

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98808461.9

[43]公开日 2000年9月27日

[11]公开号 CN 1268101A

[22]申请日 1998.6.19 [21]申请号 98808461.9

[30]优先权

[32]1997.6.25 [33]US [31]60/050,697

[86]国际申请 PCT/US98/12876 1998.6.19

[87]国际公布 WO98/58887 英 1998.12.30

[85]进入国家阶段日期 2000.2.23

[71]申请人 格雷斯公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 L·A·雅蒂尼 H·科雅塔

K·J·福利尔德 C·C·欧

F·雅赤莫维茨 B·W·春

A·A·杰克纳沃里安

C·L·希尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王其源

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 向含绿土混凝土中添加氧化烯基超塑化剂的混合材和方法

[57]摘要

在含水水泥组合物的制备方法中,所述水泥组合物含有增塑剂,例如含 EO/PO 聚合物增塑剂或含 EO/PO 梳型高聚物增塑剂,并且进一步含有粘土,例如绿土,该粘土遇水发生膨胀,所述方法包括提供一种有效改变粘土活性的添加剂,由此降低粘土吸收增塑剂的能力。在本发明的示例性方法中,增塑剂是 EO/PO(例如氧化烯)增塑剂,优选 EO/PO 梳型高聚物,可含有无机阳离子、有机阳离子、能被粘土吸收的极性有机分子的粘土活性改性剂、粘土分散剂(例如多磷酸盐)、或它们的混合物。对于含阳离子或极性有机分子的粘土活性改性剂,优选在向粘土中加水之前,向粘土中加入这些添加剂。对于粘土分散剂和一些有机阳离子例如季胺(具有强的与粘土发生阳离子交换的亲合力),可在向粘土中加水前后或加水期间,向粘土中加入这些添加剂。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种含水水泥组合物的制备方法，该组合物含有增塑剂和遇水发生膨胀的粘土，该方法包括提供一种有效改变粘土活性的添加剂。
2. 根据权利要求1的方法，其中粘土是绿土。
3. 根据权利要求1的方法，其中增塑剂包括EO/PO聚合物。
4. 根据权利要求3的方法，其中增塑剂包括EO/PO梳型高聚物。
5. 根据权利要求3的方法，其中所述的有效改变粘土活性的添加剂包括无机阳离子。
6. 根据权利要求5的方法，其中所述无机阳离子是多价阳离子。
7. 根据权利要求6的方法，其中所述无机多价阳离子包括钙、镁、铝、铁或它们的混合物。
8. 根据权利要求6的方法，其中所述无机多价阳离子添加剂包括亚硝酸钙、硝酸钙、或它们的混合物。
9. 根据权利要求8的方法，进一步包括分子式与掺入到含水水泥组合物中的EO/PO增塑剂不同的氧化烯分子。
10. 根据权利要求6的方法，其中所述的无机多价阳离子在向粘土中加水时就已经存在。
11. 根据权利要求5的方法，其中所述的无机阳离子添加剂包括一价阳离子。
12. 根据权利要求11的方法，其中所述无机一价阳离子包括 K^+ 、 NH_4^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 、 Fr^+ 或它们的混合物。
13. 根据权利要求12的方法，其中所述无机一价阳离子在向粘土中加水时就已经存在。
14. 根据权利要求3的方法，其中所述添加剂包括有机阳离子。
15. 根据权利要求14的方法，其中所述有机阳离子包括(a)与阳离子盐基团结合的有机基团，所述阳离子盐选自磷、吡啶鎓、铈和季铵、或(聚)季铵、氧化胺，或(b)含单个阳离子胺盐基团的有机化合物。
16. 根据权利要求15的方法，其中所述有机阳离子添加剂包括(聚)季铵。



17. 根据权利要求 15 的方法, 其中所述胺进一步包括氧化烯基团。

18. 根据权利要求 15 的方法, 其中所述有机阳离子在向粘土中加水时就已经存在。

19. 根据权利要求 3 的方法, 其中所述改变粘土活性的添加剂包括能被粘土吸收的极性有机分子。

20. 根据权利要求 19 的方法, 其中所述极性有机分子粘土活性改性剂包括氧化烯、冠醚、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、葡糖酸酯、七葡糖酸酯、七葡糖酸、葡糖酸、玉米糖浆、或它们的混合物。

