



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108137424 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201680060678.6

(22)申请日 2016.10.19

(30)优先权数据

15190508.0 2015.10.20 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.04.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/075027 2016.10.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/067954 EN 2017.04.27

(71)申请人 喜利得股份公司

地址 列支敦士登沙恩

(72)发明人 A·普法伊尔 P·比洛尔

(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 11038

代理人 刘学媛

(51)Int.Cl.

C04B 40/06(2006.01)

C04B 28/06(2006.01)

C04B 111/28(2006.01)

C04B 103/00(2006.01)

C04B 111/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

用于引发矾土水泥组合物的凝固和硬化的
稳定化的水性组合物

(57)摘要

本发明涉及用于引发矾土水泥组合物的凝固和硬化的长期稳定化的含水引发剂组合物其包含至少一种活化剂组分,所述活化剂组分包含至少一种碱金属和/或碱土金属盐;至少一种促凝剂组分,所述促凝剂组分包含至少一种水溶性碱金属和/或碱土金属盐;至少一种缓凝剂,所述缓凝剂选自柠檬酸、酒石酸、乳酸、水杨酸、葡萄糖酸及其混合物;至少一种矿物填料,所述矿物填料选自石灰岩填料、刚玉、白云石、耐碱玻璃、碎石、砾石、卵石及其混合物;至少一种增稠剂,和水;涉及用于制备长期稳定化的含水引发剂组合物的方法以及涉及所述组合物在用于将锚定机构化学紧固至矿物填料中的体系中的用途。

1. 长期稳定化的含水引发剂组合物,其包含:
至少一种活化剂组分,所述活化剂组分包含至少一种碱金属和/或碱土金属盐,
至少一种促凝剂组分,所述促凝剂组分包含至少一种水溶性碱金属和/或碱土金属盐,
至少一种缓凝剂,所述缓凝剂选自柠檬酸、酒石酸、乳酸、水杨酸、葡糖酸及其混合物,
至少一种矿物填料,所述矿物填料选自石灰岩填料、刚玉、白云石、耐碱玻璃、碎石、砾石、卵石及其混合物,
至少一种增稠剂,和水。
2. 根据权利要求1所述的长期稳定化的含水引发剂组合物,其中所述至少一种活化剂组分和至少一种促凝剂组分包括锂金属盐的混合物。
3. 根据权利要求1或2所述的长期稳定化的含水引发剂组合物,其中所述至少一种缓凝剂为柠檬酸、酒石酸或其混合物。
4. 根据前述权利要求任一项所述的长期稳定化的含水引发剂组合物,其中所述至少一种矿物填料具有不超过500 μm 的平均粒度。
5. 根据前述权利要求任一项所述的长期稳定化的含水引发剂组合物,其中所述至少一种矿物填料为石灰岩填料或石灰岩填料的混合物。
6. 根据前述权利要求任一项所述的长期稳定化的含水引发剂组合物,其中所述含水引发剂组合物具有至少6个月的保存期。
7. 根据前述权利要求任一项所述的长期稳定化的含水引发剂组合物,其中所述含水引发剂组合物为浆料或糊料的形式。
8. 根据前述权利要求任一项所述的长期稳定化的含水引发剂组合物,其中所述含水引发剂组合物具有高于10的pH值。
9. 根据前述权利要求任一项所述的长期稳定化的含水引发剂组合物,其中所述含水引发剂组合物包含
 - 0.1重量%至4重量%的氢氧化锂,
 - 0.1重量%至5重量%的硫酸锂或硫酸锂一水合物,
 - 0.05重量%至5重量%的柠檬酸,
 - 0.05重量%至4重量%的酒石酸,
 - 35重量%至45重量%的第一矿物填料,
 - 15重量%至25重量%的第二矿物填料,
 - 10重量%至20重量%的第三矿物填料,
 - 0.01重量%至0.5重量%的增稠剂,和
 - 15重量%至25重量%的水。
10. 根据权利要求9所述的长期稳定化的含水引发剂组合物,其中所述第一矿物填料、所述第二矿物填料和所述第三矿物填料为碳酸钙细料。
11. 用于制备根据前述权利要求任一项所述的长期稳定化的含水引发剂组合物的方法,其包括以下步骤:
 - i) 将水引入混合罐,
 - ii) 任选地在搅拌下溶解和添加所述至少一种活化剂组分和所述至少一种促凝剂组分,

- iii) 任选地将所述至少一种缓凝剂溶解和添加至该混合物,
- iv) 逐步添加所述至少一种矿物填料,同时增大搅拌速率,
- v) 添加增稠剂,和
- vi) 继续搅拌直至完全均质化。

12. 用于活化固化性水相矾土水泥组分的凝固和硬化的方法,其包括以下步骤:

- i) 将根据权利要求1至10任一项所述的长期稳定化的含水引发剂组合物添加至所述水相矾土水泥组分,和
- ii) 将其混合。

13. 根据权利要求1至10任一项所述的长期稳定化的含水引发剂组合物的用途,将其用于包含固化性水相矾土水泥组分的砂浆体系中。

14. 根据权利要求1至10任一项所述的长期稳定化的含水引发剂组合物的用途,将其作为包含固化性水相矾土水泥组分的双组分砂浆体系中的第一组分。

15. 根据权利要求14所述的用途,其中所述双组分砂浆体系具有至少5min的初始凝固时间。

16. 根据权利要求1至10任一项所述的长期稳定化的含水引发剂组合物的用途,用于活化用于将锚定机构化学紧固在矿物表面中的固化性水相矾土水泥组分的凝固和硬化。

17. 根据权利要求16所述的用途,其中所述锚定机构为锚杆、螺纹锚杆、螺栓或钢筋。

18. 根据权利要求16或17所述的用途,其中所述矿物表面是由砖砌体、混凝土、透水性混凝土或天然石材制成的结构。

用于引发矾土水泥组合物的凝固和硬化的稳定化的水性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于引发矾土水泥组合物的凝固和硬化的长期稳定化的含水引发剂组合物。尤其是,所述长期稳定化的含水引发剂组合物包含至少一种活化剂组分,所述活化剂组分包含至少一种碱金属和/或碱土金属盐;至少一种促凝剂组分,所述促凝剂组分包含至少一种水溶性碱金属和/或碱土金属盐;至少一种缓凝剂,所述缓凝剂选自柠檬酸、酒石酸、乳酸、水杨酸、葡糖酸及其混合物;至少一种矿物填料,所述矿物填料选自石灰岩填料、刚玉、白云石、耐碱玻璃、碎石、砾石、卵石及其混合物;至少一种增稠剂和水。此外,本发明涉及用于制备长期稳定化的含水引发剂组合物的方法以及涉及所述组合物在用于将锚定机构,优选金属元件化学紧固在矿物表面,如砖砌体、混凝土、透水性混凝土或天然石材制成的结构中的体系中的用途。

背景技术

[0002] 水性组合物,尤其是水性悬浮体为含有大到足够沉淀的固体颗粒并且变成或多或少的流体或浆料形式的非均相混合物。这样的悬浮体的有利之处在于,它们形成待直接用于建筑化学的任意应用,如将锚定机构,优选金属元件如锚杆,尤其是螺纹杆、螺栓、钢筋等化学紧固至矿物表面如砖砌体、混凝土、透水性混凝土或天然石材制成的结构中的凹部如钻孔中的即用型溶液。

[0003] 例如,在需要快速固化时使用基于可自由基聚合的树脂的有机体系。然而,这样的体系通常被认为对环境和对处理它们的人是污染性、昂贵、潜在有害和/或毒性的并且它们经常需要特别标记。

[0004] 为了克服这些缺点,已开发了基于矾土水泥的主要是矿物的体系。矾土水泥具有作为其主要成分的铝酸一钙并且被广泛地用于建造和建筑业中,因为最终产品在较长时间内表明了高水平的机械性能。矾土水泥还耐碱并且比硅酸盐水泥快得多地达到其最大强度以及能够承受硫酸盐的溶液。因此,优选将矾土水泥体系用于化学锚定领域。

[0005] 尤其是存在许多双组分砂浆体系(有时也被称为成套包),其中旨在在使用前或在应用期间混合每个组分,从而引发固化过程来提供锚定机构在矿物表面中的良好的化学紧固。一种组分提供稳定化的水泥质组合物,其之后通过另一组分引发以凝固和硬化。

[0006] 由现有技术已知矾土水泥的凝固和硬化的添加剂。例如US 3,826,665描述了用于改进矾土水泥的凝固和硬化的佐剂组合物。

[0007] DE 2 311 239描述了用于改进矾土水泥和砂浆的凝固和硬化性质的佐剂组合物,其包含氧化锂,水溶性锂盐和羟基化的有机酸或其盐或酯。将所述流体在它们制造期间直接引入矾土水泥或引入砂浆和混凝土或者可以将其在应用期间添加至混合水。然而,该体系的不利之处在于这样的事实,即不能将活化剂组合物储存足够的时间从而是即用的,并且因此不得不取决于期望的凝固和硬化时间在使用之前新制,这暗示在应用前更多的工序步骤。

[0008] 当涉及将锚定机构化学紧固在矿物表面中时,并非总是需要快的固化时间,即短于5分钟。另外,大多数已知体系对于所产生的组合物的大多数实践应用而言缺乏足够的流动性。这样的现有技术组合物还在升高的温度影响下还经常展现出在相对短的时间开裂的倾向或并不显示出所期望的机械性能。此外,并不能将这些体系在使用前长时间储存。

[0009] 因此,存在对用于引发矾土水泥组合物的凝固和硬化的长期稳定化的含水引发剂组合物的需求,其在环境方面、健康 and 安全性、处理、储存时间和在应用时砂浆的凝固和硬化之间的良好平衡方面优于现有技术体系。此外,更令人感兴趣的是提供长期稳定化的含水引发剂组合物,可以将其用于将锚定机构化学紧固在矿物表面中而不负面地影响化学锚定体系的处理、特性和机械性能的多组分体系中。

[0010] 鉴于上述,本发明的目的在于提供长期稳定化的含水引发剂组合物,其克服了现有技术组合物的不利之处。尤其是目的在于提供即用的长期稳定化的含水引发剂组合物,其易于处理并且对环境友好,其可以在使用前稳定储存一定时间段,其显示出在应用时凝固和硬化之间的良好平衡并且在其涉及化学紧固锚定机构时甚至在升高的温度影响下仍然导致体系的优异的机械性能。

[0011] 此外,本发明的目的在于提供用于制备可以用于多组分体系中的长期稳定化的含水引发剂组合物的方法,其是成本有效的、环境友好的、易于进行并且导致稳定和易于应用的含水引发剂组合物。

[0012] 除此以外,目的还在于提供用于活化固化性水相矾土水泥组分的凝固和硬化的方法,其可以容易地进行,导致可以用于将锚定机构化学紧固在矿物表面中的领域中的化学锚栓。

[0013] 此外,本发明的目的在于提供可被用于多组分体系,尤其是双组分体系中的长期稳定化的含水引发剂组合物,所述体系用于将锚定机构,优选金属元件化学紧固在矿物表面,如由砖砌体、混凝土、透水性混凝土或天然石材制成的结构中。

[0014] 这些和其它目的如同它们将会由保证本发明的描述而变得显而易见那样,通过如在独立权利要求中描述的本发明得以解决。从属权利要求涉及优选的实施方案。

发明内容

[0015] 在一个方面,本发明提供了用于引发矾土水泥组合物的凝固和硬化的长期稳定化的含水引发剂组合物,其在室温和在升高的温度在一定时间段内是稳定的。尤其是,所述长期稳定化的含水引发剂组合物包含至少一种活化剂组分,所述活化剂组分包含至少一种碱金属和/或碱土金属盐;至少一种促凝剂组分,所述促凝剂组分包含至少一种水溶性碱金属和/或碱土金属盐;至少一种缓凝剂,所述缓凝剂选自柠檬酸、酒石酸、乳酸、水杨酸、葡萄糖酸及其混合物;至少一种矿物填料,所述矿物填料选自石灰岩填料、刚玉、白云石、耐碱玻璃、碎石、砾石、卵石及其混合物;至少一种增稠剂,和水。

