



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104136392 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201380011374. 7

(22) 申请日 2013. 02. 27

(30) 优先权数据

12001321. 4 2012. 02. 28 EP

61/620, 489 2012. 04. 05 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 08. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2013/000338 2013. 02. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/128270 EN 2013. 09. 06

(71) 申请人 OMYA 国际股份公司

地址 瑞士奥夫特林根

(72) 发明人 M·斯科弗比 P·戈农

(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 张力更

(51) Int. Cl.

C04B 28/02 (2006. 01)

C04B 40/00 (2006. 01)

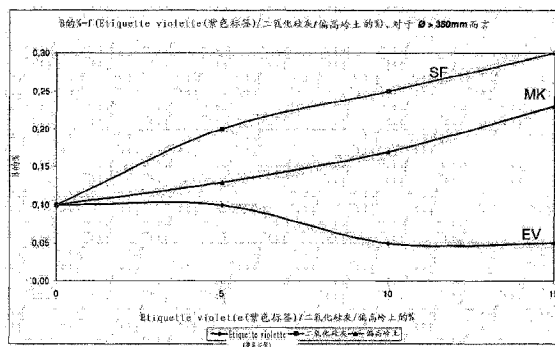
权利要求书4页 说明书24页 附图1页

(54) 发明名称

含有经超细填料和超增塑剂处理的碳酸钙基填料的水泥、灰泥、混凝土组合物的制备方法, 所得组合物和水泥产品及其用途

(57) 摘要

本发明涉及用于制备通常已知类型的水泥 / 灰泥 / 混凝土组合物或体系 (下文简称为“水泥”组合物或体系, 甚至简称为“水泥”) 的方法, 所述组合物或体系包含低等或中等 (标准) “填料”和 / 或任选的 HP 填料作为碳酸盐基填料, 即或粗低等或中等碳酸钙, 即或粗大理石。本发明还涉及包含以下物质或由以下物质构成的产品: 粗的低等或中等 (或者任选地, HP) “碳酸钙基填料”与至少一种 UF 预掺合的预掺合物 (A); 水性组合物 (B), 其通过混合粗填料与 UF 的上述预掺合物 (A) 与水性体系如混合水、水性混合流体而获得; 由以下物质构成或包含以下物质的产品 (C): 利用至少一种超增塑剂或者包含超增塑剂的水性体系处理或预处理的预掺合物 (A) 或组合物 (B); 这种水泥及水泥的用途。



1. 制备通常已知类型的水泥 / 灰泥 / 混凝土组合物或体系（下文简称为“水泥”组合物或体系，甚至简称为“水泥”）的方法，所述组合物或体系包含低等或中等（标准）“填料”和 / 或任选的 HP 填料作为碳酸盐基填料，即或粗低等或中等碳酸钙，即或粗大理石，其特征在于该方法包括以下步骤或者由以下步骤构成：

- 至少一个第一步骤，其中所述低等或中等（和 / 或任选的 HP）“填料”利用有效处理量的至少一种超细填料（UF）进行处理，由此形成“填料预掺合物”，并且

- 至少一个后续或第二步骤，其中所得“填料预掺合物”利用处理剂进行处理，所述处理剂由至少一种超增塑剂构成或者包含至少一种超增塑剂。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于所述两个步骤通过添加常规的惰性添加剂而被隔开。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于利用 UF 或超增塑剂的每个处理步骤可被分成多个部分。

4. 根据上述权利要求任一项的方法，其特征在于该方法在流化剂（或“底槽”流化剂）的存在下进行，并且所述流化剂优选是改性聚羧酸盐，并且优选地，流化剂的剂量是 3-4g 如 3.4 - 3.7g、优选 3.5g/ 干重总水泥组合物。

5. 根据权利要求 1-4 任一项的方法，其特征在于碳酸盐基填料被定义为下述这样的填料，该填料仅含有碳酸钙（可能是各种来源的，如各种天然岩石（GCC）或各种 PCC）（这意味着不含不同类型的其它填料，如高岭土、膨润土等），如本领域技术人员已知的，并且优选（当填料为 GCC 或含有 GCC 时）由碳酸盐岩提供或者更一般地由包含以重量（干重）计至少 50-65%、优选超过 80%、甚至更优选超过 90% 的 CaCO_3 的矿物质材料提供。

6. 根据权利要求 1-5 任一项的方法，其特征在于所述碳酸盐基填料选自：

- 天然碳酸钙或研磨碳酸钙（GCC），例如来自大理石、白垩、方解石或来自其它天然及熟知形式的天然钙的 GCC；

- PCC，其为沉淀碳酸钙；

- 或者所述含 CaCO_3 的岩石或矿物质材料彼此之间的混合物以及 GCC 和 PCC 的掺合物或混合物，GCC/PCC 比率选自以干重计的 0-100 至 100-0%，优选以干重计的 30-70 至 70/30%。

7. 根据权利要求 5 或 6 的方法，其特征在于所述填料选自：

- 具有 $d_{50} = 9-7$ 微米、布莱因 = $690-462\text{m}^2/\text{g}$ 的粗碳酸钙

- 粗碳酸钙 $d_{50} =$ 大约 10.8-10.4

- 粗碳酸钙 $d_{50} = 18$ 微米、布莱因 = $365\text{m}^2/\text{g}$ 。

8. 根据上述权利要求任一项的方法，其特征在于所述“超细填料”或者“UF”定义如下：

- d_{50} 为大约 1 微米至大约 5 或 6 微米，优选 1 至 3 微米，更好地为大约 2 - 3 微米，通常为 <5 微米，

- 并且

- 高比表面，通常定义为布莱因 $>1000\text{m}^2/\text{kg}$ ，优选 $>1500\text{m}^2/\text{kg}$ ，优选最高达 $2000\text{m}^2/\text{kg}$ 。

9. 根据上述权利要求任一项的方法，其特征在于所述 UF 选自：

- 二氧化硅灰（ $d_{50} =$ 大约 1 - 2 微米），

- 偏高岭土（煅烧高岭土， $d_{50} =$ 大约 3 至 5 - 6 微米），

- 具有 $d_{50} =$ 大约 1-5 微米的白垩,
- 方解石 (大约 1 微米 d_{50}),
- 非常细的白色石灰石 (大约 3 微米 d_{50}),
- 具有大约 1 至 5-6 微米 d_{50} 的大理石,
- 超细碳酸钙 (d_{50} 1-2 微米),
- 来自微晶白垩粉的超细碳酸钙 (大约 2.4 微米 d_{50}),
- 超细硅质产品 d_{50} : 1.86 微米
- 改性碳酸钙 (MCC), 即具有 $d_{50} = 2.29$ 微米,
- PCC (沉淀碳酸钙), 即具有 $d_{50} = 1.52$ 微米。

10. 根据上述权利要求任一项的方法, 其特征在于所述 UF 选自:

- 超细碳酸钙, $d_{50} = 2.4$ 微米,
- 二氧化硅灰,
- 偏高岭土,
- 超细碳酸钙 1-2 微米。

11. 根据上述权利要求任一项的方法, 其特征在于该方法按照以下选项之一进行:

1、所述填料预掺合物在引入捏合或混合装置之前利用超增塑剂进行有效处理 (“预处理”, 也被称作 “初始”), 例如在外部混合实验室设备中, 或者在工业规模上, 这种预处理可在工业装置如任何工业捏合或混合设备中进行,

2、所述填料预掺合物在已引入捏合或混合装置之后利用超增塑剂进行处理 (“内部处理”),

3、所述填料预掺合物进行的有效处理部分地在引入捏合或混合装置之前 (“部分预处理”) 且部分地在以预处理过的状态引入所述混合或捏合装置中之后, 两个部分处理的总和在处理方面是 “有效的”。

12. 根据上述权利要求任一项的方法, 其特征在于将至少一部分的有效量的处理性超增塑剂或所述有效量的全部与填料预掺合剂在通向捏合或混合装置的称重装置 (“天平”) 上混合。

13. 根据权利要求 1-12 任一项的制备 “水泥” 组合物或体系的方法, 其特征 (在所谓的 “预处理” 或等效地称为 “初始” 模式中) 在于该方法包括以下步骤或者由以下步骤构成:

a) 提供如上文定义为 “碳酸钙基填料” 且下文称为 “一种或多种填料” 的干燥的粗碳酸钙填料的粉末;

b) 将所述填料与有效处理量的至少一种超细填料或 “UF” 混合, 由此提供 (低等或中等填料 +UF 的) “填料预掺合物”;

c) 将所述填料预掺合物与至少一种超增塑剂混合, 由此产生 “经预处理的 (或 “经处理” 的) 填料预掺合物”;

d) 将所述经预处理的 (或 “经处理” 的) 填料预掺合物引入已含有混合水或可能包含常规或 “非干扰性” 添加剂的混合水组合物 (“混合水或水性混合组合物”) (下文简称为 “混合水”) 的捏合或混合装置中;

e) 任选地, 在步骤 c) 之前或之后, 优选在之前, 添加骨料如砂和 / 或砾石, 以及可能的其它 “非干扰性” 常规添加剂或助剂;

- f) 在有效时间段内捏合或混合所述装载物；
- g) 回收所述“水泥”组合物，
- h) 并且该方法任选地在底槽流化剂的存在下进行。

14. 根据权利要求 1-12 任一项的制备所述“水泥”组合物或体系的方法，其特征在“混合处理”模式中在于，该方法包括以下步骤或者由以下步骤构成：

- a) 提供如上所定义的干燥的粗碳酸钙“低等或中等”填料的粉末；
- b) 将所述填料与至少一种 UF 混合以形成填料预掺合物；
- c) 将所述预掺合物与一部分或者部分的有效处理量的至少一种超增塑剂混合，由此产生经部分预处理的填料预掺合物；
- d) 将所述经部分预处理的填料预掺合物引入已含有混合水或可能包含常规添加剂的混合水组合物（“混合水组合物”）（下文简称为“混合水”）的捏合或混合装置中；
- e) 在步骤 c) 之前或期间，优选在步骤 c) 期间，将剩余的所述有效处理量或比例的超增塑剂引入所述捏合或混合装置中；
- f) 任选地，在步骤 c) 和 d) 之前或之后，优选在之前，添加骨料如砂和 / 或砾石，以及可能的不干扰所述处理的其它常规添加剂；
- g) 在有效时间段内捏合或混合所述装载物；
- h) 回收所述“水泥”组合物，
- i) 并且该方法任选地在底槽流化剂的存在下进行。

15. 根据权利要求 1-12 任一项的制备所述“水泥”组合物或体系的方法，其特征在“内部处理”模式中在于，

- a) 提供如上所定义的干燥的碳酸钙基填料的粉末；
- b) 将所述填料与至少一种 UF 掺合或者混合，
- c) 将所述未经处理的填料预掺合物引入已含有有效处理量的至少一种超增塑剂（或在刚刚引入所述未经处理的填料预掺合物之后接收超增塑剂）、混合水或可能包含常规添加剂的混合水组合物（“混合水组合物”）（下文简称为“混合水”）的捏合或混合装置中；
- d) 在有效时间段内捏合或混合所述装载物；
- e) 任选地，在步骤 c) 之前或之后，优选在之前，添加骨料如砂和 / 或砾石，以及可能的不干扰所述处理的其它常规添加剂或助剂；
- f) 回收所述“水泥”组合物，
- g) 并且该方法在底槽流化剂的存在下进行。

