[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
*C04B 24/00 (2006.01)*
*C04B 24/06 (2006.01)*
*C04B 24/26 (2006.01)*

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02829583.8

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100497233C

[22] 申请日 2002.9.9 [21] 申请号 02829583.8
[86] 国际申请 PCT/EP2002/010045 2002.9.9
[87] 国际公布 WO2004/024646 英 2004.3.25
[85] 进入国家阶段日期 2005.3.9
[73] 专利权人 建筑研究及技术有限责任公司
地址 德国特洛斯特贝格
[72] 发明人 G·阿尔布雷希特 M·奥普利格尔
Q·杨 H·M·青克
[56] 参考文献
EP0508158A 1992.10.14
GB 2347415A 2000.10.14
WO 0077058A 2000.12.21
GB2347415A 2000.10.14
WO0077058A 2000.12.21
审查员 米春艳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘维升 王景朝

权利要求书 5 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

流动化组合物

[57] 摘要

用于可喷射的水泥组合物的流动化掺和物，该掺和物由 2－膦酰基丁烷－1，2，4－三羧酸和从烯属不饱和单－或二羧酸衍生的至少一种所选择的聚合物组成。 柠檬酸可以任选存在。 该掺和物具有良好的流动化性能和突出的贮藏期限。

1. 用于与可喷射的水泥组合物使用的流动化掺和物，该掺和物包含下列组分:

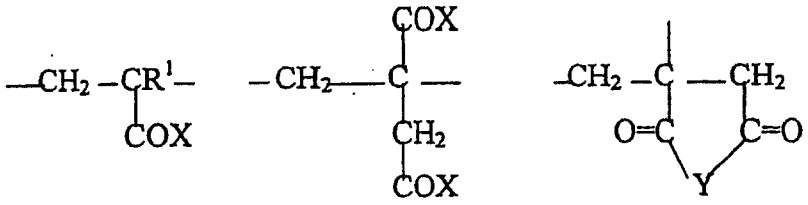
(1) 1-40 重量%2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸;

(2)任选，0-40 重量%柠檬酸; 和

(3) 5-60 重量%从烯属不饱和单-或二羧酸衍生的至少一种聚合物，该聚合物的重均分子量为 5000-50000，其中上述所有组分的总含量为 100 重量%，

和特征在于聚合物由下列结构组成:

a) 51-95 mol%的通式 Ia 和/或 Ib 和/或 Ic 的结构部分



Ia Ib Ic

其中 $R^1$ = 氢或 $C_{1-20}$ 脂族烃残基;

X= $O_a M$, -O-$(C_m H_{2m} O)_n$-$R^2$, -NH-$(C_m H_{2m} O)_n$-$R^2$,

M =氢，单-或二价金属阳离子，铵离子或有机胺残基;

a = 0.5 或 1;

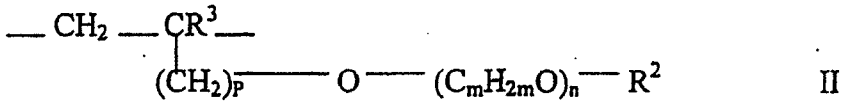
$R^2$ = 氢，$C_{1-20}$ 脂族烃，$C_{5-8}$ 环脂族烃或任选取代的 $C_{6-14}$ 芳基残基;

Y= O，$NR^2$;

m= 2-4; 和

n= 0-200

b) 1- 48.9 mol%的通式 II 的结构部分



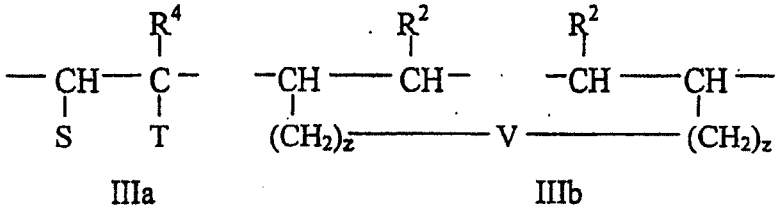
II

其中 $R^3$ =氢或 $C_{1-5}$ 脂族烃;

