



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101094821 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 20

(21) 申请号 200580041032. 5

(22) 申请日 2005. 09. 28

(30) 优先权数据

60/615, 664 2004. 10. 04 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 05. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/034931 2005. 09. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02006/041698 EN 2006. 04. 20

(73) 专利权人 格雷斯公司

地址 美国马里兰州

(72) 发明人 A · J · 小阿尔迪基维茨 A · 本图尔

N · S · 伯克 欧家骥

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘冬 韦欣华

(51) Int. Cl.

C04B 24/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5108511 A, 1992. 04. 28, 全文.

US 3885985 A, 1975. 05. 27, 全文.

US 4375987 A, 1983. 03. 08, 全文.

US 3865601 A, 1975. 02. 11, 全文.

US 6761765 B2, 2004. 07. 13, 全文.

审查员 李贵佳

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

整体防水混凝土

(57) 摘要

一种用于水泥基材料中提高防水性能的示例组合物, 所述组合物包括溶解于二元醇醚溶剂中的疏水材料溶质。因此, 本发明提供了无水溶液形式的组合物。同时描述了采用这种组合物对水泥基组合物进行改性的方法及由此得到的水泥基材料。

1. 一种用于在水泥基材料中提高防水性的组合物,所述组合物包括:
含有至少一种在所述水泥基材料中提高防水性能的不携气疏水材料的溶质部分;和
含有至少一种在所述水泥基材料中有效抑制干燥收缩的二元醇醚的无水溶剂部分;
所述组合物中所述溶质和溶剂之比为 95 : 5-5 : 95;在与水合性水泥粘合剂混合之前,所述溶质部分和溶剂部分均匀混合在一起形成无水溶液或其中水作为不连续相存在的乳液,所述乳液包含基于所述组合物的总体积计 0-30% 的水;和
当与所述水合性水泥粘合剂混合时,所述均匀混合在一起的溶质 / 溶剂组合物在当所述水合性水泥粘合剂与水混合形成的结构中有效提供防水性,并允许硬化。
2. 权利要求 1 的组合物,所述组合物不含水。
3. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物中的所述溶质和所述溶剂之比为 70 : 30-30 : 70。
4. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物中的所述至少一种疏水材料溶质包括脂族羧酸或其盐。
5. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物中的所述至少一种疏水材料溶质包括脂族羧酸的脂族酯或其盐。
6. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物中的所述至少一种疏水材料为通式 R_1-R_2 表示的脂族羧酸的有机酯,其中 R_1 是 $C_{12}-C_{18}$ 脂族羧酸酯, R_2 为线形或支化 C_1-C_{10} 烷基。
7. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物中的所述至少一种疏水材料溶质包括硬脂酸酯、油酸酯、天然油、月桂酸酯、棕榈酸酯、肉豆蔻酸酯、亚油酸酯、或其盐或混合物。
8. 权利要求 7 的组合物,其中所述天然油为椰子油或蓖麻油。
9. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物中的所述至少一种疏水材料溶质包括油酸烷基酯、硬脂酸烷基酯或其混合物。
10. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物中的所述至少一种疏水材料溶质包括油酸丁酯、硬脂酸丁酯或其混合物。
11. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物中的所述溶质包括油酸丁酯和硬脂酸丁酯。
12. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物中所述油酸丁酯和硬脂酸丁酯的量在 30% 以上且在 50% 以下,以所述组合物中固体总干重计。
13. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物中的所述至少一种疏水材料包括:脂族羧酸或其盐或酯、脂肪酸或其盐或酯、天然或合成蜡、天然或合成油、聚硅氧烷化合物、硅烷化合物、硅氧烷化合物、萘化合物、三聚氰胺化合物、二元羧酸或其盐,或它们的混合物。
14. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物中的所述二元醇醚溶剂包括 (i) 氧化烯基二醇;(ii) 醇、二元醇或甘油的氧化烯基醚加合物;或 (iii) 它们的混合物。
15. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物中的所述二元醇醚溶剂包括 (i) 二丙二醇叔丁基醚、二丙二醇正丁基醚或它们的混合物;和任选的 (ii) 二(氧化丙烯)二醇、二(氧化乙烯)二醇或它们的混合物。
16. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物中的所述至少一种疏水材料包括硬脂酸酯、油酸酯、天然油、月桂酸酯、棕榈酸酯、肉豆蔻酸酯、亚油酸酯,或它们的盐或混合物;且所述二元醇醚溶剂包括 (i) 氧化烯基二醇;(ii) 醇、二元醇或甘油的氧化烯基醚加合物;或 (iii) 它们的混合物。

17. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物中的所述至少一种疏水材料包括硬脂酸丁酯和油酸丁酯,所述至少一种二元醇醚溶剂包括(i)二(氧化丙烯)二醇叔丁基醚、二(氧化丙烯)二醇正丁基醚或它们的混合物;和任选的(ii)二(氧化丙烯)二醇,二(氧化乙烯)二醇或它们的混合物。

18. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物中的所述至少一种疏水材料为式 $R^2OOC-C(R^1)(H)-(CH_2)_n-COOR^3$ 的二元羧酸或盐,其中 R^1 是 C_{12} - C_{18} 烷基或亚烷基; R^2 和 R^3 是氢或阳离子;“n”是 1-6 的整数。

19. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物中的所述至少一种溶剂起去除空气的作用。

20. 权利要求 1 的组合物,所述组合物还包括至少一种梳型聚合物超塑化剂。

21. 权利要求 20 的组合物,其中所述至少一种梳型聚合物超塑化剂包括聚氧化烯基,且所述梳型聚合物超塑化剂包括占所述组合物总体积 0-30%的水。

22. 权利要求 1 的组合物,所述组合物还包括不超过所述组合物总体积 5%的水。

23. 权利要求 1 的组合物,所述组合物为无水溶液的形式。

整体防水混凝土

发明领域

[0001] 本发明涉水性水泥基组合用添加剂和掺合物,且更具体地讲,涉及赋予水泥基组合防水性能的添加剂和掺合物。

[0002] 发明背景

[0003] 已知将防水材料结合到水泥浆、砌筑水泥、砂浆和混凝土等水性水泥基材料来获得一定程度的不透湿性。理想地是,水泥基组合物(其不透水和潮湿),可不需要使用沥青涂层或防水层叠膜等外加防湿层。

[0004] 在美国专利 6,761,765B2(2004 年 7 月 13 日公开)中,Lu 公开了赋予水泥防水性能的乳液掺合物。所述掺合物包含聚合物、表面活性剂和脂族羧酸有机酯疏水材料。所述聚合物优选为胶乳聚合物(如苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳)。所述表面活性剂可包括能乳化所述疏水材料的任何表面活性剂,且最优选为乙氧基壬基酚。Lu 的理论是:将乳化的疏水材料混合到水泥基组合物将使得其在所述水泥基基体及其表面均匀分布。这据称防止了水进出块料、铺路材料和挡土墙单元等多孔水泥基结构(参见第 4、11、17-24 栏)。

[0005] 然而,乳化的疏水材料以前已长期为人们所知和使用。如,美国专利 3,865,601 和 3,885,985 公开了包括水包油型乳液的添加剂,所述添加剂包含水不溶性、防水酸组分(如妥尔油,乳化剂(如这种酸的盐))和缓凝剂(如蔗糖)。正如美国专利 5,108,511 背景知识中所解释的,所述添加剂为水分散体形式,从而可使得过量的风险最小化。此外,提供的添加剂可包含如携气剂等其它任选组分。如美国专利 4,375,987 中所述的改进的乳液添加剂还包含乳化稳定剂(如二元醇)。所述稳定剂现已众所周知,防止了在运输或储存过程中水包油型乳液在冻结温度下破裂(参见 US5,108,511 第 2 栏,第 11-23 行)。

[0006] 在美国专利 5,108,511 中,Wiegand 观察到水包油型乳液在破裂后不可用。即使这种含水体系中使用了稳定剂(如二元醇),该乳液会由于剧烈的温度波动和长期热循环而破裂。因此,为了提高在砂浆水泥中的施工性能、可塑性和 boardlife 这个明确目的,Wiegand 提出了包含硬脂酸盐(如硬脂酸钙、硬脂酸铝)、缓凝碳水化合物、选自一、二、三和四甘醇的乙二醇类物质(ethylenic glycol)和纤维素醚的添加剂。通过加热所述硬脂酸和石灰粉末使得所述硬脂酸盐皂化。

[0007] 在本行业中水包油型乳液和皂化金属盐(如硬脂酸钙)的工业化使用已有一段时间。在从熟料制备水泥的研磨过程中加入的乳液基防水增强剂可从 Grace Construction Products,Cambridge USA 购得,商品名为 HYDROPHOBE®。以精细研磨的硬脂酸钙粉末分散于含水载体的形式提供的硬脂酸钙悬浮液,可从 Grace 购得,商品名为 DARAPEL®。

[0008] 为了对现有防水技术加以改进,本发明的发明人提出避免使用水乳液或含水溶剂。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明提供用来提高水泥、圬工水泥、混凝土和其它水泥基材料防水性能的新组合物。在许多情况下,希望可将这种水泥基材料的透湿性降低到不需要外加防水涂层或薄膜,从而减少材料和人工开支。