16. 根据上述权利要求任一项的方法，其特征在于“有效时间段”是大约 2-15 分钟，优选地，对于“标准”混合物或掺合物而言，30-60 秒，或者 35-65 秒，或者 1-3 至 10-15 分钟。

17. 根据上述权利要求任一项的方法，其特征在于处理剂可在未经处理的填料之前或之后引入，但在第二种情况下，其必须在填料之后在数秒至 10 秒左右快速引入。

18. 根据上述权利要求任一项的方法，其特征在于在进行其它步骤之前，首先将骨料如砂和砾石引入捏合或混合装置中，并且将它们任选地与少量水和 / 或流化剂（参见上文）混合。

19. 根据上述权利要求任一项的方法，其特征在于用于粗填料与 UF 的预掺合物的处理剂由以下物质构成 / 或包含以下物质：一种或多种超增塑剂，或者至少一种超增塑剂和任

选的至少一种增塑剂。

20. 根据上述权利要求任一项的方法,其特征在于使用流化剂。

21. 根据上述权利要求任一项的方法,其特征在于超增塑剂选自以下的产品或群组以及它们的掺合物:

- 由磺化萘缩合物或磺化三聚氰胺甲醛制造的产品,
- 聚羧酸盐,
- 聚羧酸酯醚。

22. 根据上述权利要求任一项的方法,其特征在于用于填料掺合物或预掺合物的预处理和处理的超增塑剂的剂量如下:

- 在最终用户位置处,以干重/干重计,超增塑剂的剂量在 0.3 至 2-3kg/100kg 水泥、优选 0.8 至 1.2kg/100kg 水泥的范围内,
- 在实验室条件下,上述比例在碳酸盐(干重)的 0.05 重量%至 0.1 重量%范围内,也即 0.1 至 0.3kg/100kg 水泥,以干重/干重计,
- 或者以干重/干重计 0.8 至 1.2kg/100kg 水泥。

23. 根据权利要求 21 的方法,其特征在于在最终用户位置处,以干重计,超增塑剂/增塑剂的比率为 100/0 至 95/5-90/10,优选不低于 85/15。

24. 根据上述权利要求任一项的方法,其特征在于该方法以间歇模式或者连续模式进行。

25. 包含以下物质或由以下物质构成的产品:粗的低等或中等(或者任选地,HP)“碳酸钙基填料”与至少一种 UF 预掺合的预掺合物(A)。

26. 水性组合物(B),其通过混合粗填料与 UF 的权利要求 27 的上述预掺合物(A)与水性体系如混合水、水性混合流体而获得。

27. 由以下物质构成或包含以下物质的产品(C):利用至少一种超增塑剂或者包含超增塑剂的水性体系处理或预处理的权利要求 25 或 26 的预掺合物(A)或组合物(B)。

28. 引入了权利要求 25、26 和 27 中限定的填料+UF 处理的所述预掺合物(A)或者所述水性组合物(B)或者所述产品(C)的水泥(即水泥、水泥质组合物、灰泥、混凝土)组合物(或体系)。

29. 引入了利用至少一种超增塑剂处理的填料+UF 的所述预掺合物的水泥(即水泥、水泥质组合物、灰泥、混凝土)组合物(或体系),其特征在于它们已通过权利要求 1-24 任一项的方法制备。

30. 该水泥体系或组合物、或者预掺合物(A)或者水性组合物(B)或者产品(C)在水泥工业中即用于制造混凝土元件的用途。

31. 水泥元件,这种构造或建筑块体引入了在水泥工业中用于制造混凝土元件的该水泥体系或组合物、或者预掺合物(A)或者水性组合物(B)或者产品(C),和/或根据权利要求 1-24 制备的水泥组合物。

含有经超细填料和超增塑剂处理的碳酸钙基填料的水泥、灰泥、混凝土组合物的制备方法,所得组合物和水泥产品及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及以下的领域:水泥组合物、水泥质组合物、水硬性粘结剂组合物、灰泥组合物、混凝土“组合物”(或下文等效地称为“体系”),也即水泥/水硬性粘结剂、灰泥、混凝土型组合物(或“体系”),所述组合物含有至少一种碳酸钙型微粒矿物质作为填料,以及它们的应用,以及相应的水泥、灰泥、混凝土产品或元件,所述填料是下述这样的填料:归因于作为本发明基本部分的方法,所述填料根据本发明从“标准”级“升级”到“工业”或“高性能”(“HP”)的性能级。

[0002] 本发明涉及一种用于生产水泥、水硬性粘结剂、灰泥、混凝土的所述组合物或“体系”(这些术语在本申请及权利要求中被等效地使用)的特定方法,所获得的组合物,由其获得的水泥、灰泥和混凝土产品,以及它们的应用。

现有技术

[0003] 要回顾的是,水泥“体系”(或等效地称为“组合物”)是下述这样的体系,所述体系包含水泥粒子、混合水(或如本领域技术人员已知的,等效地称为不干扰所述体系的混合水性组合物)、填料、各种任选的且常用的添加剂如加气剂、缓凝剂、促凝剂等以及如本领域技术人员熟知的任何这类常规添加剂。

[0004] 灰泥体系另外含有惰性骨料,通常为砂。

[0005] 混凝土体系还另外含有砾石。

[0006] 上述内容为普遍知晓的常识。

[0007] 定义:水泥体系或组合物或浆料:为简单起见,并且也是由于本发明涉及适于改善或“升级”这三种体系中的任一种的性能的添加剂的用途,因此术语“水泥体系”(或“组合物”)(或“浆料”)(或“水泥”)在下文中将用于涵盖上述主要类型的组合物或者“体系”中的任一种以及它们的技术等效物,也即水泥、水泥质、水硬性粘结剂、灰泥或混凝土组合物或体系。本领域技术人员将能够根据砂和/或砾石的存在或不存在而理解该体系是水泥、灰泥还是混凝土组合物。这种简化是可能的,因为砂和砾石为惰性材料并且因此不会显著干扰本发明。

[0008] “技术等效物”是指该组合物可包含具有大致相同功能并且产生大致相同结果的“惰性”成分或组分:例如,纯水泥可被包含水泥添加剂的水泥或者表现得象水泥牌号的水泥质组合物等替代。该定义是广泛已知且被理解的。

[0009] 还要指出的是,即使在下文中提供关于例如“水泥体系”(或组合物)(或者出于简化甚至是“水泥”)的信息,该信息做必要的修正也适用于以上其它类型的体系中的任一种(灰泥等……)。体系之间的唯一差别主要在于存在或不存在砂和/或砾石。

[0010] 在这些组合物中,常常使用一种或多种“底槽(bottom-tank)”流化剂(fluidifier)。

[0011] 在该领域中,CHRYSO 的 EP 0 663 892 无疑为最相关文献,其公开了用于不含水凝性或水硬性粘结剂浆料的矿物质悬浮液的流化剂聚合物。

[0012] 所列举的应用为纸涂料、油漆以及合成树脂或橡胶组合物。

[0013] 根据所述现有技术,已知添加流化剂至矿物质微粒悬浮液中以降低其粘度,且尤其用于纸应用,这导致得到高矿物质浓度、更好的可加工性,并且这降低了干燥能量。例如,其与碳酸钙悬浮液结合使用。

[0014] 还已知添加这种流化剂到“水泥”(在以上所解释的广泛含义下)浆料中,这次的目的是降低其含水量,且在凝固后得到具有“更致密结构”的“水泥”组合物。

[0015] 所遇到的问题是:电解质的影响,其降低了流化作用且迫使增加流化剂的量(伴随着成本增加),并且对于“水泥”来说,增加了不会负面地改变水泥组合物的凝固特性(而非其最终性能)的需求。

[0016] 一些众所周知的流化剂是超增塑剂或增塑剂。

[0017] 在该领域中,CHRYSO 的 EP 0 663 892 是相关的,且 FR 2 815 627、FR 2 815 629 和 W02008/107790 同样相关,它们也公开了令人感兴趣的超增塑剂。

[0018] 一些已知流化剂对凝固时间影响较小,但仍无法令人满意,例如磺化萘和甲醛或三聚氰胺-甲醛与磺化化合物的缩合产物。这些产物中的一些也是超增塑剂,但次优选得多。

[0019] 另外,EP 0 099 954 涉及由包含至少一个芳环的氨基磺酸与带有多个胺官能团的氮化合物和甲醛缩合而制成的流化剂。

[0020] 据称这种流化剂不会过度延迟水泥组合物的凝固,但所述流化剂在达到其“活性”时对电解质高度敏感。它们也能够以低浓度获得,通常以干重计不超过约 40%,因为任何的浓度增加转而会使它们的粘度增至不可容许的程度。

[0021] 所希望的性能的概述列于上述 EP 的第 3 页第 15 行及其以下行中。

[0022] 还已知添加填料至水泥、水硬性粘结剂、水泥质或混凝土或灰泥组合物或“体系”中。

[0023] 添加这类填料的目的在于填充粒子之间的空隙,降低总成本,极大地改善被称为“稠度”的性能(稠度是所考虑的体系易于或不易流动或“自流平(self-level)”的能力或性能)并且改善被称为“密实度”的性能(密实度是最终组合物中干物质的百分比(该百分比越高,密实度越好))。

[0024] 最后,EP 10 008 803.8 描述了利用如下物质处理碳酸钙基填料(参见以下的定义):某些超增塑剂,其任选地与某些增塑剂以及任选的流化剂掺混,以将“低”或“干”等级(或者“标准”)“水泥体系”(其在现代工业中不可用,正如出于完整目的在所述申请以及下文中所详细解释的)升级到至少“塑性”并且最优选“流体”“水泥体系”,其能够以极大的优点用在现代工业中。

[0025] 在上面所考虑的现有 EPA 中,进行真“处理”,导致确定的且令人吃惊的技术效果。

[0026] 定义:碳酸钙基填料:在刚刚引述的所述在先 EP 申请中,如在本申请中一样,所述可用填料被定义为“碳酸钙基填料”,也即在本申请及权利要求中,仅含有碳酸钙(可能是各种来源的,如各种天然岩石 GCC 或各种 PCC)的粗填料,这意味着不含不同类型的其它填料如高岭土、膨润土等,正如本领域技术人员已知的,并且优选(当填料为 GCC 或含有

GCC 时)由碳酸盐岩(carbonated rock)提供或者更一般地由包含以重量(干重)计至少 50-65%、优选超过 80%、甚至更优选超过 90%的 CaCO_3 的矿物质材料提供;这些填料选自:

[0027] -天然碳酸钙或研磨碳酸钙(GCC),例如但不限于来自大理石、白垩、方解石或来自其它天然及熟知形式的天然碳酸钙(其优选满足上述%标准)的 GCC;

[0028] -PCC,其为沉淀碳酸钙,并且取决于熟知的沉淀/制备工艺以各种熟知的形式存在;

