



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0709354-3 A2**

(22) Data de Depósito: 22/03/2007
(43) Data da Publicação: 12/07/2011
(RPI 2114)



(51) *Int.Cl.:*
C04B 12/02 2006.01

(54) Título: **MATERIAL COM PROPRIEDADES DE CIMENTO E FORMULAÇÃO DE MATERIAL COM PROPRIEDADES DE CIMENTO**

(30) Prioridade Unionista: 20/03/2007 US 11/688.410,
22/03/2006 US 60/784.672

(73) Titular(es): STELLAR MATERIAIS, INC.

(72) Inventor(es): DAVID MINTZ, JENS DECKER

(74) Procurador(es): ANTONIO MAURICIO PEDRAS ARNAUD

(86) Pedido Internacional: PCT US2007064622 de 22/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/109757 de 27/09/2007

(57) Resumo: MATERIAL COM PROPRIEDADES DE CIMENTO E FORMULAÇÃO DE MATERIAL COM PROPRIEDADES DE CIMENTO. Provê-se um material com propriedades de cimento que inclui um componente baseado em fosfato e um componente alcalino-terroso. O componente ion alcalino terroso tem como uma fonte majoritária uma fonte de ions cálcio de hepta-aluminato de dodeca-cálcio, ou aluminato de tricálcio. O óxido de magnésio que foi fundido e triturado até um tamanho menor que 200 microns, sozinho ou combinado com a fonte de ions cálcio de aluminato de cálcio também é provida como o componente ion alcalino-terroso. Quando o componente baseado em fosfato e o componente ion alcalino-terroso se combinam em proporções adequadas obtém-se uma estrutura rígida. Provê-se também uma formulação de material com propriedades de cimento tendo uma solução aquosa de fosfato ácido como uma parte E e uma fonte de ions alcalino-terrosos como uma parte A que inclui aluminato de cálcio, óxido de magnésio ou uma combinação dos mesmos. Outros aditivos incluem aditivo de fosfato insolúvel melhorador de resistência, um supressor de reação de metal de impureza, agentes de pegajosidade, agentes antiespumantes, e similares.



"MATERIAL COM PROPRIEDADES DE CIMENTO E FORMULAÇÃO DE MATERIAL COM PROPRIEDADES DE CIMENTO".

Campo da invenção

De modo geral, a presente invenção refere-se a materiais tendo propriedades de cimento e em particular a reagentes de fosfato operativos para formar um agregado com propriedades de cimento tendo processamento superior e/ou propriedades em desempenho como um agregado refratário.

Histórico da invenção

10 Cimentos cerâmicos são misturas de água e óxidos metálicos reativos que reagem para formar uma massa endurecida. Freqüentemente, usam-se cimentos como adesivos para concreto. O cimento Portland, por exemplo, é uma mistura de água e sílica e óxido de cálcio
15 calcinado que cura para formar fases principais de silicato de dicálcio e silicato de tricálcio. O cimento Portland tem atributos de custo e manuseio atraentes, sofre ainda de inconsistência de propriedades físicas, viscosidade relativamente elevada, e baixas taxas de
20 cura. Como resultado, o cimento Portland não é bem apropriado para bombeamento e aspersão. Além disso, o cimento Portland tem aderência insuficiente num substrato de cimento Portland. Como resultado, quando há uma interrupção na formação de um corpo de cimento Portland,
25 resulta numa descontinuidade estrutural impedindo dessa forma o uso como uma reparação ou revestimento de superfície.

Materiais com propriedades de cimento baseados em fosfato tratam um número de limitações associadas com cimento
30 Portland e se caracterizam por excelentes propriedades de resistência e dureza e aderência à maioria dos materiais, incluindo cimentos de assentamento, tijolos, metais, madeira, a maioria dos produtos de madeira, e asfalto. Materiais com propriedades de cimento baseados em fosfato
35 têm também boa estabilidade química e resistência à compressão, e tenacidade superior às do cimento Portland. Além disso, materiais com propriedades de cimento

baseados em fosfato tendem a armar com pequena ou nenhuma porosidade e, portanto podem ser usados para constituir vedações e forma à prova d'água.

Um material com propriedades de cimento baseados em fosfato tem as características ajustáveis de fixação, manutenção de resistência com o passar do tempo em temperatura operacional, e mudanças dimensionais limitadas como uma função da temperatura. A produção de um material com propriedades de cimento é particularmente problemática quando se usa o material com propriedades de cimento como um refratário. Em material refratário com propriedades de cimento, as altas temperaturas experimentadas servem para melhorar mudanças dimensionais facilitando ainda reações químicas indesejadas que são de pequena consequência em temperatura operacional menor.

Materiais com propriedades de cimento baseados usando um aglomerante baseado em fosfato para fixar a posição relativa de particulado agregado, embora eficaz na formação de uma variedade de materiais com propriedades de cimento, têm dificuldade comprovada na prática para obter as propriedades teoricamente alcançáveis. No caso de cimentos de aluminato de cálcio, a reação do fosfato com fonte de cálcio produz um aglomerante baseado em fosfato de cálcio. Tipicamente, quando se provê o fosfato reagente, tal como ácido fosfórico, em forma de solução, a cinética e a homogeneidade de íons de cálcio reativos é um fator na determinação de cinética e resistência à deformação de material com propriedades de cimento.

