



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108137423 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201680060662.5

(22)申请日 2016.10.19

(30)优先权数据

15190503.1 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/EP2016/075024 2016.10.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/067953 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 C·法尔格

(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.

G04B 40/06(2006.01)

G04B 28/06(2006.01)

G04B 111/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

基于矾土水泥的双组分砂浆体系及其用途

(57)摘要

本发明涉及双组分砂浆体系,其包含可固化的水相矾土水泥组分A和用于引发固化过程的在水相中的引发剂组分B,组分A进一步包含至少一种选自磷酸、偏磷酸、亚磷酸和麟酸的阻断剂,至少一种增塑剂和水,和组分B包含引发剂、至少一种缓凝剂、至少一种矿物填料和水。此外,本发明涉及即用型双组分体系,其用于将锚定机构,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;以及其用于化学紧固锚定机构的用途。

1. 双组分砂浆体系,其包含可固化的水相矾土水泥组分A和用于引发固化过程的在水相中的引发剂组分B,组分A进一步包含至少一种选自磷酸、偏磷酸、亚磷酸和麟酸的阻断剂,至少一种增塑剂和水,组分B包含引发剂、至少一种缓凝剂、至少一种矿物填料和水,其特征在于

i) 所述引发剂包含碱金属和/或碱土金属盐的混合物,

ii) 所述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,和

iii) 所述至少一种矿物填料选自石灰岩填料、砂、刚玉、白云石、耐碱玻璃、碎石、砾石、卵石及其混合物。

2. 根据权利要求1所述的双组分砂浆体系,其特征在于,所述引发剂包含锂金属盐的混合物。

3. 根据权利要求1或2所述的双组分砂浆体系,其特征在于,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双组分砂浆体系,其特征在于,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双组分砂浆体系,其特征在于,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双组分砂浆体系,其特征在于,通过混合组分A和B获得的产物中的水比矾土水泥的比例(W/CAC)或水比硫铝酸钙水泥的比例(W/CAS)为小于1.5。

7. 根据前述权利要求任一项所述的双组分砂浆体系,其特征在于,组分A和组分B的保存期为至少6个月。

8. 根据前述权利要求任一项所述的双组分砂浆体系,其特征在于,组分A和组分B为浆料或糊料形式。

9. 根据前述权利要求任一项所述的双组分砂浆体系,其特征在于,所述双组分砂浆体系具有至少5min的初始凝固时间。

10. 根据前述权利要求任一项所述的双组分砂浆体系,其特征在于,组分B的pH值为高于10。

11. 根据前述权利要求任一项所述的双组分砂浆体系,其特征在于,组分B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。

12. 根据权利要求11所述的双组分砂浆体系,其特征在于,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三种不同的碳酸钙细料。

13. 根据前述权利要求任一项所述的双组分砂浆体系用于将锚定机构化学紧固在矿物表面中的用途。

14. 根据权利要求13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。

15. 根据权利要求13或14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。

基于矾土水泥的双组分砂浆体系及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及用于将锚定机构化学紧固矿物表面中的双组分砂浆体系,其包含可固化的水相矾土水泥组分A和用于引发固化过程的在水相中的引发剂组分B,组分A进一步包含至少一种选自磷酸、偏磷酸、亚磷酸和麟酸的阻断剂、至少一种增塑剂和水,组分B包含引发剂、至少一种缓凝剂、至少一种矿物填料和水。此外,本发明涉及即用型双组分体系,其用于将锚定机构,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以及其用于化学紧固锚定机构的用途。

背景技术

[0002] 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。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。此外,有机体系在以热的方式暴露至强烈的阳光或其它升高的温度时,经常显示出大大降低的稳定性,由此当涉及化学紧固锚定机构时,它们的机械性能降低。

[0003] 为了克服这些缺点,已开发了基于矾土水泥的主要矿物的体系。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筑和建造业中,因为最终产物展现出在延长的时间内的高水平的机械性能。矾土水泥还耐碱并且比硅酸盐水泥更快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中。

