



- (12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
(51)^{2022.01} C04B 22/10; C04B 7/02; C04B 24/04; (13) B
C04B 22/14; C04B 24/02



1-0051331

-
- (21) 1-2023-01175 (22) 25/08/2021
(86) PCT/EP2021/073436 25/08/2021 (87) WO 2022/043349 03/03/2022
(30) 20192857.9 26/08/2020 EP
(45) 25/09/2025 450 (43) 25/05/2023 422A
(73) CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH (DE)
Dr.-Albert-Frank-Str. 32, 83308 Trostberg, Germany
(72) BANDIERA, Massimo (IT); SCHWESIG, Peter (DE); SACHSENHAUSER,
Bernhard (DE); DHERS, Sebastian (FR).
(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)
-

- (54) HỢP PHẦN XÂY DỰNG XI MĂNG ĐẤT SÉT NUNG ĐÁ VÔI (LC3)

(21) 1-2023-01175

(57) Sáng chế đề cập đến hợp phần xây dựng xi măng đất sét nung đá vôi chứa a) chất kết dính xi măng chứa một hoặc nhiều pha khoáng canxi silicat và một hoặc nhiều pha khoáng canxi aluminat, và có diện tích bề mặt Blaine là ít nhất $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$, với lượng từ 180 đến 400 kg trên mỗi m^3 hợp phần xây dựng trộn mới; b) vật liệu gắn xi măng bổ sung có D_{v90} nhỏ hơn $200 \mu\text{m}$, với tổng lượng từ 50 đến 100 phần theo khối lượng, so với 100 phần theo khối lượng của chất kết dính xi măng a), vật liệu gắn xi măng bổ sung chứa (b-1) vật liệu đất sét nung và (b-2) bột đá cacbonat với tỷ lệ khối lượng của (b-1) so với (b-2) nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2; c) tùy ý, nguồn aluminat từ bên ngoài; d) nguồn sulfat; và e) polyol với lượng từ 0,3 đến 2,5% khối lượng, so với lượng chất kết dính xi măng a). Hợp phần này chứa aluminat có sẵn, được tính dưới dạng $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, từ pha khoáng canxi aluminat cộng với nguồn aluminat từ bên ngoài tùy ý, trên 100 g chất kết dính xi măng a), với tổng lượng ít nhất 0,08 mol, nếu lượng chất kết dính xi măng a) nằm trong khoảng từ 180 đến nhỏ hơn 220 kg trên mỗi m^3 hợp phần trộn mới, ít nhất 0,06 mol, nếu lượng chất kết dính xi măng a) nằm trong khoảng từ 220 đến nhỏ hơn 280 kg trên mỗi m^3 hợp phần trộn mới, và ít nhất 0,05 mol, nếu lượng chất kết dính xi măng a) là lớn hơn hoặc bằng 280 kg trên mỗi m^3 hợp phần trộn mới; và tỷ lệ mol của tổng aluminat có sẵn so với sulfat nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2,0. Hợp phần xây dựng này còn chứa f) chất kiểm soát sự hình thành ettringite chứa (i) axit glyoxylic, muối của axit glyoxylic và/hoặc dẫn xuất của axit glyoxylic; và (ii) ít nhất một nguồn trong số (ii-a) nguồn borat và (ii-b) nguồn cacbonat, trong đó nguồn cacbonat được chọn từ cacbonat vô cơ có độ tan trong nước là $0,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ hoặc lớn hơn, cacbonat hữu cơ, và hỗn hợp của chúng; và g) chất đồng làm chậm được chọn từ (g-1) axit α -hydroxy monocarboxylic và muối của axit này, (g-2) axit phosphonic và muối của axit này, (g-3) axit polycarboxylic và muối của axit này, và hỗn hợp của chúng. Hợp phần xây dựng xi măng đất sét nung đá vôi là hợp phần có dấu chân cacbon giảm và thể hiện cường độ sớm cao, cường độ cuối cùng cao, thời gian mở đủ và độ bền cao. Các thành phần của hợp phần xây dựng này có sẵn với lượng nhiều.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hợp phần xây dựng xi măng đất sét nung đá vôi (LC3) và hợp phần xây dựng trộn mới chứa nước được giảm nước để, ví dụ, ứng dụng làm bê tông đúc sẵn, với cường độ sớm cao.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Bê tông là vật liệu xây dựng được sử dụng rộng rãi nhất trên thế giới. Bê tông là thuật ngữ chỉ vật liệu composit của môi trường kết dính có các hạt hoặc phân cốt liệu được nhúng trong đó. Trong hầu hết bê tông xây dựng được sử dụng hiện nay, môi trường kết dính được tạo thành từ hỗn hợp của xi măng chịu nước và nước.

Các thành phần được đúc sẵn của bê tông, như kết cấu xây dựng môđun, thu được bằng cách trộn các vật liệu bao gồm xi măng, cốt liệu, nước, và chất phân tán, đổ khuôn trong các khuôn, và hóa rắn. Bởi vì khuôn được sử dụng lặp lại nhiều lần, từ khía cạnh năng suất và để tăng cường tỷ lệ luân chuyển của khuôn, điều quan trọng là bê tông cần thể hiện cường độ sớm cao.

Phần lớn xi măng chịu nước sử dụng hiện nay là dựa trên xi măng Portland. Xi măng Portland được tạo thành chủ yếu từ các khoáng chất đất sét nhất định, đá vôi và thạch cao, trong quy trình nhiệt độ cao mà khiến cho cacbon dioxit thoát ra và kết hợp theo cách hóa học các thành phần sơ cấp thành hợp chất mới. Bởi vì cacbon dioxit được tạo ra bởi cả chính quy trình sản xuất xi măng, cũng như bởi nhà máy điện tạo ra năng lượng để chạy quy trình sản xuất này, việc sản xuất xi măng hiện nay là nguồn phát thải cacbon dioxit vào khí quyển chính.

Do sự nóng lên toàn cầu và axit hóa đại dương trở thành vấn đề ngày càng lớn và vẫn có mong muốn giảm phát thải khí cacbon dioxit (nguyên nhân chính gây ra sự nóng lên toàn cầu), ngành công nghiệp sản xuất xi măng sẽ phải chịu sự giám sát chặt chẽ hơn. Ngoài ra, nhà máy xi măng tạo ra các chất gây ô nhiễm khác như NO_x , SO_x , VOC, hạt và thủy ngân. Các nhà máy xi măng cũng tạo ra bụi lò nung xi măng, đôi khi cần phải lấp đất, thường tại các bãi chôn lấp vật liệu nguy hiểm.

Mong muốn là đề xuất hợp phần xây dựng có dấu chân cacbon giảm mà không làm tổn hại đến các đặc tính có tính quyết định như thời gian mở, cường độ sớm cao, cường độ cuối cùng cao, độ bền, và độ co giảm so với hỗn hợp nền xi măng Portland thông thường.

US 2012/0055376 A1 đề cập đến xi măng chứa clinke xi măng Portland và vật liệu gắn xi măng bổ sung. Vật liệu gắn xi măng bổ sung chứa vật liệu đất sét được xử lý nhiệt và vật liệu cacbonat. Xi măng được cho là tạo thành cường độ cao hơn so với dự đoán.

WO 2012/133870 A1 bộc lộ phương pháp sản xuất vật phẩm hóa rắn của hợp phần chịu nước, bao gồm bước tạo ra hợp phần chịu nước bằng cách trộn glyxerol, xi măng và nước, hợp phần chịu nước này chứa ion sulfat ở tỷ lệ nhất định; và hóa già và hóa rắn hợp phần chịu nước.

Đã biết rằng chất phân tán được bổ sung vào hồ xi măng chứa nước của chất kết dính chịu nước để cải thiện khả năng gia công của nó, tức là, khả năng nhào trộn, khả năng trải ra, khả năng phun, khả năng bơm hoặc khả năng chảy. Chất phụ gia như vậy có khả năng ngăn ngừa sự tạo thành khối kết tụ rắn, và có khả năng phân tán các hạt đã có sẵn cũng như hạt được tạo thành mới bởi sự hydrat hóa, và bằng cách này cải thiện khả năng gia công. Để biến đổi chất kết dính dạng bột thành dạng có thể xử lý trộn mới, về thực chất là cần nhiều nước trộn hơn so với cần thiết cho quá trình hydrat hóa và hóa cứng sau đó. Lỗ rỗng được tạo thành trong khối bê tông bởi lượng nước dư thừa, mà sau đó bay hơi, dẫn đến cường độ cơ học và khả năng chống chịu kém. Để làm giảm tỷ lệ nước dư thừa ở độ đặc xử lý định trước và/hoặc để cải thiện khả năng gia công ở tỷ lệ nước/chất kết dính định trước, chất phụ gia được sử dụng mà thường được gọi là chất khử nước hoặc chất dẻo hóa.

Trong quá trình hydrat hóa của hệ thống gắn xi măng, ettringite được tạo thành trong phản ứng nhanh. Ettringite là hợp chất canxi nhôm sulfat có công thức $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$ hoặc cách khác là $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$. Phản ứng này, trong số các phản ứng khác, đóng vai trò đóng rắn và phát triển cường độ nén sớm của hợp phần gắn xi măng. Ettringite tạo thành dưới dạng tinh thể dạng kim dài.

Tuy nhiên, tinh thể ettringite dạng kim nhỏ được tạo thành mới có xu hướng làm giảm khả năng gia công hoặc khả năng chảy của hợp phần gắn xi măng. Ngoài ra, ettringite chứa 32 mol nước trong công thức tỷ lệ của nó. Điều này có nghĩa là trong khi hình thành ettringite, lượng nước đáng kể được liên kết trong tinh thể rắn. Một lượng nước nữa được hấp phụ tại bề mặt ettringite phát triển mới. Do đó, khả năng chảy của hợp phần giảm đi.

WO 2019/077050 A1 bộc lộ hợp phần kiểm soát đóng rắn cho hệ thống gắn xi măng chứa a) chất ngưng tụ amin-axit glyoxylic, và b) ít nhất một nguồn trong số (i) nguồn borat và (ii) nguồn cacbonat. Hợp phần này được cho là ngăn sự hình thành ettringite từ pha aluminat và ức chế quá trình kết tinh của ettringite. Từ quan điểm tác động làm chậm của hợp phần kiểm soát đóng rắn, liều lượng của (các) chất phân tán cần thiết để thu được khả năng chảy nhất định của hệ thống gắn xi măng có thể được giảm đi.

Do đó, sáng chế đề xuất hợp phần xây dựng có dấu chân cacbon giảm thể hiện cường độ sớm cao, cường độ cuối cùng cao, thời gian mở đủ và độ bền cao. Các thành phần của hợp phần xây dựng có sẵn ở lượng nhiều.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề nêu trên được giải quyết bởi hợp phần xây dựng xi măng đất sét nung đá vôi chứa:

a) chất kết dính xi măng chứa một hoặc nhiều pha khoáng canxi silicat và một hoặc nhiều pha khoáng canxi aluminat, và có diện tích bề mặt Blaine là ít nhất 3800 cm²/g, với lượng từ 180 đến 400 kg trên mỗi m³ hợp phần xây dựng trộn mới;

b) vật liệu gắn xi măng bổ sung có D_{v90} nhỏ hơn 200 μm, với tổng lượng từ 50 đến 100 phần theo khối lượng, so với 100 phần theo khối lượng của chất kết dính xi măng a), vật liệu gắn xi măng bổ sung này chứa (b-1) vật liệu đất sét nung và (b-2) bột đá cacbonat với tỷ lệ khối lượng của (b-1) so với (b-2) nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2;

c) tùy ý, nguồn aluminat từ bên ngoài;

d) nguồn sulfat; và

e) polyol với lượng từ 0,3 đến 2,5% khối lượng, so với lượng chất kết dính xi măng a);

trong đó hợp phần này chứa aluminat có sẵn, được tính dưới dạng $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, từ pha khoáng canxi aluminat cộng với nguồn aluminat từ bên ngoài tùy ý, trên 100 g chất kết dính xi măng a), với tổng lượng

- ít nhất 0,08 mol, nếu lượng chất kết dính xi măng a) nằm trong khoảng từ 180 đến nhỏ hơn 220 kg trên mỗi m^3 hợp phần trộn mới,

- ít nhất 0,06 mol, nếu lượng chất kết dính xi măng a) nằm trong khoảng từ 220 đến nhỏ hơn 280 kg trên mỗi m^3 hợp phần trộn mới, và

- ít nhất 0,05 mol, nếu lượng chất kết dính xi măng a) là lớn hơn hoặc bằng 280 kg trên mỗi m^3 hợp phần trộn mới;

và tỷ lệ mol của tổng aluminat có sẵn so với sulfat nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2,0;

hợp phần xây dựng này còn chứa:

f) chất kiểm soát sự hình thành ettringite chứa (i) axit glyoxylic, muối của axit glyoxylic và/hoặc dẫn xuất của axit glyoxylic; và (ii) ít nhất một nguồn trong số (ii-a) nguồn borat và (ii-b) nguồn cacbonat, trong đó nguồn cacbonat được chọn từ cacbonat vô cơ có độ tan trong nước là $0,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ hoặc lớn hơn, cacbonat hữu cơ, và hỗn hợp của chúng; và

g) chất đồng làm chậm được chọn từ (g-1) axit α -hydroxy monocarboxylic và muối của axit này, (g-2) axit phosphonic và muối của axit này, (g-3) axit polycarboxylic và muối của axit này, và hỗn hợp của chúng.

Nhận thấy rằng nếu các thông số nhất định này được quan sát, một phần của chất kết dính xi măng có thể được thay thế cho vật liệu gắn xi măng bổ sung (supplementary cementitious material - SCM) được chọn mà không ảnh hưởng đến hiệu suất. Do đó, sáng chế cho phép cung cấp hợp phần xây dựng chứa lượng chất kết dính xi măng giảm, như xi măng Portland thông thường, so với hỗn hợp bê tông điển hình. Sự giảm chất kết dính xi măng giúp dấu chân cacbon thấp hơn.

Ngoài ra cũng nhận thấy rằng hợp phần xây dựng xi măng đất sét nung đá vôi giúp hợp phần xây dựng trộn mới có tỷ lệ nước so với chất kết dính xi măng (w/c) giảm so với hỗn hợp bê tông nền xi măng Portland truyền thống, trong khi duy trì hoặc thậm chí cải thiện khả năng gia công. Tỷ lệ w/c giảm giúp tạo cầu chất kết dính xi măng và hạt vật liệu gắn xi măng bổ sung nhanh hơn. Cho rằng hợp phần theo sáng chế có vi cấu trúc đặc. Có sẵn ít nước hơn cho sự tạo thành canxi silicat hydrat, dẫn đến cường độ sớm tăng và độ bền tốt hơn, ví dụ, khả năng chống đóng băng và tan băng, khả năng chống cacbonat hóa, điện trở suất cao hơn và khả năng chống sulfat.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 thể hiện đồ thị tín hiệu dòng điện quang ở đơn vị mV so với thời gian thêm liều CaCl_2 trong thử nghiệm kết tủa canxi aluminat theo một phương án của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chất kết dính xi măng a) chứa một hoặc nhiều pha khoáng canxi silicat và một hoặc nhiều pha khoáng canxi aluminat tinh thể.

Một cách thuận tiện, các pha khoáng vật học trong bản mô tả được biểu thị bằng ký hiệu xi măng của chúng. Các hợp chất chính được biểu diễn theo ký hiệu xi măng bởi các loại oxit: C cho CaO , M cho MgO , S cho SiO_2 , A cho Al_2O_3 , \$ cho SO_3 , F cho Fe_2O_3 , và H cho H_2O .

