibilidad prematura de las mezclas de hormigón.

25 **[0031]** Se pueden incluir otros aditivos, tales como uno o más de entre arena, agregado, rellenos ligeros, agentes reductores de agua, tales como superplastificantes, agentes aceleradores de fraguado, agentes retardadores de fraguado, agentes de incorporación de aire, agentes de formación de espuma, agentes de control de la contracción, agentes modificadores de la viscosidad de la lechada (espesantes), agentes colorantes y agentes de curado interno, según se desee, en función de la capacidad del proceso y de la aplicación de la composición cementosa de la invención.

30 **[0032]** Si se desea, la mezcla de polvo reactivo de la invención puede incluir o excluir cementos hidráulicos que no sean a base de ceniza volante, tales como cemento de aluminato de calcio (CAC) (también denominado habitualmente cemento aluminoso o cemento con alto contenido de alúmina) y/o sulfato de calcio. En otra forma de realización, la mezcla de polvo reactivo excluye el cemento con alto contenido de alúmina, e incluye como componentes de polvo reactivo únicamente cemento pórtland, al menos un citrato de metales alcalinos, al menos un fosfato, y aditivos.

35

[0033] Todos los porcentajes, relaciones y proporciones expuestos en el presente documento se expresan en peso, a no ser que se especifique lo contrario.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0034]

40 La figura 1 es un gráfico de los resultados de la TABLA 3 que muestra el efecto del cemento pórtland Holcim tipo III con un 3 % de citrato de potasio y cantidades variables de STMP.

La figura 2 es un gráfico de los resultados de la TABLA 4 que muestra los datos de velocidad del tiempo de fraguado (TRS, por sus siglas en inglés) para el cemento pórtland Holcim con un 0,60 % de STMP y cantidades variables de citrato de potasio.

45 La figura 3 es un gráfico de los resultados de la TABLA que muestra el efecto del aumento de temperatura para las mezclas que contienen cemento Holcim con un 0,60 % de STMP y con diversas dosis de yeso.

La figura 4 es un gráfico de los diagramas de aumento de temperatura para las mezclas con 100 partes de cemento Holcim y 4 partes de yeso, con un 4,5 % de citrato de potasio y con diversas dosis de STMP.

50 La figura 5 es un gráfico de aumento de temperatura para las mezclas que contienen 100 partes de cemento Holcim y cero de yeso, con un 0,15 % de STMP y con diversas dosis de citrato de potasio.

La figura 6 es un gráfico de aumento de temperatura para mezclas con 100 partes de cemento Holcim y cero partes de yeso, con un 0,30 % de STMP y con diversas dosis de citrato de potasio.

La figura 7 es un gráfico de resistencia cúbica a la compresión medida tras 24 h para mezclas con cemento Holcim con cero partes de yeso, con diversas dosis de citrato de potasio y con diversos niveles de STMP.

La figura 8 es un gráfico de representación de temperatura para mezclas con cemento Lehigh y sin yeso, con un 3,0 % de citrato de potasio y con diversas dosis de STMP.

La figura 9 es un gráfico de representación de TRS para mezclas con cemento Lehigh y sin yeso, con un 0,60 % de STMP y con diversos niveles de citrato de potasio.

5 La figura 10 es un gráfico de aumento de temperatura para mezclas de cemento Lehigh con un 0,60 % de STMP y un 4,5 % de citrato de potasio y con diversas dosis de yeso.

La figura 11 es un gráfico de aumento de temperatura para mezclas que contienen 100 partes de cemento Lehigh y 4 partes de yeso con un 4,5 % de citrato de potasio y con diversas dosis de STMP.

10 La figura 12 es un gráfico de datos de TRS trazado hasta 3 horas para mezclas con cemento de St. Mary's con 4 partes de yeso, un 3,0 % de citrato de potasio y diversos niveles de STMP.

La figura 13 es un gráfico de datos de TRS trazado hasta 3 horas para mezclas con cemento de St. Mary's con 4 partes de yeso, 0,30 % de STMP y diversas dosis de citrato de potasio.

La figura 14 es un gráfico de representaciones de datos de TRS para mezclas con cemento de St. Mary's y sin ninguna parte de yeso, con un 0 % de STMP y con diversas dosis de citrato de potasio.

15 La figura 15 es un gráfico de representaciones de datos de TRS para mezclas con cemento de St. Mary's y ninguna parte de yeso, con un 0,15 % de STMP y diversas dosis de citrato de potasio.

La figura 16 es un gráfico de representación de datos de TRS para mezclas con cemento de St. Mary's y ninguna parte de yeso, con un 0,30 % de STMP y con diversas dosis de citrato de potasio.

20 La figura 17 es un gráfico de representación de datos de TRS para mezclas con cemento de St. Mary's y ninguna parte de yeso, con un 0,60 % de STMP y diversas dosis de citrato de potasio.

La figura 18 es un gráfico de contracción química de la pasta con ceniza volante de clase C en comparación con la contracción de pastas de cemento con diversas cantidades de adiciones de STMP.

La figura 19 es un gráfico de contracción química de pastas de cemento con la adición de diversos fosfatos en el ejemplo 19.

25 La figura 20 es un gráfico de datos de aumento de temperatura para pastas de cemento con un 3 % de citrato de potasio y diversos fosfatos en el ejemplo 19.

La figura 21 es un gráfico de datos de aumento de temperatura para pastas de cemento con un 3 % de citrato de potasio y cantidades de diversos fosfatos de calcio.

30 La figura 22 es un gráfico de aumento de temperatura frente al tiempo para pastas de cemento con un 3 % de citrato de potasio y un 0 % de fosfato frente a un 0,15 % de fosfato monopotásico y un 0,15 % de STMP.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

35 **[0035]** La presente invención mezcla polvo reactivo cementoso con un citrato de metales alcalinos, un fosfato y agua con una temperatura de lechada inicial de al menos 90 °F (32,2 °C) para producir un fraguado rápido de menos de 30 minutos, más preferiblemente menos de 20 minutos, y más preferiblemente menos de 10 minutos o menos de 5 minutos.

[0036] La presente invención proporciona también composiciones cementosas con un mejor rendimiento de fraguado final rápido y una mayor resistencia a la compresión inicial.

40 **[0037]** Aunque no se pretende que se limite a una teoría en concreto, se cree que se logran fraguados rápidos proporcionando el polvo reactivo cementoso, p. ej., 80-100 % en peso de cemento pórtland con un contenido relativamente elevado de ferrita, si no importa el color del cemento, 0-20 % en peso de cemento hidráulico que no sea cemento a base de ceniza volante, p. ej., cemento de aluminato de calcio, y de un 0 a un 10 % de sulfato de calcio (yeso) en condiciones secas, y mezclando el polvo reactivo cementoso, citrato de metales alcalinos, fosfato y agua, de tal modo que pueda tener lugar la formación de etringita y/o de otros hidratos de aluminato de calcio y/o compuestos de fosfato de calcio como resultado de la hidratación de esta mezcla de polvo reactivo.

45 **[0038]** Por consiguiente, se proporciona una cantidad adecuada de agua para hidratar el polvo reactivo cementoso y para formar rápidamente etringita, otros hidratos de compuestos de aluminato de calcio y/o fosfato de calcio. Normalmente, la cantidad de agua añadida será mayor que la que en teoría se precisa para la hidratación del polvo reactivo cementoso. Este mayor contenido de agua facilita la trabajabilidad de la lechada cementosa.

50 **[0039]** Habitualmente, en la lechada, la proporción de peso del agua y de la mezcla de polvo reactivo cementoso es de aproximadamente 0,20/1 a 0,80/1, preferiblemente de aproximadamente 0,30/1 a 0,60/1, y más preferiblemente de aproximadamente 0,375/1. La cantidad de agua depende de las necesidades de los distintos materiales presentes en la composición cementosa.

- 5 **[0040]** Normalmente, el uso de cementos pórtland con un contenido relativamente alto de C4AF (ferritoaluminato tetracálcico o la fase de ferrita) produce hormigón con una mayor resistencia al sulfato. La transformación de etringita a monosulfato en este cemento de tipo pórtland se inhibe mediante la presencia del componente de hierro. No obstante, la reacción es lenta y disminuyó más en presencia de yeso. El uso de citrato de potasio junto con trimetafosfato de sodio (STMP) mejora la resistencia inicial y reduce los tiempos de fraguado de cementos que contienen un alto contenido de C4AF en ausencia de alcanolaminas. Los cementos con un mayor contenido de C4AF poseen un color oscuro, que se prefiere tradicionalmente en el sector.
- 10 **[0041]** La etringita, otros hidratos de aluminato de calcio y/o compuestos de fosfato de calcio se forman muy rápidamente en el proceso de hidratación, aportando de este modo un fraguado y rigidez rápidos a las mezclas elaboradas con la mezcla de polvo reactivo cementoso de la composición cementosa de la invención. Al fabricar productos a base de cemento, tales como placas de cemento, principalmente la formación de etringita, otros hidratos de aluminato de calcio y/o compuestos de fosfato de calcio es la que posibilita que se manipulen las placas de cemento en unos pocos minutos después de que la composición cementosa de la invención se mezcle con una cantidad adecuada de agua.
- 15 **[0042]** El fraguado de la composición se caracteriza por tiempos de fraguado inicial y final medidos empleando agujas de Gillmore especificadas en el procedimiento de ensayo ASTM C266. El tiempo de fraguado final también se corresponde con el momento en el que un producto a base de cemento, p. ej., una placa de cemento, se ha endurecido lo suficiente como para ser manipulado. Los expertos en la materia comprenderán que las reacciones de curado prosiguen durante largos períodos tras alcanzar el tiempo de fraguado final.
- 20 **[0043]** La resistencia inicial de la composición se caracteriza por el hecho de medir la resistencia a la compresión tras 3 horas y, a continuación, tras 14 días de curado, según se especifica en el ASTM C109. De manera específica, los ejemplares cúbicos se cuelan simultáneamente y se mantienen en el interior de una bolsa de plástico sellada que contiene una toalla húmeda a una temperatura de 154 °F (68 °C) hasta el momento del ensayo. Se midió la resistencia a la compresión de al menos tres cubos de cada mezcla de ensayo. La carga máxima necesaria para aplastar los cubos se midió utilizando la máquina de compresión SATEC UTC 120HVL, que se programó para mantener el ritmo de carga especificado por el procedimiento ASTM C109. El hecho de lograr una alta resistencia inicial permite una fácil manipulación de los paneles apilados. La presente invención incluye las siguientes composiciones de la TABLA A.
- 25

TABLA A - Composición de polvo reactivo cementoso

Ingrediente	Amplia, % en peso de la composición total en condiciones sin agua	Intermedia, % en peso de la composición total en condiciones sin agua	Reducida, % en peso de la composición total en condiciones sin agua
Composición reactiva cementosa (polvo reactivo cementoso)	40-98	60-95	65-85
Fosfatos	de 0,05 a 1,5 % en peso* o de 0,15 a 1,0 % en peso*	de 0,3 a 0,9 % en peso* o de 0,3 a 0,6 % en peso*	de 0,15 a 0,3 % en peso*
Citrato de metales alcalinos	de 1,0 a 4,5 % en peso*	de 2,0 a 4,5 % en peso*	de 3,0 a 4,5 % en peso*
Aceleradores de fraguado inorgánicos secundarios	menos de 2 % en peso*	menos de 1 % en peso*	aproximadamente de 0,1 a 1 % en peso*
Aditivos minerales	0-20	0-15	0-10
Agentes reductores de agua (superplastificantes)	de 0,1 a 0,5 % en peso*		0,1-0,2 % en peso*
Agentes de incorporación de aire	de 0,01 a 1,5 % en peso*	de 0,01 a 1,2 % en peso*	de 0,01 a 1 % en peso*
Otros ingredientes y aditivos químicos, p. ej., agentes de control de la contracción, colorantes, agentes modificadores de la viscosidad (espesantes) y agentes de	0-5 % en peso	0-4 % en peso	0-2 % en peso

Ingrediente	Amplia, % en peso de la composición total en condiciones sin agua	Intermedia, % en peso de la composición total en condiciones sin agua	Reducida, % en peso de la composición total en condiciones sin agua
curado interno			
Proporción de agregados y rellenos en la composición reactiva cementosa	0,4 - 1,2:1	0,4 - 0,7:1	0,5 - 0,6:1
*a base de los componentes reactivos cementosos			

Polvo reactivo cementoso

[0044] El polvo reactivo cementoso (también conocido como componentes reactivos cementosos) incluye cementos, puzolanas y cal añadida. No incluye agregados ni rellenos inertes. El ingrediente principal del polvo reactivo cementoso de la invención es cemento hidráulico, preferiblemente cemento pórtland.

5 **[0045]** Otros ingredientes del polvo reactivo cementoso pueden incluir cemento con alto contenido de alúmina y sulfato de calcio. Preferiblemente, se utiliza cemento de aluminato de calcio y sulfato de calcio en cantidades pequeñas, tales como de 0 a 10 % en peso, por ejemplo, de 2 a 10 % en peso, del polvo reactivo cementoso, y preferiblemente excluía citrato de metales alcalinos y fosfato como aceleradores, dejando únicamente los cementos pórtland. Se pueden añadir otros cementos hidráulicos, tales como aluminatos de calcio, escorias granuladas molidas de horno alto, o sulfoaluminato de calcio, aunque no son necesarios.

10 **[0046]** Cuando estén presentes otros cementos hidráulicos, el polvo reactivo cementoso puede comprender normalmente de un 80 a un 100 % en peso de cemento pórtland, de un 0 a un 20 % en peso de cemento de aluminato de calcio, y de un 0 a un 7 % en peso de sulfato de calcio, en función de la suma de los pesos de estos componentes. El polvo reactivo cementoso de la presente invención incluye las siguientes composiciones de la TABLA B.

15

TABLA B - Composición de polvo reactivo cementoso (la forma de realización «Amplia» no está cubierta en las reivindicaciones)

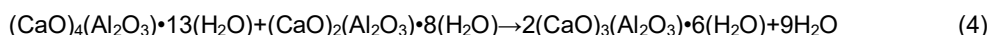
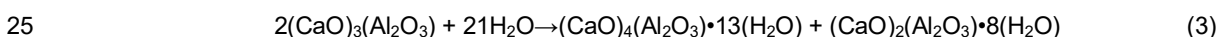
Ingrediente	Amplia, % en peso del polvo reactivo cementoso total	Intermedia, % en peso del polvo reactivo cementoso total	Reducida, % en peso del polvo reactivo cementoso total
Cemento hidráulico	60-100*	80-100**	95-100
Cemento pórtland	60-100*	80-100**	95-100
Cemento de aluminato de calcio	0-20	0-10	0-5
Sulfato de calcio	0-7	0-6	0-5
Otros cementos hidráulicos	0-5	0-3	0-1
Puzolanas	0-40	0-20	0-5
Cal añadida	0-7	0-6	0-5
*% en peso basado en la suma de cemento pórtland, cualquier otro cemento y yeso			
**% en peso basado en la suma			

Cemento hidráulico

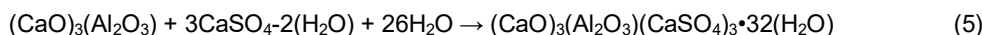
[0047] Los cementos hidráulicos, especialmente el cemento pórtland, forman una cantidad significativa de las composiciones de formas de realización de la invención. Se debe entender que, según se utiliza en el presente documento, el «cemento hidráulico» no incluye yeso, que no adquiere resistencia bajo el agua, aunque normalmente se incluye algo de yeso en el cemento pórtland. La especificación estándar ASTM C 150 para el cemento pórtland define el cemento pórtland como cemento hidráulico producido mediante la pulverización de clínker, que consiste fundamentalmente en silicatos de calcio hidráulicos, habitualmente conteniendo una o varias de las formas de sulfato de calcio como adición molida conjuntamente. En términos más generales, otros cementos hidráulicos se pueden sustituir por cemento pórtland; por ejemplo, cementos a base de sulfoaluminato de calcio. Para fabricar cemento pórtland, se prende una mezcla íntima de caliza y arcilla en un horno para formar clínker de cemento pórtland.

Fases de aluminato tricálcico y ferrita

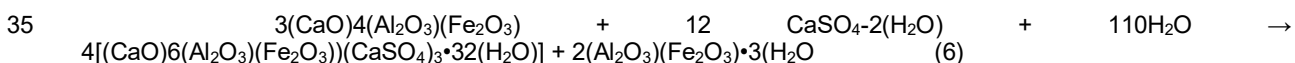
[0048] Las siguientes cuatro fases principales de cemento pórtland se encuentran presentes en el silicato tricálcico-clínker ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, también denominado C_3S), silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, denominado C_2S), aluminato tricálcico (CaO)₃·(Al_2O_3) o C_3A), y aluminoferrito tetracálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ o C_4AF). El clínker resultante que contiene los compuestos mencionados anteriormente se muele conjuntamente con sulfatos de calcio hasta la finura deseada para producir el cemento pórtland. Ha de tenerse en cuenta que la notación de cemento indica que $\text{C}=\text{CaO}$, $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{F}=\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{S}=\text{SO}_3$, $\text{H}=\text{H}_2\text{O}$. Aunque las fases de aluminato y ferrita comprenden menos de un 20 % del volumen de cemento, sus reacciones son muy importantes para desarrollar formulaciones de fraguado rápido. En relación con el C_3S , la hidratación de C_3A es muy rápida. El lado izquierdo de la ecuación 3 que se muestra más adelante muestra la reacción de C_3A del cemento pórtland conforme se hidrata con agua para formar dos fases hexagonales intermedias, C_2AH_8 y C_4AH_{13} , que se transforman de manera espontánea en la fase cúbica completamente hidratada y termodinámicamente estable, C_3AH_6 , según se indica en la ecuación 4.



[0049] Si se permite que se lleve a cabo la hidratación muy rápida y exotérmica de C_3A sin restricciones en el cemento, entonces el fraguado tiene lugar de manera demasiado rápida y el cemento no desarrolla resistencia. Por lo tanto, se añade yeso [sulfato de calcio dihidratado, $\text{CaSO}_4\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$] para ralentizar la hidratación de C_3A . En presencia de yeso, el aluminato tricálcico forma etringita, $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_6\cdot 12(\text{H}_2\text{O})]_2\cdot (\text{SO}_4)_3\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, ecuación 5, que también se puede escribir como $(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot 3(\text{CaSO}_4)\cdot 32(\text{H}_2\text{O})$.



[0050] El aluminoferrito tetracálcico (C_4AF) del cemento pórtland reacciona de manera bastante similar al C_3A , esto es, formando etringita en presencia de yeso, según se indica más adelante en la ecuación (6)



[0051] No obstante, la hidratación de la fase de ferrita es mucho más lenta que la hidratación de C_3A , y se observa que el agua se acumula en la superficie de las partículas de C_4AF . Esto puede deberse al hecho de que el hierro no se encuentra tan libre para migrar en las pastas como el aluminio, lo cual puede provocar que se forme una capa rica en hierro menos permeable en la superficie de las partículas de C_4AF y regiones aisladas de hidróxido de hierro. En el cemento, si no hay suficiente yeso como para convertir todo el C_4AF en etringita, se forma entonces un gel rico en hierro en la superficie de las partículas de silicato, que se propone para ralentizar su hidratación. Se cree que los geles ricos en hierro contribuyen a la coloración del producto de placa de cemento.