21. 根据权利要求 20 的方法, 其中所述的极性有机分子粘土活性改性剂包括氧化烯。

22. 根据权利要求 21 的方法, 其中所述的氧化烯包括乙二醇、丙二醇、或它们的混合物。

23. 根据权利要求 19 的方法, 其中所述的能被粘土吸收的极性有机分子包括与掺入到制备的含水水泥组合物中的增塑剂具有不同分子结构的氧化烯聚合物。

24. 根据权利要求 19 的方法, 其中所述的能被粘土吸收的极性有机分子包括具有侧基 EO/PO 基团, 平均分子量小于 1000 的 EO/PO 梳型高聚物。

25. 根据权利要求 19 的方法, 其中所述的有效改变粘土活性的极性有机分子添加剂在向粘土中加水时就已经存在。

26. 根据权利要求 3 的方法, 其中所述的有效改变粘土活性的添加剂包括降低粘土吸收增塑剂能力的粘土分散剂。

29. 根据权利要求 26 的方法, 其中所述粘土分散剂包括多磷酸盐。

30. 根据权利要求 29 的方法, 其中所述多磷酸盐粘土分散剂包括六偏磷酸盐、三聚磷酸盐、焦磷酸盐、或它们的混合物。

31. 根据权利要求 30 的方法, 其中所述添加剂包括六偏磷酸盐, 所述六偏磷酸盐是六偏磷酸钠。

32. 根据权利要求 30 的方法, 其中所述添加剂包括三聚磷酸盐, 所述三聚磷酸盐是三聚磷酸钠。

32. 根据权利要求 30 的方法, 其中所述添加剂包括焦磷酸盐, 所述焦磷酸



盐是焦磷酸钠、酸式焦磷酸钠、或它们的混合物。

33. 根据权利要求 30 的方法，进一步包括添加水泥分散剂，所述水泥分散剂包括木质素磺酸盐、羟基化羧酸、碳水化合物、或它们的混合物。

34. 根据权利要求 1 的方法，其中所述添加剂在向粘土中加水时就已经存在。

35. 水泥组合物，含有水硬性胶凝剂、EO/PO 增塑剂、混有粘土的集料、和有效改变粘土活性的添加剂。

36. 一种混合材，含有 EO/PO 增塑剂和有效改变粘土活性的添加剂。

说明书

向含绿土混凝土中添加氧化烯基超塑化剂的混合材和方法

5

本申请是 1997 年 6 月 25 日提出的临时发明申请系列号 60/050697 的部分后续申请。

发明领域

10 本发明涉及提高水硬性水泥组合物例如波特兰水泥混凝土中使用的混合材的用量效率，更具体地说，涉及提高聚合物添加剂的效率，所述的聚合物具有氧化烯基或所谓的“EO/PO”基团，并且包括主链（例如碳主链）上连接有氧化烯基团的梳型高聚物。

15 发明背景

众所周知，诸如波特兰水泥混凝土类的水硬性水泥组合物使用所谓的“EO/PO”或氧化烯聚合物。例如，Darwin 等人的美国专利 US5393343 公开了用作超塑化剂或减水剂的 EO/PO 型梳型高聚物，使混凝土在整个过程中具有高坍落度（例如高流动性），该文献引入本文作为参考。正如本文所使用的，
20 术语“EO/PO”的含义与术语“氧化烯基团”的相同，主要是便于速记，表示聚氧化烯基团（例如环氧乙烷/环氧丙烷共聚物）。因此，对于本发明来说，术语“EO/PO 型梳型高聚物”是指主链（例如碳主链）上连接有羧酸基团（在胶凝混合物中起水泥结合基作用）和侧基例如环氧乙烷（EO）基团、环氧丙烷（PO）基团，和/或 EO/PO 混合基团的聚合物。侧基可以是离子或非离子型的。
25 US4946904、4471100、5100984 和 5369198 公开了 EO/PO 型梳型高聚物超塑剂和减水剂的其他实例。这些专利描述了梳型高聚物，例如聚羧酸单体如马来酸酐和含可聚合 EO/PO 的单体如聚（亚烷基）二醇单烯丙基醚等的共聚物。