[0016] 在另一方面,本发明提供了用于制备所述长期稳定化的含水引发剂组合物的方法。

[0017] 在又一方面,本发明提供了使用长期稳定化的含水引发剂组合物活化固化性水相矾土水泥组分的凝固和硬化的方法。

[0018] 在又一方面,本发明提供了长期稳定化的含水引发剂组合物,其可以在多组分体

系中,尤其是双组分体系中用于将锚定机构,优选金属元件化学紧固在矿物表面,如由砖砌体、混凝土、透水性混凝土或天然石材制成的结构中。

具体实施方式

[0019] 以下术语和定义将被用于本发明的上下文中:

[0020] 如本发明的上下文中所使用,除非上下文另有明确规定,否则单数形式“一个/一种(a/an)”还包括相应的复数。因此除非另有规定,否则术语“一个/一种(a/an)”旨在意指“一个/种或更多个/种”或“至少一个/种”。

[0021] 本发明上下文中的术语“矾土水泥”是指主要由水硬性活性铝酸钙盐组成的铝酸钙水泥。替代性名称为“高氧化铝水泥”或法语的“Ciment fondu”。铝酸钙水泥的主要活性成分为铝酸一钙(CaAl_2O_4 , $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 或水泥化学家记法中的CA)。

[0022] 本发明的上下文中的术语“保存期”是指这样的时间,在所述时间期间,组分保持固体产物的或多或少的流体水性组合物的形式,能够通过机械手段返回到水性组合物,而不凝固或损失其反应性。

[0023] 本发明的上下文中的术语“引发剂”是指改变化学环境以开始特定的化学反应的化合物或组合物。在本发明中,引发剂改变砂浆组合物的pH值,由此使最终混合物中的水硬性粘合剂解阻(de-blocking)。

[0024] 本发明的上下文中的术语“缓凝剂”是指改变化学环境以延迟特定的化学反应的化合物或组合物。在本发明中,缓凝剂改变砂浆组合物的铝酸钙水泥的水合能力,由此延迟最终混合物中的水硬性粘合剂作用。

[0025] 本发明的上下文中的术语“初始凝固时间”是指组分A和长期稳定化的含水引发剂组合物的混合物在混合之后开始凝固的时间。在混合之后的时间段期间,混合物保持在或多或少的流体水性组合物,即固体产物的悬浮体或浆料的形式。

[0026] 本发明的上下文中的术语“稳定(的)”或“稳定化(的)”意指含水引发剂组合物的粘度和pH值在储存期间并不改变太多并且组合物并不凝固或硬化。

[0027] 本发明的上下文中的术语“长期稳定化的含水引发剂组合物”关于双组分砂浆体系还被称为组分B。

[0028] 本发明涉及长期稳定化的含水引发剂组合物,其包含至少一种活化剂组分,所述活化剂组分包含至少一种碱金属和/或碱土金属盐;至少一种促凝剂组分,所述促凝剂组分包含至少一种水溶性碱金属和/或碱土金属盐;至少一种缓凝剂,所述缓凝剂选自柠檬酸、酒石酸、乳酸、水杨酸、葡糖酸及其混合物;至少一种矿物填料,所述矿物填料选自石灰岩填料、刚玉、白云石、耐碱玻璃、碎石、砾石、卵石及其混合物;至少一种增稠剂,和水。

[0029] 尤其是,活化剂组分由选自以下的至少一种碱金属和/或碱土金属盐组成:氢氧化物、氯化物、硫酸盐、磷酸盐、磷酸一氢盐、磷酸二氢盐、硝酸盐、碳酸盐及其混合物,优选活化剂组分为碱金属或碱土金属盐,更优选为钙金属盐如氢氧化钙、硫酸钙、碳酸钙或磷酸钙,钠金属盐如氢氧化钠、硫酸钠、碳酸钠或磷酸钠,或锂金属盐如氢氧化锂、硫酸锂、碳酸锂或磷酸锂,最优选为氢氧化锂。在一个优选的实施方案中,用于长期稳定化的含水引发剂组合物中的氢氧化锂为氢氧化锂的10%水溶液。

[0030] 本发明的长期稳定化的含水引发剂组合物(在下文也被称为长期稳定化的含水引

发剂组合物)包含至少约0.01重量%,优选至少约0.02重量%,更优选至少约0.05重量%,最优选至少约1.0重量%,约0.01重量%至约40重量%,优选约0.02重量%至约35重量%,更优选约0.05重量%至约30重量%,最优选约1.0重量%至约25重量%的所述活化剂,基于长期稳定化的含水引发剂组合物的总重量计。在特别优选的实施方案中,活化剂包含水和氢氧化锂。长期稳定化的含水引发剂组合物中所包含的水含量为至少约1重量%,优选至少约5重量%,更优选至少约10重量%,最优选至少约20重量%,约1重量%至约60重量%,优选约5重量%至约50重量%,更优选约10重量%至约40重量%,最优选约15重量%至约30重量%,基于长期稳定化的含水引发剂组合物的总重量计。长期稳定化的含水引发剂组合物中所包含的氢氧化锂含量为至少约0.1重量%,优选至少约0.5重量%,更优选至少约1.0重量%,最优选至少约1.5重量%,约0.1重量%至约5重量%,优选约0.5重量%至约4重量%,更优选约1.0重量%至约3重量%,最优选约1.5重量%至约2.5重量%,基于长期稳定化的含水引发剂组合物的总重量计。在最优选的实施方案中,长期稳定化的含水引发剂组合物包含约2重量%至约20重量%的10%氢氧化锂水溶液,基于长期稳定化的含水引发剂组合物的总重量计。

