



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101328030 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 17

(21) 申请号 200810144651. 2

审查员 赵建华

(22) 申请日 2008. 02. 19

(30) 优先权数据

2007-038220 2007. 02. 19 JP

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 山川勉 捧刚明

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

C04B 12/00 (2006. 01)

C04B 7/32 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6841232 B2, 2005. 01. 11, 第 17 栏第 50 行 - 第 18 栏第 61 行.

US 20060100355 A1, 2006. 05. 11, [0025]、
[0036]、[0039]、[0045]、权利要求书和实施例.

权利要求书 1 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

水硬性组合物

(57) 摘要

包括促凝剂、烷基取代度为 1.6-2.5 并且为水溶性烷基纤维素或水溶性羟烷基烷基纤维素的水溶性纤维素醚以及水的水硬性组合物,其用作具有极好自流平性能、流动性随时间变化最小并且具有短凝结时间的自流平组合物或用作具有长晾置时间和短凝结时间的水泥砂浆组合物。

1. 一种用作自流平组合物的水硬性组合物,包括
水泥和 / 或石膏、集料,
促凝剂,
烷基取代度为 1.8-2.5 和羟丙氧基摩尔取代度为 0.15-0.70 的水溶性羟丙基甲基纤维素,以及
以每 100 重量份水泥、石膏和集料总量计为 22-40 重量份的水。
2. 权利要求 1 的水硬性组合物,进一步包括作为减水剂的流化剂或分散剂以及消泡剂。
3. 一种用作自流平组合物的水硬性组合物,包括
至少一种选自高铝水泥、高强早强硅酸盐水泥、超高强早强硅酸盐水泥和石膏的组分,
集料,
缓凝剂,
烷基取代度为 1.8-2.5 和羟丙氧基摩尔取代度为 0.15-0.70 的水溶性羟丙基甲基纤维素,以及
以每 100 重量份水泥、石膏和集料总量计为 22-40 重量份的水。
4. 权利要求 3 的水硬性组合物,进一步包括作为减水剂的流化剂或分散剂以及消泡剂。

水硬性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水硬性组合物,尤其是作为具有自流平能力的用作混凝土结构地板表面找平或用于房屋连续基础顶部的自流平组合物以及具有长晾置时间和短凝结时间并适于瓷砖粘贴等的水泥砂浆组合物的水硬性组合物。

[0002] 在整个说明书,术语“自流平”通常缩写为 SL。

背景技术

[0003] 由于其自流平性能,SL 组合物通常用以在混凝土结构表面找平操作中节约劳动力并提高效率的目的。其主要用于建筑中地下抹灰工程找平或房屋中连续基础顶层更水平并迅速获得广泛应用以替代常规砂浆或混凝土直接找平。用在这些地下工程和其它方法中的 SL 组合物包括石膏和水泥基组合物。

[0004] 本发明的目的在于引入一些流动性随时间变化最小并具有快速凝结时间的 SL 组合物。通过调整减水剂类型和用量、加入缓凝剂、促凝剂与缓凝剂的结合等手段设计其配方以控制相关的性能。

[0005] 对于水泥基 SL 组合物,JP-A 10-231165 公开了同时使用锂盐作为促凝剂和硫酸铝作为缓凝剂来调整适用期。在该组合物中,例如碳酸锂等的锂盐作为高铝水泥的促凝剂,硫酸铝对于高铝水泥具有缓凝效果,并指明在整个体系中结合使用缓凝剂和促凝剂。其分别对于适用期具有积极的和消极的影响,从而可以控制适用期。然而,由于所产生的效果主要由两种添加剂的比例控制,因而很难同时满足适用期和凝结时间的需要。

[0006] JP-A 63-74945 涉及一种在混凝土或砂浆中添加纤维素醚的方法。该文中公开了在泥浆中后加入纤维素醚。水溶性纤维素醚在分散和溶解之前必须用乙二醛和例如脂肪族羧酸等的酸进行预处理。

[0007] 对于石膏基 SL 组合物,JP-A 55-56057 公开了结合例如钾明矾等的促凝剂和例如硼砂等的缓凝剂使用 II 型无水石膏。尽管同时使用缓凝剂确定适用期,但是难以通过调整所加入的促凝剂和缓凝剂的用量同时满足适用期和凝结时间这两个相对的需要。

[0008] 另一方面,已知湿法和干法用于瓷砖粘贴。湿法包括使用有机粘合剂以及普通水泥基砂浆进行瓷砖粘贴。干法包括利用固定物等进行固定。其中,水泥基砂浆由于其低成本、稳定的效果和耐久性最常用于瓷砖粘贴。对于用于瓷砖粘贴的砂浆,粘附力以及瓷砖能发生粘附的晾置时间 (open time) (即适用期 (pot life)) 都十分重要。此外,需要具有短凝结时间的砂浆以满足当前更高效工程的需要。

[0009] 由于瓷砖粘附砂浆具有长晾置时间,例如,JP-A 2000-203915 公开了添加具有不同凝结延迟时间的水溶性纤维素醚的组合以增加晾置时间。如果单独使用具有长凝结延迟时间的水溶性纤维素醚,可控制晾置时间但是凝结时间被不合需要地延长。该专利从而提出与具有短凝结延迟时间的水溶性纤维素醚一起使用以控制凝结时间。这种结合确保了长晾置时间,但是凝结时间减缓,产生了不满足快速工程需要的问题。

[0010] JP-A 2000-103662 公开了一种表面处理过的水溶性纤维素醚的水溶液,在 35°C

其粘度限制到一定范围内以防止在夏天或在高温下该水溶液粘度减小。然而,无法预期使用该水溶液的瓷砖粘附砂浆具有较长的晾置时间和较短的凝结时间。在 JP-A 2000-128617 中,结合使用具有相对长缓凝时间的水溶性纤维素醚和具有缓凝效果的海藻水溶性聚合物来保证晾置时间。该方法提供显著的缓凝效果和长的晾置时间,但是具有凝结时间长的缺点。