p = 0-3; 和

**$R^2$具有前面给出的意义；**

**c) 0.1-5 mol%的通式 IIIa 或 IIIb 的结构部分**



IIIa IIIb

其中 S = H, $-COO_aM$, $-COOR^5$

T = $U^1$-(CH-$CH_2$-O)$_x$-($CH_2$-$CH_2$O)$_y$$R^6$

$CH^3$

-W-$R^7$

-CO-[NH-$(CH_2)_3$]$_s$-W-$R^7$

-CO-O-$(CH_2)_z$-W-$R^7$

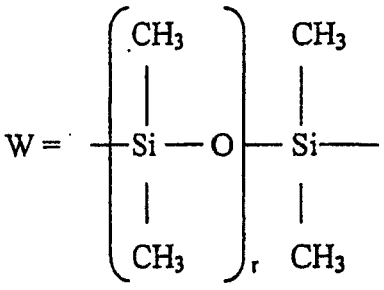
-$(CH_2)_z$-V-$(CH_2)_z$-CH=CH-$R^2$

= $-COOR^5$ 当 S是$-COOR^5$或$COO_aM$时

$U^1$ = -CO-NH-, -O-, $-CH_2O-$

$U^2$= -NH-CO-, -O-, $-OCH_2-$

V =-O-CO-$C_6H_4$-CO-O-或-W-



$R^4$ = H, $CH_3$

**$R^5$ =氢或 $C_{3-20}$脂族烃残基，$C_5$-$C_8$环脂族烃残基或 $C_{6-14}$芳基残基；**

$R^6 = R^2, -CH_2-\underset{\underset{R^4}{|}}{CH}-U^2-\underset{\underset{R^4}{|}}{C}=\underset{\underset{S}{|}}{CH}$

$R^7 = R^2, -[(CH_2)_3-NH]_s-CO-\underset{\underset{R^4}{|}}{C}=\underset{\underset{S}{|}}{CH}$

$-(CH_2)_z-O-CO-\underset{\underset{R^4}{|}}{C}=\underset{\underset{S}{|}}{CH}$

其中 r = 2-100

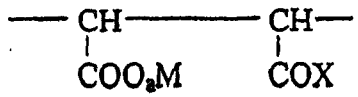
s = 1, 2

z = 0-4

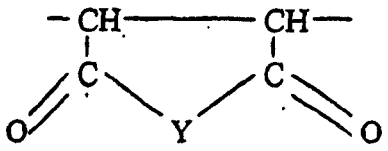
x = 1-150

y = 0-15

**d) 0-47.9 mol%的通式 IVa 和/或 IVb 的结构部分:**



IVa



IVb

**其中 a，M，X 和 Y 具有以上定义的意义。**

**2. 根据权利要求 1 的流动化掺和物，其中**

**a) 该结构部分是根据通式 Ia;**

**$R^1$，$R^2$ 独立地是 H 或 $CH_3$;**

$X = O_a M, -O-(C_m H_{2m} O)_n-R^2$

**M = H 或单价-或二价金属阳离子;**

**a = 1;**

**Y=O，$NR^2$;**

**m = 2-3; 和**

**n = 20-150;**

**b) $R^2$，$R^3$ 独立地是 H 或 $CH_3$; 和**

**p = 0-1;**

c) 该结构部分是根据通式 IIIa;

S = H, -$COO_aM$, - $COOR^5$

T = $U^1$-(CH-$CH_2$-O)$_x$- ($CH_2$-$CH_2$O)$_y$$R^6$
|
$CH^3$

-CO-[NH-$(CH_2)_3$]$_s$-W-$R^7$

-CO-O-$(CH_2)_z$-W-$R^7$

$R^4$是 H，$CH_3$；$R^5$是 H;

$R^6$ = $R^2$, -$CH_2$-CH-$U^2$-C=CH
| | |
$R^4$ $R^4$ S

$R^7$ = $R^2$, -[$(CH_2)_3$-NH]$_s$-CO-C=CH
| |
$R^4$ S

-$(CH_2)_z$-O-CO-C=CH
| |
$R^4$ S

其中

$U^1$ = -CO-NH-, -O-, -$CH_2$O-

$U^2$= - NH-CO-, -O-, -$OCH_2$-

x = 20-50;

y = 1-10; 和

z = 0-2。

3. 根据权利要求 2 的流动化掺和物，其中

a) 该结构部分是根据通式 Ia;

$R^1$ = H;

$R^2$ = $CH_3$;

X=OaM;

M = 单价-或二价金属阳离子;

Y=O，$NR^2$;

m = 2; 和

n = 25-50;

b) $R^2$，$R^3$ = H; 和

p = 0;

c) 该结构部分是根据通式 IIIa;

