



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1989082 B

(45) 授权公告日 2010.11.03

(21) 申请号 200580025329.2

(22) 申请日 2005.06.16

(30) 优先权数据

0416791.2 2004.07.28 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.01.26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/006442 2005.06.16

(87) PCT申请的公布数据

W02006/010407 EN 2006.02.02

(73) 专利权人 建筑研究及技术有限责任公司

地址 德国特洛斯特贝格

(72) 发明人 T·安格尔斯卡

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 周铁 李连涛

(51) Int. Cl.

C04B 22/14 (2006.01)

(56) 对比文件

W0 03045872 A, 2003.06.05, 全文.

W0 0142165 A2, 2001.06.14, 实施例和权利
要求书.

W0 03029163 A2, 2003.04.10, 说明书第 1-2
页和表 1.

W0 0078688 A, 2000.12.28, 全文.

审查员 米春艳

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

用于喷射混凝土的促凝剂

(57) 摘要

一种混凝土促凝混合物, 包含水溶液或水分散体形式的液体混合物, 其中, a) 液体混合物中包含 13-43 重量%的溶解硫酸铝, b) 液体混合物中包含小于 1 重量%的溶解羧酸, c) 液体混合物中包含至少 31 重量%的水, d) 液体混合物中的溶解铝对溶解硫酸盐的摩尔比为 0.5-10.0。

1. 一种混凝土促凝混合物, 包含水溶液或水分散体形式的液体混合物, 其中
 - a) 液体混合物中包含 15-35 重量%的溶解硫酸铝,
 - b) 液体混合物中包含 0-0.9 重量%的溶解羧酸,
 - c) 液体混合物中包含 43-76 重量%的水,
 - d) 液体混合物中的溶解铝对溶解硫酸盐的摩尔比为 1.1-7.0。
2. 权利要求 1 的促凝混合物, 其中液体混合物中包含 18-32 重量%的溶解硫酸铝。
3. 权利要求 1 或 2 的促凝混合物, 其中液体混合物中不含溶解羧酸。
4. 权利要求 1 或 2 的促凝混合物, 其中液体混合物中包含 0.1-0.9 重量%的溶解羧酸。
5. 权利要求 1 或 2 的促凝混合物, 其中液体混合物包含 51-65 重量%的水。
6. 权利要求 1 或 2 的促凝混合物, 其中液体混合物中溶解铝对溶解硫酸盐的摩尔比为 1.1-4.3。
7. 权利要求 1 或 2 的促凝混合物, 其中液体混合物中含有溶解氢氧化铝。
8. 权利要求 7 的混合物, 其中液体混合物中包含 3-35 重量%的溶解氢氧化铝。
9. 权利要求 8 的混合物, 其中液体混合物中包含 6-19 重量%的溶解氢氧化铝。
10. 权利要求 1-9 之一的促凝混合物在隧道或矿山喷射混凝土中的应用。
11. 通过喷嘴向基材上喷射而施加的硬化混凝土层, 其硬化通过在喷嘴处添加促凝量的权利要求 1-9 中任意一项的促凝混合物来加速。

用于喷射混凝土的促凝剂

[0001] 本发明涉及混凝土促凝混合物、所述促凝混合物的应用以及硬化混凝土层。

[0002] 通过喷射施加于基材如岩石表面和隧道的喷射混凝土或“喷浆混凝土”必须极快地凝固。在这种应用中，传统的混凝土速凝剂如氯化钙是无效的，必须使用包括铝酸钠和碱金属氢氧化物在内的更强的促凝剂。这些促凝剂是强碱性的，在有限空间如隧道内喷射时会导致处理困难和不愉快环境。

[0003] 基于铝化合物的替代促凝技术已经为人们所知有一段时间。在 EP-B-0076927 中描述了单独使用氢氧化铝或者将其与其它物质结合使用。

[0004] 在其一个变体中，氢氧化铝可以部分地与酸，优选地与有机酸反应，例如参见 EP-A-0798300。硫酸铝也已知是促凝体系的组分，例如 EP-B-0946451 中所述。被用于混凝土速凝剂的另一种铝化合物是碱式硫酸铝（亦称羟基硫酸铝），例如参见 US-B-5, 997, 630。