A técnica anterior ensina o uso de monoaluminato de cálcio (CA) e dialuminato de cálcio (CA₂ ou conhecido pelo sinônimo de grossita) como fontes dominantes de íons cálcio para a formação de aglomerante de hidrogeno fosfato de cálcio, detalhado, por exemplo, na patente U.S. n° 5.888.292. A propensão do monoaluminato de cálcio hidratar é um contribuinte significativo para a resistência à deformação de cimentos de fosfato, e a reação desta fonte de cálcio tende a ser lenta. Grossita

baseada numa estrutura tetraédrica de tetróxido de alumínio confere a natureza mais refratária no cimento resultante que CA com o custo de ser mais lento para armar e com um resultado mais sensível para inclusões não reagidas no interior do aglomerante. Estas bases de aluminato de cálcio ricas em alumínio como uma fonte de cálcio tende a diminuir a armação de material e incorporar inclusões ricas em alumínio que reduzem a temperatura operacional global de material com propriedades de cimento e resistência de cimento.

A fim de obter materiais refratários com propriedades de cimento em temperaturas de fusão além de 1093°C (2000°F), freqüentemente recorre-se a aglomerantes de fosfato de magnésio produzidos através da reação de óxido de magnésio com um fosfato solúvel ou ácido fosfórico. Um problema associado com a formação de aglomerante de fosfato de magnésio é uma reação muito exotérmica associada com a neutralização de ácido fosfórico pelo óxido de magnésio. Praticamente, reações entre ácido fosfórico e óxido de magnésio em artigos fracos ajustando em temperatura ambiente e tempos de ajuste que freqüentemente são muito rápidas para manuseio apropriado. Como resultado, o óxido de magnésio combina-se com uma solução de fosfato de alumínio embora ainda o custo e propriedades operacionais contrariamente favorecessem a reação de óxido de magnésio com ácido fosfórico.

Problemas adicionais associados com cimentos de fosfato incluem transformação de fase de polifosfatos, conhecidos anonimamente como hexafosfatos e/ou metafosfatos, para ortofosfatos. A transformação de fase para ortofosfato resulta numa resistência à compressão na faixa de 538°C (1000°F) a 816°C (1500°F). Como resultado, reduz-se a durabilidade de tais cimentos em fornos que operem nesta faixa de temperatura.

Cimentos de fosfato também são particularmente suscetíveis a contaminadores metálicos que formam

rapidamente fosfatos metálicos. A contaminação metálica está freqüentemente associada com a degradação de ferramentas de corte e trituração usadas para processar precursores de material com propriedades de cimento e agregados refratários que são parte da formulação.

A reação de metal com ácido fosfórico libera, inevitavelmente, subprodutos gasosos que ou são retidos nos vazios dentro do material com propriedades de cimento ou infiltram-se através do mesmo produzindo caminhos de propagação de rachaduras de baixa energia através do material.

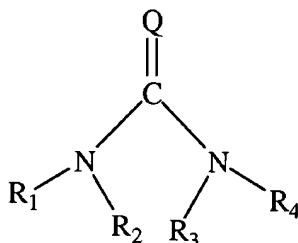
Portanto, há necessidade de aditivos de cimento de fosfato para tratar as limitações acima mencionadas de aglomerante de cimento de fosfato existente. A capacidade para controlar propriedades de aderência e resistência facilita o uso de materiais com propriedades de cimento particularmente como refratários.

Sumário da invenção

Provê-se um aglomerante com propriedades de cimento que inclui um componente baseado em fosfato e um componente alcalino-terroso. O íon alcalino-terroso componente tem como maioria da estequiometria atômica de íon alcalino-terroso uma fonte de íons cálcio de aluminato de cálcio de hepta-aluminato de dodeca-cálcio, aluminato de tricálcio ou uma combinação dos mesmos. Quando o componente baseado em fosfato e o componente íon alcalino-terroso se combinam em proporções apropriadas, obtém-se uma estrutura rígida em resposta à formação de fosfato de cálcio.

Provê-se uma formulação de material com propriedades de cimento de duas partes que inclui óxido de magnésio que foi fundido e triturado até um tamanho de menos que 200 microns como parte A e uma solução aquosa de ácido fosfórico como parte B. Provê-se também uma formulação de material com propriedades de cimento tendo uma solução aquosa de fosfato ácido como parte B e uma fonte de íons alcalino-terrosos como parte A que inclui aluminato de

cálcio, óxido de magnésio ou uma combinação dos mesmos. Provê-se também um aditivo de fosfato insolúvel melhorador de resistência tais como fosfato de boro, fosfato de lítio, ou fluoroapatita. Provê-se também uma
 5 formulação de material com propriedades de cimento que inclui uma solução aquosa de fosfato ácido como parte B, uma fonte de íons alcalino-terrosos de aluminato de cálcio, óxido de magnésio, ou uma combinação dos mesmos e um supressor de reação de impureza de metal tendo a
 10 fórmula:



onde Q é oxigênio ou enxofre, e cada um de R₁-R₄ é, independentemente, hidrogênio, alquila de C₁-C₈ e arila de C₆-C₁₂; grupos R₁-R₄ específicos incluem etila, butila, fenila, e tolila; preferivelmente, Q é enxofre;
 15 supressores específicos exemplares incluem tio-uréia e N,N'-dietil-tio-uréia.

Descrição detalhada das incorporações preferidas

A presente invenção tem utilidade como um aglomerante de cimento de fosfato para agregado e como um material
 20 refratário resultante com propriedades de cimento. Obtém-se controle opcional sobre propriedades de aderência e resistência através da adição de íons reativos com fosfato para formar um composto aglomerante desfavorecendo a transformação relativa a um ortofosfato.
 25 Como resultado, a inclusão de um aglomerante de fosfato secundário relativo a hidrogeno fosfato de cálcio ou magnésio inclusive a aglomerantes de fosfato é o melhoramento de resistência entre 538°C (1000°F) e 982°C (1800°F). Opcionalmente, provê-se um inibidor de corrosão
 30 para seqüestrar impurezas metálicas que contrariamente resultam em evolução de gás que tende a inchar o material

com propriedades de cimento e induzir enfraquecimento mecânico.

