

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95193375.2

C04B 28/32

B01J 20/20

E04B 1/94 C04B 38/00

/(C04B28/32,18:

06,22:06,

22:08,24:04,24:

12)

[45]授权公告日 2000 年 2 月 9 日

[11]授权公告号 CN 1049201C

[22]申请日 1995.5.25 [24]颁证日 1999.11.13

[21]申请号 95193375.2

[30]优先权

[32]1994.5.30 [33]IL [31]109825

[32]1994.9.22 [33]IL [31]111031

[86]国际申请 PCT/US95/06653 1995.5.25

[87]国际公布 WO95/32930 英 1995.12.7

[85]进入国家阶段日期 1996.12.2

[73]专利权人 巴兰先进材料有限公司

地址 以色列贝尔谢巴

[72]发明人 I·亚尼夫

[56]参考文献

DE2810180A 1979.9.13 C04B28/32

EP0001992A 1979.5.30 C04B28/32

EP454660A 1991.10.30 C04B28/32

JP55140747 1980.11.5 C04B38/00

审查员 苗 强

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 徐汝巽

权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 改进的发泡镁氧水泥、其制备方法和由其形成的制品

[57]摘要

发泡镁氧水泥,包括选自于氯氧镁和含氧硫酸镁水泥的一种水泥,以及一种或多种发泡系数低于 1.80 的有机羧酸,和/或它们酸酐,和/或它们的盐。

ISSN 1000-8424

权 利 要 求 书

1. 一种制备发泡镁氧水泥的方法, 包括将下列物质混合的步骤:

(a) 水;

(b) 氧化镁;

(c) 一种选自于氯化镁和硫酸镁的镁盐;

(d) 一种选自由本文所定义的发泡系数低于 1.8 的单羧酸, 所说单羧酸的酸酐, 和所说单羧酸的盐组成的组中的有机化合物;

由此形成发泡镁氧水泥混合物。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所说的单羧酸具有下列通式:



式中 R 选自于具有不大于 10 个的碳原子的线型饱和烷基, 具有不大于 10 个的碳原子的线型不饱和烷基, 在其最长的支链上具有不大于 10 个的碳原子的支链饱和烷基, 在其最长的支链上具有不大于 10 个的碳原子的支链不饱和烷基, 环状未取代饱和的烷基, 环状取代的饱和烷基, 其中所说至少一个取代基的最长支链具有最多为十个的碳原子, 环状未取代的不饱和的烷基, 环状取代的不饱和烷基, 其中所说至少一个取代基的最长支链具有最多为十个的碳原子, 未取代的芳基, 和取代的芳基, 其中所说至少一个取代基的最长支链具有最多为十个的碳原子。

3. 权利要求 2 的方法, 其中所说的单羧酸选自于癸酸, 壬酸, 辛酸, 2-乙基己酸, 庚酸, 己酸, 戊酸, 3-甲基丁酸, 2-甲基丙酸, 丁酸, 丙酸, 丙烯酸, 甲基丙烯酸, 环己基甲酸, 苯甲酸, 4-叔丁基苯甲酸, 和 4-正丁基苯甲酸。

4. 权利要求 2 的方法, 其中所说 R 的并选自于碳和氢的至少一个原子被至少一个选自于氧, 氮, 磷和硫的原子所取代。

5. 权利要求 4 的方法, 其中所说单羧酸选自于 2-噻吩甲酸和 3-噻吩甲酸。

6. 权利要求 1 的方法, 所说的盐选自于 Na^+ 盐, Mg^{+2} 盐, Al^{+3} 盐, 和 Ca^{+2} 盐。

7. 权利要求 1 的方法, 还包括向所说的混合物中加入一种有机化合物的步骤, 该有机化合物选自如本文所定义的发泡系数至少和 1.8 一样大的羧酸, 所说羧酸的酸酐, 和所说羧酸的盐。

8. 权利要求 1 的方法, 还包括向所说的混合物中加入一种填料的步骤, 该填料选自于砂, 粘土, 活性炭, 煤, 灰, 酸性粉煤灰, 和合成材料。

9. 权利要求 8 的方法, 其中所说的填料是酸性粉煤灰。

10. 权利要求 9 的方法, 其中所说酸性粉煤灰含有:

(a) 35%—55%(重量)的 SiO_2 ;

(b) 15%—32%(重量)的 Al_2O_3 ; 和

(c) 最多为 15%(重量)的 CaO ;

并且其中所说的酸性粉煤灰具有在 1000°C 时大于 2.5%(重量)的烧失量。

11. 权利要求 8 的方法, 其中所说合成材料选自于 Kevlar 纤维, 聚酯纤维, 玻璃纤维, 和氧化铝。

12. 权利要求 1 的方法, 还包括向所说的混合物中加入一种外加剂, 该外加剂选自于长链脂肪酸酯, 石蜡, 聚合物油脂, 和硅橡胶。

13. 权利要求 1 的方法, 还包括向所说混合物中加入数量足以引发聚合反应的聚合引发剂的步骤。

14. 权利要求 13 的方法, 其中所说的聚合引发剂选自于有机偶氮化合物, 有机过氧化合物, 过氧化氢, 过羧酸盐, 过硫酸盐, 过碳酸盐, 和过硼酸盐。

15. 一种发泡镁氧水泥, 它包括:

(a) 一种选自于氯氧镁水泥和含氧硫酸镁水泥的水泥; 和 (b) 一种选自于本文所定义的发泡系数低于 1.8 的单羧酸, 所说单羧酸的酸酐, 和所说单羧酸的盐。

16. 权利要求 15 的水泥, 其中所说单羧酸具有以下通式:



式中 R 选自于具有不大于 10 个碳原子的线型饱和烷基, 具有不大于 10 个的碳原子的线型不饱和烷基, 在其最长的支链上具有不大于 10 个碳

原子的支链饱和烷基，在其最长的支链上具有不大于 10 个的碳原子的支链不饱和烷基，环状未取代的饱和烷基，环状取代的饱和烷基，其中所说至少一个取代基的最长支链具有最多为十个的碳原子，环状未取代的不饱和烷基，其中所说至少一个取代基的最长支链具有最多为十个的碳原子，未取代的芳基，和取代的芳基，其中所说至少一个取代基的最长支链具有最多为十个的碳原子。

17. 权利要求 16 的水泥，其中所说的单羧酸选自于癸酸，壬酸，辛酸，2-乙基己酸，庚酸，己酸，戊酸，3-甲基丁酸，2-甲基丙酸，丁酸，丙酸，丙烯酸，甲基丙烯酸，环己基甲酸，苯甲酸，4-叔丁基苯甲酸，和 4-正丁基苯甲酸。

18. 权利要求 16 的水泥，其中所说的 R 的并选自于碳和氢的至少一个原子被至少一个选自于氧，氮，磷，和硫的原子所取代。

19. 权利要求 18 的水泥，其中所说的单羧酸选自于 2-噻吩甲酸和 3-噻吩甲酸。

20. 权利要求 15 的水泥，其中所说的盐选自于 Na^+ 盐， Mg^{+2} 盐， Al^{+3} 盐，和 Ca^{+2} 盐。

21. 权利要求 15 的水泥，还包括一种选自于如本文所定义的发泡系数至少和 1.8 一样大的羧酸，所说羧酸的酸酐，和所说羧酸的盐的有机化合物。

22. 权利要求 15 的水泥，还包括一种选自于砂，粘土，活性炭，煤，灰，酸性粉煤灰，和合成材料的填料。

23. 权利要求 22 的水泥，其中所说填料是酸性粉煤灰。

24. 权利要求 23 的水泥，其中所说酸性粉煤灰含有：

(a) 35%—55%(重量)的 SiO_2 ；

(b) 15%—32%(重量)的 Al_2O_3 ；和

(c) 最多为 15%(重量)的 CaO ；

并且其中所说酸性粉煤灰具有在 1000 °C 时大于 2.5%(重量)的烧失量。

25. 权利要求 22 的水泥，其中所说的合成材料选自于 Kevlar 纤维，

聚酯纤维，玻璃纤维和氧化铝。

26. 权利要求 15 的水泥，还包括选自于长链脂肪酸酯，石蜡，聚合物油脂，和硅橡胶的一种外加剂。

27. 权利要求 15 的发泡镁氧水泥作发泡体的用途。

28. 权利要求 27 的用途，其中所述发泡体为浇注制品。

29. 权利要求 27 的用途，其中所述发泡体为成球制品。

30. 权利要求 27 的用途，其中所述发泡体为压制品。

31. 权利要求 27 的用途，其中所述发泡体为注射制品

32. 权利要求 27 的用途，其中所述发泡体为挤出制品。

33. 权利要求 15 的发泡镁氧水泥作吸收材料的用途。

34. 权利要求 33 的用途，其中所述吸收材料是宠物窝的垫。

35. 权利要求 33 的用途，其中所述吸收材料是气体吸收剂。

36. 权利要求 35 的用途，其中所述的气体选自 SO_3 和 SO_2 。

37. 权利要求 15 的发泡镁氧水泥作为阻燃组合物的用途。

38. 权利要求 15 的发泡镁氧水泥作为隔绝材料的用途。

39. 权利要求 38 的用途，其中所述隔绝材料是隔音材料。

40. 权利要求 38 的用途，其中所述隔绝材料是隔热材料。

41. 权利要求 15 的发泡镁氧水泥作为包装材料的用途。

改进的发泡镁氧水泥, 其制备方法和用途

本发明涉及由改进的发泡镁氧水泥形成的制品及通过将 MgO , MgCl_2 和/或 MgSO_4 , 水和能使该水泥发泡的某些有机羧酸, 和/或它们酸酐和/或它们的盐混合而制备该制品的方法。该水泥的特征在于它们具有改进的物化性能并且生产成本较低。

本发明也涉及将这些硬化形式的水泥用作构件, 包装材料, 吸收剂(如离子、无机和有机材料), 塑料的填料和阻燃剂和用于特殊用途及隔音和隔热的复合材料。

下文所指的镁氧水泥包括组成用 $n \text{ MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot m \text{ H}_2\text{O}$ 定义的氯氧镁水泥。现有技术涉及的组成其中 $n=3$ 和 $m=1$, 或 $m=5$ 和 $n=13$ 等等。不将本发明限制成特定的组成并包括组成中含有 MgO 和 MgCl_2 和一般分子的水的任何水泥。镁氧水泥也包括组成可用 $m' \text{ MgO} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot n' \text{ H}_2\text{O}$ 的通式表示的含氧硫酸镁水泥。在现有技术中已知各种可能的 n' 和 m' 值, 例如 $n'=5$ 和 $m'=3$ 。术语“镁氧水泥”也包括氯氧镁水泥和含氧硫酸镁水泥的混合物。