[0005] 为提供充分的储藏稳定性，促凝混合物通常含有能防止铝盐析出的成分。这种成分为例如羧酸，其用量一般足以稳定相应的促凝剂组合物，例如参见 EP-B-1114004。

[0006] 已知的促凝混合物的缺点在于它们通常不通满足所有以下特征，这些特征结合在一起是促凝混合物用户所期望的：

[0007] - 提供短的凝固时间，

[0008] - 具有足够的储藏稳定性，和

[0009] - 经济性。

[0010] 因此，本发明的目的在于提供一种能满足上述所有特征的混凝土促凝混合物。

[0011] 此目的的解决方案在于一种混凝土促凝混合物，它包含水溶液或水分散体形式的液体混合物，其中

[0012] a) 液体混合物中包含 13-43 重量%的溶解硫酸铝，

[0013] b) 液体混合物中包含小于 1 重量%的溶解羧酸，

[0014] c) 液体混合物中包含至少 31 重量%的水，

[0015] d) 液体混合物中的溶解铝对溶解硫酸盐的摩尔比为 0.5-10.0。

[0016] “溶解硫酸铝”是指在水溶液中的硫酸铝量。如果液体混合物中不包含等摩尔比的溶解铝与溶解硫酸盐两种成分（这种情形可能发生在其它提供铝和硫酸盐的可溶盐而非使用硫酸铝（盐）本身时），硫酸铝溶解量的基础应当是在溶液中具有最低浓度的组分（铝或硫酸盐）（例如：如果溶解铝的浓度为 X 摩尔，溶解硫酸盐的浓度为 X+1 摩尔，则溶解硫酸铝的浓度应为 X 摩尔）。

[0017] 术语“羧酸”意在包括含有一个以上羧基官能团和其它官能团如氨基（氨基酸）或羟基（羟基羧酸）的羧酸。由于羧酸根据 pH 值经常以去质子化的形式包含在内，因此术语“羧酸”还指羧化物或羧化物与羧酸的相应混合物。

[0018] 适合的羧酸常为强羧酸如甲酸或乙酸，但氨基酸如甘氨酸或天冬氨酸也能提供良好的结果。

[0019] 液体混合物中的水可部分来自溶解盐的结晶水。

[0020] 如果液体混合物为水分散体，则此混合物的基体是水。分散体中不应包含大于 15

重量%，优选地不超过 5 重量%的不溶解物质（可能包含这种物质来至少部分地作为底层）。分散体的不溶解部分可能为铝和硫酸盐（过量的）、聚合物、杂质以及其它成分。但优选地所有铝和硫酸盐都被溶解。通常，优选为水溶液，因为它易于处理。

[0021] 根据本发明的促凝混合物满足促凝剂用户通常所重视的所有三个重要标准：

[0022] 本发明的促凝剂经济、能提供快速凝固时间且显示充分的稳定性。所述促凝混合物能实现较低的价格是因为它只包含少量的羧酸，而羧酸一般是这种促凝混合物中最贵的成分。出人意料，这种促凝混合物经常能比羧酸含量高得多的相应混合物提供更短的凝固时间。还应强调，根据本发明的促凝混合物显示充分的稳定性，因此可以阻止或延迟溶解成分的析出。

[0023] 可能在几个月或几年之后由于溶解成分的可能析出而使相应的水溶液变成分散体，但这种分散体仍具有本发明的优点，因为它仍包含充分溶解量的相应成分（特别是硫酸铝）。

[0024] 通常液体混合物中包含 15-35 重量%，优选地 18-32 重量%的溶解硫酸铝。溶解硫酸铝（溶液 / 分散体）的基础可能为硫酸铝（盐）和 / 或羟基硫酸铝（盐），两者都可能包含结晶水，或例如氢氧化铝和硫酸。通常，铝的重量%含量越高，促凝剂的性能越高（凝固时间短）。但如果铝的重量%含量过高，则促凝混合物的稳定性很可能会变差。

