



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0051424

(51)^{2022.01} C04B 28/26; C04B 11/30

(13) B

(21) 1-2023-01174

(22) 25/08/2021

(86) PCT/EP2021/073435 25/08/2021

(87) WO 2022/043348 03/03/2022

(30) 20192863.7 26/08/2020 EP

(45) 25/09/2025 450

(43) 25/08/2023 425A

(73) Construction Research & Technology GmbH (DE)

Dr.-Albert-Frank-Str. 32, 83308 Trostberg, Germany

(72) BANDIERA, Massimo (IT); SCHWESIG, Peter (DE); SACHSENHAUSER,
Bernhard (DE).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) HỢP PHẦN XÂY DỰNG CÓ HÀM LƯỢNG XI MĂNG GIẢM

(21) 1-2023-01174

(57) Hợp phần xây dựng có hàm lượng xi măng giảm bao gồm a) chất gắn kết xi măng bao gồm một hoặc nhiều pha khoáng chất canxi silicat và một hoặc nhiều pha khoáng chất canxi aluminat, và có diện tích bề mặt Blaine ít nhất là $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$; b) vật liệu nhỏ có D_{v90} nhỏ hơn $200 \text{ }\mu\text{m}$, được chọn từ chất kết dính hoạt hóa được bằng kiềm, bột đá và bột màu vô cơ, hoặc hỗn hợp của chúng; c) tùy ý, nguồn aluminat ngoài; d) nguồn sulfat; và e) polyol. Hợp phần chứa aluminat khả dụng, được tính dưới dạng $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, từ pha khoáng chất canxi aluminat cộng nguồn aluminat ngoài tùy ý; và tỷ số mol của tổng aluminat khả dụng với sulfat là 0,4 đến 2,0. Hợp phần xây dựng còn bao gồm f) chất kiểm soát hình thành ettringit bao gồm (i) axit glyoxylic, muối của axit glyoxylic và/hoặc dẫn xuất của axit glyoxylic; và (ii) ít nhất một trong số (ii-a) nguồn borat và (ii-b) nguồn cacbonat; và g) chất đồng chống cháy được chọn từ (g-1) axit α -hydroxy monocarboxylic và muối của chúng, (g-2) axit phosphonic và muối của chúng, (g-3) axit polycarboxylic và muối của chúng. Hợp phần xây dựng có hàm lượng xi măng giảm là hợp phần xây dựng có hàm lượng cacbon giảm và có độ hóa cứng sớm cao, cường độ cuối cao, thời gian mở thỏa đáng, độ bền cao, co ngót giảm so với các hỗn hợp trên cơ sở xi măng Portland thông thường.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hợp phần xây dựng có hàm lượng xi măng giảm và hợp phần xây dựng vừa mới trộn có hàm lượng nước và xi măng nước giảm dùng cho, ví dụ, các ứng dụng bê tông đúc sẵn, có độ hóa cứng sớm cao.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

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

Các thành phần chế sẵn của bê tông, như cấu kiện xây dựng mô đun, được thu bằng cách trộn vật liệu bao gồm xi măng, cốt liệu, nước, và chất phân tán, đúc trong các khuôn, và hóa cứng. Do khuôn là được sử dụng lặp lại nhiều lần, từ quan điểm khả năng sản xuất và để tăng cường tốc độ quay vòng của khuôn, quan trọng là bê tông phải có độ hóa cứng sớm cao.

Hầu hết xi măng chịu nước được sử dụng hiện nay là dựa trên Xi măng Portland. Xi măng Portland là được tạo ra chủ yếu từ sét khoáng nhất định, đá vôi và thạch cao, trong quy trình nhiệt độ cao mà thải ra cacbon dioxit và kết hợp hóa học các thành phần cơ bản vào hợp chất mới. Do cacbon dioxit là được tạo ra bởi cả quy trình sản xuất xi măng của nó, cũng như bởi nhà máy năng lượng mà tạo ra điện để chạy quy trình sản xuất, sản xuất xi măng hiện là nguồn phát thải hàng đầu về cacbon dioxit vào môi trường không khí.

Khi cảnh báo toàn cầu và axit hóa đại dương trở thành vấn đề và mong muốn làm giảm phát thải khí cacbon dioxit (nguyên nhân chính cảnh báo toàn cầu) tiếp tục, công nghiệp sản xuất xi măng sẽ được xem xét kỹ lưỡng. Ngoài ra, nhà máy xi măng tạo ra các chất ô nhiễm khác như NO_x , SO_x , VOCs, các hạt và thủy ngân. Nhà máy xi măng còn tạo ra bụi lò xi măng, mà đôi khi phải được chôn lấp, thường ở các vị trí chôn lấp vật liệu nguy hiểm.

Mong muốn tạo ra hợp phần xây dựng với hàm lượng cacbon giảm mà không có làm suy giảm các đặc tính quan trọng như thời gian mở, độ hóa cứng sớm cao, cường độ cuối cao, và độ bền.

WO 2012/133870 A1 bộc lộ phương pháp sản xuất vật phẩm hóa rắn gồm hợp phần chịu nước, bao gồm các bước điều chế hợp phần chịu nước bằng cách trộn glyxerol, xi măng và nước, hợp phần chịu nước bao gồm ion sulfat theo tỷ lệ nhất định; và lão hóa và hóa cứng hợp phần chịu nước.

Biết rằng các chất phân tán là được thêm vào huyền phù nước đặc gồm chất kết dính chịu nước để cải thiện khả năng gia công, tức là, khả năng nhào, khả năng phết, khả năng phun, khả năng bơm hoặc độ chảy của chúng. Các phụ gia như vậy có khả năng ngăn ngừa tạo kết tụ rắn, và phân tán hạt đã có mặt cũng như hạt vừa tạo ra bởi hydrat hóa, và theo cách này cải thiện khả năng gia công. Để chất kết dính dạng bụi thành dạng xử lý vừa trộn, cần bản cần nước trộn nhiều hơn so với cần thiết cho quy trình sau đó hydrat hóa và hóa cứng. Lỗ rỗng tạo ra trong thân bê tông bởi lượng dư nước, mà sau đó bay hơi, dẫn đến độ bền cơ học và tính chống chịu kém. Để giảm dư lượng nước ở độ đặc xử lý định trước và/hoặc cải thiện khả năng gia công ở tỷ số nước/chất kết dính định trước, phụ gia được sử dụng mà nói chung chỉ chất làm giảm nước hoặc chất dẻo hóa.

Khi hydrat hóa hệ xi măng, ettringit được tạo ra trong phản ứng nhanh. Ettringit 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 theo cách khác $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$. Phản ứng này có chức năng, trong số các chức năng khác, đông kết và phát triển cường độ nén sớm của hợp phần xi măng. Ettringit có dạng tinh thể hình kim dài. Các tinh thể ettringit hình kim nhỏ vừa hình thành này, tuy nhiên, có xu hướng làm giảm khả năng gia công hoặc độ chảy của hợp phần xi măng. Ngoài ra, ettringit chứa 32 mol nước trong công thức hóa học lượng pháp của nó. Điều này có nghĩa là khi hình thành ettringit, lượng nước đáng kể được gắn kết trong các tinh thể rắn. Lượng nước nhiều hơn được hấp phụ ở bề mặt ettringit vừa phát triển. Kết quả là, độ chảy của hợp phần là giảm.

WO 2019/077050 A1 bộc lộ hợp phần kiểm soát đông kết cho các hệ xi măng bao gồm a) sản phẩm ngưng amin-axit glyoxylic, và b) ít nhất một trong số (i) nguồn borat và (ii) nguồn cacbonat. Hợp phần này được cho là kìm hãm tạo ettringit từ các pha aluminat và ức chế sự kết tinh của ettringit. Do tác động làm chậm của hợp phần kiểm soát đông kết, lượng (các) chất phân tán cần để thu được độ chảy nhất định của hệ xi măng có thể được làm giảm.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, sáng chế đề xuất hợp phần xây dựng có hàm lượng cacbon giảm có độ hóa cứng sớm cao, cường độ cuối cao, thời gian mở thỏa đáng, độ bền cao, và sự co ngót giảm

so với các hỗn hợp trên cơ sở xi măng Portland thông thường. Các thành phần của hợp phần xây dựng cần phong phú khả dụng.

Vấn đề trên đây được giải quyết bằng hợp phần xây dựng có hàm lượng xi măng giảm bao gồm

- a) chất gắn kết xi măng bao gồm một hoặc nhiều pha khoáng chất canxi silicat và một hoặc nhiều pha khoáng chất canxi aluminat, và có diện tích bề mặt Blaine ít nhất là $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$, với lượng 180 đến 400 kg trên m^3 hợp phần xây dựng vừa mới trộn;
- b) vật liệu nhỏ có D_{v90} nhỏ hơn $200 \mu\text{m}$, được chọn từ chất kết dính hoạt hóa được bằng kiềm, bột đá và bột màu vô cơ, hoặc hỗn hợp của chúng, trong tổng lượng 20 đến 200 phần trọng lượng, so với 100 phần trọng lượng chất gắn kết xi măng a);
- c) tùy ý, nguồn aluminat ngoài;
- d) nguồn sulfat; và

e) polyol với lượng 0,3 đến 2,5 % trọng lượng, so với lượng chất gắn kết xi măng a);

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

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

và tỷ số mol của tổng aluminat khả dụng với sulfat là 0,4 đến 2,0;

hợp phần xây dựng còn bao gồm

- f) chất kiểm soát hình thành ettringit bao gồm (i) axit glyoxylic, muối của axit glyoxylic và/hoặc dẫn xuất của axit glyoxylic; và (ii) ít nhất một 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 chống cháy được chọn từ (g-1) axit α -hydroxy monocarboxylic và muối của chúng, (g-2) axit phosphonic và muối của chúng, (g-3) axit polycarboxylic và muối của chúng, và hỗn hợp của chúng.

Đã phát hiện ra rằng một phần chất gắn kết xi măng có thể được thay thế cho các vật liệu nhỏ đã chọn mà không làm suy giảm hiệu năng nếu các thông số nhất định được ghi nhận. Vì vậy, sáng chế cho phép đề xuất hợp phần xây dựng bao gồm lượng giảm của chất gắn kết xi măng, như xi măng Portland thông thường, so với các hỗn hợp bê tông điển hình. Việc giảm chất gắn kết xi măng cho phép hàm lượng cacbon thấp hơn.

Cũng phát hiện ra rằng hợp phần xây dựng có hàm lượng xi măng giảm cho phép hợp phần xây dựng vừa mới trộn với tỷ lệ nước với chất gắn kết xi măng (w/c) giảm so với các hỗn hợp bê tông trên cơ sở xi măng Portland thông thường, trong khi vẫn giữ được hoặc thậm chí cải thiện khả năng gia công. Tỷ lệ w/c giảm cho phép liên kết cầu chất gắn kết xi măng và hạt vật liệu nhỏ nhanh hơn. Tin rằng hợp phần theo sáng chế có cấu trúc đặc. Có thể cần ít nước hơn cho việc tạo canxi silicat hydrat, dẫn đến độ hóa cứng sớm gia tăng và độ bền tốt hơn, ví dụ, tính chịu kết đông-rã đông, tính chịu cacbonat hóa, suất điện trở cao hơn và tính chịu sulfat.

Chất gắn kết xi măng a) bao gồm một hoặc nhiều pha khoáng chất canxi silicat và một hoặc lớn hơn pha khoáng chất canxi aluminat dạng tinh thể.

Thuận lợi nếu các pha khoáng được chỉ ra trong bản mô tả này bằng ký hiệu xi măng của chúng. Các hợp chất cơ bản được thể hiện bằng ký hiệu xi măng theo loại oxit: C đối với CaO, M đối với MgO, S đối với SiO₂, A đối với Al₂O₃, \$ đối với SO₃, F đối với Fe₂O₃, và H đối với H₂O.

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

Thích hợp nếu pha khoáng chất canxi silicat được chọn từ C3S (alit) và C2S (belit). Pha khoáng chất canxi silicat chủ yếu mang lại đặc tính cường độ cuối.

Thích hợp nếu pha khoáng chất canxi aluminat được chọn từ C3A, C4AF và C12A7, cụ thể là C3A và C4AF.

Theo một phương án, chất gắn kết xi măng a) là xi măng Portland, cụ thể là Xi măng Portland thông thường (OPC). Thuật ngữ “Xi măng Portland” chỉ hợp chất xi măng bất kỳ chứa clinke Portland, nhất là CEM I nằm trong nghĩa của 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 sắt-aluminat (C4AF) và các pha nhỏ khác. OPC khả dụng thương mại có thể chứa canxi sulfat ($< 7\%$ trọng lượng) hoặc là căn bản không chứa canxi sulfat ($< 1\%$ trọng lượng).

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

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

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

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

Các tác giả sáng chế phát hiện ra rằng việc giảm tỷ lệ chất gắn kết xi măng a) mà không làm suy giảm các đặc tính mong muốn là khả thi chỉ bằng cách duy trì lượng aluminat khả dụng trong các giới hạn nêu trên. Do đó, tỷ lệ chất gắn kết xi măng a) càng thấp, lượng yêu cầu của aluminat khả dụng càng cao.

Nói chung, hợp phần xây dựng chứa 0,2 mol hoặc nhỏ hơn của tổng aluminat khả dụng, trên 100 g chất gắn kết xi măng a).

