



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

*C04B 24/26* (2006.01)*C04B 28/02* (2006.01)*C08F 216/14* (2006.01)*C08F 220/26* (2006.01)*C08F 222/06* (2006.01)*C04B 103/30* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011113835/04, 10.09.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
10.09.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
11.09.2008 US 61/096,204

(43) Дата публикации заявки: 20.10.2012 Бюл. № 29

(45) Опубликовано: 20.05.2014 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: WO 2006/028252 A1, 16.03.2006. CA  
2554763 A1, 18.08.2005. RU 2291128 C2,  
10.01.2007(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 11.04.2011(86) Заявка РСТ:  
EP 2009/061728 (10.09.2009)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2010/029117 (18.03.2010)

Адрес для переписки:

105082, Москва, Спартаковский пер., д. 2, стр. 1,  
секция 1, этаж 3, "Евромаркпат"

(72) Автор(ы):

Клаус ЛОРЕНЦ (DE),  
Александр КРАУС (DE),  
Барбара ВИММЕР (DE),  
Петра ВАГНЕР (DE),  
Кристиан ШОЛЬЦ (DE),  
Кристиан ХЮБШ (DE),  
Томас ВИКЕРС (US)

(73) Патентообладатель(и):

КОНСТРАКШН РИСЕРЧ ЭНД  
ТЕКНОЛОДЖИ ГМБХ (DE)(54) ДИНАМИЧЕСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ ДЛЯ СОХРАНЕНИЯ УДОБООУКЛАДЫВАЕМОСТИ  
ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения цементных композиций, удерживающих осадку или удерживающих осадку с высокой ранней прочностью. Способ включает смешивание гидравлического цемента, заполнителя, воды и удерживающей осадку добавки, которая представляет собой динамический поликарбоксилатный сополимер. Сополимер содержит остатки, по крайней мере, следующих мономеров: А) ненасыщенной дикарбоновой кислоты, В) по крайней мере, одного этиленненасыщенного алкенилового эфира, который имеет C<sub>2-4</sub> оксиалкиленовую цепь с от 1

до 25 звеньев, С) по крайней мере, одного этиленненасыщенного алкенилового эфира, который имеет C<sub>2-4</sub> оксиалкиленовую цепь с от 26 до 300 звеньев, D) этиленненасыщенного мономера, который содержит гидролизующуюся в цементной композиции часть, в котором остаток этиленненасыщенного мономера, когда гидролизуется, содержит активный сайт связывания. Отношение кислотного мономера компонента А к алкениловым эфирам компонента В и компонента С (А):(В+С) составляет от 1:2 до 2:1. Отношение кислотного мономера компонента А к этиленненасыщенному мономеру компонента

D, содержащему гидролизующуюся часть, составляет от 16:1 до 1:16. Изобретение позволяет сохранить удобоукладываемость композиции в

течение длительного периода времени и повысить прочность при сжатии. 29 з.п. ф-лы, 5 ил., 8 табл., 29 пр.

R U 2 5 1 5 9 6 4 C 2

R U 2 5 1 5 9 6 4 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 515 964** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

*C04B 24/26* (2006.01)

*C04B 28/02* (2006.01)

*C08F 216/14* (2006.01)

*C08F 220/26* (2006.01)

*C08F 222/06* (2006.01)

*C04B 103/30* (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011113835/04, 10.09.2009**

(24) Effective date for property rights:  
**10.09.2009**

Priority:

(30) Convention priority:  
**11.09.2008 US 61/096,204**

(43) Application published: **20.10.2012** Bull. № 29

(45) Date of publication: **20.05.2014** Bull. № 14

(85) Commencement of national phase: **11.04.2011**

(86) PCT application:  
**EP 2009/061728 (10.09.2009)**

(87) PCT publication:  
**WO 2010/029117 (18.03.2010)**

Mail address:

**105082, Moskva, Spartakovskij per., d. 2, str. 1,  
sektija 1, ehtazh 3, "Evromarkpat"**

(72) Inventor(s):

**Klaus LORENTs (DE),  
Aleksander KRAUS (DE),  
Barbara VIMMER (DE),  
Petra VAGNER (DE),  
Kristian ShOL'Ts (DE),  
Kristian KhJuBSh (DE),  
Tomas VIKERS (US)**

(73) Proprietor(s):

**KONSTRAKShN RISERCh EhND  
TEKNOLODZhI GMBKh (DE)**

(54) **DYNAMIC COPOLYMERS FOR PRESERVATION OF PLACEABILITY OF CEMENT COMPOSITIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to method of obtaining cement compositions, holding sagging or holding sagging with high early strength. Method includes mixing hydraulic cement, filling agent, water and sagging-holding additive, which represent dynamic polycarboxylate copolymer. Copolymer contains residues of, at least, the following monomers: A) unsaturated dicarboxylic acid, B) at least, one ethylene-unsaturated alkenyl ether, which has C<sub>2-4</sub> oxyalkylene chain with from 1 to 25 links, C) at least, one ethylene-unsaturated alkenyl ether, which has C<sub>2-4</sub> oxyalkylene chain with from 26 to 300 links, D) ethylene-unsaturated monomer,

which contains part, hydrolysed in cement composition, in which residue of ethylene-unsaturated monomer, when hydrolysed, contains active binding site. Ratio of component A acid monomer to alkenyl ethers of component B and component C(A):(B+C) constitutes from 1:2 to 2:1. Ratio of acid monomer of component A to ethylene-unsaturated monomer of component D, which contains hydrolysed part, constitutes from 16:1 to 1:16.

EFFECT: invention makes it possible to preserve placeability of composition for a long period of time and increase compression strength.

30 cl, 5 dwg, 8 tbl, 29 ex

Обычные диспергирующие агенты для цементных композиций обычно позволяют достичь хорошего уменьшения воды, однако, они ограничены в своей способности сохранять удобоукладываемость в течение длительного периода времени.

Альтернативный метод для длительного сохранения удобоукладываемости представляет собой использование добавок замедлителей. В этом случае, преимущество сохранения удобоукладываемости часто достигается за счет сроков схватывания и ранней прочности. Полезность этих диспергирующих агентов таким образом ограничена за счет их системных ограничений в молекулярном строении.

Обычные диспергирующие агенты являются статическими по своей химической структуре в течение длительного периода времени в цементных системах. Их эффективность контролируется посредством мономерного молярного соотношения, которое зафиксировано в молекуле полимера. Эффект снижения воды или эффект диспергирования наблюдается при адсорбции диспергирующих агентов на поверхности цемента. Поскольку требования к диспергирующим агентам увеличивается с течением времени в связи с механическим повреждением поверхности вследствие трения и образования продуктов гидратации, что создает большую площадь поверхности, эти обычные диспергирующие агенты не в состоянии соответствовать и удобоукладываемость теряется. Рассматриваемые динамические полимеры представляют собой молекулы с изначально низкой связывающей способностью, которые, по сути, являются "сверхдозированными" по отношению к адсорбированному количеству, которое необходимо для достижения целей начальной удобоукладываемости. Этот избыток полимера остается в растворе, выступая в качестве резервуара полимера в растворе для использования в будущем. С течением времени, когда увеличивается спрос на диспергирующие агенты, эти молекулы подвергаются в основе ускоренным реакциям омыления вдоль основной цепи полимера, которые генерируют дополнительные активные сайты связывания и увеличивают связывающую способность полимера.

Использование рассматриваемых динамических полимеров в качестве диспергирующих агентов в цементных композициях обеспечивает пролонгированное удержание удобоукладываемости сверх того, что ранее было достижимо со статическими полимерами. Как правило, вопрос о пролонгированной удобоукладываемости решается либо посредством повторного перемешивания (добавляя больше воды) в бетон в пункте расположения для восстановления удобоукладываемости, либо путем добавления суперпластифицирующей добавки. Добавление воды приводит к снижению прочности бетона и таким образом создает необходимость в смесях, которые являются "с завышенным запасом прочности" в отношении расхода цемента. Использование рассматриваемых динамических полимеров снизит необходимость в повторном перемешивании, и позволит производителям уменьшить расход цемента (и, следовательно, стоимость) в своих подборках смесей. Добавление сайта суперпластифицирующей добавки требует наличия перекачивающих установок, установленных на грузовых автомобилях, которые являются дорогостоящим и трудными для содержания, и сложными для контроля. Использование динамических полимеров позволит улучшить контроль над удобоукладываемостью бетона на протяжении длительного срока, достичь большей однородности и жесткого контроля качества для производителей бетона.

Обеспеченным является способ для достижения удержания усадки, а также производства цементных композиций с высокой ранней прочностью с использованием добавок, которые содержат полимерную композицию, которая способна достигать высоких ранних прочностей и расширенной удобоукладываемости.

## КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ РИСУНКОВ

Фиг.1 представляет собой графическое представление бетонной осадки как функция времени, сравнивая использование рассматриваемого динамического полимера по сравнению с обычно применяемым поликарбоксилатным диспергирующим агентом в рассматриваемом способе.

Фиг.2 представляет собой графическое представление бетонной осадки как функция времени, сравнивая использование рассматриваемого динамического полимера по сравнению с обычно применяемым поликарбоксилатным диспергирующим агентом в рассматриваемом способе.

Фиг.3 представляет собой графическое представление бетонной осадки как функция времени, сравнивая использование рассматриваемого динамического полимера по сравнению с обычно применяемым поликарбоксилатным диспергирующим агентом в рассматриваемом способе.

Фиг.4 представляет собой графическое представление бетонной осадки как функция времени, сравнивая использование рассматриваемого динамического полимера по сравнению с обычно применяемым поликарбоксилатным диспергирующим агентом в рассматриваемом способе.

Фиг.5 представляет собой графическое представление бетонной осадки-текучести как функция времени, сравнивая использование рассматриваемого динамического полимера по сравнению с обычно применяемым поликарбоксилатным диспергирующим агентом в рассматриваемом способе.

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

Настоящий способ производства удерживающих осадку и удерживающих осадку с высокой ранней прочностью цементных композиций включает смешивание гидравлического цемента, заполнителя, воды и удерживающей осадку добавки, в котором удерживающая осадку добавка содержит динамический поликарбоксилатный сополимер, который содержит остатки по крайней мере следующих мономеров,

А) ненасыщенная дикарбоновая кислота,

В) по крайней мере один этиленненасыщенный алкениловый эфир, который имеет  $C_{2-4}$  оксиалкиленовую цепь от около 1 до 25 единиц,

С) по крайней мере один этиленненасыщенный алкениловый эфир, который имеет  $C_{2-4}$  оксиалкиленовую цепь от 26 до около 300 единиц, и

Д) этиленненасыщенный мономер, который содержит гидролизующуюся в цементной композиции часть, в котором остаток этиленненасыщенного мономера, когда гидролизуется, содержит активный сайт связывания компонентов цементной композиции.

Используемые здесь термины "(мет)акриловый" и "(мет)акрилат" означают включающие и акриловую и метакриловую кислоту и их производные. Для удобства ссылка на любой из составных мономеров здесь включает ссылку на их остаточные единицы в сополимере.

Гидравлическим цементом может быть портландцемент, кальцево-алюминатный цемент, магнезиофосфатный цемент, магниевый фосфато-калиевый цемент, сульфоалюминат кальциевый цемент, пуццолановый цемент, шлаковый цемент, или любое другое подходящее гидравлическое вяжущее вещество. Заполнитель может быть включен в цементную композицию. Заполнителем может быть оксид кремния, кварц, песок, мраморный щебень, стеклянные шары, гранит, известняк, кальцит, полевошпат, аллювиальные пески, любой другой долговечный заполнитель, и их смеси.

Рассматриваемые динамические полимеры имеют часть своих сайтов связывания, заблокированных с группами, которые являются устойчивыми к хранению и условиям

композиции, но эти неактивные сайты связывания являются причиной, которая делает их незащищенными, когда полимер входит в сильнощелочную окружающую среду, которая находится в цементных композициях.

5 Дикарбоновая кислота (компонент А) содержит, по крайней мере, одну из малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты, цитраконовой кислоты, глутаконовой кислоты, 3-метилглутаконовой кислоты, мезаконовой кислоты, муконовой кислоты, травматовой кислоты или их солей. Подходящие соли включают  
10 одновалентный металл, такой как щелочной металл, двухвалентный металл, такой как щелочноземельный металл, ион аммония или остаток органического амина. Органические амины могут быть замещены аммониевыми группами, которые получены от первичных, вторичных и третичных C<sub>1-20</sub> алкиламинов, C<sub>1-20</sub> алканоламинов, C<sub>5-8</sub> циклоалкиламинов или C<sub>6-14</sub> ариламинов.

В некоторых воплощениях, по крайней мере один из этиленненасыщенных алкениловых эфиров (компонент В) и (компонент С) содержит C<sub>1-8</sub> алкенильную группу.  
15 В определенных воплощениях, алкениловый эфир представляет собой виниловый, аллиловый или (мет) аллиловый эфир, и/или может быть получен из C<sub>2-8</sub> ненасыщенного спирта. В некоторых воплощениях, C<sub>2-8</sub> ненасыщенный спирт представляет собой, по крайней мере, один из винилового спирта, (мет) аллилового спирта, изопренол или  
20 метилбутанол.

Этиленненасыщенные алкениловые эфиры кроме того содержат от C<sub>2</sub> до C<sub>4</sub> оксиалкиленовые цепи различной длины, что означает разное число оксиалкиленовых звеньев. Однако, часть боковых цепей имеют относительно небольшую длину (более  
25 низкую молекулярную массу) способствующую повышению массовой эффективности, и часть боковых цепей имеют относительно большую длину (более высокую молекулярную массу) способствующую повышенному эффекту диспергирования, развитию высокой ранней прочности, и улучшению времени схватывания. В некоторых воплощениях, оксиалкиленовые звенья содержат, по крайней мере, один из оксида  
30 этилена, оксида пропилена, или их комбинаций. Оксиалкиленовые звенья могут присутствовать в форме гомополимеров, или случайных или блок-сополимеров. В определенных воплощениях, по крайней мере, одна из боковых цепей алкенилового эфира содержит хотя бы одно C<sub>4</sub> оксиалкиленовое звено. В некоторых воплощениях, остатки более, чем одного мономера компонента В типа и/или более чем одного  
35 мономера компонента С типа, могут находиться в молекуле рассматриваемого динамического полимера.