S = H, $-COO_aM$;

T = $U^1$-$(CH(CH_3)-CH_2-O)_x$-$(CH_2-CH_2O)_yR^6$

$-CO-O-(CH_2)_z-W-R^7$

$R^4$, $R^5$ = H;

$R^6 = R^2$, $-CH_2-CH(R^4)-U^2-C(R^4)=CH(S)$

$R^7 = R^2$, $-[(CH_2)_3-NH]_s-CO-C(R^4)=CH(S)$

$-(CH_2)_z-O-CO-C(R^4)=CH(S)$

其中

$U^1$ = -CO-NH-;

$U^2$ = -NH-CO-, -O-, $-OCH_2-$

x = 20-50;

y = 5-10; 和

z = 1-2。

4. 为水泥组合物赋予流动性的方法，包括在该组合物中添加根据权利要求 1-3 中任何一项的掺和物。

5. 通过制备水泥混合物和将该混合物输送到喷嘴中来喷射水泥组合物的方法，其中在所制备的混合物中添加根据权利要求 1 的掺和物。

# 流动化组合物

本发明涉及水泥(cementitious)组合物的喷射和涉及用于该喷涂的掺和物。

水泥组合物如混凝土的喷射正常用于许多应用中，特别地在掘隧道时。要求该组合物能够容易地输送(通常由泵)到喷嘴。这能够通过掺和物在混合阶段中被添加到需要泵抽和喷射的水泥组合物来实现，该掺和物使该混合物具有改进的流动性。在现有技术中已知并使用了许多类型的此类掺和物。

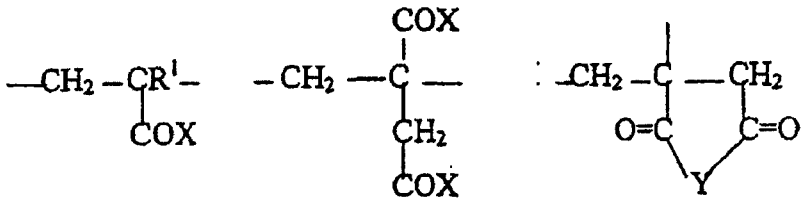
现在已发现一种尤其有效的掺和物可以通过特殊选择的组分的结合来制备。本发明因此提供用于可喷射的水泥组合物的流动化掺和物，该掺和物由下列组分组成:

(1) 2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸;

(2)任选，柠檬酸; 和

(3) 从烯属不饱和单-或二羧酸衍生的至少一种聚合物，和特征在于聚合物由下列结构组成:

a) 51-95 mol%的通式 Ia 和/或 Ib 和/或 Ic 的结构部分



Ia Ib Ic

其中 $R^1$ = 氢气或 $C_{1-20}$脂族烃残基;

X= $O_a M$, -O-$(C_m H_{2m} O)_n$-$R^2$, -NH-$(C_m H_{2m} O)_n$-$R^2$,

M =氢，单-或二价金属阳离子，铵离子或有机胺残基;

a = 0.5 或 1;

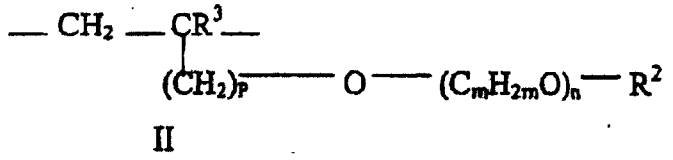
$R^2$ = 氢，$C_{1-20}$脂族烃，$C_{5-8}$环脂族烃或任选取代的 $C_{6-14}$芳基残基;

Y= O， $NR^2$;

m= 2-4; 和

n= 0-200

b) 1- 48.9 mol%的通式 II 的结构部分



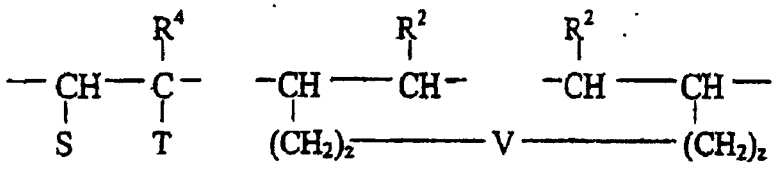
II

其中 $R^3$ =氢或 $C_{1-5}$脂族烃;

p = 0-3; 和

$R^2$ 具有前面给出的意义;