Nói chung, pha khoáng canxi silicat và pha khoáng canxi aluminat cấu thành ít nhất 90% khối lượng của chất kết dính xi măng a). Ngoài ra, pha khoáng canxi silicat tốt hơn là cấu thành ít nhất 60% khối lượng của chất kết dính xi măng a), tốt hơn nữa là ít nhất 65% khối lượng, tốt nhất là từ 65 đến 75% khối lượng.

Theo cách thích hợp, pha khoáng canxi silicat được chọn từ C3S (alit) và C2S (belit). Pha khoáng canxi silicat tạo ra chủ yếu đặc tính cường độ cuối cùng.

Theo cách thích hợp, pha khoáng canxi aluminat được chọn từ C3A, C4AF và C12A7, cụ thể là C3A và C4AF.

Theo một phương án, chất kết dính xi măng a) là xi măng Portland, cụ thể là xi măng Portland thông thường (ordinary Portland cement - OPC). Thuật ngữ “xi măng Portland” có nghĩa là hợp chất xi măng bất kỳ chứa clinke Portland, đặc biệt là CEM I

trong nghĩa của tiêu chuẩn EN 197-1, đoạn 5.2. Xi măng được ưu tiên là xi măng Portland thông thường (OPC) theo DIN EN 197-1. Các pha cấu thành xi măng Portland chủ yếu là alit (C3S), belit (C2S), canxi aluminat (C3A), canxi feroaluminat (C4AF) và các pha phụ khác. OPC có sẵn trên thị trường có thể chứa canxi sulfat ($< 7\%$ khối lượng) hoặc về bản chất không có canxi sulfat ($< 1\%$ khối lượng).

Chất kết dính xi măng của hợp phần xây dựng có diện tích bề mặt Blaine là ít nhất $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$, tốt hơn là ít nhất $4500 \text{ cm}^2/\text{g}$, tốt nhất là ít nhất $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$. Diện tích bề mặt Blaine được sử dụng làm thông số cho độ mịn nghiền. Việc nghiền mịn hơn giúp khả năng phản ứng cao hơn. Diện tích bề mặt Blaine có thể được xác định theo DIN EN 196-6.

Nói chung, lượng chất kết dính xi măng a) trong hợp phần xây dựng nằm trong khoảng từ 8 đến 20% khối lượng, tốt hơn là từ 10 đến 18% khối lượng, so với hàm lượng chất rắn của hợp phần xây dựng.

Theo sáng chế, hợp phần xây dựng chứa aluminat có sẵn, được tính dưới dạng $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, từ pha khoáng canxi aluminat được chứa trong chất kết dính xi măng a) cộng với nguồn aluminat từ bên ngoài tùy ý, trên 100 g chất kết dính xi măng a), với tổng lượng

- ít nhất 0,08 mol, nếu lượng chất kết dính xi măng a) nằm trong khoảng từ 180 đến nhỏ hơn 220 kg trên mỗi m^3 hợp phần trộn mới,
- ít nhất 0,06 mol, nếu lượng chất kết dính xi măng a) nằm trong khoảng từ 220 đến nhỏ hơn 280 kg trên mỗi m^3 hợp phần trộn mới, và
- ít nhất 0,05 mol, nếu lượng chất kết dính xi măng a) là lớn hơn hoặc bằng 280 kg trên mỗi m^3 hợp phần trộn mới.

Các tác giả sáng chế phát hiện rằng việc giảm tỷ lệ của chất kết dính xi măng a) mà không ảnh hưởng đến đặc tính mong muốn chỉ có thể bằng cách duy trì lượng aluminat có sẵn nằm trong giới hạn nêu trên. Do đó, tỷ lệ của chất kết dính xi măng a) càng thấp, lượng aluminat có sẵn cần thiết càng cao.

Nói chung, hợp phần xây dựng chứa 0,2 mol hoặc ít hơn tổng aluminat có sẵn, trên 100 g chất kết dính xi măng a).

Nhận thấy rằng hợp phần xây dựng chứa aluminat có sẵn với lượng tối thiểu nêu trên thể hiện hiệu suất tối ưu về thời gian mở trước khi đóng rắn và phát triển cường độ sớm. Mặt khác, nếu chất kết dính xi măng chứa nhiều hơn 0,2 mol tổng aluminat có sẵn trên 100 g chất kết dính xi măng a), thời gian mở có thể ngắn hơn do sự phát triển cường độ sớm có thể quá nhanh.

Thông thường, tỷ lệ xấp xỉ của khoáng chất chính trong xi măng Portland được tính bằng công thức Bogue, mà công thức này được dựa trên thành phần nguyên tố của clinke được xác định, ví dụ, bằng phương pháp huỳnh quang tia X (XRF). Phương pháp này tạo ra hợp phần oxit của các nguyên tố. Điều này có nghĩa rằng lượng Al được báo cáo dưới dạng Al_2O_3 . Nhận thấy rằng xi măng có gần như cùng hàm lượng Al_2O_3 thể hiện đặc tính khá khác biệt về cường độ sớm và khả năng kiểm soát bằng kiểm soát hydrat hóa. Xi măng bao gồm các nguồn Al có bản chất khoáng vật học và độ tan rất khác nhau. Các tác giả sáng chế đã nhận thấy rằng không phải tất cả Al đều có sẵn hoặc có thể tiếp cận cho sự hình thành ettringite. Chỉ pha khoáng chứa Al có độ tan thích hợp trong môi trường chứa nước của bột nhão xi măng tham gia vào quá trình hình thành ettringite. Các khoáng chất chứa Al khác như nhôm oxit tinh thể, ví dụ, corundum, không tạo thành aluminat trong môi trường chứa nước, do độ tan giới hạn của chúng. Do đó, phép phân tích nguyên tố riêng lẻ có thể không cung cấp các giá trị đáng tin cậy đối với aluminat có sẵn.

Do đó, sáng chế dựa vào aluminat có sẵn, được tính dưới dạng $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. “Aluminat có sẵn” có nghĩa là bao gồm pha khoáng và hợp chất chứa Al mà có khả năng tạo thành $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ trong môi trường nước kiềm. Pha canxi aluminat, như C3A ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), hòa tan trong môi trường nước kiềm để tạo ra ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ và Ca^{2+} . Đối với mục đích của sáng chế, nồng độ của pha khoáng và hợp chất chứa Al mà có khả năng tạo ra $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ được biểu diễn dưới dạng mol $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ trên 100 g chất kết dính xi măng a).

Cho rằng pha khoáng canxi aluminat thông thường – trái ngược với nhôm oxit tinh thể – là nguồn aluminat có sẵn. Do đó, lượng aluminat có sẵn trong chất kết dính xi măng nhất định có thể được xác định bằng phương pháp có khả năng phân biệt giữa các pha khoáng cấu thành chất kết dính xi măng. Phương pháp hữu ích cho mục đích này là kỹ thuật tinh chỉnh Rietveld của mẫu bột nhiễu xạ tia X (XRD). Kỹ thuật phần mềm này được sử dụng để tinh chỉnh một loạt tham số, bao gồm tham số mạng, vị trí đỉnh, cường độ và hình dạng. Kỹ thuật này giúp tính mẫu nhiễu xạ lý thuyết. Ngay sau khi mẫu nhiễu xạ được tính là gần như giống với dữ liệu của mẫu thử nghiệm, thông tin định lượng chính xác về pha khoáng được chứa có thể được xác định.

Nói chung, pha khoáng canxi aluminat có khả năng tạo ra $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ trong môi trường nước kiềm là tricanxi aluminat (C3A), monocanxi aluminat (CA), mayenite (C12A7), grossite (CA2), pha Q (C20A13M3S3) hoặc tetracanxi aluminoforit (C4AF). Đối với mục đích thực tế, nếu chất kết dính xi măng a) là xi măng Portland, thì nhìn chung chỉ cần đánh giá các pha khoáng sau: tricanxi aluminat (C3A), monocanxi aluminat (CA), mayenite (C12A7) và tetracanxi aluminoforit (C4AF), cụ thể là tricanxi aluminat (C3A) và tetracanxi aluminoforit (C4AF).

Theo cách khác, lượng aluminat có sẵn có thể thu được bằng cách xác định tổng lượng Al từ thành phần nguyên tố của chất kết dính xi măng a), ví dụ, bằng phương pháp XRF, và lấy giá trị này trừ đi lượng hợp chất nhôm tinh thể không có khả năng tạo ra aluminat có sẵn, như được xác định bằng phương pháp XRD và kỹ thuật tinh chỉnh Rietveld. Phương pháp này cũng xét đến hợp chất nhôm tan, vô định hình có khả năng tạo ra aluminat có sẵn. Hợp chất nhôm tinh thể không có khả năng tạo ra aluminat có sẵn bao gồm hợp chất của nhóm melilit, ví dụ, gelenit (C2AS), hợp chất của nhóm spinel, ví dụ, spinel (MA), mulit ($\text{Al}_2\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$), và corundum (Al_2O_3).

Theo một phương án, sáng chế khiến cho việc sử dụng chất kết dính xi măng được chọn chứa đủ lượng aluminat có sẵn từ pha khoáng canxi aluminat, như được xác định bằng, ví dụ, phép phân tích XRD, để đáp ứng lượng xác định ở trên.

Theo cách khác, nếu chất kết dính xi măng a) về nội tại chứa nồng độ aluminat có sẵn không đủ trên 100 g chất kết dính xi măng a), thì nguồn aluminat từ bên ngoài c)

có thể được bổ sung. Do đó, theo một số phương án, hợp phần xây dựng chứa nguồn aluminat từ bên ngoài c).

Nguồn aluminat từ bên ngoài c) này cung cấp aluminat có sẵn như được định nghĩa ở trên. Theo cách thích hợp, nguồn aluminat từ bên ngoài c) được chọn từ nguồn aluminat không chứa canxi, như muối nhôm (III), phức chất nhôm (III), nhôm hydroxit tinh thể, nhôm hydroxit vô định hình; và nguồn aluminat chứa canxi như xi măng nhiều nhôm oxit, xi măng sulfoaluminat hoặc pha khoáng canxi aluminat tổng hợp.

Muối nhôm (III) hữu ích là muối nhôm (III) mà dễ dàng tạo thành $Al(OH)_4^-$ trong môi trường nước kiềm. Muối nhôm (III) thích hợp bao gồm, nhưng không giới hạn ở, nhôm halogenua, như nhôm(III) clorua, và hydrat tương ứng của chúng, nhôm oxit vô định hình, nhôm hydroxit hoặc dạng hỗn hợp của chúng, nhôm sulfat hoặc muối nhôm chứa sulfat, như phèn kali, và hydrat tương ứng của chúng, nhôm nitrat, nhôm nitrit và hydrat tương ứng của chúng, phức chất nhôm như nhôm triformat, nhôm triaxetat, nhôm diaxetat và nhôm monoaxetat, nhôm chứa khung hữu cơ kim loại, ví dụ, nhôm fumarat, ví dụ, Basolite™ A520, và M(II)-nhôm-oxo-hydrat, ví dụ, hydrogranat. Nhôm(III) hydroxit có thể là tinh thể hoặc vô định hình. Tốt hơn là, nhôm hydroxit vô định hình được sử dụng.

Xi măng nhiều aluminat có nghĩa là xi măng chứa hàm lượng cao của pha canxi aluminat, ví dụ, ít nhất 30% khối lượng. Chính xác hơn, pha khoáng vật học này của loại aluminat chứa tricanxi aluminat (C3A), monocanxi aluminat (CA), mayenite (C12A7), tetracanxi aluminoforit (C4AF), hoặc tổ hợp của một số pha trong số các pha này.

Xi măng sulfoaluminat có hàm lượng ye'elimite (có công thức hóa học $4CaO.3Al_2O_3.SO_3$ hoặc C4A3\$ trong ký hiệu xi măng) thường lớn hơn 15% khối lượng.

Pha khoáng canxi aluminat tổng hợp thích hợp bao gồm mayenite (C12A7) vô định hình.

Hợp phần xây dựng chứa vật liệu gắn xi măng bổ sung b) có Dv90 nhỏ hơn 200 μm , tốt hơn là nhỏ hơn 150 μm , tốt hơn nữa là nhỏ hơn 70 μm , hoặc nhỏ hơn 50 μm .

Dv90 (theo thể tích) tương ứng với phân vị thứ 90 của phân bố kích cỡ hạt, có nghĩa là 90% hạt có kích cỡ Dv90 hoặc nhỏ hơn và 10% có kích cỡ lớn hơn Dv90. Nói chung, Dv90 và các giá trị khác của cùng loại là đặc điểm của profin cỡ hạt (phân bố thể tích) của tập hợp hạt hoặc hạt nhỏ. Phù hợp với yêu cầu rằng 90% hạt có kích cỡ 200 μm hoặc nhỏ hơn được đảm bảo nếu ít nhất 90% theo thể tích hạt đi qua sàng có lỗ mở mắt lưới 200 μm . Theo cách khác, Dv90 có thể được tính từ phân bố kích cỡ hạt được đo bằng kỹ thuật nhiễu xạ laze tĩnh sử dụng thiết bị Malvern Mastersizer 2000.

Phân bố kích cỡ hạt ảnh hưởng đến mật độ lèn chặt, mà do đó ảnh hưởng đến yêu cầu về nước và đặc tính cơ học của hợp phần xây dựng. Mật độ lèn chặt của hợp phần xây dựng và cụ thể là của vật liệu gắn xi măng bổ sung cần cao nhất có thể để cải thiện khả năng gia công và làm giảm yêu cầu về nước. Nói chung, kích cỡ hạt của vật liệu gắn xi măng bổ sung b) nằm trong khoảng từ 50 nm đến 1 mm.

Vật liệu gắn xi măng bổ sung chứa vật liệu đất sét nung (b-1) và bột đá cacbonat (b-2) với tỷ lệ khối lượng của (b-1) so với (b-2) nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2, tốt hơn là từ 1,8 đến 2.

Vật liệu đất sét nung thu được bằng cách xử lý nhiệt đất sét, mà chứa phyllosilicat, tức là, silicat tấm. Phyllosilicat bao gồm đất sét phân lớp 1:1 và/hoặc 2:1 (tự nhiên) hoặc hỗn hợp của chúng, bao gồm tấm hai bát diện (dioctahedral) và/hoặc ba bát diện (trioctahedral) hoặc hỗn hợp của chúng và điện tích lớp bằng 0, ví dụ, kaolinit, lên đến điện tích lớp âm bằng 1, ví dụ, mica hoặc hỗn hợp của chúng. Việc xử lý nhiệt đất sét làm biến đổi khoáng chất đất sét bằng cách khử hydroxyl hóa cùng với việc giải phóng nước. Ví dụ, kaolinit có thể được xử lý nhiệt để thu được metakaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Vật liệu đất sét nung thu được là pozolan thu được trong tự nhiên. Đất sét thu được từ khoáng sản tự nhiên để tạo ra đất sét nung có thể thay đổi về thành phần và cấu trúc tinh thể trong phạm vi rộng. Đối với mục đích của sáng chế, đất sét nung là vật liệu bất kỳ được tạo ra bởi quá trình xử lý nhiệt đất sét, mà tạo ra khả năng phản ứng pozolan. Do thành phần, cấu trúc tinh thể, độ mịn và điều kiện xử lý như nhiệt độ và thời gian áp dụng nhiệt có thể thay đổi đáng kể, do đó khả năng phản ứng của đất sét nung cũng có thể khác biệt đáng kể.

Khả năng phản ứng pozolan của vật liệu gắn xi măng thứ cấp, bao gồm đất sét nung, có thể được đo bằng, ví dụ, “thử nghiệm Chapelle” (NF P 18-513). Thử nghiệm này dựa trên phản ứng của $\text{Ca}(\text{OH})_2$ với vật liệu silic hoặc aluminosilicat có mặt trong pozolan. Huyền phù của pozolan và $\text{Ca}(\text{OH})_2$ được phản ứng ở 90°C trong 16 giờ. Lượng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tiêu thụ được tính bằng chênh lệch giữa vôi được bổ sung và còn lại. Đất sét nung hữu ích có mức tiêu thụ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ là ít nhất 200 mg trên 1 g vật liệu đất sét nung, tốt hơn là ít nhất 660 mg trên 1 g, tốt hơn nữa là ít nhất 1000 mg trên 1 g.

