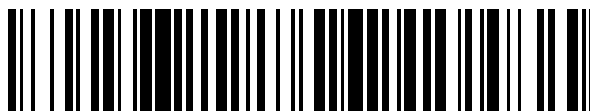


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 473**

51 Int. Cl.:

**C04B 28/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2012 PCT/FR2012/052999**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13093344**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2012 E 12816735 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2794510**

54 Título: **Suspensiones acuosas que comprenden un cemento aluminoso y composiciones aglutinantes**

30 Prioridad:

**19.12.2011 FR 1161918**

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

**11.02.2020**

73 Titular/es:

**IMERTECH (100.0%)  
43 Quai de Grenelle  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**TAQUET, PASCAL;  
ANDREANI, PIERRE-ANTOINE;  
WATT, VÉRONIQUE y  
REVEYRAND, EMILIE**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 741 473 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**

Suspensiones acuosas que comprenden un cemento aluminoso y composiciones aglutinantes

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a suspensiones acuosas que comprenden un cemento aluminoso y/o un cemento sulfoaluminocálcico y a composiciones aglutinantes que comprenden la suspensión acuosa en combinación con aglutinantes orgánicos, estables a temperatura ambiente y a temperatura elevada, así como sus procedimientos de preparación.

**Descripción de la técnica anterior**

Las suspensiones acuosas que comprenden aglutinantes hidráulicos habitualmente denominadas "slurry" se presentan en forma de suspensión más o menos fluida. El interés de estas suspensiones es constituir soluciones listas para ser empleadas directamente utilizables en todas las aplicaciones químicas de construcción como la formulación de adhesivos, preparación de suelos, revestimientos de suelos, revestimientos cerámicos, preparación de muros, enlucidos de fachadas, reparación de hormigón, hormigones listos para ser usados, hormigones proyectados, redes de saneamiento, impermeabilización, reparación de carreteras, fijación, sistemas de anclaje, pinturas y revestimientos y prefabricación y aplicaciones refractarias y peri-refractarias.

La estabilización consiste en detener la hidratación del aglutinante hidráulico añadiendo un agente bloqueante (o inhibidor). Entre los agentes bloqueantes conocidos, el ácido bórico y sus sales han mostrado ser particularmente eficaces para estabilizar suspensiones acuosas basadas en un aglutinante hidráulico que comprende un cemento aluminoso.

Las patentes EP 0241230, EP 0113593, la solicitud de patente EP 0081385 y el certificado de utilidad francés FR 2763937 divulgan, por ejemplo, composiciones que comprenden un cemento aluminoso en fase acuosa retardado varios meses mediante ácido bórico o una de sus sales en suspensión en agua.

La utilización de este agente bloqueante, no obstante, presente inconvenientes. Las suspensiones acuosas de cemento aluminoso no son estables durante períodos de tiempo suficientes a una temperatura elevada. Este fenómeno es todavía más apreciable cuando estas suspensiones acuosas están asociadas a resinas o aglutinantes orgánicos. Este fenómeno aumenta aún más cuando se utilizan proporciones elevadas de suspensión acuosa con respecto a la mezcla de suspensión acuosa - aglutinante orgánico.

Otra desventaja del ácido bórico es que presenta una cierta toxicidad y ecotoxicidad.

Los documentos US 2004/211562 y US 2004/211564 describen una composición de cemento que comprende en peso/peso de cemento no hidratado: de 20 a 80% de aluminato de calcio; de 20 a 80% de una fuente de sílice (cenizas volantes), de 1 a 10% de un fosfato soluble como el polifosfato de sodio, hexametrafosfato de sodio, fosfato de sodio o sus mezclas, de 0,1 a 5% de un agente retardador del fraguado (un ácido carboxílico como el ácido cítrico o ácido tartárico); y de 30 a 50% de agua, para obtener una suspensión bombeable. El fosfato soluble tiene la función de mejorar la resistencia a la corrosión de la composición de cemento. Los ejemplos del documento US 2004/211562 muestran que los agentes retardadores ensayados retrasan la hidratación de las composiciones de cemento hasta un máximo de 16 horas.

La utilización de un ácido carboxílico como agente bloqueante no permite por tanto obtener suspensiones acuosas de cementos aluminosos estables durante períodos de tiempo suficientes como, por ejemplo, de un mes.

El documento JP 2007/254196 describe una composición hidráulica que comprende: un cemento aluminoso, un cemento Portland, yeso (siendo el total de los tres componentes igual a 100 partes en peso), agua y, eventualmente, un modificador del fraguado. El modificador del fraguado es pirofosfato sódico ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) y/o tartrato de sodio.

El documento KR 100913496 describe una composición de hormigón seco para el revestimiento de carreteras destinado a mejorar el drenaje y la retención de agua. La composición consta de un aglutinante y agregados que presentan un diámetro medio entre 2,5 y 5 mm. En particular, el aglutinante es una composición seca basada en un clinker de sulfoaluminato de calcio, yeso, un acelerador de la intensidad escogido, por ejemplo, entre carbonatos o bicarbonatos de metales alcalinos y un agente retardador.

El documento US 2008/302276 describe una composición de cemento en forma de suspensión acuosa de fraguado rápido que comprende: un cemento hidráulico activo (cemento Portland, aluminato de calcio, sulfato de calcio y cenizas volantes), aceleradores del fraguado, agua y, eventualmente, retardadores del fraguado escogidos entre ácido cítrico, citrato de sodio, tartrato de sodio o tartrato de potasio. Los aceleradores del fraguado se escogen entre una mezcla de una alcanolamina y un fosfato o polifosfatos (trimetafosfato de sodio, tripolifosfato de sodio y potasio, pirofosfato de tetrapotasio o tetrasodio) que actúan sobre la sinergia. El fraguado rápido de la composición

acuosa se efectúa mezclando los diferentes componentes a una temperatura por encima de 32,2 °C.

5 En consecuencia, es necesario encontrar nuevos agentes bloqueantes para suspensiones acuosas que comprenden un cemento aluminoso y/o un cemento sulfoaluminocálcico que no implique los inconvenientes anteriormente mencionados.

### Compendio de la invención

10 La presente invención presente invención, por tanto, tiene como objeto suministrar suspensiones acuosas basadas en cemento aluminoso y/o un memento sulfoaluminocálcico que presenta las propiedades siguientes:

15 - presentar una duración de vida elevada, es decir, que las suspensiones acuosas no deben fraguar cuando son conservadas a una temperatura de aproximadamente 15 °C (temperatura ambiente) hasta 55 °C (temperaturas elevadas), durante un período de varias semanas a varios meses, preferentemente al menos un mes, mejor dos meses o, de forma más ideal, al menos 6 meses, con el fin de cubrir retrasos de almacenamiento o suministro, y

- conservar un carácter fluido y no segregarse, particularmente, durante el transporte, con el fin de asegurar su utilización en el lugar de trabajo,

20 - poder ser asociada en cantidad considerable a resinas orgánicas sin fraguado,

- presentar una baja toxicidad y ecotoxicidad.

25 En la presente invención, por "duración de vida" se entiende el período durante el cual un componente permanece en forma de una suspensión acuosa de productos sólidos estable, pudiendo volver al estado de suspensión acuosa mediante simple agitación mecánica sin fraguado.

30 Mediante "estable" se entiende que la viscosidad de la suspensión acuosa se altera poco durante el almacenamiento y que el sistema no fragua. Uno de los indicadores utilizados para el seguimiento de la estabilidad de la mezcla es el pH de la suspensión. Este debe permanecer relativamente constante durante el periodo de almacenamiento. Cualquier aumento del pH puede ser interpretado como un comienzo de "desestabilización" de la suspensión.

Por tanto, la invención tiene por objeto una suspensión acuosa que comprende:

35 - al menos un aglutinante hidráulico que comprende un cemento aluminoso y/o un cemento sulfoaluminocálcico, y

- al menos un agente bloqueante que comprende un compuesto que contiene fósforo, escogido entre ácido metafosfórico, ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido fosfónico y todos los compuestos susceptibles de formar una cualquiera de estos compuestos por reacción con agua;

40 comprendiendo dicha suspensión de 0,1% a 20%, preferentemente de 0,1 a 15%, preferentemente de 0,1 a 10% o mejor de 0,3 a 10% en peso de compuesto que comprende fósforo, con respecto al peso total de cemento aluminoso y/o de cemento sulfoaluminocálcico;

45 comprendiendo dicha suspensión acuosa, en peso, con respecto al peso total de dicha suspensión acuosa:

- de 20 a 80% de cemento aluminoso y de 0 a 50% de sulfato de calcio,

50 - de 20 a 60% de agua, y

- de 0 a 5% de aditivos.

55 El solicitante ha descubierto de forma sorprendente que los compuestos anteriormente mencionados que comprenden fósforo pueden sustituir muy eficazmente al ácido bórico para estabilizar suspensiones acuosas que comprenden cementos aluminosos y/o cementos sulfoaluminocálcicos.

Estos compuestos permiten, en particular:

60 - obtener un buen nivel de estabilización a temperatura ambiente,

- mejorar significativamente la estabilización de suspensiones acuosas a temperatura elevada,

- permitir asociar, según cualesquiera proporciones, estas suspensiones acuosas estabilizadas con aglutinantes orgánicos, por ejemplo, de tipo látex.