[0052] Esta invención trata de superar la reactividad lenta de la fase de ferrita incrementando su hidrólisis en presencia del citrato de potasio, y superar además la reactividad lenta en presencia de yeso añadiendo trimetafosfato de sodio u otros fosfatos, tales como fosfato monopotásico y otras fases de fosfato.

[0053] Los otros compuestos presentes en cantidades menores en el cemento pórtland incluyen sales dobles de sulfatos alcalinos, óxido de calcio y óxido de magnesio. Cuando se vayan a fabricar placas de cemento, el cemento pórtland se encontrará normalmente en forma de partículas muy finas, de tal modo que la superficie de la partícula sea mayor de $4000 \text{ cm}^2/\text{gramo}$ y sea normalmente de entre 5000 y $6000 \text{ cm}^2/\text{gramo}$ medida según el método de área de superficie de Blaine (ASTM C 204). De entre los diversos tipos reconocidos de cemento pórtland, el cemento pórtland ASTM tipo III se prefiere más en el polvo reactivo cementoso de las composiciones cementosas de la invención. Esto se debe a su reactividad relativamente más rápida y al elevado desarrollo de resistencia inicial.

[0054] En la presente invención, se puede utilizar cierta cantidad de cementos pórtland tipo III con contenidos de ferrita de 5 a 15 % en peso, según se representa en la lista de la TABLA 1 y 2 para el análisis químico de óxido e

ingredientes químicos de tres cementos diferentes utilizados en los ejemplos de la presente invención. Otros tipos reconocidos de cementos que se pueden utilizar para reemplazar o complementar el cemento pórtland tipo III en la composición de la invención incluyen cemento pórtland tipo I, u otros cementos hidráulicos, incluidos el cemento pórtland tipo II, cemento blanco, cemento de escorias, tal como el cemento de escoria de alto horno, cementos con mezclas puzolánicas, cementos expansivos, cementos de sulfoaluminato y cementos petroleros.

Aditivos minerales puzolánicos

[0055] El cemento hidráulico se puede sustituir parcialmente por rellenos aditivos minerales que posean propiedades cementantes considerables, escasas o nulas. A efectos de la presente descripción, los aditivos minerales son normalmente una o varias puzolanas, y se denomina «aditivo mineral» al uso de materiales triturados, como cemento, que se almacenan en forma de polvo en silos, escoria de alto horno, ceniza volante, humo de sílice, tras, polvo de roca, con el objetivo de mejorar algunas propiedades de hormigón o para aportar habilidades especiales al hormigón. Los aditivos minerales no presentan ninguna propiedad aglutinante como el cemento cuando se utilizan solos, pero, cuando se utilizan juntos, realizan una función similar al cemento, por lo que contribuyen a la economía del cemento. Los aditivos minerales se utilizan también para producir hormigón de alta resistencia. Estas contribuciones adicionales no solo refuerzan el hormigón, sino que, además, incrementan el rendimiento en relación con la durabilidad del hormigón. Se utilizan en todo el mundo y en nuestro país. Se utilizan para combatir toda clase de factores externos físicos, químicos y electroquímicos para producir estructuras duraderas que se reforzaron con hormigón y cemento pórtland o clínker de cemento pórtland, que se utilizan combinados.

[0056] El ASTM C618-97 define los materiales puzolánicos como «materiales silíceos o silíceos y aluminosos que, en sí mismos, poseen escaso o nulo valor cementoso, pero que, en forma finamente dividida y en presencia de humedad, reaccionarán químicamente con hidróxido de calcio a temperaturas normales para formar compuestos que poseen propiedades cementosas». Se ha hecho referencia a diversos materiales naturales y artificiales como materiales puzolánicos que poseen propiedades puzolánicas. Algunos ejemplos de materiales puzolánicos que se pueden utilizar en formas de realización de la presente invención incluyen pumita, tierra de diatomeas, humo de sílice, toba volcánica, cascarilla de arroz, metacaolín, escorias granuladas molidas de horno alto, arcilla vermiculita, carbonato de calcio y mica triturada. Todos estos materiales puzolánicos se pueden utilizar solos o bien en forma combinada como parte del polvo reactivo cementoso de la invención, aunque el uso de materiales puzolánicos no resulta preferible y no es necesario para los tiempos de fraguado mejorados ni para la resistencia a la compresión inicial que se logran en la presente invención. Asimismo, el uso de aditivos minerales a base de ceniza volante, como la ceniza volante de clase C, se debería limitar normalmente a no más de aproximadamente un 10 % en peso del polvo reactivo y, preferiblemente, evitarse en conjunto si la contracción química, la formación de espuma y/o la decoloración del hormigón suponen problemas en el producto final.

Agregados y rellenos inertes

[0057] Al contrario que los aditivos minerales puzolánicos, los agregados y rellenos son inertes. Por ejemplo, los aditivos minerales, tales como la ceniza volante, el humo de sílice, etc., reaccionarán con el cemento pórtland, y los agregados y rellenos no reaccionan con el cemento pórtland. A pesar de que la mezcla de polvo reactivo cementoso descrita define el componente de fraguado rápido de la composición cementosa de la invención, los expertos en la materia comprenderán que se pueden incluir otros materiales en la composición en función de su uso y aplicación previstos.

[0058] Por ejemplo, para aplicaciones de placas de cemento, resulta deseable producir placas ligeras sin comprometer innecesariamente las propiedades mecánicas deseadas del producto. Se logra este objetivo mediante la incorporación de agregados y rellenos ligeros. Entre los ejemplos de agregados y rellenos útiles y ligeros se incluye arena, formas expandidas de arcilla, toba volcánica, *shale* (pizarra arcillosa) y perlita, esferas huecas de cerámica, esferas huecas de plástico, perlas de plástico expandido, etc. Para producir placas de cemento, resultan especialmente útiles los agregados de arcilla expandida y pizarra arcillosa. Las perlas de plástico expandido y las esferas huecas de plástico, al utilizarse en la composición, se necesitan en cantidades muy pequeñas en cuanto al peso, debido a su densidad aparentemente extremadamente baja.

[0059] En función de la elección de agregado o relleno ligero seleccionado, la relación de peso entre el agregado o relleno ligero y la mezcla de polvo reactivo puede ser de aproximadamente 1/100 a 200/100, preferiblemente de aproximadamente 2/100 a 125/100. Por ejemplo, para realizar placas de cemento ligeras, la relación de peso entre el agregado o relleno ligero y la mezcla de polvo reactivo será preferiblemente de aproximadamente 2/100 a 125/100. En las aplicaciones en las que la característica de producto ligero no sea un criterio fundamental, se puede utilizar como parte de la composición de la invención arena de río y agregado grueso, según se utiliza normalmente en la construcción de hormigón.

Sulfato de calcio

[0060] Se pueden utilizar diversas formas de sulfato de calcio en la invención, como se muestra más adelante, para proporcionar iones de sulfato para formar etringita y otros compuestos de hidrato de sulfoaluminato de calcio:

Dihidrato--CaSO₄.2H₂O (conocido normalmente como yeso o yeso natural)

Hemihidrato--CaSO₄.1/2H₂O (conocido normalmente como estuco o yeso de París o simplemente enlucido)

Anhidrita--CaSO₄ (también denominado sulfato de calcio anhidro)

5 **[0061]** El yeso natural es un yeso de pureza relativamente baja, y resulta preferible debido a motivos económicos, aunque se podría utilizar yeso con grados de pureza más elevados. El yeso natural se elabora a partir de yeso extraído y molido en partículas relativamente pequeñas, de tal modo que la superficie específica sea mayor de 2000 cm²/gramo y normalmente de aproximadamente 4000 a 6000 cm²/gramo medida según el método de área de superficie de Blaine (ASTM C 204). Las partículas finas se disuelven fácilmente y aportan el yeso necesario para formar etringita. El yeso sintético obtenido como subproducto de diversas industrias manufactureras se puede utilizar también en la presente invención. Las otras dos formas de sulfato de calcio, a saber, hemihidrato y anhidrita, se pueden utilizar también en la presente invención en lugar del yeso, es decir, la forma dihidratada de sulfato de calcio.

15 **[0062]** El uso de sulfato de calcio en la presente invención no resulta preferible, ya que el sulfato de calcio, al igual que el yeso, tiende a reducir el tiempo de fraguado y el curado final del cemento, a no ser que se añadan fosfatos en los intervalos descritos para solventar esta reducción en el tiempo de fraguado. Por consiguiente, es preferible que no se utilicen más de 4 partes en peso de yeso por 100 partes en peso de cemento total, más preferiblemente se utilizan de 0 partes a no más de 2 partes en peso de yeso por 100 partes en peso de cemento total en condiciones secas.

Fosfatos, citratos de metales alcalinos y aceleradores de fraguado inorgánicos secundarios

20 **[0063]** En las formas de realización de la invención, el fosfato es trimetafosfato de sodio (STMP). Las formulaciones con otros fosfatos (que no se incluyen en el objeto de las reivindicaciones), tales como tripolifosfato de potasio (KTPP), tripolifosfato de sodio (STPP), pirofosfato tetrasódico (TSPP), pirofosfato tetrapotásico (TKPP), fosfato monopotásico (MKP) y fosfato dicálcico, también proporcionan formulaciones con un mejor rendimiento de fraguado final y una mayor resistencia a la compresión inicial y final. En cambio, se ha descubierto de manera inesperada que algunos fosfatos, tales como el fosfato monocálcico y el fosfato tricálcico, retrasan en realidad el fraguado final.

30 **[0064]** La dosis de fosfato es de 0,05 a 1,5 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,3 a 0,60 % en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 0,15 a 0,3 % en peso en función de los componentes reactivos cementosos de la invención. Así, por ejemplo, por cada 100 libras (45,35 kg) de polvo reactivo cementoso, puede haber aproximadamente de 0,05 a 1,5 libras (de 0,023 a 0,68 kg) de fosfato.

[0065] El grado de fraguado rápido obtenido con la adición de una dosis apropiada de fosfato en condiciones que producen una temperatura de lechada superior a 90 °F (32 °C) permite una reducción significativa de trietanolamina en ausencia de cemento con alto contenido de alúmina.

35 **[0066]** La cantidad de citrato de metal alcalino en la lechada se encuentra en el intervalo de 1,0 a 4,5 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente 3,0 a 4,5 % en peso, en función de los componentes reactivos cementosos (polvo reactivo cementoso) de la invención. El citrato de potasio en forma de citrato tripotásico es el citrato de metal alcalino preferido.

40 Como se ha descrito anteriormente, los citratos de metales alcalinos combinados con fosfatos son responsables principalmente de aportar características de fraguado extremadamente rápido a las mezclas cementosas. No obstante, junto con los citratos de metales alcalinos y los fosfatos, se pueden añadir opcionalmente otros aceleradores de fraguado inorgánicos como aceleradores de fraguado inorgánicos secundarios en la composición cementosa de la invención.

45 **[0067]** Entre los ejemplos de aceleradores de fraguado inorgánicos secundarios se incluye un carbonato de sodio, carbonato de potasio, nitrato de calcio, nitrito de calcio, formiato de sodio, acetato de sodio, carbonato de litio, nitrato de litio, nitrito de litio. Se debería evitar el uso de cloruro de calcio cuando la corrosión de las sujeciones de la placa de cemento sea motivo de preocupación. El acelerador de fraguado inorgánico secundario comprende normalmente menos de un 2 % en peso, preferiblemente de un 0,1 a un 1 % en peso, del polvo reactivo cementoso.

Otros ingredientes y aditivos químicos

50 **[0068]** Se pueden incluir aditivos químicos, tales como agentes reductores de agua (superplastificantes), en las composiciones de la invención. Se pueden añadir en forma seca o en forma de solución. Los superplastificantes ayudan a reducir la demanda de agua de la mezcla. Entre los ejemplos de superplastificantes se incluyen sulfonatos de polinaftaleno, poliacrilatos, policarboxilatos, lignosulfonatos, sulfonatos de melamina, y similares. En función del tipo de superplastificante empleado, el superplastificante (en condiciones de polvo seco) comprenderá normalmente aproximadamente de un 0,1 a un 0,5 % en peso, más preferiblemente aproximadamente un 0,2 % en peso, del polvo reactivo cementoso.

[0069] Cuando se desee producir productos de hormigón ligeros, tales como placas de cemento ligeras, se añaden agentes de incorporación de aire.

[0070] Se añaden agentes de incorporación de aire en la lechada cementosa para formar burbujas de aire (espuma) *in situ*. Los agentes de incorporación de aire son normalmente tensioactivos utilizados para atrapar deliberadamente millones de burbujas de aire microscópicas en el hormigón. Como alternativa, se emplean agentes de incorporación de aire para producir espuma (similar a la espuma de afeitar) de manera externa, que se introduce en las mezclas de las composiciones de la invención durante la operación de mezclado con el fin de reducir la densidad del producto de hormigón.

Entre los ejemplos de agentes de incorporación de aire/formación de espuma, se incluyen alquilsulfonatos, alquilbencenosulfonatos y oligómeros de sulfato de éter de alquilo, entre otros

[0071] Se puede emplear un agente de incorporación de aire (agente de formación de espuma), de manera que sea conforme a los estándares expuestos en el ASTM C 260 / C260M-10a «Especificación estándar para aditivos de incorporación de aire para el hormigón». Los expertos en la materia conocen dichos agentes de incorporación de aire, y se describen en Kosmatka *et al.* «Design and Control of Concrete Mixtures», Decimocuarta edición, Asociación del cemento pórtland, en concreto el capítulo 8 titulado «Air Entrained Concrete», (citado en la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2007/0079733 A1). Entre los materiales de incorporación de aire disponibles en el mercado se incluyen resinas de madera vinsol, hidrocarburos sulfonados, ácidos grasos y resinosos, arilsulfonatos sustituidos alifáticos, tales como sales de lignina sulfonada y otros numerosos materiales activos entre fases que normalmente adquieren la forma de agentes tensioactivos aniónicos o no iónicos, abietato de sodio, ácidos grasos saturados o insaturados y sus sales, tensioactivos, alquilarilsulfonatos, etoxilatos de fenol, lignosulfonatos, jabones de resina, hidroxistearato de sodio, lauril sulfato, ABS (alquilbencenosulfonatos), LAS (alquilbencenosulfonatos lineales), alcanosulfonatos, éteres de alquilo (fenil) de polioxietileno, ésteres de sulfato de éter de alquilo (fenil) de polioxietileno o sales de los mismos, ésteres de fosfato de éter de alquilo (fenil) de polioxietileno o sales de los mismos, materiales proteínicos, alquenilsulfosuccinatos, alfa-olefin sulfonatos, una sal sódica de alfa-olefin sulfonato, o lauril sulfato o sulfonato de sodio y mezclas de estos.

[0072] Normalmente, el agente de incorporación de aire (formación de espuma) comprende aproximadamente de un 0,01 a un 1 % en peso del peso de la composición total que incluye agua.

[0073] Si se desea, se pueden añadir también otros aditivos químicos, tales como agentes de control de la contracción, colorantes, agentes modificadores de la viscosidad (espesantes) y agentes de curado interno en las composiciones de la invención.

Método de la invención

[0074] Asimismo, la invención da a conocer un método que incluye la formación de una lechada de agua mezclada con la composición reactiva cementosa, fosfatos, citrato de metales alcalinos, y otros ingredientes opcionales, tales como aceleradores de fraguado inorgánicos secundarios, aditivos minerales, agentes reductores de agua (superplastificantes), agentes de incorporación de aire, otros ingredientes y aditivos químicos, por ejemplo, agentes de control de la contracción, colorantes, agentes modificadores de la viscosidad (espesantes) y agentes de curado interno, agregados y rellenos. Preferiblemente, la lechada se forma mezclando estos ingredientes con una temperatura de lechada inicial seleccionada y manteniendo la temperatura de la mezcla en un intervalo seleccionado de 5 segundos a 30 minutos. Sin embargo, si se desea, los ingredientes se pueden mezclar a temperatura ambiente y calentarse rápidamente hasta la temperatura inicial deseada y, a continuación, mezclarse a una temperatura comprendida en el rango seleccionado durante 5 segundos y hasta 30 minutos. Posteriormente, la mezcla se moldea para darle forma y se deja fraguar.

Temperatura de lechada inicial

[0075] En la presente invención, se descubrió que el hecho de formar la lechada en condiciones que aporten una temperatura de lechada inicial elevada era importante a la hora de lograr un fraguado rápido y un endurecimiento de las formulaciones cementosas. La temperatura de lechada inicial debería ser de al menos aproximadamente 90 °F (32 °C). Las temperaturas de lechada comprendidas en el intervalo de 90 °F a 160 °F (de 32 °C a 71 °C) o de 90 °F a 135 °F (de 32 °C a 57 °C) producen tiempos de fraguado muy cortos. La temperatura de lechada inicial es preferiblemente de aproximadamente 120 °F a 130 °F (de 49 °C a 54 °C). A efectos de la presente memoria, el término inicial hace referencia a la temperatura con la que el ingrediente se combina con el agua. Por lo general, en este intervalo, el hecho de aumentar la temperatura inicial de la lechada incrementa la velocidad de aumento de temperatura conforme transcurren las reacciones y reduce el tiempo de fraguado. Así, es preferible una temperatura de lechada inicial de 95 °F (35 °C) a una temperatura de lechada inicial de 90 °F (32 °C.), etc. Se cree que las ventajas de incrementar la temperatura de lechada inicial disminuyen conforme se alcanza la parte superior del intervalo de temperatura descrito anteriormente.

[0076] Como comprenderán los expertos en la materia, se puede alcanzar una temperatura de lechada inicial se mediante más de un método. Probablemente, el método más conveniente sea calentar uno o varios de los componentes de la lechada. En los ejemplos, los presentes inventores suministraron agua calentada hasta una

temperatura de manera que, al incorporarse a los polvos reactivos secos y sólidos no reactivos (inertes), la lechada resultante se encuentre a la temperatura deseada.

5 **[0077]** Aunque probablemente resulte más lento, se podría preparar una lechada a temperatura ambiente y calentarse de inmediato (p. ej., en un período de 10, 5, 2 o 1 minuto) para elevar la temperatura hasta aproximadamente 90 °F (32,22 °C) o más (o cualquiera de los otros intervalos indicados anteriormente), y obtener aun así las ventajas de la presente invención.

Fabricación de productos prefabricados de hormigón, tales como placas de cemento

10 **[0078]** Los productos prefabricados de hormigón, tales como placas de cemento, se fabrican de manera más eficiente en un proceso continuo en el que la mezcla de polvo reactivo se mezcla con agregados, rellenos y otros ingredientes necesarios, y posteriormente se añade agua y otros aditivos químicos justo antes de colocar la mezcla en un molde o sobre una cinta continua de colado y moldeado.

15 **[0079]** Debido a las características de fraguado rápido de la mezcla cementosa de la presente invención, diseñada para fraguarse en un plazo de 4 a 7 minutos tras mezclarse con agua, se debería tener en cuenta que el hecho de mezclar componentes secos de la mezcla cementosa con agua se llevará a cabo habitualmente justo antes de la operación de colado. Como consecuencia de la formación de hidratos de compuestos de aluminato de calcio y del consumo de agua asociado en cantidades considerables, el producto a base de cemento se vuelve rígido y se prepara para cortarse, manipularse y apilarse para su posterior curado.

