



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101068757 B

(45) 授权公告日 2010.07.28

(21) 申请号 200580036607.4

(22) 申请日 2005.09.06

(30) 优先权数据

836/05 2005.05.11 CH

1353/05 2005.08.17 CH

04104286.2 2004.09.06 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.04.25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/054397 2005.09.06

(87) PCT申请的公布数据

W02006/027363 DE 2006.03.16

(73) 专利权人 SIKA 技术股份公司

地址 瑞士巴尔

(72) 发明人 A·布莱布勒 U·梅德

A·斯图赫利 C·M·比格

R·拜赛尔 B·施尼德

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 周建秋 王凤桐

(51) Int. Cl.

C04B 20/10 (2006.01)

B01J 2/00 (2006.01)

(56) 对比文件

W0 03/022773 A1, 2003.03.20, 全文.

EP 0290394 A1, 1988.11.09, 全文.

DE 2254668 A1, 1974.05.22, 全文.

审查员 赵双全

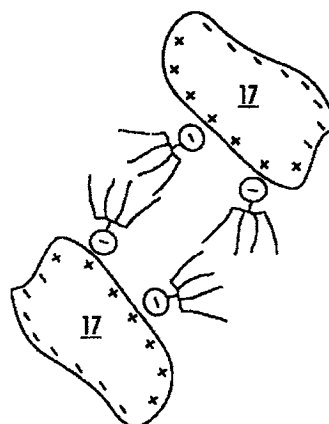
权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图 11 页

(54) 发明名称

一种用于水硬组合物的涂覆基材的制备方法、用于水硬组合物的涂覆基材、用于水硬组合物的添加剂和水硬组合物的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于水硬组合物 (11) 的涂覆基材的制备方法, 其中, 水硬组合物包括基材 (14、16) 和水 (15), 所述基材由几种子类 (14、16) 构成并且含有至少一种水硬粘合剂 (14), 将用于制备水硬组合物的基材 (14、16) 和水 (15) 在混合器 (18) 中混合。在混合水硬组合物之前, 基材 (14、16) 至少部分地被添加剂 (13) 涂覆。另外, 本发明还涉及一种用于制造混凝土的涂覆基材、一种用于制造混凝土的添加剂和一种水硬组合物的制备方法。



1. 用于水硬组合物的涂覆基材的制备方法,其中,水硬组合物含有基材和水,所述基材由第一基材和第二基材构成,其中,第一基材包括沙料、石料、硅石灰、飞尘、矿渣和纤维材料中的一种或几种,第二基材为水硬粘合剂,将用于制备水硬组合物的基材和水在混合器中混合,其特征在于,在混合水硬组合物之前,基材至少部分地被添加剂涂覆。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述沙料包括冶炼沙。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,用喷嘴和/或混合器将添加剂喷入基材的液流中,以涂覆基材。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述添加剂以基材的流向和/或逆流方向喷入,以涂覆基材。

5. 根据权利要求1-4中任意一项所述的方法,其特征在于,所述添加剂至少部分地以液体形式加入,以涂覆基材。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,液体添加剂在输入之前被雾化和/或液滴化和/或蒸汽化。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,液体添加剂与溶剂混合地加入,以涂覆基材,其中在加入后将溶剂蒸发掉。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述溶剂为水。

9. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,选择传送空气的温度和/或相对湿度使得传送空气在吸收溶剂后是不饱和的。

10. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,用于蒸发溶剂的能量从待涂覆材料中吸取。

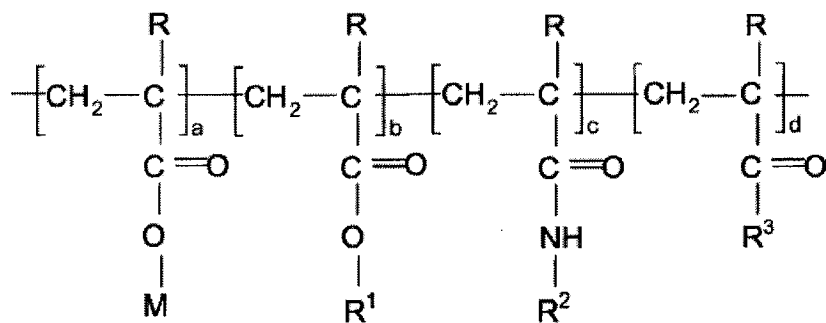
11. 根据权利要求7或10所述的方法,其特征在于,用于蒸发溶剂的能量从水泥中吸取。

12. 根据权利要求1或3所述的方法,其特征在于,添加剂至少部分地以粉末形式加入,以涂覆基材。

13. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,添加剂气动地加入,以涂覆基材。

14. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于,在喷入位置产生基材和/或喷入的添加剂的涡流,以涂覆基材。

15. 根据权利要求1或3所述的方法,其特征在于,混凝土液化剂和/或流化剂和/或缓冲剂和/或催化剂和/或稳定剂和/或气孔形成剂和/或密封剂和/或腐蚀抑制剂用作添加剂,所述催化剂为凝固催化剂和/或硬化催化剂,其中,具有如下结构式的聚羧酸酯用作所述液化剂



其中,

M 为氢、碱金属离子、二价或三价金属离子、铵离子、有机铵基团或它们的混合物;

R 各自独立地为氢或甲基;

R^1 和 R^2 为 C_1 - C_{20} 烷基、环烷基或烷基芳基、 $-[AO]_n-R_4$, 其中 A 为 C_2 - C_4 亚烷基, R_4 为 C_1 - C_{20} 烷基、环烷基或烷基芳基, $n = 2-250$;

R^3 为 $-NH_2$ 、 $-NR^5R^6$ 、 $-OR^7NR^8R^9$,

其中 R^5 和 R^6 相互独立地为 C_1 - C_{20} 烷基、环烷基或烷基芳基或芳基,

或者为羟烷基,

或者 R^5 和 R^6 共同形成环, 氮为该环的一部分, 以构成吗啉环

或咪唑啉环,

其中, R^7 是 C_2 - C_4 亚烷基, R^8 和 R^9 相互独立地为 C_1 - C_{20} 烷基、环烷基、烷基芳基或芳基或者羟烷基;

$a/b/c/d = (0.1-0.9)/(0.1-0.9)/(0-0.8)/(0-0.3)$, 并且 $a+b+c+d = 1$ 。

16. 根据权利要求 15 所述的方法, 其特征在于, $n = 8-200$ 。

17. 根据权利要求 16 所述的方法, 其特征在于, $n = 11-150$ 。

18. 根据权利要求 15 所述的方法, 其特征在于, R^5 和 R^6 相互独立地为羟乙基、羟丙基、羟丁基、乙酰氧乙基或者乙酰氧异丙基。

19. 根据权利要求 15 所述的方法, 其特征在于, 所述二价金属离子为碱土金属离子。

20. 根据权利要求 15 所述的方法, 其特征在于, 在涂覆过程中, 腐蚀抑制剂主要是通过氨基化合物和酸之间至少部分地进行酸/碱反应而制备的。

21. 用于水硬组合物的涂覆基材, 其特征在于, 该基材是通过前述权利要求 1-20 中任意一项所述的方法而制备的。

22. 一种水硬组合物的制备方法, 其中, 该水硬组合物含有基材和水, 所述基材由第一基材和第二基材构成, 其中, 第一基材包括沙料、石料、硅石灰、飞尘、矿渣和纤维材料中的一种或几种, 第二基材为水硬粘合剂, 将基材和水引入混合器并在其中混合, 其特征在于, 在混合之前, 基材的至少一部分由添加剂至少部分地涂覆。

23. 根据权利要求 22 所述的方法, 所述沙料包括冶炼沙。

24. 根据权利要求 22 所述的方法, 其特征在于, 用喷嘴和/或混合器将添加剂喷入基材的液流中, 以涂覆基材。

25. 根据权利要求 24 所述的方法, 其特征在于, 添加剂以基材的流向和/或逆流方向喷入, 以涂覆基材。

26. 根据权利要求 22-25 中任意一项所述的方法, 其特征在于, 添加剂至少部分地以液体形式加入, 以涂覆基材。

27. 根据权利要求 26 所述的方法, 其特征在于, 液体添加剂在输入之前被雾化和/或液滴化和/或蒸汽化。

28. 根据权利要求 26 所述的方法, 其特征在于, 液体添加剂与溶剂混合地加入, 以涂覆基材, 其中在加入后将溶剂蒸发掉。

29. 根据权利要求 28 所述的方法, 其特征在于, 所述溶剂为水。

30. 根据权利要求 28 所述的方法, 其特征在于, 选择传送空气的温度和/或相对湿度使

得传送空气在吸收溶剂后是不饱和的。

31. 根据权利要求 28 所述的方法,其特征在于,用于蒸发溶剂的能量从待涂覆材料中吸取。

32. 根据权利要求 28 或 31 所述的方法,其特征在于,用于蒸发溶剂的能量从水泥中吸取。

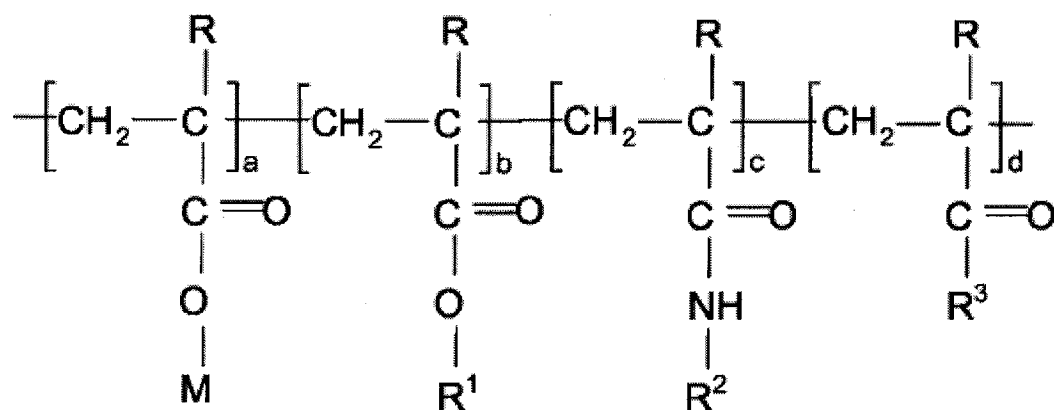
33. 根据权利要求 22 或 24 所述的方法,其特征在于,添加剂至少部分地以粉末形式加入,以涂覆基材。

