

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C04B 22/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610143628.2

[43] 公开日 2007 年 5 月 23 日

[11] 公开号 CN 1966449A

[22] 申请日 2006.11.2

[21] 申请号 200610143628.2

[30] 优先权

[32] 2005.11.15 [33] DE [31] 102005054800.8

[71] 申请人 卡卢瑟姆有限公司

地址 德国曼海姆

[72] 发明人 J·翁辛 N·J·斯潘塞

F-J·霍夫曼

[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 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称

形成钙矾石的接合剂成分

[57] 摘要

本发明涉及一种形成钙矾石的接合剂成分，由以含有至少 70 重量%的 C_3A 和/或 $C_{12}A_7$ 的工业制备的矿物铝酸钙相混合物形式的铝酸钙和硫酸钙组成， $CaSO_4:Al_2O_3$ 摩尔比为 2.2 ~ 2.95，该接合剂成分用于生产建筑化学组合物的用途，以及在使用所述形成钙矾石的接合剂成分情况下，由水硬接合剂、附加物和添加剂生产快速凝固和/或硬化性的混凝土灰浆的方法。

1. 形成钙矾石的接合剂成分, 由以含有至少 70 重量%的 C_3A 和/或 $C_{12}A_7$ 的工业制备的矿物铝酸钙相混合物形式的铝酸钙和硫酸钙组成, 其中 $CaSO_4: Al_2O_3$ 摩尔比为 2.2 ~ 2.95。

2. 根据权利要求 1 的接合剂成分, 其特征在于, 所述工业制备的矿物铝酸钙相混合物是 C_3A 或 $C_{12}A_7$ 或这些铝酸钙相的混合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的接合剂成分, 其特征在于, 所述铝酸钙相混合物含有至少为 30 重量%的 C_3A 、特别是至少为 40 重量%的 C_3A 、更特别优选至少为 50 重量%的 C_3A 。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 之一的接合剂成分, 其特征在于, 含有 35 ~ 50 重量份的工业制备的矿物铝酸钙相混合物。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 之一的接合剂成分, 其特征在于, 所述工业制备的矿物铝酸钙相混合物除了铝酸钙外还含有不大于 20 重量%, 特别是不大于 15 重量%, 特别优选不大于 10 重量%的其他组分。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 之一的接合剂成分, 其特征在于, 所述硫酸钙是硬石膏、半水合物和/或二水合物, 或者这些成分的混合物, 优选硫酸钙-硬石膏。

7. 根据权利要求 1 ~ 6 之一的接合剂成分, 其特征在于, 含有 65 ~ 50 重量份、特别是 62 ~ 50 重量份的硫酸钙, 以硬石膏计。

8. 根据权利要求 1 ~ 7 之一的接合剂成分, 其特征在于, $CaSO_4: Al_2O_3$ 摩尔比为 2.5 ~ 2.95, 优选为 2.65 ~ 2.95。

9. 权利要求 1 ~ 8 之一的接合剂成分用于生产建筑化学组合物的用途。

10. 根据权利要求 9 的用途, 其特征在于, 所述建筑化学组合物是流态沥青。

11. 根据权利要求 9 的用途, 其特征在于, 所述建筑化学组合物是灰浆或混凝土。

12. 由接合剂、附加物和添加剂生产快速凝固和/或硬化性的混凝

土灰浆的方法，其特征在于，接合剂含有根据权利要求 1~8 之一的形成钙钒石的接合剂成分。

13. 根据权利要求 12 的方法，其特征在于，使用延缓剂作为添加剂。

14. 根据权利要求 13 的方法，其特征在于，使用选自羧酸、其盐及其混合物的延缓剂。

15. 根据权利要求 12~14 之一的方法，其特征在于，所述形成钙钒石的接合剂与惰性填料和/或水接合剂混合，使得当水/接合剂之比最大为 0.5 时提供对于由本发明的接合剂成分形成最大可能的钙钒石量所必需的水量。