[0004] EP 2 162 410描述了即用型双组分体系,其包括通过硼酸或其盐延迟的基于水相矾土水泥的A部分和用于引发固化过程的B部分。B部分中的引发剂仅由锂盐制成。所述体系在混合两个部分之后的小于5分钟内固化。EP 0 081 385也公开了双组分体系,其包括经凝固抑制的含水高氧化铝水泥组合物和再活化剂组合物。凝固抑制剂为硼酸且再活化剂组合物包括锂盐。

[0005] 然而这些由硼酸或其盐延迟的矾土水泥含水悬浮体经常对于在使用前储存足够的时间而言不是非常稳定。此外,硼酸具有相当的毒性以及生态毒性。

[0006] EP 2 794 510描述了包含矾土水泥和/或硫铝酸钙水泥的稳定化的含水悬浮体,其通过含磷化合物抑制并且还可以在高温下储存足够的时间。所述稳定化的含水悬浮体可以充当表面涂布的基础。

[0007] 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绝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。

[0008] 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,即不能将水泥组合物以及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。

[0009] 因此存在对即用型多组分体系,优选双组分体系的需求,其在环境方面、健康和安全性、处理、储存时间和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,令人感兴趣的是提供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、特性和机械性能的体系。

[0010] 鉴于上述,本发明的目的在于提供多组分体系,尤其是双组分砂浆体系,其克服了现有技术体系的不利之处。尤其是目的在于提供即用型双组分砂浆体系,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,其显示出凝固和硬化之间的良好平衡并且在涉及化学紧固锚定机构时,甚至在升高的温度影响下仍然具有优异的机械性能。

[0011] 此外,本发明的目的在于提供双组分砂浆体系,其可以用于将锚定机构,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。

[0012] 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

[0013] 在一个方面,本发明提供了即用型双组分砂浆体系,其包含可固化的水相矾土水泥组分A和用于引发固化过程的在水相中的引发剂组分B,组分A进一步包含至少一种选自磷酸、偏磷酸、亚磷酸和麟酸的阻断剂,至少一种增塑剂和水;和组分B包含引发剂、至少一种缓凝剂、至少一种矿物填料和水。尤其是,组分B包含含有碱金属和/或碱土金属盐的引发剂,至少一种选自柠檬酸、酒石酸、乳酸、水杨酸、葡糖酸及其混合物的缓凝剂,和至少一种选自石灰岩填料、砂、刚玉、白云石、耐碱玻璃、碎石、砾石、卵石及其混合物的矿物填料。

[0014] 在另一方面,本发明提供了双组分砂浆体系,其用于将锚定机构,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

[0015] 以下术语和定义将被用于本发明的上下文中:

[0016] 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”。

[0017] 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)。

[0018] 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悬浮体的形式,能够通过机械手段返回到水性悬浮体,而不凝固或损失其反应性。

[0019] 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,引发剂改变砂浆悬浮体的pH值,由此使最终混合物中的水硬

性粘合剂解阻 (de-blocking)。

[0020] 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,缓凝剂改变砂浆悬浮体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。

[0021] 本发明的上下文中的术语“初始凝固时间”是指组分A和组分B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,混合物保持在固体产物的或多或少的流体水性悬浮体或糊料的形式。

[0022] 本发明涉及用于将锚定机构化学紧固在矿物表面中的双组分砂浆体系,其包含可固化的水相矾土水泥组分A和用于引发固化过程的在水相中的引发剂组分B。尤其是,根据本发明,组分A进一步包含至少一种选自磷酸、偏磷酸、亚磷酸和麟酸的阻断剂,至少一种增塑剂和水;和组分B包含引发剂、至少一种缓凝剂、至少一种矿物填料和水,其中所述引发剂包含碱金属和/或碱土金属盐的混合物,所述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,和所述矿物填料选自石灰岩填料、砂、刚玉、白云石、耐碱玻璃、碎石、砾石、卵石及其混合物。