34. 根据权利要求 33 所述的方法,其特征在于,添加剂气动地加入,以涂覆基材。

35. 根据权利要求 34 所述的方法,其特征在于,在喷入位置产生基材和 / 或喷入的添加剂的涡流,以涂覆基材。

36. 根据权利要求 22 或 24 所述的方法,其特征在于,混凝土液化剂和 / 或流化剂和 / 或缓冲剂和 / 或催化剂和 / 或稳定剂和 / 或气孔形成剂和 / 或密封剂和 / 或腐蚀抑制剂用作添加剂,所述催化剂为凝固催化剂和 / 或硬化催化剂,

其中,具有如下结构式的聚羧酸酯用作所述液化剂



其中,

M 为氢、碱金属离子、二价或三价金属离子、铵离子、有机铵基团或它们的混合物;

R 各自独立地为氢或甲基;

R¹ 和 R² 为 C₁-C₂₀ 烷基、环烷基或烷基芳基、-[A0]_n-R₄, 其中 A 为 C₂-C₄ 亚烷基, R₄ 为 C₁-C₂₀ 烷基、环烷基或烷基芳基, n = 2-250;

R³ 为 -NH₂、-NR⁵R⁶、-OR⁷NR⁸R⁹,

其中 R⁵ 和 R⁶ 相互独立地为 C₁-C₂₀ 烷基、环烷基或烷基芳基或芳基,

或者为羟烷基,

或者 R⁵ 和 R⁶ 共同形成环,氮为该环的一部分,以构成吗啉环

或咪唑啉环,

其中, R⁷ 是 C₂-C₄ 亚烷基, R⁸ 和 R⁹ 相互独立地为 C₁-C₂₀ 烷基、环烷基、烷基芳基或芳基或者羟烷基;

a/b/c/d = (0.1-0.9)/(0.1-0.9)/(0-0.8)/(0-0.3), 并且 a+b+c+d = 1。

37. 根据权利要求 36 所述的方法,其特征在于, n = 8-200。

38. 根据权利要求 37 所述的方法,其特征在于, n = 11-150。

39. 根据权利要求 36 所述的方法,其特征在于, R⁵ 和 R⁶ 相互独立地为羟乙基、羟丙基、

羟丁基、乙酰氧乙基或者乙酰氧异丙基。

40. 根据权利要求 36 所述的方法,其特征在于,所述二价金属离子为碱土金属离子。

41. 根据权利要求 36 所述的方法,其特征在于,在涂覆过程中,腐蚀抑制剂主要是通过
在氨基化合物和酸之间至少部分地进行酸 / 碱反应而制备的。

42. 一种用于实施权利要求 1-20 和 22-41 中的任意一项所述的方法的装置,其特征在于,该装置具有扩展式漏斗、收集漏斗和在扩展式漏斗和收集漏斗之间涂覆基材的区域。

一种用于水硬组合物的涂覆基材的制备方法、用于水硬组合物的涂覆基材、用于水硬组合物的添加剂和水硬组合物的制备方法

技术领域

[0001] 根据第一项权利要求的概念,本发明涉及一种用于水硬组合物的涂覆基材的制备方法。

[0002] 另外,根据其它从属权利要求的概念,本发明还涉及一种用于水硬组合物的涂覆基材、用于水硬组合物的添加剂和水硬组合物的制备方法。

背景技术

[0003] 原料水泥一般从水泥熔渣获得。水泥熔渣为来自水泥转管炉的初级产品,将其研磨为水泥粉末,然后与起凝固调节剂作用的石膏混合,通过混合,形成最终产物水泥。所得水泥在制成之后存放在贮槽中。在进一步加工成混凝土时,原料水泥与附加剂和化学添加剂混合。例如,水泥与水、石料和其它添加剂在一个主要由计算机控制的机械搅拌器中混合。通过添加液态或粉末状的添加剂,新鲜的和 / 或硬化的混凝土在化学方面和 / 或物理方面的性能得到改善。添加剂可以影响例如混凝土的输送性、粘度、凝聚性和凝固性。

发明内容

[0004] 化学添加剂领域中的竞争要求有更好更简单的加工技术以及同步的产品改进。另外,还应当进一步改进混凝土性能及其加工性。

[0005] 本发明的任务在于,提供一种用于水硬组合物的涂覆基材的制备方法、一和用于制造混凝土的涂覆基材、一种用于制造混凝土的添加剂和水硬组合物的制备方法,其能够获得简单的加工技术和 / 或提高混凝土的质量。

[0006] 根据本发明,可以通过从属权利要求的特征得以实现。

[0007] 本发明的核心还在于,在混合水硬组合物之前,基材至少部分地被添加剂涂覆,相应的是,添加剂至少部分地设置在用于制造混凝土的基材上。

[0008] 另外,可以看作本发明优点的是,如果在混凝土单组分混合之前至少单独地涂覆这种组分,混凝土的性能基本上能够得到改进。

[0009] 因此,例如,在基材水泥的颗粒上,在混合之前,物理和化学性质得到改变,在与其它基材的混合过程中,化学反应受到影响。例如非穷举的几种添加剂,其功能主要可以从名称得知:混凝土液化剂、流化剂、气孔形成剂、缓冲剂、催化剂、稳定剂、色差消除剂、压入助剂、泡沫剂、密封剂、回收助剂和腐蚀抑制剂。例如,在与其它基材混合之前,用混凝土液化剂涂覆水泥,因此,与未处理的水泥相比,涂覆水泥的吸水性受到积极影响。

[0010] 要强调的是,通常可以涂覆所有能用于制造混凝土的物质。颗粒的涂覆可以在气动和 / 或重力输送物质颗粒的位置进行。即,涂覆过程不必在混凝土制造时进行。基材也可以在制造的位置涂覆。因此,例如水泥颗粒可以在水泥制造过程的末段直接涂覆。

[0011] 物质或添加物质也可以用作基材的其它子类,例如硅石尘、飞尘、轻助剂、矿渣、冶

炼沙、纤维材料,例如有机的,如聚丙烯纤维等等,或者无机材料,如玄武岩、玻璃等等。因此,例如,不同来源的飞尘具有不同的吸附性,因此,根据来源,其在混凝土中具有不同性质。在用添加剂涂覆时,出现了相同或相应的性质,因而不必再考虑不同的来源。

[0012] 可选地或互补地适合用于基材子类涂覆的还可以是,在混合之前,用至少一种添加剂涂覆两种或多种子类的颗粒。因此,已涂覆原料和水泥胶之间的连接显著改善。这在防冻盐耐受性和混凝土的持久性上具有积极的影响。另外还在流变学或者混凝土流变性上出现了积极影响,因此能够实现与添加剂的较短混合时间和较好相容性。

[0013] 用喷嘴和 / 或混合器将添加剂喷入基材流,因而能够形成特别均匀和稳定的颗粒涂层。根据喷嘴和混合器的尺寸,喷嘴和 / 或混合器还能够确保调整涂覆剂和颗粒之间特别高的相对速率以及调整涂覆剂的吸附性。例如,以下列举了几种合适的气动喷嘴和 / 或机械混合器:具有 Laval 喷嘴的射束混合器、具有文丘里管的射束混合器、具有螺旋桨的射束混合器、射束泵和不同的漩涡混合器。具有螺杆的旋转混合器和滚筒混合器可以称作机械混合器。

[0014] 添加剂能沿基材的流动方向和 / 或逆流动方向喷入。喷入的角度可以改变,由此,可以调整涂覆物质与待涂覆部分的碰撞速率和相对速率。如果添加剂至少一部分以液体形式加入,这也是合适的。例如,可以预先将液体添加剂雾化(气雾剂)和 / 或液滴化(液滴)和 / 或蒸汽化(蒸汽)。通过不同的浓度,可以调整涂覆厚度。

[0015] 可以将溶剂,优选为水,混入液体添加剂,在混入之后,将溶剂蒸发。用于蒸发的能量可以从水泥中吸取,或者可以通过提供其它手段而吸取。如果水泥在机械混合器的气动传输管道中输送,那么借助空气喷入和雾化添加剂是特别合适的。流体添加剂的喷入在直流电中进行,如在所谓的用于清洁充满灰尘的废气的射束清洗器中进行,从而不仅可以利用水泥颗粒在添加剂液滴上的积累效果,还可以利用分离效果。可以调节水泥的传输空气以控制温度和湿度。使温度处在 10℃ 的范围内以蒸发添加剂的溶剂。这取得了所希望的效果,即添加剂和水泥还未反应,因为用水泥的气动传输空气已经将水吸出。添加剂液滴和水泥颗粒相遇不会仅仅对颗粒涂层产生影响。在气动水泥空气传输管道中,喷雾的添加剂的细致分布也会出现两种化学反应对象的均匀混合。特别有利的是使用具有气动重力输送的空气传输槽。

[0016] 已表明,重要的是适当地提供用于溶剂或水蒸发所必需的能量。为了吸收潜在的蒸发热量以及任何情况下另外存在的液体添加剂的溶液热量,水泥颗粒的传输空气温度应当足够高,而传输空气不会饱和并不倾向于(水)蒸汽浓缩。

[0017] 水泥颗粒传输空气的相对湿度应当足够低或者这样调节,即在吸收了蒸发的溶剂之后,特别是吸收了蒸发水之后,在混合装置或传输管道中不会恶化至局部的过饱和,例如水蒸汽的浓缩。