尽管已经发现上述 EO/PO 梳型高聚物超塑化剂是有效的，但是，在不同的水泥或混凝土混合物中，用量效率（为获得要求的流动性或增塑性所需的聚
30 合物的量）是不同的。



发明概述

我们在进行了基本研究后发现:改变 EO/PO 增塑剂用量效率的问题可能是由于制备混凝土或砂浆用的集料(例如砂子)中存在的某些溶胀性粘土,即绿土例如钠蒙脱石引起的。已经发现在 EO/PO 超塑化剂和含绿土的砂浆或混凝土之间发生了不利的相互作用。理论上,这类粘土开始遇混合水时发生膨胀,在膨胀状态下吸收或捕获超塑化剂。这些不利的相互作用导致新拌砂浆或混凝土的和易性变差,使得用量效应变差。另外,我们已经发现了有效提高这些超塑化剂用量效应的几种途径。有效途径一般包括在使粘土和超塑化剂接触之前减少或防止粘土膨胀;改变混合次序;添加可溶性钙盐(例如亚硝酸钙、硝酸钙);和向新拌砂浆或混凝土中添加 EO 或 EO/PO 二元醇。兼顾这些途径可使性能达到最佳,尤其对于极粗、质量差(混有粘土)的砂子而言。

广义地说,本发明涉及含水水泥组合物的制备方法和提供一种有效改变粘土活性的添加剂,所述组合物除了含有增塑剂外,还含有粘土,该粘土遇水发生膨胀。例如降低粘土吸收 EO/PO 增塑剂的能力。在向粘土中加水之前,最好先将粘土活性改性剂加入到粘土中,当然,在某些情况下,如果对粘土的亲合力超过对 EO/PO 增塑剂的亲合力,那么可按任何顺序加入该添加剂。

在另一个示例性的方法中,粘土是绿土,增塑剂包括 EO/PO 聚合物(包括在主链和/或侧基上有 EO/PO 部分的梳型高聚物)。在再一个示例性的方法中,粘土活性改性剂包括无机阳离子、有机阳离子、能被粘土吸收的极性有机分子,粘土分散剂(例如多磷酸盐)或它们的混合物。如果使用阳离子或极性有机分子,那么在制备含水的胶凝性组合物时,在加水湿润粘土之前,先向粘土中加入粘土活性改性剂。如果粘土活性改性剂是粘土分散剂,例如多磷酸盐,或者阳离子对阳离子交换的亲合力比增塑剂的强(例如季铵类有机阳离子),那么可在向粘土中加水前后或加水期间添加该添加剂。

本发明人相信:改变粘土至少有三种可能的机理。一种机理是降低粘土的表面活性(或反应性),例如降低粘土颗粒吸收 EO/PO 增塑剂的能力。第二种机理或作用模式是降低使混凝土具有总坍塌度的粘土的粘度。这可通过分散粘土(由此使单个的粘土片分开)或絮凝粘土(由此将粘土破碎或聚集成致密体,从而降低其在混凝土混合物中的粘度)来实现。第三种作用模式是用牺牲剂预吸收粘土。



如上述，本发明也涉及含 EO/PO 增塑剂和粘土活性改性剂的混合材。本发明优选的混合材组合物含有 EO/PO 增塑剂，优选 EO/PO 梳型高聚物（在主链和/或侧基上连接有 EO/PO 基团）和粘土分散剂，例如多磷酸盐，或对粘土有强亲合力的有机阳离子，例如季铵，含 EO/PO 的聚合物（与掺入到水泥混
5 合物中的 EO/PO 增塑剂不同），或它们的混合物。

借助于下面的详细描述，本发明的其他优点和特征将更显而易见。

实施方式的详细描述

本文使用的术语“水泥组合物”是指净浆浆体、砂浆、灌浆（例如油井水泥灌浆）和含水硬性水泥胶凝剂的混凝土组合物。术语“净浆浆体”、“砂浆”
10 和“混凝土”是技术术语：净浆浆体是由水硬性水泥胶凝剂（通常包括但不限于波特兰水泥、砌筑水泥、或砂浆水泥、也可包括石灰石、熟石灰、粉煤灰、高炉矿渣、和硅灰或这类水泥中通常包括的其他材料）和水组成的；砂浆是额外包括有细集料的净浆浆体，混凝土是额外包括有粗骨料的砂浆。本发明试验
15 用的水泥组合物是通过混合需求量的某些材料例如水硬性水泥、水和细集料或粗骨料形成的，它们可适用于制备特种水泥组合物。