O processo de cimento de fosfato de acordo com a presente invenção baseia-se numa reação ácido/base entre um
5 componente íon alcalino-terroso e um componente baseado em fosfato. A forma preferida da presente invenção é uma mistura seca como parte A na qual se adiciona uma parte B líquida inclusive do componente baseado em fosfato para iniciar a cura. Uma forma seca de parte B também é
10 funcional na qual se adiciona água em misturação com a parte A.

Quando aqui usada, define-se "porcentagem em peso seco total" como a porcentagem em peso de uma porção seca completamente formulada exclusive da porção líquida de
15 uma parte B, água, ou outros líquidos independentemente do peso de um componente estar na parte A ou na parte B. Um componente baseado em fosfato exemplar inclui ácido fosfórico, fosfato de cálcio, fosfato de potássio, fosfato de magnésio, fosfato de sódio, fosfato de
20 alumínio, fosfato de amônio, fosfato de zinco, fosfato de boro, e combinações dos mesmos. As fontes preferidas do componente baseado em fosfato incluem fosfato de cálcio, ácido fosfórico, e fosfato de magnésio.

O componente íon alcalino-terroso exemplar inclui óxido
25 de magnésio, dolomita, óxido de zinco, óxido de alumínio, óxido de cálcio, carbonato de lítio, carbonato de bário, sulfato de bário, óxido de molibdênio, hidróxido de cálcio, hidróxido de alumínio, óxido de estanho, óxido de níquel, hidróxido de níquel, óxido de cobalto, hidróxido
30 de cobalto, óxido de vanádio, hidróxido de magnésio, óxido de ferro, óxido de titânio, óxido de cromo, hidróxido de cromo, dolomita, óxido de manganês, óxido de zircônio, hidróxido de zircônio, NaOH, KOH, carbonato de sódio, e carbonato de potássio. As fontes preferidas de
35 íons alcalino-terrosos para o processo de reação de cimento de fosfato incluem óxido de magnésio e aluminatos de cálcio.

De acordo com a presente invenção, descobriu-se que o uso de hepta-aluminato de dodeca-cálcio ($C_{12}A_7$ ou maienita), aluminato de tricálcio (C_3A), ou uma combinação dos mesmos como as fontes principais de íons cálcio para a

5 formação de aglomerante de fosfato de cálcio conduz a um material refratário superior. Compreende-se que devido à maior porcentagem atômica de íons cálcio em $C_{12}A_7$ e C_3A em relação a CA e CA_2 , necessita-se de uma quantidade menor de hepta-aluminato de dodeca-cálcio ou de aluminato de

10 tricálcio para formar um aglomerante eficaz. A manutenção de estequiometria de cálcio em relação aos aluminatos de cálcio da técnica anterior com a substituição das fontes de cálcio inventivas é mais fácil manter endurecimento numa carga típica para tais componentes de material tendo

15 propriedades de cimento. Devido à rápida hidratação de hepta-aluminato de dodeca-cálcio e de aluminato de tricálcio em relação a CA e CA_2 , nota-se que as fontes inventivas de íons cálcio de aluminato de cálcio reduzem densidade numérica e tamanho de inclusões não reativas de

20 aluminato de cálcio dentro de uma matriz de material com propriedades de cimento. Adicionalmente, nota-se que os aluminatos de cálcio inventivos $C_{12}A_7$ e C_3A como as fontes predominantes de cálcio para reação aumentam a taxa de endurecimento em relação aos materiais com propriedades

25 de cimento convencionais. Preferivelmente, $C_{12}A_7$, C_3A e combinações dos mesmos reagem com ácido fosfórico líquido para formar um aglomerante de fosfato para um material com propriedades de cimento. Quando se usa particulado de $C_{12}A_7$ ou C_3A em forma pulverulenta numa variedade de

30 tamanhos, preferivelmente facilita-se a formação de uma matriz de aglomerante quando se introduz o material inventivo de aluminato de cálcio tendo um tamanho médio de partícula menor que 100 microns. Mais preferivelmente, peneira-se o componente inventivo de aluminato de cálcio

35 para impedir que o particulado tenha um tamanho maior que 100 microns. Muitíssimo preferivelmente, o tamanho médio de partícula de fonte inventiva de aluminato de cálcio é

menor que 60 microns, determinado com peneiras-padrão de malha U.S. Carregamentos típicos de $C_{12}A_7$ num material com propriedades de cimento completamente formulado inclusive de agregado são de 0,5 a 5 por cento em peso total com $C_{12}A_7$ estando tipicamente presente em cerca de um quarto da porcentagem em peso de aluminato de cálcio CA e/ou CA_2 usado em materiais com propriedades de cimento da técnica anterior. Tipicamente, C_3A está presente em cerca de 0,3 a 4 por cento em peso seco total de uma composição de material com propriedades de cimento e, tipicamente, está presente em cerca de um quinto do carregamento em porcentagem em peso de aluminato cálcio CA e/ou CA_2 usado em materiais com propriedades de cimento da técnica anterior. Preferivelmente, um aglomerante inventivo $C_{12}A_7$ ou C_3A está presente de 0,7 a 2,2 por cento em peso total da composição.