Cách tiếp cận khác để định lượng khả năng phản ứng pozolan của vật liệu gắn xi măng bổ sung, bao gồm đất sét nung, bao gồm phép phân tích đo nhiệt lượng đối với xi măng được phối trộn; xem Development of a New Rapid, Relevant and Reliable (R3) Testing Method to Evaluate the Pozzolanic Reactivity of Calcined Clays, Rilem Bookseries 2015, DOI:10.1007/978-94-017-9939-3_67. Bột nhào xi măng mô hình được tạo ra bằng cách trộn 11,11 g vật liệu gắn xi măng bổ sung (SCM), 33,33 g portlandit, 60 g nước khử ion, 0,24 g kali hydroxit, 1,20 g kali sulfat và 5,56 g canxit. Quá trình giải phóng nhiệt được ghi lại trong khoảng thời gian 7 ngày. Nhiệt tích lũy (“Nhiệt”) được tính từ 1,2 giờ sau khi bắt đầu thử nghiệm đo nhiệt lượng trở đi. Tổng nhiệt giải phóng (“ $H_{\text{được thay đổi tỷ lệ}}$ ”) được báo cáo ở đơn vị J/(g SCM) như sau:

$$H_{\text{được thay đổi tỷ lệ}} = \frac{\text{Nhiệt}}{(m_p \times 0,0997)},$$

trong đó Nhiệt là nhiệt tích lũy ở đơn vị Jun và m_p là khối lượng của bột nhào xi măng mô hình ở đơn vị gam.

Vật liệu đất sét nung hữu ích thể hiện tổng nhiệt giải phóng trong thử nghiệm khả năng phản ứng pozolan nằm trong khoảng từ 100 đến 600 J/g, cụ thể là từ 150 đến 400 J/g.

Việc sử dụng vật liệu đất sét nung như là thay thế một phần của xi măng Portland giúp cắt giảm phát thải CO_2 ở cùng cường độ bê tông đạt được bằng xi măng Portland thông thường. Metakaolin và các aluminosilicat khác có trong đất sét nung chỉ có độ tan giới hạn trong môi trường nước kiềm và, ngoài ra, chỉ hòa tan rất chậm. Sự luân chuyển động học chậm hơn nhiều được dự kiến là cần vài ngày, hoặc thậm chí vài tuần, để đạt đến mức tối đa của nó. Do đó, đất sét nung sẽ góp phần vào hiệu suất vật lý tổng thể

và/hoặc độ bền của bê tông LC3 chỉ sau khoảng thời gian dài. Đất sét nung, khác với xi măng Portland thông thường, không góp phần đáng kể vào sự phát triển cường độ sớm trong vòng vài giờ đầu tiên sau khi trộn. Do đó, đối với mục đích của sáng chế, vật liệu đất sét nung không được coi là nguồn aluminat có sẵn.

Vật liệu đất sét thích hợp được nhận thấy là thuộc nhóm kaolin như kaolinit, dickit, nacrit hoặc haloysit. Cường độ chấp nhận được cũng có thể thu được bằng cách sử dụng đất sét của nhóm smectit bao gồm smectit hai bát diện như montmorillonit và nontronit và smectit ba bát diện như saponit, hoặc vermiculit, và hỗn hợp của chúng. Việc này mở ra khả năng sử dụng đất sét mà có sẵn với lượng nhiều hơn nhiều so với kaolin.

Theo một phương án, vật liệu đất sét nung là vật liệu thu được bằng cách xử lý nhiệt đất sét ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400 đến 900°C, tốt hơn là từ 500 đến 900°C, tốt hơn nữa là từ 500 đến 750°C. Vật liệu đất sét nung tốt hơn là vật liệu thu được bằng cách xử lý nhiệt đất sét khi vắng mặt đá vôi thiết yếu.

Vật liệu gắn xi măng bổ sung b) còn chứa bột đá cacbonat (b-2). Bột đá cacbonat gồm có đá cacbonat được nghiền mịn và có sẵn với lượng nhiều. Việc sử dụng chúng không góp phần đáng kể vào dấu chân cacbon. Ví dụ hữu ích bao gồm đá vôi, như đá vôi nghiền hoặc đá vôi kết tủa, dolomit, và hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, bột đá cacbonat (b-2) chứa ít nhất 90% khối lượng đá vôi.

Tốt hơn là, vật liệu gắn xi măng bổ sung b) gồm có chủ yếu là vật liệu đất sét nung (b-1) và bột đá cacbonat (b-2), cụ thể là đá vôi. Ví dụ, vật liệu đất sét nung (b-1) và bột đá cacbonat (b-2) cùng nhau chiếm ít nhất 80% khối lượng, cụ thể là ít nhất 90% khối lượng, của vật liệu gắn xi măng bổ sung b). Theo các phương án khác, vật liệu gắn xi măng bổ sung b) còn chứa vật liệu, như chất kết dính hoạt hóa được bởi kiềm khác với đất sét nung và/hoặc bột đá silicat.

Thuật ngữ “chất kết dính hoạt hóa được bởi kiềm” có nghĩa là chỉ vật liệu mà trong môi trường nước kiềm đóng rắn theo kiểu giống xi măng. Thuật ngữ này bao gồm vật liệu mà thường chỉ đến là “chất kết dính chịu nước tiềm ẩn” và “chất kết dính pozolan”.

Đối với mục đích của sáng chế, “chất kết dính chịu nước tiềm ẩn” tốt hơn là chất kết dính trong đó tỷ lệ mol $(\text{CaO} + \text{MgO}):\text{SiO}_2$ nằm trong khoảng từ 0,8 đến 2,5 và cụ thể là từ 1,0 đến 2,0. Nói chung, chất kết dính chịu nước tiềm ẩn được đề cập ở trên có thể được chọn từ xỉ công nghiệp và/hoặc tổng hợp, cụ thể là từ xỉ lò cao, xỉ phospho nhiệt điện, xỉ thép và hỗn hợp của chúng. “Chất kết dính pozolan” thường có thể được chọn từ silic oxit vô định hình, tốt hơn là silic oxit kết tủa, silic oxit khối và microsilica, thủy tinh mờ, metakaolin, aluminosilicat, tro bay, tốt hơn là tro bay than nâu và tro bay than cứng, pozolan tự nhiên như đá tuff, trass và tro núi lửa, đất sét nung, đá phiến cháy, tro vỏ gạo, zeolit tự nhiên và tổng hợp và hỗn hợp của chúng.

Xỉ có thể là xỉ công nghiệp, tức là, sản phẩm thải từ các quy trình công nghiệp, hoặc là xỉ tổng hợp. Xỉ tổng hợp có thể có lợi do xỉ công nghiệp không phải lúc nào cũng có sẵn với số lượng và chất lượng nhất quán.

Xỉ lò cao (BFS) là sản phẩm thải của quy trình lò thủy tinh. Các vật liệu khác là xỉ lò cao dạng hạt (GBFS) và xỉ lò cao dạng hạt nghiền mịn (GGBFS), mà là xỉ lò cao dạng hạt mà đã được tán thành bột mịn. Xỉ lò cao dạng hạt nghiền mịn khác nhau về độ mịn nghiền và phân bố kích cỡ hạt, mà phụ thuộc vào nguồn gốc và phương pháp xử lý, và độ mịn nghiền ảnh hưởng đến khả năng phản ứng ở đây.

Tuy nhiên, đối với mục đích của sáng chế, cách diễn đạt “xỉ lò cao” được dự kiến bao gồm vật liệu tạo thành từ tất cả các mức độ xử lý, nghiền, và chất lượng được đề cập (tức là, BFS, GBFS và GGBFS). Xỉ lò cao nói chung chứa từ 30 đến 45% khối lượng CaO, từ khoảng 4 đến 17% khối lượng MgO, từ khoảng 30 đến 45% khối lượng SiO_2 và từ khoảng 5 đến 15% khối lượng Al_2O_3 , thường khoảng 40% khối lượng CaO, khoảng 10% khối lượng MgO, khoảng 35% khối lượng SiO_2 và khoảng 12% khối lượng Al_2O_3 .

Xỉ phospho nhiệt điện là sản phẩm thải của quá trình sản xuất phospho nhiệt điện. Nó ít phản ứng hơn so với xỉ lò cao và chứa từ khoảng 45 đến 50% khối lượng CaO, từ khoảng 0,5 đến 3% khối lượng MgO, từ khoảng 38 đến 43% khối lượng SiO_2 , từ khoảng 2 đến 5% khối lượng Al_2O_3 và từ khoảng 0,2 đến 3% khối lượng Fe_2O_3 , và florua và phosphat. Xỉ thép là sản phẩm thải của các quá trình sản xuất thép với các thành phần thay đổi lớn.

Silic oxit vô định hình tốt hơn là silic oxit vô định hình tia X, tức là, silic oxit mà phương pháp nhiễu xạ bột không phát hiện thấy kết tinh. Hàm lượng SiO_2 trong silic oxit vô định hình theo sáng chế một cách thuận lợi là ít nhất 80% khối lượng, tốt hơn là ít nhất 90% khối lượng. Silic oxit kết tủa thu được trên quy mô công nghiệp bằng các quy trình kết tủa khởi đầu từ thủy tinh lỏng. Silic oxit kết tủa từ một số quy trình sản xuất còn được gọi là silicagel.

Silic oxit khói được sản xuất thông qua phản ứng của closilan, ví dụ silic tetraclorua, trong ngọn lửa hydro/oxy. Silic oxit khói là bột SiO_2 vô định hình có đường kính hạt từ 5 đến 50 nm với diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 50 đến 600 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Microsilica là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất silic hoặc quá trình sản xuất ferosilic, và tương tự gồm chủ yếu là bột SiO_2 vô định hình. Hạt có đường kính với độ lớn là 0,1 μm . Diện tích bề mặt riêng có độ lớn nằm trong khoảng từ 15 đến 30 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Tro bay được tạo ra trong số các sản phẩm khác trong khi đốt cháy than trong nhà máy điện. Tro bay lớp C (tro bay than nâu), theo WO 08/012438, chứa khoảng 10% khối lượng CaO , trong khi tro bay lớp F (tro bay than cứng) chứa ít hơn 8% khối lượng, tốt hơn là ít hơn 4% khối lượng, và thường khoảng 2% khối lượng CaO .

Bột đá silicat gồm đá silicat nghiền mịn và có sẵn với lượng nhiều. Việc sử dụng chúng không góp phần đáng kể vào dấu chân cacbon. Ví dụ về bột đá silicat bao gồm bột bazan và thạch anh.

Theo một phương án, vật liệu gắn xi măng bổ sung b) còn chứa chất màu vô cơ. Chất màu vô cơ thích hợp bao gồm sắt oxit, titan dioxit, coban-crom-nhôm-spinel, và crom(III)-oxit như phẩm xanh lục crom. Tốt hơn là, chất màu vô cơ không cấu thành nhiều hơn 5% khối lượng, tốt hơn là không nhiều hơn 3% khối lượng, trên tổng lượng chất kết dính xi măng a) và vật liệu gắn xi măng bổ sung b).

Hợp phần xây dựng chứa nguồn sulfat d). Nguồn sulfat là hợp chất có khả năng cung cấp ion sulfat trong môi trường nước kiềm. Nói chung, nguồn sulfat có độ tan trong nước là ít nhất 0,6 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ở nhiệt độ 30°C. Độ tan trong nước của nguồn sulfat được xác định một cách thích hợp trong nước với giá trị độ pH bắt đầu là 7.

Cụ thể, tỷ lệ mol của tổng aluminat có sẵn so với sulfat nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2,0, tốt hơn là từ 0,57 đến 0,8, cụ thể là khoảng 0,67. Điều này có nghĩa là tỷ lệ trộn trong hợp phần được điều chỉnh sao cho tỷ lệ cao nhất có thể của ettringite được tạo thành từ aluminat có sẵn.

Như được đề cập trước đó, xi măng Portland ở dạng có sẵn trên thị trường thường chứa lượng nhỏ nguồn sulfat. Nếu lượng nội tại của sulfat là chưa rõ, lượng này có thể được xác định bằng phương pháp quen thuộc với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật như phân tích nguyên tố bằng phương pháp XRF. Khi nguồn sulfat thường được sử dụng trong quá trình sản xuất xi măng, sulfat kim loại kiềm thổ, sulfat kim loại kiềm, hoặc dạng hỗn hợp của chúng, như thạch cao, nửa hydrat, anhydrit, arkanit, thenardit, syngenit, langbeinit, thường là tinh thể, lượng của chúng cũng có thể được xác định bằng phương pháp XRD. Cả lượng sulfat nội tại và nguồn sulfat được bổ sung từ bên ngoài bất kỳ được xem xét trong phép tính tỷ lệ mol của tổng aluminat có sẵn so với sulfat.

Nói chung, nguồn sulfat từ bên ngoài có thể là nguồn canxi sulfat, tốt hơn là được chọn từ canxi sulfat dihydrat, anhydrit, α - và β -nửa hydrat, tức là, α -bassanit và β -bassanit, hoặc hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là nguồn canxi sulfat là α -bassanit và/hoặc β -bassanit. Các nguồn sulfat khác là sulfat kim loại kiềm như kali sulfat hoặc natri sulfat.

Dự tính rằng chất phụ gia có thể đóng vai trò làm nguồn của cả aluminat và sulfat, như nhôm sulfat hexadecahydrat hoặc nhôm sulfat octadecahydrat.

Tốt hơn là, nguồn sulfat d) là nguồn canxi sulfat. Nguồn canxi sulfat thường được bao gồm với lượng từ 3 đến 20% khối lượng, tốt hơn là từ 10 đến 15% khối lượng, so với lượng chất kết dính xi măng a).

Theo sáng chế, hợp phần xây dựng chứa chất kiểm soát sự hình thành ettringite f). Chất kiểm soát sự hình thành ettringite chứa (i) axit glyoxylic, muối của axit glyoxylic và/hoặc dẫn xuất của axit glyoxylic; và (ii) ít nhất một nguồn trong số (ii-a) nguồn borat và (ii-b) nguồn cacbonat. Nguồn cacbonat được chọn từ cacbonat vô cơ có độ tan trong nước là $0,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ hoặc lớn hơn, cacbonat hữu cơ, và hỗn hợp của chúng.

Cho rằng thành phần (i), tức là, axit glyoxylic, muối của axit glyoxylic và/hoặc dẫn xuất của axit glyoxylic, kết hợp với ion borat hoặc ion cacbonat từ thành phần (ii), làm chậm sự hình thành ettringite từ pha aluminat bắt nguồn từ chất kết dính xi măng.

Tốt hơn là, (i) axit glyoxylic, muối của axit glyoxylic và/hoặc dẫn xuất của axit glyoxylic có mặt với tổng lượng từ 0,2 đến 2% khối lượng, tốt hơn là từ 0,3 đến 1% khối lượng, so với lượng chất kết dính xi măng a).

Muối của axit glyoxylic hữu ích bao gồm glyoxylat của kim loại kiềm, ví dụ, natri glyoxylat và kali glyoxylat.

Dẫn xuất của axit glyoxylic hữu ích bao gồm polyme axit glyoxylic và sản phẩm cộng của axit glyoxylic.

Theo một phương án, polyme axit glyoxylic là chất ngưng tụ amin-axit glyoxylic. Thuật ngữ “chất ngưng tụ amin-axit glyoxylic” có nghĩa là chất ngưng tụ axit glyoxylic với hợp chất chứa nhóm amino hoặc amido có khả năng phản ứng với aldehyt. Ví dụ về hợp chất chứa nhóm amino hoặc amido có khả năng phản ứng với aldehyt bao gồm ure, thioure, melamin, guanidin, axetoguanamin, benzoguanamin và các axylguanamin và polyacrylamit khác.