[0018] 溶剂,特别是水的蒸发热量,其可以从水泥中吸取,因为水泥具有足够高的过热温度或者明显热量。

[0019] 但是,液体添加剂还能直接以熔融态添加,其中,例如将熔融体引入混合器中待涂覆的物质上,通过混合过程,物质被涂覆,或者例如待涂覆物质通过熔融引入并且吸取熔融体之后凝固。可以通过不同的参数调整涂覆添加剂的层厚度,例如熔融体中的停留时间、冷却率、混合时间等等。特别有利的是用于纤维的涂覆方法,纤维可通过熔体拉伸,其中,在添

加剂凝固之后纤维还可以继续加工。

[0020] 但是,添加剂还可以至少部分地以粉末形式加入。这使得添加剂可以不以液体形式添加。

[0021] 在喷入位置,至少应当产生基材和 / 或喷入添加剂的湍流。

[0022] 可以用作添加剂的是例如混凝土液化剂、流化剂、(反应)缓冲剂、催化剂,如凝同催化剂和硬化催化剂,稳定剂、气孔形成剂和 / 或密封剂,它们在混凝土成分的反应中会影响化学性质和 / 或物理性质。

[0023] 有利的是,可以施用一种高性能混凝土液化剂作为添加剂,优选为产品Sika®公司的ViscoCrete®。这种高性能混凝土液化剂减少了水泥对水的需求,并改善了混凝土的可加工性。

[0024] 每种用于其它混凝土制备的基材都可以用作待涂覆的基材。如上所述,涂覆过程不会局部地或暂时地与混凝土制备过程有关,因此,涂覆还可以在基材的制备位置或者在基材的制备时间进行。例如,气动喷嘴和 / 或集成在基材输送管道或储存场所中的机械混合器可以实现相应的基材涂覆。

附图说明

[0025] 以下依靠实施例详细阐述本发明的实施例。不同图中相同的元件用相同的标记表示。介质的流动方向或者速度用箭头表示。

[0026] 表示为:

[0027] 图 1:混凝土工业中已知的混凝土混合过程;

[0028] 图 2:混凝土混合过程示意图;

[0029] 图 3:吸附之前混凝土液化剂的分子和水泥颗粒;

[0030] 图 4:具有吸附性混凝土液化剂分子的两个水泥颗粒;

[0031] 图 5:新的混凝土混合方法的变体;

[0032] 图 6:新的混凝土混合过程的其它变体;

[0033] 图 7:用于水泥制造和水泥贮槽的装置部件剖面图;

[0034] 图 8:同流向混合器截面图;

[0035] 图 9:逆流混合器截面图;

[0036] 图 10:具有旋转喷雾器的漩涡涂覆混合器的截面图;

[0037] 图 11:本发明涂覆装置的示意图;

[0038] 图 12A:本发明其它的涂覆装置的示意图;

[0039] 图 12B:本发明其它的涂覆装置的图示;

[0040] 图 13A:图 11 所述装置在 25℃涂覆时的牢度对比;

[0041] 图 13B:图 11 所述装置在 80℃涂覆时的牢度对比;

[0042] 图 14:图 11 所述装置在 80℃涂覆时的牢度对比;

[0043] 图 15:研磨之前和之后涂覆时的牢度对比;

[0044] 图 16:研磨之前和之后涂覆时的牢度对比;

[0045] 这里仅仅显示了用于本发明直接理解的基本元件。

具体实施方式

[0046] 图 1 显示了混凝土制备中已知的混凝土混合过程,其在混凝土工业 1 中的主要流程。图 1 左侧表示用于石料配料的装置 2。在该实施方式中,其由 4 个漏斗状容器 3 组成,在下部开口区域,每一个都具有传送带 9 用于将石料传送至机械混合器 8。传送方向或者传送带 9 的运行方向用标记 10 的箭头表示。按照要制备的混凝土,石料具有的粒径约 0-16 毫米。石料可以根据尺寸分类,存放在四个容器 3 中。混凝土粘合剂,即水泥,其具有的粒径范围为约 1-100 微米,其存放在水泥贮槽 4 中。通过输送单元 5,例如马达驱动的螺杆驱动器,水泥也可以输送到机械混合器 8。水泥量的配给可以在称量容器 6 中进行。在机械混合器 8 中,同时存在用于进行水和添加剂混合过程的输入管道 7,添加剂例如是混凝土液化剂、输送剂、气孔成型剂、缓冲剂以及类似物质。在机械混合器 8 中,其应当是一种具有水平搅拌器的通路混合器,将石料、水、水泥和添加剂混合为一种备用的混凝土混合物 11。通过传送带 9,备用的混凝土 11 传送至运输工具 12 上。

[0047] 图 2 中,再次示意性并简化表示了用于制备混凝土的混合过程。在图 2 的上部区域,四个方框表示混凝土的原料成分,即添加剂 13,子类 14 和子类 16 中划分的基材 14、16,,以及水 15,子类 14 例如是沙料和 / 或石料和 / 或其它,子类 16 即水硬粘合剂,此处为水泥。这些原料成分在机械混合过程中,在混合器 8 中相互混合成为备用的混凝土混合物 11。混凝土混合物的化学和物理性质在混合过程中主要受混凝土成分的混合比例影响。根据本发明,现在还可以通过在混合过程之前处理一种或多种混凝土原料成分,一方面使原料成分的性质改变,另一方面使备用混凝土混合物 11 的性质改变。

[0048] 在图 3 和 4 中阐述了分子等级上的颗粒涂覆。

[0049] 图 3 中,上部区域表示一种约 0-100 微米大小的水泥颗粒 17。水泥颗粒 17 具有正电载体 18,还具有负电载体 19,其用“+”(加号)或者“-”(减号)表示。在图 3 的下部区域,添加剂分子,此处表示为混凝土液化剂,在这个例子中是一种聚羧酸酯分子。聚羧酸酯分子由负电荷过量的主链和中性的侧链 21 组成。具有其分子的混凝土液化剂在混合过程之前在混合器 8 中与水泥混合,因而,水泥或者水泥颗粒 17 被表面涂覆。

[0050] 图 4 中阐述了混凝土液化剂的“效果”。通过水泥颗粒 17 和分子的相反电荷 + 和 - 的电学吸引,混凝土液化剂分子 20 吸附在水泥颗粒 17 的表面。分子 20 的主链上的负电荷 19 被水泥颗粒 17 的正电荷 18 所吸引,全部的分子 20 连接在水泥颗粒 17 上。相连分子 20 的膨胀侧链 21 影响到水泥颗粒 17 之间的间距。因此,水泥颗粒 17 不会凝聚或相互结块。例如水可以用作混凝土液化剂的溶剂。水泥颗粒 17 相互反应 / 连接的阻碍理解为“位阻效应”。通过水泥颗粒的表面涂覆,也就是混凝土粘合剂的表面涂覆,对混凝土原料产生积极影响。通过涂覆水泥,可以对混凝土的吸水性产生积极影响,另外,会在总体上改善混凝土的可加工性。

[0051] 图 5 和 6 分别显示了示意图,其说明了具有集成涂覆过程的新的混凝土制备方法。在图 5 的上部区域,四个方框表示混凝土的原料组分,即添加剂 13、第一基材 14、第二基材 16 和水 15。在具体情况下,这里的添加剂 13 是液体混凝土液化剂或者 Sika®公司的 ViscoCrete®。如上所述,当然还可以添加其它添加剂或添加剂的组合物。

[0052] 第一基材 14 是指石料。第二基材 16,水泥,起混凝土粘合剂的作用。除了其它液体成分,还可以另外将水 15 混入混凝土液化剂 13。这些原料成分可以在机械混合过程中,

在混合器 8 中,相互混合成为备用混凝土混合物 11。这种混合过程主要通过混合比例和加入的量的比例而影响混凝土混合物的化学和物理性质。在新方法中,在混合器 8 中开始机械混合过程之前,用混凝土液化剂 13 涂覆水泥 16。这在图 5 的标记 22 中发生,即颗粒涂覆。在颗粒涂覆 22 时,将混凝土液化剂 13 引入水泥 16。混凝土液化剂 13 的液滴相对于水泥 16 的颗粒而言优选具有高的相对速率。由于高的相对速率,微粒之间发生碰撞,因而出现了水泥 16 的表面涂覆,如在图 3 和 4 以及所属附图描述中所述。例如由于相应的导管截面构造,合适的是,微粒产生了湍流。在混凝土液化剂的喷入时,例如可以使用同流向混合器或者逆流混合器。

[0053] 在图 6 中,示意性表示了新的混凝土混合过程的变体。与图 5 不同,图 6 中,进行混凝土第一基材 14 的颗粒涂覆 22。例如,将石料涂覆。当然还可以是所有其它物质,特别是辅助物质,例如硅石尘、飞尘、轻助剂、矿渣、矿渣、纤维材料,它们应当引入混凝土,在加工混凝土之前用添加剂涂覆。

[0054] 图 7 显示了用于水泥制造和水泥贮槽的部件截面。左侧区域中,显示了用于水泥制造 23 的部件,其中,水泥粉末与石膏共同淹没。用输送单元 5 将备用水泥输送至右侧区域中的四个水泥贮槽 4 中,在那里临时储存。备用水泥的输送,如图 1 所示,通过输送单元 5 进行,例如水泥输送通过具有压缩空气的管道进行。图 7 中,标记了两个可能的位置,在那里可以进行水泥的颗粒涂覆 22。一方面合适的是,在输送单元 5 的管道中涂覆水泥。对此,在图 8 和图 9 中分别描述了两个可能的混合形式的例子。可选地或者补充地,颗粒涂覆 22 还可以在水泥贮槽 4 中进行。对此,在图 10 中描述了合适的混合器的例子。