本发明使用的术语“粘土”特指具有典型溶胀性、吸收性的 2:1 粘土，它们常常被归入绿土、蒙脱石、伊利石、锂蒙脱石、或市售的膨润土。据推测火山灰和无定形粘土同样归属于吸收型材料，被认为落在定义的“粘土”范围内。
20 本发明人关心的是上述 2:1 粘土（而不是 1:1 粘土，例如通常不认为是膨胀粘土的高岭土）。在某些砂子中有成问题的 2:1 粘土存在（例如绿土），这就是本发明人意外地发现 EO/PO 增塑剂吸收问题的原因，该问题通过本文的描述已经得到解决。

本发明主要是提高 EO/PO 聚合物增塑剂的用量效率。所述增塑剂包括具有
25 氧化烯（或 EO/PO）成分的聚合物，包括（但不限于此）在主链和/或侧基上连接有 EO/PO 成分的“梳型”高聚物。根据转让给 W. R. Grace & Co. -Conn 的 US5393343 的教导，本发明特别对 EO/PO 梳型高聚物，尤其是经酰亚胺化的丙烯聚合物或其共聚物进行了试验，该文献引入本文作为参考。这些增塑剂是商
标为“ADVA®”的销售产品。

30 ADVA®（特别是聚丙烯酸）梳型高聚物是通过向多元羧酸主链上接枝聚



氧化烯胺(酰胺化/酰亚胺化反应)制备的。试验的另一种梳型高聚物(含 EO/PO 基团)是根据 US4471100 的制备方法,通过聚合马来酐和烯化可聚合的聚亚烷基获得的,该文献引入本文作为参考。该产品是市售产品,商品名为“MALIALIM”。市售产品都是以金属盐的形式销售的,所述的盐是通过使聚
5 合物与一种碱例如氢氧化钠或氢氧化钙进行最终的反应获得的。

另外本发明还设想提高 EO/PO 增塑剂的用量效率,这种增塑剂不具有梳型结构(即带有侧基的主链),但是,它们可以有直链或支链结构或其他结构。

在进行试验时,大多数水泥组合物,尤其是波特兰水泥混凝土试样是由常规量的水泥、水、碎石和砂子组成的。向这些混合物中加入改变量的上述
10 “ADVA®”EO/PO 梳型高聚物。通过测定各种混合物的流动性和坍落度(ASTM 法)确定聚合物的用量效率。

用美国西南部的砂子、Reno,内华达的 CB Rilite 砂、Albuquerque,新墨西哥(“WMI”)的(“CB”)和 WMI Placitas 砂制备的试验试样的用量效率较差。试验发现在用试验砂(购自 Milton 的 Kane-Perkins, NH)代替 CB
15 Rilite 砂或 WMI Placitas 砂时则提高了用量效率。该性能在微型混凝土和砂浆混合物中得到了证实。即用 Kane-Perkins 试验砂代替 CB 砂或 WMI 砂时显著提高了流动性,坍落度值增大。

在分析 CB 砂和 WMI 砂后发现,这两种砂子都含有绿土。在进行的平行试验中发现:向 Kane-Perkins 砂中添加钠蒙脱石(一种绿土),制成的砂浆的
20 流动性变差。添加锂蒙脱石的其他类粘土,即另一种类型的绿土进行的试验表明砂浆的性能也变差,而添加高岭土,一种非绿土(例如 2:1)类的粘土则不会对性能产生负面影响。用含 ADVA®超塑化剂和混有粘土的砂子的砂浆或混凝土观察的性能变差的事实,也证实对其他的 EO/PO 超塑化剂是相同的。发现在用其他的市售 EO/PO 超塑化剂(例如 MALIALIM AKM 1511)时,含绿土的
25 砂浆的流动性同样急剧下降。根据这些数据和上述试验,说明与绿土之间发生的不利的相互作用不仅会造成 ADVA®超塑化剂的用量发生改变,而且也会造成 EO/PO 塑化剂的用量发生改变。