Compreende-se que o aglomerante de fosfato se forma rapidamente pela substituição parcial ou completa de uma fonte de íons cálcio por magnésio. Em particular, MgO forma uma matriz de aglomerante refratário de fosfato para agregar em resposta à reação com ácido fosfórico ou uma solução de fosfato. O material com propriedades de cimento resultante tem propriedades refratárias superiores, quando comparado com o material com propriedades de cimento de aluminato de cálcio puro. Funde-se um óxido metálico tendo a fórmula MgO num forno acima da temperatura de fusão e área de superfície reduzida e pulveriza-se até um tamanho médio de partícula entre 1 e 200 microns. A temperatura de fusão para um óxido metálico MgO é de 2315°C (4200°F). Preferivelmente, uma fusão em forno de arco voltaico de clínquer de magnésia de água do mar é a forma preferida de óxido de magnésio aqui usada. Tipicamente, MgO está presente numa composição de material com propriedades de cimento de 1 a 10 por cento em peso total a fim de ajustar o tempo de endurecimento do material resultante. Preferivelmente, MgO está presente de 3 a 6 por cento em peso total da

composição de material com propriedades de cimento com a capacidade para ajustar o tempo de endurecimento em resposta à adição de ácido fosfórico para um tempo entre 20 minutos e várias horas. Também se notam resistência superior e contração reduzida para um aglomerante produto de reação de MgO/fosfato em relação a materiais com propriedades de cimento de aluminato de cálcio. Adicionalmente, compreende-se que aquecendo o material com propriedades de cimento resultante até uma temperatura suficientemente elevada na presença de alumina, óxido de cromo (III), ou óxido de ferro (III) induz formação de um espinélio tendo a fórmula geral MgY_2O_4 onde Y é alumínio, cromo, ferro, ou uma combinação dos mesmos. Entre os espinélios particularmente preferidos como materiais refratários estão $MgAl_2O_4$ e $MgCr_2O_4$ com temperaturas de fusão de $2135^\circ C$ ($3875^\circ F$) e $2350^\circ C$ ($4262^\circ F$), respectivamente. Compreende-se que a formação de um aglomerante em espinélio melhora a condutividade térmica e reduz o coeficiente de expansão térmica em relação a aglomerantes de fosfato M assim como melhora a resistência ao intumescimento. Nota-se também que o MgO fundido hidrata cineticamente lento para formar hidróxidos metálicos em relação a MgO sinterizado convencional.

Compreende-se que monômeros de polímeros e pré-polímeros misturam-se opcionalmente com a composição tendo propriedades de cimento juntamente catalisadores convencionais para induzir a polimerização. A inclusão de polímero tendo a produzir um cimento de fosfato como menor porosidade e mais resistente à água em relação à composição desprovida de resina. Polímeros aqui operativos incluem ilustrativamente poli(metacrilato de metila) (pMMA), poli(metacrilato de etila) (pEMA), poli(metacrilato de butila) (pBMA) e copolímeros em blocos dos mesmos; epóxis; uretanos; silicones; e combinações dos mesmos. Nota-se que monômero ou pré-polímero de resina de cura úmida impossibilita a

necessidade de um catalisador de polimerização e ao invés disso conta com uma água de composição para cura. Alternativamente, dissolve-se um polímero solúvel em água, tal como poli(ácido acrílico) ou poli(álcool vinílico) na composição inventiva de material com propriedades de cimento. Compreende-se que policarboxilatos, tendo uma propriedade absorvedora de água, provêm uma propriedade dispersante subseqüentemente descrita. Independentemente da identidade do polímero, polímero ou precursores do mesmo estão presentes na faixa de 0,001 a 3 por cento em peso total da composição inventiva de material com propriedades de cimento final. Opcionalmente, adiciona-se um ou mais aceleradores de cura na composição inventiva com propriedades de cimento. Os aceleradores exemplares incluem ácidos minerais fortes tal como ácido nítrico; sais tais como cloreto de sódio e cloreto de cálcio; cristais sementes tais como alumínio, estanho, óxido de estanho; e carbonatos inorgânicos. Tipicamente, um acelerador está presente na faixa de 0,005 a 2 por cento em peso seco total da composição inventiva com propriedades de cimento. Compreende-se que a cura da composição com propriedades de cimento é apressada aquecendo ou a superfície de substrato alvo, o componente baseado em fosfato, o componente íon alcalino-terroso, ou uma combinação dos mesmos. Quando o componente baseado em fosfato ou o componente íon alcalino-terroso estiver numa forma líquida, usa-se uma variedade de aquecedores de tambor para aquecer os líquidos. Aquecedores de tambor com unidades de aquecimento interno são particularmente bem apropriados para este propósito. Para este propósito, usa-se comumente uma temperatura de aquecimento de 23°C (75°F) a 66°C (150°F). O aquecimento promove também a fluidez de material viscoso. Tipos exemplares de aquecedores incluem aquecedores de faixas, aquecedores de imersão, e câmaras de aquecimento. Um aquecedor de faixas é equipado com revestimento de aço aluminizado que libera

até 3.000 Watts de energia térmica com temperaturas operacionais de aquecimento na faixa de 15°C (60°F) a 205°C (400°F). Adicionalmente, usa-se uma colcha ou coberta de área para isolar um aquecedor de tambor.

5 Preferivelmente, instala-se um dispositivo interruptor de temperatura com o propósito de impedir superaquecimento do componente baseado em fosfato.

