

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380103585.X

[51] Int. Cl.

C04B 22/14 (2006.01)

C04B 22/08 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 103/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100439275C

[22] 申请日 2003.11.11

[21] 申请号 200380103585.X

[30] 优先权

[32] 2002.11.19 [33] EP [31] 02025871.1

[86] 国际申请 PCT/EP2003/012579 2003.11.11

[87] 国际公布 WO2004/046059 德 2004.6.3

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.18

[73] 专利权人 SIKA 技术股份公司

地址 瑞士巴尔

[72] 发明人 M·佐默 U·梅德

F·沃姆巴赫尔 B·林德拉尔

[56] 参考文献

WO01/42165A2 2001.6.14

CA 2349997A 2001.12.21

WO 01/90024A1 2001.11.29

审查员 陆忠平

[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

代理人 周建秋

权利要求书 3 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

用于水硬性粘合剂的硬化固化促进剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及用于水硬性粘合剂的硬化固化促进剂，该硬化固化促进剂含有在水溶液中的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 硫酸铝、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 氢氧化铝和无机酸。优选地，所述固化促进剂含有在水溶液中的 10 – 50% 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 硫酸铝、5 – 30% 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 氢氧化铝和 0.5 – 10% 的无机酸。

1.一种用于水硬性粘合剂的硬化固化促进剂，该硬化固化促进剂含有在水溶液中的硫酸铝、氢氧化铝、无机酸和烷基醇胺；所述烷基醇胺的含量大于 0 至 10 重量%，其特征在于，所述用于水硬性粘合剂的硬化固化促进剂还含有流化剂和稳定剂；所述流化剂的含量为大于 0 至 5.0 重量%；所述稳定剂的含量大于 0 至 20 重量%。

2. 根据权利要求 1 所述的硬化固化促进剂，其特征在于，硫酸铝的比例为 10-50 重量%和/或氢氧化铝的比例为 5-30 重量%和/或无机酸的比例为 0.5-10 重量%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的硬化固化促进剂，其特征在于，硫酸铝的比例为 30-50 重量%和/或氢氧化铝的比例为 5-20 重量%。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的硬化固化促进剂，其特征在于，硫酸铝的比例为 40-45 重量%和/或氢氧化铝的比例为 10-17 重量%和/或无机酸的比例为 0.5-8 重量%。

5. 根据权利要求 1 所述的硬化固化促进剂，其特征在于，所述无机酸含有 1-5 重量%的磷酸和/或 0.5-3.0 重量%的硼酸。

6. 根据权利要求 1 中所述的硬化固化促进剂，其特征在于，所述硬化固化促进剂含有大于 0-5 重量%的烷基醇胺和/或大于 0-10 重量%的稳定剂和/或大于 0-3.0 重量%的流化剂。

7. 根据权利要求 1 或 6 所述的硬化固化促进剂，其特征在于，所述烷基醇胺为二乙醇胺。

8. 根据权利要求 1 或 6 所述的硬化固化促进剂, 其特征在于, 所述稳定剂为硅溶胶。

9. 根据权利要求 1 或 6 所述的硬化固化促进剂, 其特征在于, 所述流化剂为聚羧酸酯。

10. 一种硬化固化促进剂的制备方法, 其特征在于, 将根据权利要求 1-9 中任意一项所述的以水溶液形式存在的硬化固化促进剂干燥, 特别是通过喷雾干燥法干燥。

11. 根据权利要求 10 所述的硬化固化促进剂的制备方法, 其特征在于, 将所得干燥的混合物在加入到水硬性粘合剂中之前先溶于水中。

12. 一种权利要求 1-9 中任意一项所述的硬化固化促进剂的制备方法, 其特征在于, 在水溶液的制备和往水溶液产品中添加组份的过程中, 将所述溶液加热至室温-90℃的范围内。

13. 根据权利要求 12 所述的硬化固化促进剂的制备方法, 其特征在于, 将所述溶液加热至 50-80℃。

14. 一种加速水硬性粘合剂和灰泥或用它们制得的混凝土的固化的方法, 其特征在于, 将根据权利要求 1-9 中任意一项所述的硬化固化促进剂以 0.1-10 重量%的量加入到含有水硬性粘合剂的混合物中, 其中所述重量百分比是基于水硬性粘合剂的重量。