16. 根据权利要求 12~14 之一的方法，其特征在于，向灰浆或混凝土中加入调节剂，使得当水/接合剂之比最大为 0.5 时提供对于由本发明的接合剂成分形成最大可能的钙钒石量所必需的水量。

17. 根据权利要求 15 或 16 的方法，其特征在于，使用惰性填料和/或水接合剂和调节剂。

18. 根据权利要求 12~17 之一的方法，其特征在于，将所述接合剂成分研磨成 2.800~6.000 布莱因、特别是 3.500~5.500 布莱因的细度。

形成钙钒石的接合剂成分

本发明涉及一种形成钙钒石 (Ettringit) 的接合剂成分, 由工业制备的矿物铝酸钙相混合物和硫酸钙所组成, 其在建筑化学组合物中的用途, 以及由此生产快速凝固和/或硬化的混凝土灰浆的方法。

在建筑化学中, 为了生产快速凝固和/或硬化性的产品, 长期以来使用由波特兰水泥和矾土水泥所组成的混合物。这样的混合物例如在 US 4481037、US 4350533 和 US 3147129 中有述。

DE 3218446 公开一种含有铝酸单钙到铝酸三钙形式的铝酸钙和硫酸钙的接合剂, 其中, 铝酸钙中每一摩尔铝氧化物应使用 3 摩尔或更多摩尔硫酸钙。

在 WO 03/91179 中描述一种形成钙钒石的接合剂, 其含有硫酸钙和铝酸钙矿物, 其中所述铝酸钙矿物具有的有效的钙氧化物与铝氧化物的摩尔比为 1.2 ~ 2.7, 并且, 有效的钙氧化物和铝氧化物占矿物的重量份额至少为 30 重量%。铝酸钙矿物与硫酸钙的重量比应为 0.5 ~ 4, 硫酸钙与铝氧化物的摩尔比为 0.5 ~ 2。

近年来, 特别是从中国, 还得到所谓的磺基铝酸钙 (CSA) 水泥, 其基于 $C_4A_3\check{s}$ (Ye'elimit) 作为有效相。这种形成钙钒石的接合剂代替矾土水泥, 用于建筑化学配方中。

本发明中使用以下常见的缩写表示烧结相的组分:

C: CaO

A: Al_2O_3

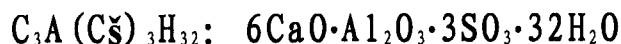
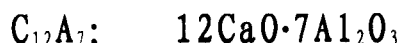
$\check{s}$: SO_3

H: H_2O

S: SiO_2

以及 F: Fe_2O_3 , M: MgO , N: Na_2O , K: K_2O , $\check{c}$: CO_2 。

因此,



基于 CSA-烧结体的早期高强度、形成钙矾石的接合剂，多多少少倾向于较强的溶胀，即，在硬化时以及有时还在随后的进水时出现体积胀大。溶胀程度在此取决于实际选择的接合剂成分、水/水泥值，还取决于例如存储。相反，波特兰水泥以及由波特兰水泥和矾土水泥所组成的混合物则发生收缩。

早期强度的接合剂有时在可达到的耐压性方面还存在问题。

因此，还需要既在凝固行为方面也在耐压性方面可简单控制的接合剂用于快速凝固和/或硬化性的灰浆或混凝土中，以及用于生产建筑化学产品。

现在令人惊讶地发现，由硫酸钙： Al_2O_3 摩尔比为 2.2 ~ 2.95 的铝酸钙和硫酸钙所组成的形成钙矾石的接合剂成分得到这种接合剂。

因此，以上目的通过一种形成钙矾石的接合剂成分而实现，该接合剂成分由以含有至少 70 重量%的 C_3A 和/或 C_{12}A_7 的矿物混合物形式的铝酸钙相和硫酸钙组成，其具有 CaSO_4 ： Al_2O_3 摩尔比为 2.2 ~ 2.95。