[0025] 一般液体混合物中包含 0-0.9 重量%的羧酸，对于某些应用优选地不含溶解羧酸。如果促凝剂中不包含羧酸，其价格通常会得以最优化，但有利的是同时也应当考虑该混合物的稳定性（某些应用可能希望具有长时间的稳定性）。因而液体混合物中一般应包含 0.1-0.9 重量%的溶解羧酸。但通常溶解铝对溶解羧酸的摩尔比典型地为至少 7-1，更优选地 13-1。

[0026] 在本发明的一个优选实施方案中，液体混合物包含 43-76 重量%，优选地 51-65 重量%的水。如果使用过多的水，则相应的促凝剂混合物将不能提供充分的性能（凝固时间将过长），但如果水含量不够高，则促凝混合物可能会不够稳定。

[0027] 通常在液体混合物中溶解铝对溶解硫酸盐的摩尔比为 1.1-7.0，优选地 1.1-4.3。溶解铝对溶解硫酸盐的摩尔比大于 1.1 的混合物一般比该比值较低的相应混合物具有更好的性能。但另一方面，相应比值小于 7.0 的混合物通常比具有更高比值的相应混合物更稳定。

[0028] 优选地液体混合物中包含溶解氢氧化铝，其中有利的是液体混合物中包含 3-35 重量%，更优选地 6-19 重量%的溶解氢氧化铝。氢氧化铝可以与溶液中的其它溶解成分反应（例如与羧酸），因此有时在溶液中不可能发现氢氧化铝。溶解氢氧化铝的基础可以是氢氧化铝（盐）本身（优选非晶态氢氧化铝）和碱式硫酸铝如羟基硫酸铝。所有这些盐都可以包含结晶水。

[0029] 液体混合物可能还另外包含其它组分，例如链烷醇胺如二乙醇胺或三乙醇胺或其混合物，聚合物，其优选不完全溶解，磷酸、亚磷酸和常用于喷射混凝土的防腐剂。

[0030] 在一个优选实施方案中，液体混合物中除链烷醇胺和羧酸之外不包含其它有机化合物。如果不考虑链烷醇胺，则液体混合物优选包含小于 1 重量%的溶解有机化合物。这提供了改进的环境相容性和降低的产品价格，还常常能提供更好的促凝剂性能。

[0031] 在一个优选实施方案中，本发明的促凝混合物由所述液体混合物组成。根据本发

明的混合物（所述液体混合物）可通过任何方便的方法制造。组分的添加顺序一般并不重要。因此，例如可以并允许先使羧酸（只有在使用羧酸时）与氢氧化铝（只有在使用氢氧化铝时）反应形成相应的铝羧化物，然后再向其中添加其它组分。所述混合 / 反应可以在不高于 90-95℃ 的升高的温度下进行。或者，氢氧化铝（使用的话）可以最后添加到加热的其它组分的混合物中。这种方法是优选的。

[0032] 本发明的混合物可以以本领域已知的方式与喷射混凝土或“喷浆混凝土”一起使用。因此本发明提供上述促凝混合物在隧道或矿山喷射混凝土中的应用。即在相应的工艺中，通过制备可喷射的混凝土拌和物并由喷嘴将此拌和物喷射在基材上来向基材涂覆混凝土，其中在喷嘴处向上述拌和物提供如上所述的促凝混合物。促凝混合物以水溶液或固体含量一般为悬浮体重量的 50-60% 的悬浮液的形式提供给喷嘴，因此混凝土获得 0.5-25 重量% 的混合物（固体占水泥的重量百分比）。实际所采用的数值将根据水泥的种类和配料设计变化，但提供适合的量在本领域技术人员的能力之内。因此喷嘴之前的固化已经通过在喷嘴处添加促凝量的上述促凝剂混合物得以加速。

[0033] 下面参照以下非限制性实施例进一步对本发明进行描述。

[0034] 下表显示的组合物是根据本发明的促凝混合物（组合物 1b、1c、2b 和 2c）和非根据本发明的对比促凝混合物（组合物 1a 和 2a）。

[0035]