[0011] 因此,需要一种具有长晾置时间(或长适用期)和短凝结时间的瓷砖粘附砂浆。

发明内容

[0012] 本发明的目的是提供一种具有长适用期和短凝结时间的水硬性组合物,其作为流动性随时间变化最小并具有短凝结时间的 SL 组合物或作为具有长晾置时间和短凝结时间的水泥砂浆组合物,例如瓷砖粘附砂浆和建筑地基表面配制物。

[0013] 发明人已经发现通过结合具有促凝效果的组分和为水溶性烷基纤维素或水溶性羟烷基纤维素或二者组合的水溶性纤维素醚并选择水溶性纤维素醚的烷基取代度为 1.6-2.5 可获得流动性随时间变化最小(或长适用期)并具有短凝结时间的水硬性组合物。

[0014] 本发明提供一种包括促凝剂,选自水溶性烷基纤维素、水溶性羟烷基纤维素及其混合物的水溶性纤维素醚和水的水硬性组合物。水溶性纤维素醚的烷基取代度应为 1.6-2.5。

[0015] 在一优选的实施方案中,水硬性组合物进一步包括水泥和/或石膏、集料、作为减水剂的流化剂或分散剂,和消泡剂,其中该组合物用作 SL 组合物。

[0016] 在另一个优选实施方案中,水硬性组合物进一步包括水泥和/或石膏和集料,其中该组合物用作水泥砂浆组合物。

[0017] 在另一方面,本发明提供一种包括至少一种选自高铝水泥、高强早强硅酸盐水泥、超高强早强硅酸盐水泥和石膏的组分,缓凝剂,选自水溶性烷基纤维素、水溶性羟烷基纤维素及其混合物的水溶性纤维素醚和水的水硬性组合物。水溶性纤维素醚的烷基取代度应为 1.6-2.5。水硬性组合物可进一步包括集料、作为减水剂的流化剂或分散剂,和消泡剂,其中该组合物用作 SL 组合物。

[0018] 发明益处

[0019] 本发明的水硬性组合物用作具有极好自流平性能、尤其是流动性随时间变化最小并具有短凝结时间的 SL 组合物,以及具有长晾置时间和短凝结时间的用作瓷砖粘附砂浆和建筑地基表面配制物的水泥砂浆组合物。

具体实施方式

[0020] 本发明的一个实施方案为包括促凝剂,选自水溶性烷基纤维素、水溶性羟烷基纤维素及其混合物的水溶性纤维素醚和水的水硬性组合物。在一优选的实施方案中,水硬性组合物可进一步包括水泥和/或石膏、集料、减水剂(即流化剂或分散剂)和消泡剂,其中组合物作为自流平(SL)组合物。或者,该水硬性组合物可进一步包括水泥和/或石膏和集料,其中该组合物作为水泥砂浆组合物。

[0021] 在该水硬性组合物中,促凝剂为能加速水泥水化的材料并且通常分为无机化合物和有机化合物。适合的无机化合物包括例如氯化钙和氯化钾等的氯化物;例如亚硝酸钠和

亚硝酸钙等的亚硝酸盐；例如硝酸钠和硝酸钙等的硝酸盐；例如硫酸钙、硫酸钠和明矾等的硫酸盐；例如硫氰酸钠等的硫氰酸盐；例如氢氧化钠和氢氧化钾等的氢氧化物；例如碳酸钙、碳酸钠和碳酸锂等的碳酸盐；和例如水玻璃、氢氧化铝和氧化铝等的氧化铝类似物。适合的有机化合物包括例如二乙醇胺和三乙醇胺等的胺；例如甲酸钙和乙酸钙等的钙的有机酸盐；和马来酸酐。

[0022] 促凝剂的加入量以 100 重量份总体系（在下文中指水泥、石膏和集料的总和）计可为 0.005-30 重量份，优选 0.01-10 重量份，并且更优选 0.02-5 重量份。基于此，小于 0.005 重量份的促凝剂难以加速凝结时间，而超过 30 重量份会使流动性显著改变并难以提供所需的适用期。

[0023] 在使用例如具有促凝效果的高铝水泥等的具有快速凝结时间的水泥、高强早强硅酸盐水泥和超高强早强硅酸盐水泥或例如半水石膏和无水石膏等的石膏的一些实施方案中，由于其本身具有促凝效果，取决于水泥或石膏的种类和用量可以减少促凝剂的加入量，或者甚至可不添加单独的促凝剂。当促凝效果非常强时，优选使用缓凝剂抑制快速水化。

[0024] 在水硬性组合物为 SL 组合物的实施方案中，水溶性纤维素醚作为增稠剂和保持高流动性的同时抑制材料离析至特定水平之下的离析抑制剂。其少量添加可以给予材料令人满意的抗离析性能。在另一个水硬性组合物为例如瓷砖粘附砂浆等的水泥砂浆组合物的实施方案中，水溶性纤维素醚作为给予材料充分的保水性以抑制由于变干产生的强度降低并给予砂浆适当的粘性以有利于抹灰工程的增稠剂和保水剂。

[0025] 本文所使用的水溶性纤维素醚包括烷基取代度为 1.6-2.5 的水溶性烷基纤维素和水溶性羟烷基纤维素。典型的烷基纤维素为甲基纤维素 (MC)。示例性的羟烷基纤维素包括羟丙基甲基纤维素 (HPMC)、羟乙基甲基纤维素 (HEMC) 和羟乙基乙基纤维素 (HEEC)。这些纤维素可单独或混合使用。

[0026] 水溶性纤维素醚可通过使纤维素与例如氯代甲烷、环氧丙烷或环氧乙烷等的醚化剂反应以用烷基取代纤维素中羟基上的一些氢原子而获得。其由于氢键消失而变成可水溶性的。对于取代，纤维素中每个葡萄糖环单元上被甲氧基或乙氧基取代的羟基平均数称为“取代度”，简称为 DS；并且纤维素中每个葡萄糖环单元上加入的羟丙氧基或羟乙氧基的平均摩尔数称为“摩尔取代度”，简称为 MS。对于本发明，前述参数取代度 (DS) 已经被定义。具体地，水溶性纤维素醚的烷基取代度 (DS) 为 1.6-2.5，优选为 1.7-2.5，并且更优选为 1.8-2.5。如果 DS 小于 1.6，流动性随时间发生很大变化，难以提供所需的适用期。DS 大于 2.5 的纤维素醚难以以商业上和经济上可接受的方式制备。需要注意羟丙氧基或羟乙氧基的摩尔取代度 (MS) 优选为 0.05-1.0，更优选为 0.10-0.80，进一步更优选为 0.15-0.70。