[0023] 根据本发明的组分A基于水相矾土水泥 (CA) 或水相硫铝酸钙水泥 (CAS)。可以用于本发明中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。适合用于本发明中的这样的铝酸钙水泥例如是 **Ternal[®]White** (Kerneos, 法国)。

[0024] 如果组分A包含矾土水泥 (CAC) 和硫酸钙 (CaSO_4) 的混合物,则在水合期间发生快速的钙矾石形成。在混凝土化学中,通过铝酸钙与硫酸钙的反应形成由通式 $(\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 或 $(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaSO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 表示的三硫酸铝酸六钙水合物,导致快速凝固和硬化以及收缩补偿或甚至膨胀。随着适度增加硫酸盐含量可以实现收缩补偿。

[0025] 本发明的组分A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,基于组分A的总重量计。

[0026] 根据本发明的替代性实施方案,组分A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,基于组分A的总重量计。在本发明的双组分砂浆体系的优选的实施方案中,组分A的 CaSO_4/CAC 的比例应当小于或等于35:65。

[0027] 根据本发明的组分A中所包含的阻断剂选自磷酸、偏磷酸、亚磷酸和麟酸,优选为磷酸或偏磷酸,最优选为磷酸,尤其是85%磷酸水溶液。组分A包含至少约0.1重量%,优选至少约0.3重量%,更优选至少约0.4重量%,最优选至少约0.5重量%,约0.1重量%至约20重量%,优选约0.1重量%至约15重量%,更优选约0.1重量%至约10重量%,最优选约0.3重量%至约10重量%的所述阻断剂,基于组分A的总重量计。在优选的实施方案中,组分A包

含约0.3重量%至约10重量%的85%磷酸水溶液,基于组分A的总重量计。优选地,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%。

[0028] 根据本发明的组分A中所包含的增塑剂选自低分子量(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EthacrylTMG (Coatex, Arkema Group, 法国), AcumerTM1051 (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。组分A包含至少约0.2重量%, 优选至少约0.3重量%, 更优选至少约0.4重量%, 最优选至少约0.5重量%, 约0.2重量%至约20重量%, 优选约0.3重量%至约15重量%, 更优选约0.4重量%至约10重量%, 最优选约0.5重量%至约5重量%的所述增塑剂, 基于组分A的总重量计。

[0029] 在有利的实施方案中,组分A进一步包括以下单独或组合的特性。

[0030] 组分A可以另外包含增稠剂。可以用于本发明中的增稠剂可以选自有机产品如黄原胶、威兰胶(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,和它们的混合物。合适的增稠剂是商业上可得的产品。组分A包含至少约0.01重量%, 优选至少约0.1重量%, 更优选至少约0.2重量%, 最优选至少约0.3重量%, 约0.01重量%至约10重量%, 优选约0.1重量%至约5重量%, 更优选约0.2重量%至约1重量%, 最优选约0.3重量%至约0.7重量%的所述增稠剂, 基于组分A的总重量计。

[0031] 组分A可以进一步包含抗菌剂或杀生物剂。可以用于本发明中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EcocideK35R (Progiven, 法国)和Nuosept OB 03 (Ashland, 荷兰)。组分A包含至少约0.001重量%, 优选至少约0.005重量%, 更优选至少约0.01重量%, 最优选至少约0.015重量%, 约0.001重量%至约1.5重量%, 优选约0.005重量%至约0.1重量%, 更优选约0.01重量%至约0.075重量%, 最优选约0.015重量%至约0.03重量%的所述抗菌剂或杀生物剂, 基于组分A的总重量计。在优选的实施方案中,组分A包含约0.015重量%至约0.03重量%的Nuosept OB 03, 基于组分A的总重量计。