显然, 在养护和硬化期间水泥的结构和组成将变化, 其方式对于技术人员来说是熟知的并在文献中已有讨论。在本说明书和权利要求书中一提到镁质水泥就应该明白其含义是指养护后的或未养护的或养护后的和未养护的二者兼有之的水泥, 尽管在每种情况下含义是专用的。

在说明书和权利要求书中, 术语“镁氧水泥”意味着即包括氯氧镁水泥或 Sorel 水泥, 包括含氧硫酸镁水泥和它们的混合物。

应该说明: 镁氧水泥不是水硬性水泥, 如波特兰水泥, 因为将它浸泡在水中时它就变坏。而后者在相似条件下趋向于硬化。以上所述水泥之间另一个区别是用于制备镁氧水泥的水溶液含有较高浓度的盐(MgCl_2 和/或 MgSO_4), 而用于制备如波特兰水泥的水溶液含有较低浓度的盐。这些事实, 以及镁氧水泥基本由 Mg^{++} 阳离子组

成,而波特兰水泥不会含有任何明显数量的该离子的事实关系到这些不同水泥的物化性能及其制备技术和应用。即一种水泥的改进不一定适合于另一种水泥。

USP 2,702,753 评论性地回顾了那时形成多孔镁氧水泥的现有技术的状况(提出:将合适的填料或比重较轻的集料或在多孔特性下的有效集料加到胶结材料中;在胶结混合物中加入反应产生气体的化学成分;在明显高于或低于大气压的压力下操作)。USP 2,702,753 公开了一种生产发泡镁氧水泥的方法,其仅用简单的搅拌机将 MgO , MgCl_2 , 和/或 MgSO_4 , 水和润湿剂或发泡剂混合。该专利公布:已知的和用于其它目的的各种润湿剂可用来获得发泡镁氧水泥。其仅给出了发泡剂的一般化学结构,当将该发泡剂加到水或水的混合物中时,它减少了表面张力。

在 USP 2,702,753 中公开的这一大有前途的技术,由于其并不象所声称的那样有效,它所谓的潜力并没有大规模地实现。这可从随后的技术和下文所示的实验结果中推论出来。

在“Magnesium oxychloride – Based Foam Thermal Insulation: An Initial Investigation”; W. J. Rossiter, Jr. et al; in “Insulation Materials, Testing, and Application”; D. L. McElroy et al; ASTM; Philadelphia; 1990; page 38 – 51 中描述了生产发泡镁氧水泥的方法。尽管该生产发泡镁氧水泥的方法使用了发泡剂(参见 39 页),但它并没有象在 USP 2,702,753 中所描述的使用简单的搅拌设备。在该参考文献中描述的用于生产发泡镁氧水泥的技术比简单搅拌昂贵得多(考虑设备成本,操作和维修成本和很低的产量)。

在另一个后来的 USP 4,041,929 中公开了生产发泡氯氧镁水泥的技术。该方法使用了发泡剂—“Norgan Expander”,它实际上是一种 Mg 的金属正乳酸(盐),其在镁氧水泥生产期间现场反应形成一种危险的气体(氢),该气体使混合物发泡。向水泥配方中加入的包括聚丙烯酸的有机树脂好象对发泡并不起作用。相反,在该专利中使用发泡剂表明有机树脂并不使水泥发泡。本专利申请的实验部分将表明当用简单的工业搅拌机制备镁氧水泥时聚丙烯酸确实不会

使镁氧水泥产生任何实用程度的发泡。

USP 4,699,822 论述了在镁氧水泥和水硬性水泥之间的差别(col 6; lines 32-38)。它描述了用于生产发泡水泥的各种成分(col 7; lines 1-4)。从该说明书中清楚地看出丙烯酸乳液和丙烯酸粉末并不导致镁氧水泥产生任何明显的和实用的发泡,并且其中使用了引气剂。

USP 4,992,481 公开了将聚羧酸及其盐(col.6; lines 15.16),和许多其它有机聚合物材料用在镁氧水泥生产中,但没有公开这些材料的哪一种导致发泡。事实上,就象本专利申请实验部分将证明的那样,对此并无根据。

USP 4,814,014 公开了聚醚主链和侧链的接枝共聚物的应用,它是通过乙烯化不饱和单体,包括丙烯酸和类似化合物的聚合来制备的。同样,没有迹象表明这些材料导致水泥起泡或发泡。USP 4,814,014 使人们认识到在水泥生产中仅涉及聚合物部分。

已知镁氧水泥在水中会变坏。无数的专利和论文描述了这一现象并提出如何解决这一限制镁氧水泥(发泡的,和不发泡的)应用的问题的方案。下列讨论说明一部分已在文献中提到的解决方案。

USP 5,004,505 公开了通过将氧化镁,氯化镁溶液,强酸和集料颗粒混合而得的氯氧镁水泥组合物和制品。据说最终的制品表现出强度和耐水性增强。在所说的专利中引用的参考内容用于说明现有技术的状况。