在发现了砂浆和混凝土中的绿土和 EO/PO 超塑化剂之间发生的相互作用后,大量的精力集中在试图解决这个问题上。最初,发现有三种不同的途径能
30 有效地提高含绿土砂浆或混凝土中 EO/PO 聚合物的效率。

第一种途径: 添加有效降低混有粘土的集料中所含粘土对 EO/PO 吸收能力的添加剂, 该添加剂是在向砂浆混合物中添加超塑化剂之前加入的, 从而有效地改进了含绿土和 ADVA®超塑化剂的砂浆的性能。如果使用的添加剂是二元醇, 例如聚乙二醇 (“PEG”), 那么可以看到高分子量的 PEG 明显地改进了砂浆的流动性。还发现使用含环氧乙烷和丙二醇的二元醇也能有效地改进砂浆的流动性。由此证明同时使用 EO 和 EO/PO 物质可部分改进砂浆的性能。在这种情况下, 这些化合物很可能是被吸收在粘土的表面上, 基本上就象“牺牲的羊羔”所起的作用一样。

第二种途径: 发现通过改变砂浆或混凝土的混合顺序可极其有效地提高 EO/PO 超塑化剂的用量效率。尤其发现向混合器中加料的顺序会对含 EO/PO 超塑化剂 (例如 ADVA®超塑化剂) 和混粘土砂子的砂浆或混凝土的性能产生深刻的影响。发现延迟添加混有粘土的砂子 (直到全部的其他材料已经加完), 可提高 ADVA®超塑化剂的用量效率。还发现为激发这种作用, 一开始仅需加入少量的水泥。该发现的基本要素是在混有粘土的砂子同混合水接触之前或接触期间, 混合物中就应该有水泥 (一定量) 存在。如果能保证加料顺序, 那么就能显著地提高砂浆或混凝土中的 EO/PO 超塑化剂的用量效率, 这与存在的绿土无关。

还发现改变混合期间的加料顺序, 可降低砂浆的总需水量 (与超塑化剂无关)。因此, 如果含常规萘/甲醛缩合物增塑剂的处理砂浆与含 ADVA®超塑化剂的砂浆相同, 那么各种混合物的性能会得到改进。如果改变上述两种砂浆 (均含 0.6% 粘土) 的混合方式, 那么可提高新用量效率。降低粘土的含量也能提高用量效率。还观察到采用改变混合方式的方法能改进不含超塑化剂的砂浆 (含混有粘土的砂子), 即采用这种混合技术也能改进参考砂浆的流动性。

最后一种有价值的途径是发现在加入混有粘土的砂子之前, 先添加可溶性钙盐 (优选硝酸钙)。表明采用这种方法可提高 EO/PO 超塑化剂的用量效应。还发现直接向混有粘土的砂子中添加硝酸钙要比向混合水中添加硝酸钙更有效。据信可溶性钾盐也适用于本发明。

在对质量极差含有绿土的砂子 (来自 Reno) 的性能进行研究时, 发现改变材料的加料顺序本身不足以改善含 ADVA®超塑化剂砂浆的性能。对于象砂子质量极差的这种情况, 有时需要将添加工作与上述的三种途径结合起来考虑

(即改变混合方式+聚乙二醇+硝酸钙)。这种结合方式获得了理想的性能并显示出协同的结合效果。进一步表明应确定使流动性达到最佳的各种分子量聚乙二醇的理想混合方式。

5 本发明另一个示例性的方法包括添加剂,在向粘土中添加塑化剂或加水前无需优先添加该添加剂。例如在使用多磷酸盐,例如六偏磷酸钠、三聚磷酸钠、焦磷酸钠、和酸式磷酸钠或它们的混合物时,在加入旨在降低粘土对 EO 和/或 PO 吸收能力的多磷酸盐之后,无需再加入超塑化剂。

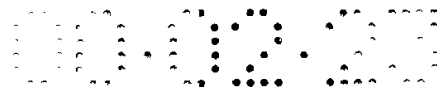
适用于本发明的粘土活性改性剂的实例分类如下:

10 适用于改变粘土活性的无机多价阳离子包括多价阳离子,例如钙、镁、铝、铁或它们的混合物。亚硝酸钙和硝酸钙是优选的无机阳离子,如上所述,可进一步使用氧化烯例如(聚)乙二醇(PEG)。

粘土活性改性剂的实例也包括无机一价阳离子,例如 K^+ 、 NH_4^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 、 Fr^+ 或它们的混合物。在这些阳离子中,优选使用硝酸钾。

15 其他的粘土活性改性剂的实例包括有机阳离子,例如季胺、(聚)季胺、氧化胺、或它们的混合物。本文使用的术语“有机阳离子”是指任何交换剂(能交换 2:1 粘土(例如绿土)中层间(interlammellar)阳离子的任何化合物),包括(a)与阳离子盐结合的有机基团,所述阳离子盐选自磷、吡啶鎓、脲和季铵(包括聚季铵),或(b)含单个阳离子胺盐基团和不含其他胺基团的有机化合物。任一种与交换剂的阳离子基团结合的有机基团可以是聚合基团。可
20 用于本发明的有机阳离子是两性材料(例如两性表面活性剂)。据信可用于本发明的有机阳离子(但不限于此)包括十六碳烷基三甲铵、甲基三苯基磷、苜基三苯基磷、和表面活性剂例如 N,N-二甲基-1-十六烷氧化胺(购自 Akzo 新型化学品,Chicago,伊利,商品名为 Aromox® DM-16)、和 N,N,N',N',N'-五甲基-正-牛脂-1,3-丙二铵氯化物(也购自 Akzo,商品名为 Duoquad®T-
25 50)。可用于本发明的其他有机阳离子的实例包括(C_{12} - C_{18})脂肪胺和氨基酸(例如赖氨酸)。粘土活性改性有机阳离子最好是以水溶液的形式使用,这样安全,而且成本低。但是,在某些情况下,例如需要使用市售有机表面活性剂形式的有机阳离子添加剂时,有机阳离子添加剂则可以以有机溶剂的形式使用。

30 优选的有机阳离子是季铵,例如与聚乙二醇(PEG)结合使用的(聚)季铵,



结合起来使用便于改进 EO/PO 增塑剂的性能，其效果要比单独使用季铵或 PEG 的好。还发现：使用连接有聚氧乙烯官能团的季铵的效果要比未连接聚氧乙烯的其他季铵的好，特别是在混合过程的早期加入时更是如此。

粘土活性改性剂的其他实例包括能被粘土（绿土类）吸收的极性有机分子，例如氧化烯（例如乙二醇和/或丙二醇例如 PEG），冠醚、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、葡糖酸酯、七葡糖酸酯、七葡糖酸、葡糖酸、玉米糖浆、或它们的混合物。如果极性有机分子是聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯，那么分子量应在 2000 或该值以下。最好在向粘土中加入 EO/PO 型增塑剂之前，将这些改性剂加入到粘土中。这可通过如下方式实现：在向粘土中加水之前就已经加入了粘土活性改性剂，随后加入 EO/PO 型增塑剂，使其与粘土进行化学接触。发现某些粘土活性改性剂对粘土的亲合力比 EO/PO 型增塑剂对粘土的亲合力强，例如季铵（例如聚季铵）和多磷酸盐，并且可将它们与 EO/PO 增塑剂同时加入，或者在加入 EO/PO 增塑剂之前先加入它们。

粘土活性改性剂的再一些实例包括多磷酸盐，例如偏磷酸盐（例如偏磷酸钠）、三聚磷酸盐（例如三聚磷酸钠）、焦磷酸盐（例如焦磷酸钠、酸式焦磷酸钠）或它们的混合物。除了粘土分散剂之外，本发明的其他示例性方法和混合材包括使用水泥分散剂，例如木质素磺酸盐、羟基化羧酸、碳水化合物、或它们的混合物。