[0032] 在替代性实施方案中,组分A包含至少一种填料,尤其是有机或矿物填料。可以用于本发明中的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 (Quarzwerte GmbH, 德国)。组分A包含至少约1重量%, 优选至少约2重量%, 更优选至少约5重量%, 最优选至少约8重量%, 约1重量%至约50重量%, 优选约2重量%至约40重量%, 更优选约5重量%至约30重量%, 最优选约8重量%至约20重量%的所述至少一种填料, 基于组分A的总重量计。

[0033] 组分A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%, 基于组分A的总重量

计。

[0034] 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质组分A的整体无机特性。

[0035] 包含矾土水泥或硫铝酸钙水泥的组分A存在于水相中,优选以浆料或糊料形式存在。

[0036] 本发明的组分B包含引发剂、至少一种缓凝剂、至少一种矿物填料和水。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,还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。

[0037] 存在于组分B中的引发剂包括活化剂组分和促凝剂组分,其包括碱金属和/或碱土金属盐的混合物。

[0038] 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,活化剂组分优选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,用于组分B中的氢氧化锂为10%氢氧化锂水溶液。

[0039] 组分B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重量%至约25重量%的所述活化剂,基于组分B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。组分B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%,基于组分B的总重量计。组分B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%,基于组分B的总重量计。在最优选的实施方案中,组分B包含约2.0重量%至约20重量%的10%氢氧化锂水溶液,基于组分B的总重量计。

[0040] 促凝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。组分B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,基于组分B的总重量计。

[0041] 在本发明的组分B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。

[0042] 根据本发明的组分B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。组分B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,基于组分B的总重量计。

[0043] 在本发明的组分B的尤其优选的实施方案中,柠檬酸/酒石酸的比例为1.6/1。

[0044] 根据本发明的组分B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。至少一种矿物填料优选选自石灰岩填料或石英填料,如石英粉Millisil W12或W6(Quarzwerke GmbH,德国)和石英砂。组分B的至少一种矿物填料最优选为碳酸钙或碳酸钙的混合物。组分B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,基于组分B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。

[0045] 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。

[0046] 在本发明的特别优选的实施方案中,组分B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)。在组分B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。

[0047] 在本发明的尤其优选的替代性实施方案中,组分B中所包含的至少一种矿物填料为三种不同石英填料的混合物。最优选地,第一石英填料为具有约240 μm 的平均粒度(d50%)的石英砂。第二石英填料为具有约40 μm 的平均粒度(d50%)的石英粉。第三石英填料为具有约15 μm 的平均粒度(d50%)的石英粉。在本发明中所使用的组分B的尤其优选的实施方案中,第一石英填料/第二石英填料/第三石英填料的比例为3/2/1。

[0048] 在有利的实施方案中,组分B进一步包括以下单独或组合的特性。

[0049] 组分B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)。组分B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，基于组分B的总重量计。

[0050] 缓凝剂和增稠剂的存在并不改变水泥质组分B的整体无机特性。

[0051] 包含引发剂和缓凝剂的组分B存在于水相中，优选以浆料或糊料形式存在。

[0052] 优选的是，组分B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之间的范围内。

[0053] 尤其优选的是选择两个组分，即组分A和组分B中的水的份额，使得通过混合组分A和B获得的产物中的水比矾土水泥的比例(W/CAC)或水比硫铝酸钙水泥(W/CAS)的比例小于1.5，优选介于0.3和1.2之间，最优选介于0.4和1.0之间。

[0054] 此外，尤其优选选择组分B中的锂的份额，使得通过混合组分A和B获得的产物中的锂比矾土水泥的比例(Li/CAC)和锂比硫铝酸钙水泥的比例(Li/CAS)小于0.05，优选介于0.001和0.05之间，最优选介于0.005和0.01之间。

[0055] 此外，尤其优选选择组分B中的缓凝剂的份额，使得通过混合组分A和B获得的产物中的柠檬酸/酒石酸比矾土水泥的比例和柠檬酸/酒石酸比硫铝酸钙水泥的比例小于0.5，优选介于0.01和0.4之间，最优选介于0.1和0.2之间。