[0011] 本发明的新组合物可与水泥或混凝土等水泥基材料,以及液体可分配的添加剂(如在研磨熟料制备水泥过程中)或掺合剂(如水泥成品、砂浆或混凝土)结合。这有利于精确、可控、可检验的剂量。

[0012] 本发明的示例组合物包括:含有至少一种在水泥基材料中提高防水性的疏水材料的溶质部分;和含有至少一种二元醇醚的无水溶剂,所述无水溶剂优选抑制水泥基材料的干燥收缩;所述组合物中所述溶质和溶剂部分为 95 : 5-5 : 95;所述溶质和溶剂部分均匀混合在一起成无水溶液或乳液,其中水为不连续相。优选所述疏水材料为不携气和不皂化材料。

[0013] 因为本发明组合物并非是为了得到水包油型乳液,而是以无水溶液或其中水仅作为不连续相存在的乳液的形式使用,因此可避免使用表面活性剂。表面活性剂当用于砂浆和混凝土时经常夹带太多空气。尽管一定量的空气以细微泡形式分布时,可赋予砂浆和混凝土冻融耐用性,但太高含量的空气会产生湿气可透过的通道。相信本发明提供水泥基材料更好的空气水平控制而不要求加入消泡剂。

[0014] 本发明允许使用某些常规疏水材料来对水泥基组合物进行改性,且这些将包括优选实际上不携气的材料。这可通过将疏水材料直接溶解于无水液体载体中实现。所述无水液体载体优选包含一种或多种减缩剂掺合物(shrinkage reducing admixtures),如某些二元醇醚,如下文中将进一步讨论的。

[0015] 溶质和无水溶剂的这种结合可在较宽的温度范围内保持稳定并消除了在较冷环境中加热储存的需求。当与基于常规乳液或水悬浮液的现有技术防水体系相比时,这是极大的优势。

[0016] 例如,认为适用于本发明的示例性疏水材料包括脂族羧酸或其盐或酯、脂肪酸或其盐或酯,天然或合成蜡、天然或合成油、聚硅氧烷(silicone)化合物、硅烷化合物、硅氧烷(siloxane)化合物、萘化合物、三聚氰胺化合物、二元羧酸或其盐,或任何上述物质的混合物。

[0017] 可用于本发明的特别优选疏水材料(溶质)包括硬脂酸丁酯、油酸丁酯等脂肪酸或其混合物;而优选的二元醇醚(溶剂)包括二(氧化丙烯)二醇叔丁基醚(DPTB)、二(氧化丙烯)二醇正丁基醚(DPNB)或其混合物。所述溶剂可还包括二(氧化丙烯)二醇(DPG)、二(氧化乙烯)二醇(DIEG)等低分子量二元醇或其混合物。

[0018] 下文中提供示例性溶质(疏水材料)和溶剂(如二元醇醚)的更详细描述。

[0019] 避免使用大量的水,本发明的组合物将具有如下几个优点:第一,生产商可避免制备水乳液或分散液所需的附加步骤及使用表面活性剂和稳定剂所带来的成本;再者,可减少运输组成水乳液或悬浮液主要部分的水的成本。此外,由于几乎不含或不含水,本发明的组合物不易招致细菌和其它微生物。

[0020] 本发明的其它示例性组合物中,可另外结合一种或多种梳型聚合物超塑化剂(superplasticizer),如本领域中已知的聚氧化亚烃类等,以降低水灰比并改善所述水泥基组合物的施工性能或流动性。尽管这种超塑化剂可能包含少量水,然而优选本发明组合物基本上无水,如少于 35% 且更优选少于 15% 总体积。

[0021] 本发明还涉及提高水泥基材料防水性能的方法,且还涉及包含上述提高防水性能的组合物水泥基材料。本发明的其它优点和特征将在下文中描述。

[0022] 示例实施方案详细描述

[0023] 如上所述,本发明的组合物可用作水泥、水泥基组合物和材料的改性添加剂或掺合物。因此,本发明还涉及水泥基材料和提高其防水性的方法。

[0024] 可用于本文中的术语“水泥基组合物”或“水泥基材料”有时可交替,包括并不仅指“水泥”,还指浆料、砂浆和油井水泥浆等水泥浆、喷射混凝土和包括水凝水泥粘合剂的混凝土组合物。术语“浆料”、“砂浆”和“混凝土”是行业术语:浆料是由水凝(水合性)水泥粘合剂(通常但不限于波特兰水泥、砌筑水泥、砂浆水泥和/或石膏,并还可包括石灰石、消石灰、粉煤灰等火山灰和/或粒状高炉矿渣、偏高岭土、稻壳灰和硅灰或通常包含于这些水泥中的其它材料)和水组成;“砂浆”为还包含细聚集体(如沙)的浆料,而“混凝土”为还包含粗聚集体(如碎石和砂砾)的砂浆。本发明中描述的水泥基材料是通过将所需量的制备特定水泥基组合物所需的某些材料,如水凝水泥、水和细和/或粗聚集体混合而制得。