EJEMPLOS

20 **[0080]** Los siguientes ejemplos representan el efecto de la adición de citratos de metales alcalinos y fosfato en el comportamiento del aumento de la temperatura de lechada, las características de fraguado y la resistencia cúbica a la compresión (CCS, por sus siglas en inglés) de las composiciones cementosas de la

invención, incluyendo una mezcla de cemento pórtland y sulfato de calcio dihidratado como los componentes del polvo reactivo. Los aditivos empleados fueron citrato tripotásico y fosfato, p. ej., trimetafosfato de sodio, ambos añadidos como soluciones acuosas.

25 **[0081]** Además, en algunas formas de realización, se añadió superplastificante de naftaleno sulfonado para controlar la fluidez de las mezclas. Estos aditivos se añadieron como porcentaje en peso del polvo reactivo cementoso total.

30 **[0082]** Las composiciones incluidas en los ejemplos se combinaron utilizando una relación de peso de agua y cemento (polvo reactivo) de 0,375/1 y una relación de peso de agregado de arcilla expandida y cemento (polvo reactivo cementoso) de 0,60/1.

35 **[0083]** La temperatura de los líquidos se ajustó antes de mezclarse con cementos para obtener una temperatura de mezcla específica. Tras mezclarse en una mezcladora Hobart, la mezcla (aproximadamente 280 gramos) se colocó en un vaso de STYROFOAM de 6 onzas (170,48 ml) y se colocó en una caja aislada de STYROFOAM. La respuesta a la temperatura se midió continuamente utilizando un programa computarizado de recopilación de datos. El ritmo máximo de aumento de la temperatura, así como la temperatura máxima y el tiempo hasta alcanzar la temperatura máxima, se utilizaron como indicadores de la reactividad de las mezclas experimentales.

40 **[0084]** Los tiempos de fraguado inicial y final se determinaron con agujas de Gillmore, de acuerdo con el ASTM C266. El objetivo era lograr un fraguado final transcurridos menos de 10 minutos, preferiblemente de 5 a 7 minutos, después del mezclado. En el caso de la resistencia a la compresión, se mantuvieron cubos de ensayo (2 pulgadas por 2 pulgadas por 2 pulgadas) (5,1 cm por 5,1 cm por 5,1 cm) en el interior de una bolsa de plástico sellada que contenía una toalla húmeda a una temperatura de 68 °C (154 °F) hasta el momento del ensayo. La resistencia a la compresión de 3 cubos de cada mezcla se determinó 3 horas después de la incorporación de los líquidos de la mezcla. La carga máxima necesaria para aplastar los cubos se midió utilizando una máquina de compresión SATEC UTC 120HVL programada para mantener el ritmo de carga especificado por el procedimiento ASTM C109. La contracción química se midió siguiendo un método similar al que se describe en el ASTM C1608-12.

[0085] Las materias primas e ingredientes utilizados en estos ejemplos concretos fueron los siguientes:

Cemento pórtland tipo III obtenido de 3 fuentes

Yeso

50 Agregado de arcilla expandida

Un citrato de potasio

Superplastificante condensado de naftaleno sulfonado

Un fosfato seleccionado del grupo que consiste en trimetafosfato de sodio (STMP), tripolifosfato de potasio (KTTP), tripolifosfato de sodio (STPP), fosfato monopotásico y fosfato dicálcico y mezclas de los mismos.

[0086] En los ejemplos que se incluyen a continuación, los ingredientes de polvo reactivo seco y cualquier agregado empleado se mezclaron con agua en condiciones que proporcionaron una temperatura de lechada inicial por encima de la temperatura ambiente. Normalmente, se utilizó agua caliente que poseía una temperatura que producía una lechada con una temperatura inicial comprendida en el intervalo de 90-135 °F (32-57 °C.).

5 **[0087]** Los ejemplos muestran las funciones sinérgicas de un citrato de potasio, un fosfato y la temperatura de lechada en una composición a base de cemento pórtland. Los ejemplos presentan el fraguado de la composición, caracterizado por tiempos de fraguado inicial y final medidos utilizando las agujas de Gillmore mencionadas anteriormente y especificadas en el procedimiento de ensayo ASTM C266, así como una elevada resistencia a la compresión inicial conforme a ASTM C109.

10 TABLA 1. Análisis químico de óxido y fases minerales de cemento en los cementos pórtland tipo III Holcim, Lehigh y St. Mary's empleados en los ejemplos.

% en peso	Holcim	Lehigh	St. Mary's
CaO	63,74	61,799	61,62
SiO ₂	19,39	19,41	19,68
Al ₂ O ₃	5,03	4,82	4,97
FeO ₃	3,51	3,25	2,50
SO ₃	3,88	3,39	3,95
MgO	1,29	3,58	2,51
Na ₂ O	0,23	0,10	0,32
K ₂ O	0,34	0,57	1,13
TiO ₂	0,24	0,29	0,26
MnO	0,03	0,22	0,07
Cr ₂ O ₃	0,01	0,01	0,10
P ₂ O ₅	0,08	0,18	0,24
SrO	0,08	0,04	0,09
Pérdida por ignición (LOI) (1000 °C)	1,91	2,15	1,54
Total	99,76	99,8	98,89
C3S	62,3	57,4	53,1
C2S	8,6	12,4	16,4
C3A	7,4	7,3	8,9
C4AF	10,7	9,9	7,6
Álcali	0,5	0,5	1,1
Blaine	5950	6060	5930

TABLA 2 Definición de los compuestos químicos principales en cemento pórtland.

Notación abreviada	Nombre	Fórmula química
C3S	Silicato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
C2S	Silicato dicálcico	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
C3A	Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$
C ₄ AF	Aluminoferrito tetracálcico (fase de ferrita)	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$
donde CaO=C, SiO ₂ =S; Al ₂ O ₃ =A; FeO ₃ =F; SO ₃ =S; y H ₂ O= H		

EXPERIMENTO

5 **[0088]** Se utilizaron tres cementos pórtland distintos en el presente estudio. La tabla 1 incluye el análisis químico de estos cementos. Este estudio se centraba en desarrollar composiciones de cemento de fraguado rápido. Por consiguiente, se prestó especial atención al C₃A (aluminato tricálcico) y al C₄AF (aluminoferrito tetracálcico o fase de ferrita) de estos cementos. De la tabla 1, los cementos de Holcim y Lehigh poseen cantidades relativamente más elevadas de ferrita, mientras que el cemento de St. Mary's contiene más aluminato tricálcico y un nivel más alto de álcali. Los tres cementos presentan una superficie específica similar medida según el método de Blaine. Asimismo, el citrato tripotásico utilizado en este trabajo que posee la fórmula química K₃C₃H₅O(CO₂)₃ y trimetafosfato de sodio (NaPO₃)₃ se utilizaron como aditivos de aceleración.

10 **[0089]** Las composiciones con cada fuente de cemento pórtland se combinaron utilizando una relación de peso de agregado de arcilla expandida y cemento más yeso (polvo reactivo) de 0,60/1 y una proporción fija de agua y polvo reactivo de 0,375/1. Además, todas las mezclas contenían un superplastificante a base de naftaleno añadido en una proporción de 0,10 a 0,20 % en peso (del polvo reactivo). Se incluyen formulaciones detalladas en las siguientes secciones para cada conjunto de experimentos. Se midieron los siguientes parámetros:

1. Aumento de la temperatura y fraguado.
2. Coloración en la sala de acondicionamiento con un 90 % de humedad relativa y 90 °F (32,22 °C).
3. Resistencia cúbica a la compresión (CCS) tras 3 horas de CCS y tras 14 días de CCS.
4. Contracción química.

20 Aumento de temperatura y proceso de fraguado final

[0090] Se utilizó una mezcladora Hobart para preparar los experimentos de laboratorio. La temperatura de los líquidos se ajustó antes de mezclarse con cementos para obtener una temperatura de mezcla específica. Se colocaron aproximadamente 280 g de mortero de cemento en un vaso de Styrofoam de 6 onzas (170,48 ml) en el interior de una caja aislada de Styrofoam.

25 **[0091]** La respuesta a la temperatura para todas las mezclas se midió continuamente utilizando un programa de recopilación de datos informatizado mediante la colocación de un termopar en el centro de la muestra a través de un orificio en la parte superior. El ritmo máximo de aumento de la temperatura, así como la temperatura máxima y el tiempo hasta alcanzar la temperatura máxima, se utilizaron como indicadores de la reactividad de las mezclas experimentales. Los tiempos de fraguado inicial y final se determinaron con agujas de Gillmore, de acuerdo con el ASTM C266. El objetivo es lograr un fraguado final en el plazo de 5 a 7 minutos tras el mezclado.

30 Procedimiento de resistencia cúbica a la compresión

35 **[0092]** Las muestras cúbicas se colaron simultáneamente y se mantuvieron en el interior de una bolsa de plástico sellada que contenía una toalla húmeda con una temperatura de 68 °C (154 °F) hasta el momento del ensayo. Se midió la resistencia cúbica a la compresión (CCS) de al menos tres cubos de cada mezcla. La carga máxima necesaria para aplastar los cubos se midió utilizando una máquina de compresión SATEC UTC 120HVL, que se programó para mantener el ritmo de carga especificado por el procedimiento ASTM C109.

Método de contracción química

40 **[0093]** Se midió la contracción química aparente de pastas de cemento y ceniza volante a presión atmosférica y a temperatura ambiente mediante el siguiente método: la pasta de cemento o de ceniza volante se mezcla a mano con una espátula. La muestra se pesa antes y después de que haya terminado el ensayo para detectar cualquier posible defecto en la membrana de goma que encierra la muestra. La pasta de cemento o ceniza volante (no agregado) se introduce en un globo de goma hermético, que se coloca en un recipiente cerrado completamente lleno de agua. La sala de mezclado se mantuvo a una temperatura constante de 73 °F (22,78 °C)

y con una humedad relativa del 50 %. El recipiente se cerró con un tapón de goma con pipeta graduada insertada. Se colocó una pequeña bolsa de plástico encima de la pipeta para minimizar la evaporación a través de la abertura de la pipeta. El proceso se repitió sin ninguna muestra de cemento ni de ceniza volante para asegurar la estabilidad o consistencia del método y la capacidad para mantener la altura de agua inicial en ausencia de ninguna muestra. Se registró el nivel del agua cerca de la parte superior de la pipeta como la altura de agua inicial. Se registró inicialmente la altura del agua

cada 10 minutos, y a continuación cada 30 minutos o cada 2 horas durante las primeras 12-14 horas, y los datos finales se recopilaron a la mañana siguiente tras 20-24 horas. Para este ejemplo, se colaron mezclas utilizando agua a temperatura ambiente. La contracción presentada comienza desde cero pasada una hora, y no incluye la primera hora de contracción. Para cada composición, se llevaron a cabo al menos dos procesos para asegurar la reproducibilidad. Los datos facilitados representan la contracción media.

Ejemplos 1 - 6 utilizando cemento Holcim

Ejemplo 1

[0094] Las proporciones de mezcla de la TABLA 3 se utilizaron para los ensayos de este ejemplo. Mezcla 1- 3,0 % de citrato de potasio y 0 % de STMP, Mezcla 2- 3,0 % de citrato de potasio y 0,15 % de STMP, Mezcla 3- 3,0 % de citrato de potasio, 0,60 % de STMP, Mezcla 4- 3,0 % de citrato de potasio, 0,90 % de STMP.

TABLA 3

Identificación de muestra	Cemento Holcim	Yeso	Citrato de potasio	STMP	CCS
	Peso (g)				psi
Mezcla 1	500	0	15	0	2415
Mezcla 2	500	0	15	0,75	8747
Mezcla 3	500	0	15	3,0	3351
Mezcla 4	500	0	15	4,5	2367
1 psi = 6894,76 pascales					

[0095] Los datos de aumento de temperatura para mezclas con cemento Holcim con un 3 % de citrato de potasio con distintos niveles de STMP se incluyen en la tabla 4. A partir de estos datos, se observa que, cuando STMP es cero, la temperatura tarda aproximadamente 45 minutos en comenzar a aumentar y durante 70 minutos.

TABLA 4 Datos de TRS para las mezclas de la tabla 3 en el ejemplo 1

Id. de muestra	Fluidez	Tiempo de fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de aumento de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	°F		min	°F/min	min	°F
Mezcla 1	4	largo	116,7	159,7	70,58	4,3	47,67	43,0
Mezcla 2	4	10,0	116,5	192,8	100,42	8,2	5,75	76,3
Mezcla 3	4	6,5	117,8	183,2	136,75	9,4	2,25	65,4
Mezcla 4	4,5	7,0	119,5	177,4	153,17	8,2	1,92	57,9
$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F}-32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$								

[0096] En cambio, cuando se añade STMP, la temperatura de la mezcla comienza a aumentar inmediatamente después del mezclado y sigue aumentando durante las siguientes 3 o 4 horas. La reactividad más rápida en presencia de STMP da como resultado tiempos de fraguado comprendidos en el intervalo de 7 a 10 minutos, en comparación con las aproximadamente 2 horas que tardan las mezclas sin STMP en alcanzar el fraguado final.

Ejemplo 2

[0097] Las proporciones de mezcla de la TABLA 5 se utilizaron para los ensayos de este ejemplo. Las mezclas contienen el cemento Holcim con un 0,60 % de STMP con niveles variables de citrato de potasio. Mezcla 5- 0,750 % de citrato de potasio y 0,60% de STMP, Mezcla 6- 1,75 % de citrato de potasio y 0,60% de STMP, Mezcla 3- 3,0 % de citrato de potasio y 0,60 % de STMP, Mezcla 7- 4,5 % de citrato de potasio y 0,60 % de STMP

TABLA 5 Mezclas para el ejemplo 2

Identificación de muestra	Cemento Holcim	Yeso	Citrato de potasio	STMP	CCS
	Peso (g)				psi
Mezcla 5	500	0	3,75	3,0	6627
Mezcla 6	500	0	7,5	3,0	1182
Mezcla 3	500	0	15	3,0	3351
Mezcla 7	500	0	22,5	3,0	4934
1 psi = 6894,76 pascales					

[0098] Los gráficos de temperatura para las mezclas con cemento Holcim con cantidades crecientes de citrato de potasio (3,0 y 4,5 %) alcanzaron un aumento de la temperatura relativamente alto en comparación con las mezclas con menos citrato (0,75 y 1,5 %) que se muestran en el gráfico de la figura 3. Además, se produjeron dos o tres picos distintos que indicaban más de una reacción conforme aumentó la cantidad de citrato, al contrario que en las mezclas con menores cantidades de citrato, que muestran un único pico al cabo de 12 minutos. Como se muestra en los resultados de la TABLA 6, el aumento de temperatura fue de un máximo de aproximadamente 183 °F (83,89 °C) y 217° F (102,78 °C) para las mezclas con un 3,0 y un 4.5 % de citrato de potasio en comparación con los 159 °F (70,56 °C) y 154 °F (67,78 °C) para las mezclas con un 0,75 % y un 1,5 % de citrato.

TABLA 6 Datos de TRS para las mezclas de la tabla 5 en el ejemplo 2

Identificación de muestra	Fluidez	Tiempo de fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	°F		min	°F/min	min	°F
Mezcla 5	2	5,7	116,2	158,6	11,5	9,6	3,3	42,4
Mezcla 6	4	6,8	119,8	153,6	11,7	7,2	2,7	33,8
Mezcla 3	4	6,5	120,0	183,2	136,8	9,4	2,1	63,2
Mezcla 7	4,5	5,0	125,8	217,1	83,7	12,0	0,8	91,3
$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F}-32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$								

Ejemplo 3

[0099] Las proporciones de mezcla con el cemento Holcim con distintos niveles de yeso se incluyen en la TABLA 7 con la siguiente composición: Mezcla 7- 4,50 % de citrato de potasio y 0,60 % de STMP; 0 de yeso, Mezcla 8- 4,5 % de citrato de potasio, 0,60 % de STMP; 2 partes de yeso, Mezcla 9- 4,5 % de citrato de potasio, 0,60 % de STMP; 4 partes de yeso

TABLA 7

Identificación de muestra	Cemento Holcim	Yeso	Citrato de potasio	STMP	CCS
	Peso (g)				psi
Mezcla 7	500	0	22,5	3,0	4934
Mezcla 8	490,2	9,8	22,5	3,0	4980
Mezcla 9	480,8	19,2	22,5	3,0	3309
1 psi = 6894,76 pascales					

5 **[0100]** Los gráficos de temperatura máxima incluidos en la figura 3 muestran que la temperatura máxima se reduce en las mezclas con yeso en comparación con las mezclas sin yeso. La reducción de la temperatura máxima no tuvo un efecto significativo en el tiempo de fraguado final, según muestran los datos de la TABLA 8. Se observó además que los dos puntos de inflexión no cambiaron de manera significativa, lo cual sugiere que las reacciones responsables del endurecimiento permanecieron iguales. Estos resultados se atribuyen a las cantidades relativamente elevadas de citrato de potasio (4,5 %) y STMP (0,6 %).

TABLA 8 Datos de TRS para las mezclas de la tabla 7

Identificación de muestra	Fluidez	Fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	(°F)		(min)	(°F/min)	(min)	(°F)
Mezcla 7	4	5,0	125,8	217,1	83,7	12,0	0,8	91,3
Mezcla 8	4	5,0	123,3	173,5	27,75	8,4	2,17	50,2
Mezcla 9	4	8,0	122,0	171,8	15,67	7,2	4,42	49,8
$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F}-32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$								

EJEMPLO 4

10 **[0101]** Las proporciones de mezcla para el ejemplo 4 se incluyen en la TABLA 9. Estas mezclas contienen el cemento Holcim con 4 partes de yeso con distintos niveles de STMP. Mezcla 9- 0,60 % de STMP, 4,5 % de citrato de potasio, 4 partes de yeso, Mezcla 10- 4,50 % de citrato de potasio,

0,0 % de STMP; 4 partes de yeso, Mezcla 11- 4,5 % de citrato de potasio, 0,15 % de STMP; 4 partes de yeso; Mezcla 12- 4,5 % de citrato de potasio, 0,30 % de STMP; 4 partes de yeso.

15

TABLA 9 (Proporciones de mezclas para el ejemplo 4)

Identificación de muestra	Cemento Holcim	Yeso	Citrato de potasio	STMP	Resistencia a la compresión
	Peso (g)				psi
Mezcla 9	480,8	19,2	22,5	3,0	3309
Mezcla 10	480,8	19,2	22,5	0	109
Mezcla 11	480,8	19,2	22,5	0,75	3794
Mezcla 12	480,8	19,2	22,5	1,50	8694

ES 2 727 295 T3

Identificación de muestra	Cemento Holcim	Yeso	Citrato de potasio	STMP	Resistencia a la compresión
	Peso (g)				psi
1 psi = 6894,76 pascales					

TABLA 10 - A partir de los datos de TRS para las mezclas 9-12 de la TABLA 9

Identificación de muestra	Fluidez	Fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	(°F)		min	(°F/min)	(min)	(°F)
Mezcla 10	4	150	123,0					
Mezcla 11	4	14,5	123,0	177,6	29,6	3,1	0,4	54,6
Mezcla 12	5	9,5	121,6	181,5	22,6	7,2	6,3	59,9
Mezcla 9	4	8,0	122,0	171,8	15,67	7,2	4,42	49,8
$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F}-32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$								

[0102] A partir de los datos de la tabla 9, se observa que las mezclas que contienen 100 partes de Holcim y 4 partes de yeso precisan al menos un 0,30 % de STMP aunque el citrato de potasio sea elevado (4,5 %) antes de alcanzar un fuerte aumento de temperatura y un tiempo de fraguado final de 10 minutos. Además, la mezcla sin STMP (Mezcla 10) alcanzó un fraguado final pasadas cerca de 3 horas, y el aumento de temperatura nunca se desarrolló, alcanzando un fraguado final pasadas cerca de 3 horas.