65 La invención se refiere también a la utilización de un agente bloqueante para retrasar el fraguado de una suspensión

5 acuosa que comprende un aglutinante hidráulico, comprendiendo el aglutinante hidráulico al menos un cemento aluminoso, caracterizado porque consiste en añadir a dicha suspensión acuosa al menos un agente bloqueante que comprende un compuesto que contiene fósforo escogido entre ácido metafosfórico, ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácidos fosfónicos y cualesquiera compuestos susceptibles de formar uno cualquiera de estos compuestos mediante reacción con agua, comprendiendo dicho compuesto fósforo que representa de 0,1 a 20% en peso, con respecto al peso total de cemento aluminoso, comprendiendo dicha suspensión acuosa, en peso, con respecto al peso total de dicha suspensión acuosa: de 20 a 80% de cemento aluminoso y de 0 a 50% de sulfato de calcio; de 20 a 60% de agua y de 0 a 5% de aditivos.

10 La presente invención se refiere además a una composición aglutinante que comprende:

(i) una suspensión acuosa como se describe con anterioridad, y

(ii) al menos un aglutinante orgánico.

15 **Descripción detallada de la invención**

20 Según la invención, los cementos aluminosos son combinaciones de óxido de aluminio  $Al_2O_3$ , representados por A en la nomenclatura cementera, y óxido de calcio Cao, representado por C en esta misma nomenclatura cementera, combinados en una o varias fases cristalizadas y/o amorfas, en proporciones tales que la suma en peso de las fases C+A representa al menos de 20% a 100% del peso total del cemento aluminoso.

25 Según la invención, se considera que un cemento aluminoso presenta un elevado contenido de alúmina (HTA) cuando su contenida en alúmina es superior a 60% en peso con respecto al peso total del cemento aluminoso.

Según la invención, se considera que un cemento aluminoso presenta un contenido medio de alúmina (MTA) cuando su contenido de alúmina está comprendido entre 45 y 60% en peso, con respecto al peso total del cemento aluminoso.

30 Según la invención, se considera que un cemento aluminoso presenta un bajo contenido de alúmina (BTA) cuando su contenido de alúmina es inferior a 45% en peso con respecto al peso total del cemento aluminoso.

35 Según la invención, los compuestos o cementos sulfoaluminocálcicos correspondientes los compuestos comprenden óxidos de calcio (CaO, C en la nomenclatura cementera), alúmina ( $Al_2O_3$ , A en la nomenclatura cementera) y azufre (S en la nomenclatura cementera) combinados en una o varias fases cristalizadas y/o amorfas, en proporciones tales que la suma en peso de las fases C+A+S representa al menos de 10% a 100% del peso total de los compuestos sulfoaluminocálcicos.

40 Por tanto, la invención se refiere a un a suspensión acuosa estabilizada que comprende:

- al menos un aglutinante hidráulico que comprende un cemento aluminoso y/o un cemento sulfoaluminocálcico, y

45 - al menos un agente bloqueante basado en un compuesto que comprende fósforo, escogido entre ácido metafosfórico, ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido fosfónico y cualesquiera compuestos susceptibles de formar uno cualquiera de estos compuestos por reacción con agua;

comprendiendo dicha suspensión de 0,1% a 20%, preferentemente de 0,1 a 15%, preferentemente de 0,1 a 10% y mejor de 0,3 a 10% en peso de compuesto que comprende fósforo, con respecto al peso total de cemento aluminoso y/o de cemento sulfoaluminocálcico;

50 comprendiendo dicha suspensión, en peso, con respecto al peso total de dicha suspensión acuosa:

- de 20 a 80% de cemento aluminoso y de 0 a 50% de sulfato de calcio,

55 - de 20 a 60% de agua, y

- de 0 a 5% de aditivos.

60 Preferentemente, las proporciones de cemento aluminoso y/o cemento sulfoaluminoso en peso, con respecto al pesto total de aglutinante hidráulico, son superiores a uno cualquiera de los valores siguientes: 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 99% o iguales a 100%.

Según variantes de la invención, la suspensión acuosa puede comprender:

65 - al menos un ácido fosfónico y al menos un compuesto escogido entre ácido metafosfórico, ácido fosforoso, ácido fosfórico y cualesquiera compuestos susceptibles de formar uno cualquiera de estos compuestos mediante reacción

con agua,

5 - además un agente bloqueante, en que este otro agente bloqueante se puede escoger entre ácidos minerales como ácido bórico o sus sales y entre ácidos carboxílicos, siendo escogidos preferentemente los ácidos carboxílicos entre ácido cítrico, ácido tartárico, aminoácidos (como ácido aspártico y ácido glutámico), ácido mandélico, ácido húmico, ácido fúlvico o ácido quínico,

- una combinación:

10 • de al menos un ácido fosfónico,

• de al menos un compuesto escogido entre ácido metafosfórico, ácido fosforoso, ácido fosfórico y cualesquiera compuestos susceptibles de formar uno cualquiera de estos compuestos mediante reacción con agua, y

15 • de al menos un ácido carboxílico.

Cuando la suspensión acuosa comprende además un agente bloqueante además de un compuesto que comprende fósforo como un ácido carboxílico, este o estos otros agentes bloqueantes representan:

20 - de 0,3 a 5%, preferentemente de 0,3 a 2,5% en peso del peso total de la suspensión acuosa, o

- de 0,3 a 9%, preferentemente de 0,5 a 5% en peso del peso total del aglutinante hidráulico.

25 Se comprende fácilmente que cuando la suspensión comprende además un agente bloqueante además de un compuesto que comprende fósforo, las cantidades de compuestos que comprenden fósforo podrán ser mínimas debido a la presencia de este otro agente bloqueante.

En consecuencia, según otro modo de realización ventajosa de la invención, la suspensión acuosa estabilizada puede comprender:

30 - de 0,1% a 20%, preferentemente de 0,1 a 15%, preferentemente de 0,1 a 10% y mejor de 0,3 a 10% en peso de compuesto que comprende fósforo, con respecto al peso total de cemento aluminoso y/o de cemento sulfoaluminocálcico,

35 - de 0,3 a 9%, preferentemente de 0,5 a 5% en peso de un agente bloqueante distinto de un compuesto que comprende fósforo, con respecto al peso total del aglutinante hidráulico.

40 En particularmente interesante apreciar que los compuestos que comprenden fósforo utilizados como agente bloqueante según la invención permiten estabilizar todos los tipos de cementos aluminoso, pero son particularmente eficaces cuando el cemento aluminoso utilizado es un cemento con elevado contenido de alúmina. En efecto, el solicitante ha descubierto que las proporciones mínimas óptimas de compuestos que comprenden fósforo para obtener una buena estabilización son inversamente proporcionales a las cantidades de alúmina en el aglutinante hidráulico o en el cemento aluminoso y/o sulfoaluminocálcico. Además, en el caso de cementos aluminosos con elevado contenido de alúmina, se obtiene una estabilización que puede ser superior a 6 meses, incluso cuando las suspensiones acuosas son conservadas a 50 °C.

45 En función del tipo de cemento aluminoso del aglutinante hidráulico, la suspensión acuosa de la invención se define preferentemente de la forma siguiente:

50 - cuando el cemento aluminoso es un cemento aluminoso con elevado contenido de alúmina, que presenta un contenido de alúmina superior a 60% en peso con respecto al peso total del cemento aluminoso, la suspensión comprende de 0,5 a 20%, preferentemente de 0,5 a 15%, preferentemente de 0,5 a 10%, preferentemente de 0,5 a 5% y mejor de 0,5 a 2% en peso de compuesto que comprende fósforo, con respecto al peso total del cemento aluminoso con elevado contenido de alúmina,

55 - cuando el cemento aluminoso es un cemento aluminoso con contenido medio de alúmina, que presenta un contenido de alúmina comprendido entre 45 y 60% en peso con respecto al peso total del cemento aluminoso, la suspensión comprende de 2 a 20%, preferentemente de 2 a 15%, preferentemente de 2 a 10%, preferentemente de 3 a 7% y mejor de 3 a 5% de compuesto que comprende fósforo, con respecto al peso total de cemento aluminoso con contenido medio de alúmina,

60 - cuando el cemento aluminoso es un cemento aluminoso con bajo contenido de alúmina, que presenta un contenido de alúmina inferior a 45% en peso con respecto al peso total del cemento aluminoso, la suspensión comprende de 5 a 20%, preferentemente de 5 a 15%, preferentemente de 5 a 10%, preferentemente de 6 a 9% y mejor de 8 a 9% en peso de compuesto que comprende fósforo, con respecto al peso total de cemento aluminoso con bajo contenido de alúmina.

65

La suspensión comprende, en peso con respecto al peso total de dicha suspensión acuosa:

- de 20 a 80%, preferentemente de 50% a 70% y mejor de 55 a 65% de cemento aluminoso, y/o

- de 20 a 60%, preferentemente de 30 a 50% y mejor de 35 a 45% de agua y/o de 0 a 5% de aditivos adicionales.