例如,在 E. I. Ved et al: "Water-resistant magnesia cement based on caustic dolomite"; Budirelni Mater. Konstr, (1) 35-6 (1969) (also C. A. 103399C vol. 72 (1970)), H. T. Stamboliev: "Magnesia-Zement-Verbesserung der Wasser-bestandigkeit durch phosphatzusatz....."; Tonind-Ztg. 100 (1976) Nr. 1. pp34-37, and Israeli Patent No. 81807 中提出加入磷酸和金属磷酸盐用以改善镁氧水泥的性能。

在 J. J. Beaudoin et al "Impregnation of magnesium oxychloride cement with sulphur" Ceramic bull. Vol 56, No 4 (1977), pp424-7

中报道了使用硫来改善镁氧水泥。

EPA 454660 公开了并要求保护一种 Sorel 水泥,据说它具有改进的耐水性,其以 MgO , MgCl_2 和无机填料的混合物为基础,特征在于它含有水溶性的,聚合的或缩聚的合成树脂,该树脂包括水溶性聚羧酸。该专利也未提到在镁氧水泥生产期间使镁氧水泥进行任何起泡或发泡。

DE 3832-287 公开了将柠檬酸和草酸用于改善镁氧水泥的耐水性。但这篇参考文献并未提到这些试剂也使镁氧水泥发泡的可能性。事实上,如本专利申请实验所证明的那样,这些试剂基本不导致水泥发泡。

从以上讨论中清楚地看到,站在耐水性,简化操作和形成由发泡镁氧水泥制成的各种密度的产物的灵活性以及成本效益的观点上看,现有技术的内容不是完全满意的。

我们发现制品可由改进的发泡镁氧水泥制得,镁氧水泥通过将 MgO , MgCl_2 和/或 MgSO_4 , 水和能使水泥发泡的某些有机羧酸和/或其酸酐和/或它们的盐混合而获得。该水泥的特征在于它具有改进的物化性能和较低的生产成本。由该改进的硬化形式的发泡水泥构成的制品可用作构件,包装材料,吸收剂,(如离子,无机,和有机材料),塑料的填料和阻燃剂和用于特殊用途以及隔音和隔热的复合材料。

本发明的一个目的是提供一种具有形成发泡体的改进的物化性能的廉价镁氧水泥。

本发明又一个目的是提供该水泥组合物,它可通过使用易购和廉价的原料和简单的搅拌设备而制得。

当进一步描述时就会表现出本发明其它目的和优点。

令人吃惊地发现当将某些有机羧酸与 MgO , MgCl_2 和/或 MgSO_4 和水混合时将形成密度大大减少而强度较高的多孔材料,例如这些羧酸是癸酸,壬酸,辛酸,2-乙基己酸,庚酸,己酸,戊酸,3-甲基丁酸,2-甲基丙酸,丁酸,丙酸,丙烯酸,甲基丙烯酸,环己基甲酸,间苯二酸,苯甲酸,4-叔-丁基苯甲酸,4-正-丁基苯甲酸,2-噻

吩甲酸,3-噻吩甲酸和它们的混合物。简单的搅拌机可用来获得上述多孔水泥。通过调整实验条件可改变制品的密度以便形成不同性能的产物。

不同的有机酸的特性不完全是相同的。例如,在发泡氯氧(镁)水泥混合物生产中丙烯酸比较有效,而当使用硫氧(镁)水泥时甲基丙烯酸比较有效。另一个实例是丙酸使最终发泡变得很快和很有效(以混合物中酸的相对量为基准),而正一癸酸使最终发泡变得较慢并且发泡效果较差。还有,与丙酸比,正一癸酸使镁氧水泥产生更高的憎水表面。通过将能使镁氧水泥发泡的不同的羧酸混合自然可获得最佳效果。

有机羧酸可以一种或多种其常规形式应用:它们的酸酐和/或它们的盐,不管怎样,在菱镁水泥制备期间,这些化合物几乎完全转变成 Mg^{++} 羧酸盐。因此,羧酸三种形式的应用是可互换的。酸的卤化物也能用于相同的目的,因为它们在生产条件下极易水解进而形成各自的羧酸盐,然而,这些化合物通常比上述材料昂贵并且不希望经常使用。酯和酰胺通常在水泥生产条件下水解极慢并因此不能做为发泡剂。

制备耐水镁氧水泥的方法也是本发明的一部分。

当然,用于形成发泡制品的特定羧酸,它们的酸酐和它们的羧酸盐(如 Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Al^{+++} , 等)也可与不能导致制品发泡的其它羧酸,它们的酸酐和它们的羧酸盐结合起来使用。这种结合能够形成具有改善的耐水性和改善的物理强度的发泡镁氧水泥。

还有,已发现在使用可聚合的羧酸,如丙烯酸的情况下,在水泥生产过程中现场形成聚合形式(即二聚,低聚,和高聚)的酸,这也是本发明的一个目的。向水泥成分和适当的单体酸的混合物中加入聚合引发剂明显增加该现象的程度。如下文所示,使用 $K_2S_2O_8$ 作为引发剂可达到例如丙烯酸的完全聚合。最终发泡制品的分析表明没有单体的丙烯酸分子。