[0027] 关于引入纤维素分子中取代基的类型及其取代度和摩尔取代度的测量，参考 J. G. Gobler, E. P. Samsel 和 G. H. Beaber, *Talanta*, 9, 474 (1962)。可根据文中所述的 Zeisel-GC 法测定这些参数（即，水溶性纤维素醚与氢碘酸反应将醚中取代基转换为碘代烷基，通过气体色谱法进行定量测定）。

[0028] 在为了制备具有长适用期和快速凝结时间的水硬性组合物的尝试中，首先考虑适用期。通过延缓水泥凝结可获得长适用期。这可以通过使用特定具有缓凝效果的减水剂、缓凝剂等来获得，但是牺牲了凝结时间。另一方面，可通过使用例如高铝水泥、石膏或促凝剂等的有效加速水泥凝结的混合物来加快凝结时间，但是牺牲了适用期。当促凝剂与缓凝

剂结合使用时,产生难以控制的缺点。本发明人已经得出如下结论,通过加入促凝剂以加速凝结时间以及在初始水化条件下形成的由于在水泥、石膏等无机颗粒中吸附水溶性纤维素醚产生的水化暂时延迟以及由于特定水溶性纤维素醚和促凝剂之间的相互作用产生的促凝效果暂时延缓的状态可同时满足两个相对的参数,适用期和凝结时间的需要。

[0029] 水溶性纤维素醚对于例如水泥的水硬性物质具有缓凝效果,该效果取决于取代度。如果 DS 及 MS 值之和较大,则缓凝效果较小。这表示如当需要增加如晾置时间的适用期时,通常的做法是使用具有长凝结延迟时间(即具有低 DS)的水溶性纤维素醚。如 JP-A 2000-203915 和 JP-A 2000-128617 所述,通过结合使用促凝剂与具有较大缓凝效果(即具有低 DS)的水溶性纤维素醚一般可得到长的适用期和短的凝结时间。

[0030] 相反,本发明使用促凝剂和具有弱缓凝效果的水溶性纤维素醚确保长的适用期和短的凝结时间。这很大程度上归因于用以延缓水化反应并发挥表面活性作用的具有高 DS 的水溶性纤维素醚。特别地,假定具有高 DS 的水溶性纤维素醚不仅吸附于水泥以延缓其水化反应,而且暂时延缓在硅酸钙上促凝剂的作用以增加适用期。由于该延缓效果持续较短,固有的凝结效果几乎没有延缓,使得加快初始凝结时间。通常认为部分由于水泥颗粒的聚集导致水泥浆流动性降低。然而,具有高 DS 的水溶性纤维素醚由于其化学结构而具有高的表面活性作用,表面活化或分散作用避免了水泥颗粒的聚集。

[0031] 对于 SL 组合物,水溶性纤维素醚应优选具有在 20℃ 的 2.0 重量%的水溶液中利用 20 转/分钟下的布氏粘度计测定的 5-100,000 毫帕·秒的粘度,更优选 10-90,000 毫帕·秒并且进一步更优选 15-80,000 毫帕·秒。如果粘度小于 5 毫帕·秒,可能材料抗离析性能不足。如果粘度大于 100,000 毫帕·秒,SL 组合物可能变得太粘稠而无法提供必要的自流平特性,其表层会起皱从表面脱离,并且粘度的过度增加会阻碍消泡剂的消泡作用,导致形成气泡孔洞并且强度降低。

[0032] 对于水泥砂浆组合物,该水溶性纤维素醚应优选具有在 20℃ 的 2.0 重量%的水溶液中利用 20 转/分钟下的布氏粘度计测定的 100-200,000 毫帕·秒的粘度,更优选 300-180,000 毫帕·秒并且进一步更优选 500-150,000 毫帕·秒。如果粘度小于 100 毫帕·秒,可能保水性不足,难以提供足够的粘结力。如果粘度大于 200,000 毫帕·秒,提供足够的可塑性进行涂覆所必须的水的用量可能增加,导致水灰比变高、强度可能下降。

[0033] 对于 SL 组合物,水溶性纤维素醚的加入量以 100 重量份总体系计优选为 0.02-0.5 重量份,更优选为 0.03-0.45 重量份并且进一步更优选为 0.04-0.4 重量份。如果用量小于 0.02 重量份,所得到组合物提供的抗离析性能可能不足,产生渗漏、集料沉淀并且凝固强度不均匀,甚至导致粉化和裂缝。如果用量大于 0.5 重量份,所得到的组合物可能过于粘稠并且流动性较差,SL 组合物所必需的自流平性能降低,其表层可能起皱从表面脱离,并且粘度的过度增加会阻碍消泡剂的消泡作用,导致形成气泡孔洞并且强度降低。

[0034] 对于水泥砂浆组合物,水溶性纤维素醚的加入量以 100 重量份总体系计优选为 0.05-1.0 重量份,更优选为 0.08-0.80 重量份并且进一步更优选为 0.10-0.70 重量份。如果用量小于 0.05 重量份,保水性可能不足并且由于变干使强度下降。如果用量大于 1.0 重量份,提供足够的可塑性进行涂覆所必须的水的用量可能增加,导致水灰比变高、可能强度下降。

[0035] 只要不对水硬性组合物的物理性能产生不利影响,可以使用例如聚乙烯醇、聚氧

化乙烯、聚乙二醇和聚丙烯酰胺等的合成聚合物和例如果胶、明胶、酪蛋白、威兰胶、洁冷胶、刺槐豆胶和胍尔豆胶等的天然聚合物。

[0036] 对于 SL 组合物,水的加入量以 100 重量份总体系计优选为 15-50 重量份,更优选为 20-45 重量份并且进一步更优选为 22-40 重量份。如果水的加入量大于 50 重量份,可导致材料离析或凝固显著延迟。如果水的加入量小于 15 重量份,即使使用减水剂等也可能不会得到必要的自流平性能。