[0056] 在最优选的实施方案中，组分A包含以下组分或由以下组分组成：

[0057] 70至80重量%的矾土水泥，替代性地40至60重量%的矾土水泥和15至25重量%的硫酸钙，

[0058] 0.5至1.5重量%的磷酸，

[0059] 0.5至1.5重量%的增塑剂，

[0060] 0.001至0.05重量%的抗菌剂或杀生物剂，

[0061] 任选地5至20重量%的矿物填料，和

[0062] 15至25重量%的水。

[0063] 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：

[0064] 0.1重量%至4重量%的氢氧化锂，

[0065] 0.1重量%至5重量%的硫酸锂或硫酸锂一水合物，

[0066] 0.05重量%至5重量%的柠檬酸，

[0067] 0.05重量%至4重量%的酒石酸，

[0068] 35重量%至45重量%的第一矿物填料，

[0069] 15重量%至25重量%的第二矿物填料，

[0070] 10重量%至20重量%的第三矿物填料，

[0071] 0.01重量%至0.5重量%的增稠剂，和

[0072] 15重量%至25重量%的水。

[0073] 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：

[0074] 1.5重量%至2.5重量%的氢氧化锂，

[0075] 1重量%至4重量%的硫酸锂或硫酸锂一水合物，

[0076] 1重量%至3重量%的柠檬酸，

[0077] 0.5重量%至2重量%的酒石酸，

- [0078] 35重量%至45重量%的第一矿物填料，
- [0079] 15重量%至25重量%的第二矿物填料，
- [0080] 10重量%至20重量%的第三矿物填料，
- [0081] 0.01重量%至0.5重量%的增稠剂，和
- [0082] 15重量%至25重量%的水。
- [0083] 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：
- [0084] 3重量%至4重量%的氢氧化锂，
- [0085] 1重量%至10重量%的硫酸锂或硫酸锂一水合物，
- [0086] 1重量%至5重量%的柠檬酸，
- [0087] 1重量%至3重量%的酒石酸，
- [0088] 25重量%至35重量%的第一矿物填料，
- [0089] 15重量%至25重量%的第二矿物填料，
- [0090] 10重量%至20重量%的第三矿物填料，
- [0091] 0.01重量%至0.5重量%的增稠剂，和
- [0092] 30重量%至40重量%的水。
- [0093] 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：
- [0094] 0.2重量%至1.5重量%的氢氧化锂，
- [0095] 0.1重量%至1.0重量%的硫酸锂或硫酸锂一水合物，
- [0096] 0.1重量%至1.0重量%的柠檬酸，
- [0097] 0.1重量%至0.5重量%的酒石酸，
- [0098] 35重量%至45重量%的第一矿物填料，
- [0099] 15重量%至25重量%的第二矿物填料，
- [0100] 10重量%至20重量%的第三矿物填料，
- [0101] 0.01重量%至0.5重量%的增稠剂，和
- [0102] 15重量%至25重量%的水。
- [0103] 可以如下制备本发明的组分A：将含磷阻断剂与水混合，使得所产生的混合物的pH值为约2。添加增塑剂并且将混合物均质化。将矾土水泥、任选的硫酸钙和任选的矿物填料预混合并且逐步添加至混合物中，同时增大搅拌速率，使得所产生的混合物的pH值为约4。最后添加增稠剂和抗菌剂/杀生物剂并且混合直至混合物完全均质化。
- [0104] 可以如下制备本发明的组分B：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。
- [0105] 组分A和B存在于水相中，优选以浆料或糊料形式存在。尤其是，组分A和B根据它们的分别的组成具有糊状至流体的外观。在一个优选的实施方案中，组分A和组分B呈糊料形式，由此防止在混合两个组分时流挂。
- [0106] 组分A和组分B之间的重量比 (A/B) 优选地介于7/1和1/3之间，优选为3/1。优选地，混合物的组成包含75重量%的组分A和25重量%的组分B。在替代性实施方案中，混合物的组成包含25重量%的组分A和75重量%的组分B。
- [0107] 双组分体系具有矿物特性，其不受存在其它试剂的另外的增稠剂的影响。