Đã phát hiện ra rằng hợp phần xây dựng chứa aluminat khả dụng với lượng tối thiểu trên đây có hiệu năng tối ưu về thời gian mở trước khi đông kết và sự hóa cứng sớm. Mặt khác, nếu chất gắn kết xi măng chứa lớn hơn 0,2 mol của tổng aluminat khả dụng trên 100 g chất gắn kết xi măng a), thời gian mở có thể ngắn hơn do sự hóa cứng sớm có thể quá nhanh.

Thông thường, tỷ lệ xấp xỉ của các khoáng chất chính trong Xi măng Portland được tính bằng công thức Bogue, công thức này dựa trên thành phần nguyên tố của clinke được xác định, ví dụ, bằng huỳnh quang tia X (XRF). Các phương pháp như vậy cung cấp thành phần oxit của các nguyên tố. Điều này có nghĩa là lượng Al được thông báo dưới dạng Al_2O_3 . Đã phát hiện ra rằng xi măng với cùng hàm lượng Al_2O_3 hình như có các đặc tính rất khác nhau về độ hóa cứng sớm và khả năng kiểm soát bởi việc kiểm soát sự hydrat hóa. Xi măng bao gồm nguồn Al rất khác nhau về tính chất khoáng và độ tan. Các tác giả sáng chế phát hiện ra rằng không phải tất cả Al đều khả dụng hoặc tiếp cận được cho việc tạo ettringit. Chỉ có các pha khoáng chất chứa Al với độ tan thỏa đáng trong môi trường nước của bột xi măng nhão mới tham gia vào việc tạo ettringit. Các khoáng chất chứa Al như tinh thể nhôm oxit, ví dụ corundum, không tạo ra aluminat trong môi trường nước, do độ tan giới hạn của chúng. Kết quả là, phân tích nguyên tố một cách đơn độc không thể mang lại các giá trị tin cậy cho aluminat khả dụng.

Vì vậy, sáng chế dựa vào aluminat khả dụng, được tính dưới dạng $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. “Aluminat khả dụng” có nghĩa là bao hàm các pha khoáng chất và các hợp chất chứa Al mà có khả năng tạo ra $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ trong môi trường nước kiềm. Các pha canxi aluminat, như C3A ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), hòa tan trong môi trường nước kiềm thu được các ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ và Ca^{2+} . Nhằm mục đích của sáng chế, nồng độ các pha khoáng chất và các hợp chất chứa Al mà có khả năng tạo ra $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ là được biểu diễn dưới dạng mol of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ trên 100 g chất gắn kết xi măng a).

Tin rằng các pha khoáng chất canxi aluminat phổ biến – ngược với tinh thể nhôm oxit – là nguồn aluminat khả dụng. Do đó, lượng aluminat khả dụng trong chất gắn kết xi măng nhất định có thể xác định được bằng các phương pháp có khả năng phân biệt giữa các pha khoáng chất cấu thành chất gắn kết xi măng. Phương pháp hữu ích cho mục đích này là Phép chọn lọc Rietveld trên mẫu hình nhiễu xạ bột tia X (XRD). Kỹ thuật phần mềm này được sử dụng để chọn lọc các thông số khác nhau, bao gồm thông số mạng, vị trí đỉnh (vị trí pic), cường độ và hình dạng. Kỹ thuật này cho phép tính các mẫu hình nhiễu xạ lý thuyết.

Ngay khi mẫu hình nhiễu xạ tính được là hầu như giống hệt số liệu của ví dụ được kiểm tra, thông tin định lượng hợp lý về các pha khoáng chất được chứa có thể xác định được.

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

Theo cách khác, lượng aluminat khả dụng có thể thu được bằng cách xác định tổng lượng Al từ thành phần nguyên tố của chất gắn kết xi măng a), ví dụ, bằng XRF, và trừ đi lượng hợp chất nhôm tinh thể không có khả năng tạo ra aluminat khả dụng, như xác định được bằng XRD và Phép chọn lọc Rietveld. Phương pháp này cũng tính đến hợp chất nhôm hòa tan vô định hình có khả năng tạo ra aluminat khả dụng. Các hợp chất nhôm tinh thể như vậy không có khả năng tạo ra aluminat khả dụng bao gồm hợp chất thuộc nhóm melilit, ví dụ, gehlenit (C2AS), hợp chất thuộc nhóm spinel, ví dụ, spinel (MA), mullit ($\text{Al}_2\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$), và corundum (Al_2O_3).

Theo một phương án, sáng chế sử dụng các chất gắn kết xi măng đã chọn chứa lượng đủ của aluminat khả dụng từ pha khoáng chất canxi aluminat, như xác định được bằng, ví dụ, phân tích XRD, để thỏa mãn các lượng được chỉ ra trên đây.

Theo cách khác, nếu chất gắn kết xi măng a) thực chất chứa nồng độ không thỏa đáng của aluminat khả dụng trên 100 g chất gắn kết xi măng a), nguồn aluminat ngoài c) có thể được thêm vào. Vì vậy theo một số phương án, hợp phần xây dựng chứa nguồn aluminat ngoài c).

Nguồn aluminat ngoài c) tạo ra aluminat khả dụng như được xác định trên đây. Thích hợp nếu nguồn aluminat 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 alumin cao, xi măng sulfoaluminat hoặc pha khoáng chất canxi aluminat tổng hợp.

Các muối nhôm(III) hữu ích là muối nhôm(III) mà dễ dàng tạo $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ trong môi trường nước kiềm. Muối nhôm(III) thích hợp bao gồm, nhưng không giới hạn ở, nhôm

halogenua, như nhôm(III) clorua, và các 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 các hydrat tương ứng của chúng, nhôm nitrat, nhôm nitrit và các hydrat tương ứng của chúng, phức chất nhôm như nhôm triformat, nhôm triaxetat, nhôm diaxetat và nhôm monoaxetat, khung cơ-kim chứa nhôm, ví dụ nhôm fumarat, ví dụ Basolite™ A520, và M(II)-nhôm-oxo-hydrat, ví dụ, hydrogarnet. Nhôm(III) hydroxit có thể là tinh thể hoặc vô định hình. Tốt hơn nếu nhôm hydroxit vô định hình là được sử dụng.

Xi măng aluminat cao có nghĩa xi măng chứa nồng độ cao các pha canxi aluminat, ví dụ, ít nhất 30 % trọng lượng. More precisely, pha khoáng chất thuộc loại aluminat đã nêu bao gồm tricanxi aluminat (C3A), monocanxi aluminat (CA), mayenit (C12A7), tetracanxi aluminoforit (C4AF), hoặc dạng kết hợp của nhiều pha trong số các pha này.

Xi măng sulfoaluminat có hàm lượng ye'elimit (có công thức hóa học $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ hoặc C4A3\$ trong ký hiệu xi măng) thông thường lớn hơn 15 % trọng lượng.

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

Hợp phần xây dựng bao gồm vật liệu nhỏ 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 cỡ hạt, có nghĩa là 90% số hạt có cỡ Dv90 hoặc nhỏ hơn và 10% có cỡ lớn hơn Dv90. Nói chung, Dv90 và các giá trị khác cùng loại là đặc trưng của profin cỡ hạt (phân bố thể tích) của tập hợp hạt hoặc hạt nhỏ. Việc tuân theo yêu cầu rằng 90% số hạt có cỡ 200 μm hoặc nhỏ hơn được đảm bảo nếu ít nhất 90% theo thể tích hạt đi qua sàng có lỗ lưới 200 μm . Theo cách khác, Dv90 có thể tính được từ phân bố cỡ hạt được đo bằng nhiễu xạ laser sử dụng Malvern Mastersizer 2000.

Phân bố cỡ hạt ảnh hưởng đến mật độ lèn chặt, mà đến lượt nó ảnh hưởng đến yêu cầu nước và các 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 nhỏ cần càng cao càng tốt để cải thiện khả năng gia công và giảm yêu cầu nước. Nói chung, cỡ hạt của vật liệu nhỏ b) nằm trong khoảng từ 50 nm đến 1 mm.

Hợp phần xây dựng bao gồm vật liệu nhỏ b) có Dv90 nhỏ hơn 200 μm , tốt hơn là nhỏ hơn 175 μm , tốt hơn nữa là nhỏ hơn 150 μm , được chọn từ chất kết dính hoạt hóa được bằng kiềm, bột đá và bột màu vô cơ, hoặc hỗn hợp của chúng, trong tổng lượng 50 đến 200 phần trọng lượng, so với 100 phần trọng lượng chất gắn kết xi măng a).

Thuật ngữ “chất kết dính hoạt hóa được bằng kiềm” có nghĩa là chỉ vật liệu mà trong môi trường nước kiềm sẽ kết lại theo kiểu xi măng. Thuật ngữ bao hàm vật liệu mà thường được đề cập đến dưới dạng “chất kết dính chịu nước tiềm ẩn” và “chất kết dính pozzolan”.

Nhằm mục đích của sáng chế, “chất kết dính chịu nước tiềm ẩn” tốt hơn là chất kết dính trong đó tỷ số mol $(\text{CaO} + \text{MgO}) : \text{SiO}_2$ là từ 0,8 đến 2,5 và cụ thể là từ 1,0 đến 2,0. Theo các thuật ngữ chung, chất kết dính chịu nước tiềm ẩn nêu trên có thể được chọn từ xỉ công nghiệp và/hoặc xỉ tổng hợp, cụ thể là từ xỉ lò cao, xỉ phospho nhiệt điện, xỉ thép và hỗn hợp của chúng. “Chất kết dính pozzolan” nói chung có thể được chọn từ silic oxit vô định hình, tốt hơn là silic oxit kết tủa, khói silic oxit và vi hạt silic oxit, thủy tinh mài, metakaolin, aluminosilicat, tro bay, tốt hơn là tro bay than nâu và tro bay than cứng, pozzolan tự nhiên như tuff, trass và tro núi lửa, đất sét nung, đá phiến nung, tro vỏ trấu, zeolit tự nhiên và tổng hợp và hỗn hợp của chúng.

Xỉ có thể là xỉ công nghiệp, tức là, phế thải từ các quá trình công nghiệp, hoặc là xỉ tổng hợp. Xỉ tổng hợp có thể có lợi do xỉ công nghiệp không phải luôn khả dụng với lượng và chất lượng phù hợp.

Xỉ lò cao (BFS) là phế thải của quá trình nấu thủy tinh. Vật liệu khác là xỉ lò cao dạng hạt (GBFS) và xỉ lò cao dạng hạt nghiền (GGBFS), mà là xỉ lò cao dạng hạt đã được nghiền mịn. Xỉ lò cao dạng hạt nghiền thay đổi về độ nghiền nhỏ và phân bố cỡ hạt, mà phụ thuộc vào nguồn gốc và phương pháp xử lý, và độ nghiền nhỏ ảnh hưởng đến khả năng phản ứng ở đây.

Nhằm mục đích của sáng chế, khái niệm “xỉ lò cao” là tuy nhiên dự tính bao gồm vật liệu tạo ra từ tất cả các mức độ xử lý, nghiền, và chất lượng đã nêu (tức là, BFS, GBFS và GGBFS). Xỉ lò cao nói chung bao gồm từ 30 đến 45% trọng lượng CaO, khoảng 4 đến 17% trọng lượng MgO, khoảng 30 đến 45% trọng lượng SiO_2 và khoảng 5 đến 15% trọng lượng Al_2O_3 , thông thường khoảng 40% trọng lượng CaO, khoảng 10% trọng lượng MgO, khoảng 35% trọng lượng SiO_2 và khoảng 12% trọng lượng Al_2O_3 .

Xi phospho nhiệt điện là phế thải của sản xuất phospho nhiệt điện. Nó có khả năng phản ứng thấp hơn xỉ lò cao và bao gồm khoảng 45 đến 50% trọng lượng CaO, khoảng 0,5 đến 3% trọng lượng MgO, khoảng 38 đến 43% trọng lượng SiO₂, khoảng 2 đến 5% trọng lượng Al₂O₃ và khoảng 0,2 đến 3% trọng lượng Fe₂O₃, và còn có florua và phosphat. Xi thép là phế thải của các quy trình sản xuất thép với thành phần thay đổi nhiều.

Silic oxit vô định hình là tốt hơn là silic oxit vô định hình qua tia X, tức là, silic oxit mà phương pháp nhiễu xạ bột chỉ ra rằng nó không có khả năng kết tinh. Hàm lượng SiO₂ trong silic oxit vô định hình của sáng chế có lợi là ít nhất 80% trọng lượng, tốt hơn là ít nhất 90% trọng lượng. Silic oxit kết tủa là thu được trên quy mô công nghiệp bằng các quy trình kết tủa bắt đầu từ nước thủy tinh. Silic oxit kết tủa từ các quy trình sản xuất nhất định còn được gọi là silicagel.

Khói silic oxit được tạo ra qua phản ứng của các closilan, ví dụ, silic tetraclorua, trong ngọn lửa hydro/oxy. Khói silic oxit là bột SiO₂ vô định hình có đường kính hạt từ 5 đến 50 nm với diện tích bề mặt riêng từ 50 đến 600 m² g⁻¹.