В качестве иллюстрации, но не для ограничения, гидролизуемая часть может содержать по крайней мере один из C<sub>1-20</sub> алкилового эфира, C<sub>1-20</sub> амино алкилового  
40 эфира, C<sub>2-20</sub> спирта, C<sub>2-20</sub> аминспирта, или амида. Гидролизуемые части могут включать, но не ограничены, акрилатные или метакрилатные эфиры различных групп, которые имеют скорость гидролиза такую, что делает их пригодными для временного масштаба приготовления бетонной смеси и размещения, в некоторых воплощениях до от 2 до 4 часов. К примеру, в одном из воплощений этиленненасыщенный мономер Компонента D может включать эфир акриловой кислоты с эфирной функциональностью,  
45 содержащую гидролизующуюся часть. В некоторых воплощениях, неактивный сайт связывания может содержать остаток эфира карбоновой кислоты, который имеет гидроксиалканольную гидролизующуюся часть или функциональную группу, такую как гидроксиэтанол или гидроксипропиловый спирт. Эфирная функциональная группа

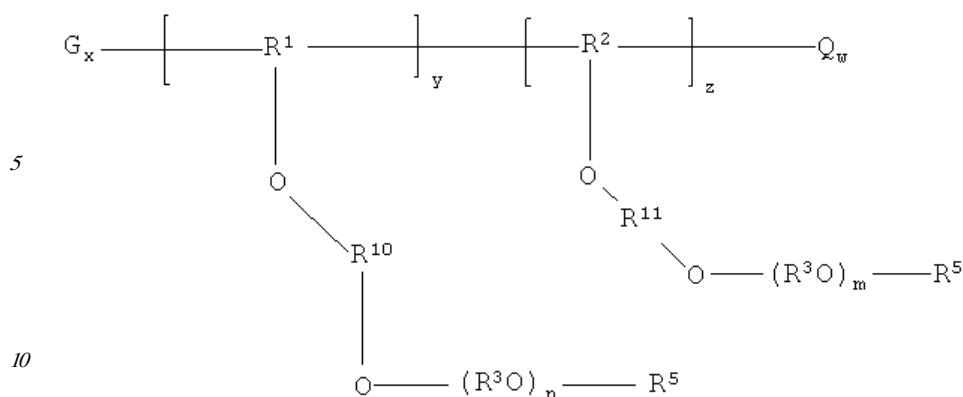
может таким образом содержать, по крайней мере, одно из гидроксипропила или гидроксиэтила. В других воплощениях, обеспечены другие типы неактивных сайтов связывания с различной скоростью омыления, такие как, к примеру, производные акриламида или метакриламида. В некоторых воплощениях, этиленненасыщенный мономер компонента D может содержать, по крайней мере, один из ангидрида или имида, необязательно содержащий, по крайней мере, один из малеинового ангидрида или малеинимида.

Конечно, рассматриваемый сополимер может содержать остатки более чем одного этиленненасыщенного мономера компонента D, который содержит гидролизующуюся часть. К примеру, более чем один этиленненасыщенный мономер компонента D, который содержит гидролизующуюся часть может включать остатки а) более одного типа этиленненасыщенного мономера; б) более одной гидролизующейся части; или с) комбинацию из более одного типа этиленненасыщенного мономера и более одной гидролизующейся части. В качестве иллюстрации, но не для ограничения, гидролизующаяся часть может содержать, по крайней мере, одну или более чем одну функциональную группу C<sub>2-20</sub> спирта.

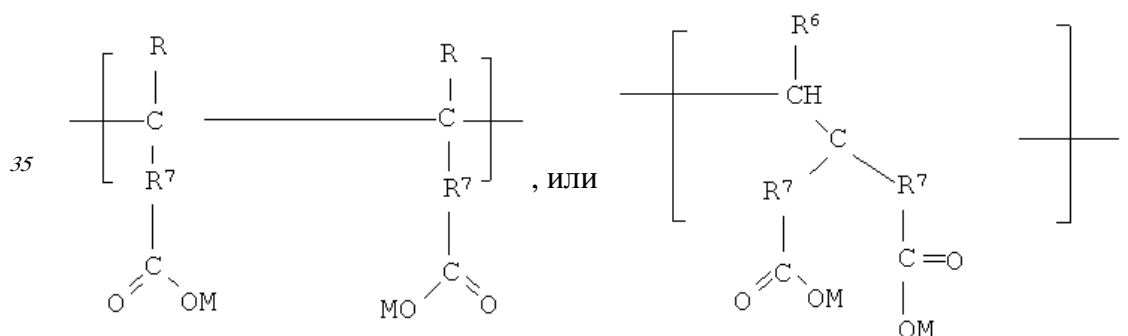
Выбор одного из или обоих типов звеньев остатка этиленненасыщенного мономера включенных в сополимерную цепь, и производная гидролизующейся части, или гидролизующаяся боковая группа, связанная с остатком, также как и тип связи, влияет на скорость гидролиза неактивного сайта связывания в использовании, и, таким образом, продолжительность удобоукладываемости цементной композиции, которая содержит динамический полимер.

Динамический полимер может включать мономерные остатки, которые имеют другие связи, такие как сложные эфиры, амиды, и тому подобное. К примеру, сополимер может дополнительно включать оксиалкиленовую боковую цепь замещенный мономерный остаток, который имеет по крайней мере одну связь эстера, амида, или их смеси. В некоторых воплощениях, динамический полимер может включать мономерные остатки компонента E, полученные из других не гидролизующихся этиленнезамещенных мономеров, таких как стирол, этилен, пропилен, изобутан, альфа-метил стирол, метилвиниловый эфир, и тому подобное.

В некоторых воплощениях, молярное отношение мономера кислоты (A) к алкениловым эфирам (B) и (C), т.е. (A):(B+C) составляет от 1:2 до 2:1, в некоторых воплощениях от 0.8:1 до 1.5:1. В некоторых воплощениях молярное отношение (B):(C) составляет между около 0.95:0.05 и 0.5:0.95. В других воплощениях, молярное отношение (B):(C) составляет между около 0.85:0.15 и около 0.15: 0,85. Кроме того, в некоторых воплощениях, отношение мономера кислоты (A) к мономеру, который содержит гидролизующуюся часть (D) составляет между около 16:1 и около 1:16, в некоторых воплощениях между около 4:1 и примерно 1:4, в других воплощениях между около 3:1 и около 1:3. В некоторых воплощениях, динамический полимер представляет собой сополимер, представленный следующей основной формулой I:



в которой  $R^{10}$  содержит  $(C_aH_{2a})$  и  $a$  представляет собой число от 2 до 8, в которой смеси  $R^{10}$  возможны в той же молекуле полимера;  $R^{11}$  содержит  $(C_bH_{2b})$ , и  $b$  представляет собой число от 2 до 8, в котором смеси  $R^{11}$  возможны в той же молекуле полимера;  $R^1$  и  $R^2$  независимо друг от друга содержат по крайней мере один  $C_2$ - $C_8$  линейный или разветвленный алкил;  $R^3$  содержит  $(CHR^9-CHR^9)_c$  где  $c$  = от 1 до около 3 и  $R^9$  содержит, по крайней мере, один из H, метила, этила, или фенила и где смеси  $R^3$  возможны в той же молекуле полимера, каждое  $R^5$  содержит, по крайней мере, один из H,  $C_{1-20}$  (линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный) алифатический углеводородный радикал,  $C_{5-8}$  циклоалифатический углеводородный радикал, или замещенный или незамещенный  $C_{6-14}$  арильный радикал;  $m$  = от 1 до 25,  $n$  = от 26 до 300,  $w$  = от около 0,125 до около 8 в некоторых воплощениях от около 0,5 до 2, в некоторых воплощениях от около 0,8 до около 1,5,  $x$  = от около 0,5 до около 2, в некоторых воплощениях от около 0,8 до около 1,5,  $y$  = от около 0,05 до около 0,95 в некоторых воплощениях от около 0,15 до около 0,85, и  $z$  = от около 0,05 до около 0,95, в некоторых воплощениях от 0,15 до около 0,85;  $y+x=1$ ; каждое G представлено посредством, по крайней мере, одного из



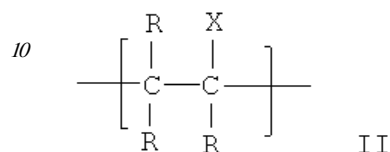
где каждое R независимо содержит H или  $CH_3$ ; каждое M независимо содержит H, катион одновалентного металла, такого как щелочной металл, или  $(1/2)$  катион двухвалентного металла, такого как щелочноземельный металл, ион аммония или остаток органического амина; каждое  $R^6$  независимо содержит, по крайней мере, один из H или  $C_{1-3}$  алкила; каждое  $R^7$  независимо содержит связь,  $C_{1-4}$  алкилен; и каждое Q представляет собой этиленненасыщенный мономер компонента D, который содержит гидролизующую часть. Примеры этиленненасыщенного мономера, который содержит гидролизующую часть обсуждались выше.



Ариловый радикал может быть замещен такими группами, как  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOR}^8$ ,  $-\text{R}^8$ ,  $-\text{OR}^8$ , гидроксильные, карбоксильные или группы сульфоновой кислоты, в которых  $\text{R}^8$  представляет собой водород или  $\text{C}_{1-20}$  алифатический углеводородный радикал. В

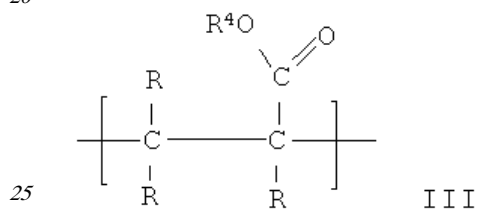
5 некоторых воплощениях, амидом может быть  $-\text{NH-R}^5$ , в котором  $\text{R}^5$  имеет значение, определенное выше.

В некоторых воплощениях, этиленненасыщенный мономер компонента D, который содержит гидролизующуюся часть представлен формулой II:



15 в которой каждое R независимо содержит H или  $\text{CH}_3$ ; и X содержит гидролизующуюся часть. В некоторых воплощениях, гидролизующаяся часть содержит по крайней мере один из алкилового эфира, аминоалкилового эфира, гидроксиалкилового эфира, амино гидроксиалкилового эфира, или амида, такого как акриламид, метакриламид и их производные.

20 В некоторых воплощениях, этиленненасыщенный мономер компонента D, который содержит гидролизующуюся часть представлен формулой III:



в которой каждое R независимо содержит, по крайней мере, одно из H или  $\text{CH}_3$ ; и  $\text{R}^4$  содержит, по крайней мере, одно из  $\text{C}_{1-20}$  алкила или  $\text{C}_{2-20}$  гидроксиалкила.

30 Рассматриваемые динамические полимеры могут быть приготовлены посредством известных методов, включая сополимеризацию замещенных мономеров, сополимеризацию незамещенных мономеров сопровождающуюся получением производных полимерных цепей, или посредством комбинаций этих методов.

35 Динамический сополимер может быть приготовлен посредством периодических, полу-периодических, полунепрерывных или непрерывных процедур, включая внедрение компонентов в течение инициирования полимеризации, посредством линейных дозирующих устройств, или посредством наклонно-поступательных дозирующих устройств с изменением дозы поэтапно или непрерывно, и к повышенным и/или пониженным уровням дозирования в сравнении с предыдущим уровнем.

40 Примеры этиленненасыщенных мономеров способных образовывать мономерные остатки, которые содержат компоненты В и/или С которые могут быть сополимеризованы, будь то гидролизруемыми или негидролизруемыми, включают производные винилового спирта такие как полиэтиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, полипропиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, полибутиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, полиэтиленгликоль полипропиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, полипропиленгликоль полибутиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, полиэтиленгликоль полипропиленгликоль полибутиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, метоксиполиэтиленгликоль моно(мет)виниловый эфир,

метоксиполипропиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, метоксиполибутиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, метоксиполиэтиленгликоль полипропиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, метоксиполиэтиленгликоль полибутиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, метоксиполипропиленгликоль полибутиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, метоксиполиэтиленгликоль полипропиленгликоль полибутиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, этоксиполиэтиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, этоксиполипропиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, этоксиполибутиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, этоксиполиэтиленгликоль полипропиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, этоксиполиэтиленгликоль полибутиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, этоксиполипропиленгликоль полибутиленгликоль моно(мет)виниловый эфир, и подобные;

производные (мет)аллилового спирта такие как полиэтиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, полипропиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, полибутиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, полиэтиленгликоль полипропиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, полиэтиленгликоль полибутиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, полипропиленгликоль полибутиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, полиэтиленгликоль полипропиленгликоль полибутиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, метоксиполиэтиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, метоксиполибутиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, метоксиполиэтиленгликоль полипропиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, метоксиполиэтиленгликоль полибутиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, метоксиполиэтиленгликоль полипропиленгликоль полибутиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, этоксиполиэтиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, этоксиполипропиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, этоксиполибутиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, этоксиполиэтиленгликоль полипропиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, этоксиполиэтиленгликоль полибутиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, этоксиполипропиленгликоль полибутиленгликоль моно(мет)аллиловый эфир, и подобные;

аддукты от 1 до 350 молей алкиленоксида с незамещенным спиртом такие как 3-метил-3-бутен-1-ол, 3-метил-2-бутен-1-ол, 2-метил-3-бутен-2-ол, 2-метил-2-бутен-1-ол, и 2-метил-3-бутен-1-ол, или в одиночку соответственно или в комбинациях друг с другом, включая но не ограничиваясь полиэтиленгликоль моно (3-метил-3-бутенил) эфир, полиэтиленгликоль моно (3-метил-2-бутенил) эфир, полиэтиленгликоль моно (2-метил-3-бутенил) эфир, полиэтиленгликоль моно (2-метил-2-бутенил) эфир, полиэтиленгликоль моно (1,1-диметил-2-пропенил) эфир, полиэтилен полипропиленгликоль моно (3-метил-3-бутенил) эфир, полипропиленгликоль моно (3-метил-3-бутенил) эфир, метоксиполиэтиленгликоль моно (3-метил-3-бутенил) эфир, этоксиполиэтиленгликоль моно (3-метил-3-бутенил) эфир, 1-пропоксиполиэтиленгликоль моно (3-метил-3-бутенил) эфир, циклогексилоксиполиэтиленгликоль моно (3-метил-3-бутенил) эфир, 1-оцилоксиполиэтиленгликоль моно (3-метил-3-бутенил) эфир, нонилалкоксиполиэтиленгликоль моно (3-метил-3-бутенил) эфир, лаурилалкоксиполиэтиленгликоль моно (3-метил-3-бутенил) эфир, стеарилалкоксиполиэтиленгликоль моно (3-метил-3-бутенил) эфир, и феноксиполиэтиленгликоль моно (3-метил-3-бутенил) эфир, и подобные.