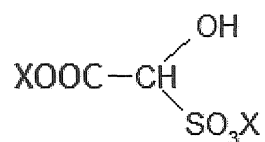
Tốt hơn là, chất ngưng tụ amin-axit glyoxylic là chất ngưng tụ melamin-axit glyoxylic, chất ngưng tụ ure-axit glyoxylic, chất ngưng tụ melamin-ure-axit glyoxylic và/hoặc chất ngưng tụ polyacrylamit-axit glyoxylic. Chất ngưng tụ ure-axit glyoxylic được đặc biệt ưu tiên. Chất ngưng tụ amin-axit glyoxylic hữu ích và việc sản xuất chúng được mô tả trong WO 2019/077050, được đưa vào trong bản mô tả bằng cách viện dẫn.

Chất ngưng tụ amin-axit glyoxylic có thể thu được bằng cách cho axit glyoxylic phản ứng với hợp chất chứa nhóm amino hoặc amido có khả năng phản ứng với aldehyt. Axit glyoxylic có thể được sử dụng dưới dạng dung dịch nước hoặc dưới dạng muối của axit glyoxylic, tốt hơn là muối của axit glyoxylic và kim loại kiềm. Tương tự, hợp chất amin có thể được sử dụng dưới dạng muối, ví dụ, dưới dạng muối guanidin. Nói chung, hợp chất amin và axit glyoxylic được phản ứng theo tỷ lệ mol là từ 0,5 đến 2 đương lượng, tốt hơn là từ 1 đến 1,3 đương lượng, của axit glyoxylic so với nhóm amino hoặc amido có khả năng phản ứng với aldehyt. Phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ từ 0 đến

120°C, tốt hơn là từ 25 đến 105°C. Giá trị độ pH tốt hơn là từ 0 đến 8. Sản phẩm nhớt thu được trong phản ứng có thể được sử dụng như vậy, được điều chỉnh đến hàm lượng chất rắn mong muốn bằng cách pha loãng hoặc cô đặc hoặc được làm bay hơi đến khô bằng cách, ví dụ, sấy phun, sấy kiểu tang, hoặc sấy khô nhanh.

Nói chung, chất ngưng tụ amin-axit glyoxylic có phân tử lượng nằm trong khoảng từ 500 đến 25000 g/mol, tốt hơn là từ 1000 đến 10000 g/mol, đặc biệt ưu tiên là từ 1000 đến 5000 g/mol.

Sản phẩm cộng của axit glyoxylic hữu ích là sản phẩm cộng bisulfit axit glyoxylic có công thức



trong đó

X là, độc lập với nhóm khác, được chọn từ H hoặc dạng tương đương cation Cat, trong đó Cat là cation không được giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là được chọn từ cation kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, kẽm, sắt, amoni, hoặc phosphoni, hoặc hỗn hợp của chúng và a là 1/n trong đó n là hóa trị của cation. Sản phẩm cộng bisulfit axit glyoxylic có thể được điều chế như được mô tả trong WO 2017/212045.

Trong khi axit glyoxylic và muối của axit glyoxylic là chất rắn, chất ngưng tụ axit glyoxylic thường là chất lỏng ở nhiệt độ xung quanh. Điều này có thể tạo thuận lợi cho sự phân bố đồng nhất trong hợp phần.

Thành phần (ii) là ít nhất một nguồn trong số (ii-a) nguồn borat và (ii-b) nguồn cacbonat.

Nguồn borat thường chứa hợp chất borat tan nhanh, rẻ. Nguồn borat thích hợp bao gồm borac, axit boric, colemanit, và hexahydroborat.

Nếu được sử dụng, (ii-a) nguồn borat tốt hơn là có mặt với lượng từ 0,3 đến 1% khối lượng, tốt hơn là từ 0,3 đến 0,5% khối lượng, so với lượng chất kết dính xi măng a).

Nguồn cacbonat có thể là cacbonat vô cơ có độ tan trong nước là $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ hoặc lớn hơn ở 25°C . Độ tan trong nước của cacbonat vô cơ được xác định thích hợp trong nước với giá trị độ pH bắt đầu là 7. Được hiểu rằng giá trị độ pH tại giới hạn độ tan là cao hơn so với giá trị độ pH bắt đầu.

Theo một phương án được ưu tiên, chất kiểm soát sự hình thành ettringite chứa (ii-b) nguồn cacbonat. Sự có mặt của nguồn cacbonat đảm bảo rằng nước trộn ban đầu có nồng độ ion cacbonat cao. Ion cacbonat được cho là hấp phụ lên trên bề mặt pha khoáng cùng với axit glyoxylic, muối của axit glyoxylic và dẫn xuất của axit glyoxylic. Axit glyoxylic, muối của axit glyoxylic và dẫn xuất của axit glyoxylic cũng duy trì một phần trong dung dịch lỏng và ngăn sự hình thành ettringite ban đầu.

Tốt hơn là, (ii-b) nguồn cacbonat có mặt với lượng từ 0,3 đến 1% khối lượng, tốt hơn là từ 0,3 đến 0,5% khối lượng, so với lượng chất kết dính xi măng a).

Nguồn cacbonat có thể là cacbonat vô cơ có độ tan trong nước là $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ hoặc lớn hơn. “Cacbonat vô cơ” có nghĩa là muối của axit cacbonic, tức là, muối được đặc trưng bởi sự có mặt của ion cacbonat (CO_3^{2-}) và/hoặc ion hydro cacbonat (HCO_3^-).

Theo một phương án, cacbonat vô cơ có thể được chọn thích hợp từ cacbonat của kim loại kiềm như kali cacbonat, natri cacbonat, natri bicacbonat, hoặc lithi cacbonat, và cacbonat của kim loại kiềm thổ thỏa mãn độ tan trong nước cần có, như magie cacbonat. Cacbonat vô cơ thích hợp khác bao gồm cacbonat của bazơ nitơ như guanidin cacbonat và amoni cacbonat. Natri cacbonat và natri bicacbonat được đặc biệt ưu tiên, cụ thể là natri bicacbonat.

Theo cách khác, nguồn cacbonat được chọn từ cacbonat hữu cơ. “Cacbonat hữu cơ” có nghĩa là este của axit cacbonic. Cacbonat hữu cơ được thủy phân khi có mặt hệ thống gắn xi măng để giải phóng ion cacbonat. Theo một phương án, cacbonat hữu cơ được chọn từ etylen cacbonat, propylen cacbonat, glyxerol cacbonat, dimetyl cacbonat, di(hydroxyetyl)cacbonat hoặc hỗn hợp của chúng, tốt hơn là etylen cacbonat, propylen cacbonat, và glyxerol cacbonat hoặc hỗn hợp của chúng, và cụ thể là etylen cacbonat và/hoặc propylen cacbonat. Hỗn hợp của cacbonat vô cơ và cacbonat hữu cơ cũng có thể được sử dụng.

Tỷ lệ khối lượng của thành phần (i) so với thành phần (ii) thường nằm trong khoảng từ khoảng 10:1 đến khoảng 1:10, tốt hơn là từ khoảng 5:1 đến khoảng 1:5 hoặc từ khoảng 1:1 đến khoảng 1:4.

Theo sáng chế, hợp phần xây dựng chứa polyol e) với lượng từ 0,3 đến 2,5% khối lượng, tốt hơn là từ 1,5 đến 2,5% khối lượng, so với lượng chất kết dính xi măng a).

Cho rằng polyol như glyxerol tạo chelat với ion canxi của, ví dụ, canxi sulfat hoặc C3A. Do đó, quá trình phân ly ion canxi được tăng nhanh hơn. Sự tạo chelat ion canxi cũng làm ổn định canxi trong dung dịch và làm tăng nhanh quá trình phân ly của pha canxi aluminat, bằng cách đó làm cho aluminat từ các pha canxi aluminat này dễ tiếp cận hơn.

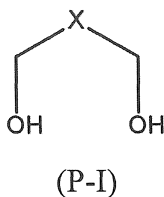
“Polyol” có nghĩa là hợp chất có ít nhất hai nhóm hydroxyl rượu trong phân tử của nó, ví dụ, 3, 4, 5 hoặc 6 nhóm hydroxyl rượu. Polyol có nhóm hydroxyl lân cận được ưu tiên. Polyol có ít nhất ba nhóm hydroxyl liên kết với ba nguyên tử cacbon liên tiếp được ưu tiên nhất.

Khả năng của polyol tạo chelat với ion canxi và bằng cách đó làm ổn định canxi trong dung dịch có thể được đánh giá bằng thử nghiệm kết tủa canxi aluminat. Theo một phương án, polyol, trong thử nghiệm kết tủa canxi aluminat trong đó dung dịch thử nghiệm, thu được bằng cách bổ sung 400 mL dung dịch polyol 1% khối lượng trong nước với 20 mL dung dịch NaOH 1 mol/L trong nước và 50 mL dung dịch NaAlO₂ 25 mmol/L trong nước, được chuẩn độ với dung dịch CaCl₂ 0,5 mol/L trong nước ở 20°C, ức chế sự kết tủa của canxi aluminat lên đến nồng độ canxi 75 ppm, tốt hơn là 90 ppm.

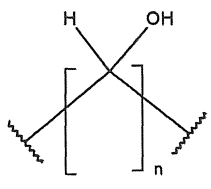
Thử nghiệm phát hiện sự kết tủa của canxi aluminat bởi độ đục. Ban đầu, dung dịch thử nghiệm là dung dịch trong. Dung dịch thử nghiệm trong được chuẩn độ với dung dịch CaCl₂ trong nước ở tốc độ thêm liều không đổi, ví dụ, 2 mL/phút, như được mô tả ở trên. Cùng với việc bổ sung CaCl₂ liên tục, sự kết tủa của canxi aluminat dẫn đến sự thay đổi đặc tính quang học của dung dịch thử nghiệm bởi độ đục. Điểm kết thúc chuẩn độ, được biểu diễn dưới dạng nồng độ canxi tối đa (dưới dạng Ca²⁺), trước khi bắt đầu hiện tượng đục có thể được tính từ thời gian trôi qua đến điểm bắt đầu.

Theo một phương án được ưu tiên, polyol e) được chọn từ hợp chất gồm chỉ cacbon, hydro, và oxy và không chứa nhóm carboxyl (COOH) trong phân tử của nó.

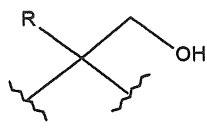
Theo một phương án, polyol được chọn từ monosacarit, oligosacarit, polysacarit tan trong nước, hợp chất có công thức chung (P-I) hoặc dime hoặc trime của hợp chất có công thức chung (P-I):



trong đó X là

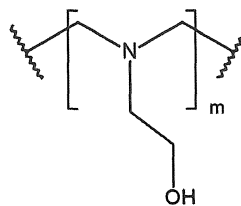


(P-Ia)



(P-Ib)

, hoặc



(P-Ic)

trong đó

R là $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NH}_2$,

n là số nguyên từ 1 đến 4,

m là số nguyên từ 1 đến 8.

Theo một phương án, polyol e) được chọn từ sacarit. Sacarit hữu ích bao gồm monosacarit, như glucoza và fructoza; disacarit, như lactoza và sucroza; trisacarit, như raffinoza; và polysacarit tan trong nước, như amyloza và maltodextrin. Monosacarit và disacarit, cụ thể là sucroza, được đặc biệt ưu tiên.

Theo một phương án được ưu tiên khác, polyol e) được chọn từ hợp chất gồm chỉ cacbon, hydro, và oxy và không chứa nhóm carboxyl (COOH) hoặc nhóm carbonyl (C=O) trong phân tử của nó. Cần hiểu rằng thuật ngữ “nhóm carbonyl” bao gồm dạng hồ biến của nhóm C=O, tức là, cặp nguyên tử cacbon liên kết đôi liên kề với nhóm hydroxyl ($-\text{C}=\text{C}(\text{OH})-$).

Hợp chất có công thức (P-I) trong đó X là (P-Ia) nói chung được đề cập đến là rượu đường. Rượu đường là hợp chất hữu cơ, thường thu được từ đường, chứa một nhóm hydroxyl ($-OH$) được gắn với mỗi nguyên tử cacbon. Rượu đường hữu ích là manitol, sorbitol, xylitol, arabitol, erytritol và glyxerol. Trong số chúng, glyxerol được đặc biệt ưu tiên. Dự tính là cacbonat của rượu polyhydric như glyxerol cacbonat có thể đóng vai trò là nguồn polyol.

Hợp chất có công thức (P-I) trong đó X là (P-Ib) bao gồm pentaerytritol, và tris(hydroxymetyl)aminometan.

Hợp chất có công thức (P-I) trong đó X là (P-Ic) bao gồm trietanolamin.

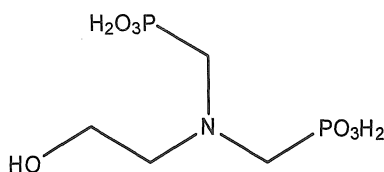
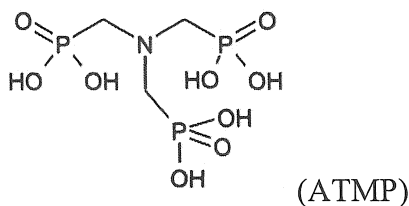
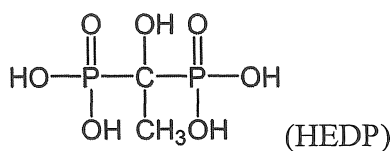
Dime hoặc trime có nghĩa là hợp chất trong đó hai hoặc ba phân tử có công thức chung (P-I) được liên kết thông qua cầu nối ete và thu được chính thức từ phản ứng ngưng tụ cùng với việc loại bỏ một hoặc hai phân tử nước. Ví dụ về dime và trime của hợp chất có công thức (P-I) bao gồm dipentaerytritol và tripentaerytritol.

Theo sáng chế, hợp phân xây dựng chứa chất đồng làm chậm g) được chọn từ (g-1) axit α -hydroxy monocarboxylic và muối của axit này, (g-2) axit phosphonic và muối của axit này, (g-3) axit polycarboxylic và muối của axit này, và hỗn hợp của chúng. Theo một phương án được đặc biệt ưu tiên, chất đồng làm chậm g) chứa (g-1) axit α -hydroxy monocarboxylic và/hoặc muối của axit này.

Tốt hơn là, chất đồng làm chậm g) có mặt với tổng lượng từ 0,05 đến 1% khối lượng, tốt hơn là từ 0,05 đến 0,2% khối lượng, so với lượng chất kết dính xi măng a).

Axit α -hydroxy monocarboxylic thích hợp hoặc muối của axit này (g-1) bao gồm axit glycolic, axit gluconic, và muối của chúng và hỗn hợp của chúng. Natri gluconat được đặc biệt ưu tiên.

Axit phosphonic thích hợp và muối của axit này (g-2) cụ thể là axit polyphosphonic và muối của axit này và bao gồm axit 1-hydroxyetyliden-1,1-diphosphonic (HEDP), amino-tris(axit metylenphosphonic) (ATMP) hoặc axit [[(2-hydroxyetyl)imino]bis(metylen)]bisphosphonic, và muối của chúng và hỗn hợp của chúng. Công thức hóa học tương ứng của diphosponat hoặc triphosponat được ưu tiên là như sau:



Axit [[(2-hydroxyetyl)imino]bis(metylen)]bisphosphonic

Axit polycarboxylic thích hợp và muối của axit này (g-3) bao gồm axit phosphonoalkyl carboxylic, axit amino carboxylic, và axit polymeric carboxylic, và muối của chúng và hỗn hợp của chúng.