Vi hạt silic oxit là sản phẩm phụ của sản xuất silic hoặc sản xuất sắt-silic, và tương tự gồm chủ yếu bột SiO₂ vô định hình. Đường kính các hạt này có độ lớn 0,1 μm. Diện tích bề mặt riêng có độ lớn từ 15 đến 30 m² g⁻¹.

Metakaolin được tạo ra khi kaolin được khử hydrat. Trong khi ở nhiệt độ từ 100 đến 200 °C kaolin giải phóng nước được gắn kết vật lý, ở nhiệt độ từ 500 đến 800 °C quá trình khử hydroxyl diễn ra, với sự phá vỡ cấu trúc mạng và tạo metakaolin (Al₂Si₂O₇). Do đó metakaolin tinh khiết bao gồm khoảng 54% trọng lượng SiO₂ và khoảng 46% trọng lượng Al₂O₃.

Tro bay được tạo ra, ví dụ, trong quá trình đốt than trong các nhà máy điện. Tro bay loại C (tro bay than nâu) bao gồm theo WO 08/012438 khoảng 10% trọng lượng CaO, trong khi tro bay loại F (tro bay than cứng) bao gồm nhỏ hơn 8% trọng lượng, tốt hơn là nhỏ hơn 4% trọng lượng, và thông thường khoảng 2% trọng lượng CaO.

Theo phương án khác, vật liệu nhỏ b) được chọn từ “bột đá”. Bột đá gồm đá nghiền mịn và là phong phú khả dụng. Việc sử dụng chúng không góp phần đáng kể cho hàm lượng cacbon. Nói chung, bột đá bao gồm silicat hoặc bột đá cacbonat. Các ví dụ hữu ích bao gồm đá vôi, như đá vôi nghiền hoặc đá vôi kết tủa, dolomit, bazan, và bột thạch anh.

Theo phương án khác, vật liệu nhỏ b) được chọn từ bột màu vô cơ. Bột màu vô cơ thích hợp bao gồm sắt oxit, titan dioxit, coban-crom-nhôm-spinen, và crom(III)-oxit như xanh crom. Tốt hơn nếu bột màu vô cơ không cấu thành lớn hơn 5 % trọng lượng, tốt hơn là không lớn hơn 3 % trọng lượng, của tổng lượng chất gắn kết xi măng a) và vật liệu nhỏ b), với phần còn lại của vật liệu nhỏ b) là chất kết dính hoạt hóa được bằng kiềm và/hoặc bột đá.

Theo một số phương án, vật liệu nhỏ b) được cấu thành chỉ từ chất kết dính hoạt hóa được bằng kiềm và bột đá, hoặc chỉ từ bột đá.

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

Cụ thể, tỷ số mol của tổng aluminat khả dụng với sulfat nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2,0, tốt hơn là 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 có của ettringit là được tạo ra từ aluminat khả dụng.

Như nêu trước đó, Xi măng Portland ở dạng khả dụng thương mại của nó thông thường chứa các lượng nhỏ nguồn sulfat. Nếu lượng nội tại của sulfat là chưa biết, nó có thể xác định được bằng các phương pháp quen thuộc đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này như phân tích nguyên tố bằng XRF. Về nguồn sulfat được sử dụng phổ biến trong sản xuất xi măng, kim loại kiềm thổ sulfat, kim loại kiềm sulfat, hoặc dạng hỗn hợp của chúng, như thạch cao, hemihydrat, anhydrit, arkanit, thenardit, syngenit, langbeinit, là thông thường tinh thể, lượng của chúng có thể còn được xác định bằng XRD. Cả lượng nội tại của sulfat và nguồn canxi sulfat ngoài thêm vào bất kỳ đều được xem xét trong việc tính tỷ số mol của tổng aluminat khả dụng với sulfat.

Nói chung, nguồn canxi sulfat ngoài có thể là nguồn canxi sulfat, tốt hơn là được chọn từ canxi sulfat dihydrat, anhydrit, α - và β -hemihydrat, 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 kim loại kiềm sulfat như kali sulfat hoặc natri sulfat.

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

Tốt hơn nếu nguồn sulfat d) là nguồn canxi sulfat. Nguồn canxi sulfat nói chung là được bao gồm với lượng 3 đến 20 % trọng lượng, tốt hơn là 10 đến 15 % trọng lượng, so với lượng chất gắn kết xi măng a).

Theo sáng chế, hợp phần xây dựng chứa chất kiểm soát hình thành ettringit f). Chất kiểm soát hình thành ettringit bao gồm (i) axit glyoxylic, muối của axit glyoxylic và/hoặc dẫn xuất của axit glyoxylic; và (ii) ít nhất một 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.

Tin 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 ion từ thành phần (ii), làm chậm tạo ettringit từ các pha aluminat bắt nguồn từ chất gắn kết xi măng.

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

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

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

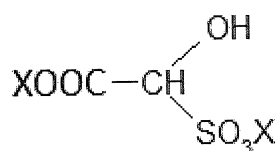
Theo một phương án, polyme của axit glyoxylic là sản phẩm ngưng amin-axit glyoxylic. Thuật ngữ “sản phẩm ngưng amin-axit glyoxylic” là dự tính có nghĩa sản phẩm ngưng của axit glyoxylic với hợp chất chứa các nhóm amino hoặc amido để phản ứng với aldehyt. Ví dụ về hợp chất chứa các nhóm amino hoặc amido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

Tốt hơn nếu sản phẩm ngưng amin-axit glyoxylic là sản phẩm ngưng melamin-axit glyoxylic, sản phẩm ngưng ure-axit glyoxylic, sản phẩm ngưng melamin-ure-axit glyoxylic và/hoặc sản phẩm ngưng polyacrylamit-axit glyoxylic. Các sản phẩm ngưng ure-axit glyoxylic là đặc biệt tốt hơn. Các sản phẩm ngưng amin-axit glyoxylic hữu ích và sản xuất chúng được mô tả trong WO 2019/077050, được kết hợp vào trong bản mô tả này theo cách viện dẫn.

Các sản phẩm ngưng amin-axit glyoxylic là có thể thu được bằng cách cho axit glyoxylic phản ứng với hợp chất chứa các nhóm amino hoặc amido 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 kim loại kiềm của axit glyoxylic. Tương tự, hợp chất amin có thể được sử dụng dưới dạng muối, ví dụ, dưới dạng muối guanidini. Nói chung, hợp chất amin và axit glyoxylic được phản ứng theo tỷ số mol 0,5 đến 2 đương lượng, tốt hơn là 1 đến 1,3 đương lượng, axit glyoxylic trên nhóm amino hoặc amido phản ứng với aldehyt. Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ 0 đến 120 °C, tốt hơn là 25 đến 105 °C. Giá trị pH tốt hơn là từ 0 đến 8. Các sản phẩm nhớt thu được trong phản ứng có thể được sử dụng như thông thường, được điều chỉnh đến hàm lượng chất rắn mong muốn bằng cách pha loãng hoặc cô hoặc cho bay hơi đến khô bằng, ví dụ, sấy phun, sấy màng, hoặc sấy nhanh.

Nói chung, các sản phẩm ngưng amin-axit glyoxylic có trọng lượng phân tử trong khoảng từ 500 đến 25 000 g/mol, tốt hơn là 1000 đến 10 000 g/mol, đặc biệt tốt hơn là 1000 đến 5000 g/mol.

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



trong đó

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

Trong khi axit glyoxylic và muối của axit glyoxylic là chất rắn, sản phẩm ngưng của axit glyoxylic nói chung là chất lỏng ở điều kiện môi trường. Điều này có thể tạo điều kiện thuận lợi cho việc phân bố đồng nhất bên trong hợp phần.

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

Nguồn borat thường bao gồm hợp chất borat rẻ, hòa tan nhanh. Các nguồn borat thích hợp bao gồm borax, axit boric, colemanit, và hexahydroborat.

Nếu được sử dụng, nguồn borat (ii-a) tốt hơn là có mặt với lượng 0,3 đến 1 % trọng lượng, tốt hơn là 0,3 đến 0,5 % trọng lượng, so với lượng chất gắn kết 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 một cách thích hợp trong nước với giá trị pH ban đầu là 7. Hiểu rằng giá trị pH ở giới hạn độ tan là cao hơn giá trị pH ban đầu.

Theo phương án ưu tiên, chất kiểm soát hình thành ettringit bao gồm (ii-b) nguồn cacbonat. Sự có mặt của nguồn cacbonat đảm bảo rằng nước trộn ban đầu có nồng độ ion cacbonat cao. Các ion cacbonat được tin là hấp phụ trên bề mặt pha khoáng cùng với axit glyoxylic, muối của axit glyoxylic và dẫn xuất của axit glyoxylic. Phần đề cập sau cũng vẫn còn một phần trong dung dịch lỏng rỗng và ban đầu ngăn ngừa ettringit hình thành.

Tốt hơn nếu (ii-b) nguồn cacbonat có mặt với lượng 0,3 đến 1 % trọng lượng, tốt hơn là 0,3 đến 0,5 % trọng lượng, so với lượng chất gắn kết 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” là dự tính có nghĩa muối của axit cacbonic, tức là, muối mà 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 thích hợp được chọn từ kim loại kiềm cacbonat như kali cacbonat, natri cacbonat, natri bicarbonat, hoặc lithi cacbonat, và kim loại kiềm thổ cacbonat đáp ứng yêu cầu độ tan trong nước, như magie cacbonat. Cacbonat vô cơ thích hợp khác bao gồm cacbonat bazơ nitơ như guanidini cacbonat và amoni cacbonat. Natri cacbonat và natri bicarbonat được đặc biệt ưu tiên, cụ thể là natri bicarbonat.

Theo cách khác, nguồn cacbonat được chọn từ cacbonat hữu cơ. “Cacbonat hữu cơ” chỉ este của axit cacbonic. Cacbonat hữu cơ được thủy phân với sự có mặt của hệ xi măng để giải phóng các 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 trọng lượng của thành phần (i) với thành phần (ii) thường nằm trong khoảng 10:1 đến khoảng 1:10, tốt hơn là khoảng 5:1 đến khoảng 1:5 hoặc khoảng 1:1 đến khoảng 1:4.

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

Tin rằng các polyol như glyxerol chelat hóa các ion canxi của ví dụ canxi sulfat hoặc C3A. Kết quả là, sự phân ly ion canxi được tăng tốc. Chelat hóa các ion canxi còn làm ổn định canxi trong dung dịch và tăng tốc sự phân ly các pha canxi aluminat, nhờ đó khiến cho aluminat từ các pha canxi aluminat này dễ tiếp cận hơn.

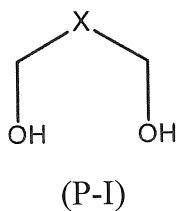
“Polyol” được dự tính chỉ hợp chất có ít nhất hai nhóm hydroxyl rượu trong phân tử của nó, ví dụ, 3, 4, 5 hoặc 6 nhóm hydroxyl rượu. Các polyol có các nhóm hydroxyl liên kề là được ưu tiên. Các polyol có ít nhất ba nhóm hydroxyl gắn kết với ba nguyên tử cacbon theo thứ tự là được ưu tiên nhất.

Khả năng polyol chelat hóa các ion canxi và nhờ đó làm ổn định canxi trong dung dịch có thể đánh giá được 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 nước 1 % trọng lượng của polyol với 20 mL dung dịch nước NaOH 1 mol/L và 50 mL dung dịch nước NaAlO_2 25 mmol/L, được chuẩn độ bằng dung dịch nước CaCl_2 0,5 mol/L ở 20°C, ức chế kết tủa của canxi aluminat lên đến nồng độ canxi 75 ppm, tốt hơn là 90 ppm.

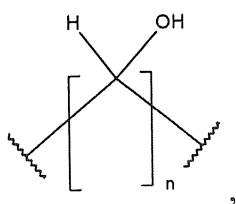
Thử nghiệm này phát hiện kết tủa của canxi aluminat theo độ đục. Ban đầu, dung dịch thử nghiệm là dung dịch trong. Dung dịch thử nghiệm trong này được chuẩn độ bằng dung dịch nước CaCl_2 ở tốc độ dùng liều không đổi, ví dụ, 2 mL/phút, như được mô tả trên đây. Với việc thêm liên tục CaCl_2 , kết tủa của canxi aluminat dẫn đến thay đổi các đặc tính quang của dung dịch thử nghiệm theo độ đục. Điểm cuối chuẩn độ, được biểu diễn dưới dạng nồng độ canxi lớn nhất (dưới dạng Ca^{2+}), trước khi bắt đầu đục có thể tính được từ thời gian trôi qua đến khởi điểm.

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

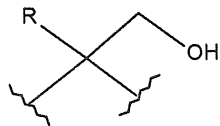
Theo một phương án, polyol được chọn từ monosacarit, oligosacarit, polysacarit tan trong nước, hợp chất có công thức chung (P-I) hoặc dime hoặc trime của hợp chất có công thức chung (P-I):



trong đó X là

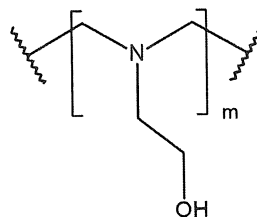


(P-Ia)



(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. Các sacarit hữu ích bao gồm monosacarit, như glucoza và fructoza; disacarit, như lactoza và sucroza; trisacarit, như rafinoza; và polysacarit tan trong nước, như amyloza và maltodextrin. Monosacarit và Disacarit, cụ thể là sucroza, được đặc biệt ưu tiên.