Opcionalmente, adiciona-se um ou mais agentes de pegajosidade na composição inventiva com propriedades de

10 cimento para aumentar o nível de plasticidade de artigo curado para usos onde se usa a composição inventiva numa aplicação disforme. Os agentes de pegajosidade incluem carboidratos tais como sacarídeos e polissacarídeos; amido e derivados tais como amido pré-gelatinizado,

15 dextrina, e xarope de milho; polímeros de condensado de naftaleno/sulfonato/formaldeído; polímeros de condensado de melamina/sulfonato/formaldeído; compostos poli-hidroxi policarboxílicos tais como ácido tartárico e ácido múcico; ácido lignossulfônico; e sais de qualquer uma das

20 de ácidos supracitados de agentes de pegajosidade. Tipicamente, um agente de pegajosidade está presente na composição inventiva com propriedades de cimento numa quantidade correspondente às características necessárias de polímero resultante, e na faixa de 0,01 a 6 por cento

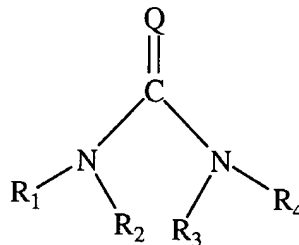
25 em peso seco total da composição inventiva com propriedades de cimento final, mais preferivelmente na faixa de 0,1 a 2 por cento em peso seco total. Estes agentes de pegajosidade tendem a aumentar a resistência do artigo curado podendo ainda retardar o tempo de

30 solidificação da mistura de cimento. No caso de um agente de pegajosidade solidificar lentamente, usa-se opcionalmente o agente de pegajosidade juntamente com um acelerador de pega tal como cloreto de cálcio para restabelecer a taxa de pega a um nível observado na

35 ausência do plastificante.

Durante a reação de metal com ácido fosfórico, inevitavelmente liberam-se subprodutos gasosos que ou são

retidos como vazios no interior do material com propriedades de cimento ou se infiltram através do material de cura para formar caminhos de propagação de rachadura de baixa energia no artigo curado. Geralmente, desejam-se composições com propriedades de cimento com ar aprisionado tendo um conteúdo gasoso menor que 3%, sendo preferidas com um conteúdo gasoso menor que 2%. Quando se usam agentes antiespumantes com uma composição inventiva para prover conteúdos de ar determinados de 5 a 8 por cento a fim de melhorar a durabilidade de congelamento/descongelamento da composição com propriedades de cimento, é desejável ajustar a quantidade de agente antiespumante usado em relação a uma formulação com propriedades de cimento para compensar a evolução de gás associada com a composição inventiva. Tipicamente, o agente antiespumante está presente numa quantidade na faixa de 0,5 a 3 por cento em peso total. Opcionalmente, adiciona-se um supressor de reação de impureza de metal para inibir evolução de gás associada com reação de impureza de metal com ácido fosfórico. Tipicamente, adiciona-se um supressor de reação de impureza de metal numa quantidade de 0,001 a 0,1 por cento em peso seco total com a quantidade adicionada de supressor se relacionando com fatores incluindo ilustrativamente pureza de reagente e peso molecular do supressor. Os supressores de reação aqui operativos têm a fórmula:



onde Q é oxigênio ou enxofre, e cada um de R₁-R₄ é, independentemente, hidrogênio, alquila de C₁-C₈ e arila de C₆-C₁₂. Grupos R₁-R₄ específicos incluem etila, butila, fenila, e tolila. Preferivelmente, Q é enxofre.

Supressores específicos exemplares incluem tio-uréia e N,N'-dietil-tio-uréia.

Opcionalmente, adicionam-se, simultaneamente na composição inventiva com propriedades de cimento, um
5 plastificante tal como um sal lignossulfonato, e um agente antiespumante em quantidades que equilibrem até uma extensão desejada o arrasto gasoso que caso contrário ocorreria. O plastificante funciona para arrastar gás. Num exemplo particular, prepara-se, inicialmente, uma
10 composição inventiva com propriedades de cimento como uma mistura seca na qual posteriormente se adiciona água para preparar uma pasta fluida na qual se adicionam plastificante para arrasto de ar e antiespumante. Em aplicações onde se requer máxima resistência à
15 compressão, usa-se a composição com propriedades de cimento com plastificante limitado ou sem nenhum plastificante, a fim de que o artigo endurecido contenha mínimo ar arrastado. Em aplicações onde se tolera menor resistência à compressão e níveis maiores de durabilidade
20 de congelamento/descongelamento, adicionam-se carregamentos maiores de plastificante de arraste de ar. Opcionalmente, provê-se um fosfato insolúvel melhorador de resistência numa composição inventiva a fim de tratar de resolver a redução de resistência observada em
25 cimentos de fosfato convencionais numa faixa de temperatura de 538°C (1000°F) a cerca de 927°C (1700°F). Seleciona-se um fosfato aditivo melhorador de resistência para tornar-se reativo quimicamente numa temperatura acima daquela em que água quimicamente coordenada aos
30 componentes de composição foi liberada e como tal tem efeito mínimo sobre as propriedades de endurecimento rápido de uma composição inventiva. O aditivo de fosfato melhorador de resistência insolúvel em água torna-se tipicamente reativo acima de 427°C (800°F) e
35 preferivelmente acima de 538°C (1000°F). Mais preferivelmente, o aditivo de fosfato melhorador de resistência não forma hidratos estáveis a fim de melhorar

a vida de prateleira. Fosfatos aditivos melhoradores de resistência representativos incluem BPO_4 , Li_3PO_4 e fluoroapatita tendo uma fórmula $Ca_5(PO_4)_3F$. Preferivelmente, o fosfato aditivo melhorador de resistência é fosfato de boro. Tipicamente, um fosfato aditivo melhorador de resistência está presente entre 1 e 7 por cento em peso seco total e mais preferivelmente entre 2 e 5 por cento em peso seco total. Os tamanhos de partículas típicos para um fosfato aditivo melhorador de resistência são comparáveis em tamanho aos tamanhos particulares de agregado ou aglomerante e tipicamente entre 1 e 200 microns.

