

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 10 月 6 日 (06.10.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/155613 A1

- (51) 国际专利分类号:
C04B 24/24 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/077788
- (22) 国际申请日: 2016 年 3 月 30 日 (30.03.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510148725.X 2015 年 3 月 31 日 (31.03.2015) CN
- (71) 申请人: 深圳大学 (SHENZHEN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南油路 2336 号, Guangdong 518000 (CN)。
- (72) 发明人: 董必钦 (DONG, Biqin); 中国广东省深圳市南山区南油路 2336 号, Guangdong 518000 (CN)。
- (74) 代理人: 北京高航知识产权代理有限公司 (BEIJING GAOHANG PATENT AGENCY CO. LTD); 中国北京市雅宝路 12 号华声国家大厦 801, Beijing 100020 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: MICROCAPSULE FOR SELF-REPAIRING CONCRETE AND PREPARATION METHOD THEREOF, AND SELF-REPAIRING CONCRETE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 用于自修复混凝土的微胶囊及其制备方法和自修复混凝土及其制备方法

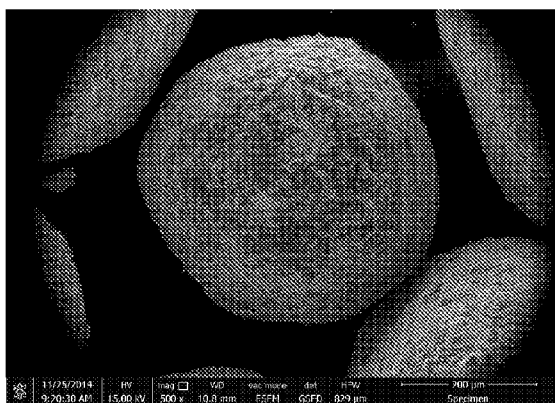


图 1

(57) Abstract: Disclosed are a microcapsule for self-repairing concrete and a preparation method thereof, and a self-repairing concrete mixed with the microcapsule and a preparation method thereof. The microcapsule comprises a capsule core and a capsule wall, the components of the capsule core comprising a repairing agent, microcrystalline cellulose and tween 80, and the material of the capsule wall being a high molecular organic material sensitive to cracking stress. The method for preparing the self-repairing concrete comprises weighting a suitable amount of cement, sand, water and microcapsules, wherein the microcapsules are measured at a ratio of 0.05-0.08 cubic metres per cubic metre of concrete, and cement, sand and microcapsules are mixed until uniformly dispersed, and then water is poured into the mixture and stirred uniformly.

(57) 摘要: 一种用于自修复混凝土的微胶囊及其制备方法、掺有微胶囊的自修复混凝土及其制备方法。微胶囊包括囊芯和囊壁, 囊芯的组分包括修复剂、微晶纤维素和吐温 80, 囊壁的材料为对裂缝应力敏感的高分子有机材料。自修复混凝土的制备方法包括称取适量的水泥、砂、水和微胶囊, 微胶囊按照每立方米混凝土含有 0.05-0.08 立方米的比例计量。将水泥、砂和微胶囊搅拌, 直到分散均匀, 再将水倒入混合物中搅拌均匀。

WO 2016/155613 A1

用于自修复混凝土的微胶囊及其制备方法和自修复混凝土及其制备方法

本申请要求于 2015 年 03 月 31 日提交中国专利局、申请号为 201510148725.X、发明名称为“用于自修复混凝土的微胶囊和自修复混凝土的制备方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及混凝土裂缝自修复领域，尤其涉及一种用于自修复混凝土的微胶囊及其制备方法和自修复混凝土及其制备方法。

背景技术

混凝土是现在最广泛使用的建筑材料和结构材料。混凝土由于结构本身的组成成分及其承载力特点，其内部往往存在一些原始的微裂缝，在其服役期间，随着荷载的变化和时间的推移，其内部的裂纹会扩展成裂缝，甚至延展至表面导致混凝土材料开裂，在形成贯通裂缝后，混凝土容易遭受外界环境和各种有害因素的侵蚀和破坏，如钢筋锈蚀，碳化，氯离子侵蚀和硫酸盐侵蚀等，最终导致混凝土材料的开裂，破坏，不满足使用要求，严重影响混凝土材料的耐久性。

对裂缝的控制和修复是提高混凝土材料耐久性的重中之重环节，目前对于裂缝的常见修复方法有以下几种：有机涂料修复方法，注浆法修复方法，纤维包裹修复方法，

申请号为 CN200810158131.7 的发明公开了一种混凝土裂缝自修复材料的配方及制备工艺，其配方按重量百分比的 62~77% 的硅酸盐水泥；0.2~1.0% 的柠檬酸钠；3.0~8.0% 的胆碱；1~4% 的硅酸钠；1.0~3.0% 的氧化钙；22~35% 的 80~120 目石英砂配比而成，其制备工艺是按重量百分比将 62~77% 的硅酸盐水泥、22~35% 的 80~120 目石英砂在混合机内混合，在硅酸盐水泥和石英砂混合过程中加入 0.2~1.0% 的柠檬酸钠、3.0~8.0% 的胆碱、1~4% 硅酸钠、1.0~3.0% 氧化钙，混合 3~5 分钟后，出料，密封保存。

但是,上述混凝土裂缝自修复的方法都存在很大的局限性。例如:智能性较差,无法及时跟踪裂缝的开展并进行及时的修复。这使得混凝土裂缝的修复效果,裂缝的控制和长期监控方面出现很大的弊端。

5 发明内容

为了克服现有技术的上述缺点,本发明提供一种具有对外界裂缝应力敏感的物理触发微胶囊及其制备方法,所提供的微胶囊掺入到混凝土中,形成微胶囊混凝土自修复体系,实现混凝土裂缝的自修复能力,且具有智能控制的特点。

10 本发明另一个要解决的技术问题是提供一种具有智能控制能力的自修复混凝土及其制备方法。

为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:一种用于自修复混凝土的微胶囊,包括囊芯和囊壁,其特征在于,所述囊芯的组分包括修复剂、微晶纤维素和吐温 80,所述囊壁的材料为对裂缝应力敏感的高分子有机材料。

15 优选的,所述囊芯按照以下步骤制备得到:

201、按照以下重量份称取囊芯原料:

修复剂	100;
微晶纤维素	90-100;
20 吐温 80	8-10;
30%乙醇	100-120;

所述的 30%乙醇为体积百分比浓度为 30%的乙醇;

202、挤出抽细:所述步骤 201 得到的囊芯原料混合后由加料口投入挤出设备中,挤出得到米线条状的囊芯材料;

25 203、出料滚圆:将所述步骤 202 得到的米线条状囊芯材料倒入滚圆设备中的滚筒中,滚出囊芯微粒;

204、干燥:将所述步骤 203 得到的囊芯微粒滚出至微粒干燥设备的滚筒中,在强制通风的条件下进行干燥处理,所述干燥的温度为 30-40℃。

优选的,所述微胶囊按照以下制备步骤得到:

30 301、配制包衣液:称取对裂缝应力敏感的高分子有机材料 100 重量

份，溶剂 900~1600 重量份，将对裂缝应力敏感的高分子有机材料溶解于溶剂中，得到包衣液；

302、喷雾包衣：将囊芯放入喷雾包衣设备的滚筒中，在包衣模式下，用泵将所述步骤 301 得到的包衣液通过设备的喷雾嘴喷到滚动的囊芯上，
5 每隔 5~10 分钟加入 1~2g 滑石粉，得到包衣囊芯；