[0029] -或者所述含 CaCO_3 的岩石或矿物质材料彼此之间的混合物以及 GCC 和/或 PCC 的掺合物或混合物。

[0030] GCC/PCC 比率可选自以干重计的 0-100 至 100-0%,优选以干重计的 30-70 至 70/30%。

[0031] 通常,“填料”具有以下性能:

[0032] -纯度(亚甲基蓝试验)低于 10g/kg,优选低于 3-5g/kg,优选低于 1-1.5g,其中最令人感兴趣的值为 1.2g/kg。参见 NF P 18-5082012-14.2.6,参考 NF EN-13639。

[0033] -平均直径或 d_{50} 大约处于 1-3-5-6 至 30-50 微米的范围内,通过使用 Malvern 2000PSD 设备/方法或者 Sedigraph 测量。

[0034] 参见以上的 NF P 18-5084.3.2。

[0035] 正如在下文将看到的,大约 1-5-6 微米的 d_{50} 范围对于以高于大约 1000 m^2/kg 的布莱因表面为特征的填料来说对应于超细填料(UF);高于 6 微米的 d_{50} 是在粗或较粗填料的范围内,下文称作“填料”。在本申请中,当考虑超细填料时,将使用表述“超细”或“超细填料”或者“UF”。

[0036] -布莱因表面(布莱因 surface),如所熟知的,其为填料的特性特征,处于 180-2000 m^2/kg 、优选 300 至 800 m^2/kg 的范围内,根据 EU 标准(欧洲标准 EN 196-6)测量。

[0037] 正如以上所讨论的,除了低于 5-6 微米的 d_{50} ,UF 具有高于大约 1000 m^2/kg 的布莱因表面。

[0038] “碳酸钙基填料”的上述定义在本申请中也是有效的,不过本发明协同使用所述填料:这种粗碳酸钙基填料与超细填料(“UF”)和至少一种超增塑剂掺混,正如以下所解释的。

[0039] 正如所知的,“水泥”(在以上所提及的广泛含义下)组合物或“体系”主要由以下物质制成:

[0040] 水泥(或水泥质组合物或水硬性粘结剂)+混合水(允许凝固但不干扰体系的混合水性组合物)+任选的(通常为惰性的)微粒和/或纤维填料+惰性聚结料如任选的砂+任选的惰性砾石(外加任选的在本申请中既未详细也未完整提及的熟知添加剂,例如促凝剂、缓凝剂、加气剂等)+旨在匹配最终用户的确切需要的各种“常规”添加剂。

[0041] 骨料如砂、惰性砾石或“全效(all-in)”骨料为通常使用的已知材料,此处无需加以描述。

[0042] 如上文所讨论的,本发明也等效地涉及(为简化起见在通用术语“水泥”下)灰泥组合物或“体系”(如上文,包含骨料如砂,但无砾石)和水泥组合物(如同上文,但无砾石也无砂)。

[0043] “主要”在此是指该体系可含有在本申请中未提及的一些杂质或痕量添加剂或助

剂,如加气剂、促进剂、延迟剂等。

[0044] “混合水”在本专利申请中将指普通混合水或主要为水加上常用添加剂的水性混合组合物,其允许“水泥”组合物正常凝固,而不干扰总组合物的其它性能,或者仅仅经由添加剂而改善一些常规性能。

[0045] “填料”:

[0046] 在本发明中,“填料”是指已在上文明确定义的粗“碳酸钙基填料”,也即为下述这样的填料:该填料包含处于任何已知形式(即GCC和/或PCC)的仅 CaCO_3 微粒材料,外加任选的一些其它惰性填料粒子或纤维材料如大麻等。在此要提醒的是,在本申请中,“填料”意味着“高于6微米的d50”,其是粗填料。

[0047] 在上面引述的EPA中未公开利用至少一种超细填料(以下称作“UF”)处理这种“填料”,因为对于将粗填料与UF混合存在着强烈的偏见。实际上,这种掺合的当时的可预期结果应当是粗和超细粒子的不可实行的混合,这可能仅仅导致一些不确定的“泥”而不是可使用的浆料。

[0048] 实际上,已经遇到了预期的困难,但通过进一步的R&D工作和上面提到的与超增塑剂的协同作用得到解决。

[0049] 在整个本申请及权利要求中,“惰性”应是指材料对本发明方法及所得到的组合物、产品和应用具有不显著(或可忽略)的影响或干扰。考虑到所涉及的成分,这将是易于为任何本领域技术人员所理解的。

[0050] 迄今为止的现有技术“水泥”(在如上限定的广泛含义下)体系因而主要由以下物质制成:

[0051] 水泥(或水硬性粘结剂或水泥质组合物)+混合水(或不干扰体系的混合水性组合物)+任选的骨料如砂+任选的砾石+填料+“常规”添加剂。

[0052] 在现有技术中,填料是指粗填料,从来 not 指粗填料与UF填料的掺合物。

[0053] 还已知水泥/水硬性粘结剂/水泥质组合物、水泥、灰泥和混凝土组合物可基本上被分成:

[0054] 干性体系(差的品质或“低等”)(利用高振动和能量进行浇铸)。

[0055] 塑性体系(中等品质)(中等振动和能量)。

[0056] (以上的两个类别也可被本领域技术人员称作“标准”)。

[0057] 流体体系(高性能或“HP”)(低振动和低能量)。

[0058] (“流体”或“HP”体系也被本领域技术人员称作“工业级(technical grade)”)。

[0059] 这种分类在本发明以及在以下的试验中仍是有效的。

[0060] 使用非常简单的试验来将体系分类,其使用“微型锥浆圈(mini **cône** à chape)”,被称作“自流平试验(self-levelling test)”或“砂浆流动锥形物试验(screed flow cone test)”。

[0061] 该试验为熟知的且根据公认标准EN 196-1如下进行;该标准准确定义所使用的混合器或捏合(也为拌和)装置、旋转速率,及适用于重现该试验的每个此类数据。因此,为了清楚或重现性起见,此处无需作出更多说明或定义。

[0062] 为了简化,在此要提醒的是,“水泥”在整个申请中将不仅涵盖水泥材料,而且还涵盖水泥质组合物和水硬性粘结剂(除水泥外)组合物,及其掺合物以及技术等效物。如上

文所指, 其还涵盖相应的灰泥和混凝土。

[0063] 自流平试验:

[0064] 基本上, 水泥或灰泥或混凝土“体系”如下制造: 根据常规实践混合上述成分, 尽管工艺条件为熟知的, 但在下文中仍将更详细回顾; 接着根据上述标准条件倾倒入底部穿孔的倒置锥形物中(尺寸也由该标准以及试验的每个有用数据提供)。

[0065] 水泥或灰泥或混凝土体系因而流入且流出所述锥形物, 即穿过其底部孔隙, 且落至水平板上以形成“浆圈(chape)” (“砂浆(screed)”)。

[0066] 在此形成“饼状物(galette)”或“锥形扩散物(cone spread)”, 也称为“干性至塑性或流体形式”, 其扩散并且其直径被测量, 且独立地视觉检查其外貌(aspect), 例如粘着性和“稠密度(thickness)”, 以及“流动速率”等; 当“稠密”或“粘性”或“糊状”或“低流动”时后一性能反映了“缓慢”或“粘性”混合, 也即, 如果“稠密”或者最差的“干性”, 则难以处理。相反, 高流动速率和流体外貌对应于“流体”类型的很好的可加工产品。

[0067] 直径越大, 该体系越易流动。对于如本发明作为目标的给定高稠度, 这是一个主要试验。

[0068] 考虑到在混凝土体系中要使用的初始填料的品质, 也即其产地、形态等, 所得锥形物的直径将不同, 这指示出流动性存在变化。还要注意的是所使用的“锥形物”, 其在所得直径中起到了作用。所有这些对于本领域技术人员来说都是充分已知的。

[0069] 举例而言, 已知不使用或几乎不使用混合水且显示出这种有价值性能的 GCC 将产生非常流体性、非粘性的水泥或混凝土组合物。这种组合物将完全可用于“工业”(也即“高性能”或“HP”)混凝土组合物, 上文称为“流体”。

[0070] 如果与此相反, 填料即 GCC 填料吸收或使用显著量的水或含有一些杂质等, 则所得组合物将具有较小流体性并且变得有些粘性。尤其将迫使最终用户添加矫正性助剂(伴有相关的额外成本和作为整体的组合物的相关的二次效应的风险)和/或添加额外的水(因而对稠度不利且诱发相关风险)。这些组合物将用于中等品质组合物, 上文称为“塑性”。

[0071] 另一方面, 使用差品质的填料即 GCC 将导致组合物以粘性粒料形式离开混合器。这些组合物将仅用于干性混凝土组合物, 这并不是本发明的一部分。

[0072] 该试验将足以使本领域技术人员对起始 GCC 和/或 PCC 进行评级。

[0073] 当使用 PCC 或 GCC/PCC 掺合物时, 上述内容作适当变动后也是有效的。

[0074] 为向本领域技术人员提供关于“低等”、“中等”或“HP”填料的含义的有用指导或信息, 我们附上表 A, 其中已试验各种来源和形态(如由本领域技术人员表征所指示)的十种填料 A 至 K 的各种性能和品质或缺点, 在每行中添加“低等”、“中等”或“HP”的分类。

[0075] 还附上副表 A, 其定义了混合物被认为是低等、中等或 HP 的时间范围以及对于 V-漏斗试验的相应时间。

[0076] 这个副表 A 显示了定义低等、中等和高等性能混合物的范围。由于范围 30-120 秒、10-30 秒和 <10 秒, 本领域技术人员可以容易地确认其混合物在哪个范围部分, 即在范围之内或之外, 并且因此知晓如何进行适应。

[0077] 微填料对灰泥流变性能的贡献通过利用微型锥形物(mini cone)的坍落流动(slump flow)和经过 V-漏斗的流动时间测量。副表 A 显示了对于混凝土的微填料性能评

价。

[0078] 在实验方法中 *LG16 试验被描述, 还有坍塌流动和流动时间, 以及 V- 漏斗的几何形状。

[0079] 在本申请中涉及了标准 NF EN-934-2, 其定义了助剂的作用。还应当涉及标准 NF EN 206-1, 其尤其还涉及 28d 抗压强度, 以及 EN197-1:2000, 其在部分 5. 2. 3. 和 5. 2. 7 中限定“铝硅质”材料, 以及标准 EN 18-508, 在 4. 3. 2 中定义“UF”。

[0080] 表 A

[0081]

“低等”、“中等”、“HP”填料及其外貌的表征									
处理剂 代码	地质名称(年代)	类型	d50	布莱 因	蓝色 (亚甲基蓝 试验)	(3 g)	(4 g)	评价	视觉 评价
A	白垩相(90 Mi)	白垩	1.0	>1400	2.0	塑性 形态	220	低等	缓慢, 非 常稠密
B	白垩相(90 Mi)	白垩	2.2	1120	2.7	280	340	中等	稠密
C	亚龙相 (urgonian facies)(115 Mi)	方解石	3.1	1171	0.3	200	290	低等	缓慢, 稠密
D	生物碎屑相 (bioclastic facies)(160 Mi)	方解石	6.0	720	1.0	塑性 形态	338	中等	塑性
E	亚龙相(115 Mi)	方解石	6.5	395	0.3	460	475	HP	流体
G	上侏罗纪 (upper jurassic)(130 Mi)	大理石	17.0	363	0.3	干性 形态	365	中等	较慢, 浓稠
H	上侏罗纪(120 Mi)	大理石	13.4	385	0.3	337	413	低等	缓慢, 粘性
I	H + 5% B	×	×	×	×	190	390	中等	缓慢, 粘性
J	H+ 15% B	×	×	×	×	427	436	HP	流体
K	H + 20% B	×	×	×	×	340	410	中等	流体, 稠密