Ejemplo 5

[0103] En la tabla 11 se incluyen mezclas de 100 partes de cemento Holcim y cero de yeso con un 0,15 % de STMP y diversos niveles de citrato de potasio.

TABLA 11 - Mezclas utilizadas en el ejemplo 5

Identificación de muestra	Cemento Holcim	Yeso	Citrato de potasio	STMP	CCS
	Peso (g)				psi
Mezcla 13	500,0	0	3,75	0,75	10541
Mezcla 14	500,0	0	7,5	0,75	9273
Mezcla 15	500,0	0	15,0	0,75	9097
Mezcla 16	500,0	0	22,5	0,75	9191
$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F}-32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$					

TABLA 12 Datos de TRS para las mezclas de la tabla 11 (ejemplo 5)

Identificación de muestra	Fluidez	Tiempo de fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	°F		min	°F/min	min	°F
Mezcla 13	4,0	6,0	117,6	157,3	9,3	15,6	3,7	39,7
Mezcla 14	3,5	10,0	120,3	156,7	19,2	9,6	5,8	36,4
Mezcla 15	4,5	7,0	122,3	171,4	19,0	9,6	3,5	49,1
Mezcla 16	3,5	4,5	125,0	193,7	13,2	10,8	5,0	68,7
$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F}-32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$								

[0104] Al contrario que las mezclas del ejemplo 4, la mezcla de este ejemplo, que no utilizaba yeso, necesita niveles relativamente bajos de citrato de potasio incluso con niveles relativamente bajos de STMP (0,15 %) y las diversas mezclas alcanzan tiempos de fraguado final al cabo de 10 minutos. Las velocidades de reacción más altas se alcanzan con el citrato de potasio más elevado de 4,5 %, que alcanza tiempos de fraguado final al cabo de 4,5 minutos.

Ejemplo 6

[0105] Las mezclas sin ceniza volante se prepararon en las proporciones de la TABLA 13 utilizando 100 partes de cemento Holcim, 0,30 % de STMP, nada de yeso y diversas cantidades de citrato de potasio. Mezcla 17- 0,75 % de citrato de potasio y 0,30 % de STMP, 0 de yeso; Mezcla 18- 1,5 % de citrato de potasio y 0,30 % de STMP; Mezcla 19- 3,0 % de citrato de potasio y 0,30 % de STMP; Mezcla 20- 4,5 % de citrato de potasio y 0,30 % de STMP. La TABLA 14 incluye los datos de TRS para las mezclas de la TABLA 13. El comportamiento en cuanto al aumento de temperatura en las mezclas de este ejemplo era igual que en las mezclas del ejemplo 5. Las presentes mezclas con un 0,30 % de STMP y sin yeso requieren niveles relativamente bajos de citrato de potasio (0,75 % y 1,5 %) para obtener tiempos de fraguado final al cabo de 5 minutos, lo cual es más rápido que los tiempos de fraguado de 6 a 10 minutos para las mezclas del ejemplo 5 con niveles similares de citrato.

TABLA 13 - Mezclas utilizadas en el ejemplo 6

Identificación de muestra	Cemento Holcim (g)	Yeso (g)	Citrato de potasio (g)	STMP (g)	Resistencia a la compresión (psi)
Mezcla 17	500	0	3,75	1,5	5897
Mezcla 18	500	0	7,5	1,5	7590
Mezcla 19	500	0	15	1,5	8475
Mezcla 20	500	0	22,5	1,5	8444
1 psi = 6894,76 pascales					

TABLA 14 Datos de TRS para las mezclas del ejemplo 6

Identificación de muestra	Fluidez	Fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	°F		min	°F/min	min	°F

Identificación de muestra	Fluidez	Fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	°F		min	°F/min	min	°F
Mezcla 17	3	4,5	119,7	155,9	6,4	15,4	2,1	36,2
Mezcla 18	3	5,0	119,7	159,4	10,0	9,6	3,1	39,7
Mezcla 19	3	4,5	124,9	168,2	23,6	10,3	2,3	43,3
Mezcla 20	3	4,0	125,0	194,7	14,9	13,0	0,3	69,7
$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F}-32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$								

CCS con cemento Holcim

[0106] La TABLA 15 resume la resistencia cúbica a la compresión (CCS) medida tras 24 horas y 7 días de curado para las mezclas de los ejemplos 1 a 6 con cemento Holcim, con y sin yeso, y con diversas cantidades de STMP y citrato de potasio. Los datos para las mezclas sin yeso se representan en el gráfico de la figura 7. A partir del gráfico de la figura 7 y los tiempos de fraguado final, las mezclas óptimas se obtienen cuando el nivel de STMP es de entre un 0,15 % y un 0,30 %. La mezcla con un 0,60 % de STMP se endurece demasiado rápido y muestra una fuerte reducción de la resistencia a la compresión.

5

TABLA 15

Identificación de mezcla	Cemento Holcim	Yeso	Citrato de potasio	STMP	24 horas de CCS	7 días de CCS
	Peso (g)		% en peso		psi	
Mezcla 13	500	0	0,75	0,15	10541	6966
Mezcla 14	500	0	1,5	0,15	9273	11189
Mezcla 15	500	0	3,0	0,15	9097	11840
Mezcla 16	500	0	4,5	0,15	9191	11479
Mezcla 17	500	0	0,75	0,30	5897	9693
Mezcla 18	500	0	1,5	0,30	7590	10611
Mezcla 19	500	0	3,0	0,30	8475	11440
Mezcla 20	500	0	4,5	0,30	8444	10751
Mezcla 5	500	0	0,75	0,60	6627	9693
Mezcla 6	500	0	1,5	0,60	1182	5734
Mezcla 3	500	0	3,0	0,60	3351	7573
Mezcla 7	500	0	4,5	0,60	4934	8934
Mezcla 1	500	0	3,0	0	2415	9133

ES 2 727 295 T3

Identificación de mezcla	Cemento Holcim	Yeso	Citrato de potasio	STMP	24 horas de CCS	7 días de CCS
	Peso (g)		% en peso		psi	
Mezcla 2	500	0	3,0	0,15	8747	10161
Mezcla 3	500	0	3,0	0,60	3351	7573
Mezcla 4	500	0	3,0	0,90	2367	7244
Mezcla 7	500	0	4,5	0,60	4934	8934
Mezcla 8	490,2	9,8	4,5	0,60	4980	8867
Mezcla 9	480,8	19,2	4,5	0,60	3309	8133
Mezcla 10	480,8	19,2	4,5	0	109	156
Mezcla 11	480,8	19,2	4,5	0,15	3794	10227
Mezcla 12	480,8	19,2	4,5	0,30	8694	8151
1 psi = 6894,76 pascales						

Cemento Lehigh (ejemplos 7-10)

Ejemplo 7

- 5 **[0107]** Las proporciones de la mezcla sin ceniza volante utilizadas en este ejemplo se incluyen en la tabla 16 que contiene cemento Lehigh (Union Bridge), nada de yeso, 3,0 % de citrato de potasio y distintos niveles de STMP. Mezcla 1- 3,0 % de citrato de potasio y 0 % de STMP; Mezcla 2- 3,0 % de citrato de potasio y 0,15 % de STMP; Mezcla 3- 3,0 % de citrato de potasio y 0,30 % de STMP; Mezcla 4- 3,0 % de citrato de potasio y 0,60 % de STMP.

TABLA 16 - Mezclas utilizadas en el ejemplo 7

Identificación de muestra	Cemento Lehigh	Yeso	Citrato de potasio	STMP	CCS
	Peso, g				psi
Mezcla 1	500	0	15	0	9928
Mezcla 2	500	0	15	0,75	9563
Mezcla 3	500	0	15	1,5	8340
Mezcla 4	500	0	15	3,0	3348
1 psi = 6894,76 pascales					

TABLA 17 - Datos de TRS para las mezclas utilizadas en el ejemplo 7

Identificación de mezcla	Fluidez	Tiempo de fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	°F		min	°F/min	min	°F
Mezcla 1	3	40,0	121,9	176,8	55,0	1,0	5,3	54,9

Identificación de mezcla	Fluidez	Tiempo de fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	°F		min	°F/min	min	°F
Mezcla 2	3,5	7,0	125,0	193,7	23,1	12,0	3,2	68,7
Mezcla 3	2,5	5,5	124,0	185,6	28,0	13,2	1,9	61,6
Mezcla 4	1,5	3,5	126,4	166,2	7,2	14,4	1,0	39,8
$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F}-32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$								

[0108] Al comparar las mezclas con cemento Lehigh de este ejemplo con las mezclas del ejemplo 1, se observa que las mezclas con un 0 % de STMP se comportan de manera ligeramente diferente. A partir de la figura 8, se observa que, en las mezclas con el cemento Lehigh con un 0 % de STMP, la temperatura nunca disminuye por debajo de la temperatura inicial y alcanza 145 °F (62,78 °C) al cabo de 30 minutos. En cambio, en la mezcla con un 0 % de STMP con el cemento Holcim, la temperatura disminuye inicialmente aproximadamente 10 °F (5,56 °C) y únicamente empieza a aumentar tras aproximadamente 40 minutos y alcanza 145 °F (62,78 °C) aproximadamente 50 minutos. Por lo tanto, las mezclas con el cemento Lehigh son

relativamente más reactivas y alcanzan tiempos de fraguado final de manera más rápida, aproximadamente en la mitad de tiempo en comparación con mezclas similares con el cemento Holcim.

Ejemplo 8

[0109] Las proporciones de mezcla utilizadas para este ejemplo se incluyen en la tabla 18 para la Mezcla 5- 0,60 % de STMP y 0,75 % de citrato de potasio; Mezcla 6- 0,60 % de STMP y 1,5 % de citrato de potasio; Mezcla 4- 0,60 % de STMP y 3,0 % de citrato de potasio; Mezcla 7- 0,60 % de STMP y 4,5 % de citrato de potasio. Los datos incluidos en la tabla 19 indican que las mezclas de este ejemplo con cemento Lehigh alcanzan la temperatura máxima transcurridos de 7 a 20 minutos, lo cual es significativamente más rápido cuando se compara con mezclas similares del ejemplo 2 que contienen el cemento Holcim para el cual la temperatura de las mezclas permanece relativamente alta durante las primeras 3 horas. A partir de la tabla 19, se observa también que los tiempos de fraguado final son relativamente más rápidos. Sin embargo, la fluidez de estas mezclas era relativamente baja.

TABLA 18 Mezclas con Lehigh (Union Bridge) (ejemplo 8)

Cemento	Cemento Lehigh	Yeso	Citrato de potasio	STMP	CCS
Peso, g					psi
Mezcla 5	500	0	3,75	3,0	3732
Mezcla 6	500	0	7,5	3,0	3655
Mezcla 4	500	0	15	3,0	3348
Mezcla 7	500	0	22,5	3,0	4097
1 psi = 6894,76 pascales					

TABLA 19 - Datos de TRS para mezclas utilizadas en el ejemplo 8

Cemento	Fluidez	Fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
---------	---------	----------------	---------------	------------	-------------------------	----------------------	--------------------------	--------------

ES 2 727 295 T3

Cemento	Fluidez	Fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		Min	°F		min	°F/min	min	°F
Mezcla 5	1,5	4,0	122,5	157,5	6,7	14,2	1,7	35,0
Mezcla 6	1,5	3,5	123,3	160,2	7,3	13,9	1,7	36,9
Mezcla 4	1,5	3,5	126,4	166,2	7,2	14,4	1,0	39,8
Mezcla 7	2,5	4,0	128,0	205,9	19,2	16,1	0,3	77,9

$$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F}-32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$$

Ejemplo 9

5 [0110] Las proporciones de mezcla de la tabla 20 se utilizaron en este ejemplo para la Mezcla 7- 0,60 % de STMP, 4,5 % de citrato de potasio y 0 partes de yeso; Mezcla 8- 0,60 % de STMP, 4,5 % de citrato de potasio y 2 partes de yeso; Mezcla 9- 0,60 % de STMP, 4,5 % de citrato de potasio y 4 partes de yeso. A partir de la figura 10 y de los datos de la tabla 21, se muestra que las adiciones de 2 y 4 partes de yeso ayudan a reducir el calor liberado durante las reacciones sin incrementar los tiempos de fraguado con las ventajas de mejora de la fluidez y de aumento de las resistencias a la compresión.

TABLA 20 - Mezclas para el ejemplo 9

Cemento	Cemento Lehigh	Yeso	Citrato de pot.	STMP	CCS
	Peso, g				psi
Mezcla 7	500	0	22,5	3,0	4097
Mezcla 8	490,2	9,8	22,5	3,0	4702
Mezcla 9	480,8	19,2	22,5	3,0	5933

1 psi = 6894,76 pascales

10

TABLA 21 - Datos de TRS para mezclas de la TABLA 20

Identificación de muestra	Fluidez	Fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		Min	°F		min	°F/min	min	°F
Mezcla 7	2,5	4,0	128,0	205,9	19,2	16,1	0,3	77,9
Mezcla 8	3	5,0	127,0	185,8	26,6	13,9	1,7	58,8
Mezcla 9	3,5	5,0	127,0	180,8	9,8	12,7	2,8	53,8

$$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F}-32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$$

Ejemplo 10

5 **[0111]** Las mezclas que contienen 100 partes de Lehigh, 4 partes de yeso, 4,5 % de citrato de potasio y con distintos niveles de STMP se incluyen en la tabla 22 con la Mezcla 10- 0,0 % de STMP, 4,5 % de citrato de potasio y 4 partes de yeso; Mezcla 11- 0,15 % de STMP, 4,5 % de citrato de potasio y 4 partes de yeso; Mezcla 12- 0,30 % de STMP, 4,5 % de citrato de potasio y 4 partes de yeso; Mezcla 9- 0,60 % de STMP, 4,5 % de citrato de potasio y 4 partes de yeso. Al igual que se observó en el ejemplo 4, se observa que el efecto que produce el hecho de añadir STMP es el de acortar el tiempo que tarda en empezar a aumentar la temperatura. La temperatura final es similar para las mezclas con las distintas dosis de STMP. A partir de la tabla 23, se observa

10 que existe una correlación directa entre la dosis de STMP y un plazo más corto hasta alcanzar la temperatura máxima, así como tiempos de fraguado menores.

TABLA 22 - Mezclas para el ejemplo 10

Identificación de muestra	Cemento Lehigh	Yeso	Citrato de pot.	STMP	CCS
	Peso, g				psi
Mezcla 10	480,8	19,2	22,5	0	9802
Mezcla 11-0	480,8	19,2	22,5	7,5	9472
Mezcla 12	480,8	19,2	22,5	15,0	8698
Mezcla 9	480,8	19,2	22,5	30,0	5933
1 psi = 6894,76 pascales					

TABLA 23 - Datos de TRS para las mezclas 9-12 de la TABLA 22

Identificación de muestra	Fluidez	Fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	°F			°F/min	min	°F
Mezcla 10	4	23	125,5	182,3	38,3	5,8	0,3	56,8
Mezcla 11	4	10,0	123,4	189,2	15,8	8,2	6,6	65,8
Mezcla 12	3,5	8	126,3	190,6	15,5	10,8	4,0	64,3
Mezcla 9	3,5	5,0	127,0	180,8	9,8	12,7	2,8	53,8
$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F}-32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$								

Cemento de St. Mary's (ejemplos 11 - 16)

15 Ejemplo 11

[0112] Las mezclas con cemento de St. Mary's con 4 partes de yeso, dosis de un 3,0 % de citrato de potasio y diversas dosis de STMP. Las proporciones de mezcla de la tabla 24 que se utilizaron para este ejemplo fueron las siguientes: Mezcla 1- 0,0 % de STMP y 3,0 % de citrato de pot., Mezcla 2- 0,15 % de STMP y 3,0 % de citrato de pot., Mezcla 3- 0,30 % de STMP y 3,0 % de citrato de pot., y Mezcla 4- 0,60 % de STMP y 3,0 % de citrato de pot.

20

[0113] A partir del comportamiento de aumento de temperatura y los tiempos de fraguado final para las mezclas con el cemento de St. Mary's presentadas en los siguientes ejemplos, se muestra que, por lo general, las mezclas con el cemento de St. Mary's fueron las menos reactivas en comparación con las mezclas

con los ejemplos anteriores con los cementos Holcim y Lehigh. A partir de la figura 12, se observa el aumento de temperatura relativamente bajo o incluso temperaturas en línea plana o decrecientes durante las primeras 3 horas para mezclas que contienen 4 partes de yeso y un 3,0 % de citrato de potasio con un 0 %, 0,15 % y 0,30 % de STMP. A partir de la tabla 25, se observa que la única mezcla con un aumento de temperatura significativo medido durante los primeros 20 minutos fue la mezcla con un 0,60 % de STMP.

5

TABLA 24 - Mezclas con cemento de St. Mary's para el ejemplo 11

	Cemento de St. Mary's	Yeso	Citrato de potasio	STMP	CCS
	Peso, g				psi
Mezcla 1	480,8	19,2	15,0	0	104
Mezcla 2	480,8	19,2	15,0	0,75	2471
Mezcla 3	480,8	19,2	15,0	1,5	2443
Mezcla 4	480,8	19,2	15,0	3,0	1897
1 psi = 6894,76 pascales					

TABLA 25 - Datos de TRS para las mezclas con cemento de St. Mary's utilizadas en el ejemplo 11

Cemento	Fluidez	Fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	°F		min	°F/min	min	°F
Mezcla 1	3	90,0	122,1	123,5	0,9	1,0	4,9	1,4
Mezcla 2	3,5	41,0	123,6	128,2	10,9	2,2	0,3	4,6
Mezcla 3	4,5	32,0	124,5	136,3	24,7	2,2	0,3	11,8
Mezcla 4	4	19,0	123,3	171,2	20,9	3,6	0,3	47,9
$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F}-32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$								

Ejemplo 12

10 **[0114]** Las mezclas de este ejemplo contienen cemento de St. Mary's con 4 partes de yeso, 0,30 % de STMP y distintos niveles de citrato de potasio. Las proporciones de mezcla de la tabla 26 se utilizaron para este ejemplo con Mezcla 5- 0,30 % de STMP y 2,0 % de citrato de pot.; Mezcla 6- 0,30 % de STMP y 2,5 % de citrato de pot.; Mezcla 3- 0,30 % de STMP y 3,0 % de citrato de pot.; Mezcla 7- 0,30 % de STMP y 3,5 % de citrato de pot.;
 15 Mezcla 8- 0,30 % de STMP y 4,5 % de citrato de pot. A partir de los gráficos que se muestran en la figura 13 y los datos incluidos en la tabla 27, se observa que, en el caso de las mezclas con el cemento de St. Mary's con 4 partes de yeso, si se mantiene la dosis de STMP en un 0,30 %,

la dosis de citrato de potasio debe incrementarse entonces hasta un 4,5 % para afectar a aumento significativo de temperatura durante los primeros 20 minutos. A partir de este ejemplo y del ejemplo 11 anterior, se puede concluir que la adición de yeso a las mezclas con el cemento de St. Mary's no resulta deseable.