Thuật ngữ axit polycarboxylic, như được sử dụng trong bản mô tả, có nghĩa là hợp chất hoặc polyme có hai hoặc nhiều nhóm carboxyl trong phân tử.

Axit polycarboxylic thích hợp bao gồm axit polycarboxylic phân tử lượng thấp (có phân tử lượng là, ví dụ, 500 hoặc thấp hơn), cụ thể là axit polycarboxylic béo, như axit oxalic, axit malonic, axit succinic, axit glutaric, axit adipic, axit pimelic, axit fumaric, axit maleic, axit itaconic, axit xitraconic, axit mesaconic, axit malic, axit tartaric, và axit xitric.

Axit phosphonoalkyl carboxylic thích hợp bao gồm axit 1-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylic, axit 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylic, axit 3-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylic, axit 4-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylic, axit 2,4-diphosphonobutan-1,2,4-tricarboxylic, axit 2-phosphonobutan-1,2,3,4-tetracarboxylic, axit 1-metyl-2-phosphonopentan-1,2,4-tricarboxylic, hoặc axit 1,2-phosphonoetan-2-dicarboxylic.

Axit amino carboxylic thích hợp bao gồm axit etylendiamin tetra axetic, hoặc axit nitrilotriaxetic.

Axit polymeric carboxylic thích hợp bao gồm homopolyme của axit acrylic, homopolyme của axit metacrylic, axit polymaleic, copolyme như etylen/axit acrylic copolyme và etylen/axit metacrylic copolyme; copolyme của axit acrylic và/hoặc axit metacrylic với monome chứa nhóm sulfo hoặc sulfonat. Theo một phương án, monome chứa nhóm sulfo hoặc sulfonat được chọn từ nhóm bao gồm axit vinylsulfonic, axit (meth)alylsulfonic, axit 4-vinylphenylsulfonic hoặc axit 2-acrylamido-2-metylpropylsulfonic (ATBS), với ATBS được đặc biệt ưu tiên. Có thể một hoặc nhiều nhóm monome chứa nhóm sulfo hoặc sulfonat đề cập ở trên được chứa trong copolyme.

Nói chung, phân tử lượng của axit polymeric carboxylic nằm trong khoảng từ 1000 đến 30000 g/mol, tốt hơn là từ 1000 đến 10000 g/mol. Phân tử lượng được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel (gel permeation chromatography - GPC) như được nêu chi tiết trong phần thử nghiệm.

Theo cách thích hợp, axit polymeric carboxylic hoặc muối của nó có số lượng mili đương lượng (meq) của nhóm carboxyl là 3,0 meq/g hoặc cao hơn, tốt hơn là từ 3,0 đến 17,0 meq/g, tốt hơn nữa là từ 5,0 đến 17,0 meq/g, tốt nhất là từ 5,0 đến 14,0 meq/g, giả thiết rằng tất cả các nhóm carboxyl ở dạng không trung hòa.

Mặc dù không được ưu tiên, hợp phần xây dựng có thể chứa chất tăng tốc đóng rắn như được sử dụng thông dụng, ví dụ, trong vữa sửa chữa và lớp nền tự san phẳng, như muối lithi, cụ thể là lithi cacbonat hoặc lithi sulfat. Dấu hiệu có lợi của sáng chế là phát triển cường độ sớm của hợp phần xây dựng sao cho có thể bỏ qua chất tăng tốc đóng rắn lithi. Do đó, theo các phương án được ưu tiên, hợp phần xây dựng không chứa chất tăng tốc đóng rắn lithi. Việc này cũng giúp làm giảm giá thành của hợp phần xây dựng, do chất tăng tốc đóng rắn lithi là thành phần khá đắt.

Tốt hơn là, hợp phần xây dựng theo sáng chế còn chứa ít nhất một chất phân tán cho chất kết dính vô cơ, cụ thể là chất phân tán cho hỗn hợp gắn xi măng như bê tông hoặc vữa.

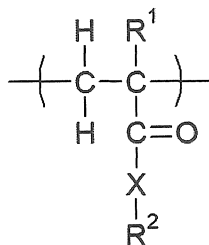
Ví dụ về chất phân tán hữu ích bao gồm:

- polyme lược (comb polymer) có mạch chính chứa cacbon mà được gắn nhóm neo giữ xi măng và mạch bên polyete treo (pendant),
- polyme lược không ion có mạch chính chứa cacbon mà được gắn nhóm có thể thủy phân và mạch bên polyete treo, nhóm có thể thủy phân trong quá trình thủy phân giải phóng nhóm neo giữ xi măng,
- chế phẩm phân tán dạng keo của cation kim loại đa hóa trị, như Al^{3+} , Fe^{3+} hoặc Fe^{2+} , và chất phân tán polyme mà chứa nhóm anion và/hoặc tạo anion và mạch bên polyete, và cation kim loại đa hóa trị có mặt với lượng siêu tỷ lượng, được tính dưới dạng đương lượng cation, dựa trên tổng nhóm anion và tạo anion của chất phân tán polyme,
- chất ngưng tụ melamin-formaldehyt được sulfonat hóa,
- lignosulfonat,
- chất ngưng tụ keton-formaldehyt được sulfonat hóa,
- chất ngưng tụ naphtalen-formaldehyt được sulfonat hóa,
- chất phân tán chứa phosphonat,
- chất phân tán chứa phosphat, và
- hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn là, chất phân tán có mặt với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0,08 đến 0,4% khối lượng, tốt hơn là từ 0,15 đến 0,3% khối lượng, so với lượng chất kết dính xi măng a).

Đặc biệt ưu tiên polyme lược có mạch chính chứa cacbon mà được gắn nhóm neo giữ xi măng và mạch bên polyete treo. Nhóm neo giữ xi măng là nhóm anion và/hoặc tạo anion như nhóm carboxylic, nhóm axit phosphonic hoặc phosphoric hoặc anion của chúng. Nhóm tạo anion là nhóm axit có trong chất phân tán polyme, mà có thể được biến đổi thành nhóm anion tương ứng trong điều kiện kiềm.

Tốt hơn là, đơn vị cấu trúc chứa nhóm anion và/hoặc tạo anion là đơn vị có công thức chung (Ia), (Ib), (Ic) và/hoặc (Id):



Ia

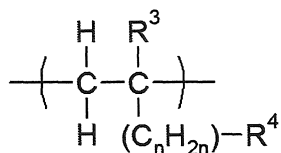
trong đó:

R^1 là H, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, CH_2COOH hoặc $\text{CH}_2\text{CO-X-R}^{3A}$, tốt hơn là H hoặc methyl;

X là $\text{NH-(C}_{n1}\text{H}_{2n1})$ hoặc $\text{O-(C}_{n1}\text{H}_{2n1})$ với $n1 = 1, 2, 3$ hoặc 4, hoặc liên kết hóa học, nguyên tử nitơ hoặc nguyên tử oxy được liên kết với nhóm CO;

R^2 là OM, PO_3M_2 , hoặc $\text{O-PO}_3\text{M}_2$; với điều kiện là X là liên kết hóa học nếu R^2 là OM;

R^{3A} là PO_3M_2 , hoặc $\text{O-PO}_3\text{M}_2$;



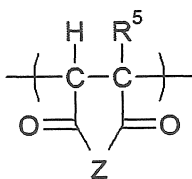
Ib

trong đó:

R^3 là H hoặc $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, tốt hơn là H hoặc methyl;

n là 0, 1, 2, 3 hoặc 4;

R^4 là PO_3M_2 , hoặc $\text{O-PO}_3\text{M}_2$;



Ic

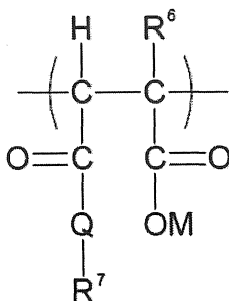
trong đó:

R^5 là H hoặc $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, tốt hơn là H;

Z là O hoặc NR^7 ;

R^7 là H, $(\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1})\text{-OH}$, $(\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1})\text{-PO}_3\text{M}_2$, $(\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1})\text{-OPO}_3\text{M}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-PO}_3\text{M}_2$, hoặc $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-OPO}_3\text{M}_2$, và

n_1 là 1, 2, 3 hoặc 4;



Id

trong đó:

R^6 là H hoặc $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, tốt hơn là H;

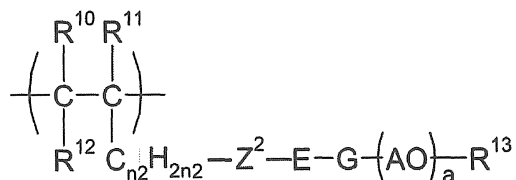
Q là NR^7 hoặc O;

R^7 là H, $(\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1})\text{-OH}$, $(\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1})\text{-PO}_3\text{M}_2$, $(\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1})\text{-OPO}_3\text{M}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-PO}_3\text{M}_2$, hoặc $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-OPO}_3\text{M}_2$,

n_1 là 1, 2, 3 hoặc 4; và

ở đó mỗi M độc lập là H hoặc dạng tương đương cation.

Tốt hơn là, đơn vị cấu trúc chứa mạch bên polyete là đơn vị có công thức chung (IIa), (IIb), (IIc) và/hoặc (IId):



IIa

trong đó:

R^{10} , R^{11} và R^{12} độc lập với nhau là H hoặc C_1 - C_4 alkyl, tốt hơn là H hoặc metyl;

Z^2 là O hoặc S;

E là C_2 - C_6 alkylen, xyclohexylen, CH_2 - C_6H_{10} , 1,2-phenylen, 1,3-phenylen hoặc 1,4-phenylen;

G là O, NH hoặc CO-NH; hoặc

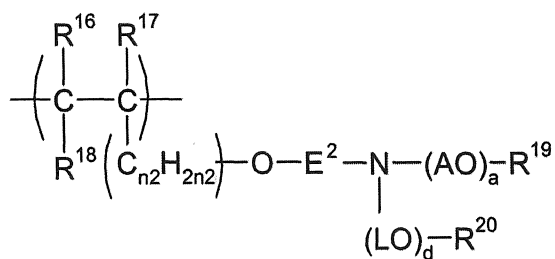
E và G cùng nhau là liên kết hóa học;

A là C_2 - C_5 alkylen hoặc $CH_2CH(C_6H_5)$, tốt hơn là C_2 - C_3 alkylen;

n_2 là 0, 1, 2, 3, 4 hoặc 5;

a là số nguyên từ 2 đến 350, tốt hơn là từ 10 đến 150, tốt hơn nữa là từ 20 đến 100;

R^{13} là H, nhóm C_1 - C_4 alkyl không phân nhánh hoặc phân nhánh, CO-NH₂ hoặc COCH₃;



IIb

trong đó:

R^{16} , R^{17} và R^{18} độc lập với nhau là H hoặc C_1 - C_4 alkyl, tốt hơn là H;

E^2 là C_2 - C_6 alkylen, xyclohexylen, CH_2 - C_6H_{10} , 1,2-phenylen, 1,3-phenylen, hoặc 1,4-phenylen, hoặc là liên kết hóa học;

A là C_2 - C_5 alkylen hoặc $CH_2CH(C_6H_5)$, tốt hơn là C_2 - C_3 alkylen;

n_2 là 0, 1, 2, 3, 4 hoặc 5;

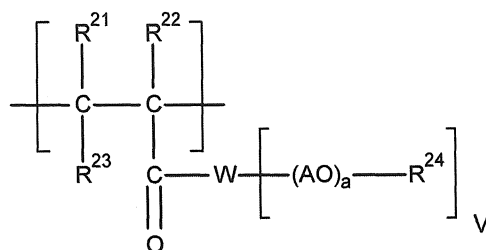
L là C_2 - C_5 alkylen hoặc $CH_2CH(C_6H_5)$, tốt hơn là C_2 - C_3 alkylen;

a là số nguyên từ 2 đến 350, tốt hơn là từ 10 đến 150, tốt hơn nữa là từ 20 đến 100;

d là số nguyên từ 1 đến 350, tốt hơn là từ 10 đến 150, tốt hơn nữa là từ 20 đến 100;

R^{19} là H hoặc C_1 - C_4 alkyl; và

R^{20} là H hoặc C_1 - C_4 alkyl;



IIc

trong đó:

R^{21} , R^{22} và R^{23} độc lập là H hoặc C_1 - C_4 alkyl, tốt hơn là H;

W là O, NR^{25} , hoặc là N;

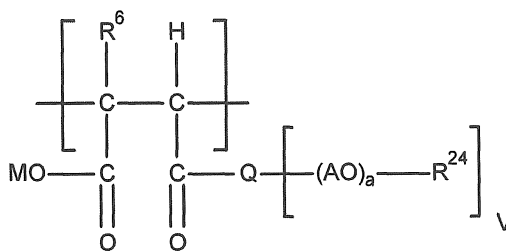
V là 1 nếu $W = O$ hoặc NR^{25} , và là 2 nếu $W = N$;

A là C_2 - C_5 alkylen hoặc $CH_2CH(C_6H_5)$, tốt hơn là C_2 - C_3 alkylen;

a là số nguyên từ 2 đến 350, tốt hơn là từ 10 đến 150, tốt hơn nữa là từ 20 đến 100;

R^{24} là H hoặc C_1 - C_4 alkyl;

R^{25} là H hoặc C_1 - C_4 alkyl;



IId

trong đó:

R^6 là H hoặc C_1 - C_4 alkyl, tốt hơn là H;

Q là NR^{10} , N hoặc O;

V là 1 nếu Q = O hoặc NR^{10} và là 2 nếu Q = N;

R^{10} là H hoặc C_1 - C_4 alkyl;

A là C_2 - C_5 alkylen hoặc $CH_2CH(C_6H_5)$, tốt hơn là C_2 - C_3 alkylen; và

a là số nguyên từ 2 đến 350, tốt hơn là từ 10 đến 150, tốt hơn nữa là từ 20 đến 100;

ở đó mỗi M độc lập là H hoặc dạng tương đương cation.

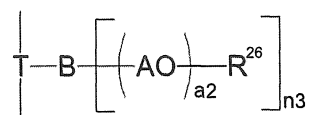
Tỷ lệ mol của đơn vị cấu trúc (I) so với đơn vị cấu trúc (II) thay đổi từ 1:3 đến khoảng 10:1, tốt hơn là từ 1:1 đến 10:1, tốt hơn nữa là từ 3:1 đến 6:1. Chất phân tán polyme chứa đơn vị cấu trúc (I) và (II) có thể được tạo ra bằng phương pháp thông dụng, ví dụ bằng cách polyme hóa gốc tự do hoặc polyme hóa gốc có kiểm soát. Việc điều chế chất phân tán, ví dụ, được mô tả trong EP 0 894 811, EP 1 851 256, EP 2 463 314, và EP 0 753 488.

Nhiều chất phân tán hữu ích chứa nhóm carboxyl, muối của nó hoặc nhóm có thể thủy phân giải phóng nhóm carboxyl trong quá trình thủy phân. Tốt hơn là, số lượng mili đương lượng của nhóm carboxyl được chứa trong các chất phân tán này (hoặc của nhóm carboxyl có thể giải phóng trong quá trình thủy phân nhóm có thể thủy phân được

chứa trong chất phân tán) là thấp hơn 3,0 meq/g, giả thiết rằng tất cả các nhóm carboxyl ở dạng không trung hòa.

Tốt hơn nữa là, chất phân tán được chọn từ nhóm polycarboxylat ete (PCE). Trong PCE, nhóm anion là nhóm carboxylic và/hoặc nhóm carboxylat. PCE tốt hơn là có thể thu được bằng quá trình copolyme hóa của gốc polyete macromonome và monome chứa nhóm anion và/hoặc tạo anion. Tốt hơn là, ít nhất 45 %mol, tốt hơn là ít nhất 80 %mol của tất cả đơn vị cấu trúc cấu thành copolyme là đơn vị cấu trúc của polyete macromonome hoặc monome chứa nhóm anion và/hoặc tạo anion.