[0082] 副表 A

[0083]

	低等				中等						HP			
	A	C	H		B	D	G	I	K		E	J		
3g	塑性	200mm	337mm		280mm	塑性	干性	190mm	340mm		460mm	427mm		坍塌 流动
4g	200mm	290mm	413mm		340mm	338mm	365mm	390mm	410mm		475mm	436mm		
V-漏斗 4g		30-120 秒				10-30 秒						<10 秒		流动 时间
时间	82	54	66		28	20	17	24	15		6	8		

[0084] 使用 3g 或者 4g 由 CHRYSO 公司商品化的流化剂 Premia 196™, 其起到常规“底槽”流化剂的作用并且其为以水泥干重计浓度为 25.3 重量% (遵循标准 EN 480-8 测量的干提取物) 的市售产品。

[0085] 在所述表 A 中, “+15% B” 显然是指添加 15% 产品 B 以形成掺合物或混合物, % 以干重 / 干混合物重量计。

[0086] 同样地, “3g” 一栏及 “4g” 一栏是指以单独水泥组分的干重计, 已添加 3g 或者 4g 的所述常规流化剂。在下文中, 此产品根据其常规功能称呼, 即“流化剂”。本领域技术人员已知, 当制备水泥组合物时, 这种流化剂常规地被添加到捏合槽的“底部”。

[0087] “Mi” 是指“百万年”(岩石的年代)。

[0088] “蓝色”是指“亚甲基蓝试验”(纯度试验)。

[0089] 本申请的此引言部分明确指出需要改善的水泥或灰泥或混凝土体系或组合物, 其具有改善的密实度(干物质的%, 最高可能)、改善的流动性(形成快速流动或相对快速流动的组合物, 在如上所述的试验中是非粘性“饼状物”或“锥形扩散物”(更简化为“锥形物”或“锥形直径”), 该直径越大, 流动性越好), 且总而言之, 明确改善的“可加工性”(可加工性为所制备、加工、处理及使用的水泥或混凝土组合物形成高性能或“工业”混凝土的能力)以及在最终产品性能方面好得多的“规律性”, 尤其是在最终用户层面上。

[0090] 显然, 这些所希望的性能中的一些是对立的, 并且例如应会预期高%干物质在流动性试验中具有差的表现。

发明内容

[0091] 要解决的技术问题

[0092] 本发明的主要目的在于

[0093] - 建立一种旨在提供改善的“高性能”(或“HP”) 流体水泥或灰泥或混凝土体系或组合物的方法, 所述体系或组合物具有改善的密实度(干物质的百分比, 最高可能)、改善的流动性(在上述试验中, 形成具有大直径的非粘性“饼状物”或“锥形扩散物”, 该直径越大, 流动性越好), 且总而言之, 具有明确改善的“可加工性”(可加工性为所制备、加工、处理及使用的水泥或混凝土组合物形成高性能或“工业”水泥、灰泥或混凝土组合物或体系的能力),

- [0094] - 使用下述物质作为“填料”(在一般且总体意义上)
- [0095] - 至少一种粗的“低等”或“中等”(或任选地,HP)碳酸盐基填料,其首先用 UF(超细填料)处理,
- [0096] - 所得掺合物(或者填料掺合物或预掺合物)然后用至少一种超增塑剂处理。
- [0097] 该方法将常规地在少量流化剂的存在下进行。
- [0098] 在现有技术中不存在,而工业中强烈需要的另一性能是最终体系的性能的“规律性”。

[0099] 在一些情况下,如果填料特别“难以”升级并且如果这允许使用纯矿物质溶液的话,则可接受接近 300-350mm 的锥形直径。本领域技术人员知道如何设计这种折衷。

[0100] 根据本发明已惊讶地发现,这组目标可通过以如下文所公开的特定方式,用 UF 处理低等/中等(或“标准”)“填料”然后通过用微小量的处理剂(超增塑剂)处理这种预掺合物来实现,并且伴有非常引人注目的技术效果。

[0101] 发明概述

[0102] 本发明首先在于:

[0103] 用于制备如上文限定的通常已知类型的水泥/灰泥/混凝土组合物或体系(下文简称为“水泥”组合物或体系,甚至简称为“水泥”)的方法,所述组合物或体系包含低等或中等“填料”(碳酸盐基填料),即或粗碳酸钙,即或粗大理石,其特征在于该方法包括以下步骤或者由以下步骤构成:

[0104] - 至少一个第一步骤,其中所述低等或中等“填料”利用有效处理量的至少一种 UF 进行处理,由此形成“填料预掺合物”,并且

[0105] - 至少一个后续或第二步骤,其中所得“填料预掺合物”利用处理剂进行处理,所述处理剂由至少一种超增塑剂构成或者包含至少一种超增塑剂。

[0106] 该方法将常规地在少量“底槽”流化剂的存在下进行。

[0107] 如在本领域中已知的,该两个步骤通过常规的惰性添加剂的一些添加而隔开。它们优选不被这种中间步骤隔开以充分获得与超增塑剂处理的协同作用的益处。

[0108] 利用 UF 或超增塑剂的每个处理步骤可被分成多个部分,不过优选(出于实践中的原因,现场可用设备的性质等)它们不是这样。

[0109] 可在本发明中使用的“超细的粒子”或者更简化的“超细粒子”或者再简化的“UF”可定义如下:

[0110] -d50 为大约 1 微米至大约 5 或 6 微米,优选 1 至 3 微米,更好地为大约 2-3 微米,通常为 <5 微米。

[0111] - 并且

[0112] - 高比表面,通常定义为布莱因 $>1000\text{m}^2/\text{kg}$, 优选 $>1500\text{m}^2/\text{kg}$, 优选最高达 $2000\text{M}^2/\text{kg}$ 。

[0113] - 可参考对于水泥的 CaCO_3 添加剂(“钙质添加”),根据 NF P18-508(2012-01), 参见 4.3.1(布莱因)(NF EN 196-6)和 4.3.2,其定义了“高度精细”的添加剂,因为具有 $d_{50}<5$ 微米;其也涉及“亚甲基蓝”试验(NF EN 13639)(4.2.6)以及其它令人关注的定义。

[0114] 这些有用 UF 的相当代表性的实例是:

[0115] - 二氧化硅灰(silica fumes)(d_{50} = 大约 1-2 微米),

[0116] - 如 Condensil S 95D d50 = 1.2 微米, 布莱因 >1500m²/kgBET (比表面积, 根据 ISO 9277 使用 BET 法和氮测量) BET = 16m²/g

[0117] - 偏高岭土 (其是煅烧高岭土, d50 = 大约 3 至 5 - 6 微米), 如 Premix MKTM d50 = 3 微米, 布莱因 = 3.8m²/g

[0118] - 具有 d50 = 大约 1-5 微米 d50 的白垩,

[0119] - 具有大约 1 微米 d50 的方解石,

[0120] - MillicarbTM 0G 白色石灰石, 法国 Orgon, (大约 3 微米 d50),

[0121] - 具有大约 1 至 5 - 6 微米的 d50 大理石,

[0122] - DurcalTM1 或 2 白色大理石, 来自法国 Salses (d50 1-2 微米),

[0123] - “Etiquette Violette (紫色标签)” (“EV”) 微晶 Champagne 白垩粉 (Whiting), 来自法国 Omev (大约 2.4 微米 d50),

[0124] - 超细硅质产品 (SifracTM C800 d50: 1.86 - 2.4 微米 BET = 2.7m²/g)

[0125] - PCC (沉淀碳酸钙), 例如具有 d50 = 1.52 微米

[0126] - 改性碳酸钙 (或者 “MCC”), 例如具有 d50 = 2.29 微米, 尤其是在 USP 6,666,953 中公开的那些。

[0127] 当布莱因表面未在本申请中指出时, 这仅仅意味着标准化试验不适用于所考虑产品的细度和 / 或其形态, 正如本领域技术人员所知的。

[0128] 但这些产品满足布莱因表面标准或者非常高比表面, 如上文所提及的。

[0129] 要在本发明中使用的优选 UF 是: EVTM, 二氧化硅灰 SF, 偏高岭土 MK, DURCALTM1 或者 2 以及它们的混合物。

[0130] 改性碳酸钙 (MCC) 或 PCC 也可被用作 UF。

[0131] 为了完整起见, 可以指出的是, 当 d50 高于 5-6 微米时, 则开始将产品看作是 “填料” 而不再是 “UF”。

[0132] 在下文中, 表述 “填料 +UF 的预掺合物” (或者等效地, “填料预掺合物”) 因而将意味着由至少一种粗的 (d50 > 6 微米, 通常, 如所知的, 明确地大于 6 微米) “填料” (低等或中等) (或者任选地, HP) 与至少一种 UF (d50 < 5-6 微米) 所构成的预掺合物, 优选由一种填料与一种 UF 或者两种 UF 的 “混合物” 所构成的预掺合物。

[0133] 在本发明中使用的低等 - 中等填料是粗的碳酸钙基填料, 即各种来源的碳酸钙如大理石等, 以及它们的掺合物, 参见以上的定义, 并且可任选地与 “非干扰性” 的填料并且与 “非干扰性” 的常规惰性 “调节” 添加剂混合。

[0134] 显然, 一些 HP 填料也可利用本发明升级, 尽管它们已经是 HP 填料。

[0135] 利用如上所述的 UF 粒子对填料粒子的所述 “处理” 通过仅仅混合或掺合来进行。

[0136] 相当令人吃惊地注意到, 粗填料粒子与 UF 粒子的这种混合导致获得 “可加工性” 的产品如水泥组合物或浆料。本领域技术人员的常识是: 这种混合会导致泥状、糊状等的混合物, 这是明确不可加工性和不可用的浆料。本发明人的一个贡献在于克服了这种牢固的偏见。

[0137] * 令人吃惊地注意到, 在较粗或粗碳酸盐基 (低等或中等) 填料粒子与 UF 超细粒子之间的空隙的这种填充 (“充填”) 不是按预期产生坚固且强的粒子实体 (由于粒子间空隙的减少以及因此的整个实体的 “密实化”), 相反而是产生解除阻塞效果 (Unblocking

effect) 和从低等 / 中等 (标准) 到 HP / 工业 / 流体填料的升级效果。

[0138] * 如上所提及的, 本发明克服的第二个偏见在于, 当添加混合水时, 低等 / 中等填料与 UF 的所述掺合物不是按预期产生会是不可加工性的泥状或糊状水泥组合物, 相反而是产生可加工的、非糊状、非粘性的水泥组合物, 其在“圆锥物试验”或“自流平试验”中具有大的“饼状物”直径。