[0037] 对于水泥砂浆组合物,水的加入量以 100 重量份总体系计优选为 15-40 重量份,更优选为 17-37 重量份并且进一步更优选为 20-35 重量份。如果水的加入量大于 40 重量份,可导致材料离析或保水性不足,从而粘结强度较低。如果水的加入量小于 15 重量份,无法获得必要的塑性,使得抹灰工作变得困难。

[0038] 除了上述组分,本发明的水硬性组合物可进一步包括水泥、石膏、集料、减水剂(流化剂或分散剂)、消泡剂、缓凝剂、聚合物乳液等。

[0039] 本文所使用的水泥可选自普通硅酸盐水泥、高强早强硅酸盐水泥、中热硅酸盐水泥、高炉矿渣硅酸盐水泥、硅石水泥、粉煤灰水泥、高铝水泥、超高强早强硅酸盐水泥等。可以接受以石膏部分或全部代替水泥。本文所使用的石膏可为无水石膏、半水石膏等。一些情况下可使用二水石膏。

[0040] 在一个使用具有促凝作用的高铝水泥、高强早强硅酸盐水泥或超高强早强硅酸盐水泥制备水泥基 SL 组合物的实施方案中,优选附加使用普通硅酸盐水泥。优选地,高强早强硅酸盐水泥与普通硅酸盐水泥以 100 : 0-1 : 99 的重量比混合,并且其它具有促凝作用的组分与普通硅酸盐水泥以 70 : 30-1 : 99 的重量比混合。

[0041] 对于 SL 组合物,水泥和石膏的加入量以总体系重量计为 15-85%,优选 20-80%,并且更优选 25-75%。如果加入量小于 15 重量%,会不利地显著延迟组合物凝结或者甚至可能不凝结。如果加入量大于 85 重量%,会不利地发生干缩或自收缩,导致凝结表面开裂。

[0042] 对于水泥砂浆组合物,水泥和石膏的加入量以总体系重量计为 25-80%,优选 30-75%,并且更优选 35-70%。如果加入量小于 25 重量%,不利的是可能无法获得令人满意的粘结强度。如果加入量大于 80 重量%,可能会不利地发生干缩或自收缩,导致凝结表面开裂。

[0043] 本文使用的集料包括河砂、山砂、海砂、陆地砂、压碎砂和其它通常用于制备预拌混凝土或作为灰泥细集料的砂。对于 SL 和水泥砂浆组合物,集料的粒径至多 5 毫米,优选至多 2 毫米并且更优选至多 1 毫米。粒径的下限优选为至少 0.0001 毫米,并且更优选为至少 0.001 毫米。过大的粒径可能使得 SL 组合物流动性较差。如果粒径过小,所需的用水量可能增加。需要注意本文所使用的术语“粒径”是使用标准筛通过筛分法测定。

[0044] 对于 SL 组合物,集料的加入量以总体系重量计为 15-85%,优选 20-80%,并且更优选 25-75%。如果加入量大于 85 重量%,水硬性物质的含量降低从而组合物的凝结可能显著延迟或者甚至可能不凝结。如果加入量小于 15 重量%,水硬性物质的含量增加从而由于干缩可能产生裂缝。

[0045] 对于水泥砂浆组合物,集料的加入量以总体系重量计为 20-75%,优选 25-70%,并且更优选 30-65%。如果加入量大于 75 重量%,水硬性物质的含量降低从而组合物的凝结可能显著延迟或者甚至可能不凝结。如果加入量小于 20 重量%,水硬性物质的含量增加

从而由于干缩可能产生裂缝。

[0046] 本文中可使用任意可商购的减水剂（流化剂或分散剂或超塑化剂）。实例包括三聚氰胺基、木素基和聚羧酸盐基化合物。

[0047] 减水剂的加入量以 100 重量份总体系计优选为约 0.01- 约 5 重量份。最佳用量的确定可取决于其类型或等级。对于 SL 组合物，由于需要使用最小量的水获得良好的流动性，因而使用减水剂。如果减水剂的用量过小，对于实现其目的重量无效。如果减水剂的用量过大，可导致例如渗漏和骨料沉降等的材料离析，使强度降低或产生粉化。

[0048] 本文使用的消泡剂包括聚醚、硅氧烷、醇、矿物油、植物油和非离子表面活性剂。

[0049] 消泡剂的加入量以 100 重量份总体系计优选为 0.1-5 重量份，并且更优选为 0.2-4 重量份。如果用量小于 0.1 重量份，夹带的空气可能不会被释放，从而对表面质量产生不利的影 响，甚至导致强度降低。如果用量大于 5 重量份，对消泡效果可能不会有进一步的改善。

[0050] 在本发明实践中，如果必要可加入缓凝剂以抑制水泥水化或延缓石膏的快速水化。缓凝剂的实例包括例如葡糖酸、柠檬酸和葡庚糖酸等的羟基羧酸，其与钠、钾、钙、镁和铵的无机盐，例如葡萄糖、果糖、半乳糖、蔗糖、木糖、阿糖、核糖、低聚糖和葡聚糖等的糖类和硼酸。

[0051] 缓凝剂的加入量以 100 重量份总体系计优选为 0.005-50 重量份。当石膏等用作水硬性物质时，小于 0.005 重量份的用量可能难以提供所需的适用期。如果用量大于 50 重量份，初始凝结时间可能显著延长。

[0052] 在本发明实践中，如果必要可使用聚合物乳液以改善对基体的粘附性或耐磨性。尽管液态聚合物乳液通常用于工厂制备 SL 组合物的情况，但是可以使用液态或可再分散粉末形态的聚合物乳液。大多数商业可获得的用于现场拌和预混合物的乳液为粉末（可再分散）型聚合物乳液。示例性的聚合物乳液包括醋酸乙烯酯树脂、叔碳酸（versatate）乙 烯酯树脂、醋酸乙烯酯-叔碳酸乙烯酯树脂、丙烯酸类树脂、醋酸乙烯酯-丙烯酸共聚物、醋酸乙烯酯-叔碳酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物和苯乙烯-丁二烯共聚物。对于 SL 组合物，加入聚合物乳液以改善耐久性等并改善表面硬度等。对于例如瓷砖粘附砂浆或建筑地基表面配制物等的水泥砂浆组合物的情况下，将它们用以增加粘结强度。