水泥和混凝土领域的那些熟练的技术人员应该清楚加入到混合物中的粘土活性改性剂（无论是阳离子、极性有机粘土可吸收分子，还是粘土分散剂品种）的数量将根据砂子的性质、欲掺入的增塑剂的用量和性质、特别是待使用组分的加料顺序、混合条件和其他因素而改变。据信较宽的范围是适用的，例如 0.005 - 12% s/s（按固体水泥的重量百分比计），优选 0.01 - 10.0% s/s。但是，其用量范围将取决于条件和混合因素。

借助于下面的实施例将更容易理解本发明。

实施例 1

将不含 EO/PO 基团的常规增塑剂，即萘磺酸钠甲醛缩合物（NSFC）超塑化剂（由 W. R. Grace & Co. -Conn. 销售，商品名为 DARACEM®19）与 EO/PO

增塑剂（由 Grace 销售，商品名为 ADVA®）进行对比。将 1100 克 1 型波特兰水泥与 2035 克砂子混合，加水配制水泥混合物。对于混合物#1、#3 和#5，分别调节加水量至各种混合物的 MC（微型混凝土）坍落度超过 120mm；对于混合物#2、#4 和#6，加水量与#1、#3 和#5 相同，目的是测定坍落度。

5 测定坍落度：将含水水泥/砂/增塑剂混合试样倒入圆锥筒中，将圆锥筒倒置在台面上，浇铸出一个圆锥筒状的试样，测定物料坍落时的圆锥筒高度。圆锥筒的尺寸按 JIS#A-1173 的要求确定，其中锥高=150mm；上部直径=50mm；底部直径=100mm。

10 为了证实标准试验砂（Kane-Perkins, Milton, New Hampshire）中 3 倍或多倍 EO/PO 超塑化剂对提供坍落度的有效性，进行空白试验。

15 空白试样基本上不受试验砂影响，但是含有 EO/PO 增塑剂和绿土的试样的坍落度（Placitas 砂，来自新墨西哥的 Alberquerque；和 Rilite 砂，来自内华达 Reno 的 CB Concrete）受到了负面影响。因此，令人惊奇地发现混有绿土型粘土的集料会降低 EO/PO 型增塑剂的用量效率。下列表 1 概况了试验结果。

表 1

混合物	增塑剂	用量 % s/s	MC 坍落度 mm	砂子
#1	无 EO/PO	0.37	122	试验砂
#2	EO/PO	0.083	122	试验砂
#3	无 EO/PO	0.37	121	Placitas
#4	EO/PO	0.083	90	Placitas
#5	无 EO/PO	0.37	129	Rilite
#6	EO/PO	0.083	95	Rilite

20 如上表所示，EO/PO 增塑剂的效率（根据提供的坍落度进行测定）不受普通试验砂的影响，因为大约 1/3 的 EO/PO 增塑剂的坍落度效率与试验砂中无 EO/PO 增塑剂的相同（一般情况下，Grace 的 ADVA® “超塑化剂”的效率大约是不含 EO/PO 增塑剂的 3 倍或 3 倍以上）。但是，当使用混有绿土的砂子时，EO/PO 超塑化剂的坍落度性能明显下降。

实施例 2

为了证实 EO/PO 超塑化剂的坍落度性能下降是由于集料中的粘土引起的，采用标准试验砂（但混有锂蒙脱石（一种绿土））对试样进行试验。与上
5 个实施例一样加水。向水泥中加入按砂子重量计 2% 的锂蒙脱石，然后在几秒钟后，加入不同的增塑剂。将 NSFC 型增塑剂（DARACEM®19）与性能相当量的 EO/PO 增塑剂（ADVA®）进行对比。结果示于下列表 2 中。可以看出 EO/PO 增塑剂（混合物#8）的坍落度性能下降是由于存在的锂蒙脱石引起的。

表 2

混合物	增塑剂/混合物	用量 % s/s	MC 坍落度 mm	砂子
#7	无 EO/PO 锂蒙脱石	0.37	130	试验砂
#8	EO/PO 锂蒙脱石	0.093	78	试验砂

10

实施例 3

进行另一个试验，测定添加无机阳离子盐对含钠蒙脱石砂子的混合物的影响。为制备混合物，向标准试验砂中添加 0.6%（按砂子重量计）钠蒙脱石（一种绿土）。在另一个试样中，使用 0.5%（重量）（按水泥重量计）的亚硝酸
15 钙（Grace DCI®），进行微型混凝土坍落度试验。在向粘土中加入 EO/PO 增塑剂之前，将亚硝酸钙加入到粘土中。可以看出使用盐改进了 EO/PO 增塑剂的用量效率。结果示于下列表 3 中。