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

Hợp chất có công thức (P-I) trong đó X là (P-Ia) là nói chung được đề cập đến dưới dạng rượu đường. Rượu đường là hợp chất hữu cơ, thông thường được tạo ra từ đường, chứa một nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$) gắn vào mỗi nguyên tử cacbon. Rượu đường hữu ích là manitol, sorbitol, xylitol, arabitol, erythritol và glyxerol. Trong số các rượu đường này, đặc biệt tốt

hơn là glyxerol. Dự tính rằng cacbonat của rượu polyhydric như glyxerol cacbonat có thể đóng vai trò nguồn polyol.

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

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

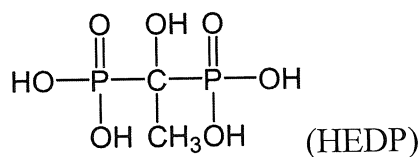
Dime hoặc trime chỉ hợp chất trong đó hai hoặc ba phân tử có công thức chung (P-I) được liên kết qua cầu ete và về hình thức được tạo ra từ phản ứng ngưng tụ với việc loại bỏ một hoặc hai phân tử nước. Ví dụ về dime và trime của hợp chất có công thức (P-I) bao gồm dipentaerythritol và tripentaerythritol.

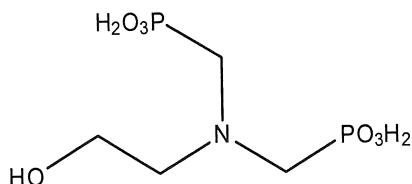
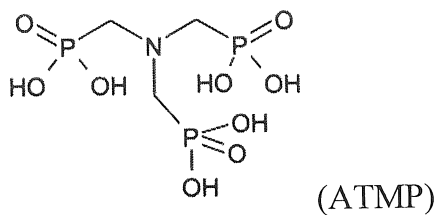
Theo sáng chế, hợp phần xây dựng bao gồm chất đồng chống cháy g) được chọn từ (g-1) axit α -hydroxy monocarboxylic và muối của chúng, (g-2) axit phosphonic và muối của chúng, (g-3) axit polycarboxylic và muối của chúng, và hỗn hợp của chúng. Theo phương án cụ thể hơn, chất đồng chống cháy g) bao gồm (g-1) axit α -hydroxy monocarboxylic và/hoặc muối của chúng.

Tốt hơn nếu chất đồng chống cháy g) có mặt trong tổng lượng 0,05 đến 1 % trọng lượng, tốt hơn là 0,05 đến 0,2 % trọng lượng, so với lượng chất gắn kết xi măng a).

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

Axit phosphonic thích hợp và muối của chúng (g-2) là cụ thể là axit polyphosphonic và muối của chúng 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 di- hoặc triphosphonat được ưu tiên là như sau:





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

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

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

Axit polycarboxylic thích hợp bao gồm trọng lượng phân tử thấp axit polycarboxylic (có trọng lượng phân tử, 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.

Polyme thích hợp của axit carboxylic bao gồm polyme đồng nhất của axit acrylic, polyme đồng nhất của axit metacrylic, axit polymaleic, các copolyme như copolyme

etylen/axit acrylic và copolyme etylen/axit metacrylic; các copolyme của axit acrylic và/hoặc axit metacrylic với các monome chứa nhóm sulfo hoặc sulfonat. Theo một phương án, các monome chứa nhóm sulfo hoặc sulfonat được chọn từ nhóm gồm axit vinylsulfonic, axit (met)allylsulfonic, axit 4-vinylphenylsulfonic hoặc axit 2-acrylamido-2-methylpropylsulfonic (ATBS), với ATBS là đặc biệt tốt hơn. Có thể có nhiều hơn một trong số các monome chứa nhóm sulfo hoặc sulfonat nêu trên được chứa trong các copolyme.

Nói chung, trọng lượng phân tử của polyme của axit carboxylic nằm trong khoảng từ 1000 đến 30000 g/mol, tốt hơn là 1000 đến 10 000 g/mol. Trọng lượng phân tử được đo bằng phương pháp sắc ký lọc gel (GPC) như được chỉ ra một cách chi tiết trong phần thực nghiệm.

Thích hợp nếu polyme của axit carboxylic hoặc muối của nó có số mili đương lượng của các nhóm carboxyl là 3,0 meq/g hoặc cao hơn, tốt hơn là 3,0 đến 17,0 meq/g, tốt hơn nữa là 5,0 đến 17,0 meq/g, tốt nhất là 5,0 đến 14,0 meq/g, giả định tất cả các nhóm carboxyl là ở dạng không trung hòa.

Mặc dù không được ưu tiên, hợp phần xây dựng có thể bao gồm phụ gia tăng tốc đông kết như thường được sử dụng, ví dụ, trong vữa sửa chữa và vật liệu lát tự san phẳng, như muối lithi, cụ thể là lithi cacbonat hoặc lithi sulfat. Đặc điểm có lợi của sáng chế là ở chỗ sự hóa cứng sớm của hợp phần xây dựng sao cho phụ gia tăng tốc đông kết lithi có thể không cần đến. Vì vậy, theo các phương án ưu tiên, hợp phần xây dựng không chứa phụ gia tăng tốc đông kết lithi. Đặc điểm này còn giúp làm giảm chi phí hợp phần xây dựng, do phụ gia tăng tốc đông kết lithi là các thành phần khá đắt.

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

Ví dụ về chất phân tán hữu ích bao gồm

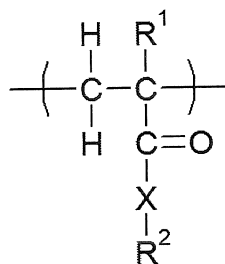
- các polyme hình lược có khung chính chứa cacbon được gắn các nhóm treo neo xi măng và các mạch bên polyete,
- các polyme hình lược không ion có khung chính chứa cacbon được gắn các nhóm treo dễ thủy phân và các mạch bên polyete, các nhóm dễ thủy phân khi thủy phân giải phóng các nhóm neo xi măng,

- các chế phẩm phân tán dạng keo của cation kim loại đa trị, như Al^{3+} , Fe^{3+} hoặc Fe^{2+} , và chất phân tán dạng polyme mà bao gồm các nhóm anion và/hoặc nhóm tạo anion và các mạch bên polyete, và cation kim loại đa trị có mặt với lượng siêu tỷ lượng, được tính dưới dạng đương lượng cation, tính trên tổng các nhóm anion và nhóm tạo anion của chất phân tán dạng polyme,
- các sản phẩm ngưng melamin-formaldehyt được sulfonat hóa,
- lignosulfonat,
- các sản phẩm ngưng keton-formaldehyt được sulfonat hóa,
- các sản phẩm ngưng naphtalen-formaldehyt được sulfonat hóa,
- các chất phân tán chứa phosphonat,
- các chất phân tán chứa phosphat, và
- hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn nếu chất phân tán có mặt trong tổng lượng 0,08 đến 0,4 % trọng lượng, tốt hơn là 0,15 đến 0,3 % trọng lượng, so với lượng chất gắn kết xi măng a).

Các polyme hình lược có khung chính chứa cacbon được gắn các nhóm treo neo xi măng và các mạch bên polyete là đặc biệt tốt hơn là. Các nhóm neo xi măng là các nhóm anion và/hoặc nhóm tạo anion như nhóm carboxylic, các nhóm axit phosphonic hoặc phosphoric hoặc các anion của chúng. Các nhóm tạo anion là các nhóm axit có mặt trong chất phân tán dạng polyme, mà có thể được chuyển thành nhóm anion tương ứng trong điều kiện kiềm.

Tốt hơn nếu đơn vị cấu trúc bao gồm các nhóm anion và/hoặc nhóm tạo anion là một trong số các công thức chung (Ia), (Ib), (Ic) và/hoặc (Id):



Ia

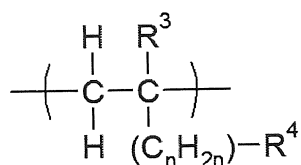
trong đó

R^1 là H, C_1 - C_4 alkyl, CH_2COOH hoặc $CH_2CO-X-R^{3A}$, tốt hơn là H hoặc methyl;

X là $NH-(C_{n1}H_{2n1})$ hoặc $O-(C_{n1}H_{2n1})$ với $n1 = 1, 2, 3$ hoặc 4, hoặc liên kết hóa học, nguyên tử nitơ hoặc nguyên tử oxy liên kết với nhóm CO;

R^2 là OM, PO_3M_2 , hoặc $O-PO_3M_2$; với điều kiện X là liên kết hóa học nếu R^2 là OM;

R^{3A} là PO_3M_2 , hoặc $O-PO_3M_2$;



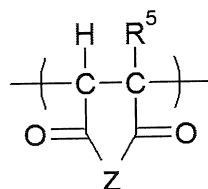
Ib

trong đó

R^3 là H hoặc C_1 - C_4 alkyl, tốt hơn là H hoặc methyl;

n là 0, 1, 2, 3 hoặc 4;

R^4 là PO_3M_2 , hoặc $O-PO_3M_2$;



Ic

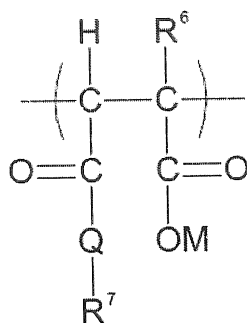
trong đó

R^5 là H hoặc C_1 - C_4 alkyl, tốt hơn là H;

Z là O hoặc NR^7 ;

R^7 là H, $(C_{n1}H_{2n1})-OH$, $(C_{n1}H_{2n1})-PO_3M_2$, $(C_{n1}H_{2n1})-OPO_3M_2$, $(C_6H_4)-PO_3M_2$, hoặc $(C_6H_4)-OPO_3M_2$, và

$n1$ 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;

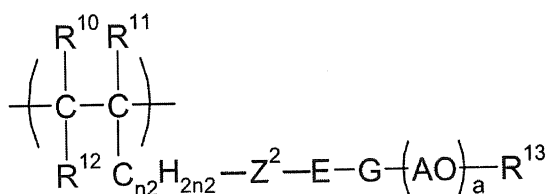
Q là NR^7 hoặc O;

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 $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-OPO}_3\text{M}_2$,

$n1$ là 1, 2, 3 hoặc 4; và

trong đó mỗi M độc lập với nhau là H hoặc tương đương cation.

Tốt hơn nếu đơn vị cấu trúc bao gồm mạch bên polyete là một trong số các 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 $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, tốt hơn là H hoặc metyl;

Z^2 là O hoặc S;

E là $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkylen, xyclohexylen, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{10}$, 1,2-phenylen, 1,3-phenylen hoặc 1,4-phenylen;

G là O, NH hoặc CO-NH ; hoặc

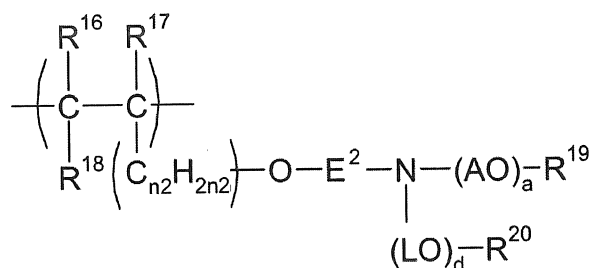
E và G cùng nhau là liên kết hóa học;

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

n₂ là 0, 1, 2, 3, 4 hoặc 5;

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

R¹³ là H, nhóm C₁-C₄ alkyl mạch nhánh hoặc không mạch nhánh, CO-NH₂ hoặc COCH₃;



IIb

trong đó

R¹⁶, R¹⁷ và R¹⁸ độc lập với nhau là H hoặc C₁-C₄ alkyl, tốt hơn là H;

E² là C₂-C₆ alkylen, xyclohexylen, CH₂-C₆H₁₀, 1,2-phenylen, 1,3-phenylen, hoặc 1,4-phenylen, hoặc là liên kết hóa học;

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

n₂ là 0, 1, 2, 3, 4 hoặc 5;

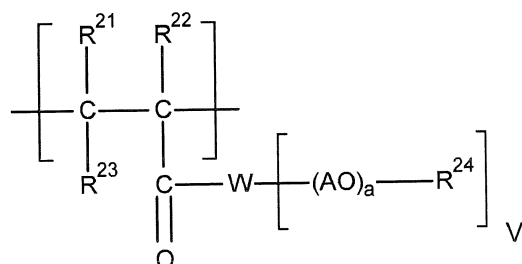
L là C₂-C₅ alkylen hoặc CH₂CH(C₆H₅), tốt hơn là C₂-C₃ alkylen;

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

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

R¹⁹ là H hoặc C₁-C₄ alkyl; và

R²⁰ là H hoặc C₁-C₄ alkyl;



IIc

trong đó

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

W là O, NR^{25} , hoặc là N;

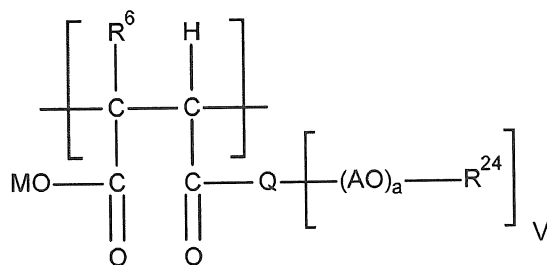
V là 1 nếu $W = O$ hoặc NR^{25} , và là 2 nếu $W = N$;

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 10 đến 150, tốt hơn nữa là 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 10 đến 150, tốt hơn nữa là 20 đến 100;

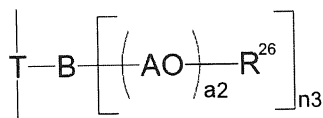
trong đó mỗi M độc lập với nhau là H hoặc tương đương cation.