[0055] 在图 8 中描述了同流向混合器 24 的截面。用箭头 26 描述了同流向混合器 24 的水泥颗粒流向。同流向混合器 24 由转角管件构成,其中,在角件下部装配有截面管峡 25。通过该截面管峡 25,提高了水泥的颗粒速率(流体力学连续等式)。在截面管峡 25 的区域中,通过喷嘴 28,混凝土液化剂 13 混入水泥。在截面管峡 25 的区域中,实现了水泥颗粒的最佳涡流和混凝土液化剂 13 的颗粒。喷嘴 28 能以与水泥颗粒流向 26 不同的角度安装。

[0056] 在图 9 中,用逆流混合器 27 表示截面外形。与图 8 的同流向混合器 24 不同,喷嘴 28 反向对着水泥颗粒的流向 26。混凝土液化剂 13 的颗粒与水泥颗粒碰撞,因此可以出现好的水泥颗粒表面涂覆。

[0057] 图 10 以截面外形形式显示了一个水泥贮槽中具有旋转喷雾器的漩涡涂覆混合器 29。水泥通过上部的开口进入,箭头 26 表示水泥颗粒的进入流向。左侧箭头 13 表示添加剂的添加,例如一种混凝土液化剂。水泥颗粒落在一个产物分配器锥面上,因此分布成放射状,在重力作用下下落。水泥颗粒被液滴溅射,液滴在旋转喷雾器中产生。

[0058] 对于用添加剂涂覆有机或无机纤维,尤其是矿物纤维,已表明的是,其可以直接用添加剂涂覆。只要添加剂以液相形式运送,则可以有利地完成涂覆,纤维通过该液相牵引纤维或者该液相通过辊在纤维上涂覆,因此,添加剂涂覆在纤维上。液相可以通过加入溶剂,尤其是水,或者通过添加剂的熔融而产生。假如使用熔体,所用纤维自然具有在涂覆过程中不会被损害的相应物理特性,例如不会熔化。

[0059] 矿物纤维被证实是特别有利的,尤其是玄武纤维。通过在水硬组合物中添加这种纤维,会影响例如收缩、强度、热作用下的性质等等。

[0060] 实施例:

[0061] 玄武纤维,其能够从比利时的 Basaltex 获得,其应当用液化剂涂覆。所用玄武纤维具有 12-15 μm 的平均直径,Sika®公司的产品 ViscoCrete®可以作为高性能混凝土液化剂使用。液化剂在制备后直接以液态形式加入到加热的浴槽中,或者可选地还能够在浴槽中熔融。之后,玄武纤维通过熔体在浴槽中牵引,用液化剂涂覆的纤维接着在空气中冷却,然后,涂覆的纤维被引入剪切工具中,在那里,纤维被切为 6mm、12mm 或 25mm 的长度。另外,涂层的冷却当然还可以例如通过冷却室完成,由此,冷却时间大大缩短。

[0062] 将切断的纤维添加到具有波特兰水泥的普通混凝土混合物中,由此,通过液化剂溶解在纤维表面而产生液化的混凝土,其能够非常好地加工。涂覆的纤维非常均匀地分布在混凝土混合物中,而不形成纤维集束。

[0063] 这种水泥特别地可以用于大平面平板的建造,因为一方面由于混凝土的流动性而具有传送性,另一方面由于纤维而不形成收缩。

[0064] 高性能混凝土液化剂和传送剂由聚羧酸酯构成,例如产品 ViscoCrete®。聚羧酸酯可以理解为梳型高聚物,其由主链和聚环氧烷构成的侧链组成,主链连接在游离酸或其盐形式的羧酸基上。这种聚羧酸酯是已知的,例如可以从申请 EP1136508A1、EP1138696A1 和 EP1138697A1 中得知。这些聚羧酸酯的公开包括在以下内容中。聚环氧烷侧链或聚亚烷基二醇侧链可以通过酯键、酰胺键或醚键连接在主链上。除了羧酸基和聚环氧烷侧链,还可以有其它官能团或非官能团连接在主链上。

[0065] 这种梳型高聚物例如可以通过不饱和单羧酸或二羧酸与不饱和羧酸酯、不饱和羧酸酰胺、烯丙基醚或乙烯基醚的共聚反应而制得。羧酸能够以其游离酸或其完全或部分盐的形式存在于完成的梳型高聚物中。

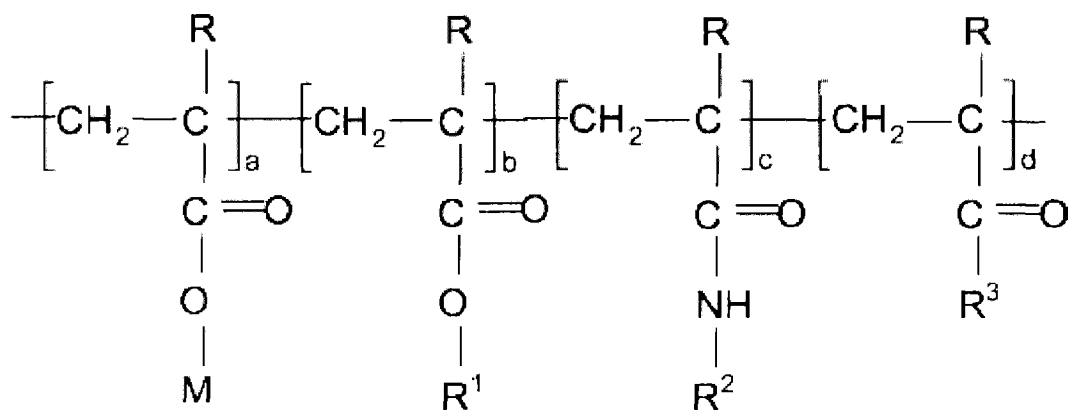
[0066] 梳型高聚物还可以通过类似的聚合反应制备。含有潜在或游离羧酸基的聚合物与一种或多种含有氨基或羟基官能团的化合物反应,条件是部分羧酸基酰胺化或者酯化。

[0067] 侧链的聚亚烷基二醇基于聚合的含环氧物的化合物,例如基于环氧乙烷、环氧丙烷、1-环氧丁烷、苯基环氧乙烷等等。因此,聚醚侧链优选由聚环氧乙烷或聚环氧丙烷或一种环氧乙烷与环氧丙烷的混合共聚物构成,并且在游离端具有羟基、伯氨基或 1-20 个碳原子的烷基,其是线性、支链或环状的,优选的线性烷基具有 1-4 个碳原子。

[0068] 聚羧酸酯的分子量为 5000-200000,优选为 8000-100000,特别优选的分子量为 10000-80000。羧酸盐可以是碱金属或碱土金属盐或其它二价或三价金属离子盐、铵离子、有机铵基团或混合物。

[0069] 在一个实施例中,本发明的聚羧酸酯由四个结构单元 (a、b、c 和 d) 组成,并具有结构式 A

[0070]



[0071] 其中：

[0072] M = 氢、碱金属离子、碱土金属离子、二价或三价金属离子、铵离子、有机铵基团、或它们的混合物，

[0073] R = 各自独立地为氢或甲基，

[0074] R¹ 和 R² = C₁-C₂₀ 烷基、环烷基或烷基芳基、-[A0]_n-R₄，其中 A = C₂-C₄ 的亚烷基，R₄ = C₁-C₂₀ 的烷基、环烷基或烷基芳基，n = 2-250，优选 n = 8-200，特别优选 n = 11-150，特别地 n = 11-100，

[0075] R³ = -NH₂、-NR⁵R⁶、-OR⁷NR⁸R⁹，其中 R⁵ 和 R⁶ 相互独立地为 C₁-C₂₀ 烷基、环烷基或烷基芳基或芳基，或者羟烷基，例如羟乙基、羟丙基、羟丁基，或者乙酰氧乙基 (CH₃-CO-O-CH₂-CH₂-)、羟基异丙基 (HO-CH(CH₃)-CH₂-)、乙酰氧异丙基 (CH₃-CO-O-CH(CH₃)-CH₂-)，或者 R⁵ 和 R⁶ 共同形成一个环，氮为该环的一部分，以构成吗啉环或咪唑啉环，其中，R⁷ 是 C₂-C₄ 的亚烷基，R⁸ 和 R⁹ 相互独立地是 C₁-C₂₀ 的烷基、环烷基、烷基芳基或芳基或者羟烷基，例如羟乙基、羟丙基或羟丁基，

[0076] a/b/c/d = (0.1-0.9)/(0.1-0.9)/(0-0.8)/(0-0.3)，优选为 (0.1-0.9)/(0.1-0.9)/(0-0.5)/(0-0.1)，更优选为 (0.1-0.9)/(0.1-0.9)/(0-0.3)/(0-0.06)，进一步优选为 (0.2-0.8)/(0.199-0.799)/(0.001-0.09)/(0-0.06)，特别优选为 (0.2-0.8)/(0.19-0.79)/(0-0.1)/(0.01-0.3)，并且 a+b+c+d = 1。

[0077] 模块 a、b、c、d 的次序可以是嵌段、交替或无规的。

[0078] 式 A 的聚羧酸酯在结构上可以设想为由主链构成，该主链由聚合单元丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的混合共聚物构成。聚环氧烷侧链通过酯基或酰胺基与主链相连。

[0079] 在聚羧酸酯主链上，除了羧酸基或羧酸盐以及聚亚烷基二醇侧链以外，还可以通过酯键或酰胺键连接其它基团，例如烷基、环烷基、芳基、取代的芳基、羟烷基、二烷基氨基或杂环，其中，酰胺基的 N 是一个成分，例如吗啉或咪唑啉。

[0080] 基团 R³ 的例子是通过其 N 作为酰胺基连接在主链上的那些，是胺基，其相互独立地是 1-20 个碳原子的脂族、环脂族或芳族基团，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基或环己基。这些胺基的例子是二丁基胺或者二环己基胺。其它的例子是具有羟烷基的胺基，例如乙醇胺或二乙醇胺。