[0108] 双组分体系的保存期取决于各组分的每一者的单独的保存期,尤其是组分A以及组分B在环境温度具有至少6个月的保存期,从而保护体系免受储存和供应延迟的影响。最优选地,组分A和B单独地稳定至少6个月。将组分A和B储存在紧密密封的容器中以避免水在40℃蒸发并且在若干时间间隔之后检查流动性、均质性、是否发生沉降和pH值方面的变化。所有组分的性质在6个月之后保持不受影响,因此保存期在40℃时为至少6个月。

[0109] 优选的是,在混合两种组分A和B之后,双组分砂浆体系具有至少5min,优选至少10min,更优选至少15min,最优选至少20min,尤其是在约5至25min范围内,优选在约10至20min范围内的初始凝固时间。

[0110] 在多组分砂浆体系,特别是双组分砂浆体系中,水泥质组分A比引发剂组分B的体积比为1:1至7:1,优选为3:1。在替代性实施方案中,水泥质组分A比引发剂组分B的体积比为1:3至1:2。

[0111] 在单独制备之后,将组分A和组分B引入单独的容器中,借助于机械装置将它们从所述容器喷出并且引导通过混合装置。本发明的双组分砂浆体系优选为即用型体系,由此将组分A和B彼此分开地布置在多室装置如多室筒和/或多室圆筒中或双组分胶囊中,优选在两室筒中或双组分胶囊中。多室体系优选包括用于分开固化性组分A和引发剂组分B的两个以上箔袋。可以将通过混合装置,优选经由静态混合器混合在一起的所述室或袋的内容物注入钻孔。在多室筒或桶或套桶中的组件也是可能的。

[0112] 在化学紧固锚定机构期间,将离开静态混合器的硬化性矾土水泥组合物直接插入对于紧固锚定机构而言相应地需要并且一开始已引入矿物表面中的钻孔,于是插入和调节待紧固的建筑构件例如锚杆,因此砂浆组合物凝固和硬化。尤其是,将本发明的双组分体系视为用于紧固金属元件的化学锚栓。

[0113] 不受制于理论,组分A中存在的阻断剂抑制了一种或多种铝酸钙盐在水中溶解,由此阻止了导致混合物的固化的水泥水合。在添加引发剂组分B时,改变pH值并且使水泥质组分A解阻和放开一种或多种铝酸钙盐的水合反应。因为该水合反应通过存在碱金属盐,尤其是锂盐来催化和促进,所以其具有短于5min的初始凝固时间。为了延迟快速固化时间(初始凝固时间),优选的是如此选择根据本发明的组分B中所包含的至少一种缓凝剂,以获得在混合两种组分A和B之后的至少5min,优选至少10min,更优选至少15min,最优选至少20min,尤其是在约5至25min范围内,优选在约10至20min范围内的初始凝固时间。

[0114] 矿物填料(尤其是在组分B中)的作用在于调节关于机械强度的最终性能以及长期耐久性的性能。通过优化填料,可以优化水/矾土水泥比例,这允许矾土水泥的有效和快速的水合。

[0115] 可以将本发明的双组分砂浆体系用于将锚定机构,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由砖砌体、混凝土、透水性混凝土或天然石材制成的结构中。尤其是可以将本发明的双组分砂浆体系用于将锚定机构,如金属元件化学紧固在钻孔中。可以将其用于锚定目的,包括在高于室温的温度或在升高的温度高于80℃时的载荷能力方面的增加和/或包括在固化状态的结合应力方面的增加。增加的耐热性导致对于在较高的温度如暴露至强烈的阳光或其它升高的温度的立面锚固的钻孔的区域中存在的温度下的锚定目的而言更好的操作能力。