303、干燥：将所述步骤 302 得到的包衣囊芯在强制通风的条件下进行干燥后自然降温和自然晾干，得到微胶囊，所述干燥的温度为 30~40℃，所述干燥时间为 10~20 分钟，所述干燥在干燥设备的滚筒中进行。

优选的，所述溶剂为乙醇和甲苯的混合液或三氯甲苯。

10 优选的，所述乙醇和甲苯的混合液中乙醇和甲苯的重量比为 (150~300) : (800~1000) 。

优选的，所述对裂缝应力敏感的高分子有机材料为聚丙烯酸树脂、聚苯乙烯或乙基纤维素。

15 优选的，所述步骤 301 配制包衣液时，乙基纤维素为 100 重量份，乙醇 150-300 重量份，甲苯 800-1000 重量份；所述的乙基纤维素溶解于所述的乙醇和甲苯的混合液中。

优选的，所述步骤 301 配制包衣液时，聚苯乙烯为 100 重量份，三氯甲烷 900-1600 重量份；所述的聚苯乙烯溶解于所述的三氯甲烷中。

20 优选的，所述微胶囊为球形，所述微胶囊的粒径为 200-500 微米，所述的微胶囊中囊壁的厚度为 50-200 微米。

优选的，所述的修复剂为硫铝酸盐水泥。

优选的，所述囊芯的组分还包括固化修复材料。

优选的，所述固化修复材料为环氧树脂或固化剂。

25 本发明提供了用于自修复混凝土的微胶囊的制备方法，包括以下步骤：

1301、制备囊芯：将修复剂、微晶纤维素、吐温 80 和 30%乙醇混合后由加料口投入挤出设备中，挤出得到米线条状的囊芯材料，将米线条状囊芯材料倒入滚圆设备中的滚筒中，滚出囊芯微粒至微粒干燥设备的滚筒中，在强制通风的条件下进行干燥处理，所述干燥的温度为 30-40℃；

30 1302、配制包衣液：称取对裂缝应力敏感的高分子有机材料 100 重量

份，溶剂 900~1600 重量份，将对裂缝应力敏感的高分子有机材料溶解于溶剂中，得到包衣液；

1303、喷雾包衣：将所述步骤 1301 得到的囊芯放入喷雾包衣设备的滚筒中，在包衣模式下，用泵将所述步骤 1302 得到的包衣液通过设备的喷雾嘴喷到滚动的囊芯上，每隔 5~10 分钟加入 1~2g 滑石粉，得到包衣囊芯；

1304、干燥：将所述步骤 1303 得到的包衣囊芯在强制通风的条件下进行干燥后自然降温和自然晾干，得到微胶囊，所述干燥的温度为 30~40℃，所述干燥时间为 10~20 分钟，所述干燥在干燥设备的滚筒中进行。

本发明提供了一种自修复混凝土，包括水泥，砂，水和上述技术方案所述的或上述技术方案所述制备方法制备得到的微胶囊，所述微胶囊的量以每立方米混凝土含有 0.05 立方米~0.08 立方米微胶囊的比例计。

本发明提供了一种自修复混凝土的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

1501、称取适量的水泥，砂，水和上述技术方案所述的或上述技术方案所述制备方法制备得到的微胶囊，所述微胶囊的量以每立方米混凝土含有 0.05 立方米~0.08 立方米微胶囊的比例计；

1502、搅拌所述步骤 1501 称量得到的水泥，砂和微胶囊，直至分散均匀，得到混合物；

1503、将水倒入所述步骤 1502 得到的混合物中，搅拌均匀，得到自修复混凝土。

本发明提供了一种用于自修复混凝土的微胶囊，包括囊芯和囊壁，其特征在于，所述囊芯的组分包括修复剂、微晶纤维素和吐温 80，所述囊壁的材料为对裂缝应力敏感的高分子有机材料。在本发明中，用于自修复混凝土的微胶囊，囊壁材料选择对裂缝应力敏感的高分子有机材料，能够在混凝土使用过程中裂缝产生的时候破裂，释放出囊芯材料；囊芯材料中的修复剂可以在混凝土内部反应形成膨胀产物填补裂缝，实现对裂缝的修复作用；另外，囊芯形成材料中还可以选取对裂缝起到填补修复作用的固化修复材料，实现对裂缝的修复作用。

本发明使用的微胶囊制备工艺操作简单,容易实现,工业化批量化生产提供了条件。

本发明基于微胶囊的裂缝自修复混凝土是在混凝土传统组分中掺入具有对外界应力敏感的物理触发功能的微胶囊,在混凝土内部形成智能修复裂缝的自修复体系,经过混凝土典型生产工艺,微胶囊均匀分布于混凝土中,在混合和养护过程中微胶囊材料不会发生破碎,当混凝土内部环境稳定时,即没有裂缝产生的时候,植入混凝土中的微胶囊可以长期稳定存在于基体中;在混凝土使用过程中,一旦有裂缝产生应力,触发微胶囊破裂,释放修复剂,填补裂缝,达到修复裂缝的目的。

说明书附图

图 1 为本发明实施例提供的微胶囊的扫描电镜照片;

图 2 为本发明实施例提供的水泥基材料样品内部微胶囊的分布图 (XCT 水平切面);

图 3 为本发明实施例提供的微胶囊在受到物理应力触发下的扫描电镜照片;

图 4 为本发明实施例提供的水泥基材料样品内部微胶囊的 3D 重构图;

图 5-1 为本发明实施例 1 提供的水泥基材料样品在 0 天修复龄期后微胶囊对裂缝的修复 XCT 水平切面的图像;

图 5-2 为本发明实施例 1 提供的水泥基材料样品在 63 天修复龄期后微胶囊对裂缝的修复 XCT 水平切面的图像;

图 5-3 为本发明实施例 1 提供的水泥基材料样品在 105 天修复龄期后微胶囊对裂缝的修复 XCT 水平切面的图像;

图 6-1 为本发明实施例 2 水泥基材料样品在 0 天修复龄期后微胶囊对裂缝的修复 XCT 水平切面的图像;

图 6-2 为本发明实施例 2 提供的水泥基材料样品在 63 天修复龄期后微胶囊对裂缝的修复 XCT 水平切面的图像;

图 6-3 为本发明实施例 2 提供的水泥基材料样品在 105 天修复龄期后微胶囊对裂缝的修复 XCT 水平切面的图像;

图 7 为本发明实施例 1 和实施例 2 提供的的水泥基材料样品在不同修复龄期内水泥基材料样品中裂缝所占总样品的体积率；

图 8 为本发明实施例 1 和实施例 2 的提供的水泥基材料样品在不同修复龄期内水泥基材料样品中微胶囊对裂缝的修复率。

5

具体实施方式

下面结合实施例和附图对本发明进一步说明。

本发明提供了一种用于自修复混凝土的微胶囊，包括囊芯和囊壁，其特征在于，所述囊芯的组分包括修复剂、微晶纤维素和吐温80，所述囊壁的材料为对裂缝应力敏感的高分子有机材料。

在本发明中，用于自修复混凝土的微胶囊，囊壁材料选择对裂缝应力敏感的高分子有机材料，能够在混凝土使用过程中裂缝产生的时候破裂，释放出囊芯材料；囊芯材料中的修复剂可以在混凝土内部反应形成膨胀产物填补裂缝，实现对裂缝的修复作用；另外，囊芯形成材料中还可以选取对裂缝起到填补修复作用的固化修复材料，实现对裂缝的修复作用。