15. 权利要求 1-9 中任意一项所述的硬化固化促进剂在喷雾混凝土或喷雾灰泥中的应用。

用于水硬性粘合剂的硬化固化促进剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及如权利要求 1 前序部分所述的用于水硬性粘合剂的硬化固化促进剂。本发明还涉及如方法独立权利要求前序部分所述的用于水硬性粘合剂的硬化固化促进剂的制备方法。

背景技术

人们已经知道很多物质可以加速混凝土的硬化和固化。常用的物质为强碱性物质，如碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属硅酸盐、碱金属铝酸盐和碱土金属氯化物等。然而，所述强碱性物质会对加工器产生不利影响，如产生烧蚀作用，并且这些强碱性物质还会降低混凝土的最终强度和耐用性。

欧洲专利第 EP 0076927 B1 号公开了据说可以克服上述缺陷的用于水硬性粘合剂的不含碱的硬化促进剂。为了加速水硬性粘合剂如水泥、石灰、水硬石灰、熟石膏、灰泥以及用它们制得的混凝土的硬化和固化，可将上述含有氢氧化铝的无碱硬化固化促进剂以基于所述粘合剂重量的 0.5-10 重量%的量加入到含有上述粘合剂的混合物中。

加速硬化和固化使得上述灰泥和混凝土特别适合用作喷雾灰泥(sprayed mortar)和喷雾混凝土。

欧洲专利第 EP 0946451 B1 号公开了溶解形式的用于水硬性粘合剂的硬化固化促进剂，所述溶解形式的硬化固化促进剂在喷雾混凝土时更易于混入到混凝土中。该硬化固化促进剂含有氢氧化铝、铝盐、有机羧酸和其它物质。然而，上述硬化固化促进剂具有溶液稳定性差的缺点。

发明内容

本发明的目的是获得具有高度加速作用和长寿命的用于本发明开头部分所述种类的水硬性粘合剂的硬化固化促进剂。

根据本发明，通过权利要求 1 所述的特征可实现上述目的。

本发明的优点在于可通过利用本发明的促进剂的方式获得高稳定性，也即促进剂溶液的稳定性，并获得对水硬性粘合剂硬化和固化的高度加速作用等。

由于其加速的硬化和固化行为，添加有本发明促进剂的水硬性粘合剂可以通过喷雾方便地进行处理。

从属权利要求中公开了本发明的进一步的优选实施方式。

具体实施方式

根据本发明，用于水硬性粘合剂的硬化固化促进剂含有：在水溶液中的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 硫酸铝、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 氢氧化铝和无机酸。

根据本发明，所述硬化固化促进剂优选基本由水溶液中的下述物质组成（重量%）：

- 10-50% 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 硫酸铝，
- 5-30% 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 氢氧化铝，
- 0.5-10% 的无机酸，
- 0-10% 的烷基醇胺，
- 0-5.0% 的流化剂，
- 0-20% 的稳定剂。

至于无机酸，优选使用磷酸或硼酸，但也可能使用具有类似作用的其它无机酸，如硝酸和硫酸等。

优选使用的烷基醇胺是二乙醇胺。

优选使用聚羧酸酯 (polycarboxylate), 特别是 Sika ViscoCrete[®], 具体地是 Sika ViscoCrete[®] 20HE 作为流化剂。

优选使用硅溶胶作为稳定剂。

特别优选的硬化固化促进剂基本由下述物质组成 (重量%):

- 30-50% 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 硫酸铝, 优选为 40-45%, 和/或
- 5-20% 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 氢氧化铝, 优选为 10-17%, 和/或
- 0.5-8% 的无机酸和/或
- 0-5% 的烷基醇胺和/或
- 0.1-3.0% 的流化剂, 优选为 0.1-1.0%, 和/或
- 0-10% 的稳定剂。

还优选加入 0.5-10% 的无机酸组份, 如 H_3PO_4 磷酸和/或 H_3BO_3 硼酸, 特别优选的范围是 1-5% 的 H_3PO_4 磷酸和/或 0.5-3.0% 的 H_3BO_3 硼酸。