Opcionalmente, adicionam-se fibras de reforço na composição inventiva com propriedades de cimento para melhorar o limite de resistência à tração e a tenacidade (resistência à fissuração). Fibras de reforço exemplares incluem fibras de aço tal como fibras de níquel e cromo; fibras sintéticas tais como polipropileno (PP), polietileno (PE), e poli(tereftalato de etileno) (PET). Compreende-se que fibras sintéticas quebradiças decompõem-se em assentamentos refratários. Por outro lado, inclusão de fibras de aço na técnica anterior tal como aço inoxidável que incorpora níquel e cromo que oxida a $1204^\circ C$ ($2200^\circ F$) e também são reativas com relação a metais fundidos tal como alumínio abaixo desta temperatura, descobriu-se que, a inclusão de fibras de aço contendo alumínio dentro da liga de aço são suficientes para formar uma camada protetora de alumina sobre a fibra de aço em temperatura elevada. Preferivelmente, a fibra de aço tem conteúdo de alumínio de 0,05 a 8 por cento em átomos. A camada de alumina sobre a superfície de aço resultante serve não apenas para proteger a fibra de aço contra corrosão e reação de metal fundido mas também propicia uma superfície na qual o aglomerante inventivo adere. Os comprimentos das fibras de aço podem variar, mas, geralmente, estão entre 25 e 30 milímetros com diâmetros de fibra típicos entre 0,3 e 0,5

milímetro. Os carregamentos de fibra numa composição inventiva variam tipicamente de 0,5 a 10 por cento em peso seco total, o carregamento dependendo de fatores incluindo ilustrativamente comprimento de fibra, diâmetro
5 de fibra, exigências de durabilidade, espessura de material com propriedades de cimento, composição desejada de agregado refratário, e consistência desejada da mistura. A formulação resultante é capaz de ser bombeada, de ser batida, de ser vazada ou de ser carregada,
10 dependendo do método de instalação desejado.

Opcionalmente, o material inventivo com propriedades de cimento tem fibras de celulose, fibras de poli(álcool vinílico) (PVA), ou uma combinação das mesmas incorporadas no mesmo para prover reforço. Uma vantagem
15 da aplicação de fibras de celulose é que elas são ocas e moles, e os artigos resultantes podem ser presos em vez de fixados através de orifícios pré-broqueados. Os produtos para paredes laterais e revestimentos são usados em paredes verticais, que são, ambientalmente, muito
20 menos exigentes que materiais usados em telhados. Uma composição inventiva típica contém fibras de celulose numa quantidade de 0,5 a 6 por cento em peso ou fibras de PVA numa quantidade de 0,5 a 5 por cento em peso total.

Opcionalmente, adiciona-se um dispersante na composição inventiva com propriedades de cimento. Um conteúdo
25 reduzido de água permite que a composição com propriedades de cimento hidrate e endureça mais rápido aumentando a resistência em verde de um artigo formado com a composição com propriedades de cimento resultando
30 em deformação e alquebramento reduzidos quando se remove um artigo de um molde ou se extruda numa matriz. Os dispersantes reduzem o efeito da variação em tamanho das partículas de agregado melhorando a lubricidade da camada fina de pasta que cobre o agregado permitindo movimento
35 melhorado durante a consolidação para melhorar a resistência em verde dos artigos de cura.

Um dispersante operante aqui inclui ilustrativamente

policarboxilatos e tensoativos convencionais no campo. Um dispersante está presente na quantidade de 0,01 a 5 por cento em peso total para melhorar a resposta de fase de pasta à vibração ou outra energia aplicada à mistura vazada seca com propriedades de cimento durante a consolidação. Em geral, os dispersantes são conhecidos na indústria por serem muito eficazes e eficientes em produzir concreto muito capaz de fluir com resistências à compressão aumentadas, maior densidade, menor absorção de água ou permeabilidade, e melhor aspecto superficial da unidade acabada através da redução de imperfeições e orifícios.

Opcionalmente, adiciona-se um desfloculante na composição inventiva com propriedades de cimento melhorar ainda mais a fluidez. Devido ao baixo desempenho de desfloculantes convencionais com componente líquido baseado em fosfato, de parte B, usa-se um poli(glicol alquilênico) como um desfloculante e está presente de 0,05 a 1 por cento em peso seco total. Adiciona-se o poli(glicol alquilênico) com água ou com um líquido base água de parte B, e sem pretender estar ligado por uma teoria particular acredita-se reduzir a tensão superficial do líquido usado no interior.

Provê-se o componente baseado em fosfato de parte B ou em forma sólida tal como pó fino ou pelotas, ou numa forma líquida. Preferivelmente, o componente baseado em fosfato é uma solução líquida de ácido fosfórico com grau agrícola, embora também sejam operativos aqui os ácidos fosfóricos em graus comercial, industrial e técnico. Adiciona-se o componente provendo fosfato úmido numa quantidade adequada para tornar a mistura operável e ainda também adequada para prover um conteúdo de fosfato suficiente para permitir uma taxa desejada de assentamento em temperaturas ambiente para a parte seca A. Forma-se rapidamente um agregado a partir de bateladas de 33 kg da mistura de agregado e componente seco, misturado com uma quantidade apropriada de solução de ácido

fosfórico.