本发明提供的用于自修复混凝土的微胶囊包括囊芯，从组成上说，所述囊芯包括修复剂、微晶纤维素和吐温80。在本发明中，修复剂优选为硫铝酸盐水泥。本发明对微晶纤维素没有特殊要求，选用本领域技术人员所熟知的微晶纤维素即可。本发明对吐温80没有特殊要求，采用本领域技术人员所熟知的吐温80。在本发明中，所述修复剂、微晶纤维素和吐温80的质量比优选为100：（90~100）：（8~10），更优选为100：95：9。

本发明中，所述囊芯优选还包括固化修复材料。在本发明中，所述固化修复材料优选为环氧树脂或固化剂，本发明对环氧树脂或固化剂的来源没有特殊要求，采用本领域技术人员所熟知的环氧树脂或固化剂即可。在本发明中，所述固化修复材料、微晶纤维素和吐温另80的质量比优选为100：（90~100）：（8~10），更优选为100：95：9。

在本发明中，所述囊芯的粒径优选为150-500微米，更优选为200-400微米。

本发明提供的用于自修复混凝土的微胶囊包括囊壁,所述囊壁的材料为对裂缝应力敏感的高分子有机材料。在本发明中,所述的对裂缝应力敏感的高分子有机材料优选为聚丙烯酸树脂、聚苯乙烯树脂或乙基纤维素。

在本发明中,所述囊壁的厚度优选为50~200微米,更优选为50~100微米。

本发明提供的微胶囊的形状优选为圆球形,所述微胶囊的粒径优选为150~500微米。

在本发明中,所述囊芯优选按照以下步骤制备得到:

201、按照以下重量份称取囊芯原料:

10	修复剂	100;
	微晶纤维素	90-100;
	吐温 80	8-10;
	30%乙醇	100-120;

所述的 30%乙醇为体积百分比浓度为 30%的乙醇;

15 202、挤出抽细:混合步骤(201)所述的囊芯原料、投入挤出设备,得到米线条状的囊芯材料;

203、出料滚圆:将所述的米线条状囊芯材料,倒入滚圆设备中的滚筒,得到囊芯微粒;

20 204、干燥:将所述的囊芯微粒在强制通风的条件下进行干燥,所述干燥的温度为30-40℃。

在本发明中,囊芯原料优选以重量份计进行称取,包括100份修复剂,90~100份微晶纤维素,8~10份吐温80和100~120份乙醇;本申请实施例中具体为100份修复剂,95份微晶纤维素,9份吐温80和110份乙醇,或100份修复剂,95份微晶纤维素,10份吐温80和115份乙醇。

25 本发明囊芯制备过程,30%乙醇优选为体积百分比浓度为 30%的乙醇。

称取囊芯原料后,本发明优选将所述囊芯原料进行混合,通过挤出设备的加料口投入挤出设备,进行挤出抽细,得到米线条状的囊芯材料。本发明对所采用的挤出设备没有特殊要求,采用本领域技术人员所熟知的囊芯挤出设备即可,对挤出抽细过程参数没有特殊要求,采用本领域技术人

员所熟知的挤出抽细过程参数即可。

得到米线条状的囊芯材料后,本发明优选将所述囊芯材料倒入滚圆设备中的滚筒滚圆,得到囊芯微粒。本发明采用本领域技术人员所熟知的滚圆设备即可。

5 得到囊芯微粒后,本发明优选将滚出滚圆设备后的囊芯微粒投入干燥设备的滚筒中,在强制通风的条件下进行干燥;在本发明中,干燥的温度优选为 30-40℃,干燥后得到囊芯。

本发明还提供了一种用于自修复混凝土的微胶囊的制备方法,包括以下步骤:

10 1301、制备囊芯:将修复剂、微晶纤维素、吐温 80 和 30%乙醇混合后由加料口投入挤出设备中,挤出得到米线条状的囊芯材料,将米线条状囊芯材料倒入滚圆设备中的滚筒中,滚出囊芯微粒至微粒干燥设备的滚筒中,在强制通风的条件下进行干燥处理,所述干燥的温度为 30-40℃;

1302、配制包衣液:称取对裂缝应力敏感的高分子有机材料 100 重量份,溶剂 900~1600 重量份,将对裂缝应力敏感的高分子有机材料溶解于溶剂中,得到包衣液;

1303、喷雾包衣:将所述步骤 1301 得到的囊芯放入喷雾包衣设备的滚筒中,在包衣模式下,用泵将所述步骤 1302 得到的包衣液通过设备的喷雾嘴喷到滚动的囊芯上,每隔 5~10 分钟加入 1~2g 滑石粉,得到包衣囊芯;

1304、干燥:将所述步骤 1303 得到的包衣囊芯在强制通风的条件下进行干燥后自然降温和自然晾干,得到微胶囊,所述干燥的温度为 30~40℃,所述干燥时间为 10~20 分钟,所述干燥在干燥设备的滚筒中进行。

25 本发明优选按照上述技术方案所述囊芯的制备方法制备得到囊芯,在此不再赘述。

本发明在得到囊芯后,优选进行包衣液的配制。在本发明中,优选称取对裂缝应力敏感的高分子有机材料 100 重量份,溶剂 900~1600 重量份,将对裂缝应力敏感的高分子有机材料溶解于溶剂中,得到包衣液。在本发明中,所述溶剂优选为乙醇和甲苯的混合液或三氯甲苯。

在本发明中,当以乙醇和甲苯的混合液为溶剂时,所述乙醇和甲苯的重量比优选为(150~300):(800~1000),本发明对乙醇和甲苯的来源没有特殊要求,采用本领域技术人员所熟知的乙醇和甲苯即可。当所述对裂缝应力敏感的高分子有机材料为乙基纤维素时,本发明以重量份计,优选以100份乙基纤维素,150~300份乙醇和800~1000份甲苯为包衣液配制原料,本发明优选将所述的乙基纤维素溶解于所述的乙醇和甲苯的混合液中。

在本发明中,当以三氯甲苯为溶剂时,采用本领域技术人员所熟知的三氯甲苯即可。在本发明中,当所述对裂缝应力敏感的高分子有机材料为聚苯乙烯时,本发明以重量份计,优选以100份聚苯乙烯和900~1600份三氯甲烷为包衣液配制原料。本发明实施例中,所述三氯甲烷的用量可具体为900重量份、1000重量份、1200重量份、1400重量份或1600重量份;本发明优选将所述的聚苯乙烯溶解于所述的三氯甲烷中。

得到包衣液后,本发明优选将囊芯放入喷雾包衣设备的滚筒中,在包衣模式下,用泵将所述包衣液通过设备的喷雾嘴喷到滚动的囊芯上,每隔5~10分钟加入1~2g滑石粉,得到包衣囊芯。

得到包衣囊芯后,本发明优选将所述包衣囊芯在强制通风的条件下进行干燥后自然降温和自然晾干,得到微胶囊;在本发明中,所述干燥的温度优选为30~40℃,所述干燥时间优选为10~20分钟,所述干燥优选在干燥设备的滚筒中进行;本发明对干燥设备没有特殊要求,采用本领域技术人员所熟知的干燥设备即可。