20

TABLA 26 - Mezclas con cemento de St. Mary's para el ejemplo 12

	Cemento de St. Mary's	Yeso	Citrato de potasio	STMP	CCS
	Peso, g				psi

ES 2 727 295 T3

	Cemento de St. Mary's	Yeso	Citrato de potasio	STMP	CCS
	Peso, g				psi
Mezcla 5	480,8	19,2	10,0	1,5	3391
Mezcla 6	480,8	19,2	12,5	1,5	1882
Mezcla 3	480,8	19,2	15,0	1,5	2443
Mezcla 7	480,8	19,2	17,5	1,5	3078
Mezcla 8	480,8	19,2	22,5	1,5	7400
1 psi = 6894,76 pascales					

TABLA 27 - Datos de TRS para las mezclas con St. Mary's para el ejemplo 12

Cemento	Fluidez	Fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	°F		min	°F/min	min	°F
Mezcla 5	3,5	38,0	124,2	132,6	15,3	3,6	0,3	8,4
Mezcla 6	3,5	41,0	123,3	131,9	10,8	4,8	0,3	8,6
Mezcla 3	4,5	32,0	124,5	136,3	24,7	2,2	0,3	11,8
Mezcla 7	3,5	45,0	122,5	134,8	20,6	6,0	0,3	12,3
Mezcla 8	4	25,0	124,4	182,5	32,2	6,7	0,3	58,1
$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F} - 32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$								

Ejemplo 13

- 5 **[0115]** En este ejemplo, se utilizaron mezclas con cemento de St. Mary's sin yeso, y sin STMP, con distintas dosis de citrato de potasio. La tabla 28 incluye Mezcla 9- 0,0 % de STMP y 4,5 % de citrato de potasio; Mezcla 10- 0,0 % de STMP y 3,0 % de citrato de potasio; Mezcla 11- 0,0 % de STMP y 1,5 % de citrato de potasio. A partir de la figura 14 y de los datos de la tabla 29, se puede observar que se puede utilizar citrato de potasio para acortar los tiempos de fraguado final y para alcanzar temperaturas de reacción máximas en menos tiempo. Sin embargo, los tiempos de fraguado para estas mezclas que contienen el cemento de St. Mary's con un 0 % de
- 10 STMP presentan tiempos de fraguado relativamente más largos en comparación con ejemplos anteriores, y el mejor tiempo de fraguado que se obtuvo fue durante 25 minutos para las mezclas con un 4,5 % de citrato de potasio, en comparación con los 5-10 minutos para mezclas similares utilizando los cementos Holcim y Lehigh.

TABLA 28 - Mezclas con cemento de St. Mary's para el ejemplo 13

	Cemento de St. Mary's	Citrato de potasio
	Peso, g	
Mezcla 9	500	22,5
Mezcla 10	500	15

ES 2 727 295 T3

	Cemento de St. Mary's	Citrato de potasio
	Peso, g	
Mezcla 11	500	7,5

TABLA 29 - Datos de TRS para las mezclas del ejemplo 13

Cemento	Fluidez	Fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	°F		min	°F/min	min	°F
Mezcla 9	3,5	26,5	121,0	175,1	33	11,5	24,42	54,1
Mezcla 10	3,5	73,0	116,5	144,1	189	2,2	0,17	27,6
Mezcla 11	3,5	98,0	115,8	107,2	592	1,9	0,17	-8,6

$$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F}-32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$$

Ejemplo 14

5 [0116] Las proporciones de mezcla de la tabla 30 que se utilizaron para este ejemplo con cemento de St. Mary's sin ninguna parte de yeso y un 0,15 % de STMP con distintas dosis de citrato de potasio fueron las siguientes: Mezcla 12- 0,15 % de STMP y 0,75 % de citrato de pot.; Mezcla 13- 0,15 % de STMP y 1,5 % de citrato de pot.; Mezcla 14- 0,15 % de STMP y 3,0 % de citrato de pot.; y Mezcla 15- 0,15 % de STMP y 4,5 % de citrato de pot. A partir de los gráficos de aumento de temperatura relativamente pronunciado incluidos en la figura 15, se muestra la importancia de añadir STMP, incluso en niveles relativamente pequeños de un 0,15 %. No obstante, parece existir una interacción distinta con el citrato de potasio en comparación con las mezclas anteriores con los cementos Holcim y Lehigh. Se observa que, en el presente ejemplo, los tiempos de fraguado más cortos se obtienen para las mezclas con los niveles más bajos (0,75 %) y más altos (4,5 %) de citrato de potasio, y las mezclas con las dosis intermedias de citrato de un 1,5 % y un 3 % presentan en realidad tiempos de fraguado más prolongados.

15

TABLA 30 - Mezclas con cemento de St. Mary's utilizadas para el ejemplo 14

	Cemento de St. Mary's	Citrato de potasio	CCS
	Peso (g)		psi
Mezcla 12	500	3,75	8200
Mezcla 13	500	7,5	8036
Mezcla 14	500	15	9210
Mezcla 15	500	22,5	9335

1 psi = 6894,76 pascales

TABLA 31 - Datos de TRS para las mezclas utilizadas en el ejemplo 14

Cemento	Fluidez	Fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	°F		min	(°F/min)	min	°F
Mezcla 12	3	10,5	118,3	170,9	9,8	17,0	6,6	52,6
Mezcla 13	3,5	28,0	120,9	164,1	24,9	2,4	4,0	43,2
Mezcla 14	3,5	22,0	120,2	175,0	26,1	2,9	0,3	54,8
Mezcla 15	3,5	16,0	126,3	184,0	17,4	3,6	0,3	57,6

$$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F} - 32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$$

Ejemplo 15

5 [0117] Mezclas con cemento de St. Mary's sin ninguna parte de yeso, con un 0,30 % de STMP y con diversas dosis de citrato de potasio. Las proporciones de mezcla de la tabla 32 se utilizaron para este ejemplo con Mezcla 16- 0,30 % de STMP y 0,75 % de citrato de pot.; Mezcla 17- 0,30 % de STMP y 1,5 % de citrato de pot.; Mezcla 18- 0,30 % de STMP y 3,0 % de citrato de pot.; Mezcla 19- 0,30 % de STMP y 4,5 % de citrato de pot. A partir de los gráficos de aumento de temperatura incluidos en la figura 16, se observa que el hecho de añadir 0,30 % de STMP incrementa aún más el índice inicial de aumento de temperatura en comparación con el ejemplo anterior con un 0,15 % de STMP. La tabla 33 muestra que los tiempos de fraguado son los más cortos para las mezclas con un 0,75 %, en comparación con las mezclas con el aumento de citrato. Por consiguiente, de nuevo, se observa un comportamiento diferente en comparación con las mezclas con los cementos Holcim y Lehigh.

TABLA 32 - Mezclas con cemento de St. Mary's utilizadas para el ejemplo 15

	Cemento de St. Mary's	Citrato de potasio	CCS
	Peso, g		psi
Mezcla 16	500	3,75	7649
Mezcla 17	500	7,5	7348
Mezcla 18	500	15	7866
Mezcla 19	500	22,5	9512

1 psi = 6894,76 pascales

TABLA 33- Datos de TRS para mezclas de la tabla 32 para el ejemplo 15

Identificación de muestra	Fluidez	Fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	°F		min	°F/min	min	°F

Identificación de muestra	Fluidez	Fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	°F		min	°F/min	min	°F
Mezcla 16	3	6,5	121,0	174,7	9,2	22,8	4,2	53,7
Mezcla 17	3,5	15,0	119,2	170,0	13,3	13,2	6,5	50,8
Mezcla 18	4	17,5	123,1	183,5	16,7	5,8	0,3	60,4
Mezcla 19	3,5	12,0	124,0	188,8	16,4	12,5	0,3	64,8
$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F}-32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$								

Ejemplo 16

[0118] Mezclas con cemento de St. Mary's sin ninguna parte de yeso, con un 0,60 % de STMP y con diversas dosis de citrato de potasio. Las proporciones de mezcla de la tabla 34 se utilizaron para este ejemplo con la Mezcla 20- 0,60 % de STMP y 0,75 % de citrato de pot.; Mezcla 21- 0,60 % de STMP y 1,5 % de citrato de pot.; Mezcla 22- 0,60 % de STMP y 3,0 % de citrato de pot., y Mezcla 23- 0,60 % de STMP y 4,5 % de citrato de pot. A partir de los gráficos de aumento de temperatura incluidos en la figura 17 y los datos de fraguado final y los parámetros de aumento de temperatura incluidos en la tabla 35, se observa que estas mezclas con el cemento de St. Mary's que contienen un 0,60 % de STMP y con un 0,75 %, 1,5 %, 3,0 % y 4,5 % de citrato de potasio prácticamente han dejado de reaccionar y alcanzan una temperatura máxima transcurridos entre 9 y 14 minutos y el fraguado final al cabo de 4,5 a 6,5 minutos.

TABLA 34 - Mezclas con cemento de St. Mary's utilizadas para el ejemplo 16

Identificación de muestra	Cemento de St. Mary's	Citrato de potasio	STMP	CCS
	Peso, g			psi
Mezcla 20	500	3,75	3,0	5047
Mezcla 21	500	7,5	3,0	3715
Mezcla 22	500	15	3,0	5522
Mezcla 23	500	22,5	3,0	2107
1 psi = 6894,76 pascales				

TABLA 35 - Datos de TRS para las mezclas con cemento de St. Mary's utilizadas para el ejemplo 16

Identificación de muestra	Fluidez	Tiempo de fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	°F		min	°F/min	min	°F
Mezcla 20	2,5	4,5	122,0	175,3	9,6	18,0	2,6	53,3
Mezcla 21	2	4,5	115,5	164,1	8,7	14,4	3,8	48,6

ES 2 727 295 T3

Identificación de muestra	Fluidez	Tiempo de fraguado final	Temp. inicial	Temp. máx.	Tiempo hasta temp. máx.	Índice máx. de temp.	Tiempo hasta índice máx.	Aumento máx.
		min	°F		min	°F/min	min	°F
Mezcla 22	3	6,5	120,0	173,5	10,3	17,8	0,3	53,5
Mezcla 23	3	5,5	124,0	180,4	14,8	12,2	0,3	56,4
$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F}-32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$								

CCS con cemento de St. Mary's

5 [0119] La resistencia cúbica a la compresión medida tras 24 horas y 7 días de curado para las mezclas de los ejemplos 11 a 16 elaboradas con cemento de St. Mary's, tanto con yeso como sin yeso, y con diversas cantidades de STMP y citrato de potasio, se resume en la tabla 36. A pesar de que estos gráficos muestran que las resistencias óptimas se obtienen para mezclas con un nivel de STMP de entre un 0,15 % y un 0,30 %, con mezclas con un 0,60 % de STMP, la resistencia a la compresión no se reduce tan drásticamente como en el caso del cemento Holcim.

TABLA 36

Identificación de mezclas	Cemento de St. Mary's	Yeso	Citrato de potasio	STMP	24 horas de CCS	7 días de CCS
	9	partes	% en peso		Psi	
Mezcla 12	500	0	0,75	0,15	8200	8845
Mezcla 13	500	0	1,5	0,15	8036	8558
Mezcla 14	500	0	3,0	0,15	9210	10713
Mezcla 15	500	0	4,5	0,15	9335	10418
Mezcla 16	500	0	0,75	0,30	7649	8380
Mezcla 17	500	0	1,5	0,30	7348	8525
Mezcla 18	500	0	3,0	0,30	7866	8778
Mezcla 19	500	0	4,5	0,30	9512	9629
Mezcla 20	500	0	0,75	0,60	5047	7555
Mezcla 21	500	0	1,5	0,60	3715	5341
Mezcla 22	500	0	3,0	0,60	5522	7074
Mezcla 23	500	0	4,5	0,60	2107	6656
Mezcla 1	480,8	19,2	15,0	0	104	157
Mezcla 2	480,8	19,2	15,0	0,75	2471	9906
Mezcla 3	480,8	19,2	15,0	1,5	2443	8647

ES 2 727 295 T3

Identificación de mezclas	Cemento de St. Mary's	Yeso	Citrato de potasio	STMP	24 horas de CCS	7 días de CCS
	9	partes	% en peso		Psi	
Mezcla 4	480,8	19,2	15,0	3,0	1897	8558
Mezcla 5	480,8	19,2	10,0	1,5	3391	8809
Mezcla 6	480,8	19,2	12,5	1,5	1882	8950
Mezcla 3	480,8	19,2	15,0	1,5	2443	8647
Mezcla 7	480,8	19,2	17,5	1,5	3078	8077
Mezcla 8	480,8	19,2	22,5	1,5	7400	10633
1 psi = 6894,76 pascales						

Ejemplo 17

- 5 **[0120]** Para este ejemplo, las mezclas se colaron utilizando agua con una temperatura de 50 °F (10 °C) para prevenir el fraguado instantáneo de las mezclas con la alcanolamina, que tienden a secarse demasiado rápido con temperaturas relativamente superiores, especialmente en ausencia de ceniza volante. Se dejó que se endurecieran todas las mezclas a temperatura ambiente durante solo 5 horas. La mezcla (Mezcla #16) de la presente invención con el cemento Lehigh con cuatro partes de yeso y con un 0,15 % de STMP y un 4,5 % de citrato de potasio se comparó con las mezclas con la alcanolamina y STMP (Mezcla #13, #14 y #15) de una invención anterior, así como con las mezclas con ceniza volante de clase C, también de una invención anterior (Mezcla #17 y #18).
- 10 **[0121]** A partir de la resistencia cúbica a la compresión incluida en la tabla 37, la mezcla de la presente invención posee una mayor resistencia a la compresión inicial, esto es, tras 5 horas, en comparación con las mezclas con la trietanolamina (TEA) que contienen un nivel relativamente bajo de citrato de potasio (0,20 %) y en comparación con las mezclas con STMP, citrato de potasio y ceniza volante de clase C.

15

TABLA 37 - Mezclas para el ejemplo 17

Composición (gramos)	Mezcla #13	Mezcla #14	Mezcla #15	Mezcla #16	Mezcla #17	Mezcla #18
Cemento Lehigh	973,7	973,7	973,7	973,7		
Yeso	38,9	38,9	38,9	38,9	38,9	0
Ceniza volante de clase C	0	0	0	0	973,7	1012,7
Agua	401,3	401,3	401,3	401,3	401,3	376,7
Agregado de arcilla expandida	608	608	608	608	608	608
Citrato de potasio	2,03	2,03	2,03	45,6	45,6	45,6
STMP	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52
Trietanolamina (85 % de sólidos)	2,98	5,96	2,98	0	0	0

ES 2 727 295 T3

Composición (gramos)	Mezcla #13	Mezcla #14	Mezcla #15	Mezcla #16	Mezcla #17	Mezcla #18
Superplastificante (40 % de sólidos)	5,06	5,06	5,06	5,06	5,06	5,06
Agua/cemento	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,375
Agregado/Cemento	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
5 horas de CCS (psi)	599	681	901	1765	385	1009
1 psi = 6894,76 pascales						

Ejemplo 18

[0122] Para este ejemplo, se colaron las mezclas utilizando también agua con una temperatura de 50 °F (10°C) para prevenir el fraguado instantáneo de las mezclas con la alcanolamina, pero, en este caso, se dejó que se endurecieran todas las mezclas a 65 °F (18,33 °C) durante 5 horas, tras lo cual se obtuvo la resistencia cúbica a la compresión. Las mezclas de la presente invención con el cemento Lehigh con cuatro partes de yeso y con un 0,15 % de STMP con un 3,0 y un 4,0 % de citrato de potasio (Mezcla #21, #22 y #23) se compararon con las mezclas con la alcanolamina y STMP (Mezcla #19 y #20) de procesos anteriores, así como con las mezclas con ceniza volante de clase C, también de una invención anterior (Mezcla #24 y #25) que contenían un 4 % de citrato de potasio con 4 partes de yeso. Todas las mezclas contenían un 0,20 % (% de sólidos en peso de polvos de cemento) de dispersante a base de naftaleno y la TEA utilizada fue la de bajo grado de congelación (LFG), que contiene un 85 % de sólidos y un 15 % de agua.

[0123] A partir de la resistencia cúbica a la compresión incluida en la tabla 38, se observa que las mezclas de la presente invención poseen una mayor resistencia a la compresión inicial, esto es, tras 5 horas, en comparación con las mezclas con la trietanolamina (TEA) que contienen un nivel relativamente bajo de citrato de potasio (0,20 %) y en comparación con las mezclas con las composiciones de ceniza volante

con una proporción de agua y cemento de 0,35. Las mezclas con la ceniza volante de clase C con yeso habían mejorado su resistencia a la compresión conforme se redujo la proporción de agua y cemento a 0,25 (según se describe en composiciones anteriores), pero la resistencia en la mezcla con ceniza volante se redujo drásticamente conforme la proporción de agua y cemento se incrementó a 0,35 en presencia de 4 partes de yeso.

TABLA 38 - Mezclas para el ejemplo 18

Composición (gramos)	Mezcla #19	Mezcla #20	Mezcla #21	Mezcla #22	Mezcla #23	Mezcla #24	Mezcla #25
Cemento	961,5	961,5	961,5	961,5	986,2	0	0
Yeso	38,5	38,5	38,5	38,5	39,5	39,5	41,6
Ceniza volante de clase C	0	0	0	0	0	986,2	1039,5
Agua	397,0	397,0	397,0	397,0	381,0	355,9	267,0
Agregado	608	608	608	608	615	615	608
Citrato de pot.	2,0	2,0	30,0	40,0	41,0	41,0	43,2
STMP	0,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0
TEA	2,94	2,94	0	0	0	0	0
Proporción	0,40	0,40	0,40	0,40	0,371	0,35	0,25

Composición (gramos)	Mezcla #19	Mezcla #20	Mezcla #21	Mezcla #22	Mezcla #23	Mezcla #24	Mezcla #25
agua/cemento							
Proporción A/cemento	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
5 horas de CCS, psi	483	711	1037	1242	1682	464	2076
1 psi = 6894,76 pascales							

Ejemplo 19 (Contracción química)

5 **[0124]** Las mezclas de la presente invención con el cemento Lehigh y con cuatro partes (2 % en peso) de yeso y un 3 % en peso de citrato de potasio con distintas dosis de STMP con una proporción de agua y cemento de 0,35 se compararon con las mezclas con ceniza volante de clase C con un 3 % de citrato de potasio y con una proporción de agua/cemento de 0,25. La tabla 39 contiene las composiciones de pasta de cemento y la contracción química para las pastas utilizadas en este ejemplo, y la figura 18 muestra el comportamiento de contracción química de diferentes pastas durante las primeras 24 horas de hidratación.

10 **[0125]** Pasta de cemento pórtland frente a pasta con ceniza volante. Por lo general, se observa que la contracción química para las pastas con ceniza volante de clase C es aproximadamente un 40 % mayor en comparación con la pasta de cemento con un 0 % de STMP. Este hecho resulta significativo debido a que las pastas con ceniza volante de clase C presentan una menor proporción de agua y cemento de 0,25, en comparación con la de 0,35 de la pasta de cemento. Por lo general, cabría esperar que las pastas con un contenido de agua más alto presentasen una contracción química más elevada.