[0053] 对于 SL 和水泥砂浆组合物两者而言，聚合物乳液的加入量以固体计算并以 100 重量份总体系计优选为 0.5-15 重量份并且更优选为 0.5-10 重量份。如果聚合物乳液加入量小于该范围，可能难以获得所需的耐久性和粘结力。如果聚合物乳液加入量大于该范围，可能夹杂空气，导致例如表面外面破坏和强度降低等的缺陷。

[0054] 本发明的水硬性组合物可通过结合上述具体组分制成，尤其是对于 SL 组合物，则通过结合水泥和 / 或石膏、集料、减水剂（流化剂或分散剂）、消泡剂、促凝剂、水溶性纤维素醚和可选的其它组分制成，而对于水泥砂浆组合物则通过结合水泥和 / 或石膏、集料、促凝剂、水溶性纤维素醚和可选的其它组分、均匀混合、加入水并进一步混合而制成。

[0055] 当本发明的组合物用作 SL 组合物时，通过重力浇注或泵送加以应用。当组合物用作水泥砂浆组合物时，通过抹灰涂覆或泵喷射加以应用。

[0056] 实施例

[0057] 下面给出了本发明的实施例，用于说明而非进行限制。术语“pbw”指重量份。

- [0058] 实施例 1-11 及比较例 1-7
- [0059] I. 水泥基 SL 组合物
- [0060] < 使用的组分 >
- [0061] 水泥 A :普通硅酸盐水泥 (Taiheiyo Cement Corp. 公司) 45pbw
- [0062] 水泥 B :普通硅酸盐水泥 (Taiheiyo Cement Corp. 公司) 25pbw+
- [0063] 高强早强硅酸盐水泥 (Taiheiyo Cement Corp. 公司) 20pbw
- [0064] 集料 : (1) 硅砂 (0.07-0.6 毫米) 25pbw
- [0065] (2) 硅砂 (0.05-0.1 毫米) 30pbw
- [0066] 促凝剂 : 甲酸钙 (促凝剂 A)
- [0067] 碳酸锂 (促凝剂 B)
- [0068] 亚硝酸钠 (促凝剂 C)
- [0069] 氯化钙 (促凝剂 D)
- [0070] 缓凝剂 : 葡糖酸钠 (试剂级)
- [0071] 聚合物乳液 : DM2072P (可再分散粉末树脂, Nichigo-Mowinyl Co., Ltd. 公司) 1.5pbw
- [0074] 减水剂 : Coaflo NF-100 (Taiheiyo Material Corp. 公司) 0.5pbw
- [0075] 消泡剂 : SN-14HP (San Nopco Ltd. 公司) 0.15pbw
- [0076] 水溶性纤维素醚 : 列于表 1, 0.1pbw
- [0077] 水 : 28pbw
- [0078] II. 石膏基 SL 组合物
- [0079] < 所使用的组分 >
- [0080] 石膏 : 煅烧石膏 (工业用) 51pbw
- [0081] 无机粉末 : 碳酸钙粉末 (工业用) 20pbw
- [0082] 氢氧化钙粉末 (工业用) 1pbw
- [0083] 集料 : (1) 硅砂 (0.07-0.6 毫米) 18pbw
- [0084] (2) 硅砂 (0.05-0.1 毫米) 10pbw
- [0085] 缓凝剂 : 柠檬酸钠 (试剂级)
- [0086] 减水剂 : Coaflo NF-100 (Taiheiyo Material Corp. 公司) 1pbw
- [0087] 消泡剂 : SN-14HP (San Nopco Ltd. 公司) 0.20pbw
- [0088] 水溶性纤维素醚 : 列于表 1, 0.1pbw
- [0089] 水 : 43pbw
- [0090] 表 1
- [0091]

	水溶性纤维素醚	DS	MS	2 重量%水溶液的粘度 (毫帕·秒)	凝结延迟时间 (分钟)
实施例 1	HPMC	1.6	0.15	29,500	65
实施例 2	HPMC	1.7	0.16	29,300	50
实施例 3	HPMC	1.8	0.15	30,100	38

实施例 4	HPMC	2.0	0.25	30,200	20
实施例 5	HPMC	2.2	0.26	29,000	18
实施例 6	HPMC	2.5	0.28	28,000	12
实施例 7	HEMC	1.7	0.30	29,000	35
实施例 8	MC	1.7	-	28,500	73
实施例 9	HEEC	1.8	0.15	29,700	39
实施例 10	HPMC	2.0	0.25	30,150	20
实施例 11	HPMC	1.8	0.15	30,100	38
比较例 1	HPMC	1.4	0.20	27,500	93
比较例 2	HEMC	1.5	0.20	29,000	71
比较例 3	MC	1.5	-	30,100	125
比较例 4	HPMC	1.7	0.16	29,300	50
比较例 5	HPMC	1.4	0.20	27,500	98
比较例 6	HEEC	1.4	0.15	27,700	108
比较例 7	HPMC	1.4	0.20	27,500	93

[0092] HPMC :羟丙基甲基纤维素

[0093] HEMC :羟乙基甲基纤维素

[0094] MC :甲基纤维素

[0095] HEEC :羟乙基乙基纤维素

[0096] <DS 和 MS 的测定 >

[0097] 根据 J. G. Gobler, E. P. Samsel 和 G. H. Beaber, Talanta, 9, 474 (1962) 所述的 Zeisel-GC 法测定水溶性纤维素醚的取代度 (DS) 和摩尔取代度 (MS)。