Según la invención, el compuesto que comprende fósforo que actúa como agente bloqueante puede ser escogido entre:

- ácido metafosfórico de fórmula bruta  $\text{HPO}_3$  (Nº CAS: 37267-86-0),

- ácido fosforoso, también denominado ácido ortofosfórico, compuesto químico de fórmula  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (Nº CAS: 10294-56-1),

- ácido fosfórico de fórmula  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Nº CAS: 7664-38-2),

- ácidos fosfónicos de fórmula  $\text{HP}(=\text{O})(\text{OH})_2$  y sus derivados P-hidrocarbílados (definición extraída de la publicación "Compendium de terminologie chimique, Recommandations IUPAC", preparada por Jean-Claude Richer),

- todos los compuestos susceptibles de formar uno cualquiera de estos compuestos mediante reacción con agua.

Los "compuestos susceptibles de formar uno cualquiera de estos compuestos mediante reacción con agua" pueden corresponder particularmente a compuestos adecuados para formar directamente mediante contacto con agua ácido metafosfórico, ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido fosfónico e iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), siendo capaz el ácido fosforoso de transformarse en ácido metafosfórico por contacto con agua.

Como compuestos susceptibles de hidrolizarse en ácido fosfórico, se pueden citar los compuestos siguientes:

- pentóxido de fósforo o anhídrido fosfórico de fórmula bruta  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (Nº CAS: 1314-56-3),

- ácido pirofosfórico, también denominado ácido difosfórico, y un compuesto químico de fórmula  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , (Nº CAS: 2466-09-3),

- ácido tripolifosfórico de fórmula bruta  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , susceptible de hidrolizarse en ácido fosfórico (Nº CAS: 10380-08-2).

Se pueden citar particularmente los compuestos siguientes entre los derivados hidrocarbílados adecuados para la invención: ácido amino-trimetileno-fosfónico (ATMP, Nº CAS 6419-19-8), AEPN: ácido 2-aminoetil-fosfónico, HEDP: ácido 1-hidroxí-etilideno-1,1-difosfónico, EDTMP: ácido etileno-diamino-tetrametileno-fosfónico, TDTPM: ácido tetrametileno-diamino-tetrametileno-fosfónico, HDTMP: ácido hexametileno-diamino-tetrametileno-fosfónico, DTPMP: ácido dietilenotriamino-pentametileno-fosfónico, PBTC: ácido fosfonobutano-tricarboxílico, PMIDA: ácido N-(fosfonometiliminodiacético), CEPA: ácido 2-carboxietileno-fosfónico, HPAA: ácido 2-hidroxifosfonocarboxílico.

Como se demostrará en la parte de ejemplos que sigue, el compuesto que comprende fósforo que actúa como agente bloqueante permite así, a dosis relativamente bajas, bloquear la disolución de la suspensión acuosa basada en cemento aluminoso. La suspensión acuosa es así estabilizada durante largos períodos (superiores a 1 mes), comprendidas las temperaturas relativamente elevadas (por ejemplo, 50°C).

El compuesto que comprende fósforo permite también rebajar significativamente el pH de la suspensión acuosa. Ventajosamente, el pH de dicha suspensión acuosa estabilizada es inferior a 9, de forma más ventajosa inferior a 8 y, en particular, inferior a 7, particularmente inferior a 6,5.

Según ciertos modos de realización, el compuesto que comprende fósforo presenta un pKa inferior a 9, particularmente inferior a 8, y estos compuestos adaptados para la realización de la invención podrán presentar en particular un pKa inferior a 7, incluso inferior a 6,8.

No obstante, como se describió con anterioridad, los agentes bloqueantes descritos en la técnica anterior, como los ácidos carboxílicos o las sales de fosfatos, no permiten bloquear la disolución del aglutinante hidráulico en períodos tan prologados como los del compuesto que comprende fósforo según la invención.

El solicitante ha calculado, por ejemplo, que una suspensión acuosa que comprende en peso/peso total de suspensión:

- 58,5% de aluminatos de calcio, 36,5% de agua, 3,7% de tripolifosfato de sodio y 1,3% de otros adyuvantes, o

- 57% de aluminatos de calcio, 35,7% de agua, 6,1% de hexametafosfato de sodio (HMPNa) y 1,2% de otros

adyuvantes, o

- 58,4% de aluminatos de calcio, 36,5% de agua, 3,9% de fosfato trisódico y 1,2% de otros adyuvantes, o

5 - 58,5% de aluminatos de calcio, 36,6% de agua, 3,6% de hidrogenosfosfato y 1,3% de otros adyuvantes,

permitía bloquear el fraguado hidráulico que durante, respectivamente, menos de 18 horas a 50°C y 2 días a temperatura ambiente (25°C); menos de 17 horas a 50°C o a temperatura ambiente; menos de 18 horas a 50°C y menos de 48 horas a temperatura ambiente; menos de 24 horas a 50°C y menos de 4 horas a temperatura ambiente.

10

Los adyuvantes presentes en las suspensiones comprenden, por ejemplo, dispersantes o espesantes conocidos por un experto en la técnica.

15 Igualmente, el solicitante ha calculado que el ácido tartárico o el ácido cítrico permiten estabilizar una suspensión acuosa basada en cemento hidráulico (aluminato o sulfoaluminato de calcio) solamente durante 18 horas a 50°C y 6 días a temperatura ambiente (25°C).

20 El agente bloqueante que comprende el compuesto de fósforo según la invención presenta, en consecuencia, un efecto inesperado y sorprendente con respecto a los agentes bloqueantes descritos en la técnica anterior.

Cuando el cemento aluminoso es un cemento con elevado contenido de alúmina, se considera que, para obtener una duración de vida de al menos seis meses, hace falta preferentemente de forma aproximada de 1 a 10% en peso de compuesto que comprende fósforo con respecto al peso total de cemento aluminoso.

25

Preferentemente, el cemento aluminoso con elevado contenido de alúmina utilizado según la invención presenta un contenido de alúmina comprendido entre 65% y 75% y, mejor, comprendido entre 68% y 72% en peso con respecto al peso total del cemento aluminoso.

30 Preferentemente, la composición química del cemento aluminoso con elevado contenido de alúmina, definido en peso con respecto al peso total del cemento aluminoso, es la siguiente:

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: > 60%, preferentemente 60-75%,

35 - CaO: > 25%, preferentemente 25-50%,

- SiO<sub>2</sub>: < 5%, preferentemente < 4% y mejor < 2%,

- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: < 10%, preferentemente < 5% y mejor < 1%.

40

Los cementos aluminosos comprenden en general una fase mineralógica cristalizada escogida entre CA, C12A7, C3A, CA2, C2AS, ferritas; una fase amorfa o una mezcla de una o varias de dichas fases mineralógicas cristalizadas y/o de una fase amorfa.

45 Según la invención, el aglutinante hidráulico puede comprender además sulfatos de calcio. Los sulfatos de calcio pueden proceder de un compuesto escogido entre anhidritas, semi-hidratos de tipo escayola, yeso y sus mezclas.

La suspensión acuosa puede comprender en peso, con respecto al peso total de suspensión acuosa, de 0 a 50%, preferentemente de 5 a 30% de sulfato de calcio.

50

La utilización conjunta de cemento aluminoso y sulfatos de calcio es susceptible de formar un aglutinante etringítico. Mediante aglutinante etringítico se entiende un aglutinante cuyos componentes proporcionan, durante la hidratación en condiciones normales de utilización, como hidrato principal, etringita, que es un trisulfoaluminato de calcio que tiene la fórmula 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3CaSO<sub>4</sub>.32H<sub>2</sub>O.

55

Según un modo de realización de la invención, la suspensión acuosa comprende un aglutinante hidráulico que comprende, en peso con respecto al peso total de los componentes que forman el aglutinante hidráulico:

- de 0 a 50%, preferentemente de 1 a 35 y mejor de 5 a 30% de sulfatos de calcio,

60

- de 50 a 100%, preferentemente de 50 a 99% y mejor de 70 a 95% de cemento aluminoso

Los cementos aluminosos o sulfoaluminocálcicos utilizados según la invención comprenden preferentemente una superficie específica Blaine superior o igual a 1500 cm<sup>2</sup>/g, preferentemente comprendida entre 2000 y 6000 cm<sup>2</sup>/g y mejor comprendida entre 3000 y 4500 cm<sup>2</sup>/g.

65

La suspensión acuosa puede comprender también aditivos adicionales. Estos aditivos se escogen preferentemente entre dispersantes, agentes reológicos y agentes biocidas, pero pueden incluir también superplastificantes, agentes antiespumantes y espesantes.

5 Como agente dispersante utilizable según la invención se puede citar Sokalan® CP10, comercializado por la empresa BASF, Optima®206 o Premia®196, comercializados por la empresa Chryso. El dispersante representa en general:

- de 0,1 a 3%, preferentemente de 0,5 a 1% en peso del peso total de la suspensión acuosa, o

10

- de 0,1 a 5%, preferentemente de 0,6 a 1,8% en peso del peso total del aglutinante hidráulico.

El o los agentes reológicos se escogen preferentemente entre productos orgánicos como goma de xantano, goma Welan, goma DIUTAN®, éteres de almidón, éteres de guar, poli(acrilamida), carragenano, agar o productos minerales como arcillas (bentonita, por ejemplo) y sus mezclas.

15

El o los agentes reológicos representan en general:

- de 0,1 a 1%, preferentemente de 0,25 a 0,5% en peso del peso total de la suspensión acuosa, o

20

- de 0,2 a 2%, preferentemente de 0,25 a 3,4% en peso del peso total del aglutinante hidráulico.