15 **[0126]** Pasta con diversos fosfatos. La incorporación de STMP en las pastas de cemento redujo aún más la contracción en aproximadamente de un 20 a un 40 %. Las pastas de cemento con un 0,15 % y un 0,30 % de STMP (en peso de cemento y yeso) presentaban una contracción de 24 horas de un 0,96 % y de un 0,70 % en comparación con el 1,26% de las pastas sin STMP.

20 **[0127]** Estos datos muestran que la ventaja de utilizar cemento pórtland (con un contenido de ferrita relativamente alto de un 5 a un 15 % en peso) se activó con combinaciones de citrato alcalino/STMP y dio como resultado una reducción de la contracción durante la hidratación inicial de pastas de cemento hidráulico, en comparación con las mezclas de ceniza volante y citrato.

25 **[0128]** Se evaluaron pastas de cemento que contenían otros fosfatos. Para este ejemplo, se comparó el pirofosfato tetrapotásico (TKPP) y el tripolifosfato sódico (STPP) con las pastas que contenían STMP. La figura 18 muestra la contracción química de las pastas de cemento con un 3,0 % de citrato de potasio y un 0,30 % de cada uno de STMP, TKPP y STPP. A partir de la figura 19 y la tabla 39, las pastas que contenían STMP y STPP presentaban una contracción química medida de un 0,70 % y un 0,98 % en relación con las pastas sin fosfato, para las cuales la contracción medida era de un 1,26 %. En cambio, las pastas con TKPP determinaron un incremento de la contracción química de un 1,46 %. Las pastas de cemento con los diversos fosfatos y sin estos presentaban una contracción relativamente inferior en comparación con las pastas con ceniza volante, que
30 determinaron un 2,0 % de contracción.

TABLA 39 - Mezclas para el ejemplo 19

Composición (gramos)	Mezcla S1	Mezcla S2	Mezcla S3	Mezcla S4	Mezcla S5	Mezcla S6
Cemento Lehigh tipo III		192,0	192,0	192,0	192,0	192,0
Yeso		8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Ceniza volante de clase C	200	0	0	0	0	0
Agua	50	70	70	70	70	70
Agregado	0	0	0	0	0	0
Citrato de potasio	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0

Composición (gramos)	Mezcla S1	Mezcla S2	Mezcla S3	Mezcla S4	Mezcla S5	Mezcla S6
STMP	0	0	0,30	0,60		
TKPP					0,60	
STPP						0,60
Superplastificante (40 % de sólidos)	0	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Proporción agua/cemento	0,25	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
% de 24 horas de contracción	2,0	1,26	0,96	0,70	1,46	0,98

5 [0129] La tabla 40 y la figura 20 contienen los datos de aumento de temperatura en el caso de pastas de cemento con un 3 % de citrato de potasio y diversos fosfatos de sodio añadidos. Algunas de las mezclas se describieron en la tabla 39 con las proporciones de las pastas denominadas S4, S5 y S6. Además, las pastas que contenían hidrato de monofosfato de sodio con la fórmula química $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (abreviada en este documento como SMPH). Las mezclas de pasta denominadas S7 y S8 contenían SMPH en un 0,85 % y un 0,425 %, respectivamente. A partir de estos datos, se observa que las mezclas de pasta con los diversos fosfatos alcanzan la temperatura máxima al cabo de 28 a 47 minutos. En cambio, la mezcla de pasta (S9) sin ningún fosfato tarda aproximadamente 90 minutos en alcanzar la temperatura máxima. Del mismo modo, el tiempo hasta el fraguado final de las pastas con los distintos fosfatos oscila entre 53 y 76 minutos, en comparación con las casi 10 dos horas de las pastas sin los fosfatos.

TABLA 40 - Aumento de temperatura para las mezclas de pasta del ejemplo 19

Composición (gramos)	Mezcla S4	Mezcla S5	Mezcla S6	Mezcla S7	Mezcla S8	Mezcla S9
Cemento Lehigh tipo III	384	384	384	384	384	384
Yeso	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Ceniza volante de clase C	0	0	0	0	0	0
Agua	140	140	140	140	140	140
Agregado	0	0	0	0	0	0
Citrato de potasio	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
STMP	1,2					-
TKPP		1,2				-
STPP			1,2			-
SMPH				1,7	0,85	-
Superplastificante (40 % de sólidos)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Proporción agua/cemento	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Temperatura inicial, °F	79,9	79,5	79,3	79,1	76,4	77,3

ES 2 727 295 T3

Composición (gramos)	Mezcla S4	Mezcla S5	Mezcla S6	Mezcla S7	Mezcla S8	Mezcla S9
Temperatura máx, °F	164,5	166,4	165,7	166,5	165,9	161,8
Tiempo hasta temperatura máx., min	48,9	65,9	56,4	57,4	60,6	110,8
Aumento máx., °F	84,6	86,9	86,4	87,4	89,5	84,5
Tiempo de fraguado final, min	53	72	60	73	76	118
$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F}-32}{1,8} \quad ^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8} \quad \text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$						

[0130] La tabla 41 y el gráfico de la figura 21 contienen los datos de aumento de temperatura en el caso de pastas de cemento con un 3 % de citrato de potasio y diversos fosfatos de sodio añadidos. Las mezclas con los fosfatos dicálcicos resultan relativamente menos efectivas a la hora de reducir los tiempos de fraguado final. En el caso de las mezclas que contienen fosfato tricálcico, el tiempo de fraguado se incrementa en realidad hasta más de 3 horas.

5

[0131] La tabla 41 y el gráfico de la figura 22 contienen los datos de aumento de temperatura para cementos con un 0,15 % de fosfato monopotásico (MKP), en comparación con las mezclas con un 0,15 % de STMP y con las mezclas con un porcentaje de fosfatos nulo. Se observa que, sorprendentemente, el MKP presenta una eficacia similar a la del STMP para acelerar los tiempos de fraguado del cemento Lehigh en relación con las mezclas sin fosfato.

10

TABLA 41 - Aumento de temperatura de mezclas de pasta con diversos fosfatos de calcio y fosfato monopotásico (MKP)

Composición (gramos)	Mezcla S12	Mezcla S15	Mezcla S16	Mezcla S17	Mezcla S18	Mezcla S19	Mezcla S20
Cemento Lehigh tipo III	384	384	384	384	384	384	384
Yeso	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Ceniza volante de clase C	0	0	0	0	0	0	0
Agua	140	140	140	140	140	140	140
Agregado	0	0	0	0	0	0	0
Citrato de potasio	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Fosfato dicálcico		2,4	1,2				
Fosfato tricálcico				2,4	1,2		
Fosfato monopotásico						0,60	
Trimetafosfato de sodio							0,60
Superplastificante (40 %)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

ES 2 727 295 T3

Composición (gramos)	Mezcla S12	Mezcla S15	Mezcla S16	Mezcla S17	Mezcla S18	Mezcla S19	Mezcla S20
Proporción agua/cemento	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Temperatura inicial, °F	78,1	77,3	77,7	77,4	76,5	77,3	76,5
Temperatura máx., °F	154,8	148,1	146,9	123,7	122,2	155,7	122, 2
Tiempo hasta temperatura máx., min	107,8	89,9	112,1	247,8	298,5	68,9	78,9
Aumento máx., °F	84,6	86,9	86,4	87,4	89,5	67,0	78,9
Tiempo de fraguado final, min	120	95	125	>4 horas	>>4 horas	79	79
$^{\circ}\text{C} = \frac{^{\circ}\text{F}-32}{1,8}$ $^{\circ}\text{C}/\text{min} = \frac{^{\circ}\text{F}/\text{min}}{1,8}$ $\text{Aumento de } ^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Aumento de } ^{\circ}\text{F}}{1,8}$							

REIVINDICACIONES

1. Método para proporcionar una mezcla cementosa que comprende mezclar:

agua y una composición de polvo reactivo cementoso para formar una mezcla, comprendiendo la composición de polvo reactivo cementoso:

- 5 un polvo reactivo cementoso que comprende cemento pórtland incluyendo no más de un 10 % en peso de ceniza volante;
- una cantidad aceleradora de fraguado de un citrato de metal alcalino; y
- trimetafosfato de sodio,

10 donde el polvo reactivo cementoso comprende de 80 a 100 % en peso de cemento pórtland, de 0 a 20 % en peso de cemento de aluminato de calcio, y de 0 a 7 % en peso de sulfato de calcio, en función de la suma del cemento pórtland, el cemento de aluminato de calcio y el sulfato de calcio, donde la composición de polvo reactivo cementoso comprende de 1,0 a 4,5 % en peso de dicho citrato de metal alcalino en función del peso del polvo reactivo cementoso y trimetafosfato de sodio en una cantidad de 0,05 a 1,5 % en peso en función del peso del polvo reactivo cementoso, donde la mezcla no contiene una alcanolamina, y donde la mezcla presenta una

15 temperatura inicial de al menos 32,2 °C (90 °F) y es de fraguado rápido, presentando un tiempo de fraguado inferior a 30 minutos.

2. Método según la reivindicación 1, donde la mezcla comprende, además, de 0 a 4 partes en peso de sulfato de calcio por 100 partes en peso de polvo reactivo cementoso en condiciones secas y no contiene ceniza volante.

3. Método según la reivindicación 1, donde el cemento pórtland contiene de 5 a 15 % en peso de fase ferrita.

20 4. Método según la reivindicación 1, donde la sal es un citrato de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en citrato de sodio, un citrato de potasio, y mezclas de estos, y el fosfato es trimetafosfato de sodio y se proporciona en una cantidad de aproximadamente 0,15 a 1,0 % en peso de fosfato en función del peso del polvo reactivo cementoso.

25 5. Método según la reivindicación 1, donde el fosfato se proporciona en una cantidad de aproximadamente 0,3 a 0,9 % en peso en función del peso del polvo cementoso.

6. Método según la reivindicación 1, donde el fosfato comprende trimetafosfato de sodio en una cantidad de aproximadamente 0,15 a 0,90 % en peso y el citrato de metal alcalino es citrato tripotásico en una cantidad de aproximadamente 1,0 a 4,5 % en peso, ambos en función del peso del polvo reactivo cementoso.

30 7. Método según la reivindicación 1, donde el polvo reactivo cementoso comprende de aproximadamente 95 a 100 % en peso de cemento pórtland, de 0 a 5 % en peso de cemento de aluminato de calcio, de 0 a 5 % en peso de sulfato de calcio, de 0 a 1 % de otro cemento hidráulico en función de la suma del cemento pórtland, cualquier otro cemento, y sulfato de calcio, de 0 a 5 % de puzolanas y de 0 a 5 % de cal.

8. Método según la reivindicación 1, donde la mezcla no contiene puzolanas.

35 9. Método según la reivindicación 1, donde la mezcla se mezcla a una temperatura de aproximadamente 90 °F a 135 °F (32,2 °C a 57,2 °C), donde la temperatura de mezcla se alcanza en aproximadamente de 3 a 5 minutos después de mezclarse calentando uno o más de los componentes de la mezcla, y donde la composición contiene de 3,0 a 4,5 % en peso de citrato de metal alcalino en función del peso total del polvo reactivo cementoso y de 0,15 a 1,0 % en peso de trimetafosfato de sodio en función del peso del polvo reactivo cementoso.

10. Composición para placa de cemento que comprende una mezcla fraguable con agua de:

40 un polvo reactivo cementoso que comprende cemento pórtland y no más de 10 % en peso de adiciones de minerales a base de ceniza volante, donde el polvo reactivo cementoso comprende de 80 a 100 % en peso de cemento pórtland, de 0 a 20 % en peso de cemento de aluminato de calcio, y de 0 a 7 % en peso de sulfato de calcio, en función de la suma del cemento pórtland, cemento de aluminato de calcio y sulfato de calcio;

45 un citrato de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en citrato de sodio, un citrato de potasio, y mezclas de estos;

trimetafosfato de sodio y

agua,

50 donde la mezcla fraguable con agua no contiene una alcanolamina, y donde la composición de polvo reactivo cementoso comprende de 1,0 a 4,5 % en peso de dicho citrato de metal alcalino en función del peso del polvo reactivo cementoso y donde la composición de polvo reactivo cementoso comprende trimetafosfato de sodio en una cantidad de 0,05 a 1,5 % en peso en función del peso del polvo reactivo cementoso.

- 5 **11.** Composición según la reivindicación 10 donde el polvo reactivo cementoso comprende de aproximadamente 80 a 100 % en peso de cemento pórtland, de 0 a 20 % en peso de cemento de aluminato de calcio, y de 0 a 7 % en peso de sulfato de calcio, en función de la suma del cemento pórtland, cemento de aluminato de calcio y sulfato de calcio y la composición contiene de 3,0 a 4,5 % en peso de citrato de metal alcalino en función del peso total del polvo reactivo cementoso y de 0,15 a 1,0 % en peso de trimetafosfato de sodio en función del peso del polvo reactivo cementoso.
- 10 **12.** Composición según la reivindicación 10, donde la mezcla comprende de aproximadamente 1,0 a 4,5 % en peso de citrato tripotásico en función del peso del polvo reactivo cementoso y trimetafosfato de sodio en una cantidad de 0,05 a 1,5 % en peso en función del peso del polvo reactivo cementoso, y la mezcla no contiene ceniza volante.
- 13.** Composición según la reivindicación 10, comprendiendo, además, al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en agregado de arcilla expandida, retardador de fraguado, agente de formación de espuma, agente de incorporación de aire, superplastificante y mezclas de los mismos.
- 15 **14.** Composición que comprende el producto de reacción de:
 agua;
 un polvo reactivo cementoso que comprende cemento pórtland y no más de 10 % en peso de adiciones de minerales a base de ceniza volante, donde el polvo reactivo cementoso comprende de 80 a 100 % en peso de cemento pórtland, de 0 a 20 % en peso de cemento de aluminato de calcio, y de 0 a 7 % en peso de sulfato de calcio, en función de la suma del cemento pórtland, cemento de aluminato de calcio y sulfato de calcio;
 20 un citrato de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en citrato de sodio, un citrato de potasio, y mezclas de estos, y
 trimetafosfato de sodio, donde la composición no contiene una alcanolamina,
 25 y donde la composición de polvo reactivo cementoso comprende de 1,0 a 4,5 % en peso de dicho citrato de metal alcalino en función del peso del polvo reactivo cementoso y donde la composición de polvo reactivo cementoso comprende trimetafosfato de sodio en una cantidad de 0,05 a 1,5 % en peso en función del peso del polvo reactivo cementoso.
- 30 **15.** Composición según la reivindicación 14, donde la composición no contiene ceniza volante, donde el polvo reactivo cementoso comprende de aproximadamente 80 a 100 % en peso de cemento pórtland, de 0 a 20 % en peso de cemento de aluminato de calcio, y de 0 a 7 % en peso de sulfato de calcio, en función de la suma del cemento pórtland, cemento de aluminato de calcio y sulfato de calcio y la composición contiene de 3,0 a 4,5 % en peso de citrato de metal alcalino en función del peso total del polvo reactivo cementoso y de 0,15 a 1,0 % en peso de trimetafosfato de sodio en función del peso del polvo reactivo cementoso.