[0025] 此外,术语“水泥”除了上面刚提到的波特兰水泥和火山灰外,还可包括并指铝酸钙水泥、水合氧化铝、水合铝氧化物、硅胶、二氧化硅、氧化镁。

[0026] 尽管制备浇筑或喷涂水泥基混合物中合适的水灰比 W/C 比可为约 0.25-约 0.60,但认为水灰比(W/C)对于获得最佳防水性能不是关键的。希望所需水量最小化从而巩固由水泥基混合物制备的结构并避免其中出现残缺。

[0027] 当作为对水泥、混凝土或其它水泥基材料进行改性的掺合物时,本发明组合物可在加水之前、过程中或之后与水合性水泥粘合剂材料结合。或者,本发明组合物可在熟料转变成水合性水泥的生产过程中作为研磨添加剂加入。

[0028] 本发明的示例组合物通常可描述为无水溶液,所述溶液含有至少一种溶质和无水溶剂,溶质和无水溶剂为 95 : 5-5 : 95,更优选 70 : 30-30 : 70。优选将溶质和溶剂部分均匀混合在一起形成非乳液的液体溶液。更优选,组合物中溶质为组合物中固体总干重的 70-30%;而溶剂可为组合物总重的 30-70%。

[0029] 可用于本发明的示例疏水材料包括但不限于脂族羧酸或其盐或酯、脂肪酸或其盐或酯、天然或合成蜡、天然或合成油、聚硅氧烷化合物(silicone)(硅烷、硅氧烷)、萘化合物、三聚氰胺化合物、二元羧酸或其盐,或它们的混合物。最优选的疏水材料,这些疏水材料当结合到水合性水泥基组合物时本身不携气。当将固态的疏水材料结合溶剂时,优选将其研磨尽可能地细以促进溶质溶解到溶液中。

[0030] 因此优选的疏水材料有脂族羧酸、其盐或酯,特别是这些羧酸或盐的有机(如脂族)酯。优选所述脂族羧酸的有机酯由通式 R_1-R_2 表示,其中 R_1 为 $C_{12}-C_{18}$ 脂族羧酸酯, R_2 为线形或支化 C_1-C_{10} 烷基。优选的脂族羧酸酯包括但不限于硬脂酸酯、油酸酯、天然油(如椰子油、蓖麻油、妥尔油脂肪酸)、月桂酸酯、棕榈酸酯、肉豆蔻酸酯、亚油酸酯和它们的盐和/或混合物。

[0031] 优选的疏水材料包括但不限于硬脂酸烷基酯、油酸烷基酯和它们的混合物。优选硬脂酸有机酯的通式为 $C_{17}H_{35}COOR_3$ 而油酸有机酯的通式为 $CH_3(CH_2)_7 = (CH_2)_7COOR_4$,其中 R_3 和 R_4 各自独立为线形或支化 C_1-C_{10} 烷基。优选的硬脂酸酯为硬脂酸丁酯而优选的油酸酯为油酸丁酯。在特别优选的不携气疏水材料中,油酸丁酯和硬脂酸丁酯一起使用。

[0032] 更广而言之,本发明的示例组合物包括至少一种疏水材料,如硬脂酸酯、油酸酯、月桂酸酯、棕榈酸酯、肉豆蔻酸酯、亚油酸酯、椰子油、蓖麻油、妥尔油脂肪酸、或它们的盐,

或它们的混合物。优选当将这种疏水材料结合到水泥基材料（如水泥砂浆和混凝土）的情况下，该种疏水材料是不携气的。优选疏水性材料为硬脂酸烷基酯、油酸烷基酯或它们的混合物。更优选所述疏水材料为油酸丁酯（BO）、硬脂酸丁酯（BS）或这两者的混合物，其可按（BO：BS）比为 5：1-1：5 使用，更优选 4：1-1：2；最优选 3：1-1：1。

[0033] 示例疏水材料还可包括脂肪酸及其盐。如可使用硬脂酸钙和硬脂酸锌，且这些（都为粉状）可购自 NORAC, Inc. 另一实例为妥尔油脂肪酸（TOFA），其产自 Grace Construction Chemicals, Cambridge, USA, 商品名为 RX-901。

[0034] 示例疏水材料还可包括天然蜡，如石蜡、地蜡和蜂蜡。也可使用示例合成蜡。如购自 Dow Chemicals, 商品名为 Carbowax® 的那些蜡。

[0035] 示例疏水材料还可包括天然油（如椰子油、蓖麻油），它们中的一些已在上面提到，及合成油。

[0036] 其它示例疏水材料为聚硅氧烷（silicone）、硅烷和硅氧烷。如丁基三甲氧基硅烷和其它硅烷可购自 Dow Corning。大量有机硅化合物也产自 Dow Corning。