La composición según la invención puede comprender también un agente antibacteriano. Como agente antibacteriano o biocida utilizable según la invención se pueden utilizar compuestos del grupo de las isotiazolinonas como metilisotiazolinona (MIT) y bencisotiazolinona (BIT) así como su mezcla. Se puede citar particularmente el producto ECOCIDE® K35R, comercializado por la empresa PROGIVEN y el producto Nuosept® OB03 comercializado por la empresa ISP. El agente antibacteriano representa entonces preferentemente:

25

- de 0,005 a 0,1%, preferentemente de 0,01 a 0,02% en peso del peso total de la suspensión acuosa, o

30

- de 0,01 a 0,2%, preferentemente de 0,02 a 0,04% en peso del peso total del aglutinante hidráulico.

Los superplastificantes se escogen preferentemente entre el grupo de polifosfonatos poliox, policarbonatos poliox PCP y poli(acrilatos) o copolímeros de ácidos acrílicos y ácidos alcoxialciloacrilatos y sus mezclas. Los superplastificantes de tipo policarboxilato poliox son compuestos conocidos y descritos en particular en las patentes US 2003/0127026 y US 2004/0149174. Los polifosfonatos poliox se describen particularmente en las patentes FR-A-2810314 y FR-A-2696736 así como la FR-A-2689895. Estos superplastificantes son productos disponibles en el comercio. Como ejemplo, se pueden citar los productos OPTIMA 100® y PREMIA 150®, comercializados por la empresa CHRYSO, o MELMENT F10®, MELFLUX® comercializados por la empresa SKW o incluso Sokalan® CP 10 comercializado por la empresa BASF.

35

40

Otros aditivos adicionales como agentes antiespumantes, como Defoam® 50PE, comercializado por la empresa Peraminn, pueden ser introducidos en la formulación de la suspensión acuosa.

45

El extracto seco de la suspensión acuosa es por tanto preferentemente superior a 50% y mejor comprendido entre 55 y 80%.

La suspensión acuosa de la invención puede estar asociada a aglutinantes orgánicos de manera que se formen composiciones aglutinantes.

50

Por tanto, la invención se refiere también a una composición aglutinante que comprende:

(i) una suspensión acuosa como se define con anterioridad y

55

(ii) al menos un aglutinante orgánico.

Preferentemente, esta composición aglutinante puede comprender, en peso con respecto al peso total de los componentes (i) y (ii):

60

- de 10 a 90% de suspensión acuosa,

- de 10 a 90% de aglutinante orgánico.

65

Los aglutinantes orgánicos utilizados según la invención son preferentemente resinas polímeras que comprenden polímeros y copolímeros de tipo látex.



Finalmente, la suspensión acuosa de la invención puede estar asociada a materiales de carga para formar otras composiciones. Estas composiciones por tanto comprenden

- 5 (i) una suspensión acuosa como se define con anterioridad, y  
(ii) al menos un material de carga.

10 Los materiales de carga pueden ser minerales u orgánicos y ser escogidos entre compuestos silíceos (arena, cuarzo, sílice de pirolisis), carbonatados (carbonato de calcio, dolomita), pigmentos, óxidos de titanio, materiales de carga ligeros de tipo perlita o vermiculita.

15 Preferentemente, los materiales de carga representan, en peso respecto al peso total de la composición, de 1 a 50, preferentemente de 10 a 30%. El resto está constituido por la suspensión acuosa.

20 Para provocar el fraguado de la suspensión acuosa o de la composición aglutinante, es suficiente con añadir un agente modificador del pH de forma que aumente el pH del medio a un valor superior a 9, preferentemente superior a 7 (a partir de este valor, cuanto mayor sea el pH, más rápida es la cinética de la reacción de desbloqueo) y hacer así inoperante el agente bloqueante del cemento aluminoso o el cemento sulfoaluminocálcico con una fuente de litio adicional de forma ocasional.

25 Las combinaciones posibles se ilustran en la patente FR 2.918.055 que describe un sistema desactivador basado en litio, hidróxido de litio y sulfato o carbonato de litio o en la patente FR 2.763.937 que describe un sistema desactivador que asocia una cal hidratada y una sal de sodio y de fluoruro, sulfato o carbonato. Pueden ser previstas otras combinaciones. Se puede utilizar particularmente como agente modificador del pH hidróxido de sodio o de potasio o incluso aluminato de sodio en combinación con un acelerador que puede ser una sal de litio o incluso una sal de sodio o de potasio de tipo sulfato, carbonato, cloruro o fluoruro.

30 La invención se refiere todavía a un procedimiento de fabricación de una suspensión acuosa como se definió anteriormente.

Según la invención, este procedimiento comprende sucesivamente las etapas siguientes:

- 35 - introducción de agua en una cuba de mezcla,  
- aplicación de agitación preferentemente a una velocidad superior a 600 revoluciones/minutos, preferentemente superior a 800 revoluciones/minuto y mejor 1000 revoluciones/minuto, preferentemente con un agitador rayneri provisto de una placa desfloculante,  
40 - adición del compuesto que comprende fósforo y, preferentemente, mezclar hasta una disolución completa,  
- eventualmente, adición del o de los agentes dispersantes,  
45 - adición del o de los aglutinantes hidráulicos, preferentemente de forma progresiva,  
- mantenimiento de la agitación y, preferentemente, aumento de la velocidad de agitación a más de 1000 revoluciones/minuto, preferentemente 3000 revoluciones/minuto,  
50 - eventualmente, adición de otros componentes, es decir, eventualmente del o de los agentes reológicos y de agentes biocidas,  
- agitación durante al menos 5 minutos, preferentemente durante 10 a 15 minutos.

55 Cuando la suspensión acuosa está asociada al aglutinante orgánico para formar una composición aglutinante, preferentemente los aglutinantes orgánicos se añaden bajo agitación ya sea directamente al final de la preparación de la suspensión acuosa o bien mediante una simple mezcla realizada con posterioridad, preferentemente a una velocidad de 600 revoluciones/minuto. El procedimiento de preparación de la composición aglutinante comprende, con respecto al procedimiento de preparación de la suspensión acuosa, una etapa complementaria de adición de aglutinantes orgánicos bajo agitación, ya sea directamente al final de la preparación de la suspensión acuosa, por ejemplo, durante la introducción de los otros componentes, o bien mediante simple mezcla realizada con posterioridad.

60 La invención puede ser utilizada, por ejemplo, en el revestimiento de una superficie obtenida a partir de la suspensión acuosa anteriormente definida.

65 Finalmente, la invención se refiere a la utilización de un agente bloqueante para retrasar el fraguado de una

suspensión acuosa que comprende un aglutinante hidráulico, comprendiendo el aglutinante hidráulico al menos un cemento aluminoso, caracterizada porque consiste en añadir a dicha suspensión acuosa al menos un agente bloqueante que comprende un compuesto que contiene fotóforo, escogido entre ácido metafosfórico, ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácidos fosfónicos y cualesquiera compuestos susceptibles de formar una cualquiera de estos compuestos mediante reacción con agua, comprendiendo dichos compuestos fósforo que representa de 0,1 a 20%, preferentemente de 0,1 a 15%, preferentemente de 0,1 a 10% y mejor de 0,3 a 10% en peso con respecto al peso total del cemento aluminoso.

Según esta utilización, la suspensión acuosa puede presentar todas las características definidas con anterioridad.

El retraso del fraguado de la suspensión acuosa permite también retrasar el fraguado de una composición aglutinante que comprende:

i) una suspensión acuosa que comprende un aglutinante hidráulico, comprendiendo el aglutinante hidráulico al menos un cemento aluminoso o un cemento sulfoaluminocálcico, y

ii) al menos un aglutinante orgánico.

Esto consiste en añadir a dicha suspensión acuosa al menos un compuesto que comprende fósforo, escogido entre ácido metafosfórico, ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácidos fosfónicos y cualesquiera compuestos susceptibles de formar uno cualquiera de estos compuestos mediante reacción con agua, comprendiendo dicho compuesto fósforo que representa de 0,1 a 20%, preferentemente de 0,1 a 15%, preferentemente de 0,1 a 10% y mejor de 0,3 a 10% en peso, con respecto al peso total de cemento aluminoso y/o de cemento sulfoaluminocálcico.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla

### Ejemplo

#### A. PREPARACIÓN DE LAS COMPOSICIONES

##### I. Productos utilizados

##### 1. Generalidades

Función	Naturaleza	Producto
Disolvente	Ácido	Ácido bórico Ácido fosfórico
Dispersante	Poli(acrilato de sodio)	Sokalan® CP10
Cemento aluminoso	Aluminato de calcio	Ternal® White Ternal® RG Ternal® EV Secar® 51 Fondu® Fos
Sulfato de calcio	- Anhidrita - Semihidrato	
Agente reológico	Goma de xantano	Rhodopol® G
Biocida	Isotiazolinonas	Ecocide® K35R Nuosept® OB03
Aglutinante orgánico	Estireno acrílico	Acronal® S 790 BASF

##### 2. Composición química y mineralógica de los cementos

	Ternal® White	Ternal® RG	Secar® 51	Fondu®
Fases mineralógicas*				
C12A7/CA	<0,03	<0,06	-	-
Composición química	HTA	BTA	MTA	BTA
Alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	68,7 - 70,5	38,0 - 41,0	50,8 - 54,2	37,5 - 41
Cal (CaO) %	28,5 - 30,5	35,3 - 37,9	35,9 - 38,9	35,5 - 39
Sílice (SiO <sub>2</sub> )	0,2 - 0,6	3,5 - 5,0	4,0 - 5,5	3,5 - 5,5
Hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	0,1 - 0,3	14,5 - 17,5	1,5 - 2,5	13 - 17,5