Tỷ số mol của các đơn vị cấu trúc (I) đến các đơn vị cấu trúc (II) thay đổi từ 1:3 đến khoảng 10:1, tốt hơn là 1:1 đến 10:1, tốt hơn nữa là 3:1 đến 6:1. Các chất phân tán dạng polyme bao gồm các đơn vị cấu trúc (I) và (II) có thể điều chế được bằng các phương pháp thông thường, ví dụ, bằng cách trùng hợp gốc tự do hoặc trùng hợp gốc có kiểm soát. Việc điều chế chất phân tán là, 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 chúng hoặc các nhóm dễ thủy phân giải phóng nhóm carboxyl khi thủy phân. Tốt hơn nếu số mili đương lượng của nhóm carboxyl được chứa trong các chất phân tán này (hoặc của nhóm carboxyl dễ giải phóng khi thủy phân các nhóm dễ thủy phân được chứa trong chất phân tán) là nhỏ hơn 3,0 meq/g, giả định tất cả các nhóm carboxyl là ở dạng không trung hòa.

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

Lớp thích hợp khác của các polyme hình lược có khung chính chứa cacbon được gắn các nhóm treo neo xi măng và các mạch bên polyete bao gồm các đơn vị cấu trúc (III) và (IV):



III

trong đó

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

n₃ là 1 hoặc 2;

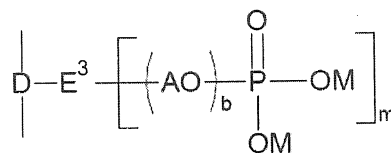
B là N, NH hoặc O, với điều kiện n₃ là 2 nếu B là N và n₃ là 1 nếu B là NH hoặc O;

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

a₂ là số nguyên từ 1 đến 300;

R²⁶ là H, C₁-C₁₀ alkyl, C₅-C₈ xycloalkyl, aryl, hoặc heteroaryl có 5 đến 10 nguyên tử trong vòng, trong đó 1 hoặc 2 nguyên tử là nguyên tử khác loại được chọn từ N, O và S;

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



IVa

trong đó

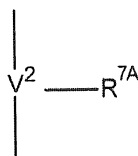
D là phenyl, naphtyl hoặc heteroaryl có 5 đến 10 nguyên tử trong vòng, trong đó 1 hoặc 2 nguyên tử là nguyên tử khác loại được chọn từ N, O và S;

E³ là N, NH hoặc O, với điều kiện 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 với nhau là H hoặc tương đương cation;



IVb

trong đó

V² là phenyl hoặc naphtyl và là tùy ý được thế bằng 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 tương đương cation; và

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

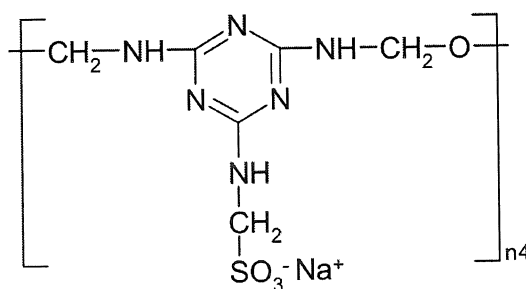
Polyme bao gồm các đơn vị cấu trúc (III) và (IV) có thể thu được bằng cách đa trùng ngưng hợp chất thơm hoặc thơm dị vòng có nhóm polyoxyalkylen gắn vào nhân thơm hoặc thơm dị vòng, hợp chất thơm có gốc carboxylic, sulfonic hoặc phosphat, và hợp chất aldehyt như formaldehyt.

Theo một phương án, chất phân tán là polyme hình lược không ion có khung chính chứa cacbon được gắn các nhóm treo dễ thủy phân và các mạch bên polyete, các nhóm dễ thủy phân khi thủy phân giải phóng các nhóm neo xi măng. Thuận lợi nếu đơn vị cấu trúc

bao gồm mạch bên polyete là một trong số các công thức chung (IIa), (IIb), (IIc) và/hoặc (IId) được bàn luận trên đây. Đơn vị cấu trúc có các nhóm treo dễ thủy phân tốt hơn là được tạo ra từ monome este của axit acrylic, 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 các nhóm axit (được khử proton) khi tiếp xúc với nước tốt hơn là ở độ pH kiềm, mà được tạo ra bằng cách trộn chất gắn kết xi măng với nước, và các nhóm axit tạo thành sau đó sẽ tạo phức với thành phần xi măng.

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

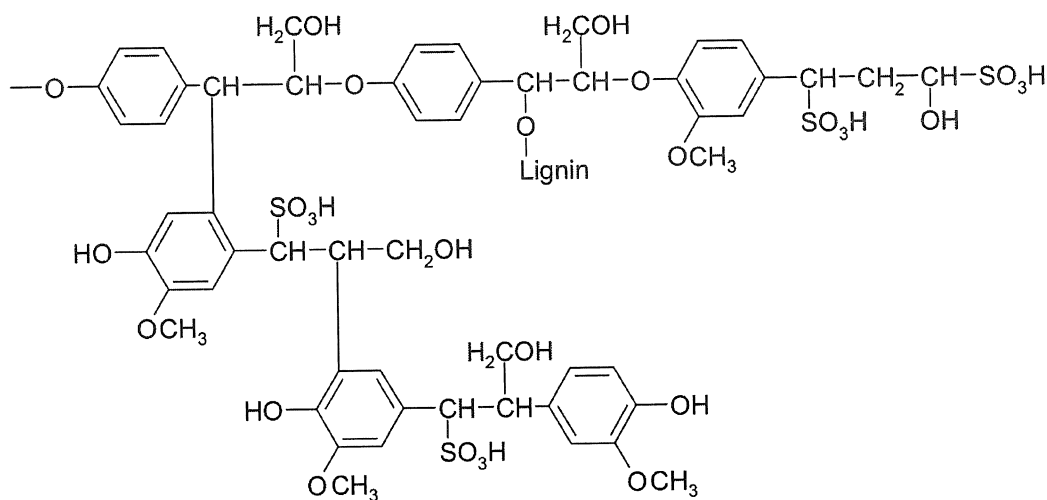
Các sản phẩm ngưng melamin-formaldehyt được sulfonat hóa thích hợp là thuộc loại thường được sử dụng làm chất dẻo hóa cho chất kết dính chịu nước (còn gọi là nhựa MFS). Các sản phẩm ngưng melamin-formaldehyt được sulfonat hóa và việc điều chế chúng được mô tả trong, ví dụ, CA 2 172 004 A1, DE 44 1 1 797 A1, US 4,430,469, US 6,555,683 và CH 686 186 và cũng như 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. Các sản phẩm ngưng melamin-formaldehyt được sulfonat hóa ưu tiên bao hàm (được đơn giản hóa và lý tưởng hóa đi nhiều) các đơn vị có công thức



trong đó n_4 nói chung nằm trong khoảng từ 10 đến 300. Trọng lượng mol tốt hơn là trong khoảng từ 2500 đến 80.000. Ngoài ra, đối với đơn vị melamin được sulfonat hóa, các monome khác có thể được kết hợp vào bằng cách ngưng tụ. Đặc biệt thích hợp là ure. Ngoài

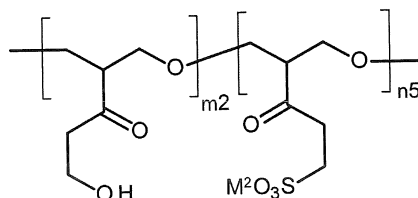
ra, các đơn vị thơm khác cũng có thể được kết hợp vào bằng cách ngưng tụ, như axit galic, axit aminobenzensulfonic, axit sulfanilic, axit phenolsulfonic, anilin, axit amoniobenzoic, axit dialkoxybenzensulfonic, axit dialkoxybenzoic, pyridin, axit pyridinmonosulfonic, axit pyridindisulfonic, axit pyridincarboxylic và axit pyridindicarboxylic. Ví dụ về sản phẩm ngưng melaminsulfonat-formaldehyt là sản phẩm Melment® được phân phối bởi Master Builders Solutions Deutschland GmbH.

Lignosulfonat thích hợp là các sản phẩm mà được thu 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 các đơn vị có công thức được đơn giản hóa và lý tưởng hóa đi nhiều:



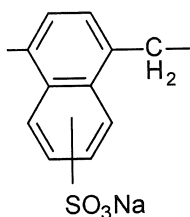
Lignosulfonat có trọng lượng mol giữa 2000 và 100.000 g/mol. Nói chung, chúng có mặt ở dạng các muối natri, canxi và/hoặc magie của chúng. Ví dụ về lignosulfonat thích hợp là sản phẩm Borresperse được phân phối bởi Borregaard LignoTech, Norway.

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



trong đó mỗi m_2 và n_5 nói chung là từ 10 đến 250, M^2 là ion kim loại kiềm, như Na^+ , và tỷ số $m_2:n_5$ nói chung là nằm trong khoảng từ khoảng 3:1 đến khoảng 1:3, cụ thể là khoảng 1,2:1 đến 1:1,2. Hơn thế nữa, cũng khả thi là các đơn vị thơm khác được kết hợp vào bằng cách ngưng tụ, như axit galic, axit aminobenzensulfonic, axit sulfanilic, axit phenolsulfonic, anilin, axit amoniobenzoic, axit dialkoxymbenzensulfonic, axit dialkoxymbenzoic, pyridin, axit pyridinmonosulfonic, axit pyridindisulfonic, axit pyridincarboxylic và axit pyridindicarboxylic. Ví dụ về sản phẩm ngưng axeton-formaldehyt được sulfonat hóa thích hợp là sản phẩm Melcret K1L được phân phối bởi Master Builders Solutions Deutschland GmbH.

Các sản phẩm ngưng naphtalen-formaldehyt được sulfonat hóa thích hợp là các sản phẩm thu được bằng cách sulfonat hóa naphtalen và sau đó đa trùng ngưng với formaldehyt. Chúng được mô tả trong các 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 bao gồm các đơn vị có công thức



Thông thường, trọng lượng mol (M_w) giữa 1000 và 50.000 g/mol được thu. Hơn thế nữa, cũng khả thi là các đơn vị thơm khác được kết hợp vào bằng cách ngưng tụ, như axit galic, axit aminobenzensulfonic, axit sulfanilic, axit phenolsulfonic, anilin, axit amoniobenzoic, axit dialkoxymbenzensulfonic, axit dialkoxymbenzoic, pyridin, axit pyridinmonosulfonic, axit pyridindisulfonic, axit pyridincarboxylic và axit pyridindicarboxylic. Ví dụ về sản phẩm ngưng β -naphtalen-formaldehyt được sulfonat hóa thích hợp là sản phẩm Melcret 500 L được phân phối bởi Master Builders Solutions Deutschland GmbH.

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

Các chất phân tán chứa phosphonat thích hợp là các chất theo công thức sau



trong đó

R là H hoặc gốc hydrocacbon, tốt hơn là gốc C₁-C₁₅ alkyl,

A² độc lập với nhau là C₂-C₁₈ alkylen, tốt hơn là etylen và/hoặc propylen, tốt nhất là etylen,

n₆ là số nguyên từ 5 đến 500, tốt hơn là 10 đến 200, tốt nhất là 10 đến 100, và

M³ là H, kim loại kiềm, 1/2 kim loại kiềm thổ và/hoặc amin.

Theo một phương án, hợp phần xây dựng còn bao gồm ít nhất một cốt liệu h). Thuật ngữ “cốt liệu” được hiểu là đề cập đến vật liệu độn, tức là, vật liệu trơ mà căn bản không tạo sản phẩm hydrat hóa. Cốt liệu có thể được chọn từ thạch anh, cát, đá hoa, ví dụ, đá hoa dăm, cầu thủy tinh, granit, bazan, đá vôi, sa thạch, canxit, đá hoa, serpentin, travertin, dolomit, đá feldpat, đá gonalai, cát đất bồi, và hỗn hợp của chúng. Mật độ lèn chặt của cốt liệu cần càng cao càng tốt và phân bố cỡ hạt của chúng một cách lý tưởng cấu thành đường cong phân tích cỡ hạt qua sàng kiểu đầy đủ hơn.

Cốt liệu có thể được phân loại theo cỡ hạt. Cốt liệu nhỏ, ví dụ, cát, nói chung có phân bố đường kính 150 µm đến 5 mm. Cốt liệu lớn nói chung có phân bố đường kính lớn hơn 5 mm.