[0037] 认为适合本发明目的其它示例疏水材料包括萘化合物（如二 isoproponyl 萘、二萘磺酸钙）及三聚氰胺化合物。

[0038] 另一示例性疏水材料是二元羧酸或其盐。这些材料具有以下化学式：

[0039] $R^2OOC-C(R^1)(H)-(CH_2)_n-COOR^3$ 其中 R^1 是 $C_{12}-C_{18}$ 烷基或亚烷基； R^2 和 R^3 为氢或阳离子（如钠、钾、锂、锌、丁基），“n”为 1-6 的整数。优选的二元羧酸盐是四丙烯基丁二酸二钠盐，具有式

[0040] $Na^+OOC-C(C_{12}H_{23})(H)-CH_2-COO-Na^+$ 如可按照如下比例将这种二元羧酸盐（“DSS”）的 20% 溶液混合到二元醇醚溶剂中：45% DPTB, 45% DPG, 2% DSS 和 8% 水（其中“DPTB”表示氧化丙烯二醇叔丁基醚，“DPG”表示氧化丙烯二醇）。

[0041] 适用于本发明的示例性二元醇醚溶剂包括 (i) 氧化烯基二醇；(ii) 醇、二元醇或甘油的氧化烯基醚加合物；或 (iii) 它们的混合物。认为适用于本发明的示例氧化烯基二醇可用式 $HO(AO)_nH$ 表示，其中 A 表示 C_2-C_4 亚烷基（例如亚乙基、亚丙基、亚丁基等及其混合物，最优选亚乙基和亚丙基）；O 表示氧原子，而 n 表示 1- 约 30 的整数且更优选 1-3。特定二元醇分子中的 AO 可能相同或不同。这种二元醇的实例包括二甘醇、二丙二醇、三丙二醇、二（乙氧基）二（丙氧基）二醇等。其它二元醇可包括分子量高达约 1200 的聚亚烷基二醇（聚氧化烯基二醇）。组成这种二元醇链的 AO 基团可包含单一类型的亚烷基醚基团或各种亚烷基醚基团的混合物（所述基团可为嵌段或无规排列）。氧化烯基二醇的实例有聚丙二醇、聚乙二醇、聚氧化乙烯氧化丙烯二醇等。

[0042] 相信适用于本发明的示例性一元醇的氧化烯加合物可用式 $RO(AO)_mH$ 表示，其中 R 为烷基，如 C_1-C_7 烷基或 C_5-C_6 环烷基；A 表示 C_2-C_4 亚烷基，O 表示氧原子而 m 表示 1- 约 10 的整数。这种 R 基团的实例有甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、环戊基、环己基等。优选的 R 基为 C_3-C_5 烷基，如正戊基、异戊基、正丁基、叔丁基等。在本发明各实施方案中，优选 R 基团相同。A 是 C_2-C_4 （优选 C_2-C_3 ）亚烷基，如亚乙基、亚丙基等及其在同一链中的混合物，而 m 是 1- 约 10，优选 2 或 3 的整数。

[0043] 优选实施方案中，所述溶剂为二（氧化丙烯）二醇叔丁基醚（“DPTB”）、二（氧化丙烯）二醇正丁基醚（“DPNB”）或其混合物，任选含有二（氧化丙烯）二醇（“DPG”）、二

(氧化乙烯) 二醇 (DEIG) 或其混合物。

[0044] 因此本发明的示例性组合物包括至少一种疏水材料和二元醇醚溶剂, 所述疏水材料可包括硬脂酸酯、油酸酯、天然油、月桂酸酯、棕榈酸酯、肉豆蔻酸酯、亚油酸酯或其盐, 或其混合物; 所述二元醇醚溶剂可包括 (i) 氧化烯基二醇; (ii) 醇、二元醇或甘油的氧化烯基醚加合物; 或 (iii) 它们的混合物。在最优选组合物中, 所述至少一种疏水材料包括油酸丁酯和硬脂酸丁酯, 所述二元醇醚溶剂为 DPTB、DPNB 或其混合物, 任选含有低分子量 DPG 或 DIEG。特别优选这些溶剂, 因为当将它们结合到水合性水泥基混合物时, 它们具有优异的收缩性和去空气性。因此, 优选的溶剂在水泥基材料中起去除空气的作用。