c) 0.1-5 mol%的通式 IIIa 或 IIIb 的结构部分



IIIa IIIb

其中

S = H, $-COO_aM$, $-COOR^5$

T = $U^1$-(CH-$CH_2$-O)$_x$- ($CH_2$-$CH_2$O)$_y$$R^6$

$CH^3$

-W-$R^7$

-CO-[NH-$(CH_2)_3$]$_s$-W-$R^7$

-CO-O-$(CH_2)_z$-W-$R^7$

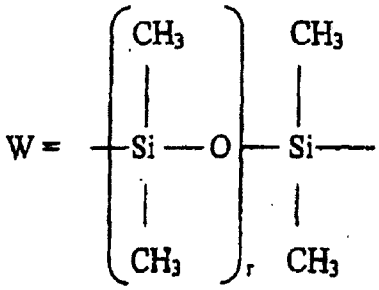
-$(CH_2)_z$-V-$(CH_2)_z$-CH=CH-$R^2$

$-COOR^5$ 当 S 是 $-COOR^5$ 或 $COO_aM$ 时

$U^1$ = -CO-NH-, -O-, $-CH_2O-$

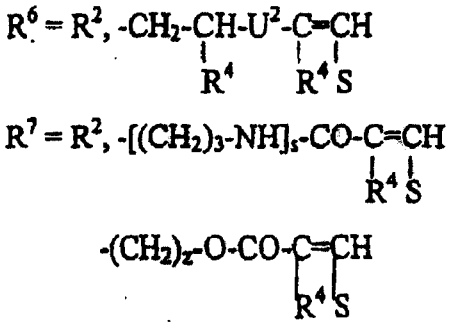
$U^2$= -NH-CO-, -O-, $-OCH_2-$

V =-O-CO-$C_6H_4$-CO-O- 或 -W-



$R^4 = H, CH_3$

$R^5 = H$，$C_{3-20}$脂族烃残基，$C_5$-$C_8$环脂族烃残基或$C_{6-14}$芳基残基；



其中 $r = 2-100$

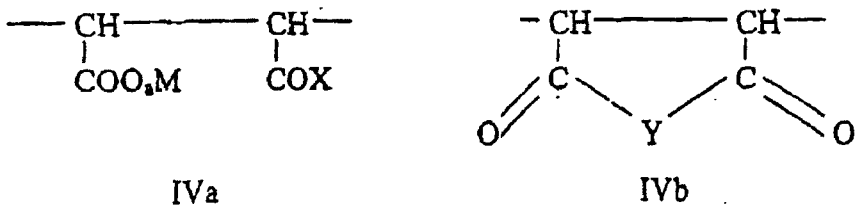
$s = 1, 2$

$x = 1-150$

$y = 0-15$

$z = 0-4$

d) 0-47.9 mol%的通式 IVa 和/或 IVb 的结构部分：



IVa IVb

其中 a，M，X 和 Y 具有以上定义的意义。

在本发明的优选实施方案中，聚合物表征为-在以上聚合物的叙述中存在的和在下列实施方案中没有具体提到的任何结构部分或基团是该实施方案所没有的，和没有具体提到的任何数值与以上聚合物叙述中的那些保持不变；

a) 该结构部分是根据通式 Ia;

$R^1$，$R^2$ 独立地是 H 或 $CH_3$;

X= $O_a$ M, -O-$(C_mH_{2m}O)_n$-$R^2$

M = H 或单价-或二价金属阳离子;

a = 1;

Y= O, $NR^2$;

m= 2-3; 和

n= 20-150;

b) $R^2$，$R^3$ 独立地是 H 或 $CH_3$; 和

P = 0-1;

c) 该结构部分是根据通式 IIIa;

S = H, -$COO_a$M, - $COOR^5$

T = $U^1$-(CH($CH^3$)-$CH_2$-O)$_x$- ($CH_2$-$CH_2$O)$_y$$R^6$

-CO-[NH-$(CH_2)_3$]$_z$-W-$R^7$

-CO-O-$(CH_2)_z$-W-$R^7$

$R^4$, $R^5$ 独立地是 H, $CH_3$;

$R^6$ = $R^2$, -$CH_2$-CH($R^4$)-$U^2$-C($R^4$)=CHS

$R^7$ = $R^2$, -[$(CH_2)_3$-NH]$_z$-CO-C($R^4$)=CHS

-$(CH_2)_z$-O-CO-C($R^4$)=CHS

其中

$U^1$ = -CO-NH-, -O-, -$CH_2$O-

$U^2$= - NH-CO-, -O-, -$OCH_2$-

x = 20-50;

y = 1-10; 和

z = 0-2.