[0116] 此外,可以将本发明的双组分砂浆体系用于连接纤维、稀松布、织物或复合体,尤

其是高模量纤维,优选碳纤维;尤其是用于强化建筑结构,例如墙或天花板或地板;或另外用于将组件,如板材或块(例如由石材、玻璃或塑料制成)安装在建筑或结构元件上。然而,尤其将其用于将锚定机构,优选金属元件如锚杆,尤其是螺纹杆、螺栓、钢筋等紧固至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的凹部如钻孔中,其中例如借助于静态混合器或通过破坏筒或塑料袋或通过混合多室桶或套桶的组分而预先混合本发明的双组分砂浆体系的组分。

[0117] 以下实施例说明了本发明而不由此对其进行限制。

[0118] 实施例

[0119] 1. 组分A和组分B的制备

[0120] 一开始分别通过混合表1和2中详述的成分制备对比实施例1以及本发明的实施例2至4的水泥质组分A以及引发剂组分B。给出的份额以重量%表示。

[0121] 组分A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并且在搅拌下向其中缓慢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;缓慢添加增稠剂和最后添加抗菌剂或杀生物剂并且在5000rpm将其均质化5min。

[0122] 表1:组分A的组成。

		实施例		
化合物	功能	A1	A2	A3
去离子水		19.78	19.98	20.00
85%磷酸	阻断剂	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 [™] 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

[0124] 85%磷酸,由Sigma-Aldrich Chemie GmbH,德国销售

[0125] Ternal **White**[®],由Kerneos S.A.,法国销售

[0126] 半水合CaSO₄,Prestia Selecta,由Lafarge Platres,法国销售

[0127] Millisil W12,由Quarzwerte Frechen,德国销售

[0128] Acumer[™]1051,由Rohm and Haas Europe,英国销售

[0129] 黄原胶,由Colltec GmbH&CO.KG,德国销售

[0130] Nuosept OB 03,由Ashland Nederland B.V.,荷兰销售

[0131] 组分B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时间内将搅拌速率增大至2000rpm和将其在2000rpm继续均质化约10min；最后在搅拌下添加增稠剂，和在3min的时间段内将搅拌速率增大至2500rpm；最后继续均质化5min。

[0132] 表2:组分B的组成。

		对比实施例		本发明的实施例	
化合物	功能	B1	B2	B3	B4
10%LiOH (水)	活化剂	20.14	19.59	33.54	19.60
Li ₂ SO ₄	促凝剂	2.37	2.66	4.57	2.66
柠檬酸	缓凝剂	-	1.64	2.81	1.64
酒石酸	缓凝剂	-	1.02	1.75	1.02
填料 1	填料	36.77 ¹	35.78 ¹	27.22 ¹	44.93 ⁴
填料 2	填料	23.26 ²	22.53 ²	17.14 ²	19.47 ⁵
填料 3	填料	17.00 ³	16.54 ³	12.58 ³	10.48 ⁶
Optigel WX	增稠剂	0.20	0.20	0.35	0.20

[0134] 10%LiOH(水),由Bern Kraft GmbH,德国

[0135] Li₂SO₄,由Sigma-Aldrich Chemie GmbH,德国销售

[0136] 柠檬酸,由Sigma-Aldrich Chemie GmbH,德国销售

[0137] 酒石酸,由Sigma-Aldrich Chemie GmbH,德国销售

[0138] ¹Omycarb 130-AI,由Omya International AG,德国销售

[0139] ²Omycarb 15-H AI,由Omya International AG,德国销售

[0140] ³Omycarb 2-AI,由Omya International AG,德国销售

[0141] ⁴Quarzsand F32,由Quarzwerke GmbH,德国销售

[0142] ⁵Millisil W6,由Quarzwerke GmbH,德国销售

[0143] ⁶Millisil W12,由Quarzwerke GmbH,德国销售

[0144] Optigel WX,由Rockwood Clay Additives GmbH,德国销售

[0145] 2. 测定机械性能

[0146] 在单独制备之后,将水泥质组分A和引发剂组分B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的直径的在混凝土C20/25中的准备好的钻孔中。通过冲击钻或金刚石取芯产生钻孔。