没有将本发明限制为纯水泥组合物的应用。加入适当形式的填料,如砂、粘土,钙质矿物,砾石,骨料,轻骨料,酸性粉煤灰(AFA),石

墨,煤,和合成材料(如 Kevlar 纤维, Nylon 纤维, 氧化铝等)可进一步改善最终制品的性能并得以满足不同的实用和物理要求。

也发现该多孔材料特别适合作为气体和液体,以及离子,有机和无机材料的吸收剂。

也发现该白色的多孔材料是优异的用作猫窝垫等的吸收剂,但没有将该材料的应用限制为该用途,其仅是作为实例给出。

本发明材料的低密度,其物理性能和它的低成本使它成为优异的轻骨料。象技术人员所知道的那样,该材料有无数的用途,但为了简洁在此就不一一列出了。

本发明发泡镁氧水泥包括选自氯氧镁水泥和含氧硫酸镁水泥的一种水泥,或它们的混合物,以及一种或多种发泡系数(如下文所定义)低于 1.8 的有机羧酸和/或它们的酸酐和/或它们的羧酸盐。

优选地,该羧酸通式为:



式中:R=烷基(线型或支链的;饱和或不饱和的;环状或无环的);芳基(取代的或未取代的);它们在每个直碳链上含有不大于 10 个的碳原子,其中一个或多个碳或氢原子可被氧、氮、磷或硫原子取代。

优选地,羧酸选自于癸酸,壬酸,辛酸,2-乙基己酸,庚酸,己酸,戊酸,3-甲基丁酸,2-甲基丙酸,丁酸,丙酸,丙烯酸,甲基丙烯酸,环己基甲酸,间苯二酸,苯甲酸,4-叔-丁基苯甲酸,4-正-丁基苯甲酸,2-噻吩甲酸,3-噻吩甲酸和它们的混合物。

酸的卤化物(RCOX;X=卤素;如 Cl)也可用于相同的目的,因为它们在生产条件下极易水解形成各自的羧酸盐。然而,这些化合物通常比以上所提材料昂贵并且不希望经常使用。

应该说明:在生产条件下可聚合的羧酸,如丙烯酸和/或甲基丙烯酸将现场自发地进行一定程度的二聚,低聚和/或高聚。加入适当的聚合引发剂(如过硫酸钾,过硼酸钠,等)将明显增强该现象,并在一定条件下在最终的制品中没有发现单体部分。根据本发明,羧酸可以是或不是聚合的,或可以是部分聚合的(即在水泥中仍存在一部

分单体),并当它聚合时,在水泥生产期间和加入或不加入任何聚合引发剂的条件下,它将现场进行二聚和/或低聚和/或高聚。“加入的”聚合引发剂意思是指有意地加入的有效数量的引发剂,而不是指在水泥组分中自然产生可促进一定程度的聚合的少量物质,值得提出几种有效的聚合引发剂(例如,有机偶氮化合物和过氧化物,过羧酸盐,过硫酸盐,过碳酸盐,和过硼酸盐)。然而,有经验的化学工程师知道无数其它已知的聚合引发剂,为了简洁,在此就不细说了。

根据本发明优选的技术方案,可使用羧酸的酸酐或它们的盐代替羧酸。用于说明而不是限制的实例,羧酸盐是 Na^+ , Mg^{++} , Al^{+++} 和 Ca^{++} 盐。有经验的化工师知道其它盐。为了简洁在此就不细说了。

根据本发明又一个优选的技术方案,水泥还可包括一种或多种不能导致发泡的羧酸,聚羧酸和/或它们的酸酐和/或它们的盐。应该说明:以上一般定义的羧酸($\text{R}-\text{COOH}$)包括在实验条件下不导致发泡的实例,如乙酸,丙酮酸,乳酸,4-羟基丁酸,苹果酸,马来酸,柠檬酸,和草酸。在每种情况下技术人员应该和能够很容易地检查出在以上所提的一般集合 $\text{R}-\text{COOH}$ 中的任何特定羧酸产生发泡的能力。在实验部分的“发泡实验”中描述了一以下文定义的“发泡系数”为基础的简单实验。当然,在不脱离本发明实质的条件下技术人员可设计另一种实验和代表或对应于下文定义的发泡系数的系数。应该明白发泡系数是用作易于确定适合实施本发明的羧酸的一种手段,因为发现发泡系数大于 1.8 的羧酸不适合于本发明。

显然,对于技术人员来说,可设计不同的发泡实验并且很容易在加入酸来生产水泥时,确定其明显低于不加酸而制备的比较样水泥的密度,表明后者是“能够发泡”的水泥。

象技术人员所知道的那样,本发明水泥还可包括常规外加剂和/或填料,它们在技术人员所熟知的范围内。用于说明的填料的实例是合适形式的砂,粘土,钙质矿物,砾石,骨料,轻骨料,煤,灰(特别是酸性粉煤灰),和合成材料,如氧化铝。形成镁氧水泥的技术还包括加入外加剂,如磷酸和(磷酸)盐,油性材料,如聚硅氧烷和各种聚合物(如在现有技术中所提到的)。人们认为该外加剂也可与在本申请

中所公开的组成结合在一块使用, 尽管这仅是任选的。

按照本发明一个优选的技术方案, 水泥包括一种酸性粉煤灰, 该灰含有约 35%—55% (重量) 的 SiO_2 , 约 15%—32% Al_2O_3 , 不多于 15% (重量) 的 CaO , 并且其具有大于 2.5% 的烧失量(1000℃)。