在进一步优选的实施方案中，聚合物表征为-在以上优选实施方案的叙述中存在的和在下列进一步优选的实施方案中没有具体提到的任

何结构部分或基团是该进一步优选的实施方案所没有的，和没有具体提到的任何数值与以上优选实施方案叙述中的那些保持不变；

a) 该结构部分是根据通式 Ia；

$R^1 = H$；

$R^2 = CH_3$；

X=OaM；

M = 单价-或二价金属阳离子；

Y=O，$NR^2$；

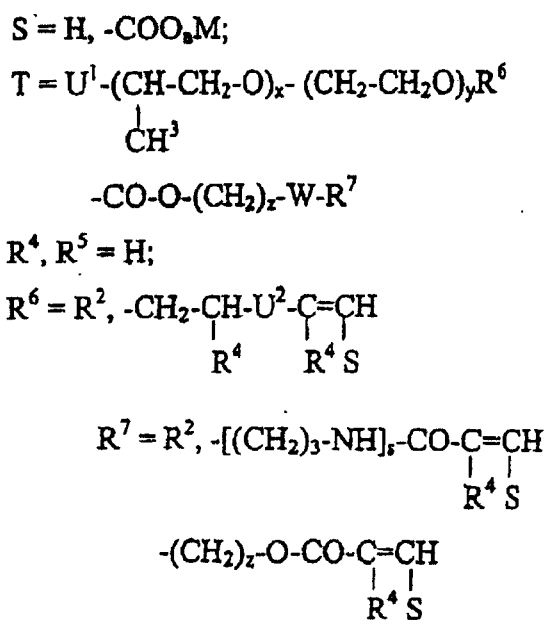
m = 2；和

n = 25-50；

b) $R^2$，$R^3 = H$；和

p = 0；

c) 该结构部分是根据通式 IIIa；




其中

$U^1$ = -CO-NH-；

$U^2$= - NH-CO-, -O-, $-OCH_2-$

x = 20-50；

y = 5-10；和

z = 1-2。

用于本发明中的聚合物优选具有 5000 - 50000，优选 10000 - 40000

的重均分子量。

优选的聚合物的典型实例可通过甲氧基聚乙二醇-单乙烯基醚，马来酸酐，胺终止的环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物和丙烯酸的反应来制备。这些物质的例子和它们的制备方法可以在国际申请 WO00/77058 中见到，它的内容被引入这里供参考。

本发明还提供了为水泥组合物赋予流动性的方法，包括在其中添加如上所述的掺和物。

本发明还提供了通过制备水泥混合物和将该混合物输送到喷嘴中来喷射水泥组合物的方法，其中在所制备的混合物中添加上述的掺和物。

在该掺和物中三种组分的固体比例是如下：

| | 限度 | 更优选 | 最优选 |
|---|---|---|---|
| 组分 1 | 1-40 | 2-20 | 4-12 |
| 组分 2 | 0-40 | 2-20 | 4-12 |
| 组分 3 | 5-60 | 10-40 | 20-30 |

该掺和物总是含有一定比例的水，并且该掺和物决不会是 100% 固体，因为“限度”和“更优选”栏似乎建议是可能的。然而，本领域中的技术人员能够通过简单实验确定在各情况下的合适组成。

该掺和物以 0.2-2.0wt%，优选 0.5-0.8wt%的比率(按固体)被添加到水泥混合物中，基于水泥重量。

根据本发明的掺和物可以与在水泥组合物的喷射中使用的全部普通掺和物例如一般在喷嘴中添加的各种促进剂相结合使用。根据本发明的掺和物对于传统的碱性类型(如铝酸盐，苛性碱和“水玻璃”)和较新的无碱的，一般铝化合物基类型都表现良好。

根据本发明的掺和物至少与已知的流动性改进掺和物表现一样好。它还有非常长久储存期限的另外主要的实际优点。这意味着它能够在使用之前制备和贮存数月，但没有各成分的任何离析。另外，它在隧道中常常见到的不利条件(如高温)下保持这一稳定性，在接触到高温后许多普通的掺和物不再是稳定的。

本发明进一步参考下面的实施例来描述。

实施例 1

根据本发明的掺和物的制备和试验。

通过混合下列组分来制备掺和物

| | |
|---|---|
| 聚合物(44%水溶液)[1] | 50 重量份 |
| 水 | 36 份 |
| 2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸 (50%水溶液) | 7.8 份 |
| 柠檬酸一水合物 | 7.1 份 |

1. 所使用的原料是从 Degussa 获得的 "MVA 2453 L/44%".