Lớp polyme lược thích hợp khác có mạch chính chứa cacbon mà được gắn nhóm neo giữ xi măng và mạch bên polyete treo chứa đơn vị cấu trúc (III) và (IV):



III

trong đó:

T là phenyl, naphtyl hoặc heteroaryl có từ 5 đến 10 nguyên tử vòng, trong đó 1 hoặc 2 nguyên tử là nguyên tử khác loại được chọn từ N, O và S;

n_3 là 1 hoặc 2;

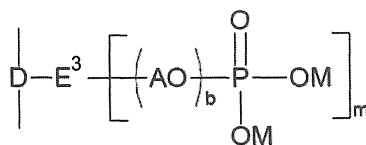
B là N, NH hoặc O, với điều kiện là n_3 là 2 nếu B là N và n_3 là 1 nếu B là NH hoặc O;

A là C_2 - C_5 alkylen hoặc $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, tốt hơn là C_2 - C_3 alkylen;

a_2 là số nguyên từ 1 đến 300;

R^{26} là H, C_1 - C_{10} alkyl, C_5 - C_8 xycloalkyl, aryl, hoặc heteroaryl có từ 5 đến 10 nguyên tử vòng, trong đó 1 hoặc 2 nguyên tử là nguyên tử khác loại được chọn từ N, O và S;

ở đó đơn vị cấu trúc (IV) được chọn từ đơn vị cấu trúc (IVa) và (IVb):



IVa

trong đó:

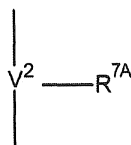
D là phenyl, naphtyl hoặc heteroaryl có từ 5 đến 10 nguyên tử vòng, trong đó 1 hoặc 2 nguyên tử là nguyên tử khác loại được chọn từ N, O và S;

E³ là N, NH hoặc O, với điều kiện là m là 2 nếu E³ là N và m là 1 nếu E³ là NH hoặc O;

A là C₂-C₅ alkylen hoặc CH₂CH(C₆H₅), tốt hơn là C₂-C₃ alkylen;

b là số nguyên từ 0 đến 300;

M độc lập là H hoặc dạng tương đương cation;



IVb

trong đó:

V² là phenyl hoặc naphtyl và tùy ý được thế bởi 1 hoặc 2 gốc được chọn từ R⁸, OH, OR⁸, (CO)R⁸, COOM, COOR⁸, SO₃R⁸ và NO₂;

R^{7A} là COOM, OCH₂COOM, SO₃M hoặc OPO₃M₂;

M là H hoặc dạng tương đương cation; và

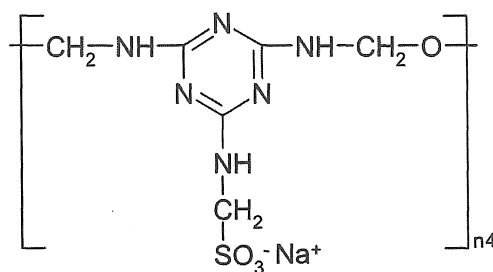
R⁸ là C₁-C₄ alkyl, phenyl, naphtyl, phenyl-C₁-C₄ alkyl hoặc C₁-C₄ alkylphenyl.

Polyme chứa đơn vị cấu trúc (III) và (IV) có thể thu được bởi quá trình đa ngưng tụ của hợp chất thơm hoặc dị vòng thơm có nhóm polyoxyalkylen được gắn với lõi thơm hoặc dị vòng thơm, hợp chất thơm có gốc carboxylic, sulfonic hoặc phosphat, và hợp chất aldehyt như formaldehyt.

Theo một phương án, chất phân tán là polyme lược không ion có mạch chính chứa cacbon mà được gắn nhóm có thể thủy phân và mạch bên polyete treo, nhóm có thể thủy phân trong quá trình thủy phân giải phóng nhóm neo giữ xi măng. Một cách thuận tiện, đơn vị cấu trúc chứa mạch bên polyete là đơn vị có công thức chung (IIa), (IIb), (IIc) và/hoặc (IIId) được thảo luận ở trên. Đơn vị cấu trúc có nhóm có thể thủy phân treo tốt hơn là thu được từ este của axit acrylic monome, tốt hơn nữa là hydroxyalkyl acrylic monoeste và/hoặc hydroxyalkyl dieste, tốt nhất là hydroxypropyl acrylat và/hoặc hydroxyetyl acrylat. Nhóm chức este sẽ thủy phân thành nhóm axit (khử proton) khi tiếp xúc với nước ở tốt hơn là độ pH kiềm, mà được tạo ra bằng cách trộn chất kết dính xi măng với nước, và nhóm chức axit tạo thành sau đó sẽ tạo thành phức với thành phần xi măng.

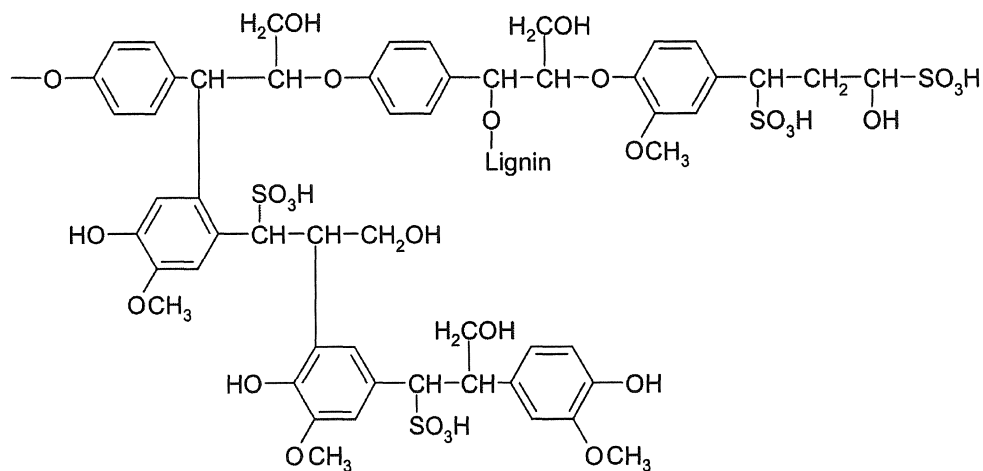
Theo một phương án, chất phân tán được chọn từ chế phẩm phân tán dạng keo của cation kim loại đa hóa trị, như Al^{3+} , Fe^{3+} hoặc Fe^{2+} , và chất phân tán polyme mà chứa nhóm anion và/hoặc tạo anion và mạch bên polyete. Cation kim loại đa hóa trị có mặt với lượng siêu tỷ lượng, được tính dưới dạng đương lượng cation, dựa trên tổng nhóm anion và tạo anion của chất phân tán polyme. Chất phân tán này được mô tả chi tiết hơn trong WO 2014/013077 A1, được đưa vào trong bản mô tả bằng cách viện dẫn.

Chất ngưng tụ melamin-formaldehyt được sulfonat hóa là loại thường xuyên được sử dụng làm chất dẻo hóa đối với chất kết dính chịu nước (còn được gọi là nhựa MFS). Chất ngưng tụ melamin-formaldehyt được sulfonat hóa và việc điều chế chúng được mô tả trong, ví dụ, CA 2 172 004 A1, DE 44 1 1 797 A1, US 4,430,469, US 6,555,683 và CH 686 186 và còn trong Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., vol. A2, page 131, và Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science and Technology, 2. Ed., pages 411, 412. Chất ngưng tụ melamin-formaldehyt được sulfonat hóa ưu tiên bao gồm đơn vị có công thức (được đơn giản hóa và lý tưởng hóa nhiều)



trong đó n_4 nói chung nằm trong khoảng từ 10 đến 300. Khối lượng mol tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2500 đến 80000. Ngoài ra, đối với đơn vị melamin được sulfonat hóa, monome khác có thể được kết hợp bằng cách ngưng tụ. Đặc biệt thích hợp là ure. Ngoài ra, đơn vị thơm khác cũng có thể được kết hợp bằng cách ngưng tụ, như axit galic, axit aminobenzensulfonic, axit sulfanilic, axit phenolsulfonic, anilin, axit amoniobenzoic, axit dialkoxybenzensulfonic, axit dialkoxybenzoic, pyridin, axit pyridinmonosulfonic, axit pyridindisulfonic, axit pyridincarboxylic và axit pyridindicarboxylic. Ví dụ về chất ngưng tụ melaminsulfonat-formaldehyt là sản phẩm Melment® được phân phối bởi Master Builders Solutions Deutschland GmbH.

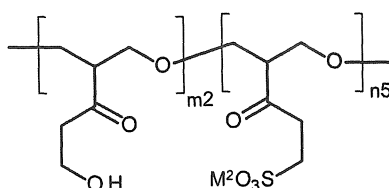
Lignosulfonat thích hợp là sản phẩm thu được dưới dạng sản phẩm phụ trong công nghiệp giấy. Chúng được mô tả trong Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., vol. A8, pages 586, 587. Chúng bao gồm đơn vị có công thức được đơn giản hóa và lý tưởng hóa ở mức cao



Lignosulfonat có khối lượng mol nằm trong khoảng từ 2000 đến 100000 g/mol. Nói chung, chúng có mặt ở dạng muối natri, canxi và/hoặc magie của chúng. Ví dụ về

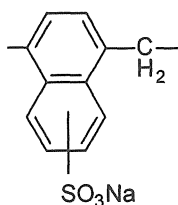
lignosulfonat thích hợp là sản phẩm Borresperse được phân phối bởi Borregaard LignoTech, Na Uy.

Chất ngưng tụ keton-formaldehyt được sulfonat hóa thích hợp là sản phẩm kết hợp monoketon hoặc diketon làm thành phần keton, tốt hơn là axeton, butanon, pentanon, hexanon hoặc xyclohexanon. Chất ngưng tụ loại này đã biết và được mô tả trong, ví dụ, WO 2009/103579. Chất ngưng tụ axeton-formaldehyt được sulfonat hóa được ưu tiên. Chúng thường chứa đơn vị có công thức (theo J. Plank et al., J. Appl. Poly. Sci. 2009, 2018-2024):



ở đó mỗi m_2 và n_5 thường là từ 10 đến 250, M^2 là ion kim loại kiềm, như Na^+ , và tỷ lệ $m_2:n_5$ nói chung nằm trong khoảng từ khoảng 3:1 đến khoảng 1:3, cụ thể hơn là từ khoảng 1,2:1 đến 1:1,2. Ngoài ra, đơn vị thiom khác cũng có thể được kết hợp bằng cách ngưng tụ, như axit galic, axit aminobenzenesulfonic, axit sulfanilic, axit phenolsulfonic, anilin, axit amoniobenzoic, axit dialkoxymbenzenesulfonic, axit dialkoxymbenzoic, pyridin, axit pyridinmonosulfonic, axit pyridindisulfonic, axit pyridincarboxylic và axit pyridindicarboxylic. Ví dụ về chất ngưng tụ axeton-formaldehyt được sulfonat hóa thích hợp là sản phẩm Melcret K1L được phân phối bởi Master Builders Solutions Deutschland GmbH.

Chất ngưng tụ naphtalen-formaldehyt được sulfonat hóa là sản phẩm thu được bằng cách sulfonat hóa naphtalen và sau đó đa ngưng tụ với formaldehyt. Chúng được mô tả trong tài liệu tham khảo bao gồm Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science and Technology, 2. Ed., pages 411-413 và trong Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., vol. A8, pages 587, 588. Chúng chứa đơn vị có công thức



Thông thường, thu được khối lượng mol (M_w) nằm trong khoảng từ 1000 đến 50000 g/mol. Ngoài ra, đơn vị thơm khác cũng có thể được kết hợp bằng cách ngưng tụ, như axit galic, axit aminobenzenesulfonic, axit sulfanilic, axit phenolsulfonic, anilin, axit amoniobenzoic, axit dialkoxibenzenesulfonic, axit dialkoxibenzoic, pyridin, axit pyridinmonosulfonic, axit pyridindisulfonic, axit pyridincarboxylic và axit pyridindicarboxylic. Ví dụ về chất ngưng tụ β -naphthalen-formaldehyt được sulfonat hóa thích hợp là sản phẩm Melcret 500 L được phân phối bởi Master Builders Solutions Deutschland GmbH.

Nói chung, chất phân tán chứa phosphonat kết hợp nhóm phosphonat và nhóm bên polyete.

Chất phân tán chứa phosphonat thích hợp là các chất có công thức sau



trong đó:

R là H hoặc gốc hydrocacbon, tốt hơn là gốc C_1 - C_{15} alkyl,

A^2 độc lập là C_2 - C_{18} alkylen, tốt hơn là etylen và/hoặc propylen, tốt nhất là etylen,

n_6 là số nguyên từ 5 đến 500, tốt hơn là từ 10 đến 200, tốt nhất là từ 10 đến 100, và

M^3 là H, kim loại kiềm, 1/2 kim loại kiềm thổ và/hoặc amin.

Theo một phương án, hợp phần xây dựng còn chứa ít nhất một cốt liệu h). Thuật ngữ “cốt liệu” được hiểu là liên quan đến vật liệu độn, tức là, vật liệu trơ mà về bản chất không tạo thành sản phẩm hydrat hóa. Cốt liệu có thể được chọn từ thạch anh, cát, đá hoa, ví dụ, đá hoa nghiền, cầu thủy tinh, granit, bazan, đá vôi, đá cát, canxit, đá hoa, serpentin, travertin, dolomit, đá felsfat, đá gơ nai, cát phù sa, và hỗn hợp của chúng. Mật

độ lèn chặt của cốt liệu cần phải càng cao càng tốt và phân bố kích cỡ hạt của chúng một cách lý tưởng tạo thành đường cong sàng kiểu đầy đủ hơn.

Cốt liệu có thể được phân loại bằng kích cỡ hạt. Cốt liệu mịn, ví dụ, cát, nói chung có phân bố đường kính nằm trong khoảng từ 150 μm đến 5 mm. Cốt liệu thô nói chung có phân bố đường kính lớn hơn 5 mm.

Tốt hơn là, hợp phần xây dựng chứa ít hơn 5% khối lượng, tốt hơn nữa là ít hơn 3,5% khối lượng, tốt nhất là ít hơn 2% khối lượng sản phẩm hydrat hóa gắn xi măng, so với tổng khối lượng của hợp phần xây dựng. Nói chung việc đánh giá các sản phẩm hydrat hóa gắn xi măng sau đây là đủ: ettringite, portlandit, syngenit. Sự có mặt và nồng độ của các sản phẩm hydrat hóa gắn xi măng này có thể được xác định bằng kỹ thuật tinh chỉnh Rietveld của mẫu bột nhiễu xạ tia X (XRD). Điều này có nghĩa là hợp phần xây dựng không có lịch sử lưu trữ trong môi trường độ ẩm cao. Các tác giả sáng chế tin rằng nếu không, ettringite trong số các sản phẩm hydrat hóa gắn xi măng khác đã được tạo thành trong hợp phần dạng bột. Mặc dù các tinh thể ettringite này vỡ ra tại thời điểm trộn hợp phần xây dựng với nước tại thời điểm sử dụng, việc kiểm soát sự hình thành ettringite được cung cấp bởi sáng chế là ít nổi bật hơn. Do đó, nên tránh lưu trữ hợp phần xây dựng trong môi trường độ ẩm cao.

Sáng chế còn đề cập đến hợp phần xây dựng ở dạng trộn mới, tức là, trộn với nước. Lượng nước nằm trong khoảng từ 120 đến 225 L trên mỗi m^3 , tốt hơn là từ 130 đến 180 L trên mỗi m^3 , của hợp phần xây dựng trộn mới.