## ES 2 741 473 T3

Blaine - SSB (cm <sup>2</sup> /g)	3800 - 4400	2950 - 3350	3750 - 4250	2850 - 3450
-----------------------------------	-------------	-------------	-------------	-------------

### II. Procedimiento de preparación

5 Las condiciones de mezcla, así como el orden de introducción de los componentes, permiten mejorar considerablemente la calidad de la suspensión acuosa. Preferentemente, los componentes se mezclan en el orden siguiente:

1) Disolvente

10 2) Agente bloqueante

3) Dispersante

4) Cemento

15

5) Agente reológico

6) Biocida

20 El protocolo de realización de la mezcla es el siguiente:

- pesar la cantidad de agua necesaria e introducir el agua en una cuba de mezcla (bol), fijar la agitación a 1000 rev/min, pala en posición elevada,

25 - añadir el agente bloqueante (o inhibidor), mezclar hasta la disolución del agente bloqueante (máximo 3 min),

- añadir el siguiente componente, es decir, el dispersante,

30 - añadir el o los aglutinantes hidráulicos y, durante su incorporación, la pala está colocada en la superficie de la suspensión acuosa con el fin de optimizar la dispersión,

- mezclar aproximadamente 1 minuto con la pala en posición elevada,

35 - aumentar la velocidad a 3000 rev/min y añadir los últimos componentes,

- detener el mezclador, raspar las paredes del bol y la pala para eliminar los depósitos residuales,

- mezclar 15 minutos a velocidad elevada, con la pala en posición baja.

40 Es importante apreciar que estas condiciones de preparación permiten dispersar y homogeneizar eficazmente la suspensión acuosa.

### B. CARACTERIZACIÓN

45 I. Suspensión acuosa o suspensión mineral basada en Ternal® White

<b>Dosificación (%)*</b>	Susp. 1	Susp. 2	Susp. 3	Susp. 4	Susp. 5
Disolvente	36,925	38,115	39,005	38,805	38,305
Inhibidor (agente blanqueante):					
- Acido bórico	2,38	-	-	-	-
- Ácido fosfórico (diluido al 85%)	-	1,19	0,3	0,5	1
Dispersante	1	1	1	1	1
Inhibidor (agente bloqueante):					
Cemento	59,38	59,38	59,39	59,38	59,38
Agente reológico	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Biocida	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
Total	100%	100%	100%	100%	100%

\* Las proporciones definidas son en peso con respecto al peso total de la suspensión acuosa.

1. Seguimiento de la estabilidad mediante medición del pH

La medición del pH es un buen indicador de seguimiento de la estabilidad de una suspensión acuosa. Una suspensión acuosa estabilizada mediante ácido bórico se considera que es inestable si su pH aumenta de forma significativa y/o alcanza el pKa del ácido bórico (pKa=9,2). A partir de este valor, se activa el fraguado hidráulico.

Las figuras 1 y 2 representan, para la suspensión 2, la evolución del pH en función del tiempo (en días). La figura 1 representa la evolución del pH para una suspensión acuosa mantenida a temperatura ambiente y la figura 2 representa la evolución del pH para una suspensión acuosa mantenida a 50°C.

A temperatura ambiente, el pH inicial de la suspensión 1 es de aproximadamente 8, al cabo de los meses, aumenta progresivamente para alcanza el valor umbral de 9. En el intervalo  $8 < \text{pH} < 9$ , la suspensión 1 es estable durante un período de varios meses. Por el contrario, a una temperatura de 50°C, este mecanismo se acelera muy considerablemente. En efecto, el aumento del pH se observa desde los primeros días de almacenamiento, el valor umbral de 9,2 se alcanza al cabo de 30 días y la suspensión 1 fragua a los 32 días.

El tiempo de conservación de las suspensiones estabilizadas con ácido bórico sobrepasa ampliamente los 6 meses en que son almacenadas a temperatura ambiente. Por el contrario, desde que las condiciones de almacenamiento varían (temperatura de 50°C), el tiempo de almacenamiento disminuye significativamente.

Las figuras 3 y 4 representan, para la suspensión 2, la evolución del pH en función del tiempo en días (figuras 3) y en meses (figuras 4). La figura 3 presenta la evolución del pH para una suspensión acuosa mantenida a temperatura ambiente y la figura 4 representa la evolución del pH para una suspensión acuosa mantenida a 50°C.

A temperatura ambiente, el pH inicial de la suspensión 2 es de aproximadamente 4. Se observa seguidamente una subida progresiva durante un período de 10 días, estabilizándose el pH a aproximadamente 6,4. A esta valor la suspensión es completamente estable.

A una temperatura de 50°C, el pH permanece muy constante y centrado a aproximadamente un valor comprendido entre 5 y 6 unidades de pH. A este valor del pH, la suspensión 2 es completamente estable incluso después de 45 días de almacenamiento a 50°C. Esto está confirmado por la figura 4 que presenta el seguimiento del pH a 50°C realizado en el transcurso de los 6 últimos meses. Los resultados muestran que el pH no evoluciona, la suspensión 2 es completamente estable después de 6 meses de almacenamiento a 50°C sin que se observe fraguado.

2. Optimización de las concentraciones

La figura 5 representa, para las suspensiones 2 a 5 mantenidas a 50°C, la evolución del pH en función del tiempo (en días). Se comprueba que cuando se utiliza ácido fosfórico como agente estabilizante, las proporciones de ácido fosfórico pueden ser rebajadas hasta menos de 0,5% en peso con respecto al peso total de la suspensión acuosa, conservando siempre una duración de la estabilidad correcta a 50°C.

II. Suspensiones acuosas basadas en sistemas etringíticos

1. Preparación de las composiciones

En estos ensayos, se realizaron diferentes “suspensiones etringíticas” haciendo variar las proporciones de sulfato y el tipo de sulfato utilizado. El sistema estabilizante utilizado es ácido fosfórico a una dosificación de 1,2% en peso con respecto al peso total de la suspensión acuosa. El cemento aluminoso utilizado es el Ternal® White. El grado de aglutinante hidráulico en la suspensión acuosa es de 60% en peso con respecto al peso total de la suspensión acuosa.

Suspensión (Dosificación (%)*)	A	B	C	D	E	F
Disolvente	37,485	37,485	37,485	37,485	37,485	37,485
Ácido fosfórico diluido al 85%	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Dispersante	1	1	1	1	1	1
Cemento:						
- Ternal® White	42	42	51	51	57	57
- Anhidrita	18	-	9	-	3	-
- Semihidrato	-	18	-	9	-	3
Agente reológico	0,30	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Biocida	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015

Total	100%	100%	100%	100%	100%	100%
-------	------	------	------	------	------	------

La figura 6 representa, para las suspensiones A a F mantenidas a 50°C, la evolución del pH en función del tiempo (en días). El seguimiento de la evolución de los valores del pH confirma que todas las suspensiones etringíticas son completamente estabilizadas con el ácido fosfórico.

5

### III. Composiciones aglutinantes basadas en suspensión acuosa - aglutinante orgánico

#### 1. Preparación de las composiciones

10 En estos ensayos, se utilizan las suspensiones 1 y 2 estabilizadas, respectivamente, con ácido bórico y ácido fosfórico y un aglutinante orgánico de tipo látex.

Composición	% de suspensión 1	% de aglutinante orgánico	Composición	% de suspensión 2	% de aglutinante orgánico
C1-0	0	100	C2-0	0	100
C1-1	10	90	C2-1	10	90
C1-2	20	80	C2-2	20	80
C1-3	30	70	C2-3	30	70
C1-4	40	60	C2-4	40	60
C1-5	50	50	C2-5	50	50
C1-6	60	40	C2-6	60	40
C1-7	70	30	C2-7	70	30
C1-8	80	20	C2-8	80	20
C1-9	90	10	C2-9	90	10
C1-10	100	0	C2-10	100	0

#### 2. Caracterización

15

Se caracterizó la estabilidad a 50°C de las composiciones C1-0 a C1-10. Las composiciones se almacenaron a 50°C y se midieron los pH a intervalos regulares. La figura 7 representa el seguimiento de los valores del pH de algunas de estas composiciones en función del tiempo (días). Se comprueba que después de 28 días de almacenamiento a 50°C, solo las composiciones C1-1 y C1-2 conservan valores del pH inferiores a 9,2 y por tanto son completamente estables. Cualesquiera otras composiciones fraguan antes de 28 días. La zona de estabilidad de las mezclas de las composiciones basadas en suspensiones estabilizadas mediante ácido bórico por tanto se restringe considerablemente y permite introducir un máximo de 20% en peso de suspensión 1 en la composición aglutinante.

20

El tiempo de conservación de las suspensiones estabilizadas con ácido bórico sobrepasa ampliamente los 6 meses cuando se almacenan a temperatura ambiente. Por el contrario, cuando se modifica el entorno químico, por ejemplo, mediante mezcla con látices, el tiempo de almacenamiento disminuye significativamente.

25

Se caracterizó también la estabilidad a 50°C de las composiciones C2-0 a C2-10. Las composiciones se almacenan a 50°C y se miden los valores del pH a intervalos regulares. La figura 8 representa el seguimiento de los valores del pH de estas diferentes composiciones en función del tiempo (días).