Примеры этиленненасыщенных мономеров способных образовывать остатки

гидролизующихся мономеров, которые содержат компонент D который может быть сополимеризован включают но не ограничены производные незамещенного эстера монокарбоновой кислоты такие как алкил акрилаты такие как метил акрилат, этил акрилат, пропил акрилат, и бутил акрилат; алкил метакрилаты такие как метил метакрилат, этил метакрилат, пропил метакрилат, и бутил метакрилат; гидроксиалкил акрилаты такие как гидроксиэтил акрилат, гидроксипропил акрилат, и гидроксибутил акрилат; гидроксиалкил метакрилаты такие как гидроксиэтил метакрилат, гидроксипропил метакрилат, и гидроксибутил метакрилат; акриламид, метакриламид, и их производные; алкиловые или гидроксиалкиловые моно- или ди-эстеры малеиновой кислоты; и малеиновый ангидрид или малеимид для того чтобы сополимеры сохранялись в сухой фазе.

Рассматриваемый динамический сополимер может иметь средневесовой молекулярный вес (MW) от около 5,000 до примерно 150,000, в некоторых воплощениях от около 10,000 до около 50,000.

Добавка рассматриваемого динамического сополимера может быть добавлена к цементной смеси с исходной партией воды или в виде добавления с задержкой, в диапазоне доз от приблизительно 0,01 до 2 процентов активного полимера на основе веса цементных материалов, в определенных воплощениях от 0,05 до 1 массовых процентов активного полимера.

Настоящий процесс, использующий рассматриваемые динамические сополимеры, может быть использован в готовой смеси или изготовленных на заводе укладках для того, чтобы обеспечить дифференцируемое задержание удобоукладываемости и все выгоды, связанные с ним. Подходящие укладки включают плоскостную отделку, мощение (которое является, как правило, сложным к вовлечению воздуха обычными средствами), вертикальную укладку, и сегменты сборного типа. Кроме того, рассматриваемые динамические сополимеры показали особую ценность в задержании удобоукладываемости чрезвычайно наполненных цементные смесей, таких как те, которые содержат большое количество инертных наполнителей, включая, но не ограничиваясь, известняковый порошок. "Чрезвычайно наполненные" означает, что наполнители, которые обсуждены более подробно ниже, составляют больше чем около 10 весовых процентов, на основе веса цементного материала (гидравлический цемент).

Цементные композиции, описанные здесь, могут содержать другие добавки или компоненты и не должны быть ограничены установленными или приведенными в качестве примера композициями. Цементные добавки или добавки, которые могут быть добавлены независимо, включают, но не ограничены такими как: воздухововлекающие добавки, заполнители, вулканические туфы, другие наполнители, диспергирующие агенты, усиливающие агенты, ускоряющие схватывание и ускоряющие нарастание прочности бетона, добавки-замедлители схватывания, добавки, снижающие водопотребность, ингибиторы коррозии, смачивающие агенты, водорастворимые полимеры, агенты, модифицирующие реологические свойства, водоотталкиватели, волокна, гидроизолирующие добавки, уплотняющие добавки, водооткачивающие вспомогательные вещества, противогнильные добавки, бактерицидные добавки, инсектицидные добавки, мелкодисперсные минеральные добавки, восстановители щелочной реактивности, добавки, улучшающие сцепление, добавки, сокращающие усадку, и любую другую добавку или добавку, которая не оказывает негативное влияние на свойства цементной композиции. Цементные композиции не должны содержать одну из каждой из вышеизложенных добавок или добавок.

Заполнитель может быть включен в цементную композицию, чтобы обеспечить

строительные растворы, которые включают мелкодисперсный наполнитель, и бетоны, которые также включают крупнозернистые наполнители. Мелкодисперсные наполнители представляют собой материалы, которые почти полностью проходят через решето номер 4 (ASTM C125 и ASTM C33), такие как кварцевый песок.

5 Крупнозернистые наполнители представляют собой материалы, которые главным образом удерживаются на решете номер 4 (ASTM C125 и ASTM C33), такие как кремний, кварц, мраморный щебень, стеклянные шары, гранит, известняк, кальцит, полевошпат, аллювиальные пески, пески или любой другой крупнозернистый наполнитель, и их смеси.

10 Наполнители для цементных композиций могут содержать заполнитель, песок, камень, гравий, вулканический туф, мелкодисперсные минералы, такие как неочищенный кварц, известняковый порошок, волокна, и т.п., в зависимости от применения по назначению. В виде неограничивающих примеров, камень может включать речной камень, известняк, гранит, песчаник, железистый песчаник, конгломератные отложения,  
15 кальцит, доломит, мрамор, серпентин, известковый туфф, сланец, медный купорос, гнейс, кварцитовый песчаник, кварцит и их комбинации.

Вулканический туф представляет собой кремниевый или алюмокремниевый материал, который обладает небольшой или вовсе не обладает цементирующей способностью, но будет, в присутствии воды и в мелкодисперсной форме, химически реагировать с  
20 гидроксидом кальция, произведенным во время гидратации портландцемента, чтобы сформировать материалы с цементирующими свойствами. Диатомовая земля, опаловые шерты, глины, сланцы, зольная пыль, шлак, тонкий кремнеземный порошок, вулканические туфы и пумициты являются некоторыми из известных вулканических туфов. Определенной земли гранулированный доменный шлак, и высококальциевая  
25 зольная пыль обладает и цементными и свойствами вулканического туфа. Природный вулканический туф представляет собой термин данной области, который используется для того, чтобы определить вулканические туфы, которые встречаются в природе, такие как вулканические туфы, пемзы, тонкие вулканические туфы, диатомовые земли, опалы, кремнистые сланцы, и некоторые глинистые сланцы. Зольная пыль определена  
30 в ASTM C618.

Если используется, кварцевая пыль может быть в неутрамбованном виде или может быть частично уплотнена или добавлена в виде жидкого раствора. Кварцевая пыль дополнительно реагирует с побочными продуктами гидратации цементного вяжущего вещества, которые обеспечивают увеличенную силу готовых изделий и уменьшенную  
35 проходимость готовых изделий. Кварцевая пыль, или другие вулканические туфы, такие как зольная пыль или кальцинированная глина, такая как метакаолин, может быть добавлена к цементным смесям в количестве от приблизительно 5% до приблизительно 70%, на основе веса цементного материала.

Настоящий процесс полезен в производстве сборной, готовой смеси, и/или  
40 чрезвычайно наполненных цементных композиций.

Сборные цементные композиции:

Термин "сборные" цементные композиции или сборный бетон имеет отношение к производственному процессу, в котором гидравлическое цементирующее связующее вещество, такое как портландцемент, и заполнители, такие как мелкодисперсный и  
45 слойчатый песок, помещены в форму и удалены после тепловлажностной обработки, таким образом, что фрагмент является произведенным перед поставкой на строительную площадку.

Сборные укладки включают, но не ограничены, сборные цементные элементы или

части, такие как балки, Т-образные профильные балки, трубы, изоляционные стены, продукты из предварительно напряженного бетона, и другие продукты, где цементную композицию льют непосредственно в формы, и финальные части транспортируются на строительные участки.

5 Производство сборных цементных элементов обычно предполагает внедрение стальной арматуры. Арматура может присутствовать как структурное укрепление ввиду того, что разработано с использованием элементов, в которые она включена, или сталь может просто присутствовать, чтобы для элемента (такого как стенная группа занавеса) была предусмотрена возможность быть извлеченным из ее формы без  
10 разламывания.

Используемое здесь понятие "предварительно напряженный" бетон относится к бетону, способность которого противостоять усилиям растяжения была улучшена при использовании напрягаемых арматурных элементов (таких как стальной кабель или пруты), которые используются, чтобы обеспечить зажимную нагрузку, производящую  
15 прочность при сжатии, которая компенсирует напряжение на растяжение, которое бетонный элемент в противном случае испытал бы из-за изгибающей нагрузки. Любой подходящий метод, известный в данной области техники, может быть использован для того, чтобы предварительно напрягать бетон. Подходящие методы включают, но не ограничены, напряженно армированный бетон с предварительным натяжением  
20 арматуры, где бетон уже отлит вокруг предварительно напряженной арматуры, и железобетонную конструкцию с натяжением арматуры на бетон, где сжатие применено к бетонному элементу после того, как процессы заливки и отверждения выполнены.

В определенных сборных укладках желательно, чтобы смесь цементной композиции имела достаточную текучесть, чтобы она обеспечивала прохождение ее через и вокруг  
25 армированной структуры, если такое требуется, чтобы заполнить форму и выровняться поверху формы, и уплотняется без использования вибрации. Эта технология обычно упоминается как самоуплотнение бетона (СУБ). В других воплощениях форма, возможно, должна быть перемешана для того, чтобы способствовать разравниванию смеси, таким путем как посредством вибрационного формования и центробежного  
30 формования. В добавок к требованию по сохранению удобоукладываемости есть требование для цементной композиции по достижению времени быстрого отверждения и высокой ранней прочности.

В отношении сборных укладок под термином "высокая ранняя прочность" имеется ввиду напряжение при сжатии цементной массы в пределах данного периода времени  
35 после заливки в форму. Поэтому желательно, чтобы смесь цементной композиции имела начальную текучесть и удерживала текучесть до укладки, но также и имела высокую раннюю прочность перед тем, как и к тому, времени, как сборные бетонные элементы должны быть удалены из формы.

Высокой ранней прочности армированные сборные или отлитые на месте цементные  
40 элементы, произведенные без металлического прутка, металлического волокна или укрепления из металлического прутка, которые содержат гидравлическое вяжущее вещество, поликарбоксилатную диспергирующую добавку, и структурные синтетические волокна раскрыты в находящемся главным образом в USPN 6,942,727, включены здесь ссылкой.

45 Чтобы достигнуть высоких прочностей сборных цементных композиций, используется очень низкое соотношение воды к цементу. Это требует значительного количества суперпластифицирующей добавки (HRWR) для того, чтобы произвести пригодную для работы смесь. Традиционная химическая композиция HRWR, такая как

нафталинсульфонатные формальдегидные конденсаты потенциально уменьшит затверждение при таких высоких дозах, и таким образом воспрепятствует развитию высокой ранней прочности, необходимой для того, чтобы удалить элемент из формы.

Как правило, развитие ранней прочности относится к прочности при сжатии, будучи достигнутой через 12-18 часов после укладки незастывшей цементной композиции в форму.

Чтобы достигнуть быстрого уровня развития прочности в формировании сборных цементных элементов без внешнего источника тепла, традиционная диспергирующая химическая композиция не была бы успешна по причине своего чрезмерного замедляющего действия на гидратацию цемента.

В сборных приложениях отношение воды к цементу составляет, как правило, выше приблизительно 0.2, но меньше чем или равно приблизительно 0.45.

Процесс обеспечен для приготовления отлитых на месте и сборных цементных элементов. Метод содержит смешивание цементной композиции, содержащего гидравлический цемент, такой как портландцемент, и описанные выше динамические сополимерные диспергирующие добавки с водой, и необязательно крупнозернистый наполнитель, мелкодисперсный наполнитель, структурные синтетические волокна, или другие добавки, такие как добавки для того, чтобы контролировать излишнюю усадку и/или взаимодействие щелочей цемента с кремнеземом наполнителя, затем формируя элемент из смеси. Формированием может быть любой обычный метод, в том числе укладка смеси в форму для того, чтобы ввести или отвердить и удалить из формы.

Сборные цементные элементы или готовые изделия, сформированные посредством вышеупомянутого процесса, могут использоваться в любом применении, но полезны для архитектурных, строительных и нестроительных применений. В качестве примеров, но не в качестве ограничения, сборные изделия могут быть сформированы в виде стеновых сборных панелей, балок, колон, труб, смотровых колодцев (наклонные стены), сегментов, сборных плит, водопропускной трубы прямоугольного сечения, понтонов, Т-образных профильных балок, U-образных труб, сдерживающих стен L-типа, балок, поперечных балок, частей дорог или мостов и различных блоков и т.п. Однако, сборные бетонные изделия не ограничены такими определенными примерами. Готовые смеси и высоконаполненные цементные композиции:

Используемый здесь термин "готовая смесь" относится к цементной композиции, который является замешанным в отдельной емкости или "дозирован" для поставки из центрального завода вместо того, чтобы быть смешанным на строительном участке.

Как правило, готовые смеси бетона специально изготавливаются для особых целей согласно специфическим особенностям отдельного строительного проекта и поставляются оптимально в необходимой удобоукладываемости в "грузовиках с готовыми смесями бетона".

За эти годы использование наполнителей и/или пуццолановых материалов в качестве частичной замены для портландцемента в бетоне стало все более и более привлекательной альтернативой одному только портландцементу. Желание увеличить использование инертных наполнителей и/или зольной пыли, шлака доменной печи, и естественного пуццоланового цемента в бетонных смесях может быть приписано нескольким факторам. Они включают дефицит цемента, экономические преимущества заменителя портландцемента, улучшения воздухопроницаемости бетонного продукта и более малые теплоты гидратации.