[0147] 通过在经不同调理的混凝土C20/25(表3)中将具有72或60mm的锚定深度的M12螺纹锚杆引入具有14或16mm的直径的钻孔测定固化的砂浆组合物的载荷值。

[0148] 表3:测试的混凝土C20/25的条件。

[0149]

样品 编号	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，在加热至80℃ 24h之后，在80℃24h之后拉出	14，冲击钻

[0150]

10	干燥的混凝土，完全除尘，在加热至120℃ 24h之后，在120℃24h之后拉出	14，冲击钻
11	干燥的混凝土，完全除尘，在加热至250℃ 3天之后，在250℃3天之后拉出	具有60mm埋入 深度的短配筋
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	具有60mm埋入 深度的短配筋

[0151] 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。在每种情况下就地将三根螺纹锚杆销钉并且在固化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。

[0152] 表4:以N/mm²计的结合强度。

[0153]

	对比实施例	本发明的实施例(组分 A 和 B 的混合物)				
实施例编号	1	2	3	4	5	6
样品编号	A2 + B1	A1 + B2	A2 + B2	A3 + B3	A2 + B4	A1 + B4
1	c.n.b.d.	14.6	14.6	11.2	15.4	13.9
2	c.n.b.d.	12.3	13.7	16.5	12.8	n.d.
3	c.n.b.d.	13.1	13.5	10.4	11.8	n.d.
4	c.n.b.d.	13.1	13.7	16.4	13.2	n.d.
5	c.n.b.d.	n.d.	11.2	9.0	n.d.	n.d.
6	c.n.b.d.	n.d.	9.7	4.4	n.d.	n.d.
7	c.n.b.d.	n.d.	13.1	12.0	n.d.	n.d.
8	c.n.b.d.	n.d.	14.0	13.8	n.d.	n.d.
9	c.n.b.d.	n.d.	21.3	20.2	n.d.	n.d.

[0154]

10	c.n.b.d.	n.d.	21.6	21.4	n.d.	n.d.
11	c.n.b.d.	9.5	9.7	n.d.	n.d.	n.d.
12	c.n.b.d.	n.d.	11.9	13.7	n.d.	n.d.
13	c.n.b.d.	n.d.	10.0	16.3	n.d.	n.d.
14	c.n.b.d.	8.9	8.9	7.0	n.d.	n.d.

[0155] c.n.b.d. = 不可测定 n.d. = 未测定

[0156] 如可以从表4中看出,所有本发明的体系在24小时固化之后显示出相当大的结合强度,特别是在升高的温度的机械性能。不包含任何有机酸的对比体系具有小于5min的初始凝固时间并且由于不足的处理时间既不可以被引入任何钻孔也不可以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载荷值方面明显的不可接受的降低,在250℃时在有机体系中有时接近零,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尤其好的性能。

[0157] 3. 测定取决于固化时间的机械性能

[0158] 将组分A1和A2分别与B1和B2以3:1的比例混合并且与在干燥的混凝土C20/25中的在14mm钻孔中的具有60mm埋入深度的配筋固化(完全除尘),和在室温不同时间间隔之后使

用液压工具牵拉。

[0159] 表5:以in N/mm²计的结合强度。

		时间间隔				
实施例编号	24 小时	4 天	1 周	2 周	4 周	
[0160] 1 (对比)	c.n.b.d.	c.n.b.d.	c.n.b.d.	c.n.b.d.	c.n.b.d.	
2 (本发明)	6.9	7.3	8.1	10.0	12.2	
3 (本发明)	7.4	8.1	8.3	10.5	12.1	

[0161] 如可以从表5看出,存在明显的后固化效果;初始值几乎在一个月之后翻倍。

[0162] 如上文已显示,本发明的双组分砂浆体系提供了与有机体系相当的固化速率和机械强度,但是其基本上矿物的组成使得其与现有技术的已知体系相比对于环境具有低得多的毒性和非常低的污染以及允许更成本有效的生产。