Hợp phần trộn mới có thể là, ví dụ, bê tông, vữa hoặc vữa lỏng.

Thuật ngữ “vữa” hoặc “vữa lỏng” có nghĩa là bột nhão xi măng mà được bổ sung cốt liệu mịn, tức là, cốt liệu có đường kính nằm trong khoảng từ 150 μm đến 5 mm (ví dụ, cát), và tùy ý cốt liệu rất mịn. Vữa lỏng là hỗn hợp có độ nhớt đủ thấp để làm đầy lỗ rỗng hoặc lỗ hổng. Độ nhớt của vữa cần đủ cao để đỡ không chỉ khối lượng của chính vữa mà còn khối lượng của khối xây đặt trên nó. Thuật ngữ “bê tông” có nghĩa là vữa mà được bổ sung cốt liệu thô, tức là, cốt liệu với đường kính lớn hơn 5 mm.

Tốt hơn là, cốt liệu h) có mặt với lượng từ 500 đến 1900 kg trên mỗi m^3 , tốt hơn là từ 700 đến 1700 kg trên mỗi m^3 , của hợp phần xây dựng trộn mới.

Hợp phần xây dựng có thể được tạo ra dưới dạng hỗn hợp khô mà được bổ sung nước vào đó tại chỗ để thu được hợp phần xây dựng trộn mới. Theo cách khác, hợp phần xây dựng có thể được tạo ra dưới dạng hợp phần đã trộn hoặc trộn mới.

Hợp phần xây dựng trộn mới chứa nước có thể thu được bằng cách trộn thành phần dạng bột C, chứa chất kết dính xi măng a) và nguồn sulfat d), và thành phần lỏng chứa nước W, trong đó chất kiểm soát sự hình thành ettringite f) được chứa trong một trong hai hoặc cả hai thành phần C và W này. Polyol e) và chất đồng làm chậm g) tốt hơn là được chứa trong thành phần W. Nguồn aluminat từ bên ngoài tùy ý c) tốt hơn là được chứa trong thành phần C.

Trình tự của bước bổ sung vật liệu gắn xi măng bổ sung b) chủ yếu phụ thuộc vào hàm lượng nước của thành phần b). Khi thành phần b) được cung cấp ở dạng vữa cơ bản là khan, nó có thể được bao gồm một cách thuận lợi trong thành phần C. Theo cách khác, và thông dụng hơn, thành phần b) được trộn trước với thành phần W, và thành phần C được phối trộn sau đó.

Chế độ trộn này ngăn sự hình thành ettringite tức thì, mà sẽ xảy ra nếu chất kết dính xi măng a) được tiếp xúc với nước mà không có mặt đồng thời chất kiểm soát sự hình thành ettringite f).

Theo một phương án thực tế, chất kiểm soát sự hình thành ettringite f), polyol e) và chất đồng làm chậm g) được hòa tan trong một phần nước trộn, và vật liệu gắn xi măng bổ sung b) được trộn lẫn. Sau đó, hỗn hợp phối trộn trước của chất kết dính xi măng a), nguồn sulfat d), và tùy ý nguồn aluminat từ bên ngoài c) được bổ sung vào hỗn hợp. Phần nước còn lại sau đó được bổ sung để điều chỉnh độ đặc.

Một cách thích hợp, hợp phần thể hiện cường độ nén 3 giờ là ít nhất 10 MPa ở 20°C. Ví dụ, thành phần bê tông đúc sẵn thể hiện cường độ nén cao trong thời gian ngắn sau khi đổ khuôn. Do đó, có thể tháo khuôn sớm, giúp cho tốc độ chu kỳ tháo khuôn cao mà không ảnh hưởng đến cường độ và độ bền cuối cùng.

Hợp phần xây dựng theo sáng chế là hữu ích trong các ứng dụng như sản xuất sản phẩm xây dựng, cụ thể là cho bê tông như bê tông tại công trường (on-site), phần bên tông thành phẩm, phần bê tông sản xuất (MCP), phần bê tông đúc sẵn, sản phẩm bê tông, đá đúc bê tông, gạch bê tông, bê tông đổ tại chỗ (in-situ), bê tông trộn sẵn, bê tông

cuốn bọt khí (Air-entrained concrete), bê tông/vữa phun, hệ thống sửa chữa bê tông, bê tông/vữa in 3D, sàn xi măng công nghiệp, hồ xi măng trám một thành phần và hai thành phần, hồ xi măng để cải thiện nền hoặc đá và điều chỉnh đất, lớp lán nền, hợp phần làm đầy và tự san phẳng, như chất độn khe nối hoặc lớp nền tự san phẳng, bê tông hiệu năng cao (HPC) và bê tông hiệu năng cực cao (UHPC), tấm bê tông chế tạo kín, bê tông kiến trúc, chất dính kết gạch, vữa trát, vữa trát xi măng, chất dính kết, chất bịt kín, hệ thống sơn và lớp phủ gắn xi măng, cụ thể là cho đường hầm, ống dẫn nước thải, lớp lán nền, vữa, như vữa khô, vữa chống sụt, chảy được hoặc tự san phẳng, vữa và bê tông thoát nước, hoặc vữa sửa chữa, vữa lỏng, như vữa lỏng gắn khe nối, vữa lỏng không co, vữa lỏng trám khe gạch, vữa lỏng phun, vữa lỏng cho cối xay gió (vữa lỏng cho tua bin gió), vữa lỏng neo, vữa lỏng chảy được hoặc tự san phẳng, vữa lỏng ETICS (hệ thống composit cách nhiệt bên ngoài), EIFS (hệ thống hoàn thiện cách nhiệt bên ngoài), chất nở phình, màng không thấm nước hoặc bọt gắn xi măng.

Sáng chế còn được minh họa thêm bằng hình vẽ đi kèm và phần ví dụ thực hiện sáng chế sau đây.

Phương pháp

Thử nghiệm khả năng phản ứng pozolan

Bột nhão xi măng mô hình được tạo ra bằng cách trộn 11,11 g vật liệu gắn xi măng bổ sung (SCM), 33,33 g portlandit (loại dùng cho phòng thí nghiệm, ít hơn 5% khối lượng CaCO_3), 60 g nước khử ion, 0,24 g kali hydroxit (loại dùng cho phòng thí nghiệm), 1,20 g kali sulfat (loại dùng cho phòng thí nghiệm) và 5,56 g canxit (loại dùng cho phòng thí nghiệm, d_{50} 5 đến 15 μm). Tất cả nguyên liệu thô đều được gia nhiệt trước ở 40°C qua đêm trước khi trộn.

Máy đo nhiệt lượng được thiết lập ở 40°C sau đó là hiệu chuẩn kênh dòng nhiệt. Sau đó, bình tham chiếu đóng kín (chứa xấp xỉ 9,4 g nước khử ion để phù hợp với nhiệt dung của mẫu) được đưa vào máy đo nhiệt lượng và hệ thống được để cho ổn định (khoảng 2 ngày). Dòng nhiệt đường cơ sở (cả đường cơ sở ban đầu và kết thúc) của mỗi kênh được xác định trong 180 phút. Xấp xỉ 15 g (m_p) bột nhão xi măng mô hình trộn mới được đưa vào bình mẫu gia nhiệt ngay trước khi trộn.

Sự giải phóng nhiệt được ghi lại trong khoảng thời gian 7 ngày. Nhiệt tích lũy (“Nhiệt”) được tính từ 1,2 giờ sau khi bắt đầu thử nghiệm đo nhiệt lượng trở đi. Tổng nhiệt giải phóng (“ $H_{\text{được thay đổi tỷ lệ}}$ ”) được báo cáo ở đơn vị J/(g SCM) như sau:

$$H_{\text{được thay đổi tỷ lệ}} = \frac{\text{Nhiệt}}{(m_p \times 0,0997)},$$

trong đó Nhiệt là nhiệt tích lũy ở đơn vị Jun và m_p là khối lượng của bột nhão xi măng mô hình ở đơn vị gam. 0,0997 là phần khối lượng của vật liệu gắn xi măng bổ sung trong mẫu bột nhão.

Quy trình thử nghiệm – sụt mini

Quy trình được sử dụng tương đồng với DIN EN 12350-2, có cải biến ở chỗ nón sụt mini (độ cao: 15 cm, độ rộng đáy: 10 cm, độ rộng đỉnh: 5 cm) được sử dụng thay vì nón Abrams thông dụng. 2 L hỗn hợp phần xây dựng trộn mới chứa nước được đổ đầy vào nón sụt mini. Nón được đổ đầy hoàn toàn ngay sau khi trộn. Sau đó, nón được đặt lên bề mặt phẳng, và được nhấc lên, và độ sụt của hỗn hợp vữa được đo. Độ sụt của tất cả các hỗn hợp được điều chỉnh đến 11 cm bằng cách điều chỉnh liều lượng của chất siêu dẻo hóa để đảm bảo tính so sánh.

Quy trình thử nghiệm – phát triển cường độ sớm

Mỗi hỗn hợp vữa đã được điều chỉnh được đổ đầy vào lăng trụ thép vữa (16/4/4 cm), và sau 3 giờ ở nhiệt độ 20°C và độ ẩm tương đối 65%, lăng trụ vữa hóa cứng được thu. Lăng trụ vữa hóa cứng được tháo khuôn và cường độ nén được đo theo DIN EN 196-1.

Quy trình thử nghiệm – thời gian đóng rắn

Thời gian đóng rắn được xác định bằng kim Vicat theo DIN EN 480.

Thử nghiệm kết tủa canxi aluminat

Đối với thử nghiệm kết tủa canxi aluminat, mô đun chuẩn độ tự động (Titrand 905, có sẵn từ Metrohm) được trang bị điện cực pH hiệu năng cao (iUnitrode với Pt 1000, có sẵn từ Metrohm) và cảm biến quang học (Spectrosense 610 nm, có sẵn từ Metrohm) được sử dụng. Đầu tiên, dung dịch chứa 400 mL dung dịch polyol 1% khối

lượng trong nước cần được nghiền cứu và 20 mL dung dịch NaOH 1 mol/L trong nước được làm cân bằng trong 2 phút trong khi khuấy trong mô đun chuẩn độ tự động. Sau đó, 50 mL dung dịch NaAlO_2 25 mmol/L trong nước được bổ sung vào đó, sau đó là cân bằng trong thêm 2 phút nữa, thu được dung dịch thử nghiệm về cơ bản là trong. Trong bước tiếp theo, dung dịch thử nghiệm được chuẩn độ với dung dịch CaCl_2 0,5 mol/L trong nước mà được thêm liều với tốc độ không đổi 2 mL/phút. Trong toàn bộ thí nghiệm, nhiệt độ được giữ không đổi ở 20°C. Thời gian trôi qua đến điểm uốn của độ đục được ghi lại. Cuối cùng, tín hiệu dòng điện quang ở đơn vị mV được vẽ so với thời gian thêm liều dung dịch CaCl_2 trong nước. Từ biểu đồ, điểm bắt đầu được xác định là giao của tiếp tuyến đường cơ sở với tiếp tuyến của đường cong sau điểm uốn của đường cong.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được minh họa bằng các ví dụ sau đây được thể hiện trong bảng dưới đây.

Ví dụ tham chiếu: Đặc tính ức chế sự kết tủa canxi aluminat của polyol

Các polyol được đánh giá đặc tính kết tủa của chúng trong thử nghiệm kết tủa canxi aluminat. Kết quả được thể hiện trong bảng sau. Đối với đối chứng, 400 mL nước cất hai lần được sử dụng thay cho 400 mL dung dịch polyol 1% khối lượng trong nước. Điểm kết thúc chuẩn độ, được biểu diễn dưới dạng nồng độ canxi tối đa (dưới dạng Ca^{2+}) trước khi bắt đầu hiện tượng đục, được tính từ thời gian trôi qua đến điểm bắt đầu. Fig. 1 thể hiện đồ thị của tín hiệu dòng điện quang ở đơn vị mV so với thời gian thêm liều CaCl_2 . Đường cong a) của Fig. 1 thể hiện kết quả khi vắng mặt polyol (“trống”). Đường cong b) của Fig. 1 thể hiện kết quả khi bổ sung 1% trietanolamin. Đối với đường cong b), tiếp tuyến thứ nhất 1, được gọi là “tiếp tuyến đường cơ sở”, và tiếp tuyến thứ hai 2 được thể hiện. Từ tiếp tuyến đường cơ sở 1 và tiếp tuyến thứ hai 2, điểm bắt đầu ở đơn vị giây có thể được xác định là giao của tiếp tuyến đường cơ sở 1 với tiếp tuyến thứ hai 2.

Polyol	Đối chứng (Không có polyol)	Etylen glycol	Glyxerol	Trietanolamin	Erythrit
Điểm bắt đầu [giây]	42	42	64	500	686
Điểm kết thúc Ca [ppm]	59	59	93	682	924

Tất cả % khối lượng được hiểu là %bwoc, tức là, khi so với khối lượng của chất kết dính xi măng a). Thông qua các ví dụ, chất làm chậm 7 của WO 2019/077050 được sử dụng làm chất đa ngưng tụ axit glyoxylic ure. Xi măng Karlstadt CEM I 52,5 R (0,092 mol aluminat có sẵn trên 100 g) và Mergelstetten CEM I 52,5 R (0,084 mol aluminat có sẵn trên 100 g) được sử dụng. Lượng aluminat có sẵn trong chất kết dính xi măng được xác định bằng kỹ thuật tinh chỉnh Rietveld của mẫu bột nhiễu xạ tia X (XRD). Chỉ pha khoáng C3A và C4AF được đánh giá. Vật liệu gắn xi măng bổ sung theo Bảng 1 được sử dụng.

Hỗn hợp vữa 1 đến 8 được tạo ra theo Bảng 2, được điều chỉnh để có cùng độ sụt và sự phát triển cường độ sớm của chúng được đo.

Quy trình trộn – hỗn hợp vữa

Đá nghiền (2 đến 5 mm) được sấy khô trong lò ở 70°C trong 50 giờ. Cát (0 đến 4 mm) được làm khô trong 68 giờ ở 140°C. Sau đó, đá nghiền và cát được lưu trữ ở 20°C trong ít nhất 2 ngày ở độ ẩm tương đối 65%. Chất đa ngưng tụ axit glyoxylic ure, natri gluconat, NaHCO₃ và chất siêu dẻo hóa gốc polycarboxylat (Master Suna SBS 8000, có sẵn từ Master Builders Solutions Deutschland GmbH) được bổ sung vào toàn bộ lượng nước trộn, để thu được thành phần lỏng chứa nước. Sau đó, đá nghiền, cát, chất kết dính xi măng, anhydrit (CAB 30, có sẵn từ Lanxess) và đá vôi được bổ sung vào máy trộn Hobart 5 L. Thành phần lỏng chứa nước được bổ sung vào đó và hỗn hợp được khuấy trong 2 phút ở mức 1 (107 vòng/phút) và trong thêm 2 phút nữa ở mức 2 (198 vòng/phút) để thu được hợp phần xây dựng trộn mới chứa nước.

Bảng 1 – Vật liệu gắn xi măng bổ sung.

	Diện tích bề mặt Blaine [cm ² /g]	BET [m ² /g]	Kích cỡ hạt [μm]	Dv90 [μm]	Al ₂ O ₃ * [% khối lượng]
Đất sét nung 1 thu được từ Liapor	7489	4,11	0,3 đến 60	34	21,7
Đất sét nung 2 thu được từ Arginotec	9250	27,8	0,6 đến 80	51	14,1
Bột đá vôi	6250	n.d.**	0,25 đến 130	23	0,17

* như được xác định bằng phương pháp XRF ở trạng thái rắn

** n.d. = không xác định

Bảng 2 – Hỗn hợp vữa.