[0081] 基团 R³ 的例子是通过其 O 作为酯基连接在主链上的那些，其是 1-20 个碳原子的脂族、环脂族或芳族基团，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基或环己基。其它的例子是氨基醇，例如甲基二乙醇胺、三异丙醇胺、三乙醇胺、二丁基氨基乙醇、二异丙醇胺、二

乙氨基乙醇、二甲氨基乙醇。

[0082] 在图 11 中表示的是其它同流向混合器 24。经过同流向混合器 24 的水泥颗粒的流向用箭头 26 表示。待涂覆材料装入漏斗 30, 通过一个漏斗中的滑块 31 进行控制。接着, 在漏斗上安装一个具有喷嘴 32 的转角管件, 通过压缩空气可以吹入管件。在接下来的管部分中安装具有压缩空气喷嘴 34 的 Prandtl 喷嘴 33 和吸管 35。吸管突出在具有涂覆材料的容器 36 中, 这里是指混凝土液化剂 13, 其应当能够混合到待涂覆材料上。通过喷嘴 34, 压力空气吹入管中, 在吸管 35 中产生负压, 由此, 吸入液化剂 13 并雾化。喷嘴 32、33 能够以与水泥颗粒 26 的流向不同的角度设置。

[0083] 待涂覆材料, 这里是指水泥, 装入漏斗之后, 压力空气通过喷嘴 32 和 34 吹入管中。然后, 滑块 31 打开, 水泥通过管道吹入并通过雾化的液化剂 13 涂覆。接着, 涂覆的水泥通入未继续描绘的接收容器 37。对于工业生产而言, 涂覆当然要连续进行, 只要待涂覆材料连续加入, 那么漏斗和滑块就不是必需的。

[0084] 这里所示的装置不是必须具有管道, 而是可以用在具有其它横截面, 尤其是具有直角横截面的通道中。这种具有直角横截面的输送通道例如在水泥生产中使用, 并被称为空气输送槽以及“气阀 (air-slides)”或“流体阀 (fluid-slides)”, 气动地并重力地完成输送。然后, 水泥的涂覆可以直接在这种通道中完成。当在输送设备装载之前, 例如货车, 直接完成涂覆是特别有利的。因此, 可以将单独涂覆的材料填充在每个输送设备。

[0085] 不言而喻的是, 图 11 中显示的和上述的涂覆也可以在逆流中进行, 这与图 9 类似。

[0086] 图 12A 和 12B 中表示了另一个本发明涂覆装置 40。待涂覆材料的流向, 特别是指水泥颗粒, 其通过涂覆装置 40 用箭头表示。待涂覆材料通过输入管 41 通入至扩展式漏斗 42, 从该漏斗, 其环形地自由下落至收集漏斗中。在自由下落中, 添加剂通过喷嘴, 尤其是指 Prandtl 喷嘴 33 施用在待涂覆材料上。优选地, 喷嘴安置在外部, 但是也可以安置在内部或者可以在内部和外部安置。喷嘴 33 能够以与涂覆颗粒下落方向不同的角度安置。根据待涂覆材料, 可以通过喷嘴的相应安置而调整涂覆。Prandtl 喷嘴 33 没有详细表示, 但是其功能与图 11 相似。通过用扩展式漏斗扩展了待涂覆颗粒的流动以及喷嘴 33 的安置, 产生了颗粒的均匀涂覆。收集漏斗 43 可以如所示由多个相互堆积的漏斗组成, 因此, 涂覆的材料无序地旋转, 涂覆的质量得到改善。接着, 在收集漏斗 43 上, 涂覆的材料可以直接在输送容器中, 例如在货车上, 或者如所示通过一种输送装置, 继续输送。输送装置不是必须具有管道, 而优选地可以成型为空气输送槽, 在那里, 气动地和重力地完成输送。

[0087] 在图 13 至 16 中显示了用图 11 中所示装置涂覆的波特兰水泥的传播常数以及与添加剂的普通添加方法做比较。分别在 6bar 压力空气条件下完成涂覆, 分别涂覆 10kg 材料, 材料通过装置的穿透时间为约 40 秒。传播常数的确定根据 DIN EN196-1 进行。

[0088] 图 13A 中显示了, 在 25℃, 用 Sika® 的基于粘合剂重量的 1% 配剂量 ViscoCrete® 3082 涂覆的波特兰水泥的传播常数的测量结果, 以及该结果与 ViscoCrete 的液体添加结果做比较 (曲线 VC-3082 液体)。传播常数的测量在涂覆后 (0 周) 立即进行, 以及涂覆 4 周后 (4 周) 和涂覆 12 周后 (12 周) 进行。清楚地表明, 在水泥颗粒涂覆中, ViscoCrete 相同添加量的液化效果比直接添加有明显改善。在 12 周后使用涂覆的水泥颗粒时, 也总是出现比直接添加更好的数值, 该涂覆被证明是稳定的。

[0089] 图 13B 中显示了, 在 80℃, 用 Sika® 的基于粘合剂重量的 1% 配剂量 ViscoCrete®

3082 涂覆的波特兰水泥的传播常数的测量结果,以及该结果与 ViscoCrete 的液体添加结果做比较(曲线 VC-3082 液体)。这里也清楚地表明,在水泥颗粒涂覆中,ViscoCrete 相同添加量的液化效果比直接添加有明显改善。在 12 周后使用涂覆的水泥颗粒时,也总是出现比直接添加更好的数值。长时间的数值比在较低温度下的涂覆稍微改善,由此可以清楚的是,在较高温度下将水蒸发,从而使涂层长时间稳定。

[0090] 图 14 中显示了,在 80 °C,用 Sika® 的基于粘合剂重量的 0.5 % 配剂量 ViscoCrete® 20HE 涂覆的波特兰水泥的传播常数的测量结果,以及该结果与 ViscoCrete 的液体添加结果做比较(曲线 VC-20HE 液体)。这里也表明,在水泥颗粒涂覆中,ViscoCrete 相同添加量的液化效果比直接添加有明显改善。在 4 周后使用涂覆的水泥颗粒时,实际上会出现如立即在涂覆后相同的数值,并且比直接添加有明显更好的数值。

[0091] 图 15 中显示了,由聚羧酸酯构成的液化剂 PC-1 以基于粘合剂重量的 0.3 % 配剂量涂覆的波特兰水泥的测量结果(曲线 AM),以及该结果与聚合物直接添加的结果做比较(曲线 PC-1)。另外,聚合物 PC-1 在水泥研磨之前添加(曲线 BM)。这里也表明,在水泥颗粒涂覆时,液化剂相同添加量的液化效果比直接添加更好。相对于水泥研磨之前的添加,会明显出现更好的数值。水泥研磨之前添加的聚合物显然由于研磨过程至少部分地被破坏。这里所用的液化剂 PC-1 主要由相应于前述结构式 A 的聚合物构成,这里的结构式 A 具有

[0092] $M = H \text{ 和 } / \text{ 或 } Na$

[0093] $R = H$

[0094] $R^1 = CH_3\text{-PEG1000-}$ 和 $CH_3\text{-PEG3000-}$ 以摩尔比例 50 : 50 的混合物

[0095] $R^3 = HO\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-}$

[0096] $a/b/c/d = 0.75/0.20/0.00/0.05$

[0097] $M_w = 26000$

[0098] 图 16 中显示了,其它基本上由聚羧酸酯构成的聚合物 RMC-1 以基于粘合剂重量的 0.3 % 配剂量涂覆的波特兰水泥的测量结果(曲线 AM),以及该结果与聚合物的液体添加结果做比较(曲线 RMC-1)。另外,聚合物 RMC-1 在水泥研磨之前添加(曲线 BM)。这里也表明,在水泥颗粒涂覆时,液化剂相同添加量的液化效果比直接添加更好,并且在水泥研磨之前的添加会明显出现较差的数值。

[0099] 所用液化剂 RMC-1 主要由相应于前述结构式 A 的聚合物构成,这里的结构式 A 具有

[0100] $M = H \text{ 和 } / \text{ 或 } Na$

[0101] $R = CH_3\text{-}$

[0102] $R^1 = CH_3\text{-PEG1100-}$

[0103] $a/b/c/d = 0.50/0.50/0.00/0.00$

[0104] $M_w = 18000$

[0105] 通过本发明,还可以将腐蚀抑制剂施用在待涂覆材料上。这种腐蚀抑制剂例如由 EP 0635463A1, EP 0941975A1 和 EP 0957071A1 公开。这里所述的腐蚀抑制剂可以按照前述内容使用,以涂覆材料,尤其是涂覆水泥。涂覆时,腐蚀抑制剂优选直接在涂覆过程中制备,在那里,在氨基化合物和酸之间进行至少部分完成的酸 / 碱反应。两种物质共同喷入其中,在其中出现的喷雾形成所希望的盐和化合物。例如通过所示的装置完成涂覆。由此,可

以大大改善涂覆。

[0106] 但是,腐蚀抑制剂还可以直接加入,在任何情况下都可以具有溶剂。

[0107] 对于本发明而言,有利的腐蚀抑制剂是在氨基化合物与酸之间至少部分完成酸/碱反应的产物。

[0108] 这种腐蚀抑制剂可以是一种氨基化合物或氨基化合物的混合物,必要时,其可以用酸或多种酸中和。

[0109] 合适的氨基化合物和/或氨基醇是伯胺和/或仲胺和/或叔胺,其中,在氮原子上连接脂族和/或芳族和/或环脂族基团,或者氨基化合物的氮原子是杂环结构的一部分,在腐蚀抑制剂的氨基化合物中存在一种或多种氨基。同样合适的是氨基醇,如伯、仲或叔脂族胺,其每分子至少含有一个烷醇胺基团。

[0110] 特别优选的是氨基化合物,具体是氨基醇,其可以选自包括下列胺的组:

[0111] 环己胺

[0112] 二环己胺

[0113] N-甲基-环己胺

[0114] N,N-二甲基环己胺

[0115] N-苯甲基-二甲基胺

[0116] 六亚甲基四胺

[0117] 三乙烯基四胺

[0118] 二乙烯基三胺

[0119] 乙烯基二胺

[0120] N,N-二甲基乙醇胺

[0121] N-甲基-二乙醇胺

[0122] 单-、二-、三-乙醇胺

[0123] 哌嗪

[0124] 吗啉

[0125] 胍

[0126] 优选的氨基化合物是 N,N-二甲基乙醇胺,N-甲基二乙醇胺以及单-、二-、三-乙醇胺。

[0127] 借助酸-碱反应,适合于部分中和反应的酸是一元的或多元的无机或有机酸,尤其是这样的酸,其自身具有降低腐蚀的作用和/或混凝土液化作用。特别合适的酸是那些与钙离子形成难溶或不溶化合物或者络合物或者螯合物的物质。特别合适的酸是:

[0128] 磷酸

[0129] 焦磷酸

[0130] 麟酸

[0131] 苯甲酸

[0132] 己酸

[0133] 辛酸

[0134] 庚酸

[0135] 氨基苯甲酸

- [0136] 磺胺酸
- [0137] 水杨酸
- [0138] 癸二酸
- [0139] 油酸
- [0140] 亚油酸
- [0141] 环戊酸
- [0142] 四羟基环戊酸
- [0143] 乳酸
- [0144] 乙醇酸
- [0145] 柠檬酸
- [0146] 葡糖酸
- [0147] 葡糖庚糖酸
- [0148] 庚糖酸
- [0149] 抗坏血酸
- [0150] 优选的酸是膦酸、苯甲酸、乳酸、葡糖酸、葡糖庚糖酸、庚糖酸和辛酸。
- [0151] 氨基化合物或羟氨基化合物的浓度基于注射水泥的重量,一般为 0.2 重量% -2 重量%,优选为约 0.6 重量%。
- [0152] 胺或其与酸的盐式产物都不损害涂覆材料的稳定性或其粘结性,具体而言是水硬组合物的最终牢度。
- [0153] 总之,通过本发明,提供了一种制备混凝土的方法和一种实施该方法的装置,用该方法 / 装置,可以改善混凝土的质量。
- [0154] 要理解的是,前述本发明的特征不仅能以每个给出的组合来使用,也能以其它组合或能单独地使用,并且不超出本发明的范围。
- [0155] 附图标记说明
- [0156] 1 混凝土工业
- [0157] 2 石料配给装置
- [0158] 3 石料容器
- [0159] 4 水泥贮槽
- [0160] 5 传送单元
- [0161] 6 具有叶轮格阀门的称量容器
- [0162] 7 水和混凝土液化剂的输入
- [0163] 8 机械混合器
- [0164] 9 传送带
- [0165] 10 传送带运动方向
- [0166] 11 备用混凝土混合物
- [0167] 12 输送交通工具
- [0168] 13 添加剂 / 混凝土液化剂
- [0169] 14 第一基材 / 石料
- [0170] 15 水

- [0171] 16 第二基材 / 水泥
- [0172] 17 水泥颗粒
- [0173] 18 正电荷
- [0174] 19 负电荷
- [0175] 20 混凝土液化剂分子
- [0176] 21 分子侧链
- [0177] 22 颗粒涂层
- [0178] 23 用于水泥制备的装置的一部分
- [0179] 24 同流向混合器
- [0180] 25 横截面狭部
- [0181] 26 水泥颗粒流向
- [0182] 27 逆流混合器
- [0183] 28 喷嘴
- [0184] 29 具有旋转喷雾器的涡流涂覆混合器
- [0185] 30 漏斗
- [0186] 31 滑块
- [0187] 32 喷嘴
- [0188] 33Prandtl 喷嘴
- [0189] 34 喷嘴
- [0190] 35 吸管
- [0191] 36 容器
- [0192] 37 接收容器
- [0193] 40 涂覆装置
- [0194] 41 输入管道
- [0195] 42 扩展式漏斗
- [0196] 43 收集漏斗
- [0197] 44 输送槽