得到微胶囊后,本发明优选将得到的微胶囊进行物理性能分析,鉴定所得到的微胶囊是否满足混凝土自修复体系的需要;本发明实施例中,具体通过电镜扫描仪器进行拍照分析;本发明优选还对所得到的微胶囊进行应力性能测试,鉴定所得到的微胶囊在应力作用下是否能够破裂。

本发明提供了一种自修复混凝土,包括水泥,砂,水和上述技术方案所述的或上述技术方案所述制备方法制备得到的微胶囊,所述微胶囊的量以每立方米混凝土含有0.05立方米~0.08立方米微胶囊的比例计。

本发明还提供了一种自修复混凝土的制备方法,包括以下步骤:

1501、称取适量的水泥,砂,水和上述技术方案所述的或上述技术方

案所述制备方法制备得到的微胶囊,所述微胶囊的量以每立方米混凝土含有 0.05 立方米~0.08 立方米微胶囊的比例计;

1502、搅拌所述步骤 1501 称量得到的水泥,砂和微胶囊,直至分散均匀,得到混合物;

5 1503、将水倒入所述步骤 1502 得到的混合物中,搅拌均匀,得到自修复混凝土。

本发明中,水泥和水的质量比优选为 1:0.4。

在本发明中,优选对所得混凝土进行性能测试。本发明优选将所得到的混凝土进行养护得到混凝土养护样品;在本发明中,对混凝土的养护过程没有特殊要求,采用本领域技术人员所熟知的养护方法即可,本发明
10 实施例中,养护方法的步骤具体为:振捣混凝土、浇灌工件、静置、起模、刮除浆体、二次静置、拆模和养护;本发明中,所述浇灌工件优选采用逐步或分步方法,所述静置的时间优选为 1~2 小时,所述二次静置的时间优选为 24 小时,本发明养护优选在混凝土标准养护箱内进行,养护的时间
15 优选为 28 天,本发明对混凝土标准养护箱没有特殊要求,采用本领域技术人员所熟知的混凝土标准养护箱即可。

得到混凝土养护样品后,本发明优选对所述混凝土养护样品进行 900N 的载荷预压,得到内部出现裂缝的混凝土养护样品;在本发明中,优选对内部出现裂缝的混凝土养护样品进行 X 射线计算机断层扫描技术
20 (XCT) 进行观察和分析;在本发明中,完成 XCT 分析后,优选对内部出现裂缝的混凝土养护样品进行二次养护,本发明所述二次养护的条件优选为标准养护条件,具体为相对湿度高于 95%,湿度为 21℃;本发明实施例中,二次养护的时间具体为 0 天、21 天、42 天、63 天、84 天和 105 天。本发明优选对二次养护后的混凝土养护样品进行 XCT 分析、3D 重构
25 和图片处理分析,观察自修复混凝土的对裂缝的修改情况。

本发明提供了一种用于自修复混凝土的微胶囊,包括囊芯和囊壁,其特征在于,所述囊芯的组分包括修复剂、微晶纤维素和吐温 80,所述囊壁的材料为对裂缝应力敏感的高分子有机材料。在本发明中,用于自修复混凝土的微胶囊,囊壁材料选择对裂缝应力敏感的高分子有机材料,能够
30 在混凝土使用过程中裂缝产生的时候破裂,释放出囊芯材料;囊芯材料中

的修复剂可以在混凝土内部反应形成膨胀产物填补裂缝,实现对裂缝的修复作用;另外,囊形成材料中还可以选取对裂缝起到填补修复作用的固化修复材料,实现对裂缝的修复作用。

5 本发明使用的微胶囊制备工艺操作简单,容易实现,工业化批量化生产提供了条件。

10 本发明基于微胶囊的裂缝自修复混凝土是在混凝土传统组分中掺入具有对外界应力敏感的物理触发功能的微胶囊,在混凝土内部形成智能修复裂缝的自修复体系,经过混凝土典型生产工艺,微胶囊均匀分布于混凝土中,在混合和养护过程中微胶囊材料不会发生破碎,当混凝土内部环境稳定时,即没有裂缝产生的时候,植入混凝土中的微胶囊可以长期稳定存在于基体中;在混凝土使用过程中,一旦有裂缝产生应力,触发微胶囊破裂,释放修复剂,填补裂缝,达到修复裂缝的目的。

15 下面结合实施例对本发明提供的用于自修复混凝土的微胶囊及其制备方法和自修复混凝土及其制备方法的描述,但不能将它们理解为对本发明保护范围的限定。

实施例1

乙基纤维素包裹硫铝酸盐自修复混凝土的制备

1) 囊芯的制备:

表 1 修复剂为硫酸铝盐水泥的囊芯原料用量 (重量份)

配方 编号	硫铝酸盐水泥	微晶纤维素	吐温 80	30%乙醇
I号	100	90	8	100
II号	100	90	10	110
III号	100	95	9	110
IV号	100	95	10	115
V号	100	100	10	120

其中，30%乙醇是指体积百分比浓度为 30%的乙醇。

按照表 1 五种配方称取囊芯原料，分别将称取的原料混合，投入挤出设备进行挤出抽细，挤出米线条状的囊芯材料，将米线条状囊芯材料倒入
5 滚圆设备中的滚筒，滚出囊芯微粒，囊芯微粒在 30-40℃强制通风的条件下，进行干燥处理，制得囊芯。

2) 微胶囊的制备：

表 2 溶剂为乙醇和甲苯混合液的包衣液原料用量

配方编号	乙基纤维素	乙醇	甲苯
I 号	100	150	850
II 号	100	200	800
III号	100	200	1000
IV号	100	300	900
V 号	100	240	960

a、按照表 2 中五种配方称取原料，分别将乙基纤维素溶解于乙醇和
10 甲苯的混合液中，制成包衣液。

b、将包衣液进行雾化后，喷到步骤 1) 得到的囊芯上，并每隔 5-10 分钟加入 1-2g 滑石粉，在干燥温度 30-40℃强制通风的条件下干燥 10-20 分钟，然后自然降温、自然晾干，得到微胶囊。

制成的微胶囊为圆球形，粒径为 200-500 微米，囊壁的厚度为 50-100
15 微米。

将制备得到的微胶囊放置在电镜扫描仪器下面进行拍照分析，如图 1 所示，观察所得到的微胶囊是否满足自修复体系的需要，根据图 1 所示，本发明所得到的微胶囊具有良好的物理性能，具体表现为表面粗糙，粒径均匀，成型度好，这使微胶囊能更好的与混凝土形成整体和均匀的分布。

将制备得到的微胶囊置于物理应力触发装置,研究本发明制备的微胶囊是否在应力作用下能够破裂,如图3所示,本发明制备微胶囊能够在合适物理应力作用下,能够实现触发破裂。

3) 乙基纤维素类硫铝酸盐自修复混凝土制备和性能测试:

(1) 称取1千克水泥,1千克砂,0.4克水和50克上述步骤2)制备得到的微胶囊。

(2) 在水泥搅拌器中加入所述步骤(1)称量得到的水泥,砂和微胶囊,搅拌直至分散均匀,得到混合物。

(3) 将称量得到的水倒入所述步骤(2)得到的混合物中,搅拌均匀;

(4) 搅拌过程采用先慢后快的方式进行搅拌;

(5) 振捣混凝土后,按照逐步或分步方式浇灌工件;

(6) 静置1-2小时后起模,刮除模具上溢出的混凝土浆体,二次静置24小时;