[0031] 促凝剂组分由至少一种碱金属和/或碱土金属盐组成,所述碱金属和/或碱土金属盐选自氢氧化物、氯化物、硫酸盐、磷酸盐、磷酸一氢盐、磷酸二氢盐、硝酸盐、碳酸盐及其混合物,优选促凝剂组分为碱金属或碱土金属盐,还优选为水溶性碱金属或碱土金属盐,更优选为钙金属盐如氢氧化钙、硫酸钙、碳酸钙、氯化钙、甲酸钙或磷酸钙,钠金属盐如氢氧化钠、硫酸钠、碳酸钠、氯化钠、甲酸钠或磷酸钠,或锂金属盐如氢氧化锂、硫酸锂、硫酸锂一水合物、碳酸锂、氯化锂、甲酸锂或磷酸锂,最优选为硫酸锂或硫酸锂一水合物。长期稳定化的含水引发剂组合物包含至少约0.01重量%,优选至少约0.05重量%,更优选至少约0.1重量%,最优选至少约1.0重量%,约0.01重量%至约25重量%,优选约0.05重量%至约20重量%,更优选约0.1重量%至约15重量%,最优选约1.0重量%至约10重量%的所述促凝剂,基于长期稳定化的含水引发剂组合物的总重量计。

[0032] 在本发明的长期稳定化的含水引发剂组合物的尤其优选的实施方案中,10%氢氧化锂水溶液/硫酸锂或硫酸锂一水合物的比例为7/1或6/1。

[0033] 根据本发明的长期稳定化的含水引发剂组合物中所包含的至少一种缓凝剂选自柠檬酸、酒石酸、乳酸、水杨酸、葡糖酸及其混合物,优选为柠檬酸和酒石酸的混合物。长期稳定化的含水引发剂组合物包含至少约0.1重量%,优选至少约0.2重量%,更优选至少约0.5重量%,最优选至少约1.0重量%,约0.1重量%至约25重量%,优选约0.2重量%至约15重量%,更优选约0.5重量%至约15重量%,最优选约1.0重量%至约10重量%的所述缓凝剂,基于长期稳定化的含水引发剂组合物的总重量计。

[0034] 在本发明的长期稳定化的含水引发剂组合物的特别优选的实施方案中,柠檬酸/酒石酸的比例为1.6/1。

[0035] 为了保证足够的加工时间,由此初始凝固时间为至少5min以上,除了引发剂组分以外,以不同的浓度使用防止砂浆组合物过早硬化的至少一种缓凝剂。

[0036] 根据本发明的长期稳定化的含水引发剂组合物中所包含的至少一种矿物填料选自石灰岩填料、砂、碎石、砾石、卵石及其混合物,优选为石灰岩填料如各种碳酸钙、刚玉和白云石。长期稳定化的含水引发剂组合物的至少一种矿物填料优选为碳酸钙或碳酸钙的混

合物。长期稳定化的含水引发剂组合物包含至少约30重量%，优选至少约40重量%，更优选至少约50重量%，还更优选至少约60重量%，最优选至少约70重量%，约30重量%至约95重量%，优选约35重量%至约90重量%，更优选约40重量%至约85重量%，还更优选约45重量%至约80重量%，最优选约50重量%至约75重量%的至少一种矿物填料，基于长期稳定化的含水引发剂组合物的总重量计。选择所述至少一种矿物填料，以获得对矾土水泥粒度的粒度互补。

[0037] 优选的是至少一种矿物填料具有不超过500 μm ，更优选不超过400 μm ，最优选不超过350 μm 的平均粒度。

[0038] 在本发明的特别优选的实施方案中，长期稳定化的含水引发剂组合物中所包含的至少一种矿物填料为三种不同碳酸钙的混合物，即碳酸钙细料，如不同的**Omyacarb[®]**类型(Omya International AG, 德国)。最优选地，第一碳酸钙具有约3.2 μm 的平均粒度(d50%)和在45 μm 筛上的0.05%的残留(根据ISO 787/7测定)。第二碳酸钙具有约7.3 μm 的平均粒度(d50%)和在140 μm 筛上的0.5%的残留(根据ISO 787/7测定)。第三碳酸钙具有约83 μm 的平均粒度(d50%)和在315 μm 筛上的1.0%的残留(根据ISO 787/7测定)。在本发明的长期稳定化的含水引发剂组合物的尤其优选的实施方案中，第一碳酸钙/第二碳酸钙/第三碳酸钙的比例为1/1.5/2或1/1.4/2.2。

[0039] 在有利的实施方案中，本发明的长期稳定化的含水引发剂组合物进一步包括以下单独或组合的特性。

[0040] 长期稳定化的含水引发剂组合物可以另外包含增稠剂。待用于本发明中的增稠剂可以选自膨润土、二氧化硅、石英、基于丙烯酸酯的增稠剂如碱溶性或碱溶胀性乳液、气相法二氧化硅、粘土和钛酸盐螯合剂。示例性提及的是聚乙烯醇(PVA)，疏水改性的碱溶性乳液(HASE)，本领域中称为HEUR的疏水改性的氧化乙烯氨基甲酸酯聚合物和纤维素增稠剂如羟甲基纤维素(HMC)、羟乙基纤维素(HEC)、疏水改性的羟乙基纤维素(HMHEC)、羧甲基纤维素钠(SCMC)、羧甲基2-羟乙基纤维素钠、2-羟丙基甲基纤维素、2-羟乙基甲基纤维素、2-羟丁基甲基纤维素、2-羟乙基乙基纤维素、2-羟丙基纤维素，凹凸棒石粘土及其混合物。合适的增稠剂是商业上可得的产品如Optigel WX (BYK-Chemie GmbH, 德国)、Rheolate 1 (Elementis GmbH, 德国)和Acrysol ASE-60 (The Dow Chemical Company)。长期稳定化的含水引发剂组合物包含至少约0.01重量%，优选至少约0.05重量%，更优选至少约0.1重量%，最优选至少约0.3重量%，约0.01重量%至约15重量%，优选约0.05重量%至约10重量%，更优选约0.1重量%至约5重量%，最优选约0.3重量%至约1重量%的所述增稠剂，基于长期稳定化的含水引发剂组合物的总重量计。