Tốt hơn nếu hợp phần xây dựng bao gồm nhỏ hơn 5 % trọng lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 3,5 % trọng lượng, tốt nhất là nhỏ hơn 2 % trọng lượng sản phẩm xi măng hydrat hóa, so với tổng trọng lượng của hợp phần xây dựng. Nói chung nó đủ để đánh giá các sản phẩm xi măng hydrat hóa sau: ettringit, portlandit, syngenit. Sự có mặt và nồng độ của các sản phẩm xi măng hydrat hóa này có thể xác định được bằng Phép chọn lọc Rietveld trên mẫu hình nhiễu xạ bột tia X (XRD). Điều này có nghĩa là hợp phần xây dựng không có lịch sử bảo quản trong các môi trường độ ẩm cao. Chúng tôi tin rằng nếu không thì, ettringit trong các sản phẩm xi măng hydrat hóa khác là được tạo sẵn trong hợp phần bột. Mặc dù các tinh thể ettringit này bị vỡ tại thời điểm trộn hợp phần xây dựng với nước tại thời điểm sử dụng, kiểm soát hình thành ettringit được đề xuất bởi sáng chế là khó thấy hơn. Do đó, việc bảo quản hợp phần xây dựng trong các môi trường độ ẩm cao cần được tránh.

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

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

Thuật ngữ “vữa” hoặc “vữa lỏng” chỉ xi măng dạng bột nhão mà cốt liệu nhỏ được thêm vào đó, tức là, cốt liệu có đường kính giữa 150 μm và 5 mm (ví dụ, cát), và tùy ý cốt liệu rất nhỏ. Vữa lỏng là hỗn hợp gồm độ nhót đủ thấp để chèn vào lỗ rỗng hoặc khe hở. Độ nhót vữa là đủ cao để đỡ không chỉ chính trọng lượng vữa mà còn đỡ khối xây đặt lên nó. Thuật ngữ “bê tông” chỉ vữa mà cốt liệu lớn được thêm vào đó, tức là, cốt liệu với đường kính lớn hơn 5 mm.

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

Hợp phần xây dựng có thể là được đề xuất dưới dạng hỗn hợp khô mà nước được thêm vào tại chỗ để thu được hợp phần xây dựng vừa mới trộn. Theo cách khác, hợp phần xây dựng có thể là được đề xuất dưới dạng hợp phần trộn sẵn hoặc hợp phần vừa mới trộn.

Hợp phần xây dựng chứa nước có thể thu được bằng cách trộn thành phần bột C, chứa chất gắn kết xi măng a) và nguồn sulfat d), và thành phần nước lỏng W, trong đó chất kiểm soát hình thành ettringit f) được chứa trong một hoặc cả hai thành phần C và W. Polyol e) và chất đồng chống cháy g) tốt hơn là được bao gồm trong thành phần W. Nguồn aluminat ngoài tùy ý c) tốt hơn là được bao gồm trong thành phần C.

Trình tự thêm vật liệu nhỏ b) phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng nước của thành phần b). Khi thành phần b) là được đề xuất căn bản ở dạng vô định hình, thuận tiện là nó có thể được bao gồm trong thành phần C. Nếu không thì, và phổ biến hơn, thành phần b) được trộn trước với thành phần W, và thành phần C được trộn hợp vào sau đó.

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

Theo một phương án thực hiện, chất kiểm soát hình thành ettringit f), polyol e) và chất đồng chống cháy g) là được hòa tan trong một phần của nước trộn, và vật liệu nhỏ b) được trộn. Sau đó, hỗn hợp trộn sẵn gồm chất gắn kết xi măng a), nguồn sulfat d), và tùy ý nguồn

aluminat ngoài c) là được thêm vào hỗn hợp. Phần còn lại của nước sau đó được thêm vào để điều chỉnh độ đặc.

Hợp lý nếu hợp phần có cường độ nén 3 giờ ít nhất là 10 MPa ở 20°C. Ví dụ, các thành phần bê tông đúc sẵn có cường độ nén cao trong thời gian ngắn sau đúc. Vì vậy, việc rời khuôn sớm là khả thi, việc này cho phép tốc độ chu kỳ rời khuôn cao mà không làm suy giảm cường độ cuối và độ bền.

Hợp phần xây dựng theo sáng chế là hữu ích trong các ứng dụng như sản xuất sản phẩm xây dựng, cụ thể là đối với bê tông như bê tông đổ tại chỗ, các phần bê tông hoàn thiện, các phần bê tông chế tạo (manufactured concrete part: MCP), các phần bê tông đúc sẵn, sản phẩm bê tông, đá bê tông đúc, gạch bê tông, bê tông đúc tại chỗ, bê tông trộn sẵn, bê tông phun, bê tông/vữa phun, hệ sửa chữa bê tông, bê tông/vữa in 3D, sàn xi măng công nghiệp, huyền phù đặc bít kín một thành phần và hai thành phần, huyền phù đặc để cải thiện nền hoặc đá và cải tạo đất, lớp láng nền, các hợp phần độn và tự san phẳng, như vật liệu chèn khe hoặc vật liệu lót tự san phẳng, bê tông hiệu năng cao (HPC) và bê tông hiệu năng siêu cao (UHPC), tấm bê tông chế tạo kín, bê tông dùng để trang trí, keo dán gạch lát, vật liệu trát, vữa trát xi măng, keo, vật liệu bít kín, hệ phủ và sơn xi măng, cụ thể là dùng cho đường hầm, ống thoát nước thải, lớp láng nền, vữa, như vữa khô, vữa chống lún, vữa chảy được hoặc vữa tự san phẳng, vữa thoát nước và bê tông, hoặc vữa sửa chữa, vữa lỏng, như vữa lỏng chèn khe, vữa lỏng không co ngót, vữa lỏng trám khe gạch, vữa lỏng để bơm, vữa lỏng cho cối xay gió (vữa lỏng cho tuabin gió), vữa lỏng neo, vữa lỏng dễ chảy hoặc tự san phẳng, ETICS (external thermal insulation composite systems), vữa lỏng EIFS (Exterior Insulation Finishing Systems, vật liệu nở nở, màng chống thấm nước hoặc bột xi măng.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế sẽ được minh họa thêm bằng các hình vẽ kèm theo và các ví dụ sau.

Fig. 1 thể hiện đồ thị tín hiệu quang điện tính bằng mV theo thời gian dùng liều CaCl_2 trong thử nghiệm kết tủa canxi aluminat theo một phương án của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương pháp

Quy trình thử nghiệm – nón sụt nhỏ đối với vữa

Quy trình được sử dụng là tương tự DIN EN 12350-2, với cải biến ở chỗ nón sụt nhỏ (chiều cao: 15 cm, chiều rộng đáy: 10 cm, chiều rộng đỉnh: 5 cm) được sử dụng thay cho nón Abrams thông thường. 2 L hỗn hợp phần xây dựng vữa mới trộn chứa nước được đổ vào nón sụt nhỏ. Nón được đổ đầy hoàn toàn ngay sau trộn. Sau đó, nón được đặt lên bề mặt phẳng và nâng 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 lượng phụ gia siêu dẻo để cho phép so sánh.

Quy trình thử nghiệm – độ sụt đối với bê tông

Quy trình được sử dụng là tương tự DIN EN 12350-2. Độ sụt của tất cả các hỗn hợp được điều chỉnh đến 22 cm bằng cách điều chỉnh lượng phụ gia siêu dẻo để cho phép so sánh.

Quy trình thử nghiệm – sự hóa cứng sớm đối với vữa

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

Quy trình thử nghiệm – sự hóa cứng sớm đối với bê tông

Mỗi hỗn hợp bê tông đã điều chỉnh được đổ vào khuôn bê tông lập phương bằng thép (15/15/15cm), và sau 3 giờ ở nhiệt độ 20 °C và độ ẩm tương đối 65%, khối bê tông lập phương đã hóa cứng được thu. Khối bê tông lập phương đã hóa cứng được gỡ khuôn và cường độ nén sau 3 giờ được đo theo DIN EN 12390-3.

Quy trình thử nghiệm – sự hóa cứng sớm đối với bê tông

Mỗi hỗn hợp bê tông đã điều chỉnh được đổ vào khuôn bê tông lập phương bằng thép (15/15/15cm), và sau 3 giờ ở nhiệt độ 20 °C và độ ẩm tương đối 65%, khối bê tông lập phương đã hóa cứng được thu. Khối bê tông lập phương đã hóa cứng được gỡ khuôn và bảo quản trong 7 ngày ở 20°C trong bể nước và 21 ngày nữa ở 20°C và độ ẩm tương đối 65% trong buồng điều hòa không khí. Cường độ nén được đo sau 28 ngày theo DIN EN 12390-3.

Quy trình thử nghiệm – thời gian đông kết

Thời gian đông kết được xác định với kim Vicat theo DIN EN 480.

Quy trình thử nghiệm – độ bền

Mức hấp thu nước được xác định tương tự DIN 12390-9. Các mẫu được bảo quản trong buồng điều hòa không khí trong 28 d (d: ngày) và được tiếp xúc với nước sau đó. Mức hấp thu nước trong khoảng thời gian 7 d được xác định theo % so với mẫu khô.

Sự tróc mảnh sau 28 chu kỳ, mà là chỉ báo tính chịu kết đông-rã đông, được xác định theo DIN 12390-9 (phép thử CDF).

Để xác định suất điện trở, khối bê tông lập phương hóa cứng trong 28 ngày như thu được trên đây được đặt vào nước trong 2 ngày. Suất điện trở được đo bằng máy Resipod từ Proceq trên hai mặt ướt đối diện của khối bê tông lập phương, và giá trị trung bình được tính toán

Để xác định chiều dày bị cacbonat hóa, khối bê tông lập phương hóa cứng trong 28 ngày như thu được trên đây được bảo quản trong buồng cacbonat hóa ở 20°C, độ ẩm tương đối 65%, và khí quyển bao gồm 4% cacbon dioxid trong 28 ngày. Sau đó, khối bê tông lập phương được chẻ ra và phenolphthalein được phun lên mặt nứt vỡ. Mặt cacbonat hóa được xác định theo DIN EN 12390-10.

Quy trình thử nghiệm – Thử nghiệm kết tủa canxi aluminat

Đối với thử nghiệm kết tủa canxi aluminat, mô đun chuẩn độ tự động (Titrand 905, khả dụng từ Metrohm) có bố trí điện cực pH hiệu năng cao (iUnitrode với Pt 1000, khả dụng từ Metrohm) và cảm biến quang (Spectrosense 610 nm, khả dụng từ Metrohm) được sử dụng. Trước hết, dung dịch gồm 400 mL dung dịch nước 1 % trọng lượng của polyol được nghiên cứu và 20 mL 1 dung dịch nước NaOH mol/L được cân bằng trong 2 phút có khuấy trong mô đun chuẩn độ tự động. Tiếp theo, 50 mL dung dịch nước NaAlO_2 25 mmol/L được thêm vào, tiếp theo được cân bằng trong 2 phút nữa, thu được dung dịch thử nghiệm cần bản trong. Trong bước tiếp theo, dung dịch thử nghiệm được chuẩn độ bằng dung dịch nước CaCl_2 0,5 mol/L mà được dùng liều với tốc độ không đổi 2 mL/phút. Trong suốt thí nghiệm, nhiệt độ được giữ không đổi ở 20°C. Thời gian trôi qua đến biến hình độ đục được ghi lại. Khi kết thúc, tín hiệu quang điện tính bằng mV được vẽ đồ thị theo thời gian dùng liều dung

dịch nước CaCl_2 . Từ đồ thị, khởi điểm được xác định là giao điểm của tiếp tuyến cơ sở với tiếp tuyến đường cong sau biến hình đường cong.

Ví dụ thực hiện sáng chế

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

Các polyol khác nhau được đánh giá về đặc tính kết tủa của chúng trong thử nghiệm kết tủa canxi aluminat. Kết quả được thể hiện trong các bảng sau. Để đối chứng, 400 mL nước cất hai lần được sử dụng thay cho 400 mL dung dịch nước 1 % trọng lượng của polyol. Điểm cuối chuẩn độ, được biểu diễn dưới dạng nồng độ canxi lớn nhất (dưới dạng Ca^{2+}) trước khi bắt đầu đục, là được tính từ thời gian trôi qua đến khởi điểm. Fig. 1 thể hiện đồ thị tín hiệu quang điện tính bằng mV theo thời gian dùng liều CaCl_2 . Đường cong a) của Fig.1 thể hiện kết quả khi không có mặt polyol (“trống”). Đường cong b) của Fig.1 thể hiện kết quả thêm 1% trietanolamin. Đối với đường cong b), tiếp tuyến thứ nhất 1, được đề cập đến dưới dạng “tiếp tuyến cơ sở”, và tiếp tuyến thứ hai 2 được thể hiện. Từ tiếp tuyến cơ sở 1 và tiếp tuyến thứ hai 2, khởi điểm tính bằng giây (s) có thể xác định được là giao điểm của tiếp tuyến cơ sở 1 với tiếp tuyến thứ hai 2.

Polyol	Đối chứng (mà không có polyol)	etylen glycol	glyxerol	trietanol- amin	erythritol
Khởi điểm [s]	42	42	64	500	686
Điểm cuối Ca [ppm]	59	59	93	682	924

Tất cả % trọng lượng được hiểu là %bwoc, tức là, so với khối lượng chất gắn kết xi măng a). Trong các ví dụ, chất làm chậm 7 của WO 2019/077050 được sử dụng dưới dạng sản phẩm đa trùng ngưng ure-axit glyoxylic. Tổng lượng aluminat khả dụng trên 100 g xi

măng khác nhau được sử dụng là được chỉ ra trong các bảng dưới đây. Lượng aluminat khả dụng trong chất gắn kết xi măng được xác định bằng Phép chọn lọc Rietveld trên mẫu hình nhiễu xạ bột tia X (XRD). Chỉ có các pha khoáng chất C3A và C4AF được đánh giá.