[0045] 本发明的其它示例性组合物根据需要可包括至少一种梳型聚合物超塑化剂, 如常规用于工业中提高可塑性、施工性能和 / 或坍落度。最优选的是具有聚氧化烯侧基的梳型聚合物超塑化剂。这种增塑剂是总所周知的。合适的超塑化剂购自 Grace, 商品名为 **ADVA®**。超塑化剂可结合到本发明组合物中, 优选在将溶质和溶剂混合到一起后加入所述超塑化剂, 其量为组合物总重的 5-30%。聚氧化烯基超塑化剂可含有少量制备或生产形成的水。然而, 优选水的总量不超过组合物总体积的 30%, 且更优选不超过组合物总体积的 5%

[0046] 优选本发明组合物基本上没有表面活性剂或制备乳液体系通常需要的其它表面活性试剂。因此, 不优选使用脂肪酸或妥尔油脂肪酸的金属盐 (如钠、钾、锂), 这是由于当将这种金属盐结合到水泥基材料中时容易携带空气; 因此, 如果使用某些金属盐作为疏水材料, 最好采用去空气剂。

[0047] 因此本发明的示例方法包括通过向水合性水泥基材料引入上述提高防水性能的组合物来对水泥基材料进行改性。如上所述, 可将所述组合物作为添加剂在由熟料制备水泥的过程中进行结合, 或作为掺合物结合到成品水泥、砂浆、混凝土或其它水泥基混合物中。

[0048] 提供如下实施例进行说明。

[0049] 实施例 1

[0050] 通过将脂族酸或脂族羧酸溶解于二元醇醚中制备几种本发明溶液。这些均得到透明溶液, 通过将激光照过所述液体来确认。(根据 Tyndall, 溶液不会散射激光束, 而乳液或分散液会使光束发散)。与乳液不同, 这些溶液在 46 摄氏度高温下稳定且如果从低于凝固温度取出并将其融化会回到溶液状态。此外, 低温下的粘度远低于用标准混合物泵泵唧所需的 250cP 标准。数据显示于表 1 中。样品 1 显示了采用 DPNB 和 DPG 降低油酸丁酯 (“BO”) 和硬脂酸丁酯 (“BS”) 凝固点的益处。

[0051] 表 1

[0052] %组分 2°C 5°C 46°C

[0053]

样品	DPNB	DPG	BO	BS	状态	粘度 (cP)	状态	粘度 (cP)	状态
1	38	21	20.5	20.5	HS*	-	HL**	21	HL
2	38	21	27.3	13.7	HL	23.8	HL	20.1	HL
3	38	21	30.75	10.25	HL	23.7	HL	20.5	HL
4	0	0	67	33	HS				HL
5	29.5	29.5	20.5	20.5	HS		HL		HL
6	29.5	29.5	27.3	27.7	HL		HL		HL

7	33	33	17	17	HL		HL		HL
8	33	33	22.7	11.3	HL		HL		HL

[0054] *HS = 均匀固体 / 凝胶 ; *HL = 均匀液体溶液 ;

[0055] DPNB = 二丙二醇正丁醚 ; DPG = 二丙二醇

[0056] BO = 油酸丁酯 ; BS = 硬脂酸丁酯

[0057] 实施例 2

[0058] 本发明的示例添加剂 (将疏水材料溶解于二元醇醚减缩溶剂以获得所述添加剂) 显示出提高了混凝土样品的不透湿性。提高的不渗透性通过与不含所述添加剂的混凝土样品相比, 由降低的吸水性、收缩性和导电率确定。

[0059] 改善之处见于具有高水灰比 (w/c) 及较低 w/c 比 (这是低渗透混凝土的特点) 的混凝土。表 2 显示了标记为 “IWC1”、“IWC2” 和 “IWC3” 的表 1 组合物 1、2 和 3 的 British 吸收测试 (BS 1881 Part 122) 的典型改进。这是对用于使水泥基组合物获得整体防水性的掺合物进行评估的关键测试, 约 1% 以下的数字认为是优异的。

[0060] 数据表明具有较低超塑化剂水平的 IWC 混合物比单独使用减缩剂 (SRA) (混合物 10) 具有更好的施工性能, 且与单独使用 SRA 相比, 具有降低的吸收水平, 并在三分之二用量显示 25% 的改进。

[0061] 表 2

[0062]

混合物	聚羧酸盐超塑化剂 (oz/cwt) *	空气 (%)	最终坍落度 (英尺) **	UW (pcf)	British 吸收 %
1. 对照 0.5w/c	25	4	8.00	1517	2.8515
2. 对照 0.4w/c	6	2.4	7.00	151.7	1.8487
3. WC1/@.5gpy	6	1.7	7.50	158.9	0.9925
4. IWC1/@.075gpy	6	1.7	7.25	158.5	0.9819
5. IWC1/@1gpy	5.5	1.8	4.00	157.8	0.9266
6. IWC2/@.5gpy	6	1.4	7.25	159.0	1.0174
7. IWC3/@.5gpy	6	1.5	7.25	158.5	0.9439
8. IWC2/@.75gpy	8	1.7	7.50	158.1	0.9338
9. IWC3/@.75gpy	6.5	1.7	6.50	158.2	0.9715
10. 50% DPNB/50% DPG@.75gpy	12	24	4.00	156.4	1.2618