[0139] * 有可能是因为人们预期到, 要利用 UF 填充的空隙会产生坚固且强的密实粒子实体, 相信分散会是不可能的, 这样, 当添加混合水时, 则会预期泥状或糊状产品。因此, 对于本领域技术人员来说, 本发明所克服的两个偏见实际上是彼此相互联系的, 因而产生了非常牢固 (因为非常相关) 的偏见。

[0140] 在上文中, “粒子间”要被全面地理解为在“水泥”体系中存在的所有种类的粒子: 它可以主要是水硬性粘结剂和填料 (粗的以及 UF) 粒子 (在水泥组合物的情况下), 或者同样的物质外加砂 (在灰泥的情况下), 或者同样的物质外加砂和砾石 (或者任何种类的已知“骨料”) (在混凝土的情况下)。

[0141] 同样令人吃惊地注意到, 利用超增塑剂的填料预掺合物的处理 a) 是可能的并且 b) 提供重要的技术效果: 人们会有理由预期, 粗填料粒子与 UF 粒子之间的空隙的填充会使得大多数的粒子表面不可用于任何化学处理, 即任何表面处理如离子表面处理等, 或者会将化学处理限制到仅仅处理性超增塑剂直接可及的粒子的部分, 或者甚至所述超增塑剂会对预掺合物起作用以使其结块 (这是因为已经令人吃惊地掺合粗粒子和 UF 粒子而未产生泥状体系, 因此额外地混合化学试剂显然增加了破坏该预掺合物的出乎意料的流动性的风险)。

[0142] 对大理石所进行的试验是特别令人吃惊的。

[0143] 利用超增塑剂的处理据信仅仅处理填料的碳酸钙部分, 并且例如不是其它微粒或纤维填料 (如果有的话), 其据信在本方法中是惰性的。

[0144] “包含…或由…构成”是指起始低等 - 中等 (或者任选地, 已经 HP) 填料可由任选地与非干扰性填料混合的碳酸钙构成, 并且处理剂可以是: 仅超增塑剂或超增塑剂与非干扰性增塑剂 (如下文所定义) 和 / 或常规惰性添加剂的掺合物。

[0145] 关于处理 UF, 它们如上所述并且还可包含非干扰量的“惰性”填料。

[0146] “有效处理量”或“填料粒子或细粒的有效表面覆盖率”或“有效处理”在本申请中是指至少 50%、优选至少 60%、或更好地至少 80% 或 90%、或甚至更好地接近 100% 的填料 (其是与 UF 预掺合的低等或中等填料) 的粒子表面已经历了与超增塑剂的物理 - 化学相互作用。此物理 - 化学相互作用至申请日为止尚未完全被理解, 仅作用及结果得到充分确认且与处理性超增塑剂相关联, 但在不受任何理论约束下, 本申请人认为所述相互作用或“处理”是涉及离子、物理、机械和 / 或化学处理且经由所述相互作用而进行的表面处理或“表面覆盖”处理。因此, 这种有效处理量必须足够大以处理所述 % 的粒子表面, 正如下文更详细解释和公开的。

[0147] 令人吃惊地考虑到, 所述处理是有效的, 即使填料包含粗和 UF 粒子, 并且被预期的泥在处理的过程中并不形成, 也不在水泥组合物的最终制备的过程中形成。

[0148] “表面覆盖”是指, 不受理论的约束, 本申请人假定超增塑剂参与与 (低等 / 中等填料 + UF) 预掺合物的表面的离子电荷的电荷电位相互作用, 这促进了超增塑剂固定至表面

上和 / 或接近表面周围且因此通过所述处理而减小不具有细粒表面饱和的粒子的“可及”表面。

[0149] 这对应于粒子或细粒的“解除阻塞 (UNblocking)”,其首先“触发”然后促进粒子就彼此而言的自由移动。

[0150] 这并不是一个流化过程:这是一个“触发动作”,从而引起解除阻塞过程或突然消除粒子间干扰 / 摩擦,否则无法实现其余性能且尤其无法实现所需的流动性。

[0151] 据认为,这种所谓的“触发”“解除阻塞”功能为非常关键的参数之一,从而可理解合适的“处理”或“表面覆盖”。

[0152] “包含”在本申请中是指出于节约成本的目的,“填料预掺合物”的化学处理剂可仅由超增塑剂(一种或多种混合在一起,优选为一种)制成或由展示相互非干扰性(也即,不会使上述“处理”显著劣化)量或比例的已知增塑剂的超增塑剂掺合物制成,正如下文更详细解释的。

[0153] 正如在实施例中将看到的,同样令人吃惊地注意到在“填料预掺合物”和处理剂(超增塑剂)之间出现协同作用。

[0154] 方法选项如下:

[0155] 1、根据本发明的最佳模式,如迄今所定义,所述填料预掺合物(粗的低等或中等填料+UF)在引入捏合或混合装置之前利用超增塑剂进行有效处理(“预处理”,也被称作“初始”),例如在外部混合实验室设备中;在工业规模上,这种预处理可在工业装置如 **Lödige** 混合器或本领域中已知的任何其它工业捏合或混合设备中进行。

[0156] 2、根据一种次优选实施方案,所述填料预掺合物在已引入捏合或混合装置之后利用超增塑剂进行处理(“内部处理”)。在这种情况下,优选地,填料和有效处理量的处理剂(超增塑剂)被同时或以使填料和有效量的超增塑剂处理剂分别地、但在非常接近的位置和时间引入的方式引入捏合或混合装置中。

[0157] 3、根据另一实施方案,所述填料预掺合物进行的有效处理部分地在引入捏合或混合装置之前(“部分预处理”)(如在熟知的 **Lödige** 设备中)且部分地在以预处理过的状态引入所述混合或捏合装置中之后,两个部分处理的总和在如上文所定义的处理、表面覆盖等方面是“有效的”。优选地以下述方式操作,其中第二部分或量的处理剂与预处理过的填料预掺合物同时或以使预处理过的填料预掺合物和第二部分的处理剂分别地、但在非常接近的位置和时间引入的方式引入捏合或混合装置中。

[0158] 当填料预掺合物要至少部分在捏合或混合装置内部进行处理(“混合处理”)时,本领域技术人员应理解,相应量或比例的处理性超增塑剂要直接添加到所述捏合或混合装置中或在即将引入捏合或混合装置之前与所考虑的填料预掺合物掺混,在后一种情况下,举例而言,通过引入到称重装置(“天平”)上来进行,该称重装置在粉末状产品即将引入捏合或混合装置之前提供。“即将……之前”将容易地被理解为填料预掺合物与处理剂无法或者没有时间混合在一起的地点和时间,此混合将导致处理开始。一个良好的实例为如下这样的天平,其中两种粉末被放置在一起,然后在无过早捏合或混合的情况下几乎立即引入捏合或混合装置中。

[0159] 非常优选地,引入所述比例的处理剂的点和时间尽可能地接近于引入经部分处理

的填料的点和时间,从而不会在已存在于混合或捏合装置中的现有产品(如砂、砾石、混合水、任选的常规添加剂)中被稀释,使得处理剂可完全为填料预掺合物所用。

[0160] 这对于选项“内部处理”也是适用的。

[0161] 在两种选项中,实际上,如果填料预掺合物在过度远离处理剂的位置和时间的的位置和时间添加,则无论引入次序如何,皆可能转变成将会过晚的处理:这将实际上使得处理剂可能在引入填料之前被其它成分“消耗”,或在首先引入填料的情况下,导致晚处理,这是“后增补(post-ajout)”模式(在已引入填料预掺合物之后的某一时间“后添加”超增塑剂处理剂;可以看到,该模式的结果远远差于本发明的预处理、混合处理或内部处理的结果。

[0162] 必须避免任何后增补。

[0163] 本发明还涵盖一种工业选项,其特征在于,将至少一部分的有效量的处理性超增塑剂或所述有效量的全部与填料预掺合剂在通向捏合或混合装置的称重装置(“天平”)上混合。这可被看作是同时添加或“近同时”添加。

[0164] 一些上述选项显然较复杂和/或需要额外设备或对现有设备进行改动。因此它们要次优选得多,而“预处理或初始模式是最优选的。

[0165] 迄今为止避免这些缺点的“最佳模式”显然是制备经预处理的填料预掺合物(也即,利用超增塑剂预处理),接着将其交付最终用户且将其按原样引入捏合或混合装置中,最优选地,在已引入混合水和砂和砾石(如果有的话)且将其成功拌和或捏合之后引入,正如在此工业中所常见的(差异在于,在本发明中,填料预掺合物(与UF预掺合的低等或中等碳酸盐基填料)是被处理的,而在现有技术中则不是,其中另外没有UF)。

[0166] 如上所讨论的,对于本领域技术人员来说纯常规的是进行一些自流平试验,其对于本领域技术人员来说是完全已知的,不需要昂贵或体积大的设备,并且没有“使人畏缩的任务”,以适应处理UF对填料的“有效”剂量和/或限定处理可被停止的时刻。

[0167] 本发明还涵盖了这样的:

[0168] -A粗的低等或中等(或者任选地,HP)“碳酸钙基填料”与至少一种UF预掺合的预掺合物作为新的工业产品(如上所提及的,粗填料和UF填料的这种掺合物并不被期望是可能的并且被预期当与水性混合流体混合时会导致获得泥状产品,以致设计这种预掺合物是新的且令人吃惊的,已知这种混合物之后是不可能再次离析的(segregate)),

[0169] -B通过混合粗填料与UF的上述掺合物(A)与水性体系如混合水、水性混合流体获得的水性组合物作为新的工业产品,

[0170] -C已经利用至少一种超增塑剂或包含超增塑剂的水性体系处理或预处理的掺合剂(A)或组合物(B)作为新的工业产品,

[0171] -A、B或C能够如此被交付给最终用户,任选地在允许易于运输的任何处理和/或添加常规的惰性添加剂之后。

[0172] 已知的是,在实验室试验中,并且归因于所涉及的小体积或装载量,有时首先在实验室混合装置底部放置一些少量的“流化剂”;这些流化剂中的一些可为超增塑剂,许多并非超增塑剂。然而,即使当存在一些少量超增塑剂-“流化剂”时,它们也无法象在本发明中一样(也即根据上文所提供的定义)“有效地”“处理”填料预掺合物。它们仅仅起到流化剂的作用,因此它们主要与装载物的其它重要成分如砂、砾石、混合水等相互作用,所述成分拌和在一起,单独维持给定的时间段,以便于粒子或骨料在悬浮液中流化;在此操作中,

它们由恰恰需要被流化的所述骨粒粒子“固定”或“消耗”。如果所述流化剂未被“固定”或“消耗”，则将不存在流化。因此，所述流化剂然后则不再可为填料所用；即使我们绝对完全地再次假设一些（严格而言，极少量）这种流化剂有相当一部分并且极少量可用，则其可仅极低程度地干扰填料预掺合物，也即在任何情况下绝对不会因此具有由在本发明中在某一时刻和时间有意添加以达到“有效处理”点的超增塑剂所产生的“有效”处理作用或“表面覆盖”作用或“解除阻塞”作用。简言之，远远无法达到解除阻塞所必需的“阈值”或“触发”，且在无“触发”下，根本无法“解除阻塞”。