30

Los resultados obtenidos muestran valores del pH muy estables en una zona que varía entre 5 y 7 unidades del pH y durante más de 40 horas. Ninguna de estas mezclas fraguó durante este período.

35

En conclusión, las suspensiones estabilizadas por medio de ácido fosfórico muestran resultados muy satisfactorios cualquiera que sea la temperatura de almacenamiento y el entorno químico de la suspensión en comparación con las suspensiones estabilizadas con ácido bórico. Estos resultados se obtienen para relaciones de ácido/aglutinante divididas por 2. El conjunto de estos datos ilustra el interés de la estabilización de las suspensiones de aluminato de calcio con ácido fosfórico.

40

### IV. Suspensión acuosa basada en otros cementos aluminosos

#### 1. Preparación de las composiciones

<b>Suspensiones (Dosificación (%))*</b>	Suspensión 6	Suspensión 7	Suspensión 8	Suspensión 9
Disolvente	36,185	33,685	36,185	33,685
Ácido fosfórico (diluido a 85%)	2,5	5	2,5	5
Dispersante	1	1	1	1
Cemento: - Ternal® RG - SECAR 51	60	60	60 -	60 -
Agente reológico	0,3	0,3	0,3	0,3
Biocida	0,015	0,015	0,015	0,015
Total	100%	100%	100%	100%

2. Seguimiento de la estabilidad

5 La figura 9 representa, para las suspensiones 6 a 9 mantenidas a 50°C, la evolución del pH en función del tiempo (en días). En lo referente a las suspensiones realizadas con Secar® 51 (referencias 6 y 7), se comprueba que, cualquiera que sea la dosificación de ácido fosfórico utilizada (2,5% o 5% en función de la suspensión acuosa, es decir, 3,5% o 7% formulando el porcentaje en función del peso de aglutinante hidráulico), el pH es estable durante 2 meses (60 días). Por el contrario, para las suspensiones realizadas con Ternal® RG (referencias 8 y 9), se comprueba que la dosificación de ácido fosfórico utilizada, 2,5% o 5% en función de la suspensión acuosa (es decir, 3,5% o 7% formulando el porcentaje en función del peso de aglutinante hidráulico) tiene un impacto sobre la estabilidad de la suspensión. En el caso de una dosificación de 7% formulando el porcentaje en función del peso de aglutinante hidráulico, se observa una buena estabilidad de la suspensión durante 1,5 meses (45 días). En conclusión, se observa que cuando se utiliza ácido fosfórico como agente bloqueante, estas suspensiones pueden ser estabilizadas durante períodos de 20 días a 2 meses en función de la dosificación de ácido fosfórico y del tipo de cemento aluminoso asociado.

V. Utilización de un sistema mixto de ácidos fosfórico / ácido fosfónico / ácido cítrico

20 En estos ensayos se utilizó una combinación de un ácido fosfónico, un ácido fosfórico y un ácido carboxílico, ácido cítrico. El producto Dequest® 2000 corresponde al ATMP (ácido amino-trimetileno-fosfónico).

1. Composición ensayada

<b>Dosificación de suspensiones (%)*</b>	Susp. 10	Susp. 11	Susp. 12
Disolvente	34,79	34,94	34,54
Ácido fosfórico (diluido al 85%)	1	1,6	1,8175
Dequest® 2000	2,4	1,5	1,325
Ácido cítrico	0,5	0,65	1
Dispersante	1	1	1
Cemento: SECAR® 51	60	60	60
Agente reológico	0,3	0,3	0,3
Biocida	0,015	0,015	0,015
Total	100%	100%	100%

25 2. Seguimiento de la estabilidad

30 Las figuras 10 a 12 representan, respectivamente, para las suspensiones 10 a 12 mantenidas a 50°C, la evolución del pH en función del tiempo (en días). En estas figuras, el seguimiento del pH muestra una primera zona que corresponde a un aumento muy libero del pH y que termina a los 25 días, seguido de un aumento progresivo del nivel de pH que da lugar a un comienzo de desestabilización de la suspensión. No obstante, se comprueba que cuando se utiliza la combinación de los tres agentes bloqueantes, se consigue obtener una buena estabilidad del sistema de aproximadamente 45 días a 50°.

**REIVINDICACIONES**

1. Suspensión acuosa estabilizada, que comprende:

- 5 - al menos un aglutinante hidráulico que comprende un cemento aluminoso y/o un cemento sulfoaluminocálcico, y
- al menos un agente bloqueante que comprende un compuesto que contiene fósforo, escogido entre ácido metafosfórico, ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácidos fosfónicos y todos los compuestos susceptibles de formar una cualquiera de estos compuestos por reacción con agua;
- 10 comprendiendo dicha suspensión de 0,1% a 20% en peso de compuesto que comprende fósforo, con respecto al peso total de cemento aluminoso y/o de cemento sulfoaluminocálcico;
- comprendiendo dicha suspensión acuosa, en peso, con respecto al peso total de dicha suspensión acuosa:
- 15 - de 20 a 80% de cemento aluminoso y de 0 a 50% de sulfato de calcio,
- de 20 a 60% de agua, y
- 20 - de 0 a 5% de aditivos.

2. Suspensión acuosa estabilizada según la reivindicación 1, en la que los compuestos susceptibles de formar ácido metafosfórico, ácido fosforoso, ácido fosfórico o ácidos fosfónicos se escogen entre: pentóxido de fósforo, ácido pirfosfórico, ácido tripolifosfórico, ácido amino-trimetileno-fosfónico, ácido 2-aminoetil-fosfónico, ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1-difosfónico, ácido etileno-diamino-tetrametileno-fosfónico, ácido tetrametileno-diamino-tetrametileno-fosfónico, ácido hexametileno-diamino-tetrametileno-fosfónico, ácido dietilentriamino-pentametileno-fosfónico, ácido fosfonobutano-tricarboxílico, ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, ácido 2-carboxietilo-fosfónico o ácido 2-hidroxifosfonocarboxílico.

30 3. Suspensión acuosa estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque presenta un pH inferior a 9.

4. Suspensión acuosa estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el cemento aluminoso es un cemento aluminoso con elevado contenido de alúmina que presenta un contenido de alúmina superior a 60% en peso con respecto al peso total del cemento aluminoso y porque la suspensión comprende de 0,5 a 20% en peso de compuesto que comprende fósforo, con respecto al peso total de cemento aluminoso con elevado contenido de alúmina.

5. Suspensión acuosa estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el cemento aluminoso es un cemento aluminoso con un contenido medio de alúmina que presenta un contenido de alúmina comprendido entre 45 y 60% en peso, con respecto al peso total del cemento aluminoso, y porque la suspensión comprende de 2 a 20% en peso de compuesto que comprende fósforo, con respecto al peso total de cemento aluminoso con contenido medio de alúmina.

6. Suspensión acuosa estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el cemento aluminoso es un cemento aluminoso con bajo contenido de alúmina que presenta un contenido de alúmina inferior a 45% en peso, con respecto al peso total del cemento aluminoso, y porque la suspensión comprende de 5 a 20% en peso de compuesto que comprende fósforo, con respecto al peso total de cemento aluminoso con bajo contenido de alúmina.

7. Suspensión acuosa estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además otro agente bloqueante escogido entre ácidos carboxílicos o ácidos minerales.

8. Suspensión acuosa estabilizada según la reivindicación 7, en la que los ácidos carboxílicos se escogen entre ácido cítrico, ácido tartárico, aminoácidos, como ácido aspártico y ácido glutámico, ácido mandélico, ácido húmico, ácido fúlvico, ácido quínico y los ácidos minerales se escogen entre ácido bórico y sus sales.

9. Suspensión acuosa estabilizada según la reivindicación 7 o 8, en la que el otro agente bloqueante representa de 0,3 a 9% en peso del peso total del aglutinante hidráulico.

10. Suspensión acuosa estabilizada según la reivindicación 4, caracterizada porque el cemento aluminoso presenta la composición química siguiente, en peso con respecto al peso total del cemento aluminoso:

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: > 60%, preferentemente 60-75%,
- 65 - CaO: > 25%, preferentemente 25-50%,

- SiO<sub>2</sub>: < 5%, preferentemente < 4% y mejor < 2%,
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: < 10%, preferentemente < 5% y mejor < 1%.

5 11. Suspensión acuosa estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende en peso, con respecto al peso total de dicha suspensión acuosa:

10 de 50 a 70% de cemento aluminoso y de 0 a 30% de sulfato de calcio,  
de 30 a 50% de agua.

15 12. Suspensión acuosa estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el extracto seco de la suspensión acuosa es superior a 50%.

13. Procedimiento de fabricación de una suspensión acuosa estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende las etapas siguientes:

- 20 - introducción de agua en una cuba de mezcla,
- aplicación de agitación,
- adición del compuesto que comprende fósforo,
- 25 - eventualmente, adición del o de los agentes dispersantes,
- adición del o de los aglutinantes hidráulicos,
- mantenimiento de la agitación, y
- 30 - eventualmente adición de los otros componentes,
- agitación durante al menos 5 minutos.