所述矿物混合物在下面也简称为铝酸钙，应该是 C_3A 或 C_{12}A_7 或这些铝酸钙相的混合物，特别是 C_3A 或者含有份额至少为 30 重量%的 C_3A 、优选至少为 40 重量%的 C_3A 、特别是至少为 50 重量%的 C_3A 的混合物。优选该形成钙矾石的接合剂成分含有 35 ~ 50 重量份，特别是 38 ~ 50 重量份的铝酸钙。所使用的矿物混合物除了铝酸钙相外还含有其他组分，例如 CA、二氧化硅、铁氧化物、二氧化钛等，不过它们加起来优选不大于 20 重量%，特别是不大于 15 重量%，特别优选不大于 10 重量%。

所述硫酸钙可以是硬石膏、半水合物和/或二水合物和/或其混合物，优选是硫酸钙-硬石膏。优选使用 65 ~ 50 重量份、特别是 62 ~ 50

重量份的硫酸钙，以硬石膏计。

CaSO_4 : Al_2O_3 摩尔比为 2.2 ~ 2.95，优选为 2.5 ~ 2.95，特别优选 2.65 ~ 2.95。作为 CaSO_4 在此考虑如上所述的作为硬石膏、半水合物、二水合物或这些硫酸钙的混合物加入的 CaSO_4 。 Al_2O_3 的含量是基于矿物混合物中氧化铝的总含量。可理解的是，在矿物混合物中在某些情况下除了必需的铝酸钙相 C_3A 和 C_{12}A_7 外也可以含有少量的 CA 和其它的铝酸钙以及任选的其它含氧化铝相。但是只要在矿物混合物中 C_3A 和 C_{12}A_7 的含量至少为 70 % 重量，就可以得到本发明所追求的效果。

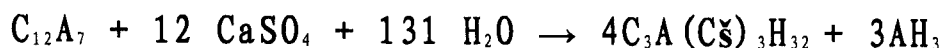
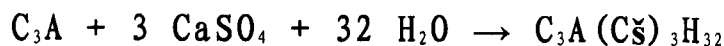
通过本发明接合剂组分的细度，可以影响凝固时间以及耐压性。较高的细度导致加快凝固和较高的耐压性。通常选择 2.200 ~ 10.000 布莱因、优选 2.800 ~ 6.000 布莱因、特别是 3.500 ~ 5.500 布莱因的细度。各组分的研磨可以共同进行，或者优选分开进行。可以将硫酸钙磨得比铝酸钙更细，特别是在共同研磨时更是如此。

研磨时可以加入常规研磨助剂，如乙二醇、丙二醇、三乙醇胺等。

根据本发明的形成钙矾石的接合剂成分或者本身可以作为接合剂用于灰浆或混凝土，或者用于制备建筑化学组合物。本发明范围内的建筑化学组合物是指该接合剂成分与添加剂和/或添加物和/或附加物以及任选与其他接合剂成分的混合物。例如，根据本发明的接合剂成分可以与凝固调节剂和沙子一起被加工成修理灰浆。另一优选的应用是在流态沥青 (Fliessestriche) 中使用，其中程度升高地需要快速硬化或迅速熟化 (Belegreife)。

由于根据本发明的接合剂成分在水中搅拌时在数秒内凝固，因此通常使用时必须添加能控制凝固的添加剂。为此优选使用选自柠檬酸钠/柠檬酸、酒石酸钾或酒石酸钠/酒石酸、苹果酸、葡糖酸钠、二磷酸四钾、锌氧化物、硼酸/硼砂、木素磺酸钙及其混合物的延缓剂。优选单独使用或组合使用有机羧酸和/或其盐。特别优选柠檬酸钠/柠檬酸和/或酒石酸钾或酒石酸钠/酒石酸和/或苹果酸。