(7) 拆模,然后将样品转入混凝土标准养护箱,养护28天。

(8) 将养护好的混凝土样品进行900N的荷载预压,使混凝土样品内部出现裂缝,并用X射线计算机断层扫描技术(XCT)分析观察裂缝的开展和对微胶囊的作用情况,观察微胶囊破裂释放修复剂的情况,然后将样品置于标准养护条件(相对湿度在95%以上,温度21℃)进行养护。于0,21,42,63,84,105天后,置样品于XCT内进行扫描分析,3D重构和图片处理分析,观察其对裂缝的修复情况。如图2水泥基材料样品里微胶囊的分布图和图4水泥基材料样品内部微胶囊的3D重构图,其中深色的球体为微胶囊所示,微胶囊能更好的与混凝土形成整体和均匀的分布,图4中浅色的球体是孔洞。如图2所示,浅色的球体为微胶囊。图5-1,图5-2和图5-3分别表示微胶囊自修复混凝土的同一截面在修复龄期为0天,63天和105天的变化图。如图5-1所示,在预荷载加压下,混凝土出现的裂缝,使得微胶囊破裂,修复剂流出。随着修复龄期的增加,修复剂慢慢流入到裂缝与自由水发生反应,产生膨胀产物填补裂缝,如图5-2和5-3所示。最后利用图片处理技术,将不同时期的微胶囊自修复混凝土内部的裂缝体积进行统计,从而得到最后的裂缝体积率变化和裂缝修复变化图,如图7和图8所示。随着修复龄期的增加,微胶囊自修复混凝土内部的裂缝

体积率逐渐减小。裂缝体积率由初期 (0 天) 的 1.1057% 降低到 0.651% (105 天修复后)。裂缝修复率随着龄期的增加而逐渐提升, 在 105 天修复龄期完成后达到 41.12%。

5 实施例2：

聚苯乙烯包裹硫铝酸盐自修复混凝土的制备

1) 囊芯的制备：

表 3 修复剂为硫酸铝盐水泥的囊芯原料用量 (重量份)

配方 编号	硫铝酸盐水泥	微晶纤维素	吐温 80	30%乙醇
I 号	100	90	8	100
II 号	100	90	10	110
III号	100	95	9	110
IV号	100	95	10	115
V 号	100	100	10	120

10 其中, 30%乙醇是指体积百分比浓度为 30%的乙醇。

按照表 3 五种配方称取囊芯原料, 分别将称取的原料混合, 投入挤出设备进行挤出抽细, 挤出米线条状的囊芯材料, 将米线条状囊芯材料倒入滚圆设备中的滚筒, 滚出囊芯微粒, 囊芯微粒在 30-40℃强制通风的条件下, 进行干燥处理, 制得囊芯。

15

2) 微胶囊的制备：

表 4 溶剂为三氯甲烷的包衣液原料用量

配方编号	聚苯乙烯	三氯甲烷
I 号	100	900
II 号	100	1000
III号	100	1200
IV号	100	1400
V 号	100	1600

a、按照表 2 中五种配方称取原料，分别将聚苯乙烯溶解于三氯甲烷中，制成包衣液。

5 b、将包衣液进行雾化后，喷到步骤 1) 得到的囊芯上，并每隔 5-10 分钟加入 1-2g 滑石粉，在干燥温度 30-40℃强制通风的条件下干燥 10-20 分钟，然后自然降温、自然晾干，得到微胶囊。

制成的微胶囊为圆球形，粒径为 200-500 微米，囊壁的厚度为 50-100 微米。

10 将制备得到的微胶囊放置在电镜扫描仪器下面进行拍照分析，如图 1 所示，观察所得到的微胶囊是否满足自修复体系的需要，根据图 1 所示，本发明所得到的微胶囊具有良好的物理性能，具体表现为表面粗糙，粒径均匀，成型度好，这使微胶囊能更好的与混凝土形成整体和均匀的分布。

15 将制备得到的微胶囊置于物理应力触发装置，研究本发明制备的微胶囊是否在应力作用下能够破裂，如图 3 所示，本发明制备微胶囊能够在合适物理应力作用下，能够实现触发破裂。

3) 聚苯乙烯类硫铝酸盐自修复混凝土制备和性能测试：

(1) 称取 1 千克水泥，1 千克砂，0.4 克水和 50 克上述步骤 2) 制备得到的微胶囊。

20 (2) 在水泥搅拌器中加入所述步骤 (1) 称量得到的水泥，砂和微胶囊，搅拌直至分散均匀，得到混合物。

(3) 将称量得到的水倒入所述步骤(2)得到的混合物中,搅拌均匀;

(4) 搅拌过程采用先慢后快的方式进行搅拌;

(5) 振捣混凝土后,按照逐步或分步方式浇灌工件;

(6) 静置 1-2 小时后起模,刮除模具上溢出的混凝土浆体,二次静置 24 小时;

(7) 拆模,然后将样品转入混凝土标准养护箱,养护 28 天。

(8) 将养护好的混凝土样品进行 1100N 的荷载预压,使混凝土样品内部出现裂缝,并用 X 射线计算机断层扫描技术(XCT)分析观察裂缝的开展和对微胶囊的作用情况,观察微胶囊破裂释放修复剂的情况,然后将样品置于标准养护条件(相对湿度在 95%以上,温度 21℃)进行养护。于 0、21、42、63、84、105 天后,置样品于 XCT 内进行扫描分析,3D 重构和图片处理分析,观察其对裂缝的修复情况。如图 2 水泥基材料样品里微胶囊的分布图和图 4 水泥基材料样品内部微胶囊的 3D 重构图,其中深色的球体为微胶囊所示,微胶囊能更好的与混凝土形成整体和均匀的分布。如图 6 所示,浅色的球体为微胶囊。图 6-1,图 6-2 和图 6-3 分别表示实施例 2 微胶囊自修复混凝土的同一截面在修复龄期为 0 天,63 天和 105 天的变化图。如图 6-1 所示,在预荷载加压下,混凝土出现的裂缝,使得微胶囊破裂,修复剂流出。随着修复龄期的增加,修复剂慢慢流入到裂缝与自由水发生反应,产生膨胀产物填补裂缝,如图 6-2 和 6-3 所示。最后利用图片处理技术,将不同时期的微胶囊自修复混凝土内部的裂缝体积进行统计,从而得到最后的裂缝体积率变化和裂缝修复变化图,如图 7 和图 8 所示。随着修复龄期的增加,微胶囊自修复混凝土内部的裂缝体积率逐渐减小。裂缝体积率由初期(0 天)的 2.2639% 降低到 0.9213%(105 天修复后)。裂缝修复率随着龄期的增加而逐渐提升,在 105 天修复龄期完成后达到 59.30%。

以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术

人员来说是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

权 利 要 求

1、一种用于自修复混凝土的微胶囊，包括囊芯和囊壁，其特征在于，所述囊芯的组分包括修复剂、微晶纤维素和吐温 80，所述囊壁的材料为对裂缝应力敏感的高分子有机材料。

2、根据权利要求 1 所述的用于自修复混凝土的微胶囊，其特征在于，所述囊芯按照以下步骤制备得到：

201、按照以下重量份称取囊芯原料：

修复剂	100；
微晶纤维素	90-100；
吐温 80	8-10；
30%乙醇	100-120；

所述的 30%乙醇为体积百分比浓度为 30%的乙醇；

202、挤出抽细：所述步骤 201 得到的囊芯原料混合后由加料口投入挤出设备中，挤出得到米线条状的囊芯材料；

203、出料滚圆：将所述步骤 202 得到的米线条状囊芯材料倒入滚圆设备中的滚筒中，滚出囊芯微粒；

204、干燥：将所述步骤 203 得到的囊芯微粒滚出至微粒干燥设备的滚筒中，在强制通风的条件下进行干燥处理，所述干燥的温度为 30-40℃。

3、根据权利要求 1 所述的用于自修复混凝土的微胶囊，其特征在于，所述微胶囊按照以下制备步骤得到：

301、配制包衣液：称取对裂缝应力敏感的高分子有机材料 100 重量份，溶剂 900~1600 重量份，将对裂缝应力敏感的高分子有机材料溶解于溶剂中，得到包衣液；