Несмотря на стоимость и эксплуатационные преимущества использования инертных или пуццолановых материалов в качестве частичных замен портландцемента в бетоне,

есть практические ограничения к количеству, в котором они могут использоваться в цементной смеси. Используя эти материалы при более высоких уровнях, таких как выше приблизительно 10 массовых процентов, на основе массы портландцемента, можно иметь результатом запаздывание времени отверждения бетона до нескольких часов, и возможно дольше в зависимости от температуры окружающей среды. Эта несовместимость возлагает бремя увеличенных затрат и времени на конечного пользователя, что является неприемлемым.

Заведомо известно, что тогда, когда используют ускорители времени схватывания в бетонных смесях, эти ускорительные добавки были проблематичными, особенно когда использовались с пластифицирующими добавками, таким образом, чтобы время схватывания не могло быть уменьшено до допустимого уровня. Использование усилителей с добавками, снижающими водопотребность, такими как конденсаты нафталинсульфоната формальдегида, лигнин и замещенные лигнины, сульфированные меламиноформальдегидные конденсаты и им подобные, было неэффективным для того, чтобы произвести приемлемый чрезвычайно наполненный или пуццолановый заменитель, содержащий гидравлический цемент на основе цементной смеси с нормальными особенностями отверждения и приемлемым получающимся бетоном.

Рассматриваемые динамические сополимеры в цементных композициях, или сами по себе или в комбинации с водопонижающей композицией такой как традиционная диспергирующая добавка или обычная поликарбоксилатная диспергирующая добавка, показывают превосходное задержание удобоукладываемости без запаздывания, минимизируют потребность в регулировании осадки во время производства и на строительном участке, минимизируют сверхконструктивные требования к смеси, уменьшают передозирование суперпластифицирующих добавок на строительном участке, и обеспечивают высокую текучесть и увеличенную стабильность и длительность.

Осадка является мерой консистенции бетона, и является средним арифметическим обеспечиваемой однородности бетона на месте. Чтобы определить осадку стандартных размеров конус для определения подвижности бетонной смеси заполнен свежеприготовленной бетонной смесью. Затем конус удаляют, и "осадка" представляет собой измеренную разницу между высотой конуса и осевшим бетоном непосредственно после удаления конуса для определения подвижности бетонной смеси.

Рассматриваемый процесс может таким образом включать добавление к цементной смеси дополнительной водопонижающей композиции в качестве компонента добавки динамического сополимера или отдельно.

Водопонижающая композиция может содержать по крайней мере одну из традиционных пластифицирующих добавок, обычно применяемые поликарбоксилатные диспергирующие добавки, полиаспартатные диспергирующие добавки, или олигомерные диспергирующие добавки.

В качестве иллюстрации, но не для ограничения, традиционная пластифицирующая добавка может содержать по крайней мере один из лигносульфонатов, меламина сульфатных смол, сульфированных меламино-формальдегидных конденсатов, или солей сульфированных меламино-формальдегидных конденсатов.

Обычно применяемые поликарбоксилатные диспергирующие добавки как правило содержат сополимеры карбоновой кислоты, производные эфиров карбоновых кислот, и/или производные алкениловых эфиров. Производные, или боковые цепи, как правило являются длинными (больше чем около 500 MW) и не легко гидролизуются из основной цепи полимера в цементных композициях.

В качестве иллюстрации, но не для ограничения, примеры поликарбоксилатных

диспергирующих добавок можно найти в U.S. Публикация No. 2008/0300343 A1, U.S. Публикация No. 2002/0019459 A1, U.S. Публикация No. 2006/0247402 A1, U.S. Патент No. 6,267,814, U.S. Патент No. 6,290,770, U.S. Патент No. 6,310,143, U.S. Патент No. 6,187,841, U.S. Патент No. 5,158,996, U.S. Патент No. 6,008,275, U.S. Патент No. 6,136,950, U.S. Патент No. 6,284,867, U.S. Патент No. 5,609,681, U.S. Патент No. 5,494,516, U.S. Патент No. 5,674,929, U.S. Патент No. 5,660,626, U.S. Патент No. 5,668,195, U.S. Патент No. 5,661,206, U.S. Патент No. 5,358,566, U.S. Патент No. 5,162,402, U.S. Патент No. 5,798,425, U.S. Патент No. 5,612,396, U.S. Патент No. 6,063,184, U.S. Патент No. 5,912,284, U.S. Патент No. 5,840,114, U.S. Патент No. 5,753,744, U.S. Патент No. 5,728,207, U.S. Патент No. 5,725,657, U.S. Патент No. 5,703,174, U.S. Патент No. 5,665,158, U.S. Патент No. 5,643,978, U.S. Патент No. 5,633,298, U.S. Патент No. 5,583,183, U.S. Патент No. 6,777,517, U.S. Патент No. 6,762,220, U.S. Патент No. 5,798,425, и U.S. Патент No. 5,393,343, которые все являются включенными в данном описании ссылкой, как будто полностью написаны ниже.

В качестве иллюстрации, но не для ограничения, примеры полиаспартатных диспергирующих добавок можно найти в U.S. Патент No. 6,429,266; U.S. Патент No. 6,284,867; U.S. Патент No. 6,136,950; и U.S. Патент No. 5,908,885, которые все включены здесь ссылкой, как будто полностью написаны ниже.

В качестве иллюстрации, но не для ограничения, примеры олигомерных диспергирующих добавок можно найти в U.S. Патент No. 6,133,347; U.S. Патент No. 6,451,881; U.S. Патент No. 6,492,461; U.S. Патент No. 6,861,459; и U.S. Патент No. 6,908,955, которые все включены здесь ссылкой, как будто полностью написаны ниже.

При использовании в комбинации с обычно используемой водопонижающей диспергирующей добавкой или обычно применяемым поликарбоксилатом, полиаспартатом, или олигомерной диспергирующей добавкой для того, чтобы обеспечить желаемую начальную осадку и адаптировать удобоукладываемость цементной смеси для конкретной укладки, рассматриваемый динамический сополимер может быть добавлен в цементную смесь с исходной порцией воды или в виде добавления с задержкой, в диапазоне доз от приблизительно 0,01 до приблизительно 1 массового процента динамического сополимер на основе веса цементирующих материалов, а в некоторых воплощениях, от около 0,02 до около 0,5 массовых процентов сополимера, а традиционные водопонижающие диспергирующие добавки или обычно используемые диспергирующие добавки могут быть добавлены в цементную смесь с исходной порцией воды или в виде добавления с задержкой к цементной смеси, в диапазоне доз от приблизительно 0,01 до 1 массового процента диспергирующей добавки на основе веса цементных материалов, а в некоторых воплощениях, от около 0,02 до около 0,5 массовых процентов диспергирующей добавки.

#### ПРИМЕРЫ

Определенные воплощения динамических сополимеров были протестированы в соответствии с примерами, которые приведены ниже, и сравнены с обычными "статическими" поликарбоксилатными диспергирующими добавками.

#### Пример синтеза сополимера А

Стекланный бак реактора, оборудованный многократными горловинами, механической мешалкой, прибором для измерения pH и дозирующим оборудованием (к примеру, шприцевой насос), был заполнен 420 г воды и 172 г плавленого винил-ПЭГ 1100 и 255 г плавленого винил-ПЭГ 5800 (раствор А). Температура в реакторе была подогнана до 13°C. Винил-ПЭГ обозначает алкоксилированный ненасыщенный виниловый простой эфир.



Порция (74.8 г) ранее приготовленного второго раствора (раствор В), состоящая из 151.2 г воды, 19.6 г малеинового ангидрида, 31.2 г КОН (40%) и 32.5 г гидроксипропилакрилата (ГПА, 96%) была добавлена в бак реактора по капле в течение 10 минут при умеренном перемешивании. pH 5.8 был измерен для получающегося в результате раствора в реакторе посредством добавления 3.6 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20%). К остающемуся раствору В было добавлено 3.69 г 3-меркаптопропионовой кислоты (3-МПК). Дополнительное количество 0.92 г 3-МПК было добавлено в реактор незадолго до инициирования полимеризации. Был приготовлен третий раствор, (раствор С), содержащий 3 г дигидрат гидроксиметансульфината натрия в 47 г воды.

Полимеризация была иницирована посредством добавления 32 мг FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O в нескольких миллилитрах воды и 3 г раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) в реакционный сосуд. Одновременно, дозирование раствора В и С было начато в сосуде полимеризации. Раствор В был дозирован в течение 30 минут с использованием переменных скоростей добавки как описано в таблице ниже. Раствор С был дозирован при постоянной скорости 30 г/ч в течение 30 минут, с последующей более высокой скоростью дозирования 75 г/ч в течение дополнительных 25 минут. В течение 30-минутного периода дозирования раствора В pH в реакторе был поддержан на уровне 5.8 посредством добавления 5 г 40% водного раствора КОН. pH полимерного раствора после добавления раствора С был подогнан до pH 7 с 8.9 г раствора КОН. (40%). Был получен водный раствор динамического сополимера, содержащего сополимеризующийся остаток малеиновой кислоты, и два эфира алкенил полиэтиленоксида с выходом 95%, средневесовым молекулярным весом 31,000 г/моль, коэффициентом полидисперсности (КПД) 1.47 определенного посредством SEC и содержанием твердых частиц 44.1%.

Таблица линейного возрастания А

| t (мин) | 0   | 2   | 4   | 8   | 10  | 12  | 14  | 16  | 18  | 22  | 26 | 30 |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|
| г/ч     | 450 | 498 | 521 | 609 | 450 | 367 | 302 | 241 | 187 | 115 | 71 | 0  |

#### Примеры 1-10

Примеры цементных композиций были приготовлены путем смешивания цемента, песка, камня и воды во гравитационном бетоносмесителе, с наличием добавок, в количествах, указанных в таблицах 1А и 1В. Примеры 1-5 включают добавка рассматриваемого динамического сополимера, содержащую динамический сополимер по примеру А, в то время как сравнительные примеры 6-10 включают обычно применяемую поликарбоксилатную диспергирующую добавку.

Осадка, которая при этом является мерой удобоукладываемости, была определена в соответствии с ASTM C143. Содержание воздуха (ASTM C231), время схватывания (ASTM C403) и прочность при сжатии (ASTM C39) каждой композиции были также определены, приведены в таблицах 1А и 1В. Как показано в таблицах 1А и 1В, и на фиг. 1, рассматриваемый динамический сополимер, используемый в примерах 1-5 сохраняет удобоукладываемость цементной композиции дольше, чем полимеры, используемые в сравнительных примерах 6-10, в то же время не оказывая существенного влияния на содержание воздуха, время схватывания или прочность при сжатии.

| Таблица 1А             |                        |                        |                        |                        |                        |
|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                        | Пр.1                   | Пр.2                   | Пр.3                   | Пр.4                   | Пр.5                   |
| Диспергирующая добавка | Динамический сополимер | Динамический сополимер | Динамический сополимер | Динамический сополимер | Динамический сополимер |
| Доза (% цмт)           | 0.280                  | 0.260                  | 0.270                  | 0.210                  | 0.220                  |
| Цемент                 | Essroc Nazareth        | Lehigh Evansville      | Lafarge Whitehall      | Holcim I/II            | Ash Grove TX           |