[0098] <粘度的测定 >

[0099] 在 20℃ 下利用 20 转 / 分钟下的布氏粘度计测定水溶性纤维素醚 2.0 重量 % 水溶液的粘度。

[0100] <凝结延迟时间的评估 >

[0101] 水溶性纤维素醚的凝结延迟时间确定为素水泥 (不含水溶性纤维素醚) 与其中加有 0.2 重量 % 水溶性纤维素醚的普通硅酸盐水泥的凝结时间之间的差异。素水泥的凝结时间利用通过监控水泥浆 (水灰比为 1.0) 中释放的热量观察其随时间变化的双传导 (twin conduction) 微热量计测定。这基于具有根据日本工业标准 (JIS) R-5201 水泥凝结测试法测定的 C₃S 最大热量峰值时间为约 162 分钟这样的素水泥值的普通硅酸盐水泥的初始和最终凝结时间平均值。

[0102] < 制备 >

[0103] 5 升的砂浆混合器中装满预定体积的水。通过搅拌加入预定量的除了水之外的上述给定的组分（粉末）的预混物。持续混合 3 分钟，得到水泥和石膏基 SL 组合物。

[0104] 表 2 显示了水泥基组合物 I 和石膏基组合物 II 的区别、促凝剂的类型和用量以及缓凝剂的用量。

[0105] 表 2

[0106]

	水硬性物质类型	促凝剂类型	促凝剂用量 (pbw)	缓凝剂用量 (pbw)
实施例 1	水泥 A	A	2.0	0
实施例 2	水泥 A	A	2.0	0
实施例 3	水泥 A	B	2.5	0
实施例 4	水泥 A	C	3.0	0
实施例 5	水泥 A	D	1.0	0
实施例 6	水泥 A	A	2.0	0
实施例 7	水泥 A	A	2.0	0
实施例 8	水泥 A	A	2.0	0
实施例 9	水泥 A	A	2.0	0
实施例 10	石膏	-	0	0.075
实施例 11	水泥 B	A	1.0	0
比较例 1	水泥 A	A	2.0	0
比较例 2	水泥 A	A	2.0	0
比较例 3	水泥 A	A	2.0	0
比较例 4	水泥 A	-	0	0
比较例 5	水泥 A	-	0	0.5
比较例 6	水泥 A	-	0	0
比较例 7	石膏	-	0	0

[0107] 这些组合物利用下述方法进行测试,结果示于表 3。

[0108] <实验方法>

[0109] 1. SL 流动实验 (根据 JASS 15M 103)

[0110] 置于玻璃板上的内径为 50 毫米、高度为 51 毫米的圆柱体填满 SL 组合物并随后拿起圆柱体,其中的 SL 组合物在玻璃板上铺开。测量铺开的 SL 组合物的直径。

[0111] 2. SL 组合物温度

[0112] 调整各个组分的温度以使混合的 SL 组合物的温度为 $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 。

[0113] 3. 流动性随时间变化

[0114] 根据 JASS 15M 103 在内径为 50 毫米并且高度为 51 毫米的圆柱容器 (流动容器) 中填满 SL 组合物,在测定流动值之前保持一段时间。保持时间为 60 分钟。流动比为 60 分钟后的流动值除以填充后即时 (0 分钟) 的流动值。接近于 1.0 的流动比意味着 SL 组合物流动性随时间变化较小。可以判断流动比为 0.75 或更高的组合物是令人满意的。

[0115] 4. 初始凝结时间 (根据日本工业标准 (JIS)A-6204,附件 1)

[0116] 在内径或短边至少为 150 毫米并且内部高度至少为 150 毫米的圆柱形或箱形金属容器中填满 SL 组合物并保存在温度为 $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 、湿度为至少 80% 的室内。使用具有液压或弹力装置的抗压陷力实验器向针状物上施加传动力,测定抗压陷力值。初始凝结时间是抗压陷力值达到 3.5 牛顿 / 平方毫米所经过的时间。

[0117] 表 3

[0118]

	流动值 (毫米)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	流动比	初始凝结时间 (分钟)
实施例 1	208	20.5	0.77	241
实施例 2	208	21.0	0.80	235
实施例 3	211	21.1	0.85	223
实施例 4	215	20.7	0.88	220
实施例 5	213	20.5	0.87	218
实施例 6	210	21.1	0.87	221
实施例 7	205	22.0	0.81	233
实施例 8	207	21.0	0.80	213
实施例 9	208	21.5	0.78	230
实施例 10	217	20.7	0.76	115
实施例 11	210	21.2	0.79	210

比较例 1	203	20.7	0.45	315
比较例 2	201	20.5	0.40	330
比较例 3	200	21.0	0.41	335
比较例 4	213	21.5	0.60	378
比较例 5	218	21.0	0.70	447
比较例 6	211	22.0	0.37	355
比较例 7	213	22.3	0.20	33

[0119] 如表 3 所示,使用具有根据本发明给定范围内 DS 的水溶性纤维素醚时,表示流动性随时间变化的流动比等于或大于 0.75,意味着流动性随时间变化最小或适用期长。初始凝结时间为 245 分钟或更少。

[0120] 相反,在使用 DS 小于 1.6 的水溶性纤维素醚的比较例 1-3 中,表示流动性随时间变化的流动比等于或小于 0.45,意味着流动性随时间显著变化或适用期短。由于这些水溶性纤维素醚的缓凝效果,初始凝结时间缓慢。

[0121] 不含促凝剂的比较例 4 显示出流动比和初始凝结时间低于可接受水平。省略促凝剂,加入缓凝剂进行替代以延长适用期的比较例 5 显示出流动比和初始凝结时间低于可接受水平。

[0122] 使用 DS 小于 1.6 的水溶性纤维素醚的比较例 6 显示出低流动比。示例性石膏基 SL 组合物的比较例 7 由于省略缓凝剂而显示出低流动比。

[0123] 实施例 12-20 及比较例 8-11

[0124] III. 水泥砂浆组合物 (瓷砖粘附砂浆)

[0125] < 使用的组分 >

[0126] 水泥 : 普通硅酸盐水泥 (Taiheiyo Cement Corp. 公司) 50pbw

[0127] 集料 : (1) 硅砂 (0.07-0.6 毫米) 25pbw

[0128] (2) 硅砂 (0.05-0.1 毫米) 25pbw

[0129] 促凝剂 : 甲酸钙 (促凝剂 A)