[0041] 缓凝剂和增稠剂的存在并不改变长期稳定化的含水引发剂组合物的整体无机特性。

[0042] 包含引发剂和缓凝剂的长期稳定化的含水引发剂组合物存在于水相中，优选以浆料或糊料形式存在。

[0043] 优选的是，长期稳定化的含水引发剂组合物的pH值为高于10，更优选高于11，且最优选为高于12，尤其是在介于10和14之间，优选介于11和13之间的范围。

[0044] 在优选的实施方案中，组分B包含以下组分或由以下组分组成：

[0045] 0.1重量%至4重量%的氢氧化锂，

- [0046] 0.1重量%至5重量%的硫酸锂或硫酸锂一水合物，
- [0047] 0.05重量%至5重量%的柠檬酸，
- [0048] 0.05重量%至4重量%的酒石酸，
- [0049] 35重量%至45重量%的第一矿物填料，
- [0050] 15重量%至25重量%的第二矿物填料，
- [0051] 10重量%至20重量%的第三矿物填料，
- [0052] 0.01重量%至0.5重量%的增稠剂，和15重量%至25重量%的水。
- [0053] 在最优选的实施方案中，组分B包含以下组分或由以下组分组成：
- [0054] 1.5重量%至2.5重量%的氢氧化锂，
- [0055] 1重量%至4重量%的硫酸锂或硫酸锂一水合物，
- [0056] 1重量%至3重量%的柠檬酸，
- [0057] 0.5重量%至2重量%的酒石酸，
- [0058] 35重量%至45重量%的第一矿物填料，
- [0059] 15重量%至25重量%的第二矿物填料，
- [0060] 10重量%至20重量%的第三矿物填料，
- [0061] 0.01重量%至0.5重量%的增稠剂，和15重量%至25重量%的水。
- [0062] 在最优选的替代性实施方案中，组分B包含以下组分或由以下组分组成：
- [0063] 3重量%至4重量%的氢氧化锂，
- [0064] 1重量%至10重量%的硫酸锂或硫酸锂一水合物，
- [0065] 1重量%至5重量%的柠檬酸，
- [0066] 1重量%至3重量%的酒石酸，
- [0067] 25重量%至35重量%的第一矿物填料，
- [0068] 15重量%至25重量%的第二矿物填料，
- [0069] 10重量%至20重量%的第三矿物填料，
- [0070] 0.01重量%至0.5重量%的增稠剂，和30重量%至40重量%的水。
- [0071] 在另一最优选的实施方案中，组分B包含以下组分或由以下组分组成：
- [0072] 0.2重量%至1.5重量%的氢氧化锂，
- [0073] 0.1重量%至1.0重量%的硫酸锂或硫酸锂一水合物，
- [0074] 0.1重量%至1.0重量%的柠檬酸，
- [0075] 0.1重量%至0.5重量%的酒石酸，
- [0076] 35重量%至45重量%的第一矿物填料，
- [0077] 15重量%至25重量%的第二矿物填料，
- [0078] 10重量%至20重量%的第三矿物填料，
- [0079] 0.01重量%至0.5重量%的增稠剂和15重量%至25重量%的水。
- [0080] 可以如下制备根据本发明的长期稳定化的含水引发剂组合物：将促凝剂溶于活化剂的水溶液中，然后随后添加缓凝剂以及使混合物均质化。逐步添加一种或多种填料，同时增大搅拌速率直至混合物均质化。最后添加增稠剂直至混合物完全均质化。因此，用于制备根据本发明的长期稳定化的含水引发剂组合物的方法包括以下步骤：
- [0081] i) 将水引入混合罐，

- [0082] ii) 任选地在搅拌下溶解和添加至少一种活化剂组分和至少一种促凝剂组分，
[0083] iii) 任选地将至少一种缓凝剂溶解和添加至该混合物，
[0084] iv) 逐步添加至少一种矿物填料，同时增大搅拌速率，
[0085] v) 添加增稠剂，和
[0086] vi) 继续搅拌直至完全均质化。

[0087] 将长期稳定化的含水引发剂组合物储存在紧密密封的容器中以避免水在环境温度和和40℃蒸发并且在若干时间间隔之后，即在1周、4周、3个月和6个月评价流动性、均质性(沉降的指示)和pH值方面的任何改变。全部组分的性质在6个月之后保持不受影响，表明了环境温度直至40℃，即在约20℃至约40℃的温度范围内至少1周，优选至少4周，更优选至少3个月且最优选至少6个月的保存期。

[0088] 可以将长期稳定化的含水引发剂组合物用于活化固化性水相矾土水泥组分的凝固和硬化的方法中。

[0089] 根据本发明的方法包括以下步骤：

- [0090] i) 将上述长期稳定化的含水引发剂组合物添加至水相矾土水泥组分，和
[0091] ii) 将其混合。

[0092] 优选地，长期稳定化的含水引发剂组合物可以添加到的水泥组分基于水相矾土水泥(CA)或水相硫铝酸钙水泥(CAS)。可以使用的铝酸钙水泥的特征在于快速凝固和快速硬化，快速干燥和收缩补偿(在与硫酸钙混合时)，对腐蚀和收缩的优异抗性。适合于使用的这样的铝酸钙水泥例如是**Ternal[®] White** (Kerneos, 法国)。

[0093] 尤其是，水泥组分可以包含至少约40重量%，优选至少约50重量%，更优选至少约60重量%，最优选至少约70重量%，约40重量%至约95重量%，优选约50重量%至约85重量%，更优选约60重量%至约80重量%，最优选约70重量%至约75重量%的矾土水泥，基于水泥组分的总重量计。