35 14. Utilización de un agente bloqueante para retrasar el fraguado de una suspensión acuosa estabilizada que comprende un aglutinante hidráulico que comprende al menos un cemento aluminoso, caracterizada porque consiste en añadir a dicha suspensión acuosa al menos un agente bloqueante que comprende un compuesto que contiene fósforo, escogido entre ácido metafosfórico, ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácidos fosfónicos y todos los compuestos susceptibles de formar uno cualquiera de estos compuestos mediante reacción con agua, conteniendo dicho compuesto fósforo que representa de 0,1 a 20% en peso, con respecto al peso total de cemento aluminoso, comprendiendo dicha suspensión acuosa, en peso, con respecto al peso total de dicha suspensión acuosa:

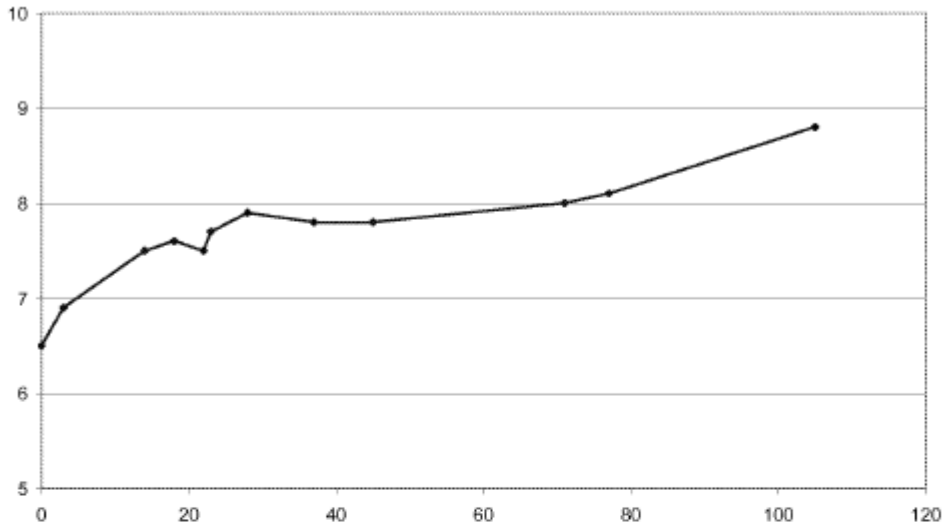
- 40 - de 20 a 80% de cemento aluminoso y de 0 a 50% de sulfato de calcio,
- 45 - de 20 a 60% de agua, y
- de 0 a 5% de aditivos.

50 15. Composición aglutinante, que comprende:

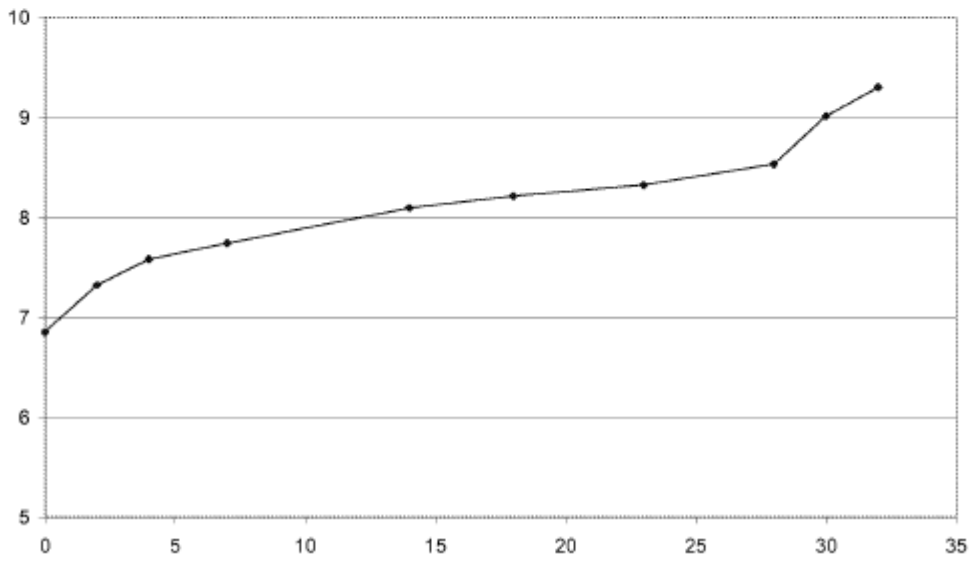
- (i) una suspensión acuosa estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y
- (ii) al menos un aglutinante orgánico.