[0130] 碳酸锂 (促凝剂 B)

[0131] 亚硝酸钠 (促凝剂 C)

[0132] 氯化钙 (促凝剂 D)

[0133] 缓凝剂 : 葡糖酸钠 (试剂级)

[0134] 水溶性纤维素醚 : 列于表 4, 0.2pbw

[0135] 水 : 23pbw

[0136] 表 4

[0137]

	水溶性纤维素醚	DS	MS	2 重量%水溶液的粘度 (毫帕·秒)	凝结延迟时间 (分钟)
实施例 12	HPMC	1.6	0.15	29,500	65
实施例 13	HPMC	1.7	0.16	29,300	50
实施例 14	HPMC	1.8	0.15	30,100	38
实施例 15	HPMC	2.0	0.25	30,200	20
实施例 16	HPMC	2.2	0.26	29,000	18
实施例 17	HPMC	2.5	0.28	28,000	12
实施例 18	HEMC	1.7	0.30	29,000	35
实施例 19	HEEC	1.8	0.15	29,700	39
实施例 20	MC	1.7	-	28,500	73
比较例 8	HPMC	1.4	0.20	27,500	93
比较例 9	HEMC	1.7	0.30	29,000	35
比较例 10	HPMC	1.7	0.16	29,300	50
比较例 11	HEEC	1.4	0.15	27,700	108

[0138] HPMC :羟丙基甲基纤维素

[0139] HEMC :羟乙基甲基纤维素

[0140] HEEC :羟乙基乙基纤维素

[0141] MC :甲基纤维素

[0142] 需要注意根据前述实施例测定取代度 (DS)、摩尔取代度 (MS)、粘度和凝结延迟时间。

[0143] < 制备 >

[0144] 预混和除了水之外的上述预定量的组分 (粉末)。5 升的砂浆混合器填充以该预混合物并干混进行 1 分钟。通过搅拌加入预定体积的水。混合持续 3 分钟,得到水泥砂浆组合物。

[0145] 表 5 显示了促凝剂的类型和用量以及缓凝剂的用量。

[0146] 表 5

[0147]

	水硬性物质类型	促凝剂类型	促凝剂用量 (pbw)	缓凝剂用量 (pbw)

实施例 12	水泥	A	2.0	0
实施例 13	水泥	B	2.5	0
实施例 14	水泥	C	3.0	0
实施例 15	水泥	D	1.0	0
实施例 16	水泥	A	2.0	0
实施例 17	水泥	A	2.0	0
实施例 18	水泥	A	2.0	0
实施例 19	水泥	A	2.0	0
实施例 20	水泥	A	2.0	0
比较例 8	水泥	A	2.0	0
比较例 9	水泥	-	0	0
比较例 10	水泥	-	0	0.5
比较例 11	水泥	A	2.0	0

[0148] 这些组合物利用下述方法进行测试,结果示于表 6。

[0149] < 实验方法 >

[0150] 1. 流动台流动实验 (根据日本工业标准 (JIS)A-5201)

[0151] 使用由流动台和流动锥组成的流动实验装置。流动锥是顶部直径为 70 毫米、底部直径为 100 毫米并且高度为 60 毫米的截头圆锥体容器。流动锥填充以砂浆组合物并随后拿起流动锥。然后流动台在 15 秒内经历 15 次下落运动。测量表示台面流动的铺展砂浆的直径。

[0152] 2. 瓷砖粘附砂浆温度

[0153] 调整各个组分的温度以使混合的瓷砖粘附砂浆的温度为 $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 。

[0154] 3. 保水性实验 (根据日本工业标准 (JIS)A-6916)

[0155] 直径为 11 厘米的滤纸置于玻璃板上,内径为 50 毫米、高度为 10 毫米并且厚度为 3 毫米的环置于纸上。砂浆置于环中,环上盖有另一个玻璃板。将组合体翻转。保持 60 分钟,期间水渗入到滤纸中。测量渗出水斑迹的直径。依据环体的内径和水的铺展计算保水性。

[0156] 4. 稠度变化实验

[0157] 依据 JIS A-6916 测量一段时间后的台面流动值。经历的时间为 60 分钟。在 JIS A-6916 中所述的数学式中代入测量值来计算相对于初始值的稠度变化百分比。等于或小于 5% 的稠度变化百分比是令人满意的。

[0158] 5. 晾置时间

[0159] 根据 JIS A-6916, 瓷砖粘附砂浆施加于工业硅酸钙板上形成 4 毫米的涂层。一片瓷砖置于涂层上, 通过钢压板对其施加压力用于压力附着, 使得砂浆层变为 2 毫米厚。其后马上将瓷砖剥离并且测量瓷砖背面沉积的砂浆的量。20 分钟后重复测量所应用的砂浆。

[0160] 根据下述等式计算砂浆沉积变化百分比:

$$[0161] \quad AD = [(AD_0 - AD_{20}) / AD_0] \times 100$$

[0162] 其中 AD 为砂浆沉积变化 (%), AD_0 为初始砂浆沉积, 并且 AD_{20} 为 20 分钟后砂浆沉积。等于或大于 70% 的砂浆沉积变化是令人满意的。

[0163] 6. 初始凝结时间 (根据 JIS A-6204, 附件 1)

[0164] 如前述 SL 组合物实施例测定初始凝结时间。

[0165] 表 6

[0166]

	台面流动 (毫米)	温度 (°C)	保水性 (%)	稠度变化 (%)	砂浆沉积 变化 (%)	初始凝结时 间 (分钟)
实施例 12	175	22.8	91.0	3.9	87.3	345
实施例 13	173	22.2	90.5	3.7	88.5	346
实施例 14	176	22.1	90.7	3.0	89.7	337
实施例 15	169	21.5	88.5	2.0	91.9	320
实施例 16	170	21.7	89.0	1.3	93.0	313
实施例 17	169	20.5	90.0	1.1	94.5	308
实施例 18	171	20.7	91.0	0.2	94.3	307
实施例 19	165	21.3	87.7	4.0	87.0	365
实施例 20	168	21.5	85.0	3.0	86.0	377
比较例 8	171	22.1	88.0	22.5	60.4	172
比较例 9	170	20.9	89.0	25.0	68.6	703
比较例 10	168	21.0	88.7	1.6	85.6	995
比较例 11	175	22.3	85.5	27.3	55.5	497