|   | Пр.1   | Пр.2   | Пр.3   | Пр.4   | Пр.5                                    |
|---|--|--|--|--|---|
| Диспергирующая до-<br>бавка                           | Динамический сопо-<br>лимер                  | Динамический сопо-<br>лимер                  | Динамический со-<br>полимер                  | Динамический со-<br>полимер                  | Динамический сополи-<br>мер             |
| Доза (% цмт)  | 0.004  | 0.004  | 0.004  | 0.004  | 0.004                                   |
| Противовспенивающая<br>добавка                        | ТБФ  | ТБФ  | ТБФ  | ТБФ  | ТБФ                                     |
| Цемент кг/м <sup>3</sup> (фунт/<br>ярд <sup>3</sup> ) | 444 (749)                                    | 444 (749)                                    | 445 (750)                                    | 447 (753)                                    | 451 (760)                               |
| Песок кг/м <sup>3</sup> (фунт/<br>ярд <sup>3</sup> )  | 705 (1188)                                   | 705 (1188)                                   | 706 (1189)                                   | 709 (1194)                                   | 715 (1205)                              |
| Камень кг/м <sup>3</sup> (фунт/<br>ярд <sup>3</sup> ) | 1073 (1809)                                  | 1073 (1808)                                  | 1074 (1810)                                  | 1079 (1818)                                  | 1089 (1835)                             |
| Вода кг/м <sup>3</sup> (фунт/ярд <sup>3</sup> )       | 160 (270)                                    | 158 (266)                                    | 160 (270)                                    | 158 (266)                                    | 154 (260)                               |
| Осадка см (дюйм)                                      |  |  |  |  |   |
| Изначально  | 15.2 (6.00)                                  | 19.1 (7.50)                                  | 17.9 (7.00)                                  | 20.3 (8.00)                                  | 22.9 (9.00)                             |
| 25 мин.   | 20.3 (8.00)                                  | 22.2 (8.75)                                  | 15.2 (6.00)                                  | 22.2 (8.75)                                  | 24.1 (9.50)                             |
| 45 мин.   | 20.3 (8.00)                                  | 21.6 (8.50)                                  | 19.7 (7.75)                                  | 20.3 (8.00)                                  | 22.9 (9.00)                             |
| 65 мин.   | 22.9 (9.00)                                  | 22.9 (9.00)                                  | 17.9 (7.00)                                  | 20.3 (8.00)                                  | 25.4 (10.00)                            |
| Содержание воздуха (%)                                |  |  |  |  |   |
| Изначально  | 2.1  | 2.3  | 2.0  | 1.9  | 1.5                                     |
| 65 мин.   | 2.0  | 1.7  | 2.2  | 1.8  | 0.8                                     |
| Начало схватывания<br>(час)                           | 7.9  | 7.5  | 6.4  | 5.0  | 5.6                                     |
| Конец схватывания<br>(час)                            | 9.2  | 8.7  | 7.7  | 6.0  | 7.0                                     |
| Прочность при сжатии Н/мм <sup>2</sup> (psi)          |  |  |  |  |   |
| 1 день  | 32.96 (4780)                                 | 31.51 (4570)                                 | 36.47 (5290)                                 | 33.92 (4920)                                 | 29.44 (4270)                            |
| 7 дней  | 52.88 (7670)                                 | 50.61 (7340)                                 | 47.85 (6940)                                 | 51.99 (7540)                                 | 53.99 (7830)                            |
| 28 дней   | 57.99 (8410)                                 | 58.47 (8480)                                 | 55.09 (7990)                                 | 59.23 (8590)                                 | 65.99 (9570)                            |
| ТБФ = трибутил фосфат                                 |  |  |  |  |   |
| Таблица 1В  |  |  |  |  |   |
|   | Сравн. Пр.6                                  | Сравн. Пр.7                                  | Сравн. Пр.8                                  | Сравн. Пр.9                                  | Сравн. Пр.10                            |
| Диспергирующая до-<br>бавка                           | Обычно применяе-<br>мый Поликарбок-<br>силат | Обычно применяе-<br>мый Поликарбок-<br>силат | Обычно применяе-<br>мый Поликарбок-<br>силат | Обычно применяе-<br>мый Поликарбок-<br>силат | Обычно применяемый Поли-<br>карбоксилат |
| Доза (% цмт)  | 0.120  | 0.120  | 0.120  | 0.120  | 0.120                                   |
| Цемент  | Essroc Nazareth                              | Lehigh Evansville                            | Lafarge Whitehall                            | Holcim I/II                                  | Ash Grove TX                            |
| Доза (% цмт)  | 0.004  | 0.004  | 0.004  | 0.004  | 0.004                                   |
| Диспергирующая до-<br>бавка                           | Сравн. Пр.6                                  | Сравн. Пр.7                                  | Сравн. Пр.8                                  | Сравн. Пр.9                                  | Сравн. Пр.10                            |
| Противовспенива-<br>ющая добавка                      | Обычно применяе-<br>мый Поликарбок-<br>силат | Обычно применяе-<br>мый Поликарбок-<br>силат | Обычно применяе-<br>мый Поликарбок-<br>силат | Обычно применяе-<br>мый Поликарбок-<br>силат | Обычно применяемый Поликар-<br>боксилат |
| Цемент кг/м <sup>3</sup><br>(фунт/ярд <sup>3</sup> )  | ТБФ  | ТБФ  | ТБФ  | ТБФ  | ТБФ                                     |
| Песок кг/м <sup>3</sup><br>(фунт/ярд <sup>3</sup> )   | 446 (751)                                    | 443 (747)                                    | 446 (751)                                    | 447 (754)                                    | 452 (761)                               |
| Камень кг/м <sup>3</sup><br>(фунт/ярд <sup>3</sup> )  | 707 (1191)                                   | 703 (1184)                                   | 707 (1191)                                   | 709 (1195)                                   | 716 (1206)                              |
| Вода кг/м <sup>3</sup> (фунт/<br>ярд <sup>3</sup> )   | 1077 (1814)                                  | 1070 (1803)                                  | 1077 (1814)                                  | 1080 (1820)                                  | 1090 (1837)                             |
| Осадка см (дюйм)                                      | 161 (271)                                    | 158 (266)                                    | 161 (271)                                    | 158 (266)                                    | 154 (260)                               |
| Изначально  | 22.2 (8.75)                                  | 22.9 (9.00)                                  | 22.9 (9.00)                                  | 22.9 (9.00)                                  | 25.4(10.00)                             |
| 25 мин.   | 21.6 (8.50)                                  | 22.9 (9.00)                                  | 19.1 (7.50)                                  | 22.9 (9.00)                                  | 21.6 (8.50)                             |
| 45 мин.   | 20.3 (8.00)                                  | 17.9 (7.00)                                  | 8.26 (3.25)                                  | 12.7 (5.00)                                  | 21.6(8.50)                              |
| 65 мин.   | 19.1 (7.50)                                  | 12.7 (5.00)                                  | 6.99 (2.75)                                  | 7.62 (3.00)                                  | 20.3 (8.00)                             |
| Содержание воздуха (%)                                |  |  |  |  |   |

|  |              |              |              |              |              |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Изначально                                   | 1.8          | 2.6          | 1.8          | 1.8          | 1.4          |
| 65 мин.                                      | 2.1          | 2.2          | 2.1          | 2.2          | 1.8          |
| Начало схватыва-<br>ния (час)                | 6.1          | 5.7          | 4.7          | 4.1          | 4.6          |
| Конец схватыва-<br>ния (час)                 | 7.5          | 7.0          | 6.0          | 5.2          | 5.9          |
| Прочность при сжатии Н/мм <sup>2</sup> (psi) |              |              |              |              |              |
| 1 день                                       | 32.06 (4650) | 31.92 (4630) | 36.47 (5290) | 32.82 (4760) | 27.99 (4060) |
| 7 дней                                       | 50.82 (7370) | 49.64 (7200) | 46.40 (6730) | 49.02 (7110) | 48.89 (7090) |
| 28 дней                                      | 57.02 (8270) | 57.44 (8330) | 51.44 (7460) | 57.44 (8330) | 59.02 (8560) |
| ТБФ = трибутилфосфат                         |              |              |              |              |              |

Адсорбция полимерных диспергирующих добавок в каждом примере была определена после 5 минут и после 65 минут. Водный раствор был отобран и испытан для определения начальной концентрации сополимера. Небольшая часть смеси была извлечена на 5 и 65 минутах перемешивания, отфильтрована под давлением, чтобы изолировать присутствующую жидкую фазу, и была определена концентрации сополимера в отфильтрованном растворе. Результаты представлены в таблице 1С ниже. Как показано в таблице 1С, рассматриваемый динамический сополимер адсорбируется на цементных частицах гораздо медленнее, чем обычно применяемые поликарбоксилатные диспергирующие добавки, независимо от того, какой тип цемента используется.

Результаты также показывают, что дополнительные сайты связывания развиваются с течением времени, как фрагменты, которые защищают или блокируют потенциальные сайты связывания, гидролизуются в цементной композиции, сохраняя удобоукладываемость смеси цементной композиции

| Таблица 1С   |   |                 |                   |                      |        |
|--------------|---|-----------------|-------------------|----------------------|--------|
|              | Диспергирующая добавка                  | Доза<br>(% цмт) | Цемент            | Адсорбция полимера % |        |
|              |   |                 |                   | 5 мин                | 65 мин |
| Пр.1         | Динамический сополимер                  | 0.280           | Essroc Nazareth   | 47.6                 | 68.0   |
| Сравн. Пр.6  | Обычно применяемый Поликар-<br>боксилат | 0.120           | Essroc Nazareth   | 94.6                 | 99.9   |
| Пр.2         | Динамический сополимер                  | 0.260           | Lehigh Evansville | 54.8                 | 75.6   |
| Сравн. Пр.7  | Обычно применяемый Поликар-<br>боксилат | 0.120           | Lehigh Evansville | 91.8                 | 100.0  |
| Пр.3         | Динамический сополимер                  | 0.270           | Lafarge Whitehall | 45.3                 | 70.2   |
| Сравн. Пр.8  | Обычно применяемый Поликар-<br>боксилат | 0.120           | Lafarge Whitehall | 97.0                 | 100.0  |
| Пр.4         | Динамический сополимер                  | 0.210           | Holcim I/II       | 67.9                 | 91.2   |
| Сравн. Пр.9  | Обычно применяемый Поликар-<br>боксилат | 0.120           | Holcim I/II       | 98.1                 | 100.0  |
| Пр.5         | Динамический сополимер                  | 0.220           | Ash Grove TX      | 61.4                 | 84.3   |
| Сравн. Пр.10 | Обычно применяемый Поликар-<br>боксилат | 0.120           | Ash Grove TX      | 95.3                 | 100.0  |

#### Примеры 11-15

Образцы высокощелочных цементных композиций были приготовлены путем смешивания цемента, песка, камня и воды в гравитационном бетоносмесителе, с наличием добавок, как показано в таблице 2 ниже. Примеры 12-15 включают примесь рассматриваемого динамического сополимера, в то время как сравнительный пример 11 включает обычно применяемую поликарбоксилатную диспергирующую добавку. Динамические сополимеры по примерам 12, 13, 14, и 15 включают остатки малеиновой кислоты и гидроксипропилакрилата, виниловые эфиры компонента В и С, которые имеют боковые группы полиэтилен гликоля с MW 500 и 3000, 1100 и 5800, 500 и 5800,

и, 1100 и 3000, соответственно.

Осадка, которая при этом является мерой удобоукладываемости, была определена в соответствии с ASTM C143. Содержание воздуха (ASTM C231), время схватывания (ASTM C403), и прочность при сжатии (ASTM C39) каждой композиции были также определены, приведены в Таблице 2. Как показано в Таблице 2 и на Фиг.2, рассматриваемый динамический сополимер используемый в примерах 12-15 сохраняет удобоукладываемость цементной композиции дольше, чем полимеры используемые в сравнительном примере 11, в то же время не оказывая существенного влияния на содержание воздуха, время схватывания, или прочность при сжатии.

Таблица 2

|   | Сравн. Пр.11                       | Пр.12                  | Пр.13                  | Пр.14                  | Пр.15                |
|---|------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| Диспергирующая добавка                            | Обычно применяемый Поликарбоксилат | Динамический сополимер | Динамический сополимер | Динамический сополимер | Динамический полимер |
| Доза (% цмт)                                      | 0.118                              | 0.131                  | 0.151                  | 0.160                  | 0.127                |
| Цемент  | Saylors I/II                       | Saylors I/II           | Saylors I/II           | Saylors I/II           | Saylors I/II         |
| Доза (% цмт)                                      | 0.002                              | 0.002                  | 0.002                  | 0.002                  | 0.002                |
| Противовспенивающая добавка                       | ТБФ                                | ТБФ                    | ТБФ                    | ТБФ                    | ТБФ                  |
| Цемент кг/м <sup>3</sup> (фунт/ярд <sup>3</sup> ) | 329 (554)                          | 328 (552)              | 331 (557)              | 331 (558)              | 331 (558)            |
| Песок кг/м <sup>3</sup> (фунт/ярд <sup>3</sup> )  | 713 (1201)                         | 710 (1197)             | 717 (1208)             | 719(1211)              | 718 (1210)           |
| Камень кг/м <sup>3</sup> (фунт/ярд <sup>3</sup> ) | 1110 (1871)                        | 1107 (1866)            | 1117 (1883)            | 1120 (1887)            | 1119 (1885)          |
| Вода кг/м <sup>3</sup> (фунт/ярд <sup>3</sup> )   | 165 (278)                          | 164 (277)              | 166 (280)              | 166 (280)              | 166 (280)            |
| Осадка см (дюйм)                                  |                                    |                        |                        |                        |                      |
| Изначально  | 17.1 (6.75)                        | 17.9 (7.00)            | 17.1 (6.75)            | 15.9 (6.25)            | 17.9 (7.00)          |
| 25 мин.   | 15.2 (6.00)                        | 14.0 (5.50)            | 16.5 (6.50)            | 16.5 (6.50)            | 12.7 (5.00)          |
| 45 мин.   | 12.1 (4.75)                        | 10.2 (4.00)            | 14.6 (5.75)            | 14.6 (5.75)            | 9.53 (3.75)          |
| 65 мин.   | 7.62 (3.00)                        | 12.7 (5.00)            | 14.0 (5.50)            | 9.53 (3.75)            | 8.26 (3.25)          |
| Содержание воздуха (%)                            |                                    |                        |                        |                        |                      |
| Изначально  | 3.3                                | 3.6                    | 2.7                    | 2.5                    | 2.6                  |
| 25 мин.   | 0.0                                | 0.0                    | 0.0                    | 0.0                    | 0.0                  |
| 45 мин.   | 0.0                                | 0.0                    | 0.0                    | 0.0                    | 0.0                  |
| 65 мин.   | 2.1                                | 2.2                    | 2.1                    | 2.2                    | 2.3                  |
| Начало схватывания (час)                          | 5.2                                | 5.7                    | 5.9                    | 5.4                    | 5.5                  |

|  | Сравн. Пр.11                       | Пр.12                  | Пр.13                  | Пр.14                  | Пр.15                |
|--|------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| Диспергирующая добавка                       | Обычно применяемый Поликарбоксилат | Динамический сополимер | Динамический сополимер | Динамический сополимер | Динамический полимер |
| Конец схватывания (час)                      | 6.8                                | 7.7                    | 7.3                    | 7.1                    | 7.3                  |
| Прочность при сжатии Н/мм <sup>2</sup> (psi) |                                    |                        |                        |                        |                      |
| 1 день                                       | 18.89 (2740)                       | 18.82 (2730)           | 18.41 (2670)           | 19.44 (2820)           | 17.31 (2510)         |
| 7 дней                                       | 35.72 (5180)                       | 34.54 (5010)           | 34.20 (4960)           | 34.13 (4950)           | 34.34 (4980)         |
| 28 дней                                      | 43.44 (6300)                       | 38.96 (5650)           | 40.89 (5930)           | 42.06 (6100)           | 40.13 (5820)         |
| ТБФ = трибутилфосфат                         |                                    |                        |                        |                        |                      |

### Примеры 16-21

Образцы высокощелочных цементных композиций были приготовлены путем смешивания цемента, песка, камня и воды в гравитационном бетоносмесителе, с наличием добавок, как показано в Таблице 3 ниже. Примеры 17-21 включают примесь рассматриваемого динамического сополимера, в то время как сравнительный пример 16 включает обычно применяемую поликарбоксилатную диспергирующую добавку. Динамические сополимеры по примерам от 17 до 21 включают остатки малеиновой кислоты и гидроксипропилакрилата, виниловые эфиры компонента В и С, которые

имеют боковые группы полиэтилен гликоля с MW 1100 и 5800.