FIGURA 1

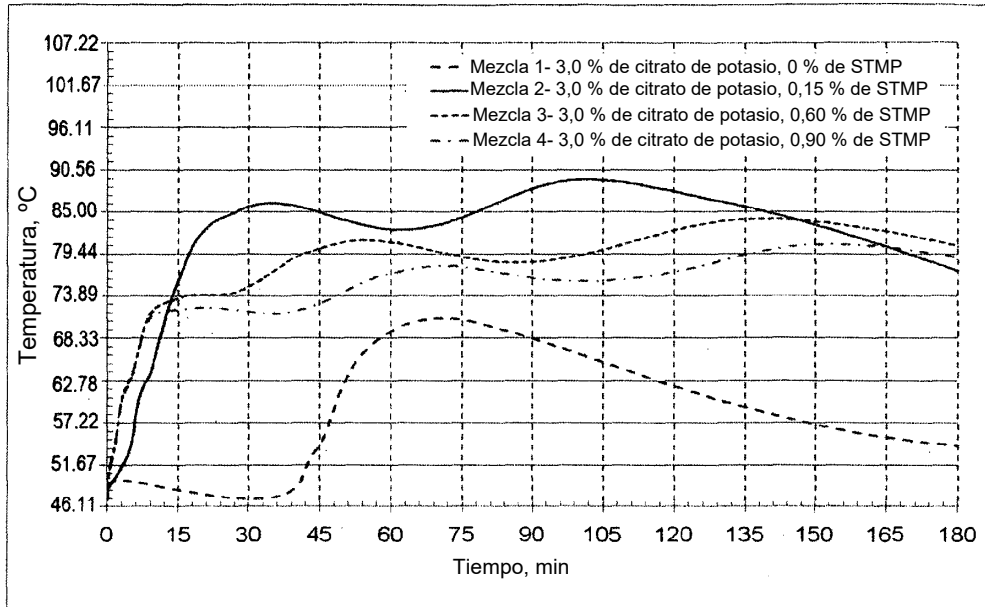


FIGURA 2

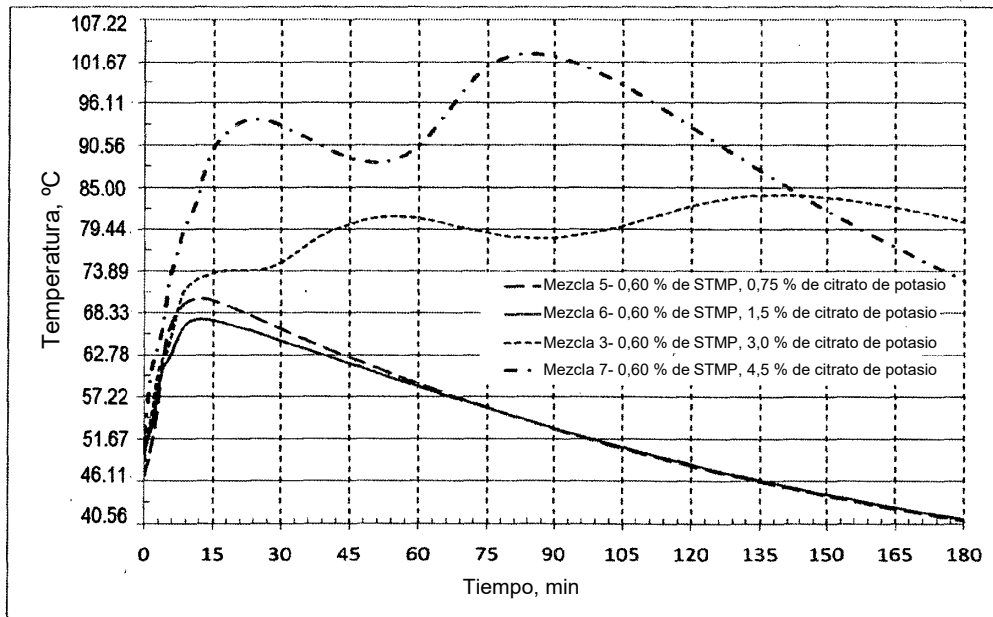


FIGURA 3

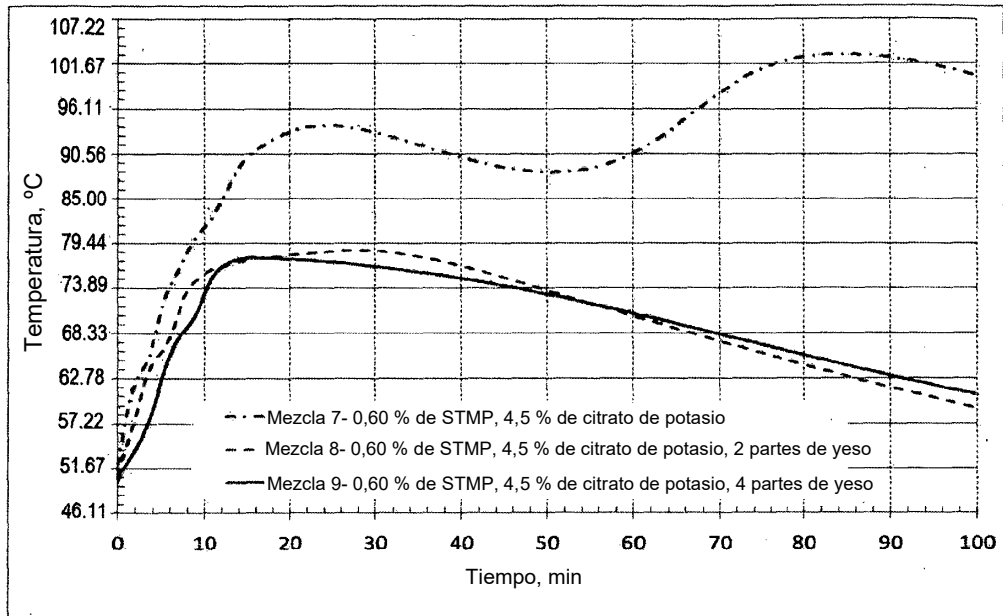


FIGURA 4

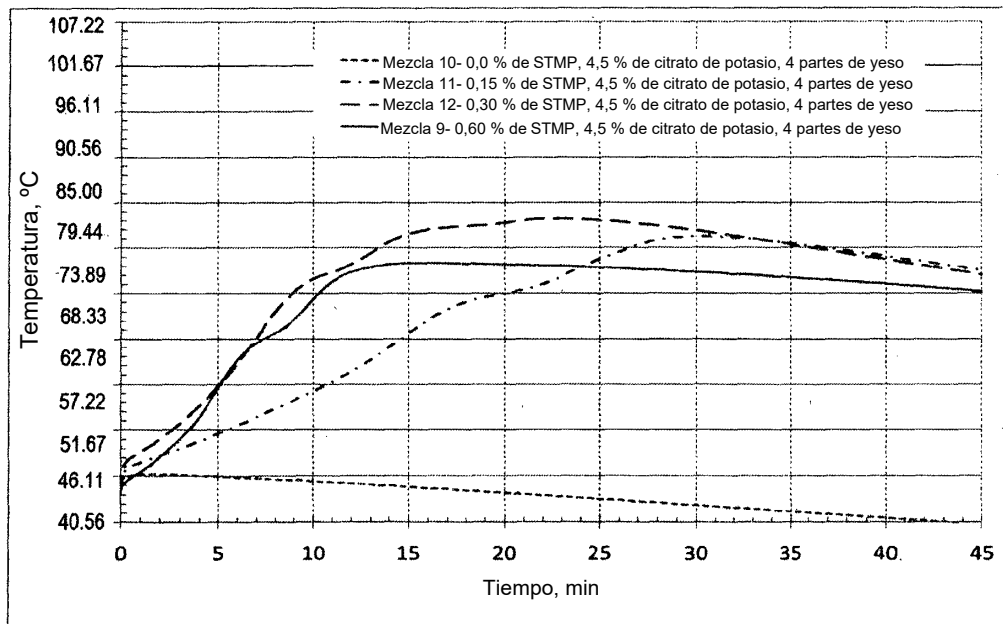


FIGURA 5

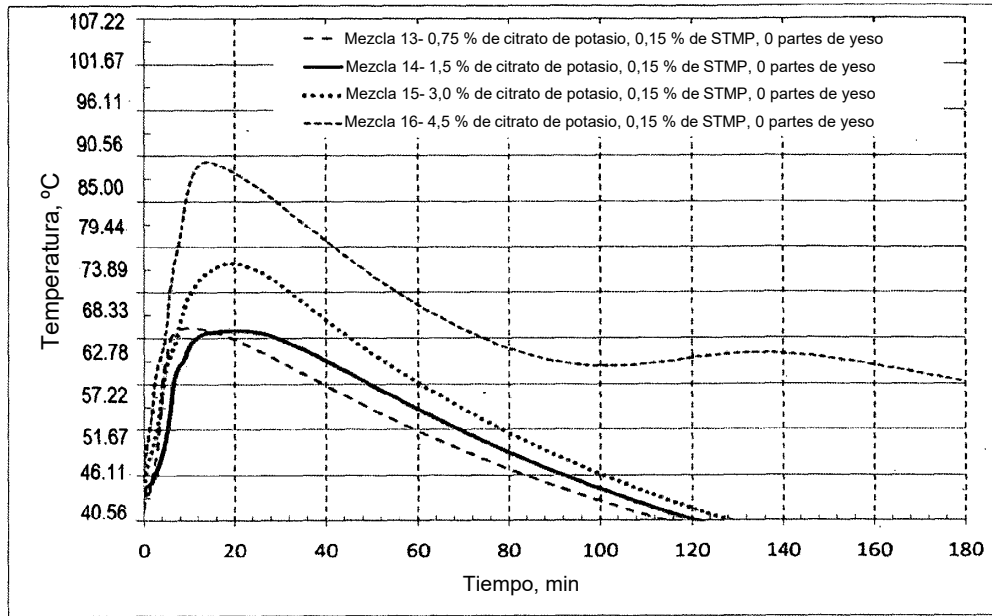


FIGURA 6

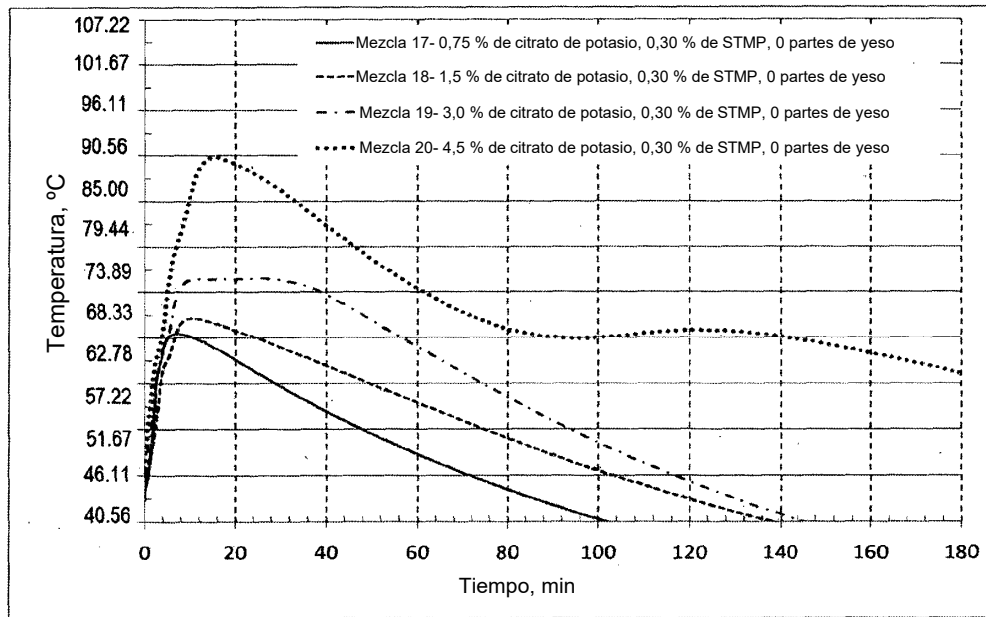


FIGURA 7

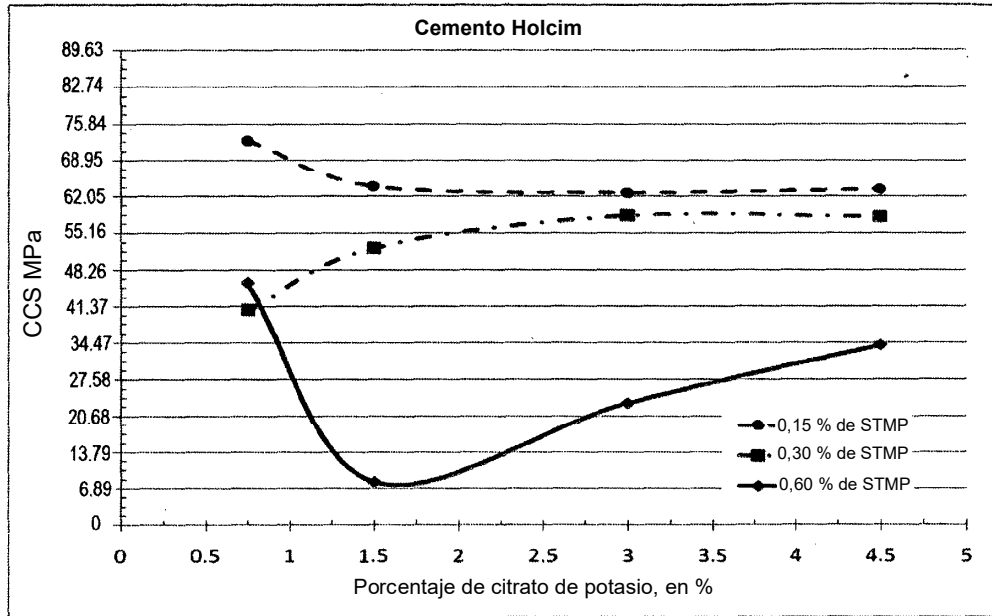


FIGURA 8

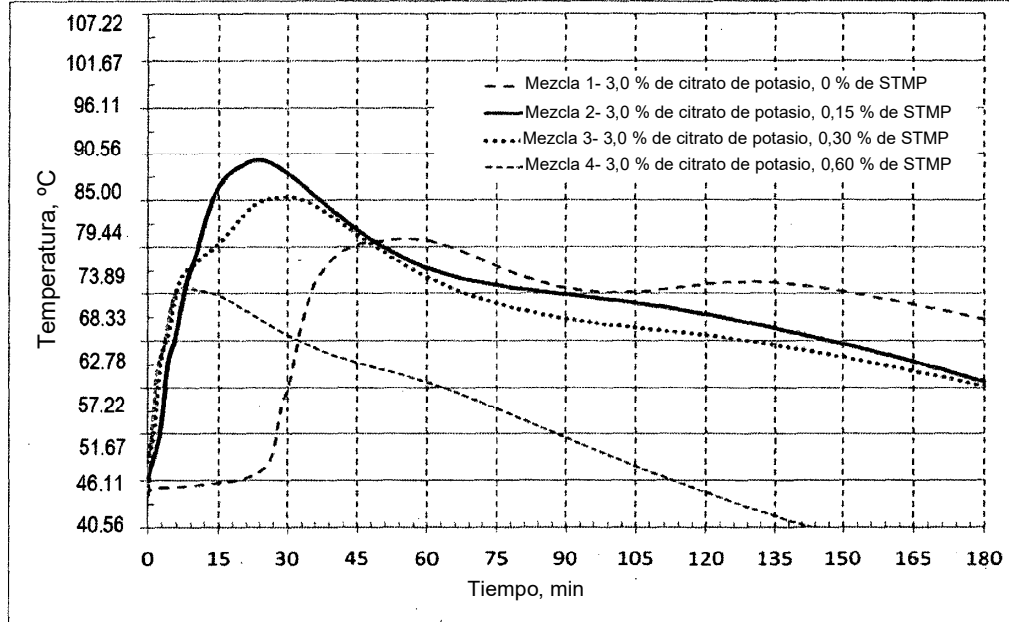


FIGURA 9

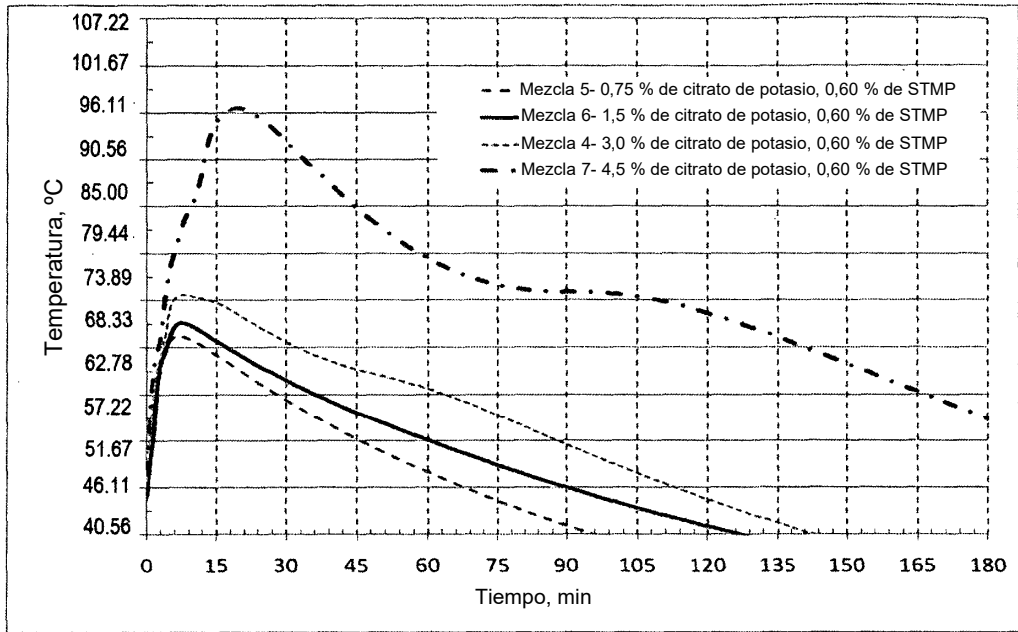


FIGURA 10

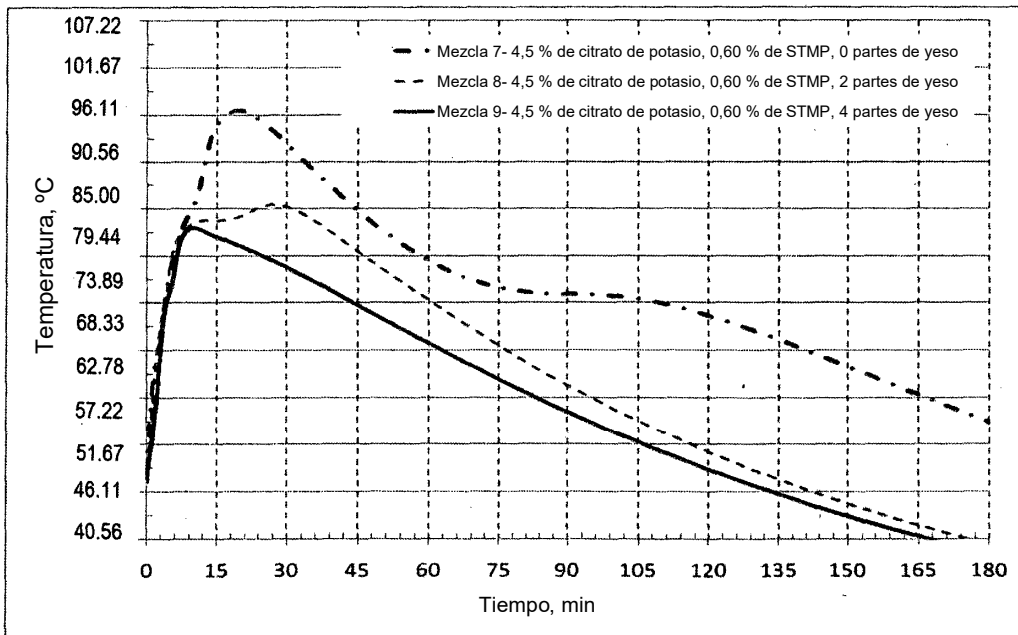


FIGURA 11

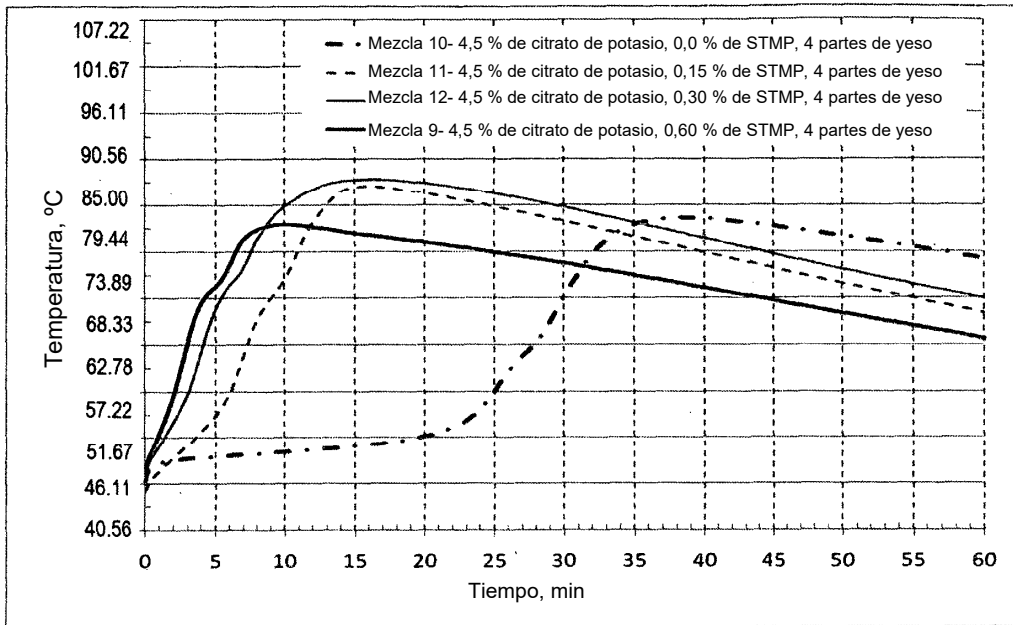