根据本发明的接合剂成分的凝固基于形成钙矾石，对于 C_3A 或 C_{12}A_7 在形式上按照以下平衡进行：



因此，为了完全反应，计算性调节水/接合剂比例 (W/Z)，对于 C_3A 约为 0.85，或者对于 C_{12}A_7 约为 0.78。以二水合物使用硫酸钙时，相应地必须大约 $W/Z = 0.6$ 或 0.56 。

本发明的接合剂成分用于流态沥青时，无论如何存在相应的水过量。

不过，鉴于稠度和耐压性，对于灰浆或混凝土而言，水/接合剂比例 (W/B) 优选为 0.5 及以下，特别是约 0.4。因此在这种应用时，如果不排除随后与水接触，或者通过向根据本发明的接合剂成分中加入惰性填料或水接合剂，从而调节使得 0.3 ~ 0.5 范围的 W/Z 值足以使硫酸钙和/或硫酸钙完全反应，或者加入一种调节剂。如果没有出现水载荷，则还可以用计量量的不足水量进行处理。

本发明范围内惰性填料是指这样的物质，其不参与形成钙矾石的接合剂成分的凝固，并且也不负面影响该反应。合适的惰性填料例如是烟道灰或石灰石粉。尽管加入惰性填料减小了用接合剂可达到的耐压性，但在本发明接合剂成分情况下耐压性是这么高，以至于即使添加 50 重量%的填料也可以达到很高的耐压性。优选加入约 30 ~ 60 重量%的填料，特别是 45 ~ 50 重量%的填料。

考虑具有高水负荷的精细物作为水接合剂。属于此的例如是焦硅酸、沉降的碳酸钙或硅藻土。特别优选焦硅酸，因为其同时还提高水泥结构的强度，并减小其渗透性。所需的量视水接合剂的水负荷而定。

合适的调节剂例如是多糖，例如甲基纤维素、羟基甲基纤维素、羟基丙基甲基纤维素、甲基纤维素的羟基乙醚、黄原胶、瓜耳胶、藻酸盐和/或在建筑化学中常用的其他增稠剂。

还可以组合上述措施，在此自然需要相应较少的填料、水接合剂或调节剂。

这里应该明确指出的是，在本发明的范围内，对于水/接合剂比例，除了形成钙矾石的接合剂成分外也要把接合剂的其它固体成分一起计

算在内，即术语接合剂包括本发明的接合剂成分以及任选存在的惰性填料、水接合剂等。相反，未被计算在内的是碎石颗粒如砂砾、鹅卵石等，它们是灰浆、混凝土或其它建筑化学组合物的首要成分。

因此，根据本发明的接合剂成分可以以简单因而也经济的方式提供一种具有一目了然性能的接合剂。在使用由波特兰水泥和矾土水泥所组成的混合物时出现的凝固行为和溶胀/收缩行为方面的不可衡量性得到明显降低。通过根据本发明的成分铝酸钙和硫酸钙的最佳比例，可以令人惊讶地达到特别高的早期强度。可以组合使用所述形成钙矾石的接合剂成分与波特兰水泥或波特兰水泥烧结料。不过，根据本发明，优选不加入熟石灰。

以下实施例解释本发明，而非将本发明限于具体描述的实施方式。只要没有其他说明，%和份以重量计。

实施例 1

用以下组成的铝酸钙矿物研究在不同比例的铝酸钙：硫酸钙情况下灰浆的耐压性发展：

Al₂O₃: 38.6%; CaO: 52.7%; SiO₂: 4.1%; Fe₂O₃: 1.1%; MgO: 0.5%; TiO₂: 2.0%; SO₃: 0.0%; K₂O: 0.2%; Al₂O₃: CaO = 0.73, 含量 Al₂O₃ + CaO = 91.3%。

使用硬石膏作为硫酸钙。为了该试验，制备棱长 2 cm 的立方体。为此，准备由 1 份接合剂、1 份细沙（粒度 0 - 1 mm, ISSI®, Gebr. Willersinn）和 0.4 份水所形成的灰浆，并填入塑料模中，用胶带封闭其开口，以防止水蒸发。向该接合剂中加入 0.5%柠檬酸钠，以确保足够的加工时间。用手动压力机测定耐压性。结果概括在表 1 中。