Осадка, которая при этом является мерой удобоукладываемости, была определена в соответствии с ASTM C143. Содержание воздуха (ASTM C231), время схватывания (ASTM C403), и прочность при сжатии (ASTM C39) каждой композиции были также определены, приведены в Таблице 3. Как показано в Таблице 3 и на Фиг.3, рассматриваемый динамический сополимер используемый в примерах 17-21 сохраняет удобоукладываемость цементной композиции дольше, чем полимеры используемые в сравнительном примере 16, в то же время не оказывая существенного влияния на содержание воздуха, время схватывания, или прочность при сжатии.

Таблица 3

|   | Сравн. Пр.16                    | Пр.17                  | Пр.18                  | Пр.19                  | Пр.20                  | Пр.21                  |
|---|---------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Диспергирующая добавка                            | Обычно применяемый Поликарбонат | Динамический сополимер | Динамический сополимер | Динамический сополимер | Динамический сополимер | Динамический сополимер |
| Доза (% цмт)                                      | 0.12                            | 0.17                   | 0.15                   | 0.15                   | 0.16                   | 0.15                   |
| Цемент  | Saylors I/II                    | Saylors I/II           | Saylors I/II           | Saylors I/II           | Saylors I/II           | Saylors I/II           |
| Доза (% цмт)                                      | 0.004                           | 0.004                  | 0.004                  | 0.004                  | 0.004                  | 0.004                  |
| Противовспенивающая добавка                       | ТБФ                             | ТБФ                    | ТБФ                    | ТБФ                    | ТБФ                    | ТБФ                    |
| Цемент кг/м <sup>3</sup> (фунт/ярд <sup>3</sup> ) | 332 (560)                       | 332 (559)              | 331 (558)              | 331 (558)              | 332 (559)              | 332 (559)              |
| Песок кг/м <sup>3</sup> (фунт/ярд <sup>3</sup> )  | 715 (1205)                      | 714 (1204)             | 713 (1202)             | 713 (1202)             | 714 (1204)             | 714 (1203)             |
| Камень кг/м <sup>3</sup> (фунт/ярд <sup>3</sup> ) | 1123 (1892)                     | 1122 (1890)            | 1120 (1887)            | 1120 (1887)            | 1122 (1890)            | 1120 (1888)            |
| Вода кг/м <sup>3</sup> (фунт/ярд <sup>3</sup> )   | 170 (286)                       | 170 (286)              | 170 (286)              | 170 (286)              | 170 (286)              | 170 (286)              |
| Осадка см (дюйм)                                  |                                 |                        |                        |                        |                        |                        |
| Изначально  | 16.5 (6.50)                     | 14.0 (5.50)            | 14.6 (5.75)            | 14.2 (6.00)            | 14.0 (5.50)            | 14.6 (5.75)            |
| 25 мин.   | 19.1 (7.50)                     | 17.9 (7.00)            | 14.0 (5.50)            | 19.1 (7.50)            | 15.2 (6.00)            | 14.0 (5.50)            |
| 45 мин.   | 15.9 (6.25)                     | 15.9 (6.25)            | 14.6 (5.75)            | 15.9 (6.25)            | 18.4 (7.25)            | 13.3 (5.25)            |
| 65 мин.   | 10.8 (4.25)                     | 10.8 (4.25)            | 10.8 (4.25)            | 9.53 (3.75)            | 16.5 (6.50)            | 11.4 (4.50)            |
| Содержание воздуха (%)                            |                                 |                        |                        |                        |                        |                        |
| Изначально  | 1.9                             | 2.0                    | 2.2                    | 2.2                    | 2.0                    | 2.1                    |
| 25 мин.   | 0.0                             | 0.0                    | 0.0                    | 0.0                    | 0.0                    | 0.0                    |
| 45 мин.   | 0.0                             | 0.0                    | 0.0                    | 0.0                    | 0.0                    | 0.0                    |
| 65 мин.   | 1.9                             | 1.9                    | 1.9                    | 1.9                    | 2.2                    | 2.0                    |
| Начало схватывания (час)                          | 6.3                             | 6.3                    | 5.9                    | 5.8                    | 6.3                    | 6.3                    |
| Конец схватывания (час)                           | 7.8                             | 7.7                    | 7.3                    | 7.5                    | 7.8                    | 7.9                    |
| Прочность при сжатии Н/мм <sup>2</sup> (psi)      |                                 |                        |                        |                        |                        |                        |
| 1 день  | 18.62 (2700)                    | 19.58 (2840)           | 19.58 (2840)           | 19.86 (2880)           | 19.10 (2770)           | 19.10 (2770)           |
| 7 дней  | 37.51 (5440)                    | 37.65 (5460)           | 35.16 (5100)           | 34.79 (5045)           | 35.16 (5100)           | 33.51 (4860)           |
| 28 дней   | 41.30 (5990)                    | 42.96 (6230)           | 42.96 (6230)           | 43.51 (6310)           | 42.82 (6210)           | 41.58 (6030)           |
| ТБФ = трибутилфосфат                              |                                 |                        |                        |                        |                        |                        |

### Примеры 22-24

Образцы цементных композиций были приготовлены путем смешивания цемента, песка, камня и воды в гравитационном бетоносмесителе, с наличием добавок, в количествах, указанных в таблице 4 ниже. Примеры 23 и 24 включают добавку рассматриваемого динамического сополимера, в то время как сравнительный пример 22 включает обычно применяемую поликарбонатную диспергирующую добавку. Динамические сополимеры по примерам 23 и 24 включают остатки малеиновой кислоты и гидроксипропилакрилата, и виниловые эфиры компонента В и С, которые имеют

боковые группы полиэтилен гликоля с MW 1100 и 5800.

Осадка, которая при этом является мерой удобоукладываемости, была определена в соответствии с ASTM 0143. Содержание воздуха (ASTM C231), время схватывания (ASTM C403), и прочность при сжатии (ASTM C39) каждой композиции были также определены, приведены в таблице 4. Как показано в таблице 4 и на фиг.1, рассматриваемый динамический сополимер используемый в примерах 23 и 24 сохраняет удобоукладываемость цементной композиции дольше, чем полимеры, используемые в сравнительном примере 22, в то же время не оказывая существенного влияния на содержание воздуха, время схватывания, или прочность при сжатии.

Таблица 4

|   | Сравн. Пр.22                            | Пр.23                  | Пр.24                  |
|---|---|------------------------|------------------------|
| Диспергирующая добавка                            | Обычно применяемый Поликар-<br>боксилат | Динамический сополимер | Динамический сополимер |
| Доза (% цмт)                                      | 0.10                                    | 0.154                  | 0.130                  |
| Цемент  | Lafarge II                              | Lafarge II             | Lafarge II             |
| Доза (% цмт)                                      | 0.004                                   | 0.004                  | 0.004                  |
| Противовспенивающая до-<br>бавка                  | ТБФ                                     | ТБФ                    | ТБФ                    |
| Цемент кг/м <sup>3</sup> (фунт/ярд <sup>3</sup> ) | 334 (562)                               | 333 (561)              | 333 (561)              |
| Песок кг/м <sup>3</sup> (фунт/ярд <sup>3</sup> )  | 717 (1209)                              | 717 (1208)             | 717 (1208)             |
| Камень кг/м <sup>3</sup> (фунт/ярд <sup>3</sup> ) | 1126 (1898)                             | 1125 (1896)            | 1125 (1896)            |
| Вода кг/м <sup>3</sup> (фунт/ярд <sup>3</sup> )   | 167 (281)                               | 166 (280)              | 166 (280)              |
| Осадка см (дюйм)                                  |   |                        |                        |
| Изначально  | 17.1 (6.75)                             | 17.9 (7.00)            | 16.5 (6.50)            |
| 25 мин.   | 15.2 (6.00)                             | 15.9 (6.25)            | 17.9 (7.00)            |
| 45 мин.   | 12.7 (5.00)                             | 18.4 (7.25)            | 17.1 (6.75)            |
| 65 мин.   | 8.26 (3.25)                             | 17.9 (7.00)            | 17.1 (6.75)            |
| Содержание воздуха (%)                            |   |                        |                        |
| 5 мин.  | 2.0                                     | 2.1                    | 2.1                    |
| 65 мин.   | 1.7                                     | 2.0                    | 2.3                    |
| Начало схватывания (час)                          | 4.6                                     | 5.0                    | 4.8                    |
| Конец схватывания (час)                           | 6.0                                     | 6.3                    | 6.2                    |
| Прочность при сжатии Н/мм <sup>2</sup> (psi)      |   |                        |                        |
| 1 день  | 14.76 (2140)                            | 16.27 (2360)           | 14.34 (2080)           |
|   |   |                        |                        |
|   | Сравн. Пр.22                            | Пр.23                  | Пр.24                  |
| Диспергирующая добавка                            | Обычно применяемый Поликар-<br>боксилат | Динамический сополимер | Динамический сополимер |
| 7 дней  | 34.82 (5050)                            | 35.85 (5200)           | 33.99 (4930)           |
| 28 дней   | 44.13 (6400)                            | 44.75 (6490)           | 43.58 (6320)           |
| ТБФ = трибутил фосфат                             |   |                        |                        |

### Примеры 25-29

Образцы композиций самоуплотняющегося бетона (СУБ) были приготовлены путем смешивания цемента, песка, камня и воды в гравитационном бетоносмесителе, с наличием добавок, как показано в таблице 2 ниже. Примеры 26-29 включают добавка рассматриваемого динамического сополимера, в то время как сравнительный пример 25 включает обычно применяемую поликарбоксилатную диспергирующую добавку. Динамические сополимеры по примерам 26, 27, 28 и 29 включают остатки малеиновой кислоты и гидроксипропилакрилата, и виниловые эфиры компонента В и С, которые имеют боковые группы полиэтиленгликоля с MW 500 и 3000, 1100 и 5800, 500 и 5800, и, 1100 и 3000, соответственно.

Удобоукладываемость каждой цементной композиции, которой соответствует диаметр

растекания осадки, была основана на ASTM C143 тесте осадки. Конус был заполнен цементной композицией при указанных промежутках времени, и был немедленно удален и растекание композиции было измерено. Заданный конус для измерения осадки цементных композиций для подбора композиций смеси СУБ композиции составлял 25±2 дюйма. Содержание воздуха, время схватывания (ASTM C403), и прочность при сжатии (ASTM C39) каждой композиции были также определены, приведено в таблице 5. Как показано в таблице 5 и на фиг.5, рассматриваемый динамический сополимер, используемый в примерах 26-29 сохраняет удобоукладываемость цементной композиции дольше, чем полимер, используемый в сравнительном примере 25, не оказывая ущерба по содержанию воздуха, времени схватывания или прочности при сжатии.

| Таблица 5   |                                    |                        |                        |                        |                        |
|---|------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|   | Сравн. Пр.25                       | Пр.26                  | Пр.27                  | Пр.28                  | Пр.29                  |
| Диспергирующая добавка                            | Обычно применяемый Поликарбоксилат | Динамический сополимер | Динамический сополимер | Динамический сополимер | Динамический сополимер |
| Доза (% цмт)                                      | 0.20                               | 0.30                   | 0.30                   | 0.30                   | 0.30                   |
| Цемент  | Saylors I/II                       | Saylors I/II           | Saylors I/II           | Saylors I/II           | Saylors I/II           |
| Доза (% цмт)                                      | 0.008                              | 0.008                  | 0.008                  | 0.008                  | 0.008                  |
| Противовспенивающая добавка                       | ТБФ                                | ТБФ                    | ТБФ                    | ТБФ                    | ТБФ                    |
| Доза г/кг (oz/cwt) (унция/тонна)                  | 3.1 (5.0)                          | 3.1 (5.0)              | 3.1 (5.0)              | 3.1 (5.0)              | 3.1 (5.0)              |
| Модификатор вязкости                              | VMA 362                            | VMA 362                | VMA 362                | VMA 362                | VMA 362                |
| Цемент кг/м <sup>3</sup> (фунт/ярд <sup>3</sup> ) | 404 (681)                          | 399 (672)              | 395 (666)              | 398 (670)              | 402 (677)              |
| Песок кг/м <sup>3</sup> (фунт/ярд <sup>3</sup> )  | 727 (1225)                         | 718 (1210)             | 711 (1198)             | 715 (1205)             | 723 (1219)             |
| Камень кг/м <sup>3</sup> (фунт/ярд <sup>3</sup> ) | 1042 (1756)                        | 1030 (1735)            | 1019 (1717)            | 1025 (1728)            | 1036 (1747)            |
| Вода кг/м <sup>3</sup> (фунт/ярд <sup>3</sup> )   | 178 (301)                          | 177 (298)              | 174 (294)              | 176 (296)              | 178 (300)              |
| Диаметр растекания осадки см (дюйм)               |                                    |                        |                        |                        |                        |
| Изначально  | 63.5 (25.00)                       | 43.2 (17.00)           | 39.4 (15.50)           | 40.0(15.75)            | 57.2 (22.50)           |
| 25 мин.   | 55.9 (22.00)                       | 60.3 (23.75)           | 49.5 (19.50)           | 61.6 (24.25)           | 71.1 (28.00)           |
| 45 мин.   | 54.6 (21.50)                       | 64.8 (25.50)           | 57.2 (22.50)           | 62.9 (24.75)           | 71.1 (28.00)           |
| 65 мин.   | 48.9 (19.25)                       | 67.3 (26.50)           | 55.9 (22.00)           | 63.5 (25.00)           | 66.0 (26.00)           |
| Содержание воздуха(%)                             |                                    |                        |                        |                        |                        |
| Изначально  | 1.6                                | 2.8                    | 3.8                    | 3.2                    | 2.1                    |
| 25 мин.   | 0.0                                | 0.0                    | 0.0                    | 0.0                    | 0.0                    |
| 45 мин.   | 0.0                                | 0.0                    | 0.0                    | 0.0                    | 0.0                    |
| 65 мин.   | 2.7                                | 0.8                    | 2.3                    | 1.1                    | 1.3                    |
| Начало схватывания (час)                          | 7.5                                | 10.7                   | 8.2                    | 9.3                    | 11.4                   |
| Конец схватывания (час)                           | 9.3                                | 12.3                   | 10.1                   | 11.0                   | 12.8                   |
| Прочность при сжатии Н/мм <sup>2</sup> (psi)      |                                    |                        |                        |                        |                        |
| 1 день  | 21.72 (3150)                       | 20.55 (2980)           | 23.58 (3420)           | 21.72 (3150)           | 17.17 (2490)           |
| 7 дней  | 40.20 (5830)                       | 40.13 (5820)           | 41.92 (6080)           | 40.34 (5850)           | 39.37 (5710)           |
| 28 дней   | 48.06 (6970)                       | 49.58 (7190)           | 50.06 (7260)           | 48.40 (7020)           | 47.48 (6930)           |
| ТБФ = трибутилфосфат                              |                                    |                        |                        |                        |                        |
| VMA 362 = добавка, модифицирующая вязкость        |                                    |                        |                        |                        |                        |

Следует подразумевать, что воплощения, которые описаны здесь, являются всего навсего образцовыми, и что квалифицированный специалист в данной области может сделать изменения и модификации, не отходя от сущности и объема изобретения. Все

такие изменения и модификации, предназначенные для включения в объем изобретения, как описано выше. Кроме того, все раскрытые воплощения являются не обязательно в качестве альтернативы, так как различные воплощения изобретения могут быть объединены для того, чтобы обеспечить желаемый результат.