在上述范围内制备了多个本发明所述促进剂样品。在下述实施例中给出了上述样品的组份。

实施例 1:

将 7.60 千克 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 氢氧化铝加入到温度为 70-80℃、由 22.5 千克含结晶水的硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 与 17.06 千克水形成的溶液中, 之后将 1.14 千克磷酸溶液 (75%)、2 千克硅溶胶 (固含量为 10%) 和 1.7 千克缓蚀剂, 即 90% 二乙醇胺溶液, 加入到所得溶液中, 并搅拌半小时。

所得混合物的稳定性不少于 70 天。

实施例 2:

将 7.60 千克 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 氢氧化铝加入到温度为 70-80℃、由 22.5 千克含结晶水的硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 与 14.86 千克水形成的溶液中, 之后将 2.84

千克的磷酸溶液（75%）、0.5 千克聚羧酸酯，如高效流化剂 Sika ViscoCrete® 20HE 和 1.7 千克缓蚀剂，即 90%二乙醇胺溶液，加入到所得溶液中，并搅拌半小时。

所得混合物的稳定性不少于 70 天。

实施例 3:

将 8.00 千克 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 氢氧化铝加入到温度为 70-80℃、由 22.5 千克含结晶水的硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 与 16.56 千克水形成的溶液中，之后将 1.14 千克的磷酸溶液（75%）、0.1 千克硼酸和 1.7 千克缓蚀剂，即 90%二乙醇胺溶液，加入到所得溶液中，并搅拌半小时。

所得混合物的稳定性不少于 70 天。

实施例 4

将 8.10 千克 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 氢氧化铝加入到温度为 70-80℃、由 20.60 千克含结晶水的硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 与 21.00 千克水形成的溶液中，之后将 0.3 千克硼酸加入到所得溶液中，并搅拌半小时。

所得混合物的稳定性不少于 70 天。

实施例 5

将 8.00 千克 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 氢氧化铝加入到温度为 70-80℃、由 21.00 千克含结晶水的硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 与 20.00 千克水形成的溶液中，之后将 1.00 千克硼酸和 0.50 千克聚羧酸酯，如高效流化剂 Sika ViscoCrete® 20HE，加入到所得溶液中，并搅拌半小时。

所得混合物的稳定性不少于 70 天。

可将 0.1-10 重量%的本发明所述促进剂加入到水硬性粘合剂中。

为了测定本发明实施例 1-5 中的促进剂的效力，将 6 重量%的上述实施例的促进剂各自混入到卜特兰水泥中，并测定它们的针入度（penetrometer）值。下表中示出了针入度值和达到 200 克、600 克和 2200 克强度时各自所需的时间。针入度值是利用直径为 3 毫米的针和来自 RMU 的测试仪器进行测定的。

将没有加入促进剂的卜特兰水泥样品作为对比样，测定不加促进剂且无相应替代物时以及用相应量的水替代促进剂时相同样品组合物的针入度值。

针入度值	200 克	600 克	2200 克
实施例 1	5 分钟	7 分钟	15 分钟
实施例 2	6 分钟	8 分钟	16 分钟
实施例 3	6 分钟	9 分钟	20 分钟
实施例 4	7 分钟	14 分钟	40 分钟
实施例 5	12 分钟	20 分钟	55 分钟
没有促进剂的样品	450 分钟	485 分钟	540 分钟
没有促进剂但有等量水的样品	490 分钟	522 分钟	579 分钟

按实施例 1-5 中所述方法制得的促进剂溶液因而显示出了令人满意的加速作用数值，并在相当长的时间内保持稳定。

本发明的促进剂还可用于除混凝土外的水硬性粘合剂，如混合性混凝土、石灰、水硬石灰、熟石膏、灰泥以及用它们制得的混凝土。

当然，本发明并不仅限于上面提供和描述的实施例。以水溶液形式存在的促进剂也可以以干燥后的形式使用，例如用公知的喷雾干燥法干燥。以这种方式获得的干燥粉末易溶于水，使用前先将其溶于水中，然后按液体促进剂的使用方式使用。按实施例 1-5 中所述方法制得的样品也可在从室温（RT）到 90℃ 的温度范围内制得，但优选在 50-80℃ 的范围内制备。