Prepara-se um componente provendo fosfato úmido especialmente útil para agregados refratários ou de isolamento para alta temperatura, como uma diluição de 1:1 a 4:1 (água:ácido) de TG-434, um ácido ortofosfórico (H_3PO_4) obtível de Gulf Chemical Co., Raleigh, NC. Uma composição típica para TG-434 é:

H_3PO_4	77,73%
Sólidos	0,1%
Ferro como Fe_2O_3	1,3%
Alumínio como Al_2O_3	0,6%
Magnésio como MgO	1,3%
Fluoreto como F	0,5%
Sulfato como SO_4	0,8%
Cálcio como CaO	0,2%
Arsênio como As	0,5 ppm
Carbono orgânico como TOC	55,0 ppm
H_2O	Balanço

TG-434 é um líquido verde claro tendo uma densidade relativa de 1,71 e uma viscosidade Brookfield aparente de 150 centipoise a 24°C (75°F) e um ponto de congelamento numa concentração de 56,3% de P_2O_5 abaixo de -28°C (-20°F).

Um componente agregado está tipicamente presente num material inventivo com propriedades de cimento de 50 a 95 por cento em peso seco total. Os agregados operativos com a presente invenção incluem ilustrativamente: argila de sílex, MULCOA® (calcinações refratários), basalto, olivina, diatomita, vermiculita, perlita, moloquita, gibbsita, cianita, mulita, cromita, alumina tabular, óxido de silício, bauxita calcinada, óxido de cromo, zircônia, rocha fosfatada, e misturas dos mesmos. Acredita-se que é necessária alguma quantidade apreciável de material contendo alumínio para qualquer estrutura de agregado refratário denso a fim de atingir ligação adequada e manter estabilidade estrutural e dimensional quando exposto a elevadas temperaturas.

Os agregados refratários preferidos incluem argila de sílex; MULCOA® 47, 50, 60, 70, e 90; cianita; mulita;

minério de cromo; bauxita; alumina tabular; e misturas dos mesmos. Quando a temperatura pretendida de uso do refratário aumenta, o conteúdo de alumínio do agregado geralmente também aumenta.

5 Um agregado útil na presente invenção pode ser usado como um isolamento expansível em alta temperatura inclui ilustrativamente areia de sílica #140, mulita #200, cianita #325, alumina tabular #200, cal de dolomita, e talco. Um agregado preferido para isolamento expansível
10 compreende uma mistura de areia de sílica #140, cal de dolomita, e talco. O talco controla o tamanho das bolhas de dióxido de carbono liberadas durante a expansão e permite, portanto, que os poros no isolamento expandido sejam de tamanho uniforme. Um agregado particularmente
15 útil para uma aplicação em temperatura ambiente envolvendo o uso deste sistema para conter/solidificar/neutralizar efluente líquido (isto é, efluente radioativo) é agregado contendo fosfato, preferivelmente rocha fosfatada (vendida como PHOS-ROCK
20 C-31 por Texas Gulf Chemical Co.).

Um material inventivo com propriedades de cimento, dependendo da escolha de componentes, é bem apropriado para uma variedade de usos incluindo ilustrativamente produtos para pisos industriais, tais como pisos vazados,
25 concretos e argamassas quimicamente resistentes; aplicações em canos de esgoto, pastas de argamassa fina expansivas, guias de reboque de piso, adesivo de telha, revestimentos protetores; e refratários tais como, lareiras, revestimentos de fornos, refratários vazáveis,
30 e materiais de remendo para fornos de calcinação, fornos e incineradores.

As publicações e documentos de patentes mencionados no relatório são indicativos dos níveis daqueles treinados na técnica à qual a invenção pertence. Estes documentos e
35 publicações aqui se incorporam por referência na mesma extensão como se cada publicação ou documento individual fosse específica e individualmente aqui incorporado por

referência.

A descrição anterior é ilustrativa de incorporações particulares da invenção, mas não significa ser uma limitação em resposta à prática da mesma. As
5 reivindicações seguintes, incluindo todas as equivalentes das mesmas, têm a intenção de definir a abrangência da invenção.

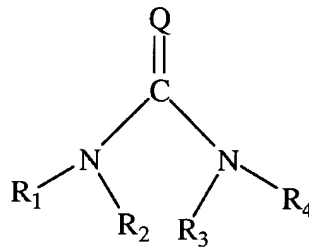
REIVINDICAÇÕES

1. Material com propriedades de cimento, caracterizado pelo fato de compreender: um componente baseado em fosfato; e um componente íon alcalino-terroso compreendendo em sua maioria por estequiometria atômica de íon alcalino-terroso de uma fonte de cálcio de aluminato de cálcio tendo uma forma selecionada do grupo consistindo de: hepta-aluminato de dodeca-cálcio, aluminato de tricálcio, e uma combinação dos mesmos, onde o dito componente baseado em fosfato e o dito aluminato de cálcio estão presentes em proporções para produzir uma estrutura rígida em resposta à formação de um fosfato de cálcio.
2. Material, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o dito fosfato de cálcio ser hidrogeno fosfato de cálcio.
3. Material, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o dito aluminato de cálcio ser hepta-aluminato de dodeca-cálcio como uma fase majoritária em peso.
4. Material, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o dito aluminato de cálcio ter um tamanho médio de partícula menor que 100 microns.
5. Material, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda óxido de magnésio.
6. Material, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o dito óxido de magnésio ter sido fundido numa temperatura maior que 2315°C.
7. Material, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda um fosfato insolúvel melhorador de resistência.
8. Material, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de o fosfato insolúvel melhorador de resistência ser fosfato de boro (BPO₄).
9. Material, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o componente baseado em

fosfato ser pré-aquecido a uma temperatura de 23°C a 66°C.