组合物 No.	H ₂ O	Al ₂ (SO ₄) ₃	DEA	MgCO ₃	HCOOH	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₃	Al(OH) ₃
1a	50.86	24.16	3.96	0	5.02	0	0	16
1b	55.03	24.16	3.96	0	0.85	0	0	16
1c	55.88	24.16	3.96	0	0	0	0	16
2a	49.67	26.06	0	3	5.02	0.85	1	14.4
2b	53.84	26.06	0	3	0.85	0.85	1	14.4
2c	54.69	26.06	0	3	0	0.85	1	14.4

[0036] DEA = 二乙胺

[0037] Al(OH)₃ = 非晶态氢氧化铝

[0038] 表中所列数值为重量%

[0039] 所有这些促凝混合物（1a、1b、1c、2a、2b 和 2c）都是透明到不透明的溶液，这些溶液在约 20℃ 下可以稳定至少 8 周。

[0040] 对根据上表所述混合物组合物的测试：

[0041] 1. 制备用于实验室测试的砂浆拌和物

[0042] 所用砂浆根据 SOP3.3-410032（基于 EN 480）制备。

[0043] 2. 凝固时间的确定

[0044] 凝固时间根据 SOP3.3-410032(基于 EN 480) 确定:周期性测量用直径为 1.13mm 的圆柱形针以 300g 的载荷重量在砂浆中的刺入深度。当砂浆硬化到足以使针不能插入比离底部 $4 \pm 1\text{mm}$ 的点更深时说明已经发生了初始凝固。通过测量从完成混合直到慢慢降低到砂浆表面的针不再能刺入砂浆的时间来确定最终凝固。

[0045] 3. 抗压强度的确定

[0046] 根据 EN 196-1 对砂浆试样进行了抗压强度测试:将由 $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ 的棱柱获得的砂浆试样放置在液压机上并测量破裂所需的载荷。

[0047] 4. 结果

[0048] 使用上表所示的促凝混合物,可以获得以下结果:

[0049]

混合设计	类型		1a	1b	1c	2a	2b	2c
水泥	CEM II 42.5R “Eiberg”	[g]	450	450	450	450	450	450
沙子	Normsand EN 196-1	[g]	1350	1350	1350	1350	1350	1350
添加剂	改性聚羧 酸酯 (Glenium 51)	[g]	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
促凝剂		[g]	22.5					
促凝剂		[g]		22.5				
促凝剂		[g]			22.5			
促凝剂		[g]				22.5		
促凝剂		[g]					22.5	
促凝剂		[g]						22.5
水		[g]	193.5	193.5	193.5	193.5	193.5	193.5
W/C (1)			0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
初凝时间		[min]	2.00	2.00	2.00	2.00	2.45	2.00
终凝时间		[min]	6.45	8.00	8.30	11.30	9.00	15.30

混合设计	类型		1a	1b	1c	2a	2b	2c
抗压强度	1 天	[MPa]	11	14.9	20	11	19.6	14.3

[0050] (1) 调节 W/C 比（水 / 水泥比）以获得 $19 \pm 1\text{cm}$ 的一致性

[0051] 结果评定

[0052] 上述结果表明所有促凝混合物（1a、1b、1c、2a、2b 和 2c）都能提供短的初凝时间、短的终凝时间和高抗压强度。而且测试的所有促凝混合物都有很好的稳定性，因为所有这些混合物（1a、1b、1c、2a、2b 和 3c）在约 20°C 都能稳定至少 8 个星期。这意味着使用高量的羧酸（超过相应混合物的 1 重量%）并不能提供任何技术优势，而只能导致这些含有高量羧酸的混合物（如组合物 1a 和 2a）比根据本发明的组合物（例如组合物 1b、1c、2b 和 2c）更贵的不利因素。因此根据本发明的促凝混合物能满足所有三个标准：提供短的凝固时间、充分的储藏稳定性和经济性。