302、喷雾包衣：将囊芯放入喷雾包衣设备的滚筒中，在包衣模式下，用泵将所述步骤 301 得到的包衣液通过设备的喷雾嘴喷到滚动的囊芯上，每隔 5~10 分钟加入 1~2g 滑石粉，得到包衣囊芯；

303、干燥：将所述步骤 302 得到的包衣囊芯在强制通风的条件下进行干燥后自然降温和自然晾干，得到微胶囊，所述干燥的温度为 30~40℃，所述干燥时间为 10~20 分钟，所述干燥在干燥设备的滚筒中进行。

4、根据权利要求3所述的用于自修复混凝土的微胶囊，其特征在于，所述溶剂为乙醇和甲苯的混合液或三氯甲苯。

5、根据权利要求4所述的用于自修复混凝土的微胶囊，其特征在于，所述乙醇和甲苯的混合液中乙醇和甲苯的重量比为（150~300）：（800~1000）。

6、根据权利要求3所述的用于自修复混凝土的微胶囊，其特征在于，所述对裂缝应力敏感的高分子有机材料为聚丙烯酸树脂、聚苯乙烯或乙基纤维素。

7、根据权利要求6所述的用于自修复混凝土的微胶囊，其特征在于，所述步骤301配制包衣液时，乙基纤维素为100重量份，乙醇150-300重量份，甲苯800-1000重量份；所述的乙基纤维素溶解于所述的乙醇和甲苯的混合液中。

8、根据权利要求6所述的用于自修复混凝土的微胶囊，其特征在于，所述步骤301配制包衣液时，聚苯乙烯为100重量份，三氯甲烷900-1600重量份；所述的聚苯乙烯溶解于所述的三氯甲烷中。

9、根据权利要求1所述的用于自修复混凝土的微胶囊，其特征在于，所述微胶囊为球形，所述微胶囊的粒径为200-500微米，所述的微胶囊中囊壁的厚度为50-200微米。

10、根据权利要求1所述的用于自修复混凝土的微胶囊，其特征在于，所述的修复剂为硫铝酸盐水泥。

11、根据权利要求1所述的用于自修复混凝土的微胶囊，其特征在于，所述囊芯的组分还包括固化修复材料。

12、根据权利要求11所述的用于自修复混凝土的微胶囊，其特征在于，所述固化修复材料为环氧树脂或固化剂。

13、一种根据权利要求1所述的微胶囊的制备方法，其特征在于，所述微胶囊按照以下制备步骤得到：

1301、制备囊芯：将修复剂、微晶纤维素、吐温80和30%乙醇混合后由加料口投入挤出设备中，挤出得到米线条状的囊芯材料，将米线条状囊芯材料倒入滚圆设备中的滚筒中，滚出囊芯微粒至微粒干燥设备的滚筒中，在强制通风的条件下进行干燥处理，所述干燥的温度为30-40℃；

1302、配制包衣液：称取对裂缝应力敏感的高分子有机材料 100 重量份，溶剂 900~1600 重量份，将对裂缝应力敏感的高分子有机材料溶解于溶剂中，得到包衣液；

5 1303、喷雾包衣：将所述步骤 1301 得到的囊芯放入喷雾包衣设备的滚筒中，在包衣模式下，用泵将所述步骤 1302 得到的包衣液通过设备的喷雾嘴喷到滚动的囊芯上，每隔 5~10 分钟加入 1~2g 滑石粉，得到包衣囊芯；

1304、干燥：将所述步骤 1303 得到的包衣囊芯在强制通风的条件下进行干燥后自然降温 and 自然晾干，得到微胶囊，所述干燥的温度为 10 30~40℃，所述干燥时间为 10~20 分钟，所述干燥在干燥设备的滚筒中进行。

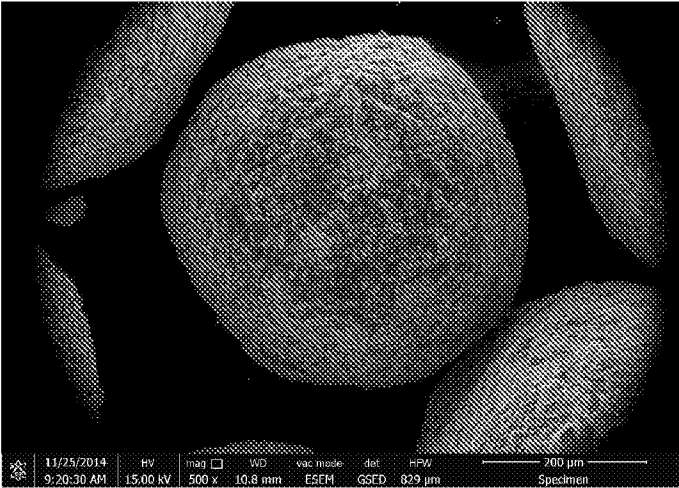
14、一种自修复混凝土，包括水泥，砂，水和权利要求 1~12 任意一项所述的或权利要求 13 所述制备方法制备得到的微胶囊，所述微胶囊的量以每立方米混凝土含有 0.05 立方米~0.08 立方米微胶囊的比例计。

15 15、一种权利要求 14 所述的自修复混凝土的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

1501、称取适量的水泥，砂，水和权利要求 1 至 12 任一项所述的或权利要求 13 所述制备方法制备得到的微胶囊，所述微胶囊的量以每立方米混凝土含有 0.05 立方米~0.08 立方米微胶囊的比例计；

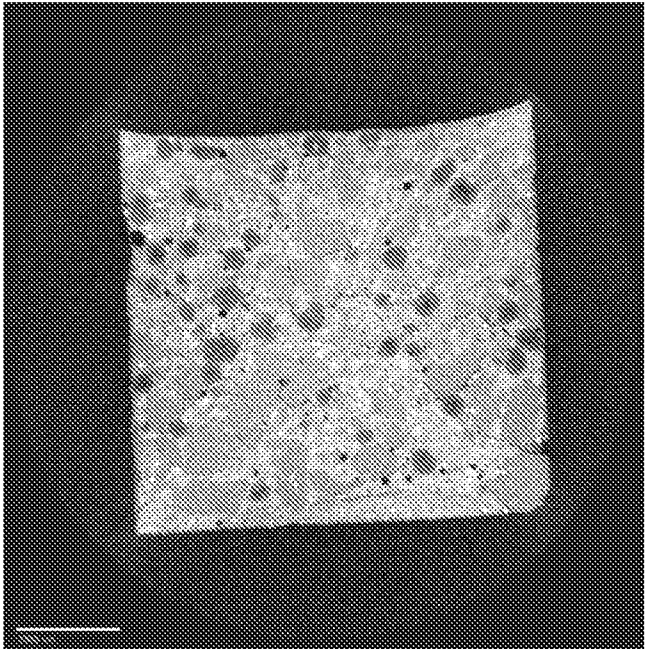
20 1502、搅拌所述步骤 1501 称量得到的水泥，砂和微胶囊，直至分散均匀，得到混合物；