[0094] 替代性地，水泥组分可以包含至少约20重量%，优选至少约30重量%，更优选至少约40重量%，最优选至少约50重量%，约20重量%至约80重量%，优选约30重量%至约70重量%，更优选约35重量%至约60重量%，最优选约40重量%至约55重量%的矾土水泥，基于组分A的总重量计，和至少约5重量%，优选至少约10重量%，更优选至少约15重量%，最优选至少约20重量%，约1重量%至约50重量%，优选约5重量%至约40重量%，更优选约10重量%至约30重量%，最优选约15重量%至约25重量%的硫酸钙，优选半水合硫酸钙，基于水泥组分的总重量计。所述水泥组分的CaSO₄/CAC的比例应当小于或等于35:65。

[0095] 优选地，可以通过阻滞剂阻滞水泥组分，所述阻滞剂选自硼酸、羧酸、磷酸、偏磷酸、亚磷酸、膦酸及其盐。相对于水硬性粘合剂总重量的以重量计的矾土水泥和/或硫铝酸钙水泥的量高于任意以下值：50%、60%、70%、80%、90%、95%、99%或为100%。

[0096] 水泥组分可以进一步包括单独或组合的以下特征。水泥组分中可以包含的增塑剂可以选自低分子量(LMW)聚丙烯酸聚合物，来自聚磷酸酯polyox和聚碳酸酯polyox家族的超增塑剂和来自聚羧酸酯醚组的乙基丙烯酸系超增塑剂及其混合物，例如Ethacryl[™] G (Coatex, Arkema Group, 法国)，Acumer[™] 1051 (Rohm and Haas, 英国)或**Sika[®] ViscoCrete[®]-20HE** (Sika, 德国)。合适的增塑剂是商业上可得的产品。

[0097] 水泥组分可以另外包含增稠剂。可以使用的增稠剂可以选自有机产品如黄原胶、维纶胶(welan gum)或**DIUTAN**[®]胶(CPKelko, 美国)、淀粉衍生的醚、瓜尔胶衍生的醚、聚丙烯酰胺、角叉菜胶、琼脂, 和矿物产品如粘土, 及其混合物。合适的增稠剂是商业上可得的产品。

[0098] 水泥组分可以进一步包含抗菌剂或杀生物剂。可以使用的抗菌剂或杀生物剂可以选自异噻唑啉酮家族的化合物, 如甲基异噻唑啉酮(MIT)、辛基异噻唑啉酮(OIT)和苯并异噻唑啉酮(BIT)和它们的混合物。合适的抗菌剂或杀生物剂是商业上可得的产品。示例性提及的是Ecocide K35R(Progiven, 法国)和Nuosept OB 03(Ashland, 荷兰)。

[0099] 水泥组分可以替代性地包含至少一种填料, 尤其是有机或矿物填料。填料可以选自石英粉, 优选具有约16 μ m的平均颗粒尺寸(d50%)的石英粉, 石英砂, 粘土, 飞灰, 气相法二氧化硅, 碳酸盐化合物, 颜料, 钛氧化物, 轻质填料, 和它们的混合物。合适的矿物填料是商业上可得的产品。示例性提及的是石英粉Millisil W12或W6(Quarzwerke GmbH, 德国)。

[0100] 水泥组分中所包含的水含量可以为至少约1重量%, 优选至少约5重量%, 更优选至少约10重量%, 最优选至少约20重量%, 约1重量%至约50重量%, 优选约5重量%至约40重量%, 更优选约10重量%至约30重量%, 最优选约15重量%至约25重量%, 基于水泥组分的总重量计。

[0101] 增塑剂、增稠剂以及抗菌剂或杀生物剂的存在并不改变水泥组分的整体无机特性。

[0102] 包含矾土水泥或硫铝酸钙水泥的长期稳定化的含水引发剂组合物可以添加至的水泥组分优选存在于水相中, 最优选以浆料或糊料形式存在。

[0103] 将根据本发明的长期稳定化的含水引发剂组合物用于包含固化性水相矾土水泥组分的砂浆体系中。尤其是, 将长期稳定化的含水引发剂组合物作为第一组分用于包含固化性水相矾土水泥组分的双组分砂浆体系中。优选地, 使用根据本发明的长期稳定化的含水引发剂组合物导致具有至少5min的初始凝固时间的双组分砂浆体系。

[0104] 尤其是, 将根据本发明的长期稳定化的含水引发剂组合物用于活化用于将锚定机构化学紧固在矿物表面中的固化性水相矾土水泥组分的凝固和硬化。优选地, 锚定机构为锚杆、螺纹锚杆、螺栓或钢筋。待将锚定机构紧固至其中的矿物表面是由砖砌体、混凝土、透水性混凝土或天然石材制成的结构。

[0105] 以下实施例说明了本发明而不由此对其进行限制。

[0106] 实施例

[0107] 1. 长期稳定化的含水引发剂组合物的制备

[0108] 一开始通过混合表1中详述的成分制备长期稳定化的含水引发剂组合物(对比实施例B1和B2, 本发明的实施例B3和B4)。给出的份额以重量%表示。

[0109] 长期稳定化的含水引发剂组合物的典型的混合规程为如下: 将硫酸锂溶于10%氢氧化锂水溶液, 然后将羧酸溶于该混合物中并且将其在500rpm完全均质化至少30min; 逐步添加填料或填料混合物, 同时在5min的时间段内将搅拌速率增大至2000rpm并且将其在2000rpm继续均质化约10min; 最后在搅拌下添加增稠剂, 并且在3min时间段内将搅拌速率增大至2500rpm; 最后继续均质化5min。

[0110] 表1: 长期稳定化的含水引发剂组合物的组成。

[0111]

		对比实施例		本发明的实施例	
化合物	功能	B1	B2	B3	B4
LiOH 10% (水)	活化剂	20.14	19.60	19.59	33.54

[0112]