表 1

	质量比 CaSO ₄ : 矿物 / 摩尔比 CaSO ₄ : Al ₂ O ₃					
	69: 31/4.32	63: 37/3.30	60: 40/2.91	57: 43/2.57	55: 45/2.37	45: 55/1.59
时间 /[h]	耐压性/[N/mm ²]					

0.5	12.1	13.4	18.8	18.4	18.8	13.4
1	17.6	19.3	22.1	23.8	21.8	18.1
2	28.5	30.3	35.7	27.0	31.7	21.8
4	28.3	32.7	44.4	44.6	48.4	37.0
6	34.5	44.1	62.7	56.3	56.8	60.3
24	38.9	69.2	90.0	92.0	81.8	72.7

试验表明, 仅对于摩尔比 CaSO_4 : Al_2O_3 为 2.91、2.57 和 2.37 的根据本发明的接合剂成分, 在较短时间内就得到很高的耐压性。

实施例 2

研究不同凝固延缓剂对含有根据本发明接合剂成分的灰浆的影响。为此再次用在实施例 1 中所述的铝酸钙矿物、硬石膏和不同量的延缓剂制备接合剂, 并且如实施例 1 所述用沙子和水加工成立方体。使用硬石膏: 铝酸钙矿物的混合比为 60: 40。

描述凝固时间与延缓剂量的关系, 在图 1 中是对于柠檬酸的关系, 在图 2 中是对于苹果酸的关系。可以看到, 通过选择延缓剂以及通过其浓度可以宽范围地调节凝固。

实施例 3

对于经数小时铺成薄层的试样, 研究贮存和添加惰性填料的影响, 从而使 W/Z 与计算的水需求量相适应。在此, 在硬石膏: 铝酸钙矿物的混合比为 57: 43 情况下再次制备如上所述的灰浆立方体。此外, 借助向接合剂中添加石灰石粉, 由于瘦化 (Abmagerung) 而使计算的水需求量降低。对于瘦化的接合剂, 混合比例为 1 份接合剂成分、1 份沙子和 0.4 份水, 或者 0.5 份接合剂成分、0.5 份石灰石粉、1 份沙子和 0.4 份水。

图 3 表示没有瘦化的接合剂的耐压性的曲线走向 (菱形) 以及接合剂中形成钙矾石的接合剂成分含量瘦化到 50 重量 % 的接合剂的曲线走向 (正方形)。尽管耐压性约减到一半, 但仍在 30 N/mm^2 以上的

令人满意的范围内。

实施例 4

研究溶胀行为。在此，在硬石膏：铝酸钙矿物的混合比为 50：50 和 60：40 情况下再次制备如上所述的灰浆立方体。此外，借助向接合剂中添加石灰石粉，由于瘦化而使计算的水需求量降低。制备灰浆立方体，并在 1 小时后去模，并在 1 天后置于水中（“脚浴”）。目测的改变结果概括在表 3 中。

表 3

形成钙矾石的接合剂成分的含量	重量比 CaSO_4 /铝 酸钙矿物	状态	
		4 小时后	100 小时后
100%	50:50	裂缝	瓦解
	60:40	部分瓦解	瓦解
80%	50:50	裂缝	瓦解
	60:40	未受损	部分瓦解
60%	50:50	未受损	未受损
	60:40	未受损	轻微裂缝
50%	50:50	未受损	未受损
	60:40	未受损	未受损

由于不完全反应，在 W/Z 为 0.4 时，在形成钙矾石的接合剂成分的含量大于 60% 情况下，由于在水贮存过程中出现的进一步钙矾石形成而破坏结构。如果还使用根据本发明的接合剂成分用于制备用水/接合剂值小于 0.7 加工的灰浆或混凝土，则对于随后的结构水载荷，必须通过瘦化或添加水接合剂而导致足够量的水。或者通过调节剂可以使 W/Z 升高到必需的水含量。