[0173] 现有技术未曾报导可能与流化剂（另外，许多流化剂仅为增塑剂，而非超增塑剂）相关的任何改善或升级；无疑，尤其是在 R&D 实验室中，如果已注意到这种升级，则会对其进行报导。这简单地是因为从未发生“解除阻塞”的触发作用。

[0174] 在工业规模上，最通常地不使用流化剂，或在一些例外情况下，使用微小量的流化剂，并且为了使混合物“流化”；又“使用”流化剂使砂、砾石等流化，且流化剂不可为填料所用，且因此决不会“触发”体系的“解除阻塞”（本发明的基本部分）。

[0175] 如上文所指出的，所述低等或中等填料由碳酸钙或其掺合物制成，也即主要为 GCC 或 PCC 或 GCC 掺合物或 PCC 掺合物或 GCC 与 PCC 的掺合物。

[0176] 非限制性但适合的低等 / 中等碳酸盐基填料是：

[0177] BetocarbTM EC 或 SL d50 = 9-7 微米布莱因 = 690-462m²/g

[0178] OmyacarbTM 10PB 或 ES 来源 Mexico d50 = 大约 10.8-10.4

[0179] BetocarbTM SL, 来自法国 Salses, d50 = 18 微米布莱因 = 365m²/g

[0180] 本发明还涉及所述

[0181] - “水泥组合物”（在如上定义的广泛含义下），引入上述 (A) 或 (B) 或 (C)，并且即或引入随后利用至少一种超增塑剂处理的低等或中等填料的所述预掺合物，

[0182] - 以及它们在任何“水泥”工业中的用途，

[0183] - 以及由所述组合物如此获得的“水泥元件或产品”，- 以及这种水泥元件或产品在“水泥”工业中的用途。

[0184] “水泥元件或产品”在此整个申请中是指由所述组合物制成的各种建筑或构造部件（或者使用“水泥”组合物的本领域技术人员已知的用于任何其它工业目的（包括离岸水泥结合 (cementing) 或油井水泥结合）的任何部件或产品），如块体等。

[0185] “水泥”工业在此是指其中上述产品已知经受有用应用的任何工业，例如建筑和构造工业、油田或地热水泥结合工业以及对于本领域技术人员来说明显已知的任何这类工业。

[0186] 这将在下文中详细描述。

[0187] 在此申请中，“凝固时间”当被提及时将被理解为根据标准 EN196-3 建立。

[0188] 发明详述

[0189] 在一种详细且最优选（当今“最佳模式”）的实施方案中，用于制造所述“水泥”组合物或体系的方法的特征（在所谓的“预处理”或等效地称为“初始”模式中）在于该方法包括以下步骤或者由以下步骤构成：

[0190] a) 提供如上文定义为“碳酸钙基填料”且下文称为“填料（一种或多种）”的干燥的粗低等或中等（或任选地，HP）碳酸钙填料的粉末；

[0191] b) 将所述填料与有效处理量的至少一种超细填料或“UF”混合,由此提供(低等或中等填料+UF)的“填料预掺合物”;

[0192] c) 将所述填料预掺合物与至少一种超增塑剂混合,由此产生“经预处理的(或“经处理”的)填料预掺合物”;

[0193] d) 将所述经预处理的(或“经处理”的)填料预掺合物引入已含有混合水或可能包含常规或“非干扰性”添加剂的混合水组合物(“混合水或水性混合组合物”)(下文简称为“混合水”)的捏合或混合装置中;

[0194] e) 任选地,在步骤 c) 之前或之后,优选在之前,添加骨料如砂和/或砾石,以及可能的其它“非干扰性”常规添加剂或助剂;

[0195] f) 在有效时间段内捏合或混合所述装载物(load);

[0196] g) 回收所述“水泥”组合物。

[0197] “非干扰性”是指不干扰或不显著干扰所考虑的处理或本发明方法。

[0198] “有效时间段”是指产生均质混合物或掺合物的总时间段,约为 2-15 分钟,优选地,对于“标准”混合物或掺合物而言,30-60 秒。下文将详述此内容。

[0199] 最终用户应用的实例如下:如果最终用户以最终水泥组合物的中等或“标准”性能作为目标,例如在固定安装设施等中进行最终混合,则其将使用就常规添加剂、超增塑剂、填料等而言相对简单且并不特别复杂或敏感的组合物;因此,最终用户将要混合相对短的时间,如上述 35-65 秒。

[0200] 如果与此相反,最终用户以高级别或非常 HP 性能作为目标,则其将使用相对更复杂的组合物和更敏感的成分,例如更敏感的填料或超增塑剂,或旨在实现特定性能的敏感常规添加剂等,且通常其将使用较少或少得多的混合水;因此,将需要混合长得多的时间,如上述 1-3 分钟至 10-15 分钟。

[0201] 显然,“工业”组合物或体系是指“HP”品质(参见上述“自流平试验”部分)或“流体”(亦参见上文),且相比之下,“标准”最终组合物是指“非 HP”品质,也即,参见上文,“干性”或更可能为“塑性”。

[0202] 在两种情况下,也即“工业”组合物或“标准”组合物,且如本申请中所解释的,共同目的在于实现均质组合物,也如本申请中特别解释的,参见下文“主要基本标准……最终产品必须为均质的”。

[0203] 上述工作原理为本领域技术人员所熟知且仅为实现完整性指出。上述值及实例仅提供指导,本领域技术人员将能够容易地使用该指导来满足基本“主要标准”。

[0204] 要理解的是,不可能提供关于任何类型的最终组合物或成分的实例或数据,因为相互作用是复杂的,动力学等也是复杂的,但本领域技术人员知晓这些参数。

[0205] 根据一种次优选模式,用于制备所述“水泥”组合物或体系的所述方法的特征在“混合处理”模式中在于,该方法包括以下步骤或者由以下步骤构成:

[0206] a) 提供如上所定义的干燥的粗碳酸钙“低等或中等”填料的粉末;

[0207] b) 将所述填料与至少一种 UF 混合以形成填料预掺合物;

[0208] c) 将所述预掺合物与一部分或者部分的有效处理量的至少一种超增塑剂混合,由此产生经部分预处理的填料预掺合物;

[0209] d) 将所述经部分预处理的填料预掺合物引入已含有混合水或可能包含常规添加

剂的混合水组合物（“混合水组合物”）（下文简称为“混合水”）的捏合或混合装置中；

[0210] e) 在步骤 c) 之前或期间, 优选在步骤 c) 期间, 将剩余的所述有效处理量或比例的超增塑剂引入该捏合或混合装置中；

[0211] f) 任选地, 在步骤 c) 和 d) 之前或之后, 优选在之前, 添加骨料如砂和 / 或砾石, 以及可能的不干扰所述处理的其它常规添加剂；

[0212] g) 在有效时间段内捏合或混合所述装载物；

[0213] h) 回收所述“水泥”组合物。

[0214] 根据再一实施方案, 用于制备所述“水泥”组合物或体系的所述方法的特征在“内部处理”模式中在于, 该方法包括以下步骤或者由以下步骤构成：

[0215] a) 提供如上所定义的干燥的碳酸钙基填料的粉末；

[0216] b) 将所述填料与至少一种 UF 掺合或者混合，

[0217] c) 将所述未经处理的填料预掺合物引入已含有有效处理量的至少一种超增塑剂（或在刚刚引入所述未经处理的填料预掺合物之后接收超增塑剂）、混合水或可能包含常规添加剂的混合水组合物（“混合水组合物”）（下文简称为“混合水”）的捏合或混合装置中；

[0218] d) 在有效时间段内捏合或混合所述装载物；

[0219] e) 任选地, 在步骤 c) 之前或之后, 优选在之前, 添加骨料如砂和 / 或砾石, 以及可能的不干扰所述处理的其它常规添加剂或助剂；

[0220] f) 回收所述“水泥”组合物。

[0221] “刚刚……之后”是指处理剂可在未经处理的填料之前或之后引入, 但在第二种情况下, 其必须在填料之后快速引入, 也就是说, 在数秒至 10 秒左右, 以使填料保持完全可为处理剂所用, 而不会因与砂、砾石等捏合或混合而引起任何干扰。

[0222] 通常最优选地, 在进行其它步骤之前, 首先将骨料如砂和砾石引入捏合或混合装置中, 且将它们任选地与少量水和 / 或流化剂（参见上文）混合。

[0223] “有效”: 在上述方法中, 术语“有效”是指该处理导致获得根据自流平试验或者“锥形物”试验的可加工性水泥组合物, 正如在上表 A 中所示出的, 这导致宽直径的“饼状物”以及流体、非粘性、非稠密、非“缓慢”、非“干性”的产品, 正如可以通过“视觉检查”可看到的, 这匹配达到标定为 HP 或流体或工业“水泥”（在如上定义的广泛含义下）组合物或体系所要求的两个标准。

[0224] 如上所讨论的, 对于本领域技术人员来说纯常规的是进行一些自流平试验, 其对于本领域技术人员来说是完全已知的, 不需要昂贵或体积大的设备, 并且没有“使人畏缩的任务”以适应处理 UF 对填料的剂量和 / 或限定处理可被停止的时刻。

[0225] 作为处理剂, 使用至少一种超增塑剂（以及可能地, 至少一种超增塑剂与出于成本控制的可能的一些惰性量的增塑剂）。

[0226] 如上所提及的, 也可优选使用常规量的流化剂。

[0227] 根据处理剂的上述定义, 所谓的用于填料的处理剂由以下物质构成 / 或包含以下物质: 超增塑剂, 或包含至少一种超增塑剂（和任选的至少一种增塑剂以降低总成本）, 并且优选地, 由以下物质构成: 至少一种超增塑剂和任选的至少一种有效降低成本量的增塑剂, 并且最优选一种超增塑剂和任选的一种有效降低成本量的增塑剂。

[0228] 超增塑剂为熟知试剂,且最佳地选自以下产品或群组以及它们的掺合物:

[0229] 聚羧酸盐、聚羧酸酯醚,或者次优选得多的由磺化萘缩合物或磺化三聚氰胺甲醛制造的产品。本领域技术人员知晓这些产品,其另外公开在如上文所述的现有技术中。

[0230] 将优选使用聚醚羧酸钠盐,所述物质以及它们的制备在 US5,739,212 中公开。

[0231] 在本发明中,最佳模式处理剂(产品 A 和产品 B)看来在超增塑剂群组中是聚羧酸酯醚配方的。

[0232] 超增塑剂并且尤其是产品 A 和 B 在 WO 2004/041882 中被公开。

[0233] 要注意,表 A 中的产品代码 A 至 K 为要表征的填料,而不要与上述作为超增塑剂的优选处理剂 A 和 B 混淆。

[0234] “有效时间段”在此是指:如本领域技术人员所知,对于标准组合物为约 35-65 秒的时间段,而对于更为“工业”、也即更复杂和/或更敏感的组合物则为 1-3 分钟至 10-15 分钟。

[0235] 对于“标准”(即低等或中等)组合物,一个实例可以是对于砾石和砂的捏合时间为 10-15-20 秒(优选干式捏合或混合),然后对于水硬性粘结剂和未经处理填料的捏合或混合为 10 秒,然后对于与处理剂和混合水的捏合或混合(这是所谓的“内部处理模式”)为 10-15 秒,然后对于与最终“常规添加剂”的最终捏合或混合为 5-15 秒。