Li₂SO₄	促凝剂	2.37	2.66	2.66	4.57
柠檬酸	缓凝剂	-	1.64	1.64	2.81
酒石酸	缓凝剂	-	1.02	1.02	1.75
填料 1	填料	36.77¹	44.93⁴	35.78¹	27.22¹
填料 2	填料	23.26²	19.47⁵	22.53²	17.14²
填料 3	填料	17.00³	10.48⁶	16.54³	12.58³
Optigel WX	增稠剂	0.20	0.20	0.20	0.35

[0113] LiOH 10% (水), 由Bern Kraft GmbH, 德国销售

[0114] Li₂SO₄, 由Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 德国销售

[0115] 柠檬酸, 由Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 德国销售

[0116] 酒石酸, 由Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 德国销售

[0117] ¹Omyacarb 130-AI, 由Omya International AG, 德国销售[0118] ²Omyacarb 15-H AI, 由Omya International AG, 德国销售[0119] ³Omyacarb 2-AI, 由Omya International AG, 德国销售[0120] ⁴Quarzsand F32, 由Quarzwerke GmbH, 德国销售[0121] ⁵Millisil W6, 由Quarzwerke GmbH, 德国销售[0122] ⁶Millisil W12, 由Quarzwerke GmbH, 德国销售

[0123] Optigel WX, 由Rockwood Clay Additives GmbH, 德国销售

[0124] 2. 长期稳定化的含水引发剂组合物的稳定性监测

[0125] 将长期稳定化的含水引发剂组合物(对比实施例B1和B2, 本发明的实施例B3和B4)储存在紧密密封的容器以避免水在环境温度和40°C蒸发并且在若干时间间隔之后, 即在1周、4周、3个月和6个月评价流动性、均质性和pH值方面的任何改变。还测试了引发能力。

[0126] 测量pH值是监测水性组合物(即悬浮体)的稳定性的良好途径。如果长期稳定化的含水引发剂组合物的pH值明显改变, 则认为它是不稳定的。

[0127] 均质性的评价是监测水性组合物(即悬浮体)的稳定性的良好途径。如果长期稳定化的含水引发剂组合物开始硬化和沉降, 则认为它是不稳定的。将均质性的评价用作沉降的指示。

[0128] 本发明的含水引发剂组合物B3和B4的性质, 尤其是全部组分的性质在6个月之后保持不受影响, 因此在环境温度和40°C的温度的保存期为至少6个月。pH值保持在高于

12.引发能力分别与新制的组分B3和B4相比得以完全保留。

[0129] 然而,对比含水引发剂组合物B1和B2的性质,尤其是B2的性质,全部组分在1周后就已改变。对比含水引发剂组合物B2在环境温度和40℃的温度开始硬化和沉降,导致不稳定的组合物,其既不可以储存足够的时间也不可用于砂浆应用。

[0130] 3.固化性水相矾土水泥组分的引发

[0131] 通过活化固化性水相矾土水泥组分的凝固和硬化来评价本发明的长期稳定化的含水引发剂组合物的引发能力,包括以下步骤:将长期稳定化的含水引发剂组合物B1至B4添加至水相矾土水泥组分(组合物A1至A3,表2),并将其混合。

[0132] 一开始通过混合表2中详述的成分来制备水相矾土水泥组分(A1至A3)。给出的份额以重量%表示。

[0133] 水相矾土水泥组分的典型的混合规程为如下:称量出必要量的水,将所述水引入混合杯中并且在搅拌下缓慢地向其中添加磷酸直至获得约2的pH值;添加增塑剂并且在100至200rpm均质化2分钟;在大桶中预混合Ternal **White**[®]和填料并且分步添加该混合物,同时在200rpm缓慢搅拌以避免团块形成,将搅拌速率增大至4000rpm;获得的pH值应当为约4;缓慢地添加增稠剂并且最后添加抗菌剂或杀生物剂和5000rpm将其均质化5min。

[0134] 表2:水相矾土水泥组分的组成

化合物	功能	实施例		
		A1	A2	A3
去离子水		19.78	19.98	20.00
85%磷酸	阻滞剂	0.90	0.91	0.9
Ternal White	铝酸盐水泥	70.00	77.80	40.50
半水合 CaSO ₄	钙矾石前体	-	-	17.3
Millisil W12	填料	8.00	-	20.00
Acumer TM 1051	增塑剂	1.00	1.01	1.00
黄原胶	增稠剂	0.30	0.30	0.30
Nuosept OB 03	杀生物剂	0.02	0.02	0.02

[0137] 85%磷酸,由Sigma-Aldrich Chemie GmbH,德国销售

[0138] Ternal **White**[®],由Kerneos S.A.,法国销售

[0139] 半水合CaSO₄,Prestia Selecta,由Lafarge Platres,法国销售

[0140] Millisil W12,由Quarzwerte Frechen,德国销售

[0141] AcumerTM 1051,由Rohm and Haas Europe,英国销售

[0142] 黄原胶,由Colltec GmbH&CO.KG,德国销售

[0143] Nuosept OB 03,由Ashland Nederland B.V.,荷兰销售

[0144] 在单独制备之后,将水相矾土水泥组分和长期稳定化的含水引发剂组合物在高速

混合机中以3:1的体积比混合并且通过超声测量来测量所产生的砂浆体系的初始凝固时间。

[0145] 分别将本发明的含水引发剂组合物B3和B4添加至水相矾土水泥组分A1至A3导致具有至少5min,尤其是在约5至25min范围内的初始凝固时间的砂浆体系。

[0146] 然而,将对比含水引发剂组合物B1分别添加至水相矾土水泥组分A1至A3导致具有短于1min的初始凝固时间的砂浆体系,使其不可用于化学锚定领域中的应用。引发和凝固发生得过快。可能不能将对比含水引发剂组合物B2分别添加至水相矾土水泥组分A1至A3,因为B2在1周的储存时间之后已经硬化和沉降。