[0063] * 所述聚羧酸盐超塑化剂为 Grace Construction Products 牌号, 商品名为 **Adva®**。

[0064] ** 坍落度是施工性能的指示, 采用标准坍落度筒技术测量, 所显示的值为 4-8 英寸, 这是用于地板和墙应用的标准混凝土所需的。

[0065] 实施例 3

[0066] 采用 IWC1、SRA 和硬脂酸钙乳液 (Grace **Darapel®**)、油酸丁酯和硬脂酸丁酯等防潮材料制备的各混合物的性能。所述防潮材料对干燥收缩具有很小的影响。如上实施例 2 中所示, 所述 SPA 没有象 IWC 样品一样降低吸水性。

[0067] 将疏水材料或各种疏水材料溶解于减缩剂混合物 (SRA) 溶剂中, 随后再加入水泥或混凝土中, 产生了令人意外的协同作用, 因为与单独使用疏水材料和单独使用 SRA 相比, 使用所述组合添加剂产生较低的总组分量。

[0068] 此外,混凝土中产生的空气比单独添加防潮组分的情况少。这有利于室内地板应用。

[0069] 混凝土样品的渗透性采用类似于 ASTM C1202 中描述的方法测定。测量在 60 伏特下 1 分钟后通过 4 英寸直径、12 英寸长度圆柱形样品末端的电流。较高电流对应混凝土具有较高的透水、湿性。值得注意的是将混凝土的水灰比从 0.5 降到 0.4 具有很大影响,而硬脂酸钙的添加本身显示出很小的改进。然而,含有本发明 IWC 添加剂的混凝土混合物显示出较大下降。发现:尽管当所述疏水材料或减缩剂混合物(SRA)单独使用时,能满足或超过本发明 IWC 样品的某些质量,IWC 样品使用更少总材料并实现了吸收、渗透性和收缩整体性能上的有利减小。

[0070] 表 3

[0071]

混合物 #	混合物	BSI Abs.	在模具中干燥 28 天 固化 1 天的 ASTM C157 干燥收缩率	空气 (%)	12 天打湿处 理的电流 (mA) (改进的 ASTMC1202)
04353-1	对照 0.5w/c	283	0.0675	2.5	69.2
04353-2	对照 0.4w/c	1.84		24	45.3
04353-3	对照 0.4w/c 1.0galDarapel	0.96	0.0465	2.7	43.6
04353-4	对照 0.4w/c 1.5galDarapel	0.73	0.0535	2.9	44.1
04353-5	IWC1@.5gpy	1.08	0.042	1.9	37.245
04353-6	IWC1@75gpy	0.98	0.040	1.5	37.455
04353-7	IWC1@1gpy	0.90	0.036	1.5	34.68
04353-8	DPNB/DPG50/ 50)@1gpy	1.20	0.0315	1.9	38.94
04353-9	50/50BO/BS@ 0.5gpy	0.82	0.0515	1.7	37.535

[0072] 实施例 4

[0073] 可提供优异性能的其他疏水溶质材料为萘,如 RuetasolvDI,其为 $C_{16}H_{20}$,萘,二(1-甲基乙基)-(9 氯)。当以 1 : 2-2 : 1 加入 50%二丙二醇叔丁基醚/50%二丙二醇时,萘形成透明溶液(如激光测试确定),并发现溶于 IWC2(参见表 1 中配方 2)。采用这些材料制备的混凝土样品的性能,与对照样品比较,显示于表 4 中。水灰比(w/c)减小稍微改善了初始毛细管吸收(Si),采用 ASTM C1585 测定。然而,当采用本发明添加剂时 Si 显著减小,同时收缩显著降低(与仅降低了 w/c 比的样品相比)。

[0074] 表 4

[0075]

配方	w/c	Si (mm·s ^{-1/2})	7 天润湿养护后 28 天收缩率 (%)	28 天润湿养护的电 流 (mA) (改进的 ASTMC1202)、
1. 对照 1	0.5	30.5	0.0335	55.6
2. 对照 2	0.4	26.5	0.0245	33.9
3. 25% DPTB/5% DP Gf50% Ruetaso 如	0.4	10.5	0.0075	34.3
4. 6.7% DPNB/33.3 % RUETASOLV	0.4	10.0	0.0145	31.6