加入外加剂, 如石蜡, 聚合物, 硅橡胶和其它向制品提供憎水表面的外加剂在现有技术中也是众所周知的并可很好地用在本发明中。

本发明发泡镁氧水泥可用在与其它发泡水泥文献中所提到的相类似的场合和用途上, 但它们改进的性能当然也反映在它的应用和改进的特征上。

本发明还涉及可发泡和可硬化的本发明水泥, 及由其形成的制品。该制品包括, 尤其是, 由本发明水泥制成的硬化的成型体。该成型体包括, 例如, 浇注制品, 成球制品, 构件, 压制品, 注射制品, 挤出制品, 和随后破碎的制品。

本发明也包括由本发明水泥配方的吸收材料。这种吸收材料具有很多用途并且由此意味着覆盖了根据本发明制得的这种材料的每种用途。用于说明的本发明吸收材料的用途包括, 例如, 作为离子分离剂, 宠物的窝垫, 和气体吸收剂。气体吸收剂用于吸收各种有毒气体, 如 SO_3 或 SO_2 。

本发明水泥也用作阻燃剂组合物。不希望受任何特殊的理论限制, 人们认为本发明材料的憎水特性改善了阻燃材料的表面相容性并使得它们被有效地引入到各种塑料和其它材料中。

本发明发泡水泥还用作隔绝和包装材料。在该方面, 绝缘包括隔音和隔热。

参考以下给出的实施例, 从下列用于说明而不是限制的优选技术方案的描述中将更加明白本发明以上所有的和其它的特征和优点。

实验

原料

在下文给出的实施例中, 使用以下原料:

—次氮基三乙酸(NTAH ₃), (Aldrich)	—P ₃
—E. D. T. A 四酸(Aldrich)	—P ₄
—己二酸(Aldrich)	—P ₇
—丙烯酸(Aldrich)	—P ₁₀
—甲基丙烯酸(Aldrich)	—P ₁₄
—丙酸(Aldrich)	—P ₂₀
—己酸(Aldrich)	—P ₄₀
—2—甲基丙酸(Aldrich)	—P ₅₀
—甲酸(Aldrich)	
—乙酸(Aldrich)	
—葡糖酸(Aldrich)	
—苹果酸(Aldrich)	
—草酸(Aldrich)	
—柠檬酸(Aldrich)	
—乳 酸(Aldrich)	
—甲基丙烯酸(Aldrich)	
—正丁酸(Aldrich)	
—正辛酸(Aldrich)	
—正庚酸(Aldrich)	
—3—甲基丁酸(Aldrich)	
—正壬酸(Aldrich)	
—正癸酸(Aldrich)	
—正戊酸(Aldrich)	
—2—乙基己酸(Aldrich)	
—4—叔丁基苯甲酸(Aldrich)	
—苯甲酸(Aldrich)	
—4—正丁基苯甲酸(Aldrich)	
—环己基甲酸(Aldrich)	
—棕榈酸(Aldrich)	

- 硬酯酸(Aldrich)
- 正十二酸(Aldrich)
- 聚丙烯酸(Fluka # 81140)
- 乙烯丙酸共聚物(Allied Signal, 级别 A—C540, lot # 095406AC)
- 十二烷基苯磺酸钠(Aldrich)
- 十六烷基磺基琥珀酸钠(Cyanamid)
- 煅烧氧化镁, Dead Sea Periclase ("MgP") 产品;
- 煅烧氧化镁, Gregician Magnesite 产品;
- 级别 "Normal F"—"MgF";
- 级别 "Normal K"—"MgK";
- MgSO_4 溶液, 密度为 $d = 1.2$ 克/立方厘米, $\text{H}_2\text{O}/\text{MgSO}_4$ 比为 3.1
- MgCl_2 溶液, 密度为 $d = 1.267 - 1.27$ 克/立方厘米, $\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2$ 比为 2.61
- 酸性粉煤灰(AFA), 来自 Hadera 发电厂(含有主要成分: 50%(重量) SiO_2 , 25%(重量) Al_2O_3 , 9%(重量) CaO)
- 石英砂(-200 目), 含有 99.5% SiO_2

应该说明可使用的原料的纯度不是最重要的。许多商购材料可用作合适和廉价的原料。

镁氧水泥的制备和实验

在 Retch 磨机(型号为 KM—1)中放入要求数量的原料, 并进行粉磨/混合操作 20 分钟。由此制得一种粘性物质, 将该物质放入尺寸为 $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ 的模具中并在室温下静置养护 10 天。养护后, 将该浇注体或压制体暴露在快速干燥/冷冻(D/F)循环中以便评价其耐水性和稳定性。快速 D/F 循环包括以下步骤: a) 在 80°C 下干燥 24 小时; b) 在水中浸泡 24 小时; c) 在 -18°C 下冻结润湿体 24

小时;和 d)将冷冻体投入沸水中并在其中保持 4 小时。经如此处理的物体的反应表明它们的耐水性,和稳定性,耐热震性,吸水性,失重和密度变化。在进行上文所述的五次循环前和后测量弯曲强度和抗压强度。

使用下列水泥配方:

表 I

水泥配方	计算重量比				外加剂类型
	MgO/MgCl ₂	外加剂/MgCl ₂	H ₂ O/MgCl ₂	H ₂ O/外加剂	
236	2.7	4.11	2.61	0.63	石英砂(200 目)
281	2.4	4.01	2.61	0.65	AFA
310	2.4	4.01	2.61	0.65	石英砂(200 目)
337	2.4	4.01	2.61	0.65	高岭土

实施例 1

多孔体

将以上列出的水泥混合物和合适的羧酸放在实验室搅拌机(Retch 型 KM—1)中混合 20 分钟。获得合适的发泡材料,将之在尺寸为 40×40×160mm 的模中浇注并在实验前于常温常压下养护 10 天:

表 II

实验号	水泥组成	水泥添加剂	C. M 发泡剂种类	(%) C. M/MgO	外加 C. M 材料	% (C. M/MgO)	MgO 种类
304	236	石英砂	P ₁₀	7%	P ₇	5%	MgP
306	281	AFA	P ₁₀	5%	P ₄	5%	MgK
316	236	石英砂(200 目)	P ₁₀	5%	P ₃	5%	MgK
318	236	石英砂(200 目)	P ₁₀	5%	P ₄	5%	MgK
325	236	石英砂(200 目)	P ₁₄	10%			MgF
C	236	石英砂(200 目)					MgK

对该试体进行干燥/冷冻过程并获得下列结果。

表 III

实验号	% W.A.	d g/cm ³	CS (MPa)	MOR (MPa)
304	12.4	0.83	2.50	0.85
306	10.0	0.77	11.50	2.25
316	10.5	1.12	24.25	6.15
318	7.1	1.15	24.75	6.70
325	7.4	1.26	20.50	3.40

d—密度

CS—抗压强度

MOR—弯曲强度

W.A.—吸水率

说明:当制品在首次 D/F 循环后就破坏和开裂时,在上表中省去最后(实验号 c)实验结果。

实施例 2

半多孔体

将以上列出的水泥混合物和合适的羧酸在实验室搅拌机(Retch, 型号 KM—1)中混合 20 分钟。将所获得的材料浇注在尺寸为 40×40×160mm 的模中并在实验前于常温常压下养护 10 天。

表 IV

实验号	计算的重量比				C.M 材料种类	(%) C.M/MgO	Mg 种类
	MgO/ MgCl ₂	SiO ₂ / MgCl ₂	H ₂ O/ MgCl ₂	H ₂ O/ SiO ₂			
323	2.40	4.01	2.61	0.65	P ₁₀ + P ₄	2%/3%	MgP

C.M = 羧酸物质

表 V

实验号	D/F 循环前				D/F 循环后				
	% W.A.	d g/cm ³	CS MPa	MOR MPa	% W.A.	% W.L.	d g/cm ³	CS MPa	MOR MPa
323	5.9	1.2	52.0	7.95	6.0	0	1.2	53.0	8.40

W.L. = 失重

实施例 3

猫窝垫制品

猫窝垫材料是由天然粘土,如活性白土,海泡石等制得的轻集料。该制品的主要特征是:

液体吸收率高

体积密度小

吸收来自于尿分解的臭味

已发现当向改性水泥加入丙烯酸,甲基丙烯酸,和丙酸,以及其它有机羧酸时,制品趋向于发泡。为了说明该特殊应用,进行下列实验。

过程

将氧化镁与卤水,羧酸在实验室中混合 20 分钟;

将所得的湿润产物在 60℃ 下干燥一夜;

将产物破碎并过筛成为粒径为 $-3+0.5\text{mm}$ 的集料。

实验 1

原料

—100 克煅烧 MgO , —(MgF),

—150 克 MgCl_2 的卤水,密度 $d=1.267$ 克/立方厘米,

—10 克丙烯酸。

制品特征

体积密度, 0.25 克/立方厘米

吸水率, 200 %

制品颜色 白色

臭味吸收 良好

实验 2

—100 克煅烧 MgO —(MgK)

—150 克 MgSO_4 卤水, 密度为 $d=1.2$ 克/立方厘米

—10 克甲基丙烯酸。

制品特征

体积密度 —0.22 克/立方厘米

吸水率 —180%

制品颜色 白色

臭味吸收 良好

实验 3

原料

—100 克煅烧 MgO —(MgF)

—130 克 MgCl_2 卤水, 密度 $d=1.267$ 克/厘米³

—20 克 MgSO_4 卤水, 密度 $d=1.2$ 克/厘米³—10 克丙烯酸。

制品特征

体积密度 —0.30 克/厘米³

吸水率 —150%

制品颜色 白色

臭味吸收 良好

实验 4

原料

—100 克煅烧 MgO —(MgF),

—150 克 MgCl_2 卤水, 密度 $d=1.267$ 克/厘米³

—6g 丙烯酸。

制品特征

—体积密度 —0.32 克/厘米³

—吸水率 —150%

—制品颜色 —白色

—臭味吸收 —良好

实施例 4

重金属的吸收

通过加入 Cd, Pb, 和 Cu 的盐制备含有重金属离子的溶液(即母液)。如下制备二种不同的轻集料:

类型 1

100 克 MgO, 型号为 Mg-F,

140 克 MgSO₄ 卤水, 密度 $d=1.2$ 克/厘米³,

12 克甲基丙烯酸,

将该原料在实验室搅拌机(型号为 Retch KM-1)中混合 20 分钟, 然后在 60℃ 下干燥一夜并随后破碎和过筛成为 $-3+1\text{mm}$ 的碎块。