[0236] 所述“混合时间段”的主要基本标准在于最终产品必须为均质的,并且处理剂不会被吸收或吸附于砂或砾石上,或者发生的可能性程度较少。

[0237] 增塑剂(当与超增塑剂一起存在时)的“有效量”在本申请中是指增塑剂能够降低处理成本但不会负面地干扰体系也即填料表现(也即在表面活性和反应性方面)的量或比例;上述标准适用于“惰性添加剂”。

[0238] “包含”在此是指所述处理剂基本上或完全由所定义的超增塑剂构成,且可含有所说明的降低成本有效量的至少一种增塑剂,并且还可包含可用于预期最终应用的惰性添加剂,例如本领域技术人员绝对已知的消泡剂、延迟剂、促进剂等。

[0239] 具有惰性性质的常用添加剂可在本领域技术人员已知的注入点处添加,如早先所述的。

[0240] 混合或捏合装置能够以间歇模式、半连续模式或连续模式操作,该调适处于一般技术人员易于实现的范围内。

[0241] 用于填料预处理和处理的超增塑剂的剂量

[0242] 在最终用户位置处,以干重/干重计,超增塑剂的剂量在 0.3 至 2-3kg/100kg 水泥、优选 0.8 至 1.2kg/100kg 水泥的范围内。

[0243] 在实验室条件下,上述比例在碳酸盐(干重)的 0.05 重量%至 0.1 重量%范围内,也即 0.1 至 0.3kg/100kg 水泥,以干重/干重计。

[0244] 在实验室条件下,为了建立表 A,使用以干重/干重计 0.8 至 1.2kg/100kg 水泥。

[0245] 在最终用户位置处,以干重计,超增塑剂/增塑剂的比率可为 100/0 至 95/5-90/10,优选不低于 85/15。

[0246] 本发明还在于所述水泥(在如上给出的广泛含义下,即水泥、水泥质组合物、灰泥、混凝土)组合物(或体系),其引入了利用至少一种超增塑剂处理的填料+UF 的所述预掺合物

- [0247] - 本身,因为它们因其物理结构及其性能而可与现有技术的类似组合物相区分,
- [0248] - 或如由上述本发明方法制备,
- [0249] - 以及上述的组合物 (A)、(B) 或 (C), 以及这些水泥体系或组合物用于制造混凝土元件的用途,
- [0250] 以及最终在于水泥元件,其引入了低等或中等填料 +UF 的所述经处理的预掺合物
- [0251] - 本身,因为它们出于与组合物相同的原因而可被区分,
- [0252] - 并且如通过使用所述组合物制备;
- [0253] 以及在于
- [0254] - 如由本发明的预处理方法预处理的碳酸钙基填料。
- [0255] 另一目的显然在于满足客户需求,也即,在具成本效益的剂量下,“饼状物”或“锥形物”的直径大于 350mm,最优选大于 4000mm,或甚至更好地大于 420mm。
- [0256] 这可容易且快速地由本领域技术人员通过进行锥 - 板试验而了解。
- [0257] 此试验因此可借助于规程和实例以及常识区分填料和 UF 组合,且根据最终用户所需的最终性能来选择表现最好的超增塑剂。
- [0258] 超增塑剂的群组对于本领域技术人员来说是非常熟知的。本发明人的贡献既不是发现这些群组,也不是它们在现有技术的普通意义上作为超增塑剂的用途,而在于发现可通过首先用至少一种 UF 然后用至少一种超增塑剂处理所述碳酸钙基填料来广泛升级水泥 (且因此的水泥组合物) 的低级 - 中级填料。
- [0259] 已注意到,某些组合物在锥形物直径 (“自流平试验”)、粘着性等方面太差以致于无法升级;这显示出本发明任务的困难性。
- [0260] 一些组合物仅可通过添加大比例的根据本发明使用的超增塑剂而升级,且甚至在这种情况下,可匹配直径要求,但“饼状物”或“锥形物”在稠度方面仍保持粘着且稠密,这意味着如下结果:尽管“饼状物”的直径恰当,但该组合物仍无法被认为升级至 HP 混凝土组合物。
- [0261] 根据本发明,在利用超增塑剂的化学处理之前所述低等填料与 UF 的协同组合使得能够减少超增塑剂处理剂的 % 并且因此使得该方法是成本有效的,即使是对于这种非常低等的填料来说。
- [0262] 必需要记住的是,对于可接受作为 HP 组合物或从低等或中等品质升级至 HP 品质的混凝土组合物或体系,必须同时满足两个特征:
- [0263] - “饼状物”或锥形物的直径必须大于约 350mm,或更好地大于 400mm,或甚至更好地大于 420mm,且
- [0264] - “饼状物”或锥形扩散在稠度方面必须不是粘性或稠密或干性的,并且必须表现出合适的流动速率特征。
- [0265] 最优选地,应当没有渗出或释水或放气,不过当该升级是整体显著的话,一些小的这种效应是可被容许的。
- [0266] 这是本发明希望克服的极艰难挑战的另一量度,且为本发明达到当前技术状况的非常高科技输入的另一量度。
- [0267] 正如可以从所附的表 A 可以看出的,“差”填料由于其从未满足这两个特征而无法升级。

[0268] 这对于一些“中等”填料如产品 D、B、G、I 和 K 来说也是如此,所述填料在例如 4g 剂量下可展示良好流动性,但具有差的外貌或处理特性。

[0269] 借助于表 A 及上文与下文的说明,本领域技术人员将能够区分可由本发明升级的填料与无法升级的填料(按照表 A 的试验,被看作“低等”)。

[0270] 为了实现这些目的,本领域技术人员首先要记得某种水/水泥比率与组合物的可加工性直接相关联,并且也必须发展最终产品的高性能品质,如高性能或“工业”级的凝固性能、干燥性能、机械强度,也即抗压强度,等等。

[0271] 如上文所指出的,本发明首先依赖于由一种或多种超增塑剂(任选地与一种或多种增塑剂掺混)对 CaCO_3 基填料 +UF 预掺合物进行表面处理,并且通常是在常规量的流化剂存在下进行。增塑剂的量将易于由本领域技术人员以不干扰总体处理(即不劣化锥形物试验的结果)的具成本效益的有效量计算,参见上文。

[0272] 提供最佳结果的两种超增塑剂产品是(作为至申请日为止的“最佳模式”)是如上文所提及的聚羧酸酯醚群组的产品 A 和 B。

[0273] 非常令人惊讶地注意到,当使用本发明时,用于 CaCO_3 填料的超增塑剂处理剂的比例低至 0.03% 或 0.05% 至 0.1% 即足够。

[0274] 完全令人惊讶地注意到,这种微小量的处理剂即使对于中等至差填料而言也能够升级至 HP 品质。如上所提及的,这归因于填料预掺合物与超增塑剂之间发生的协同作用。

[0275] 许多这类增塑剂或者常规流化剂是已知的,例如在 CHRYSO 专利 EP 0 663 892 中所述的。

[0276] 已成功地试验其它产品作为可在本发明方法中用于进行碳酸盐填料 +UF 预掺合物的表面处理的常规流化剂,例如在上文引用的 EP 专利中所述的 CHRYSOTM 产品,例如 PREMIA 196TM,其据报道是“改性聚羧酸盐”,或者来自 MapeiTM 的 NRG 100。

[0277] 可在本领域技术人员已知的位置,例如与水一起或在添加超增塑剂之后,常规地添加一些常用添加剂,如输气剂、缓凝剂或促凝剂等。

[0278] 关于水泥和填料预掺合物的“粉末”,可首先添加水泥,接着添加填料,或颠倒次序,或者它们能够以预混物形式一起引入。

[0279] 但是优选以预混物形式一起引入水泥和填料,以更好地确保两种粉末将与水均匀混合且被水润湿。

[0280] 以上为间歇模式。

[0281] 还可考虑连续模式,例如按照上述次序之一进行添加,例如在配备有蜗杆的捏合或混合装置中(在沿着设备长度上的各个点处添加),可能在某些点处添加预混物;或作为另一实例,在一系列相继捏合或混合装置中,也可能在装置之一中添加预混物。对于本领域技术人员来说显而易见的是,如果仅有必需的空间和投资,则尤其后一选项(多个捏合或混合装置)具有众多缺点。

[0282] 间歇模式是优选的且将在下文提及。

[0283] 鉴于最终用户实施的可用设备且借助于本申请所附的以下表格和附图,常规试验可帮助本领域技术人员作出最适当选择。

具体实施方式

[0284] 以下面的实施例中, 除非另外指出, 水泥牌号是标准化的水泥 42, 5R Gaurain (CEM), 其具有 24.2% 的需水量, 并且砂是标准化的砂, 根据标准 EN 196-1 (SAN)。

[0285] 实施例

[0286] 实施例 1 Betocarb™ SL+UF+ 产品 B

[0287] 所附表 B 显示了试验结果。

[0288] 表 B

[0289]

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	
	H ₂ O	水泥	Betocarb HP-OG	Betocarb SL	二氧化硅灰	偏高岭土	Etiquette violette	砂	B	Chrysotil Premia 186	目标	结果	V-漏斗
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g) (% dlt)	(g)	(mm)	(mm)	(秒)
标准	243	378	486	0	0	0	0	1350	0 0	3	> 350	465	5
试验 1a	243	378	0	486	0	0	0	1350	1,2 0,1 1,3 0,11	3	> 350	425 435	7
试验 1b	243	378	0	461	25	0	0	1350	1,2 0,1 2,4 0,2	3	> 350	401 421	6
试验 1c	243	378	0	461	0	25	0	1350	1,2 0,1 1,6 0,13	3	> 350	415 423	8
试验 1d	243	378	0	461	0	0	25	1350	0,6 0,05 0,8 0,07 1,2 0,1	3	> 350	400 415 426	7
试验 2a	243	378	0	436	50	0	0	1350	3 0,25	3	> 350	423	9
试验 2b	243	378	0	436	0	50	0	1350	0,8 0,07 1,3 0,11 2,1 0,17	3	> 350	0 200 436	9
试验 2c	243	378	0	436	0	0	50	1350	0,6 0,05	3	> 350	425	6
试验 3a	243	378	0	411	75	0	0	1350	3,6 0,3	3	> 350	420	12
试验 3b	243	378	0	411	0	75	0	1350	2,6 0,21 2,8 0,23	3	> 350	415 420	10
试验 3c	243	378	0	411	0	0	75	1350	0,6 0,05	3	> 350	420	8

[0290] 还附了表 C, 其示出了试验的概述, 以及相应的图 1。

[0291]

表 C

试验 编号 N°	产品	单独的 Betocarb SL		Betocarb SL + 5% Eliquetis vol		Betocarb SL + 10% Eliquetis vol		Betocarb SL + 15% Eliquetis vol		Betocarb SL + 5% 二氧化硅灰		Betocarb SL + 10% 二氧化硅灰		Betocarb SL + 15% 二氧化硅灰		Betocarb SL + 5% 偏高岭土		Betocarb SL + 10% 偏高岭土		Betocarb SL + 15% 偏高岭土	
		% B	mm	% B	mm	% B	mm	% B	mm	% B	mm	% B	mm	% B	mm	% B	mm	% B	mm	% B	mm
241211	Betocarb SL	0.10	425	0.10	426	0.05	425	0.05	420	0.20	421	0.25	423	0.30	420	0.13	423	0.17	436	0.23	420