5

### Формула изобретения

1. Способ получения цементных композиций удерживающих осадку или удерживающих осадку с высокой ранней прочностью, который включает смешивание гидравлического цемента, заполнителя, воды и удерживающей осадку добавки, в котором удерживающая осадку добавка содержит динамический поликарбоксилатный сополимер, который содержит остатки по крайней мере следующих мономеров,

10

А) ненасыщенной дикарбоновой кислоты,

В) по крайней мере одного этиленненасыщенного алкенилового эфира, который имеет  $C_{2-4}$  оксиалкиленовую цепь с от 1 до 25 звеньев,

15

С) по крайней мере одного этиленненасыщенного алкенилового эфира, который имеет  $C_{2-4}$  оксиалкиленовую цепь с от 26 до 300 звеньев, и

Д) этиленненасыщенного мономера, который содержит гидролизующуюся в цементной композиции часть, в котором остаток этиленненасыщенного мономера, когда гидролизуется, содержит активный сайт связывания для компонента цементной композиции,

20

где отношение кислотного мономера компонента А к алкениловым эфирам компонента В плюс компонента С (А):(В+С) составляет от 1:2 до 2:1,

отношение кислотного мономера компонента А к этиленненасыщенному мономеру компонента D, содержащему гидролизующуюся часть составляет от 16:1 до 1:16.

25

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что дикарбоновая кислота представляет собой по крайней мере одну из малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты, цитраконовой кислоты, глутаконовой кислоты, 3-метилглутаконовой кислоты, мезаконовой кислоты, муконовой кислоты, травматовой кислоты.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что по крайней мере один из

30

этиленненасыщенных мономеров компонента В или компонента С содержит группу  $C_{2-8}$  алкенилового эфира.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что по крайней мере один из алкениловых эфиров компонента В или компонента С представляет собой виниловый, аллиловый или (мет)аллиловый эфир, или является произведенным из  $C_{2-8}$  ненасыщенного спирта.

35

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что  $C_{2-8}$  незамещенный спирт представляет собой по крайней мере один из винилового спирта, (мет)аллилового спирта, изопренола, или метилбутенола.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что по крайней мере одна из боковых групп алкенилового эфира компонента В или компонента С содержит по крайней мере одно  $C_4$  оксиалкиленовое звено.

40

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что оксиалкиленовое звено содержит по крайней мере один из оксида этилена, оксида пропилена, или их комбинаций.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что гидролизующаяся часть содержит по крайней мере один из  $C_{1-20}$  алкилового эфира,  $C_{1-20}$  аминоалкилового эфира,  $C_{2-20}$  спирта,  $C_{2-20}$  аминок спирта или амида.

45

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что этиленненасыщенный мономер компонента D содержит по крайней мере один из алкил акрилатов, алкил метакрилатов,



гидроксиалкил акрилатов, гидроксиалкил метакрилатов, алкиловых моно- или ди-сложных эфиров малеиновой кислоты, или гидроксиалкиловых моно- или ди-сложных эфиров малеиновой кислоты.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что этиленненасыщенный мономер компонента D представляет собой по крайней мере один из ангидрида или имида, необязательно представляет собой по крайней мере один из малеинового ангидрида или малеимида.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что этиленненасыщенный мономер компонента D представляет собой сложный эфир акриловой кислоты с функциональной группой сложного эфира, содержащий гидролизующуюся часть, необязательно, в котором функциональная группа сложного эфира представляет собой по крайней мере один из гидроксипропила или гидроксиэтила.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что сополимер содержит остатки более чем одного этиленненасыщенного мономера компонента D, содержащего гидролизующуюся часть.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что более чем один этиленненасыщенный мономер компонента D, содержащий гидролизующуюся часть включает остатки:

- а) более чем одного типа этиленненасыщенного мономера;
- б) более чем одной гидролизующейся части; или
- с) комбинаций а) и б).

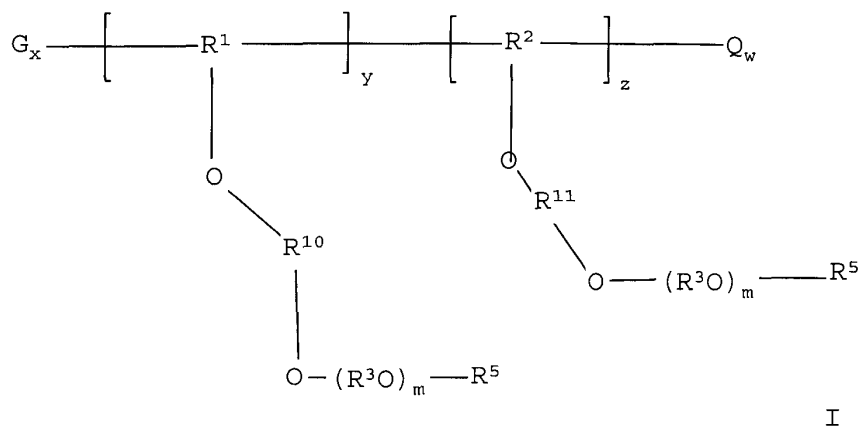
14. Способ по п.12, отличающийся тем, что более чем одна гидролизующаяся часть содержит по крайней мере одну функциональную группу C<sub>2-20</sub> спирта.

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что отношение кислотного мономера компонента А к алкениловым эфирам компонента В плюс компонента С (А):(В+С) составляет необязательно от 0.8:1 до 1.5:1, и молярное отношение (В):(С) составляет от 0.95:0.05 до 0.5:0.95, необязательно от 0.85:0.15 до 0.15:0.85.

16. Способ по п.1, отличающийся тем, что отношение кислотного мономера компонента А к этиленненасыщенному мономеру компонента D, содержащему гидролизующуюся часть составляет необязательно от 4:1 до 1:4, необязательно от около 3:1 до около 1:3.

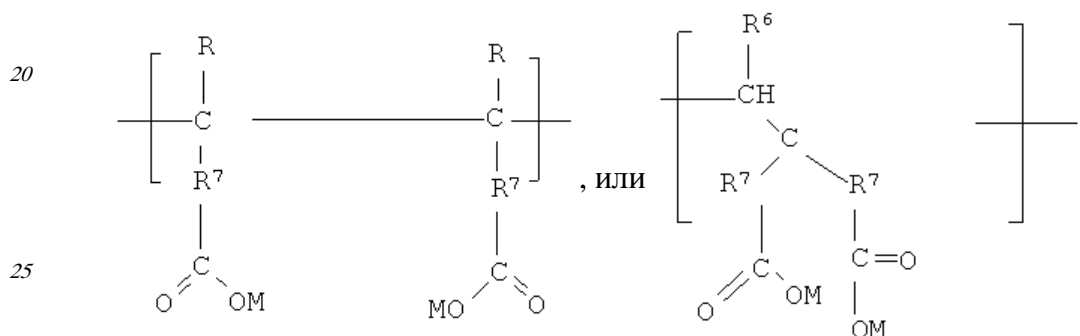
17. Способ по п.1, отличающийся тем, что сополимер дополнительно включает по крайней мере один негидролизующийся, неионогенный остаток этиленненасыщенного мономера; или остаток оксиалкиленозамещенного мономера, имеющего по крайней мере одну связь сложного эфира, амида или их смесей; или их комбинаций.

18. Способ по п.1, отличающийся тем, что сополимер представлен следующей основной формулой I:



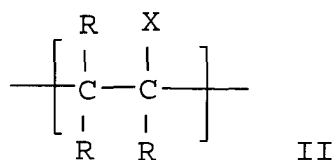
в которой R<sup>10</sup> представляет собой (C<sub>a</sub>H<sub>2a</sub>) и а представляет собой число от 2 до 8,

в которой смеси  $R^{10}$  возможны в той же молекуле полимера;  $R^{11}$  представляет собой  $(C_bH_{2b})$ , и  $b$  представляет собой число от 2 до 8, в котором смеси  $R^{11}$  возможны в той же молекуле полимера;  $R^1$  и  $R^2$  независимо друг от друга представляет собой по крайней мере один  $C_2-C_8$  линейный или разветвленный алкил;  $R^3$  представляет собой  $(CHR^9-CHR^9)_c$  где  $c =$  от 1 до 3 и  $R^9$  представляет собой, по крайней мере, один из H, метила, этила, или фенила и в которой смеси  $R^3$  возможны в той же молекуле полимера; каждое  $R^5$  представляет собой, по крайней мере, один из H,  $C_{1-20}$  (линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный) алифатический углеводородный радикал,  $C_{5-8}$  циклоалифатический углеводородный радикал, или замещенный или незамещенный  $C_{6-14}$  арильный радикал;  $m =$  от 1 до 25,  $n =$  от 26 до 300,  $w =$  от 0,125 до 8, необязательно от 0,5 до 2, кроме того необязательно от 0,8 до 1,5,  $x =$  от 0,5 до 2, необязательно от 0,8 до 1,5,  $y =$  от 0,05 до 0,95, необязательно от 0,15 до 0,85, и  $z =$  от 0,05 до 0,95, необязательно от 0,15 до 0,85;  $y+z=1$ ; каждое G представлено посредством по крайней мере одного из:



где каждое R независимо представляет собой H или  $CH_3$ ; каждое M независимо представляет собой H, катион одновалентного металла, такого как щелочной металл, или  $(1/2)$  катион двухвалентного металла, такого как щелочноземельный металл, ион аммония или остаток органического амина; и каждое  $R^6$  в каждом случае независимо обозначает H или  $C_{1-3}$  алкил; каждое  $R^7$  независимо представляет собой связь,  $C_{1-4}$  алкилен; и каждое Q в каждом случае обозначает по крайней мере один этиленненасыщенный мономер компонента D, который содержит гидролизующую часть.

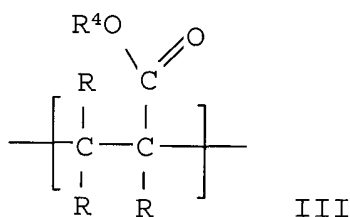
19. Способ по п.18, отличающийся тем, что остаток этиленненасыщенного мономера D, содержащий гидролизующую часть представлен следующей основной формулой II:



в которой каждое R независимо представляет собой по крайней мере один из H или  $CH_3$ ; и X представляет собой по крайней мере один из алкилового сложного эфира, гидроксиалкилового сложного эфира, алкилового амино сложного эфира, амино гидроксиалкилового сложного эфира или амида, необязательно по крайней мере один

из акриламида, метакриламида и их производных.

20. Способ по п.18, отличающийся тем, что остаток этиленненасыщенного мономера, содержащий гидролизующуюся часть представлен следующей основной формулой III:



в которой каждое R независимо представляет собой, по крайней мере, один из H или  $\text{CH}_3$ ; и  $\text{R}^4$  представляет собой, по крайней мере, один из  $\text{C}_{1-20}$  алкила или  $\text{C}_{2-20}$  гидроксиалкила.

21. Способ по п.18, отличающийся тем, что замещенный арильный радикал представляет собой по крайней мере одну из  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOR}^8$ ,  $-\text{R}^8$ ,  $-\text{OR}^8$ , гидроксильной, карбоксильной или групп сульфоновой кислоты, в которых  $\text{R}^8$  представляет собой водород или  $\text{C}_{1-20}$  алифатический углеводородный радикал.

22. Способ по п.19, отличающийся тем, что амид представлен посредством  $-\text{NH-R}^5$ , где  $\text{R}^5$  представляет собой, по крайней мере, один из H,  $\text{C}_{1-20}$  (линейный или разветвленный, замещенный или незамещенный) алифатический углеводородный радикал,  $\text{C}_{5-8}$  циклоалифатический углеводородный радикал, или замещенный или незамещенный  $\text{C}_{6-14}$  арильный радикал; необязательно, в котором замещенный арильный радикал представляет собой по крайней мере одну из  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOR}^8$ ,  $-\text{R}^8$ ,  $-\text{OR}^8$ , гидроксильной, карбоксильной или групп сульфоновой кислоты, в которых  $\text{R}^8$  представляет собой водород или  $\text{C}_{1-20}$  алифатический углеводородный радикал.

23. Способ по п.1, отличающийся тем, что цементная композиция дополнительно содержит обычно применяемый поликарбоксилатный сополимер.

24. Способ по п.1, отличающийся тем, что цементная композиция представляет собой сборную цементную композицию, способ кроме того включает формирование отлитых на месте или сборных цементных элементов из смеси.

25. Способ по п.1, отличающийся тем, что цементная композиция представляет собой готовую смесь цементной композиции.