Hỗn hợp vữa #	1*	2*	3	4	5	6	7	8
CEM I 52,5 R [kg/m ³]	276	276	276	276	276	276	276	276
Cát (0 đến 4 mm) [kg/m ³]	1344	1344	1338	1338	1338	1338	1332	1332
Đá nghiền (2 đến 5 mm) [kg/m ³]	300	300	298	298	298	298	297	297
Aluminat có sẵn (mol/100 g xi măng)	0,092	0,084	0,092	0,092	0,084	0,084	0,092	0,084
Diện tích bề mặt Blaine [cm ² /g]	5000	4800	5000	5000	4800	4800	5000	4000
Đất sét nung 1 [kg/m ³]	0	0	0	138	0	138	207	207
Đất sét nung 2 [kg/m ³]	0	0	138	0	138	0	0	0
Bột đá vôi [kg/m ³]	276	276	138	138	138	138	69	69
Nước [L/m ³]	183	183	183	183	183	183	183	183
Anhydrit (CAB 30) [kg/m ³]	41	41	41	41	41	41	41	41
Tỷ lệ mol của tổng aluminat có sẵn so với sulfat (xi măng)	0,61	0,60	0,61	0,61	0,60	0,60	0,61	0,61
Master Suna SBS 8000 [% khối lượng] ^[1]	0,3	0,3	0,9	0,45	0,9	0,4	0,50	0,45
Glyxerol [% khối lượng]	2	2	2	2	2	2	<u>2</u>	2
Chất đa ngưng tụ axit glyoxylic ure [% khối lượng] ^[1]	1	0,67	2	1,2	0,67	0,67	1,2	1,2
NaHCO ₃ [% khối lượng]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Natri gluconat [% khối lượng]	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077
Thời gian đông rắn [phút]	40	55	45	40	45	15	30	45
Cường độ nén sau 3 giờ [MPa]	13,3	8,5	14,8	17,0	7,8	12,4	19,7	14,4
Cường độ nén sau 24 giờ [MPa]	17,0	29,9	18,4	21,1	22,7	23,6	27,8	24,5

Hỗn hợp vữa #	1*	2*	3	4	5	6	7	8
Cường độ nén sau 7 ngày [MPa]	69,7	60,3	68,7	76,9	60,2	72,9	n.d.**	n.d.

*Ví dụ so sánh

** n.d. = không xác định

[1] liều lượng được tính dưới dạng chất hoạt tính

Các hỗn hợp theo sáng chế thể hiện sự phát triển cường độ nhanh khi quá trình đóng rắn bắt đầu. Do đó, thời gian mở phân lớn tương ứng với thời gian đóng rắn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp phần xây dựng xi măng đất sét nung đá vôi chứa:

a) chất kết dính xi măng chứa một hoặc nhiều pha khoáng canxi silicat và một hoặc nhiều pha khoáng canxi aluminat, và có diện tích bề mặt Blaine là ít nhất $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$, với lượng từ 180 đến 400 kg trên mỗi m^3 hợp phần xây dựng trộn mới;

b) vật liệu gắn xi măng bổ sung có D_{v90} nhỏ hơn $200 \mu\text{m}$, với tổng lượng từ 50 đến 100 phần theo khối lượng, so với 100 phần theo khối lượng của chất kết dính xi măng a), vật liệu gắn xi măng bổ sung này chứa (b-1) vật liệu đất sét nung và (b-2) bột đá cacbonat với tỷ lệ khối lượng của (b-1) so với (b-2) nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2;

c) tùy ý, nguồn aluminat từ bên ngoài;

d) nguồn sulfat; và

e) polyol với lượng từ 0,3 đến 2,5% khối lượng, so với lượng chất kết dính xi măng a);

trong đó hợp phần này chứa aluminat có sẵn, được tính dưới dạng $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, từ pha khoáng canxi aluminat cộng với nguồn aluminat từ bên ngoài tùy ý, trên 100 g chất kết dính xi măng a), với tổng lượng

- ít nhất 0,08 mol, nếu lượng chất kết dính xi măng a) nằm trong khoảng từ 180 đến nhỏ hơn 220 kg trên mỗi m^3 hợp phần trộn mới,

- ít nhất 0,06 mol, nếu lượng chất kết dính xi măng a) nằm trong khoảng từ 220 đến nhỏ hơn 280 kg trên mỗi m^3 hợp phần trộn mới, và

- ít nhất 0,05 mol, nếu lượng chất kết dính xi măng a) là lớn hơn hoặc bằng 280 kg trên mỗi m^3 hợp phần trộn mới;

và tỷ lệ mol của tổng aluminat có sẵn so với sulfat nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2,0;

hợp phần xây dựng này còn chứa:

f) chất kiểm soát sự hình thành ettringite chứa (i) axit glyoxylic, muối của axit glyoxylic và/hoặc dẫn xuất của axit glyoxylic; và (ii) ít nhất một nguồn trong số (ii-a)

nguồn borat và (ii-b) nguồn cacbonat, trong đó nguồn cacbonat được chọn từ cacbonat vô cơ có độ tan trong nước là $0,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ hoặc lớn hơn ở nhiệt độ 25°C , cacbonat hữu cơ, và hỗn hợp của chúng; và

g) chất đồng làm chậm được chọn từ (g-1) axit α -hydroxy monocarboxylic và muối của axit này, (g-2) axit phosphonic và muối của axit này, (g-3) axit polycarboxylic và muối của axit này, và hỗn hợp của chúng.

2. Hợp phần theo điểm 1, trong đó pha khoáng canxi silicat và pha khoáng canxi aluminat cấu thành ít nhất 90% khối lượng của chất kết dính xi măng a), và pha khoáng canxi silicat cấu thành ít nhất 60% khối lượng của chất kết dính xi măng a).

3. Hợp phần theo điểm 1 hoặc 2, trong đó pha khoáng canxi aluminat được chọn từ C3A, C4AF, và C12A7, cụ thể là C3A và C4AF.

4. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất kết dính xi măng a) là xi măng Portland, cụ thể là xi măng Portland thông thường (OPC).

5. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó vật liệu đất sét nung có mức tiêu thụ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ theo thử nghiệm Chapelle là ít nhất 200 mg trên 1 g vật liệu đất sét nung, tốt hơn là ít nhất 660 mg trên 1 g, tốt hơn nữa là ít nhất 1000 mg trên 1 g.

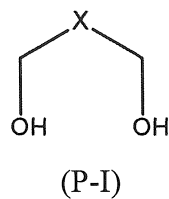
6. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bột đá cacbonat được chọn từ đá vôi, dolomit và hỗn hợp của chúng.

7. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hợp phần này còn chứa chất màu vô cơ, tốt hơn là được chọn từ sắt oxit, titan dioxit, coban-crom-nhôm-spinel, và crom(III)-oxit.

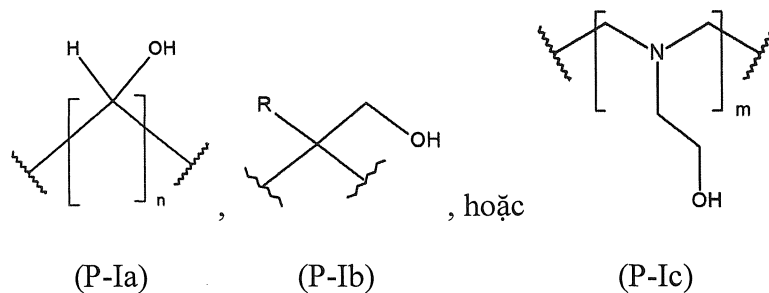
8. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó vật liệu gắn xi măng bổ sung b) có Dv90 nhỏ hơn $150 \mu\text{m}$.

9. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nguồn aluminat từ bên ngoài c) được chọn từ nguồn aluminat không chứa canxi, như muối nhôm (III), phức chất nhôm (III), nhôm hydroxit tinh thể, nhôm hydroxit vô định hình; và nguồn aluminat chứa canxi như xi măng nhiều nhôm oxit, xi măng sulfoaluminat hoặc pha khoáng canxi aluminat tổng hợp.

10. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nguồn sulfat d) là nguồn canxi sulfat.
11. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất kết dính xi măng a) có diện tích bề mặt Blaine là ít nhất 4500 cm²/g.
12. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyol, trong thử nghiệm kết tủa canxi aluminat trong đó dung dịch thử nghiệm, thu được bằng cách bổ sung 400 mL dung dịch polyol 1% khối lượng trong nước với 20 mL dung dịch NaOH 1 mol/L trong nước và 50 mL dung dịch NaAlO₂ 25 mmol/L trong nước, được chuẩn độ với dung dịch CaCl₂ 0,5 mol/L trong nước ở nhiệt độ 20°C, ức chế sự kết tủa canxi aluminat lên đến nồng độ canxi là 75 ppm, tốt hơn là 90 ppm.
13. Hợp phần theo điểm 12, trong đó polyol được chọn từ monosacarit, oligosacarit, polysacarit tan trong nước, hợp chất có công thức chung (P-I) hoặc dime hoặc trime của hợp chất có công thức chung (P-I):



trong đó X là



trong đó:

R là $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NH}_2$,

n là số nguyên từ 1 đến 4,

m là số nguyên từ 1 đến 8.

14. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dẫn xuất của axit glyoxylic là polyme axit glyoxylic, cụ thể là chất ngưng tụ axit glyoxylic, tốt hơn là chất ngưng tụ amin-axit glyoxylic, tốt hơn nữa là chất ngưng tụ melamin-axit glyoxylic, chất ngưng tụ ure-axit glyoxylic, chất ngưng tụ melamin-ure-axit glyoxylic và/hoặc chất ngưng tụ polyacrylamit-axit glyoxylic.

15. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó axit glyoxylic, muối của axit glyoxylic và/hoặc dẫn xuất của axit glyoxylic (i) có mặt với tổng lượng từ 0,2 đến 2% khối lượng, tốt hơn là từ 0,3 đến 1% khối lượng, so với lượng chất kết dính xi măng a).

16. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó cacbonat vô cơ được chọn từ kali cacbonat, natri cacbonat, natri bicacbonat, lithi cacbonat và magie cacbonat; và cacbonat hữu cơ được chọn từ etylen cacbonat, propylen cacbonat và glyxerol cacbonat.

17. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nguồn cacbonat (ii-b) có mặt với lượng từ 0,3 đến 1% khối lượng, tốt hơn là từ 0,3 đến 0,5% khối lượng, so với lượng chất kết dính xi măng a).

18. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó muối của axit α -hydroxy monocarboxylic là natri gluconat.

19. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó axit polycarboxylic hoặc muối của axit này (g-3) có số lượng mili đương lượng (meq) của nhóm carboxyl là 3,0 meq/g hoặc cao hơn, tốt hơn là từ 3,0 đến 17,0 meq/g, giả thiết rằng tất cả các nhóm carboxyl ở dạng không trung hòa.

20. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó axit polycarboxylic được chọn từ axit phosphonoalkyl carboxylic, axit amino carboxylic, và axit polymeric carboxylic.

21. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hợp phần này còn chứa:

h) ít nhất một cốt liệu.

22. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hợp phần này còn chứa chất phân tán.

23. Hợp phần theo điểm 22, trong đó chất phân tán được chọn từ nhóm bao gồm:

- polyme lược có mạch chính chứa cacbon mà được gắn nhóm neo giữ xi măng và mạch bên polyete treo (pendant),
- polyme lược không ion có mạch chính chứa cacbon mà được gắn nhóm có thể thủy phân và mạch bên polyete treo, nhóm có thể thủy phân trong quá trình thủy phân giải phóng nhóm neo giữ xi măng,
- chế phẩm phân tán dạng keo của cation kim loại đa hóa trị, như Al^{3+} , Fe^{3+} hoặc Fe^{2+} , và chất phân tán polyme mà chứa nhóm anion và/hoặc tạo anion và mạch bên polyete, và cation kim loại đa hóa trị có mặt với lượng siêu tỷ lượng, được tính dưới dạng đương lượng cation, dựa trên tổng nhóm anion và tạo anion của chất phân tán polyme,
- chất ngưng tụ melamin-formaldehyt được sulfonat hóa,
- lignosulfonat,
- chất ngưng tụ keton-formaldehyt được sulfonat hóa,
- chất ngưng tụ naphtalen-formaldehyt được sulfonat hóa,
- chất phân tán chứa phosphonat,
- chất phân tán chứa phosphat, và
- hỗn hợp của chúng.

24. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hợp phần xây dựng này chứa ít hơn 5% khối lượng, tốt hơn nữa là ít hơn 3,5% khối lượng, tốt nhất là ít hơn 2% khối lượng của sản phẩm hydrat hóa gắn xi măng, so với tổng khối lượng của hợp phần xây dựng.

25. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên ở dạng trộn mới, chứa nước với lượng từ 120 đến 225 L trên mỗi m^3 , tốt hơn là từ 130 đến 180 L trên mỗi m^3 , của hợp phần xây dựng trộn mới.

26. Hợp phần theo điểm 25, trong đó hợp phần này thể hiện cường độ nén 3 giờ là ít nhất 10 MPa ở nhiệt độ 20°C.

1/1

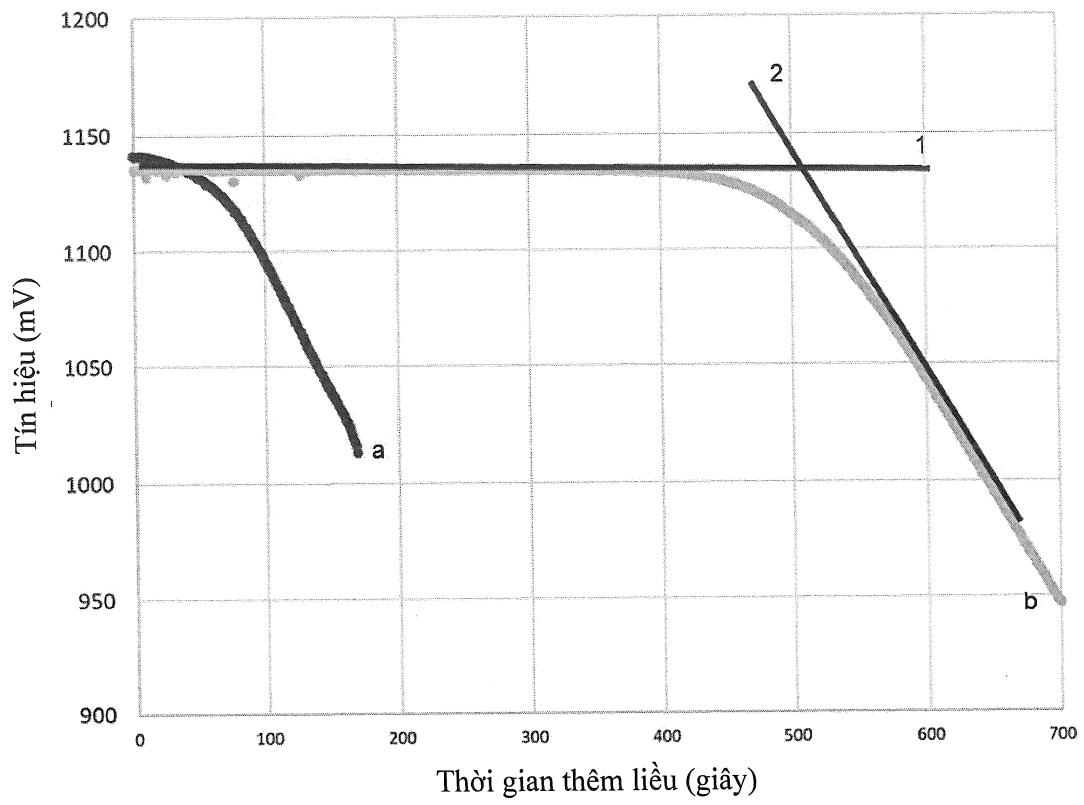


Fig. 1