Các hỗn hợp vữa 1 đến 13 được điều chế, được điều chỉnh đến cùng độ sụt và sự hóa cứng sớm của chúng và độ bền sau 28 ngày được đo. Ngoài ra, các hỗn hợp bê tông 14 đến 20 được điều chế, được điều chỉnh đến cùng độ sụt và sự hóa cứng sớm của chúng và độ bền sau 28 ngày được xác định.

Quy trình trộn – các hỗn hợp vữa

Đá dăm (2 đến 5 mm) được sấy trong lò ở 70 °C trong 50 giờ. Cát (0 đến 4 mm) được sấy trong 68 giờ ở 140 °C. Sau đó, đá dăm và cát được bảo quản ở 20°C trong ít nhất 2 ngày ở độ ẩm tương đối 65%. Sản phẩm đa trùng ngưng ure-axit glyoxylic, natri gluconat, NaHCO₃ và phụ gia siêu dẻo trên cơ sở polycarboxylat (Master Suna SBS 8000, khả dụng từ Master Builders Solutions Deutschland GmbH) được thêm vào tổng lượng nước trộn, để thu được thành phần nước lỏng. Sau đó, đá dăm, cát, chất gắn kết xi măng, anhydrit (CAB 30, khả dụng từ Lanxess) và đá vôi được thêm vào máy trộn 5 L Hobbart. Thành phần nước lỏng được thêm vào và hỗn hợp được khuấy trong 2 phút ở mức 1 (107 rpm) và trong 2 phút nữa ở mức 2 (198 rpm) để thu được hợp phần xây dựng vừa mới trộn chứa nước.

Quy trình trộn – các hỗn hợp bê tông

Đá dăm (2 đến 16 mm) được sấy trong lò ở 70 °C trong 50 giờ. Cát (0 đến 4 mm) được sấy trong 68 giờ ở 140 °C. Sau đó, đá dăm và cát được bảo quản ở 20°C trong ít nhất 2 ngày ở độ ẩm tương đối 65%. Sản phẩm đa trùng ngưng ure-axit glyoxylic, natri gluconat, NaHCO₃ và phụ gia siêu dẻo trên cơ sở polycarboxylat (Master Suna SBS 8000 hoặc Master Glenium ACE 430, đều khả dụng từ Master Builders Solutions Deutschland GmbH) được thêm vào tổng lượng nước trộn, để thu được thành phần nước lỏng. Sau đó, đá dăm, cát, chất gắn kết xi măng, anhydrit (CAB 30) và đá vôi được thêm vào máy trộn 20 L Pemat. Thành phần nước lỏng được thêm vào và hỗn hợp được khuấy trong 4 phút ở 60 rpm để thu được hợp phần xây dựng vừa mới trộn chứa nước.

Bảng 1 – Các hỗn hợp vữa.

Hỗn hợp vữa #	1	2	3	4	5	6
CEM I 52,5 R [kg/m ³]	275	275	275	275	276	276
Cát (0 đến 4 mm) [kg/m ³]	1349	1317	1354	1352	1343	1344
Đá dăm (2 đến 5 mm) [kg/m ³]	300	294	302	301	299	300
Aluminat khả dụng từ CEM I 52,5 R (mol/100g xi măng)	0,092 [2]	0,092 [2]	0,092 [2]	0,092 [2]	0,092 [2]	0,084 [3]
Diện tích bề mặt Blaine [cm ² /g]	5000	5000	5000	5000	5000	4800
Tro bay (Dv90: 94 µm) [kg/m ³]	275	275	0	0	0	0
Bột đá vôi (Dv90: 26 µm) [kg/m ³]	0	0	275	275	276	276
Nước [L/m ³]	158	173	173	173	183	183
Anhydrit (CAB 30) [% trọng lượng]	15	15	15	15	15	15
Al(OH) ₃ vô định hình [% trọng lượng]	0	0	0	3	0	0

Tỷ số mol của tổng aluminat khả dụng với sulfat	0,61	0,61	0,61	0,72	0,61	0,60
Master Suna SBS 8000 [% trọng lượng] ^[1]	0,38	0,25	0,28	0,33	0,3	0,3
Glyxerol [% trọng lượng]	1,5	2	2	1,5	2	2
Sản phẩm đa trùng ngưng ure-axit glyoxylic [% trọng lượng] ^[1]	1	1	1	1	1	0,67
NaHCO ₃ [% trọng lượng]	0,37	0,5	0,5	0,75	0,5	0,5
Natri gluconat [% trọng lượng]	0,077	0,077	0,077	0,1	0,077	0,077
Thời gian đông kết [phút]	30	30	30	20	65	95
Cường độ nén sau 3 giờ [MPa]	16	14	14	17,5	15	10

[1] liều lượng được tính dưới dạng hoạt chất

[2] Karlstadt CEM I 52,5 R

[3] Couvrot CEM I 52,5 R

Bảng 1 – Các hỗn hợp vữa (tiếp tục).

Hỗn hợp vữa #	7	8	9	10	11	12	13*
CEM I 52,5 R [kg/m ³]	276	276	386	386	386	386	386
Cát (0 đến 4 mm) [kg/m ³]	1345	1343	1337	1337	1341	1339	1337
Đá dăm (2 đến 5 mm) [kg/m ³]	300	299	298	298	299	298	298
Aluminat khả dụng (mol/100 g xi măng)	0,075 [4]	0,067 [5]	0,092 [2]	0,084 [3]	0,075 [4]	0,067 [5]	0,022 [6]
Diện tích bề mặt Blaine [cm ² /g]	4500	5200	5000	4800	4500	5200	3900

Hỗn hợp vữa #	7	8	9	10	11	12	13*
Tro bay (Dv90: 94 μm) [kg/m^3]	0	0	0	0	0	0	0
Bột đá vôi (Dv90: 26 μm) [kg/m^3]	276	276	166	166	166	166	166
Nước [L/m^3]	183	183	183	183	183	183	183
Anhydrit (CAB 30) [% trọng lượng]	15	15	15	15	15	15	15
Tỷ số mol của tổng aluminat khả dụng với sulfat	0,53	0,48	0,61	0,60	0,53	0,48	0,17
Master Suna SBS 8000 [% trọng lượng] ^[1]	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Glyxerol [% trọng lượng]	2	2	2	2	2	2	2
Sản phẩm đa trùng ngưng ure-axit glyoxylic [% trọng lượng] ^[1]	1	1	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
NaHCO_3 [% trọng lượng]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Natri gluconat [% trọng lượng]	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077
Thời gian đông kết [phút]	110	150	50	40	75	145	105
Cường độ nén sau 3 giờ [MPa]	6	5	24	20	16	4	0

* ví dụ so sánh

[1] liều lượng được tính dưới dạng hoạt chất

[2] Karlstadt CEM I 52,5 R

[3] Couvrot CEM I 52,5 R

[4] Burglengenfeld CEM I 52,5 R

[5] Spenner CEM I 52,5 R

[6] Aalborg White CEM I 52,5 R

Bảng 2 – Các hỗn hợp bê tông.

Hỗn hợp bê tông #	14	15	16	17	18*	19*	20*
CEM I 52,5 R [kg/m ³]	200	200	280	280	400	400	400
Cát (0 đến 4 mm) [kg/m ³]	941	941	936	936	895	783	783
Đá dăm (2 đến 16 mm) [kg/m ³]	939	939	934	934	892	781	781
Aluminat khả dụng (mol/100g xi măng)	0,092 [2]	0,084 [3]	0,084 [3]	0,075 [4]	0,092 [2]	0,092 [2]	0,084 [3]
Diện tích bề mặt Blaine [cm ² /g]	5000	4800	4800	4500	5000	5000	4800
Bột đá vôi (Dv90: 26 µm) [kg/m ³]	200	200	120	120	50	50	50
Nước [L/m ³]	126	126	126	126	160	252	252
Tỷ lệ của nước/chất gắn kết xi măng	0,63	0,63	0,45	0,45	0,4	0,63	0,63
Anhydrit (CAB 30) [% trọng lượng]	15	15	15	15	0	0	0
Tỷ số mol của tổng aluminat khả dụng với sulfat	0,61	0,60	0,60	0,53	2,02	2,02	2,08
Master Suna SBS 8000 [% trọng lượng] ^[1]	0,4	0,3	0,3	0,24	0	0	0

Hỗn hợp bê tông #	14	15	16	17	18*	19*	20*
Master Glenium ACE 430 [% trọng lượng] ^[1]	0	0	0	0	0,22	0	0
Glyxerol [% trọng lượng]	2	2	2	2	0	0	0
Sản phẩm đa trùng ngưng ure-axit glyoxylic [% trọng lượng] ^[1]	1	0,66	0,66	0,66	0	0	0
NaHCO ₃ [% trọng lượng]	0,5	0,5	0,5	0,5	0	0	0
Natri gluconat [% trọng lượng]	0,077	0,077	0,077	0,077	0	0	0
Cường độ nén sau 3 giờ [MPa]	15	10	20	16	0	0	0
Cường độ nén sau 28 ngày [MPa]	92	80	97	101	94	53	52
Thời gian đông kết [phút]	30	50	40	75	> 120	> 120	> 120

* ví dụ so sánh

[1] liều lượng được tính dưới dạng hoạt chất

[2] Karlstadt CEM I 52,5 R

[3] Couvrot CEM I 52,5 R

[4] Burglengenfeld CEM I 52,5 R

Bảng 2 – Các hỗn hợp bê tông (tiếp tục).

Hỗn hợp bê tông #	21*	22	23	24	25
CEM I 52,5 R [kg/m ³]	180	220	280	320	180
Cát (0 đến 4 mm) [kg/m ³]	967	965	963	961	967
Đá dăm (2 đến 16 mm) [kg/m ³]	909	908	905	904	910
Aluminat khả dụng (mol/100g xi măng)	0,064 [7]	0,064 [7]	0,064 [7]	0,064 [7]	0,092 [2]
Diện tích bề mặt Blaine [cm ² /g]	5200	5200	5200	5200	5000
Bột đá vôi (Dv90: 26 µm) [kg/m ³]	220	180	120	80	220
Nước [L/m ³]	126	126	126	126	126
Tỷ lệ của nước/chất gắn kết xi măng	0,70	0,58	0,45	0,40	0,70
Anhydrit (CAB 30) [% trọng lượng]	15	15	15	15	15
Tỷ số mol của tổng aluminat khả dụng với sulfat	0,47	0,47	0,47	0,47	0,61
Master Suna SBS 8000 [% trọng lượng] ^[1]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Master Glenium ACE 430 [% trọng lượng] ^[1]	0	0	0	0	0
Glyxerol [% trọng lượng]	2	2	2	2	2

Hỗn hợp bê tông #	21*	22	23	24	25
Sản phẩm đa trùng ngưng ure-axit glyoxylic [% trọng lượng] [1]	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
NaHCO ₃ [% trọng lượng]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Natri gluconat [% trọng lượng]	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077
Cường độ nén sau 3 giờ [MPa]	5	6	9	11	11
Cường độ nén sau 28 ngày [MPa]	64	74	87	96	70
Thời gian đông kết [phút]	45	40	50	75	5

* ví dụ so sánh

[1] liều lượng được tính dưới dạng hoạt chất

[2] Karlstadt CEM I 52,5 R

[7] Milke CEM I 52,5 R

[8] Karlstadt CEM I 52,5 N

Bảng 2 – Các hỗn hợp bê tông (tiếp tục).

Hỗn hợp bê tông #	26	27	28	29	30*	31	32
CEM I 52,5 R [kg/m ³]	180	200	200	280 [9]	280 [10]	200	200
Cát (0 đến 4 mm) [kg/m ³]	966	965	965	963	963	941	941
Đá dăm (2 đến 16 mm) [kg/m ³]	909	908	908	905	905	939	939
Aluminat khả dụng (mol/100g xi măng)	0,092 [8]	0,092 [8]	0,092 [2]	0,050 [9]	0,036 [10]	0,092 [2]	0,084 [3]
Diện tích bề mặt Blaine [cm ² /g]	3800	3800	5000	4719	4290	5000	4800

Hỗn hợp bê tông #	26	27	28	29	30*	31	32
Bột đá vôi (Dv90: 26 μm) [kg/m^3]	220	200	200	120	120	200	200
Nước [L/m^3]	126	126	126	126	126	126	126
Tỷ lệ của nước/chất gắn kết xi măng	0,70	0,63	0,63	0,45	0,45	0,63	0,63
Anhydrit (CAB 30) [% trọng lượng]	15	15	5	15	15	15	15
Tỷ số mol của tổng aluminat khả dụng với sulfat	0,61	0,61	1,11	0,76	0,57	0,61	0,60
Master Suna SBS 8000 [% trọng lượng] ^[1]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3
Master Glenium ACE 430 [% trọng lượng] ^[1]	0	0	0	0	0	0	0
Glyxerol [% trọng lượng]	2	2	2	2	2	2	2
Sản phẩm đa trùng ngưng ure-axit glyoxylic [% trọng lượng] ^[1]	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	1	0,66
NaHCO_3 [% trọng lượng]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Natri gluconat [% trọng lượng]	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0	0
Axit xitric [% trọng lượng]	0	0	0	0	0	0,077	0,077
Cường độ nén sau 3 giờ [MPa]	10	13	5	7	4	12	8
Cường độ nén sau 28 ngày [MPa]	60	65	73	86	81	69	70
Thời gian đông kết [phút]	7	8	7	40	25	4	7

* ví dụ so sánh [1] liều lượng được tính dưới dạng hoạt chất

[2] Karlstadt CEM I

52,5 R

[3] Couvrot CEM I 52,5 R [8] Karlstadt CEM I 52,5 N

[9] 186 kg/m³ Milke CEM I 52,5 R + 94 kg/m³ Aalborg White CEM I 52,5 R

[10] 94 kg/m³ Milke CEM I 52,5 R + 186 kg/m³ Aalborg White CEM I 52,5 R

Các hỗn hợp theo sáng chế có sự hóa cứng sớm một khi đông kết bắt đầu. Vì vậy, thời gian mở hầu như tương ứng với thời gian đông kết.