[0147] 4. 机械性能的测定

[0148] 在单独制备之后,将水相矾土水泥组分和长期稳定化的含水引发剂组合物在高速混合机中以3:1的体积比混合并且引入具有14或16mm直径的在混凝土C20/25中准备好的钻孔中。通过冲击钻或金刚石取芯产生钻孔。

[0149] 通过将具有72或60mm锚定深度的M12螺纹锚杆引入在不同调节的混凝土C20/25(表3)中的具有14或16mm直径的钻孔测定固化的砂浆组合物的载荷值。

[0150] 表3:所测试的混凝土C20/25的条件

样品	混凝土条件	以 mm 计的钻孔直径
1	干燥的混凝土, 完全除尘, 室温	14, 冲击钻
2	水饱和的混凝土, 50%除尘, 室温	14, 冲击钻
3	干燥的混凝土, 50%除尘, 室温	14, 冲击钻
4	水饱和的混凝土, 完全除尘, 室温	14, 冲击钻
5	干燥的混凝土, 完全除尘, 室温	16, 冲击钻
6	干燥的混凝土, 完全除尘, 安装, 固化并且在-5℃拉出	14, 冲击钻
7	干燥的混凝土, 完全除尘, 安装, 固化并且在 5℃拉出	14, 冲击钻
8	干燥的混凝土, 完全除尘, 安装, 固化并且在 40℃拉出	14, 冲击钻
9	干燥的混凝土, 完全除尘, 在高达 80℃ 加热 24 h 之后, 在 80℃拉出 24h 之后	14, 冲击钻
10	干燥的混凝土, 完全除尘, 在高达 120℃ 加热 24 h 之后, 在 120℃拉出 24h 之后	14, 冲击钻
11	干燥的混凝土, 完全除尘, 在高达 250℃ 加热 3 天之后, 在 250℃拉出 3 天之后	埋入深度为 60 mm 的短配筋
12	湿钻孔, 室温, 完全清洁的钻孔	14, 金刚石取芯, 用水冲洗
13	湿钻孔, 室温, 半清洁的钻孔	14, 金刚石取芯, 用水冲洗
14	干燥的混凝土, 完全除尘, 室温	埋入深度为 60 mm 的短配筋

[0152] 通过使用液压工具使用高强度钢条在中心拉出具有紧密载体的螺纹锚杆测定平均破坏载荷。在每种情况下在适当位置将三根螺纹锚杆用暗销固定并且在固化24小时之后测定平均值形式的它们的载荷值。将极限破坏载荷计算为结合强度并且以N/mm²计在表4中给出。

[0153] 表4:以N/mm²计的结合强度

[0154]

	对比实施例			本发明的实施例		
实施例编号	1	2	3	4	5	6
样品编号	A2 + B1	A2 + B2	A1 + B2	A1 + B3	A2 + B3	A3 + B4
1	c.n.b.d.	c.n.b.d.	c.n.b.d.	14.6	14.6	11.2
2	c.n.b.d.	c.n.b.d.	c.n.b.d.	12.3	13.7	16.5
3	c.n.b.d.	c.n.b.d.	c.n.b.d.	13.1	13.5	10.4
4	c.n.b.d.	c.n.b.d.	c.n.b.d.	13.1	13.7	16.4
5	c.n.b.d.	c.n.b.d.	c.n.b.d.	n.d.	11.2	9.0
6	c.n.b.d.	c.n.b.d.	c.n.b.d.	n.d.	9.7	4.4
7	c.n.b.d.	c.n.b.d.	c.n.b.d.	n.d.	13.1	12.0
8	c.n.b.d.	c.n.b.d.	c.n.b.d.	n.d.	14.0	13.8
9	c.n.b.d.	c.n.b.d.	c.n.b.d.	n.d.	21.3	20.2
10	c.n.b.d.	c.n.b.d.	c.n.b.d.	n.d.	21.6	21.4
11	c.n.b.d.	c.n.b.d.	c.n.b.d.	9.5	9.7	n.d.
12	c.n.b.d.	c.n.b.d.	c.n.b.d.	n.d.	11.9	13.7
13	c.n.b.d.	c.n.b.d.	c.n.b.d.	n.d.	10.0	16.3
14	c.n.b.d.	c.n.b.d.	c.n.b.d.	8.9	8.9	7.0

[0155] c.n.b.d. = 不可测定

[0156] 如从表4中可见,所有本发明的体系在24小时的固化之后都显示相当大的结合强度,特别是在升高的温度的机械性能。不含任何有机酸或基于砂的矿物填料的对比体系分别具有小于5min的初始凝固时间或者硬化和沉降得过快,并且因此由于不足的处理时间而既不能被引入任何钻孔也不能将金属元件锚定至其中。另外,与注入基于有机树脂的砂浆相比,它们在升高的温度的结合强度显示出明显的不可接受的在载荷值方面的降低,在250℃时有时在有机体系中接近零,而本发明的实施例在它们的结合强度方面增加。此外,钙矾石类型的浆料显示出在水存在下和在金刚石钻出的孔中的特别好的性能。

[0157] 已显示本发明的含水引发剂组合物具有高的寿命,即保存期,也就是说,所述含水

引发剂组合物在环境温度和在高温储存几周至几个月的时间(即在环境温度直至40℃,即在约20℃至约40℃范围内的温度,至少1周、优选至少4周、更优选至少3个月且最优选至少6个月)时并不凝固,从而针对任何储存或交付延迟得到保护。本发明的含水引发剂组合物保持在浆料状态并且不离析(特别是在运输期间),从而可以确保现场实施。此外,组合物的毒性和生态毒性很低。

[0158] 一旦已通过本发明的含水引发剂组合物引发固化性水相矾土水泥组分,其就提供了与那些有机体系相当的固化速率和机械强度,但是其主要为矿物的组成使得其具有低得多的毒性并且极少污染环境以及允许比现有技术的已知体系更成本有效地进行生产。