[0076] 实施例 5

[0077] 采用二元醇醚提供连续液体相和萘磺酸作为疏水材料制备稳定的非水包油乳液。实例疏水材料是**NaCorr®**,其为萘磺酸二壬基钙盐 ($C_{28}H_{44}O_3S \cdot 1/2Ca$) 的商品名。该添加剂当用于混凝土样品中时,提供减缩和吸收方面的益处。激光测试证实:在与二元醇醚的比在至少 1 : 2-2 : 1 质量比范围内这些配方是乳液。他们在 -5-46 摄氏度温度下不冻结或分

离。包含疏水材料 / 二元醇醚减缩剂 (SRA) (采用产自 GraceCOhStructionProducts, 商品名为ECLIPSE®的 SRA) 的样品的收缩和吸收数据总结于下表中。

[0078] 表 5

[0079]

配方	28 天的收缩率 (7 天润湿养护、) %	毛细管吸收 *C _{ab} (g/m ² -s) ^{1/2}
1. 对照	0.029	13.3
2. Eclipse(1.5gpy)	0.014	10.8
3. 25% DPTB/25% DPG/50% NaC0rr	0.0165	8.3

[0080] 注:所有都在 0.45w/c 凝固。

[0081] *3 英寸 × 3 英寸圆柱体, 在 70℃干燥, 冷却到 21℃并放入 21℃水中。

[0082] 实施例 6

[0083] 本发明的大量配方经测试证明:可制备稳定溶液或非水包油乳液。下表 6 中列出各种组合物, 注意这些组合物仅用于说明而非包括本发明所有可实现的潜在组合。

[0084] 表 6

[0085]

	组分(%)								
配 方	DPNB	DPG	BO	BS	DPTB	Ruetasolv	NaCorr	硬 脂 酸	稳定溶液 (S)或乳液 (E)
1		33.3			33.3		33.4		E
2		16.7			16.7		66.6		E
3		25			25		50		E
4		16.7			16.7		66.6		S
5		25			25		50		S
6		33.3			33.3		33.4		S
7	66.6		16.7	16.7					S
8	66.7		30	3.3					S
9	38	21	20.5	20.5					S
10	38	21	27.3	13.7					S
11	38	21	30.75	10.25					S
12	38	21	41	0					S
13	34.2	18.9	24.6	12.3		10			S
14	34.2	18.9	24.6	12.3			10		S
15	34.2	18.9	18.45	18.45			10		S
16		46.75			46.75			6.5	S
17	47.5		23.75	23.75				5	S

[0086] 实施例 7

[0087] 将其它示例疏水材料溶于 DPTB 和 DPG。这些疏水材料包括妥尔油脂肪酸 (TOFA)、

脂肪酸的金属盐（如硬脂酸锌）和蜡（如聚乙二醇，约 200 分子量，产自 DowChemical 的 CARBOWAX）。将 TOFA (50%) 与 DPTB (25%) 和 DPG (25%) 混合，形成在室温下稳定的混合物，以重量百分比计。将硬脂酸锌 (5.6%) 与 DPTB (47.2%) 和 DPG (47.2%) 混合，同样提供了在室温下稳定的混合物。将蜡 (33.4%) 和各为 33.3% 的 DPTB 和 DPG 的混合，提供了室温下稳定的混合物。

[0088] 实施例 8

[0089] 按照如下比例将疏水材料，分子量约 1000 的聚乙二醇 (PEG)、二（氧化丙烯）二醇叔丁基醚 (DPTB) 和二（氧化丙烯）二醇 (DPG) 混合制备本发明的另一示例稳定溶液：47.15% DPTB, 47.15% DPG 和 5.7% PEG。所述 PEG 购自 DOW，商品名为 CARBOWAX1000。

[0090] 实施例 9

[0091] 通过将式为 $\text{Na}^+ \text{OOC}-\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_{23})(\text{H})-\text{CH}_2-\text{COO}^-\text{Na}^+$ 的四丙烯基丁二酸的二钠盐的 20% 溶液溶解于 DPTB 和 DPG 制得本发明另一示例稳定溶液，最终溶液具有如下组成：45% DPTB, 45% DPG, 2% DSS 和 8% H_2O 。制备另一具有如下组成的溶液并同样发现该溶液是稳定的：35% DPTB, 35% DPG, 6% DSS 和 24% H_2O 。相信提高疏水材料的量，而不采用水溶液（从而没有水引入所述溶液中）也能起作用。

[0092] 实施例 10

[0093] 按照如下将硅烷（如产自 Dow Corning，商品名为 Z-2306 的异丁基三甲氧基硅烷）溶于溶剂中制备本发明另一示例稳定溶液：29.4% DPTB, 29.4% DPG 和 41.2% Z-2306。这在室温下提供了透明溶液。

[0094] 提供上述实施例和示例性实施方案是为了举例说明的目的而非对本发明范围进行限定。