在制备流态沥青时没有出现这些问题，因为那里无论如何不存在足量的水。

图 1

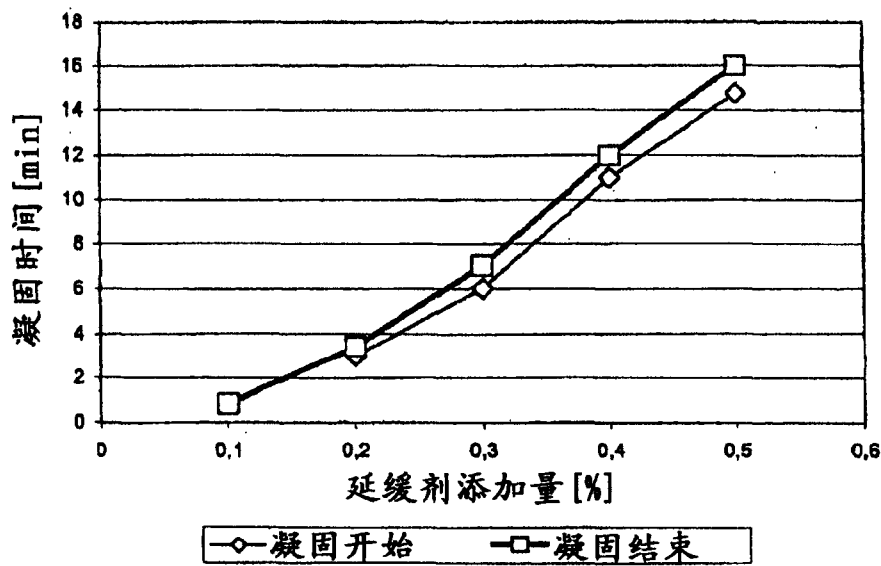


图 2

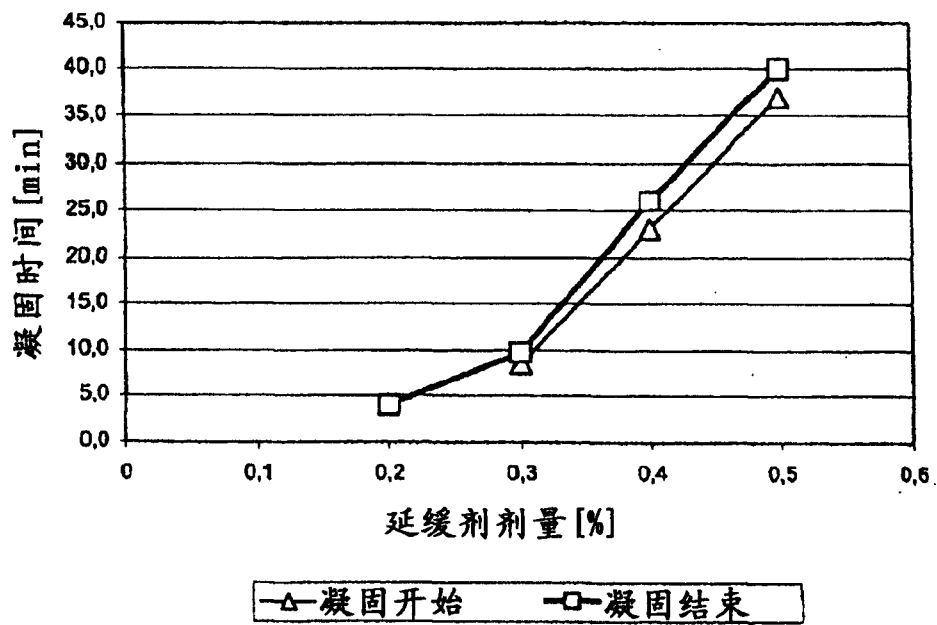


图3