类型 2

—100 克 MgO, 型号为 Mg-F,

—150 克 MgCl₂ 卤水, 密度 $d=1.267$ 克/厘米³,

—10 克丙烯酸。

使该原料经过以上相同过程以便形成 $-3+1\text{mm}$ 碎块的轻集料。

活性炭: 工业级, 过筛以便形成 $-3+1\text{mm}$ 的碎块。

分批实验

将三个分别含有 200 克母液和 10 克 1 型, 2 型集料和活性炭的烧杯放在磁力搅拌机上达 24 小时。之后, 在过滤纸 Mn 640—W 上过滤该料浆。用 I.C.P 分析清洁溶液的重金属, 获得如下结果:

表 VI

重金属(ppm)	母液	集料		活性炭
		1 型	2 型	
Cd	78	1.4	2.4	0.5
Pb	5	n.d	n.d	n.d
Cu	26	n.d	n.d	0.2

n.d—未检测到

连续实验

准备三个装有 1 型, 2 型集料和活性炭(目数相同, $-3+1\text{mm}$)

的柱。将 200 克母液浇在每个柱上并用相同的 I.C.P 方法分析在下面收集的溶液, 获得如下结果

表 VII

重金属(ppm)	母液	集料		活性炭
		1 型	2 型	
Cd	78	1.8	0.7	11.6
Pb	5	n.d	n.d	n.d
Cu	26	n.d	n.d	0.1

实施例 5

进行几种实验以便确定在水泥生产过程中丙烯酸聚合的程度。

为了评价该现象, 实验如下进行:

制备以水泥配方 No 236 为基础的水泥;

向该水泥中加入 10% (重量, 相对于 MgO) 的丙烯酸。

然后将该水泥浇注在模子中并在室温下养护 10 天。最后将水泥放入稀释的 HCl 水溶液中 (5% 重量·HCl) 达 7 天。水泥浇注制品与稀 HCl 重量比为 1:50。然后用 HPLC 检测该溶液以便评价丙烯酸的存在量 (相对于丙烯酸的初始含量)。在加入和不加入聚合引发剂条件下进行实验。引发剂与 MgO 的重量比保持 5% 的恒值。

结果概括在下面的表 VIII 中

表 VIII

实验号	外加的引发剂类型	丙烯酸浓度 (相对于初始量)
1	—	40 %
2	N.C.	35 %
3	N.P.B.	20 %
4	K.P.S.	0 %

N.C. — 过碳酸钠。

N.P.B. — 四水合过硼酸钠。

K.P.S. — 过氧化二硫酸钾

实施例 6

“发泡系数和实验”

将由以下材料组成的水泥混合物在实验室搅拌机(Retch, 型号为 KM - 1)中混合 10 分钟: 60 克 MgO("MgF"), 90 克 MgCl₂ 卤水, 50 克石英砂和待试验有机羧酸(其重量为 MgO 的 5 %)。将所获得的混合物浇注在尺寸为 20 × 20 × 70mm 的模中并在室温常压下养护 10 天。在 80 °C 下干燥该试块 15 小时, 并随后测量其密度。结果给出在表 IX 中:

表 IX

实验号	羧酸	密度(克/厘米 ³)	说明
9	无	1.95	对比(样)
10	硬脂酸	> 1.85	不发泡
11	棕榈酸	> 1.85	不发泡
12	十二酸	> 1.85	不发泡
13	甲酸	1.92	不发泡
14	乙酸	1.94	不发泡
15	E.D.T.A	1.93	不发泡
16	葡糖酸	1.95	不发泡
17	苹果酸	1.94	不发泡
18	草酸	1.92	不发泡
19	柠檬酸	1.93	不发泡
20	乳酸	1.89	不发泡
21	聚丙烯酸	1.92	不发泡
22	乙烯丙烯酸共聚物	1.94	不发泡
23	丙烯酸	0.95	发泡
24	甲基丙烯酸	0.99	发泡
25	丙酸	0.82	发泡
26	正一丁酸	1.15	发泡
27	正一己酸	1.23	发泡
28	2-甲基丙酸	1.18	发泡
28	正一辛酸	1.27	发泡
29	正一庚酸	1.30	发泡
30	3-甲基丁酸	1.40	发泡
31	正一壬酸	1.39	发泡
32	正一癸酸	1.45	发泡

33	正—戊酸	0.93	发泡
34	2—乙基己酸	1.28	发泡
35	4—叔丁基苯甲酸	1.12	发泡
36	苯甲酸	0.99	发泡
37	4—正丁基苯甲酸	1.32	发泡
38	环己基甲酸	0.88	发泡

说明 1:如果羧酸具有低于 1.8 的发泡系数则认为该羧酸可用于本发明。“发泡系数”定义为按以上所述方法制得的镁氧水泥的密度,发泡系数为 1.8,密度为 1.8 克/厘米³。

说明 2:当在以上条件下实验时,十二烷基苯磺酸钠和十六烷基磺基琥珀酸钠产生大于 1.85 克/厘米³ 的水泥。

提供以上所有描述和实施例仅用于说明目的。应该明白除了所附权利要求书以外,它们不意味着以任何形式限制本发明的范围。