1503、将水倒入所述步骤 1502 得到的混合物中，搅拌均匀，得到自修复混凝土。



5

图 1



10

图 2

—2/4—

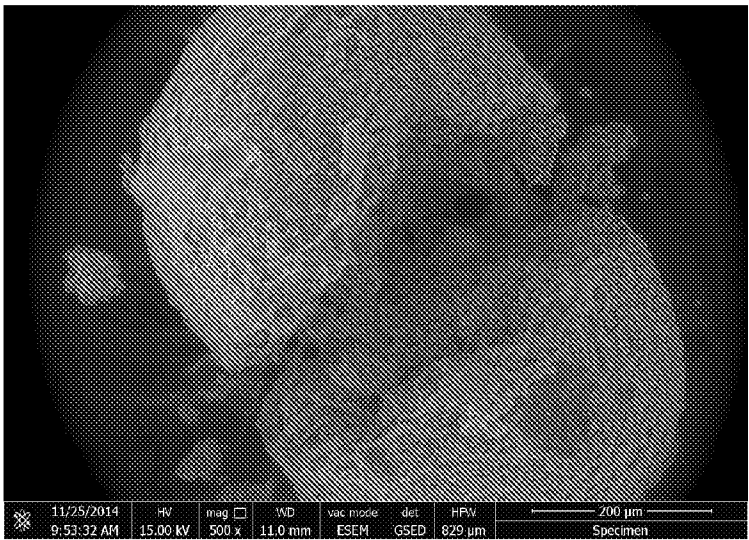
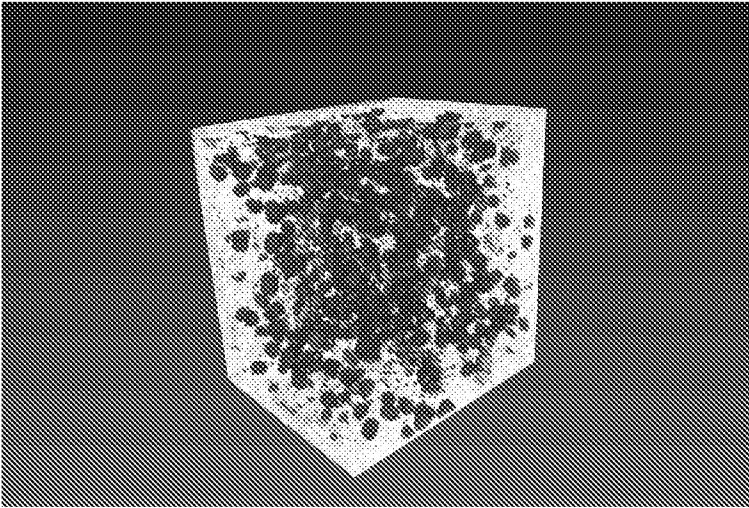


图 3



5

图 4

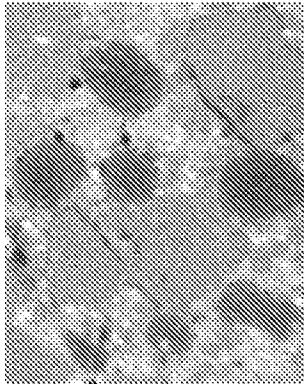
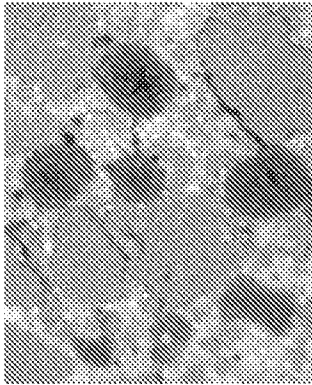
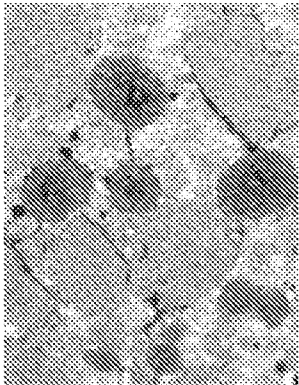