Đối với các hỗn hợp bê tông đã chọn, thử nghiệm độ bền được thực hiện.

Bảng 3 – Thử nghiệm độ bền ở tỷ số nước/chất gắn kết xi măng là 0,63.

Hỗn hợp bê tông #	14	15	19*	20*
Mức hấp thu nước sau 28 ngày [%]	0,52	0,9	1,01	1,40
Sự tróc mảnh sau 28 chu kỳ [g/m ²]	2645	2590	5420	4948
Suất điện trở [kΩcm]	8,3	8,3	2,2	5,2
Chiều dày bị cacbonat hóa [mm]	4	5	8	5

* ví dụ so sánh

Rõ ràng rằng các hỗn hợp bê tông 14 và 15 theo sáng chế có mức hấp thu nước và sự tróc mảnh vượt trội so với các hỗn hợp so sánh 19 và 20, cũng như suất điện trở cao hơn và chiều dày bị cacbonat hóa giảm tương đương hoặc hợp lý.

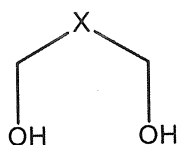
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp phần xây dựng có hàm lượng xi măng giảm bao gồm
 - a) chất gắn kết xi măng bao gồm một hoặc nhiều pha khoáng chất canxi silicat và một hoặc nhiều pha khoáng chất canxi aluminat, và có diện tích bề mặt Blaine ít nhất là $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$, với lượng 180 đến 400 kg trên m^3 hợp phần xây dựng vừa mới trộn;
 - b) vật liệu nhỏ có D_{v90} nhỏ hơn $200 \mu\text{m}$, được chọn từ chất kết dính hoạt hóa được bằng kiềm, bột đá và bột màu vô cơ, hoặc hỗn hợp của chúng, trong tổng lượng 20 đến 200 phần trọng lượng, so với 100 phần trọng lượng chất gắn kết xi măng a);
 - c) tùy ý, nguồn aluminat ngoài;
 - d) nguồn sulfat; và
 - e) polyol với lượng 0,3 đến 2,5 % trọng lượng, so với lượng chất gắn kết xi măng a); trong đó hợp phần chứa aluminat khả dụng, được tính dưới dạng $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, từ pha khoáng chất canxi aluminat cộng nguồn aluminat ngoài tùy ý, trên 100 g chất gắn kết xi măng a), trong tổng lượng
 - ít nhất 0,08 mol, nếu lượng chất gắn kết xi măng a) nằm trong khoảng từ 180 đến nhỏ hơn 220 kg trên m^3 hợp phần vừa mới trộn,
 - ít nhất 0,06 mol, nếu lượng chất gắn kết xi măng a) nằm trong khoảng từ 220 đến nhỏ hơn 280 kg trên m^3 hợp phần vừa mới trộn, và
 - ít nhất 0,05 mol, nếu lượng chất gắn kết xi măng a) là 280 kg hoặc lớn hơn trên m^3 hợp phần vừa mới trộn;
 và tỷ số mol của tổng aluminat khả dụng với sulfat là 0,4 đến 2,0;
- hợp phần xây dựng còn bao gồm
 - f) chất kiểm soát hình thành ettringit bao gồm (i) axit glyoxylic, muối của axit glyoxylic và/hoặc dẫn xuất của axit glyoxylic; và (ii) ít nhất một 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 25°C , cacbonat hữu cơ, và hỗn hợp của chúng; và

- g) chất đồng chống cháy được chọn từ (g-1) axit α -hydroxy monocarboxylic và muối của chúng, (g-2) axit phosphonic và muối của chúng, (g-3) axit polycarboxylic và muối của chúng, và hỗn hợp của chúng.
2. Hợp phần theo điểm 1, trong đó pha khoáng chất canxi silicat và pha khoáng chất canxi aluminat cấu thành ít nhất 90 % trọng lượng chất gắn kết xi măng a), và pha khoáng chất canxi silicat cấu thành ít nhất 60 % trọng lượng chất gắn kết xi măng a).
 3. Hợp phần theo điểm 1 hoặc 2, trong đó pha khoáng chất 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 gắn kết 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 chất kết dính hoạt hóa được bằng kiềm được chọn từ chất kết dính chịu nước tiềm ẩn và chất kết dính pozzolan.
 6. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bột đá là silicat hoặc bột đá cacbonat, tốt hơn là được chọn từ đá vôi, dolomit, bazan và bột thạch anh.
 7. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bột màu vô cơ được chọn từ sắt oxit, titan dioxit, coban-crom-nhôm-spinen, và crom(III)-oxit.
 8. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó vật liệu nhỏ có Dv90 nhỏ hơn 150 μm .
 9. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nguồn aluminat 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 alumin cao, xi măng sulfoaluminat hoặc pha khoáng chất 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 gắn kết xi măng a) có diện tích bề mặt Blaine ít nhất là 4500 cm^2/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 nước 1 % trọng lượng của polyol với 20 mL 1 dung dịch nước NaOH mol/L và 50 mL dung dịch nước NaAlO_2 25 mmol/L, là được chuẩn độ bằng

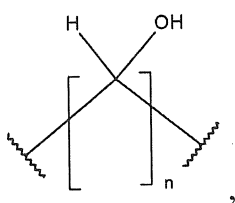
dung dịch nước CaCl_2 0,5 mol/L ở 20°C , ức chế kết tủa của canxi aluminat lên đến nồng độ canxi 75 ppm, tốt hơn là 90 ppm.

13. Hợp phần kiểm soát đông kết 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):

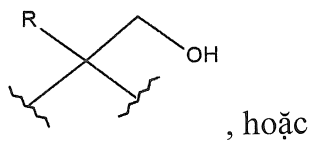


(P-I)

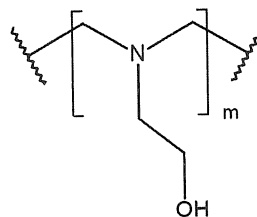
trong đó X là



(P-Ia)



(P-Ib)



(P-Ic)

trong đó

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

n là số nguyên từ 1 đến 4,

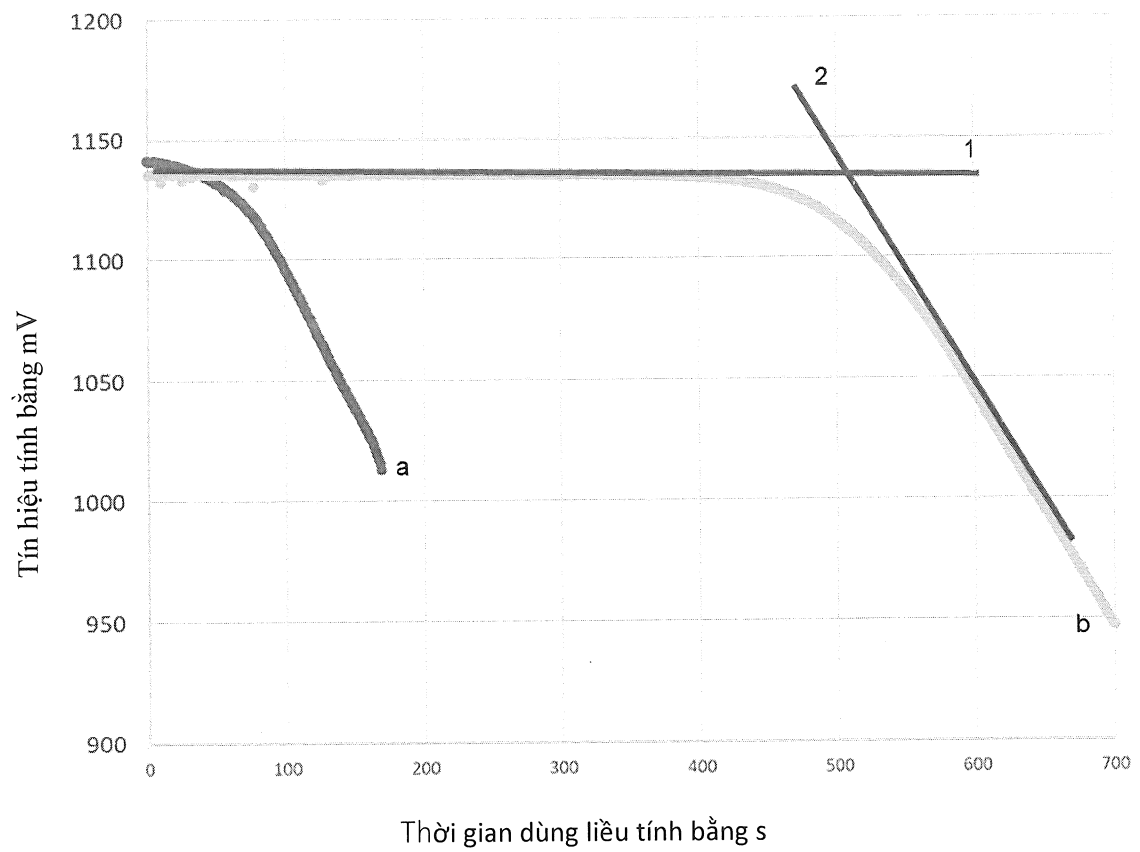
m là số nguyên từ 1 đến 8.

14. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dẫn xuất của axit glyoxylic là polyme của axit glyoxylic, cụ thể là sản phẩm ngưng của axit glyoxylic, tốt hơn là sản phẩm ngưng amin-axit glyoxylic, tốt hơn nữa là sản phẩm ngưng melamin-axit glyoxylic, sản phẩm ngưng ure-axit glyoxylic, sản phẩm ngưng melamin-ure-axit glyoxylic và/hoặc sản phẩm ngưng 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 trong tổng lượng 0,2 đến 2 % trọng lượng, tốt hơn là 0,3 đến 1 % trọng lượng, so với lượng chất gắn kết 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 0,3 đến 1 % trọng lượng, tốt hơn là 0,3 đến 0,5 % trọng lượng, so với lượng chất gắn kết 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 nó (g-3) có số mili đương lượng của các nhóm carboxyl là 3,0 meq/g hoặc cao hơn, tốt hơn là 3,0 đến 17,0 meq/g, giả định tất cả các nhóm carboxyl là 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 polyme của axit carboxylic.
21. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hợp phần còn bao gồm
 - h) ít nhất một cốt liệu.
22. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, còn bao gồm chất phân tán.
23. Hợp phần theo điểm 22, trong đó chất phân tán được chọn từ nhóm gồm
 - các polyme hình lược có khung chính chứa cacbon được gắn các nhóm treo neo xi măng và các mạch bên polyete,
 - các polyme hình lược không ion có khung chính chứa cacbon được gắn các nhóm treo dễ thủy phân và các mạch bên polyete, các nhóm dễ thủy phân khi thủy phân giải phóng các nhóm neo xi măng,
 - các chế phẩm phân tán dạng keo của cation kim loại đa trị, như Al^{3+} , Fe^{3+} hoặc Fe^{2+} , và chất phân tán dạng polyme mà bao gồm các nhóm anion và/hoặc nhóm tạo anion và các mạch bên polyete, và cation kim loại đa trị có mặt với lượng siêu tỷ lượng, được tính dưới dạng đương lượng cation, tính trên tổng các nhóm anion và nhóm tạo anion của chất phân tán dạng polyme,
 - các sản phẩm ngưng melamin-formaldehyt được sulfonat hóa,
 - lignosulfonat,

- các sản phẩm ngưng keton-formaldehyt được sulfonat hóa,
 - các sản phẩm ngưng naphtalen-formaldehyt được sulfonat hóa,
 - các chất phân tán chứa phosphonat,
 - các 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 bao gồm nhỏ hơn 5 % trọng lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 3,5 % trọng lượng, tốt nhất là nhỏ hơn 2 % trọng lượng sản phẩm xi măng hydrat hóa, so với tổng trọng lượng của hợp phần xây dựng.
25. Hợp phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên ở dạng vừa mới trộn, bao gồm nước với lượng 120 đến 225 L trên m³, tốt hơn là 130 đến 180 L trên m³, hợp phần xây dựng vừa mới trộn.
26. Hợp phần theo điểm 25, có cường độ nén 3 giờ theo DIN EN 196-1 ít nhất là 10 MPa ở 20°C.

**Fig. 1**