现有技术

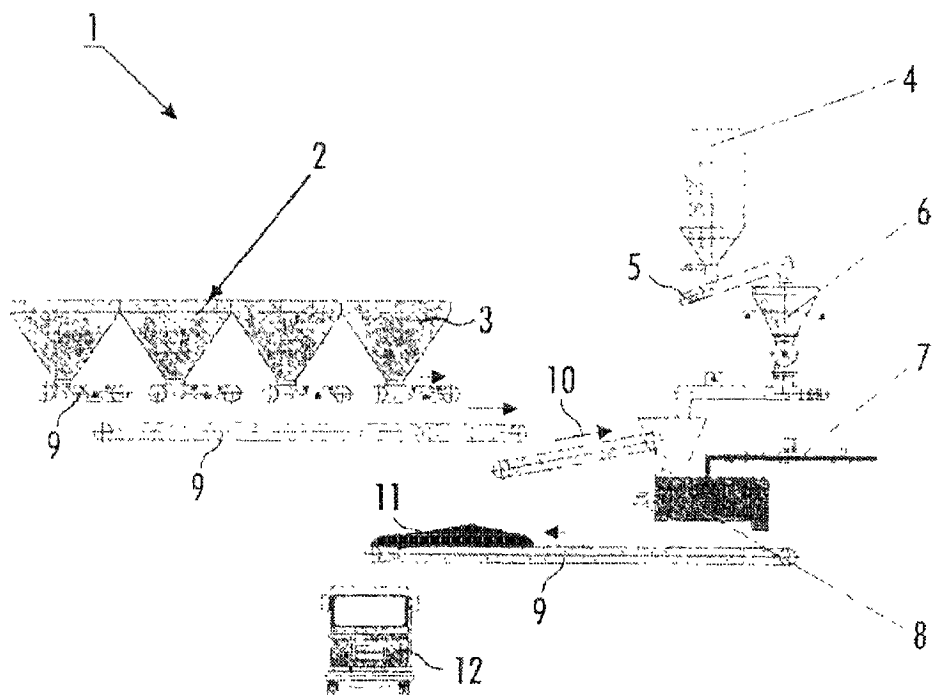


图 1

现有技术

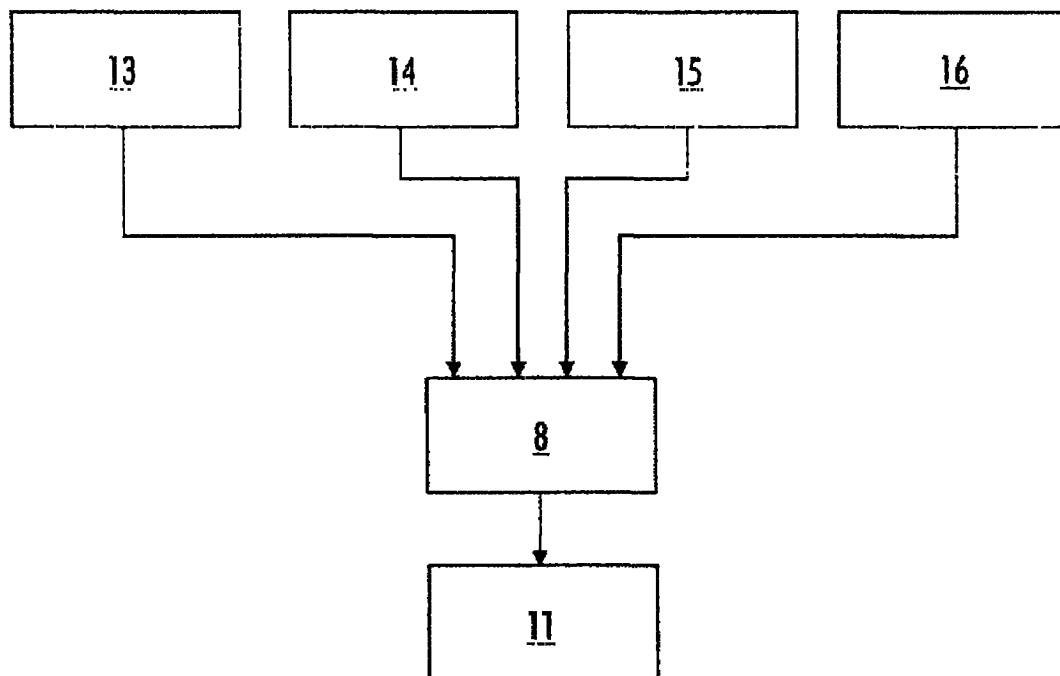


图 2

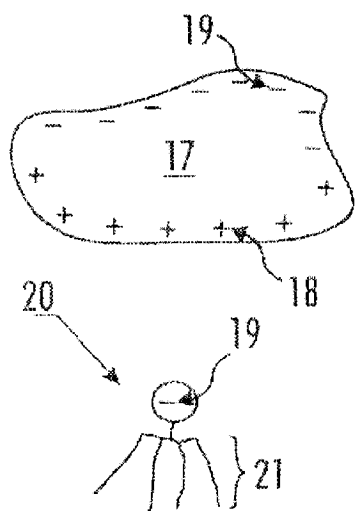


图 3

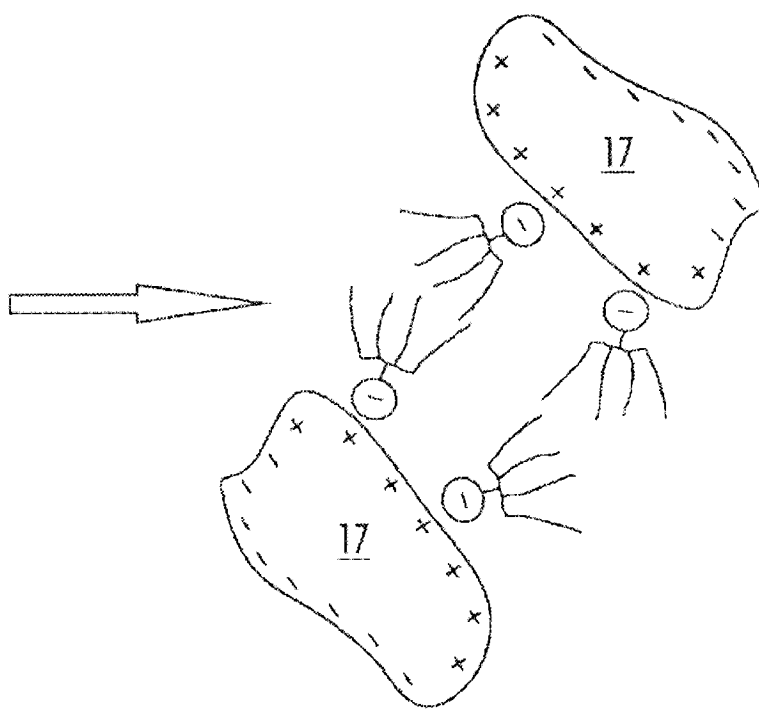


图 4

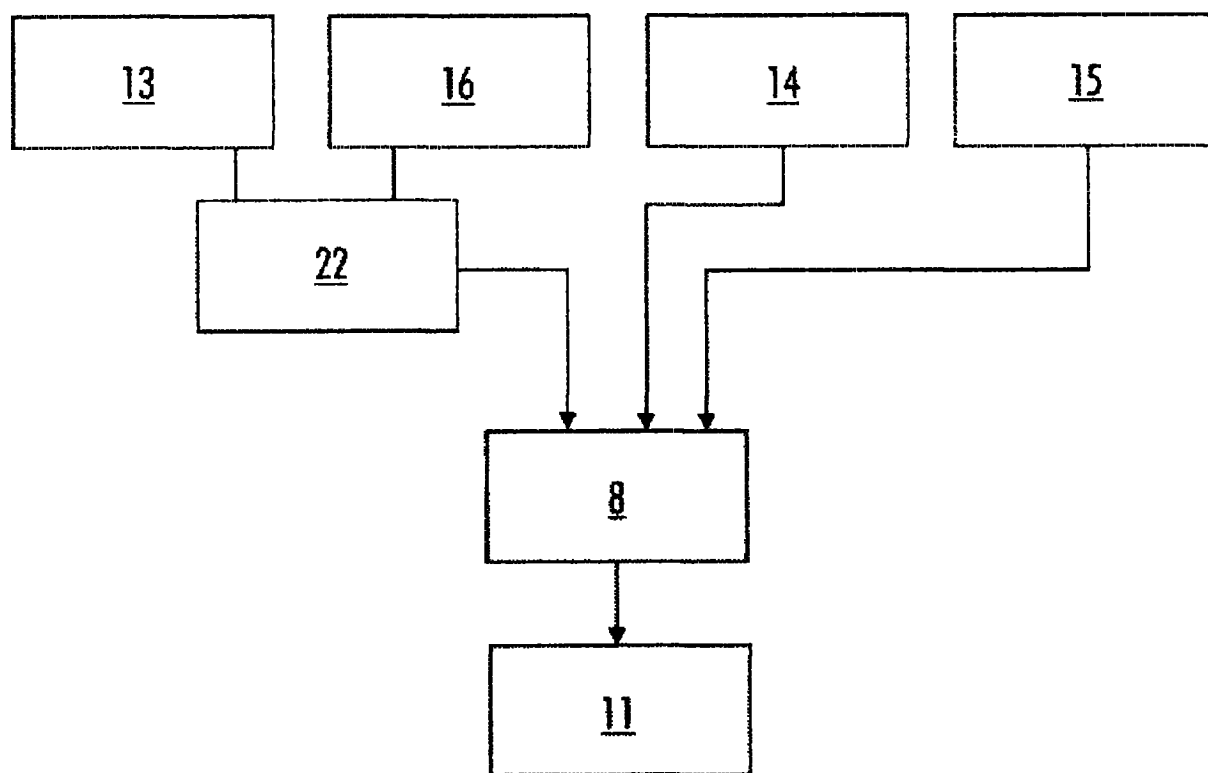


图 5