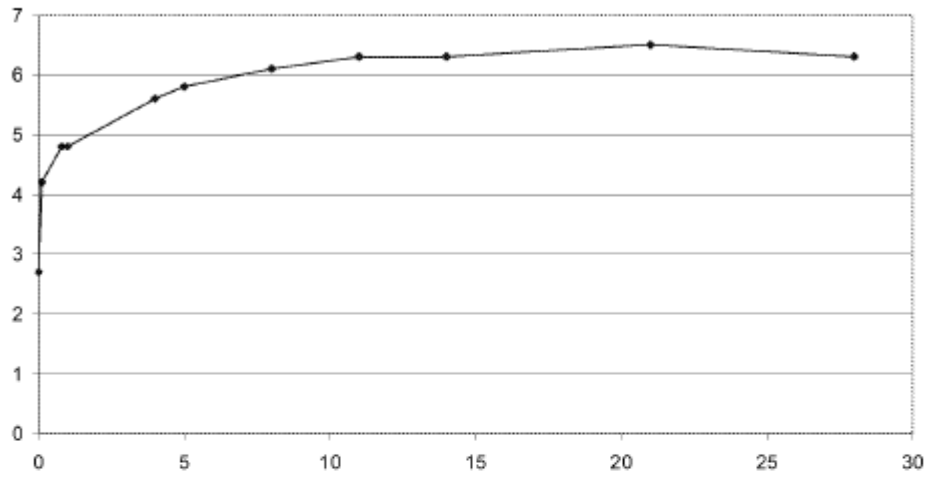
**Figura 1**



**Figura 2**



**Figura 3**



**Figura 4**

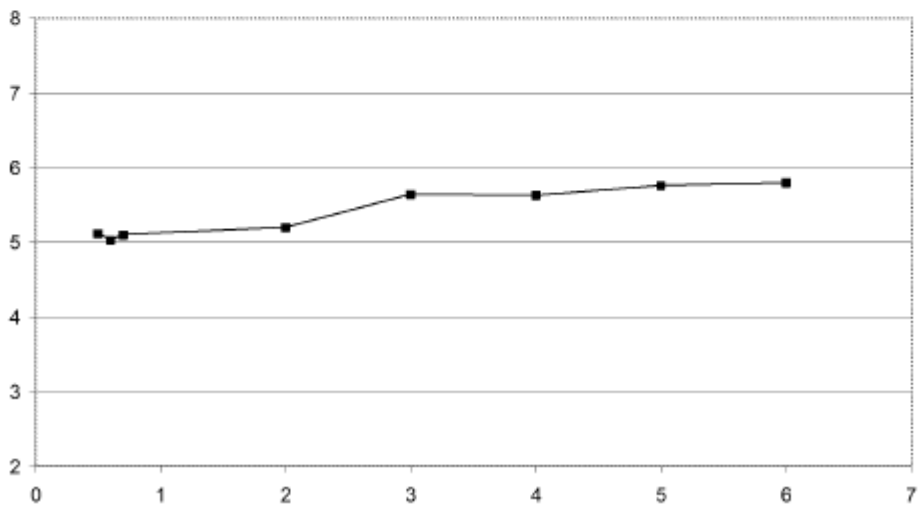


Figura 5

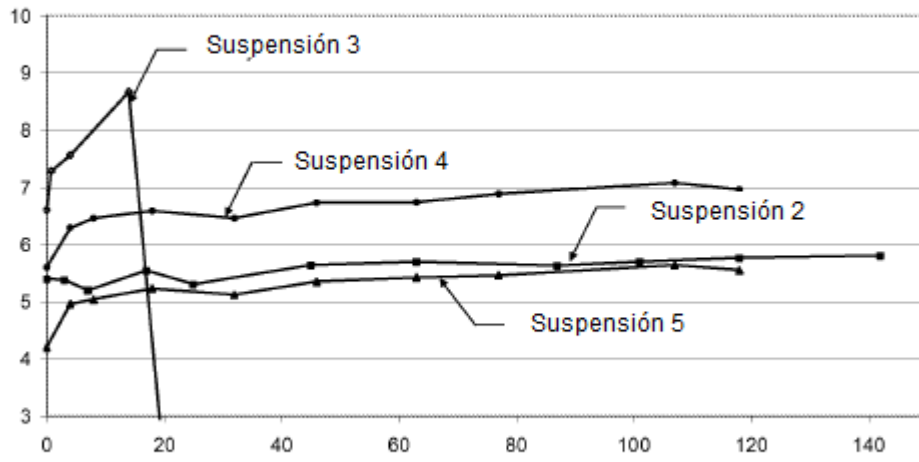
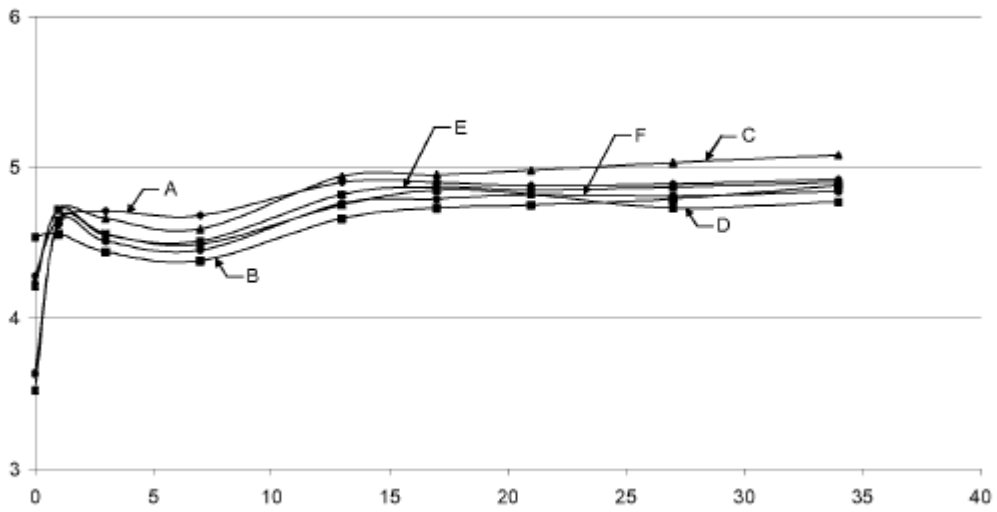
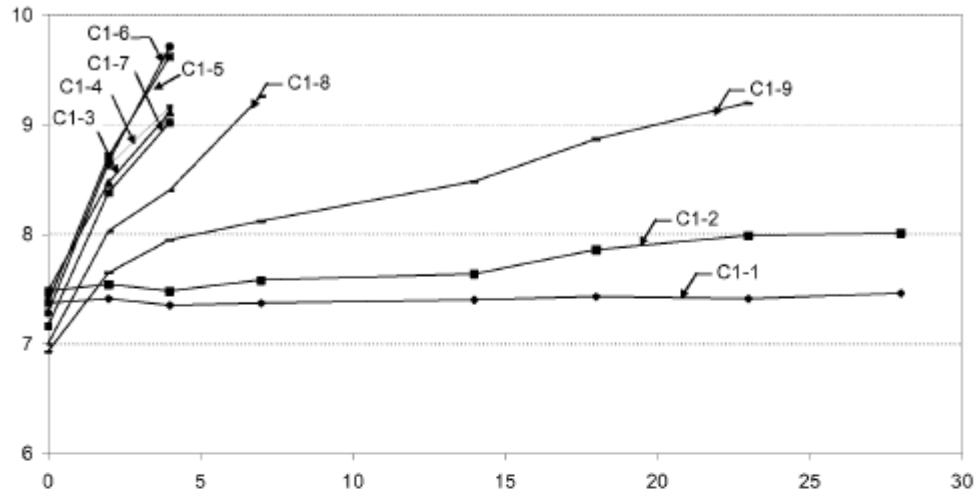


Figura 6



**Figura 7**



**Figura 8**

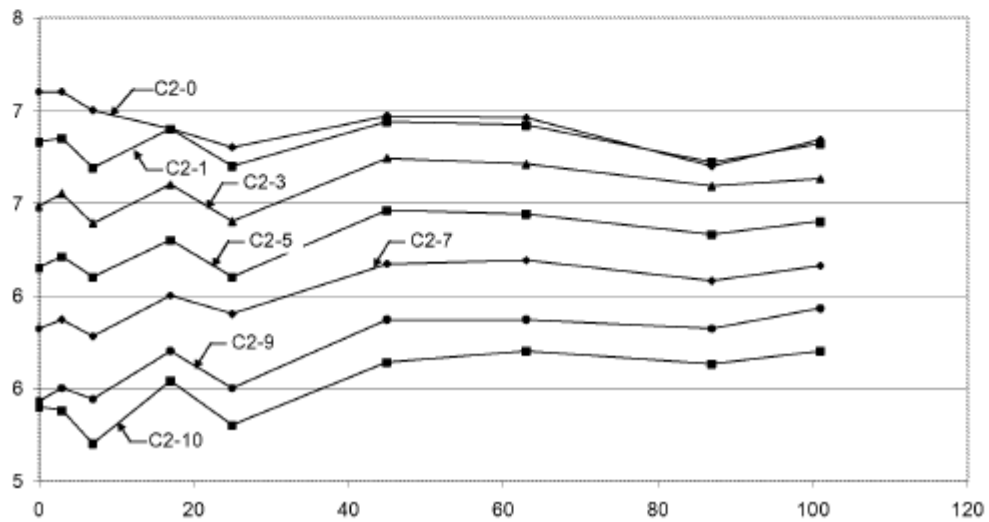


Figura 9

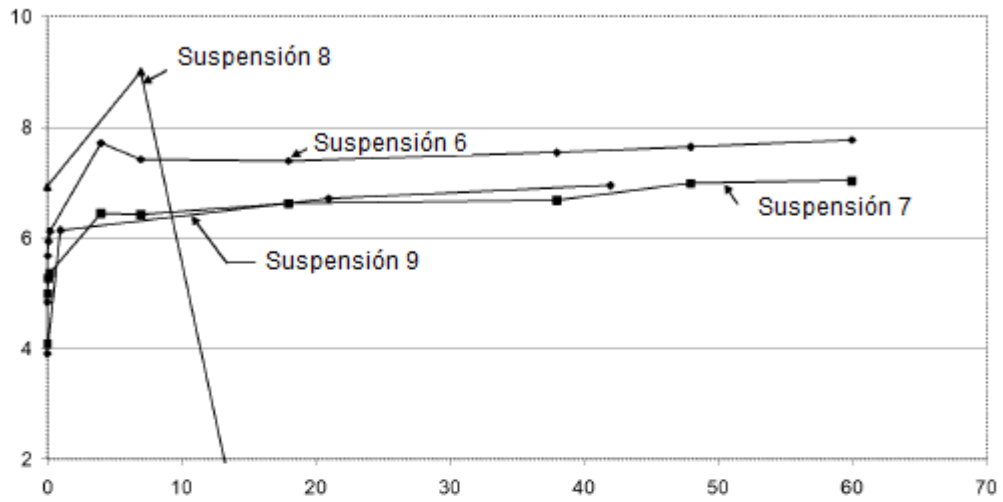
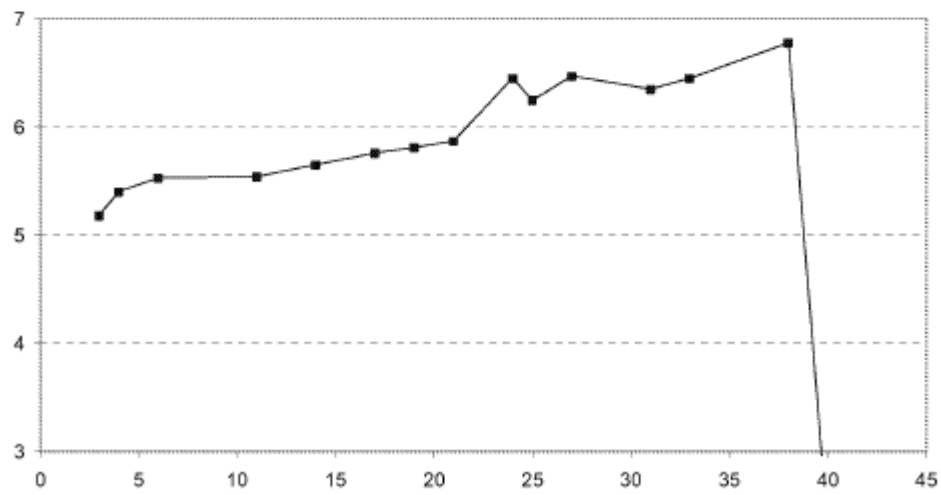
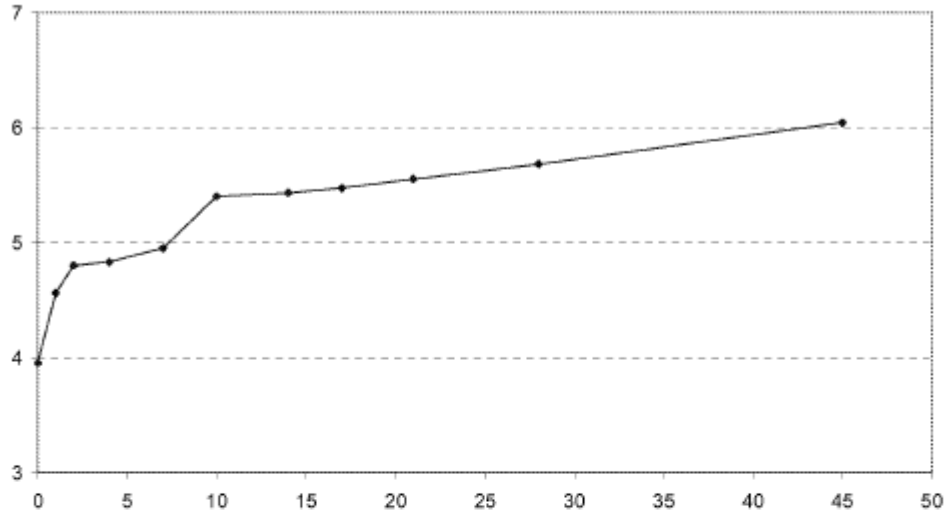


Figura 10



**Figura 11**



**Figura 12**