[0292] Betocarb SL 是“低等”碳酸钙基填料（大理石）（ $d_{50} = 11-12$ 微米）（布莱因表面 = $365\text{m}^2/\text{g}$ ）

[0293] 二氧化硅灰 SF 和偏高岭土 MK 是两种如上定义的 UF。

[0294] 粉末状偏高岭土 (MK) 通过热处理天然粘土制成。结晶粘土矿物质被脱羟基化。偏高岭土粉末具有较高的火山灰活性 (756mg CaO/g 样品)。粘土的煅烧温度影响所得产物的火山灰反应性。

[0295] 二氧化硅灰 (Silica Fume) (SF)

[0296] 二氧化硅灰来源于在生产硅和硅铁合金时在电弧炉中利用煤的高纯度石英的还原并且由包含至少 85% 质量的无定形二氧化硅的非常细的球形粒子构成。

[0297] EV(Etiquette violette™) 是一种也如上定义的 UF, 它是一种来源于法国 Omey 的来自微晶 Champagne 白垩粉的非常细的碳酸钙。

[0298] 对于每组的试验, UF 量是相同的, 即分别为 25、50 和 75g。

[0299] 试验 1a 是空白试验 (无 UF)

[0300] 在所有试验中混合水的量保持恒定, 243g。如此的还有砂的量, 1350g, 以及水的量 243g。

[0301] “标准”试验是对比试验, 没有 UF, 但使用 486g 的 BL 200 ($d_{50} = 7$ 微米, 布莱因 = 462g/m^3), 仅用作锥形物直径的参比 (其是低等填料, 因为其在锥形物试验中给出差的流动和可加工性)。

[0302] 超增塑剂 B 属于如上定义的优选群组。

[0303] Chrysofluid™Premia 196 是常规流化剂并且其用量保持恒定在 3g。

[0304] 表 B 显示出, 低等填料 Betocarb HP-OG 在锥形物试验中提供“饼状物”直径的 465mm 的优异结果 (但是正如以上所解释的, 其具有差的流动和视觉外貌)。

[0305] 当以 486g 的相同量的另一种低等填料 Betocarb SL 替代低等级填料 Betocarb HP-OG 时 (试验 1a), 可在 0.1% 干重的超增塑剂 B 下达到 425mm 并且在 0.11% 下达到 435mm。

[0306] 这些表 B 和 C 显示出利用 UF 处理和通过超增塑剂 B 处理之间的协同作用。

[0307] 实施例 2 Betocarb SL+UF PCC 或者 UF MCC+B

[0308] 参见所附的表 D

[0309]

表 D

工作	2/B	A	B	C	D	E	F	G	H	I	Chrysofluid Premia 196	目标	结果	V-漏斗 (秒)
		H2O	水泥	Betocarb HP-QG	Betocarb SL	PCC	MCC	砂		B		(mm)	(mm)	
		(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(% d/d)	(g)	(mm)	(mm)	(秒)
A1		243	378	486	0	0	0	1350	0	0	3	> 350	465	6
A2		243	378	0	486	0	0	1350	调节	调节	3	> 350	435	7
A3		243	378	0	461	25	0	1350	调节	调节	3	> 350	422	8
A4		243	378	0	436	50	0	1350	调节	调节	3	> 350	426	9
A5		243	378	0	386	75	0	1350	调节	调节	3	> 350	420	10
A6		243	378	0	461	0	25	1350	调节	调节	3	> 350	400	8
A7		243	378	0	436	0	50	1350	调节	调节	3	> 350	410	10
A8		243	378	0	386	0	75	1350	调节	调节	3	> 350	385	11

[0310] 这个试验与上述实施例 2 相同,不同之处在于作为 UF 使用沉淀碳酸钙 PCC d50 = 1.52 微米,已知是一种 UF,或者 MCC,其是一种改性碳酸钙(参见 USP 6,666,953)d50 =

2.29 微米。

[0311] 结果参见实施例 2 中的相同评论。

[0312] 实施例 3 Lavigne+ 产品 A(对比试验)

[0313] 参见所附的表 E

[0314] 表 E

[0315]

		A	B	C	D
试验 4g	参比样品	2252/1	2252/1	2252/1	2252/1
	参比	Lavigne 13 μ	Lavigne 13 μ +0,05% A	Lavigne 13 μ +0,1% A	Lavigne 13 μ + EV
	水泥	378	378	378	378
	H ₂ O	243	243	243	243
	砂	1350	1350	1350	1350
	填料	St Béat	St Béat	St Béat	St Béat / Violette
	CaCO ₃	486	486	486	436 / 50
	% A (干重/干重)	0	0,05	0,1	0
	流化剂 Premia 196	4	4	4	4
	稠度 (> 350 mm)	413	428	441	440
外貌		A2	A2	A2	A2
观察报告		缓慢流动- 膨胀的灰泥	缓慢流动- 膨胀的灰泥	缓慢流动- 膨胀的灰泥	流体灰泥+ 略微凝固

[0316] 该低等填料是 Lavigne, 一种粗碳酸盐, 大理石, d50 = 13 微米。

[0317] 用于处理上述填料的 UF 是 Etiquette Violette EV d50 = 2.4 微米。

[0318] 如果考虑左栏 A(Lavigne 填料, 无 UF 处理, 并且无利用超增塑剂的处理), 可以看到在锥形物试验中的直径为 413mm。

[0319] 尽管对于锥形物试验的直径来说具有 413mm 的非常好的值, 但该浆料仅仅缓慢流动并且是“膨胀的”; 总体结果因而下降, 因为锥形物直径是优异的, 但流动试验在视觉“外貌”方面可以更好。

[0320] 使用 3g 而非 4g 的流化剂进行了另一个试验(未在表中示出): 在该情况下, 灰泥变为“流体的”。

[0321] 这意味着在此试验中合适的最佳情况是使用所指出比例的 EV, 但在 3g 和 4g 之间的流化剂, - 3.7g, 优选 3.5g。

[0322] 如果考虑两个中间栏 B 和 C, 可以看到通过利用 0.005% 或 0.10% 产品 A/ 干重水泥组合物处理大理石, 则获得相同的“低流动速率”和“膨胀的灰泥”, 但具有更好的直径。

[0323] 这显示出, 利用 0.05-0.10% 的产品 A 对所考虑的大理石的处理改善了灰泥组合物的可加工性, 但对于这种大理石类型来说并不是足够的。

[0324] 当低于 0.05% 时, 在实验室条件下不能进行精确 % 的相关测量, 因此可以从表 E 看出或者推断出, 利用大约 0.03 至 0.05 - 0.10 - 0.15% 的产品 B 对这种大理石进行处理明显地改善了直径, 但没有改善流动速率。

[0325] 如果现在考虑下一栏 D, 可以看到, 通过用 436g 的相同 Lavigne 填料替代 486g 的 Lavigne 填料但仅仅用 50g 的 EV(根据本发明) 进行处理, 其中如上一样仍存在 4g 的流化剂 Chrysofluid Premia 196, 则水泥组合物变为流体的, 具有 440mm 的非常高的直径(与利

用仅 1% 产品 A 进行的处理所获得的 441mm 相同), 唯一的缺点是其稍微有些凝固。

[0326] 再次, 以 3g 而非 4g 调节流化剂使得灰泥变为“流体的”。

[0327] 因此, 再次地, 最佳情况是在 3-4g 流化剂如 3.4 - 3.7g, 优选 3.5g/ 干重总水泥组合物的存在下的处理。

[0328] 由此表 E 可以得出结论, 利用单独的产品 A 超增塑剂的处理并不能为这种特定的大理石带来完全令人满意的解决方案。仅仅利用 UF 的处理在 3 - 3.5g 流化剂下带来令人满意的解决方案 (这是与本申请同一天提交的待审申请的主题)。

[0329] 这个试验确认了首先利用 UF 处理粗填料然后利用超增塑剂处理预掺合物从协同作用中获得的益处。

[0330] 应用

[0331] 所述应用是通常使用上文所述的水泥、灰泥或混凝土组合物或体系的所有那些应用。

[0332] 水泥产品

[0333] 水泥产品是已知在建筑工业或任何其它工业中以熟知方式由上述水泥、灰泥或混凝土组合物制造的产品或元件。

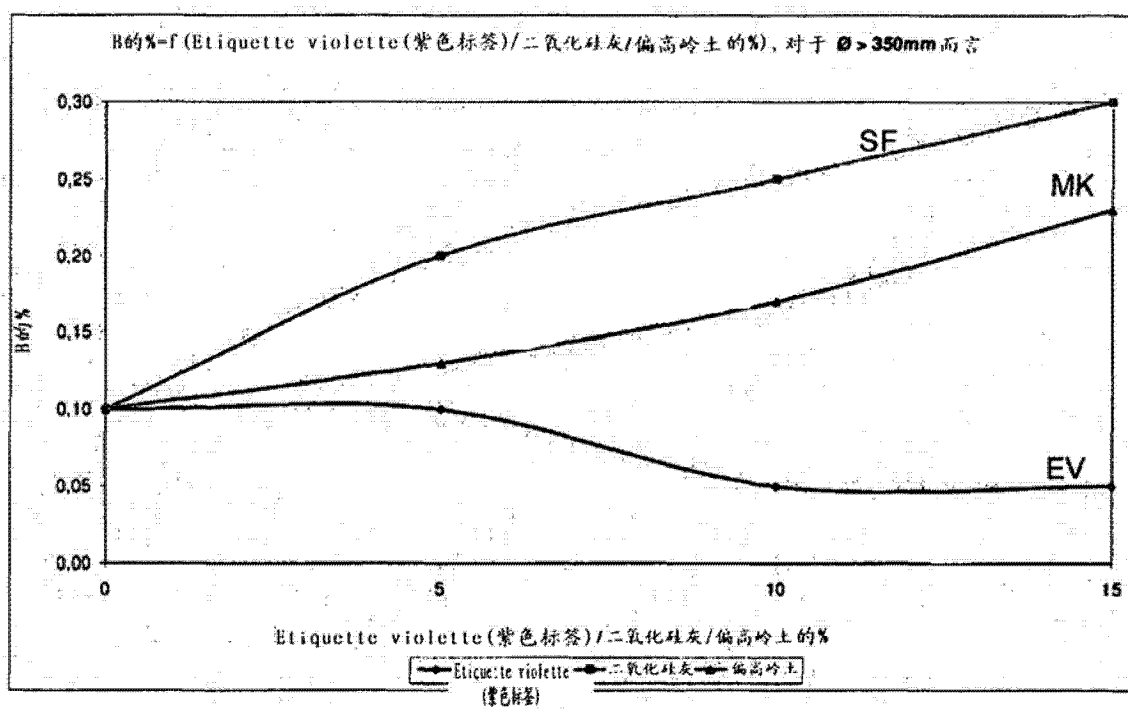


图 1