图 5-1

图 5-2

图 5-3

10

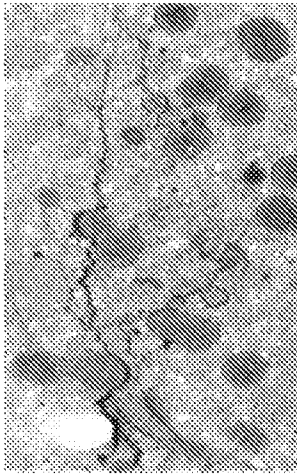


图 6-1

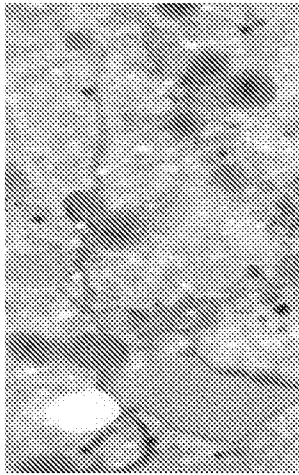


图 6-2

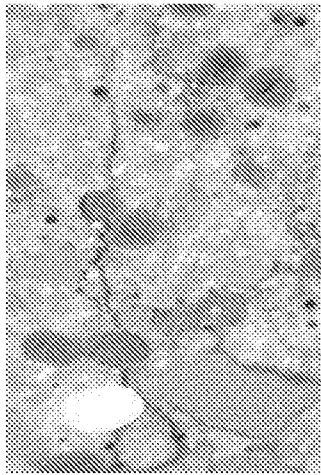


图 6-3

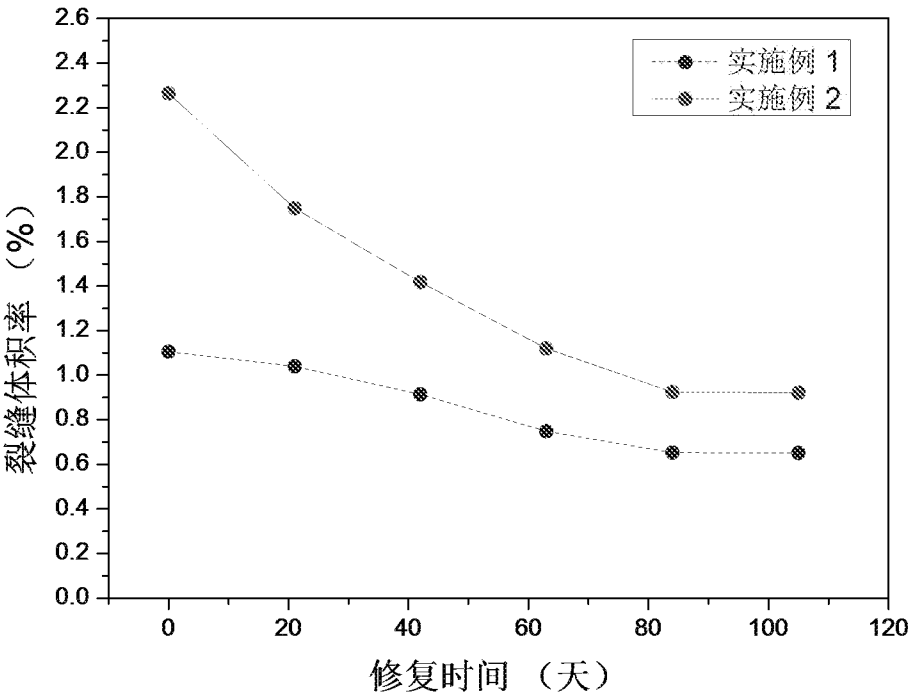


图 7

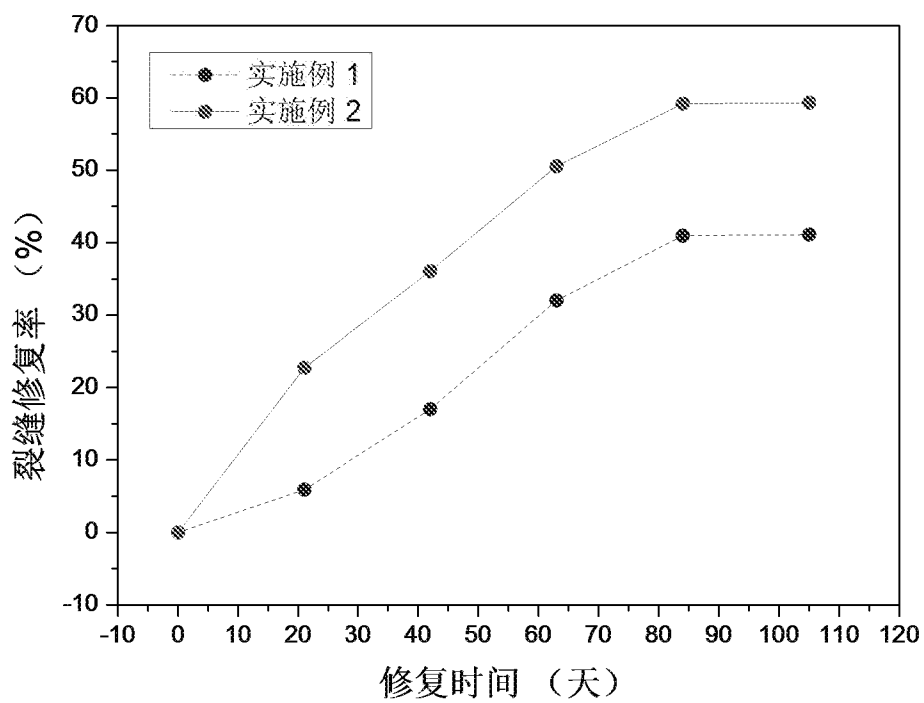


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/077788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 24/24 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, DWPI, SIPOABS, CNKI: Shenzhen University, avicel, microcrystalline cellulose, self-repair, self-repairing, core, capsule, wall, coating, tween, reparaire, crack, concrete, microcapsule

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103496874 A (UNIV SHENZHEN) 08 January 2014 (08.01.2014) claims 1-5, and description, paragraphs [0047], [0048], [0056] and [0057]	1-15
X	CN 102517587 A (UNIV SHENZHEN) 27 June 2012 (27.06.2012) claims 1-7, and description, paragraphs [0011]-[0036]	1-15
X	CN 103601416 A (UNIV SHENZHEN) 26 February 2014 (26.02.2014) claims 1-10, and description, paragraphs [0006]-[0027]	1-15
A	CN 102992673 A (UNIV TONGJI) 27 March 2013 (27.03.2013) claims 1, and 5-8, and description, paragraphs [0020]-[0035]	1-15
A	CN 101289298 A (UNIV SHENZHEN et al.) 22 October 2008 (22.10.2008) claims 1-10	1-15
A	JP 2005207182 A (SHIMIZU CONSTR CO., LTD. et al.) 04 August 2005 (04.08.2005) claims 1-5	1-15
PX	CN 104944833 A (UNIV SHENZHEN) 30 September 2015 (30.09.2015) claims 1-9, and description, paragraphs [0008]-[0028] and [0045]	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 30 May 2016	Date of mailing of the international search report 22 June 2016
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer TAN, Xiaoqian Telephone No. (86-10) 62085050

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/077788

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103496874 A	08 January 2014	None	
CN 102517587 A	27 June 2012	CN 102517587 B	16 December 2015
CN 103601416 A	26 February 2014	CN 103601416 B	19 August 2015
CN 102992673 A	27 March 2013	CN 102992673 B	14 January 2015
CN 101289298 A	22 October 2008	EP 2239242 A4	08 June 2011
		EP 2239242 A1	13 October 2010
		US 2011060074 A1	10 March 2011
		WO 2009140837 A1	26 November 2009
		CN 101289298 B	06 June 2012
		US 8552092 B2	08 October 2013
		EP 2239242 B1	14 May 2014
JP 2005207182 A	04 August 2005	JP 4499435 B2	07 July 2010
CN 104944833 A	30 September 2015	None	

A. 主题的分类 C04B 24/24 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) C04B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNABS; DWPI; SIPOABS; CNKI: 深圳大学, 微晶纤维素, 自修复, 芯, 胶囊, 囊壁, 包衣, 核, 混凝土, 吐温, 裂缝, repaire, crack, concrete, microcapsule		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 103496874 A (深圳大学) 2014年 1月 8日 (2014 - 01 - 08) 权利要求1-5、说明书第[0047]-[0048]、[0056]-[0057]段	1-15
X	CN 102517587 A (深圳大学) 2012年 6月 27日 (2012 - 06 - 27) 权利要求1-7、说明书第[0011]-[0036]段	1-15
X	CN 103601416 A (深圳大学) 2014年 2月 26日 (2014 - 02 - 26) 权利要求1-10、说明书第[0006]-[0027]段	1-15
A	CN 102992673 A (同济大学) 2013年 3月 27日 (2013 - 03 - 27) 权利要求1、5-8、说明书第[0020]-[0035]段	1-15
A	CN 101289298 A (深圳大学 等) 2008年 10月 22日 (2008 - 10 - 22) 权利要求1-10	1-15
A	JP 2005207182 A (SHIMIZU CONSTR CO LTD 等) 2005年 8月 4日 (2005 - 08 - 04) 权利要求1-5	1-15
PX	CN 104944833 A (深圳大学) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 权利要求1-9、说明书第[0008]-[0028]、[0045]段	1-15
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2016年 5月 30日		国际检索报告邮寄日期 2016年 6月 22日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10) 62019451		授权官员 谭晓倩 电话号码 (86-10) 62085050

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/077788

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	103496874	A	2014年 1月 8日	无	
CN	102517587	A	2012年 6月 27日	CN 102517587	B 2015年 12月 16日
CN	103601416	A	2014年 2月 26日	CN 103601416	B 2015年 8月 19日
CN	102992673	A	2013年 3月 27日	CN 102992673	B 2015年 1月 14日
CN	101289298	A	2008年 10月 22日	EP 2239242	A4 2011年 6月 8日
				EP 2239242	A1 2010年 10月 13日
				US 2011060074	A1 2011年 3月 10日
				WO 2009140837	A1 2009年 11月 26日
				CN 101289298	B 2012年 6月 6日
				US 8552092	B2 2013年 10月 8日
				EP 2239242	B1 2014年 5月 14日
JP	2005207182	A	2005年 8月 4日	JP 4499435	B2 2010年 7月 7日
CN	104944833	A	2015年 9月 30日	无	