10. Material, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda um supressor de reação de metal de impureza.

11. Material, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de o supressor de reação de metal de impureza ter a fórmula:



onde Q é oxigênio ou enxofre, e cada um de R₁-R₄ é, independentemente, hidrogênio, alquila de C₁-C₈ e arila de C₆-C₁₂; grupos R₁-R₄ específicos incluem etila, butila, fenila, e tola; preferivelmente, Q é enxofre; supressores específicos exemplares incluem tio-uréia e N,N'-dietil-tio-uréia.

12. Material, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de compreender ainda um agente antiespumante selecionado do grupo consistindo de emulsões de silicone não iônicas, óxidos de alquilenos, e dióis acetilênicos.

13. Material, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda fibras de reforço selecionadas do grupo consistindo de fibras de aço tendo de 12 a 14 por cento em átomos de cromo e de 2 a 10 por cento em átomos de alumínio, polipropileno, polietileno, e poli(tereftalato de etileno).

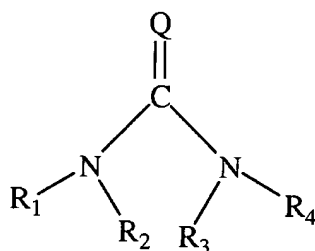
14. Material, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda poli(glicol etilênico).

15. Material, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda um agente de pegajosidade de polissacarídeo.

16. Formulação de material com propriedades de cimento,

em duas partes, caracterizada pelo fato de compreender: óxido de magnésio que foi fundido e triturado até um tamanho menor que 200 microns como parte A; e uma solução aquosa de fosfato ácido como parte B.

- 5 17. Formulação, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de o óxido de magnésio ser fundido num forno de arco voltaico acima de 2315°C.
18. Formulação, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de compreender ainda alumina
- 10 reativa com o dito óxido de magnésio para formar um espinélio.
19. Formulação, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de compreender ainda fosfato de boro.
- 15 20. Formulação, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de compreender ainda um supressor de reação de metal de impureza.
21. Formulação, de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de o dito supressor ter a
- 20 fórmula:



onde Q é oxigênio ou enxofre, e cada um de R₁-R₄ é, independentemente, hidrogênio, alquila de C₁-C₈ e arila de C₆-C₁₂; grupos R₁-R₄ específicos incluem etila, butila, fenila, e tolila; preferivelmente, Q é enxofre;

25 supressores específicos exemplares incluem tio-uréia e N,N'-dietil-tio-uréia.

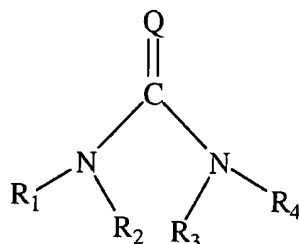
22. Formulação, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de compreender ainda fibras de aço tendo de 12 a 14 por cento em átomos de cromo e de 2

30 a 10 por cento em átomos de alumínio.

23. Formulação de material com propriedades de cimento,

caracterizada pelo fato de compreender: uma solução aquosa de fosfato ácido como uma parte B; uma fonte de íons alcalino-terrosos como uma parte A selecionada do grupo consistindo de: aluminato de cálcio, óxido de magnésio, e uma combinação dos mesmos; e um aditivo de fosfato insolúvel melhorador de resistência selecionado do grupo consistindo de: fosfato de boro, fosfato de lítio, e fluoroapatita.

24. Formulação de material com propriedades de cimento, caracterizada pelo fato de compreender: uma solução aquosa de fosfato ácido como uma parte B; uma fonte de íons alcalino-terrosos como uma parte A selecionada do grupo consistindo de: aluminato de cálcio, óxido de magnésio, e uma combinação dos mesmos; e um supressor de reação de metal de impureza tendo a fórmula:



onde Q é oxigênio ou enxofre, e cada um de R₁-R₄ é, independentemente, hidrogênio, alquila de C₁-C₈ e arila de C₆-C₁₂; grupos R₁-R₄ específicos incluem etila, butila, fenila, e tola; preferivelmente, Q é enxofre; supressores específicos exemplares incluem tio-uréia e N,N'-dietil-tio-uréia.

25. Formulação, de acordo com a reivindicação 24, caracterizada pelo fato de o dito supressor de reação de metal de impureza ser uma dialquil tio-uréia.

RESUMO

"MATERIAL COM PROPRIEDADES DE CIMENTO E FORMULAÇÃO DE MATERIAL COM PROPRIEDADES DE CIMENTO".

Provê-se um material com propriedades de cimento que
5 inclui um componente baseado em fosfato e um componente
alcalino-terroso. O componente íon alcalino terroso tem
como uma fonte majoritária uma fonte de íons cálcio de
hepta-aluminato de dodeca-cálcio, ou aluminato de
tricálcio. O óxido de magnésio que foi fundido e
10 triturado até um tamanho menor que 200 microns, sozinho
ou combinado com a fonte de íons cálcio de aluminato de
cálcio também é provida como o componente íon alcalino-
terroso. Quando o componente baseado em fosfato e o
componente íon alcalino-terroso se combinam em proporções
15 adequadas obtém-se uma estrutura rígida. Provê-se também
uma formulação de material com propriedades de cimento
tendo uma solução aquosa de fosfato ácido como uma parte
B e uma fonte de íons alcalino-terrosos como uma parte A
que inclui aluminato de cálcio, óxido de magnésio ou uma
20 combinação dos mesmos. Outros aditivos incluem aditivo de
fosfato insolúvel melhorador de resistência, um supressor
de reação de metal de impureza, agentes de pegajosidade,
agentes antiespumantes, e similares.