表 3

混合物	混合材	用量 % s/s	MC 坍落度 mm
#9	只含 EO/PO	0.10	56
#10	EO/PO 亚硝酸钙	0.10 0.50	120

20

实施例 4

对另一组试样进行试验，旨在说明有机阳离子对 EO/PO 用量效率的影响。

为制备混合物，再次向标准试验砂混合物中加入钠蒙脱石（一种绿土），制备过程与上述实施例类似。向混合物中加入一种有机阳离子，即十六烷基三甲基溴化铵（CTB）（0.04%*s/s*），同时加入 EO/PO（ADVA®）（参见混合物#11）。也对另一种有机阳离子，四丁基溴化铵（TTB）（0.04%*s/s*）进行试验。在另一个实施例中，还对十二烷基二甲基氧化胺（LDAO）（0.04%*s/s*）进行了试验。在添加它们的同时还添加了 EO/PO 增塑剂。在这两种情况下，当与上述混合物#9 进行对比时，存在的有机阳离子提高了 EO/PO 增塑剂的用量效率。坍塌度性能的试验结果示于下列表 4 中，其中坍塌度数据提高到 110mm 以上。

表 4

混合物	混合材	用量 % <i>s/s</i>	MC 坍塌度 mm
#11	EO/PO	0.10	116
	CTB(有机阳离子)	0.04	
#12	EO/PO	0.10	110
	TTB(有机阳离子)	0.04	
#13	EO/PO	0.10	121
	LDAO(氧化胺)	0.04	

10

实施例 5

对另一组试样进行试验，旨在说明极性有机分子对 EO/PO 用量效率的影响。为制备混合物，再次向标准试验砂混合物中加入钠蒙脱石（一种绿土），制备过程与上述实施例类似。在向混合物中加入 EO/PO（ADVA®）之前，先向混合物中加入一种有机极性分子，即聚乙二醇（PEG）（分子量为约 1000）（0.04%*s/s*）。也对另一种极性分子，即聚乙烯醇（品级 BP-03，由德克萨斯州的 Katy 的 ChemComm 股份有限公司制造）和冠醚（来自 Aldridge Chemicals）进行试验。在各种情况下，当与单个的 EO/PO（参见上述混合物#9）进行对比时，EO/PO 增塑剂的用量效率提高。坍塌度性能的试验结果示于下列表 5 中。

20

表 5

混合物	混合材	用量, % s/s	MC 坍塌度, mm
#14	EO/PO	0.10	123
	PEG	0.04	
#15	EO/PO	0.10	125
	PVA	0.04	
#16	EO/PO	0.10	122
	冠醚	0.04	

实施例 6

对另一组试样进行试验, 旨在说明多磷酸盐对 EO/PO 用量效率的影响。为
 5 制备混合物, 再次向标准试验砂混合物中加入钠蒙脱石(一种绿土), 制备过
 程与上述实施例类似。向混合物中加入一种多磷酸盐, 六偏磷酸钠(SHMP)
 (0.10% s/s) 和木质素磺酸钙(CLS)(0.15% s/s), 同时加入 EO/PO(ADVA®)。
 对其他的多磷酸盐, 例如三聚磷酸钠(STP)和酸式焦磷酸钠(SAPP)进行试
 10 验。全部磷酸盐都是从密苏里州的 St. Louis 的 Solutia 公司处获得的。由
 此提高了 EO/PO 增塑剂的用量效率(与单个的 EO/PO 相比)(参见上述混合
 物#9)。试验结果示于下列表 6 中。

表 6

混合物	混合材	用量, % s/s	MC 坍塌度, mm
#17	EO/PO	0.10	117
	SHMP	0.04	
	CLS	0.15	
#18	EO/PO	0.10	108
	STP	0.04	
	CLS	0.15	
#19	EO/PO	0.10	116
	SAPP	0.04	
	CLS	0.15	

上述实施例仅起说明作用, 而不是对本发明范围的限制。