它以基于水泥的 0.7wt%(按固体)的比率被添加到下列组成的混凝土拌和物中:

| | |
|---|---|
| 波特兰水泥 CEM I42.5 | 450kg/m$^3$ |
| 集料 0-4mm | 1165kg/m$^3$ |
| 4-8mm | 500kg/m$^3$ |

, 其具有 0.435 的水/水泥比率.

作为对比, 在相同混凝土拌和物的样品中添加相同比例的从 MBT (Schweiz) AG 得到的高效、商购的流动化剂 GLENIUM® T 803. 这些混合物利用(a) 流动性试验台, 和(b)喷射来试验.

该流动性试验台试验是如下:

| | | 本发明的组合物 | GLENIUM T 803 |
|---|---|---|---|
| 水/水泥比率 | | 0.435 | 0.441 |
| 流动性试验台展开 | [cm] | | |
| 1h | | 52 | 54 |
| 2h | | 50 | 52 |
| 3h | | 47 | 49 |
| 4h | | 45 | 47 |
| 空气含量 | [%] | 3.0 | 2.6 |

因为喷射试验, 在两种情况下在喷嘴中添加 7wt%(基于水泥)的商购喷射混凝土(shotcrete)促进剂, MEYCO® SA160(从 MBT(Schweiz) AG 获得). 以各种方式和在不同时间测量压缩强度和结果示于下表中:

| | | 本发明的组合物 | GLENIUM T 803 |
|---|---|---|---|
| 压缩强度 | [MPa] | | |
| 3 min. (针穿透) [2] | | 0.12 | 0.06 |
| 6 min. (") | | 0.18 | 0.09 |
| 15 min. (") | | 0.19 | 0.20 |
| 30 min. (") | | 0.36 | 0.27 |
| 1 h (") | | 0.56 | 0.46 |
| 2 h (") | | 0.90 | 0.68 |
| 4 h (") | | 2.70* | 0.90 |
| 1 d (钉子枪) [3] | | 17.5 | 17.1 |
| 28 d (芯) [4] | | 41.7 | 45.8 |

2. 测试压缩强度的方法，其中金属针被推入到混凝土中和测量它进入的阻力。适合于较软的材料。

3. 测试压缩强度的方法，其中金属钉子射向混凝土和测量它的穿透深度。适合于在硬化之后的后期的混凝土。

4. 测试压缩强度的方法，其中圆柱形芯从硬化混凝土钻进并在试验装置上试验。

* 这一结果是不得不利用钉子枪来获得的的，因为该混凝土已经变得太硬，而无法使用针穿透方法。另一方面，对比例子显得太软而无法使用钉子枪。这是采用本发明掺和物的混凝土的优异早期强度发展的征象。早期强度发展在喷射混凝土应用中是很重要的。

根据本发明的掺和物具有与高性能商购材料的那些功能特性相当的功能特性。

实施例 2

实施例 1 的掺和物的稳定性试验。

掺和物的样品在灰泥中由流动性试验台进行试验并测试硬化时间。该灰泥是 CEM I42.5 波特兰水泥和 CEM 标准砂的 1:3 共混物(根据 DIN EN 196-1)，和该掺和物样品是以基于水泥的 1wt%(固体)的比率添加。样品还在 20℃，30℃和 40℃下贮存六个月。在六个月的末尾，该掺和物在视觉上保持不受影响。实际试验结果示于下表中。

| 样品号 | | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| 贮存时间 | [天] | 1 | 180 | 180 | 180 |
| 贮存温度 | [℃] | 20 | 20 | 30 | 40 |
| W/C | | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 |
| 流动性试验台 | [cm] | 16.5 | 18.0 | 17.0 | 18.0 |
| 初始硬化 | [min.] | 500 | 450 | 400 | 330 |
| 最终硬化 | [min.] | 920 | 850 | 740 | 740 |

能够看出该性能仅仅略微地改变.