[0167] 从表 6 中可见, 当使用具有根据本发明给定范围内 DS 的水溶性纤维素醚时, 表示塑性随时间变化的稠度变化等于或小于 4%, 并且用以简单测量晾置时间的砂浆沉积变化等于或大于 86%, 意味着长的适用期。初始凝结时间为 377 分钟或更少。

[0168] 相反, 在使用 DS 小于 1.6 的水溶性纤维素醚的比较例 8 中, 表示塑性随时间变化的稠度变化低至 22.5%, 意味着短的适用期, 并且砂浆沉积变化低至 60.4%。不含促凝剂

的比较例 9 显示出稠度变化、砂浆沉积变化和初始凝结时间低于可接受水平。省略促凝剂加入缓凝剂进行替代以延长适用期的比较例 10 显示出初始凝结时间低于可接受水平。使用 DS 小于 1.6 的水溶性纤维素醚的比较例 11 显示出稠度变化和砂浆沉积变化低于可接受水平。

[0169] 实施例 21-24 及比较例 12

[0170] IV. 水泥砂浆组合物（建筑地基表面配制物）

[0171] < 使用的组分 >

[0172] 水泥：普通硅酸盐水泥（Taiheiyo Cement Corp. 公司）70pbw

[0173] 集料：(3) 硅砂（0.05-0.20 毫米）10pbw

[0174] (4) 硅砂（0.05-0.15 毫米）15pbw

[0175] (5) 碳酸钙粉末（0.05-0.15 毫米）5pbw

[0176] 促凝剂：甲酸钙（促凝剂 A）

[0177] 碳酸锂（促凝剂 B）

[0178] 水溶性纤维素醚：列于表 7, 0.25pbw

[0179] 水：27pbw

[0180] 表 7

[0181]

	水溶性纤维素醚	DS	MS	2 重量%水溶液的粘度（毫帕·秒）	凝结延迟时间（分钟）
实施例 21	HPMC	1.6	0.15	29,500	65
实施例 22	HEMC	1.7	0.30	29,000	35
实施例 23	HEEC	1.8	0.15	29,700	39
实施例 24	MC	1.7	-	28,500	73
比较例 12	HPMC	1.4	0.20	27,500	93

[0182] HPMC：羟丙基甲基纤维素

[0183] HEMC：羟乙基甲基纤维素

[0184] HEEC：羟乙基乙基纤维素

[0185] MC：甲基纤维素

[0186] 需要注意如前述实施例测定取代度（DS）、摩尔取代度（MS）、粘度和凝结延迟时间。

[0187] < 制备 >

[0188] 预混和除了水之外的预定量的上述给定组分（粉末）。5 升的砂浆混合器填充以预混合物并干混进行 1 分钟。通过搅拌加入预定体积的水。混合持续 3 分钟，得到水泥砂浆组合物。

[0189] 表 8 显示了促凝剂的类型和用量。

[0190] 表 8

[0191]

	水硬性物质类型	促凝剂类型	促凝剂用量 (pbw)
实施例 21	水泥	A	2.0
实施例 22	水泥	B	2.5
实施例 23	水泥	A	2.0
实施例 24	水泥	B	2.5
比较例 12	水泥	A	2.0

[0192] 这些组合物利用下述方法进行测试,结果示于表 9。

[0193] < 实验方法 >

[0194] 1. 流动台流动实验 (根据 JIS A-5201)

[0195] 使用由流动台和流动锥组成的流动实验装置。流动锥是顶部直径为 70 毫米、底部直径为 100 毫米并且高度为 60 毫米的截头圆锥体容器。流动锥填充以砂浆组合物并随后拿起流动锥。然后流动台在 15 秒内经历 15 次下落运动。测量表示台面流动的铺展砂浆的直径。

[0196] 2. 建筑基础配制物温度

[0197] 调整各个组分的温度以使混合的建筑地基表面配制物的温度为 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 。

[0198] 3. 保水性实验 (根据 JIS A-6916)

[0199] 直径为 11 厘米的滤纸置于玻璃板上,内径为 50 毫米、高度为 10 毫米并且厚度为 3 毫米的环置于纸上。砂浆置于环中,环上盖有另一个玻璃板。将组合体翻转。保持 60 分钟,期间水渗入到滤纸中。测量渗出水斑迹的直径。依据环体的内径和水的铺展计算保水性。

[0200] 4. 稠度变化实验

[0201] 依据 JIS A-6916 测量一段时间后的台面流动值。经历的时间为 60 分钟。通过在 JIS A-6916 中所述的数学式中代入测量值来计算相对于初始值的稠度变化百分比。等于或小于 7% 的稠度变化百分比是令人满意的。

[0202] 5. 初始凝结时间 (根据 JIS A-6204,附件 1)

[0203] 如前述 SL 组合物实施例测定初始凝结时间。

[0204] 表 9

[0205]

	台面流动 (毫米)	温度 ($^\circ\text{C}$)	保水性 (%)	稠度变化 (%)	初始凝结时间 (分钟)
实施例 21	170	22.5	89.0	2.5	410

实施例 22	167	21.2	90.1	4.1	390
实施例 23	168	21.1	89.5	4.5	397
实施例 24	171	22.0	88.7	5.7	425
比较例 12	170	22.0	88.0	20.5	433

[0206] 从表 9 中可见,当使用具有根据本发明给定范围内 DS 的水溶性纤维素醚时,表示塑性随时间变化的稠度变化等于或小于 6%,意味着长的适用期。初始凝结时间为 425 分钟或更少。

[0207] 相反,在使用 DS 小于 1.6 的水溶性纤维素醚的比较例 12 中,表示塑性随时间变化的稠度变化低至 20.5%,意味着短的适用期。