FIGURA 12

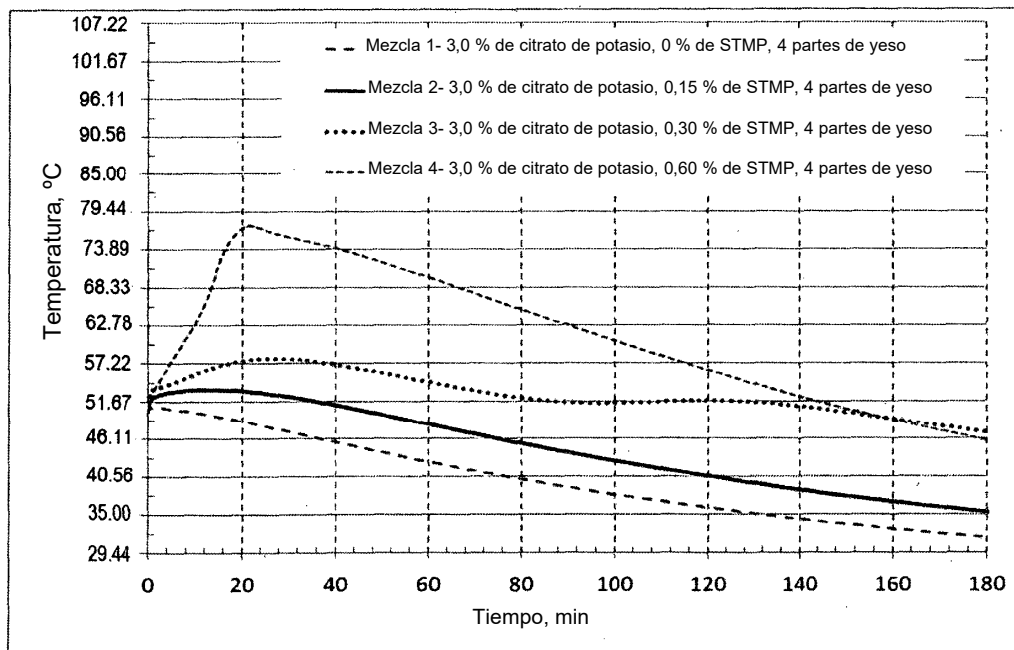


FIGURA 13

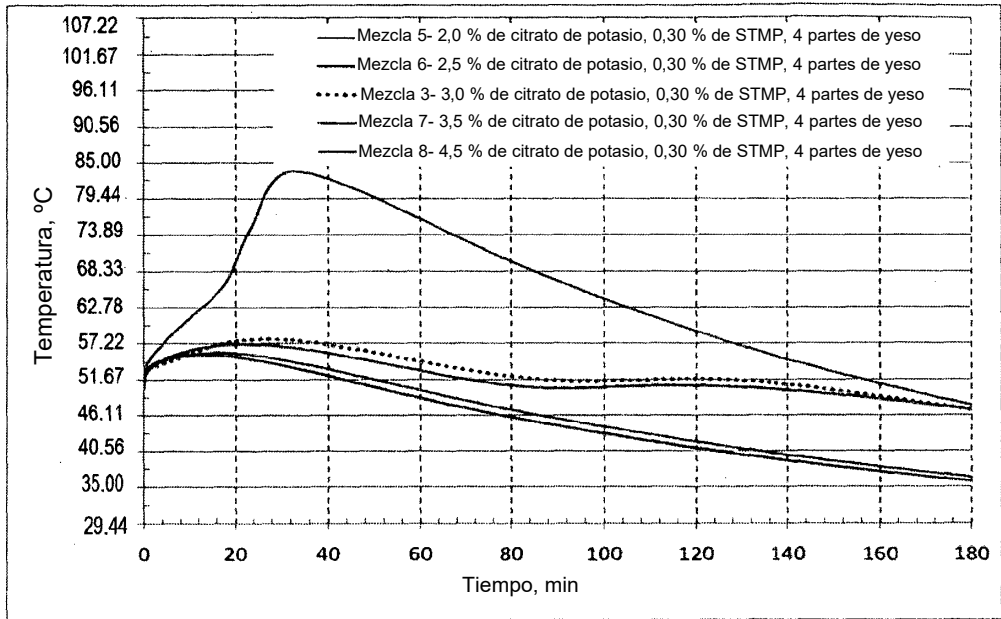


FIGURA 14

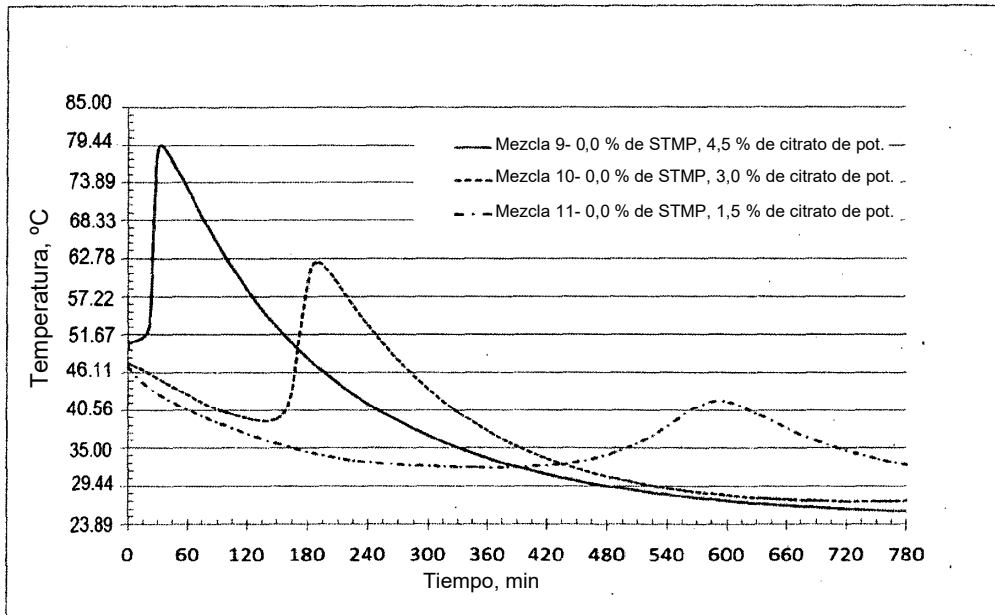


FIGURA 15

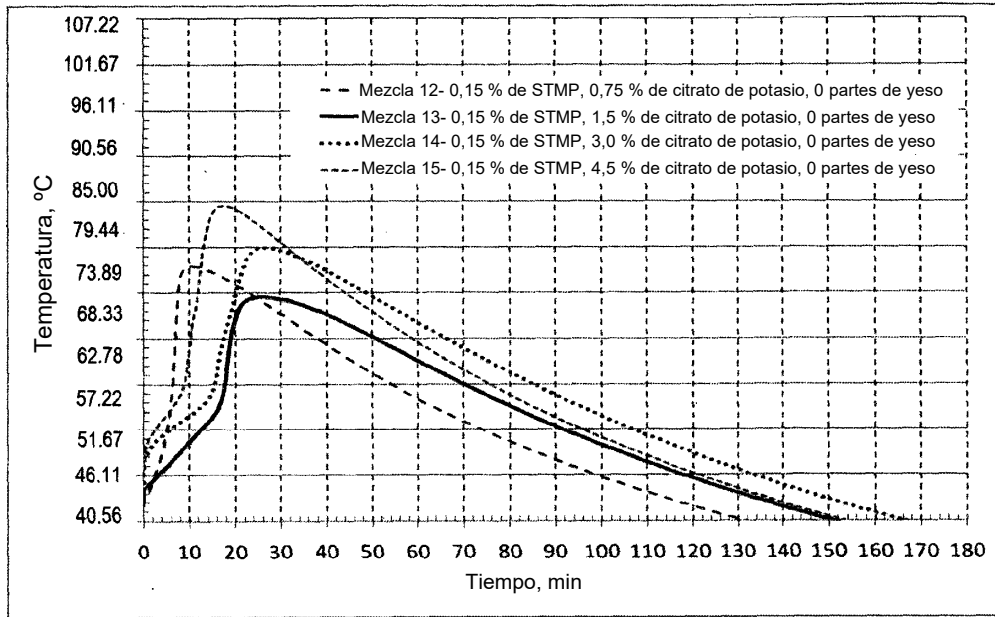


FIGURA 16

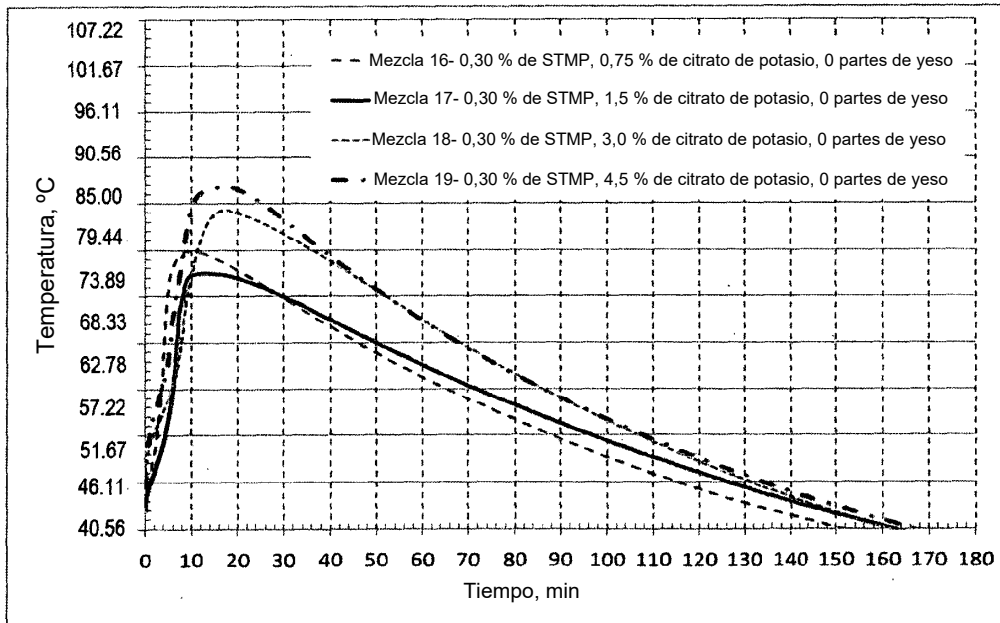


FIGURA 17

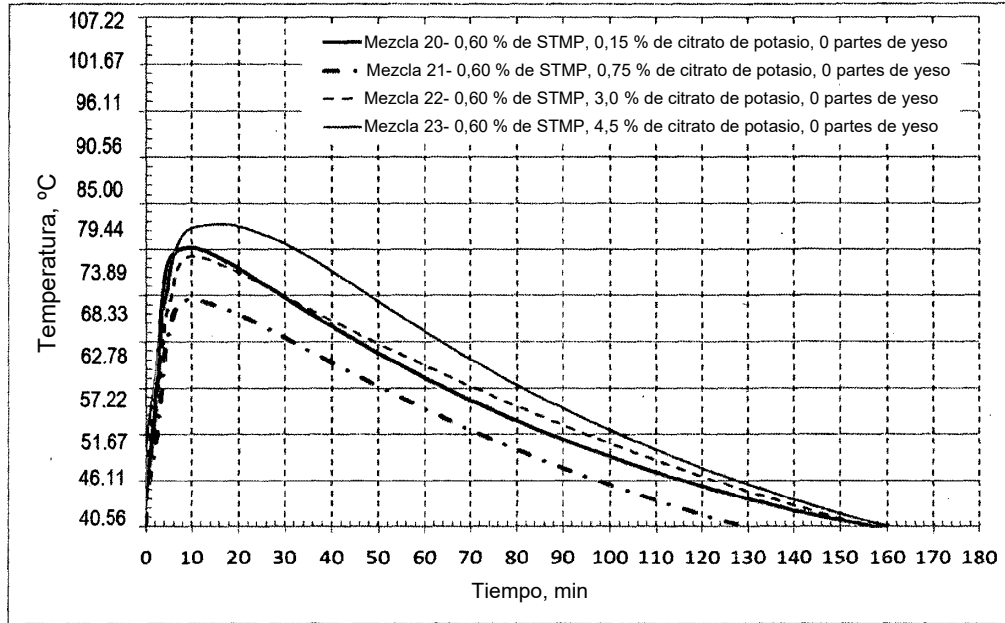


FIGURA 18

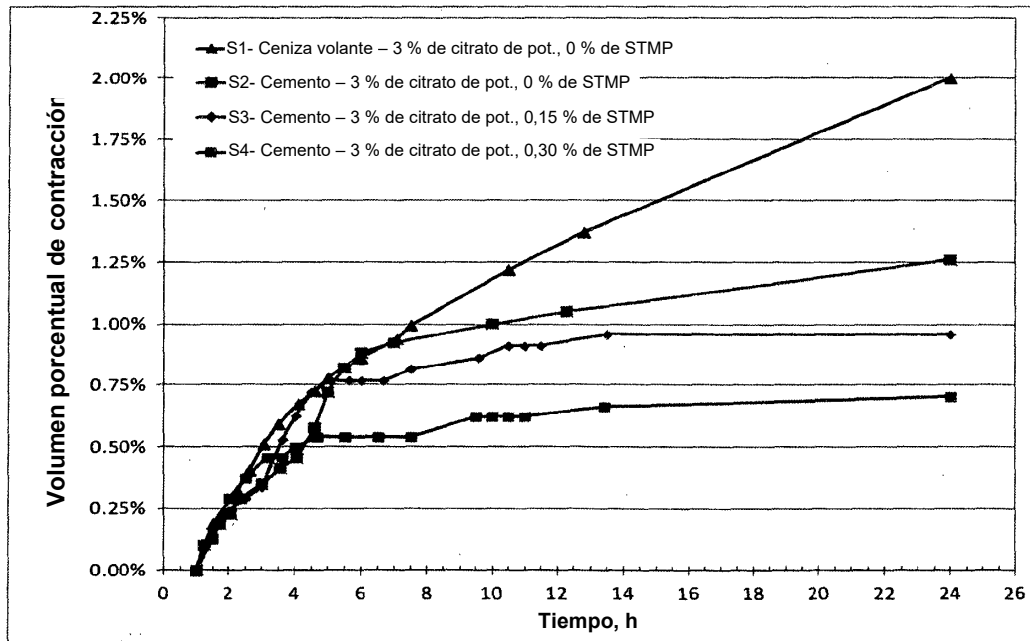


FIGURA 19

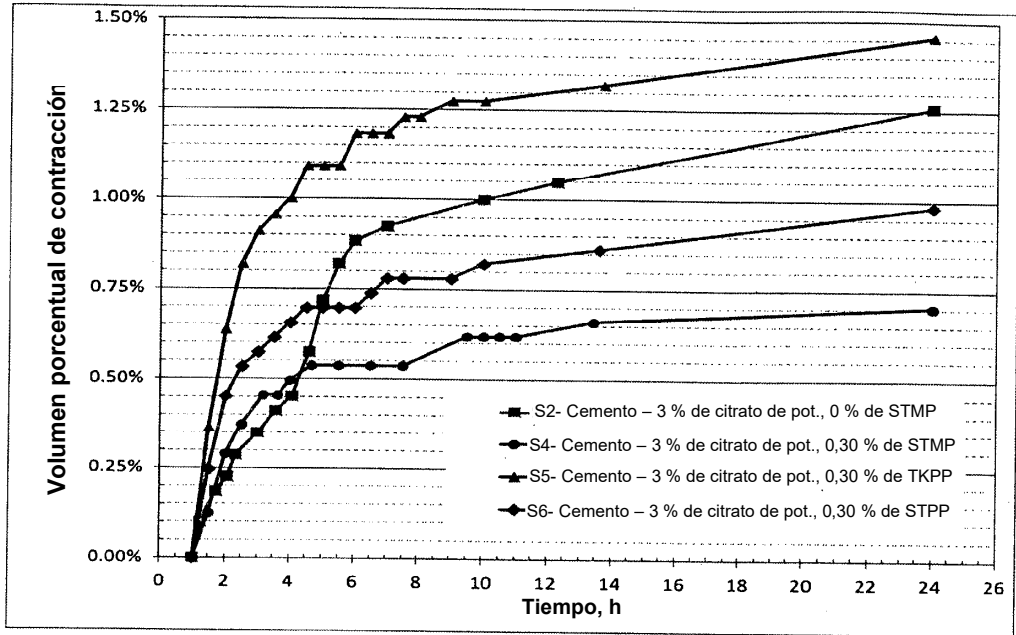


FIGURA 20

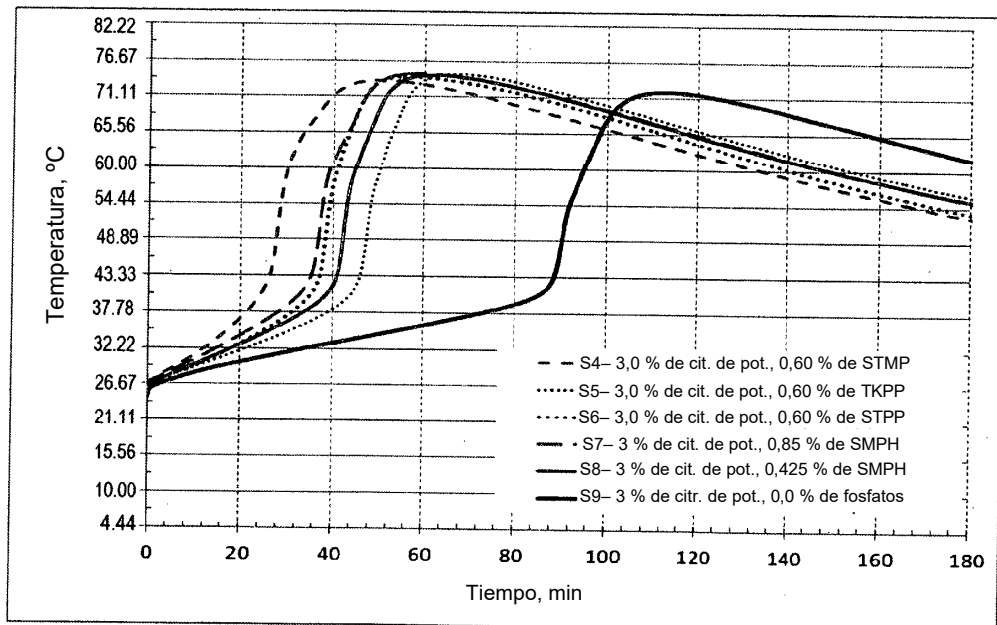


FIGURA 21

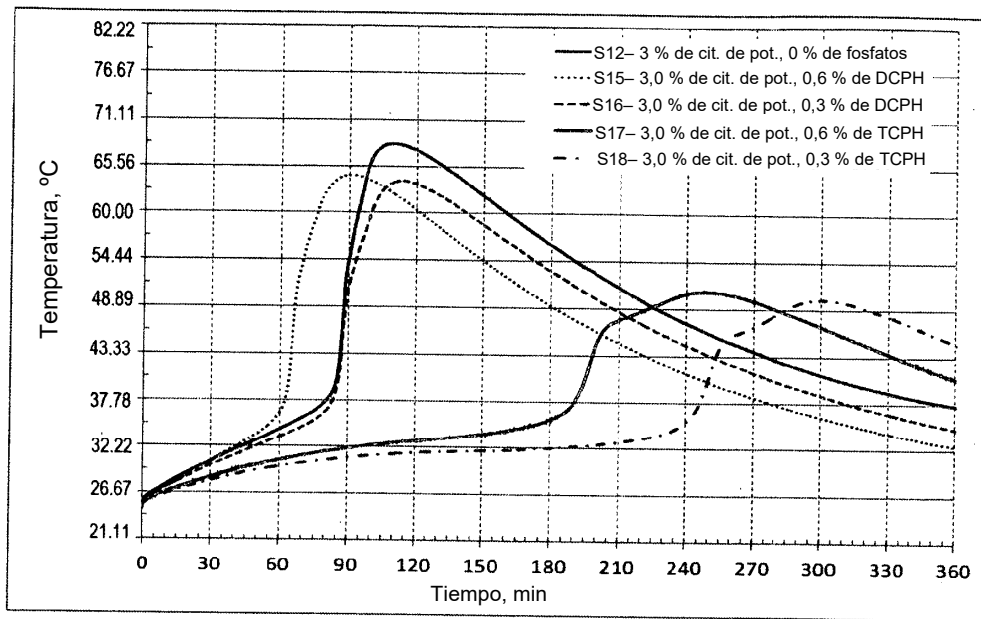


FIGURA 22