26. Способ по п.1, отличающийся тем, что цементная композиция представляет собой высоконаполненную цементную композицию, которая включает по крайней мере 10 массовых процентов по крайней мере одного из вулканических туфов, мелкодисперсных минеральных наполнителей, инертных наполнителей или их смесей.

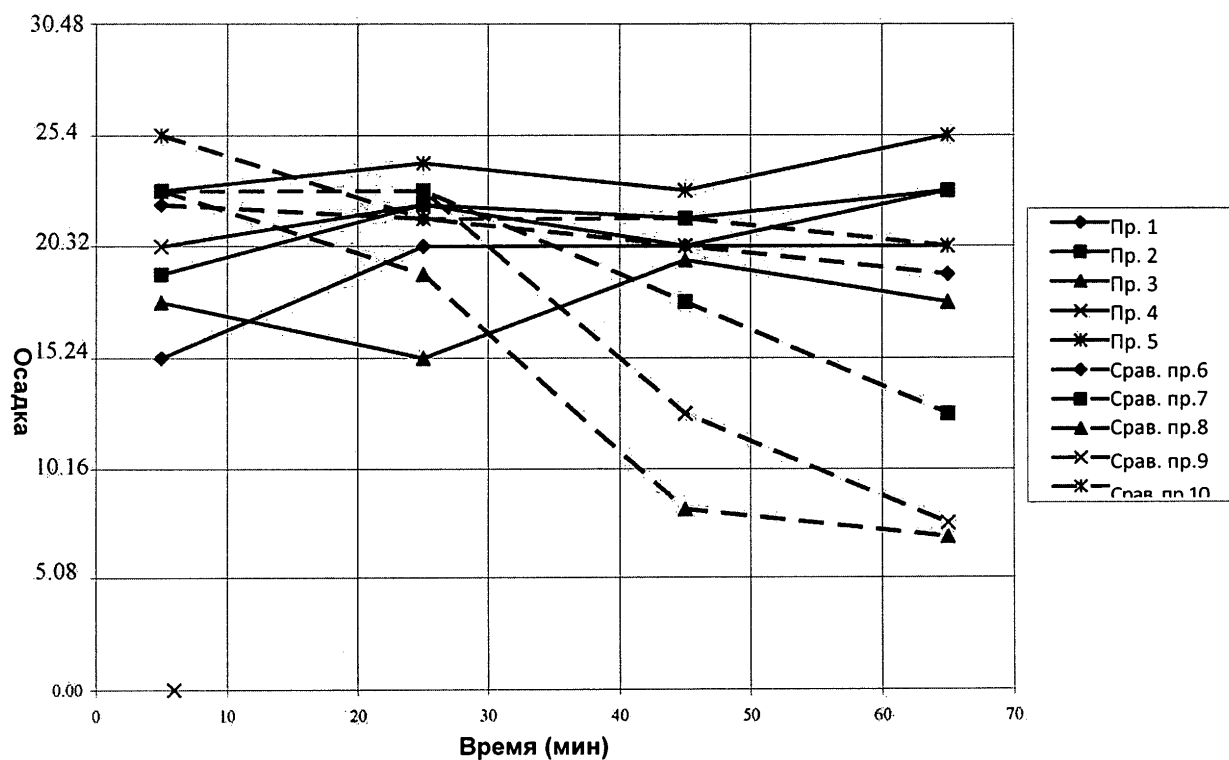
27. Способ по п.1, отличающийся тем, что включает добавление в цементную смесь дополнительной водопонижающей композиции в виде компонента добавки или отдельно.

28. Способ по п.27, отличающийся тем, что водопонижающая композиция содержит, по крайней мере, одну из традиционных пластифицирующих добавок, обычно применяемых поликарбоксилатных диспергирующих агентов, полиаспартатных диспергирующих агентов или олигомерных диспергирующих агентов.

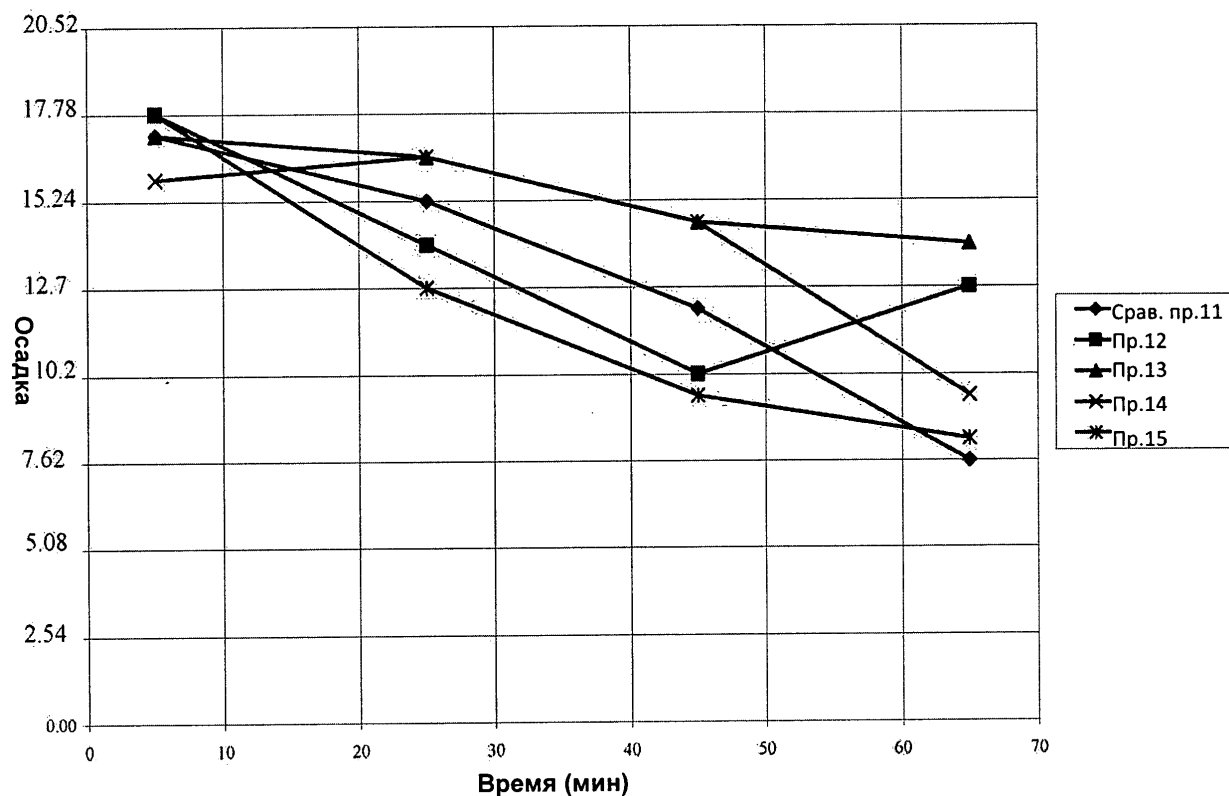
29. Способ по п.28, отличающийся тем, что традиционная пластифицирующая добавка

представляет собой, по крайней мере, одну из лигносульфонатов, меламиновых сульфонатных смол, сульфированных меламиноформальдегидных конденсатов или солей сульфированных меламиносульфонатных конденсатов.

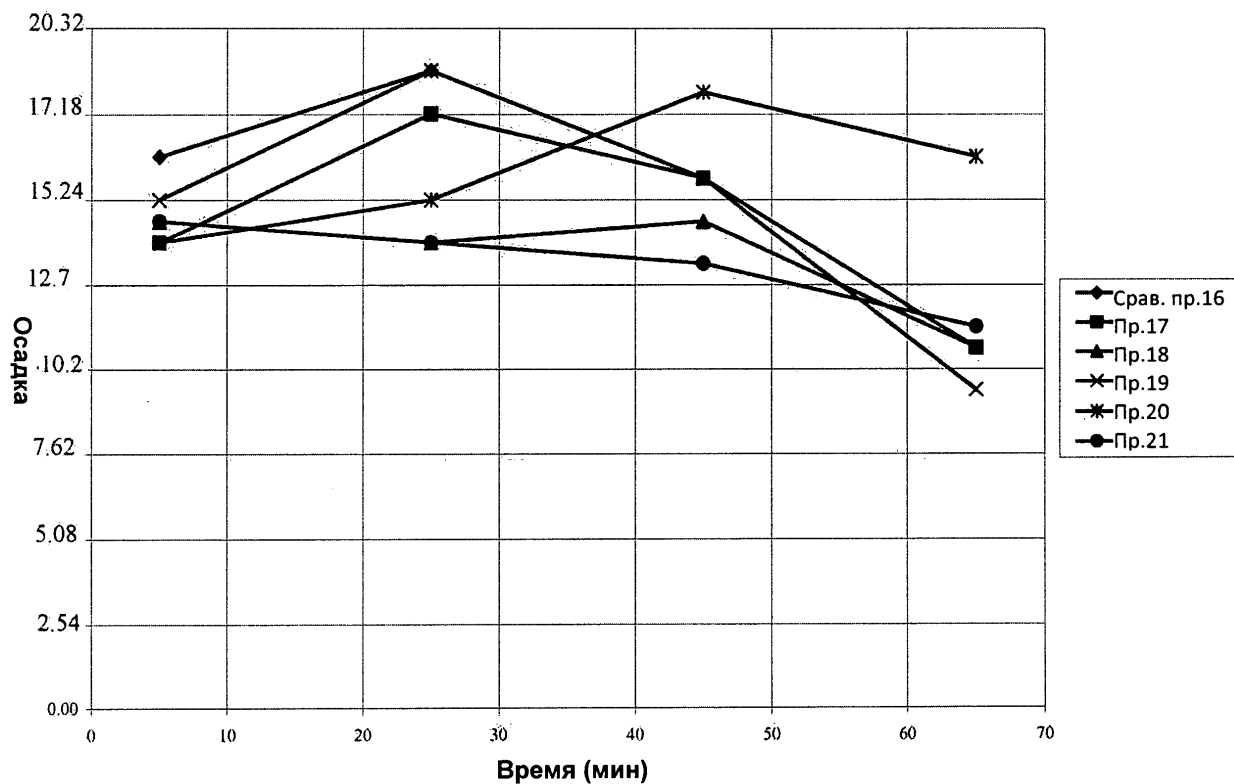
30. Способ по п.1, отличающийся тем, что включает введение дополнительной добавки или добавки по крайней мере одной из воздухововлекающих добавок, 5 заполнителей, вулканических туфов, наполнителей, ускорителей/усилителей схватывания, ускорителей/усилителей агентов прочности, добавок-замедлителей схватывания, ингибиторов коррозии, смачивающих агентов, водорастворимых полимеров, агентов, модифицирующих реологические свойства, водоотталкивателей, волокон, 10 гидроизолирующих добавок, уплотняющих добавок, водооткачивающих вспомогательных агентов, фунгицидных добавок, бактерицидных добавок, инсектицидных добавок, мелкодисперсных минеральных добавок, восстановителей щелочной реактивности, красителей, добавок, улучшающих связывания, добавок, сокращающих усадку, или их смесей.



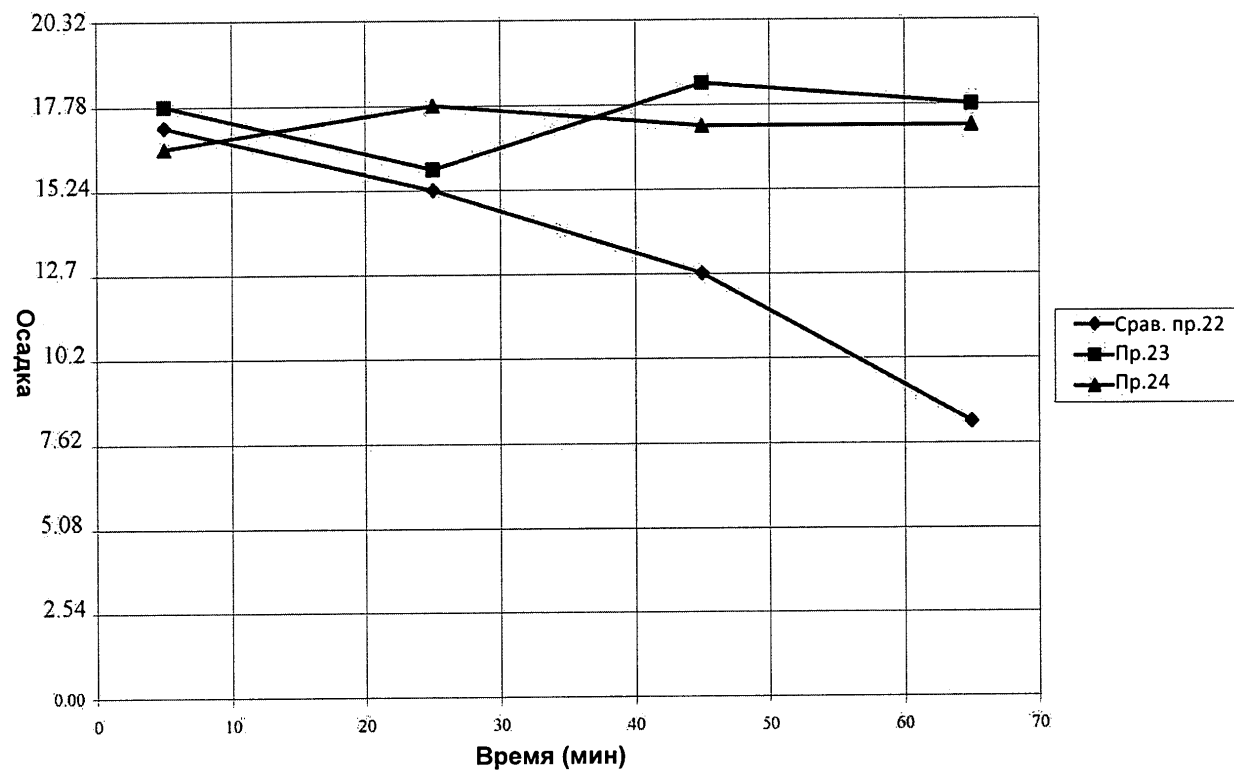
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