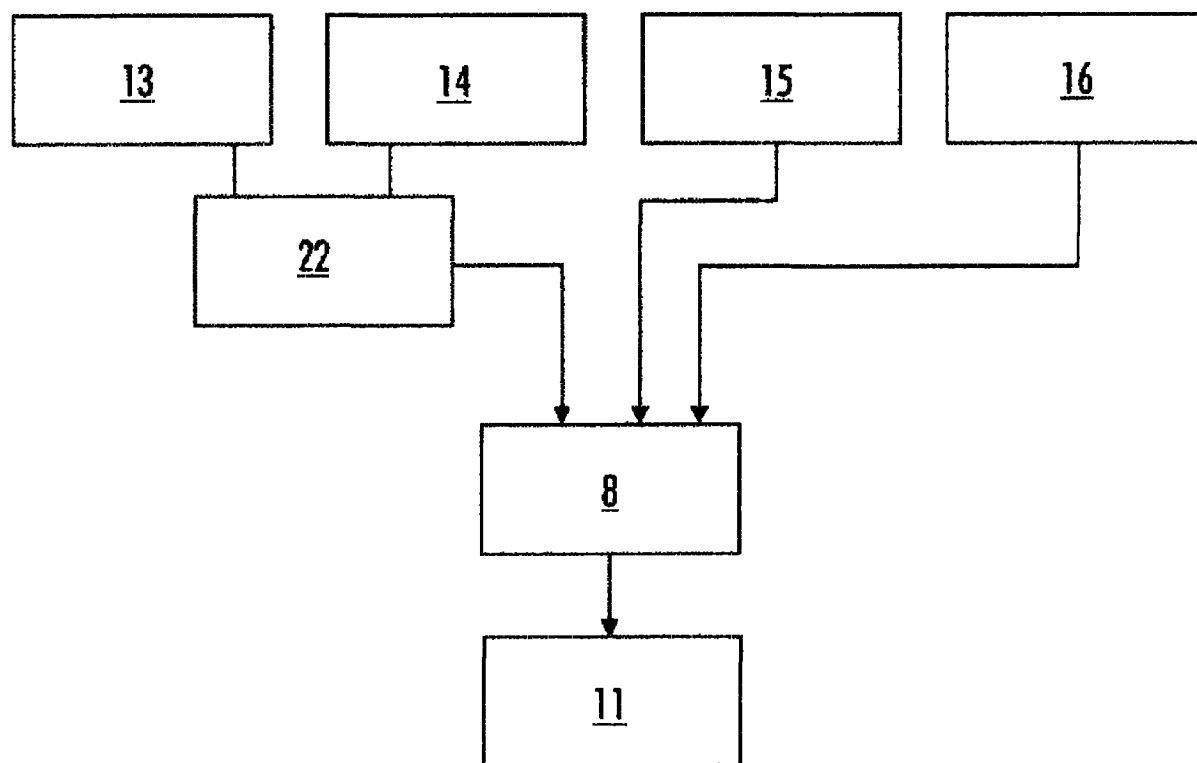


图 6

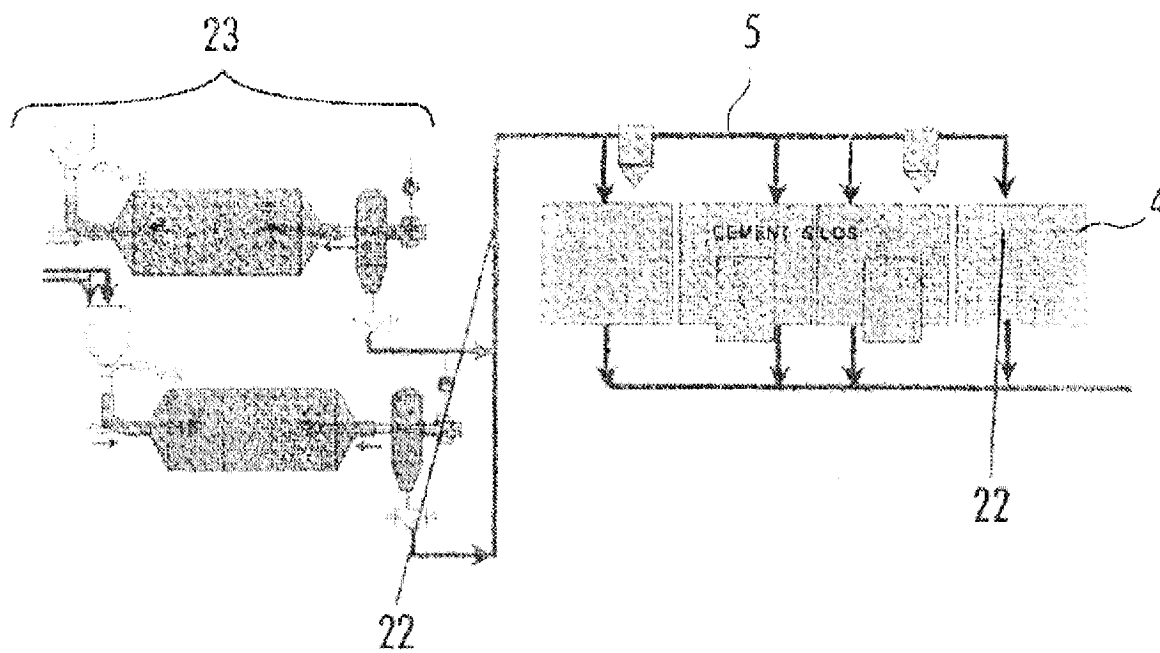


图 7

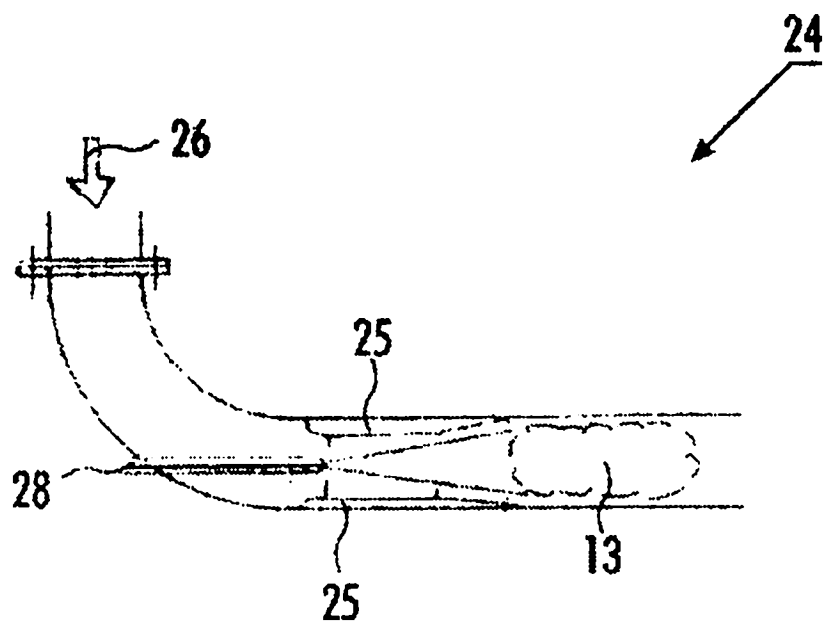


图 8

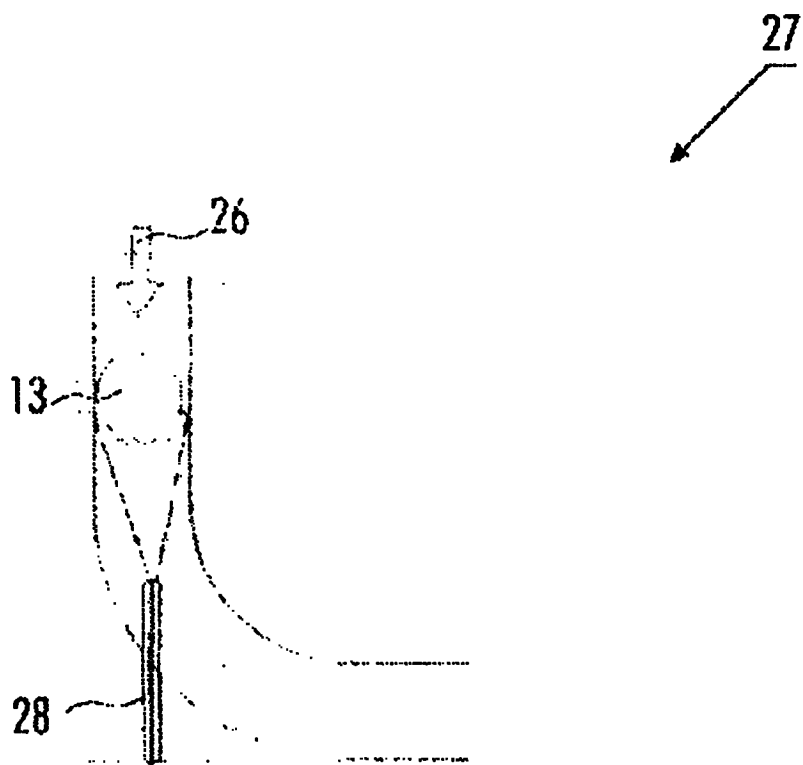


图 9

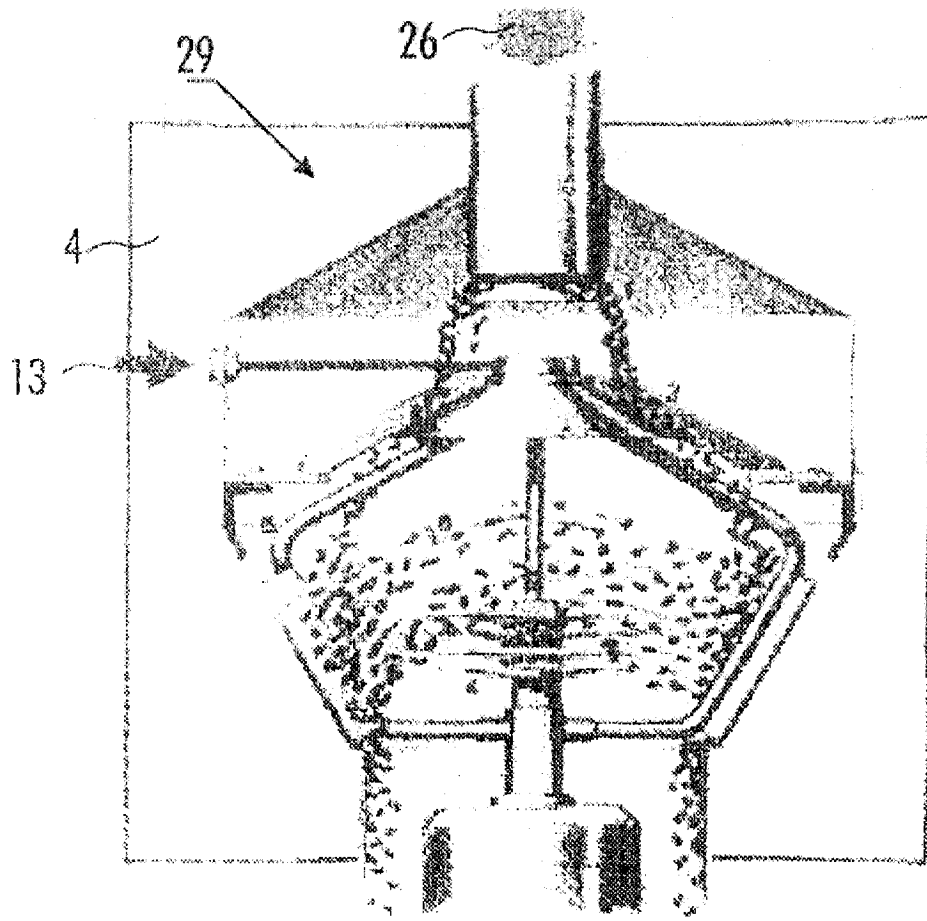


图 10

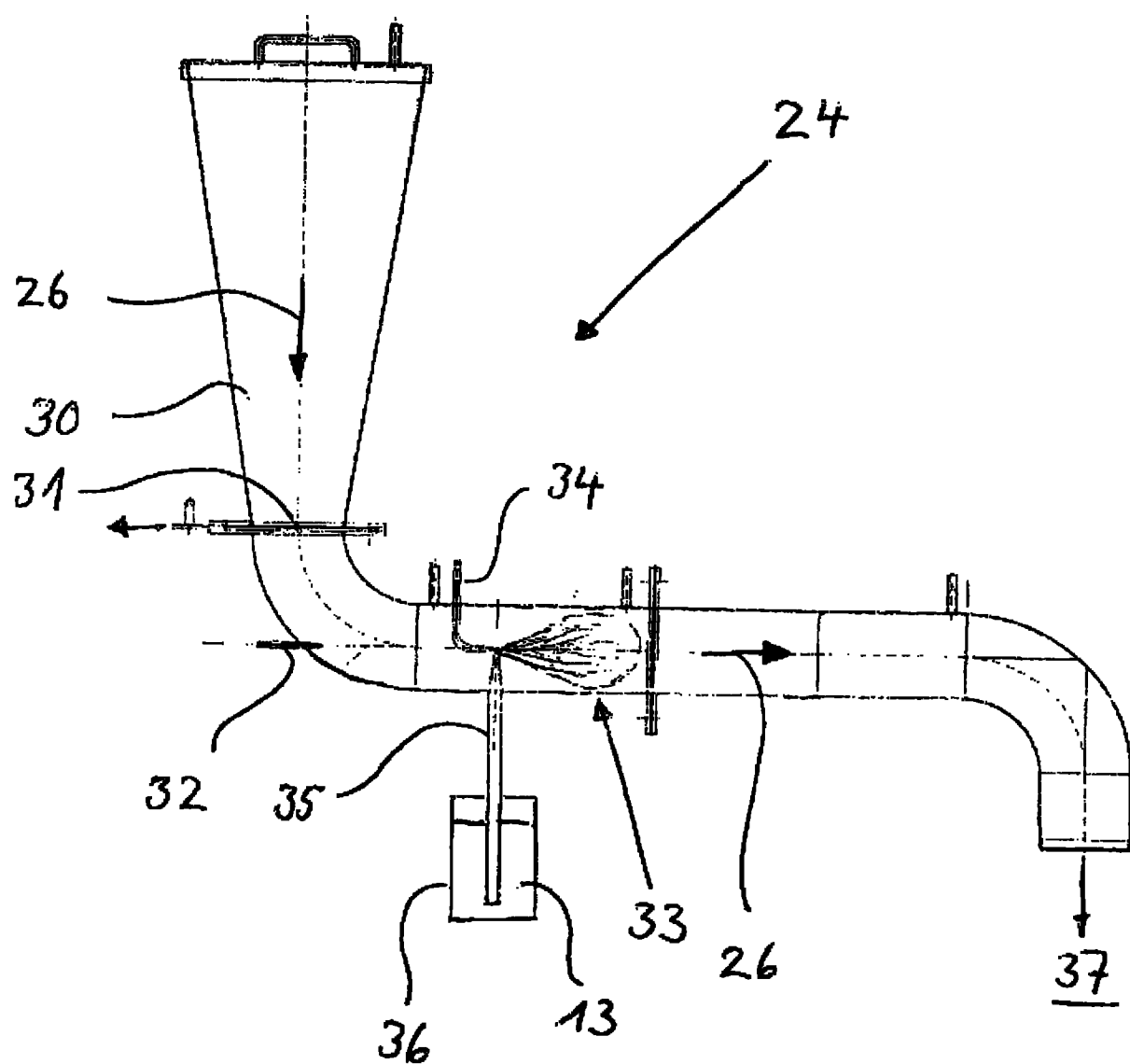


图 11

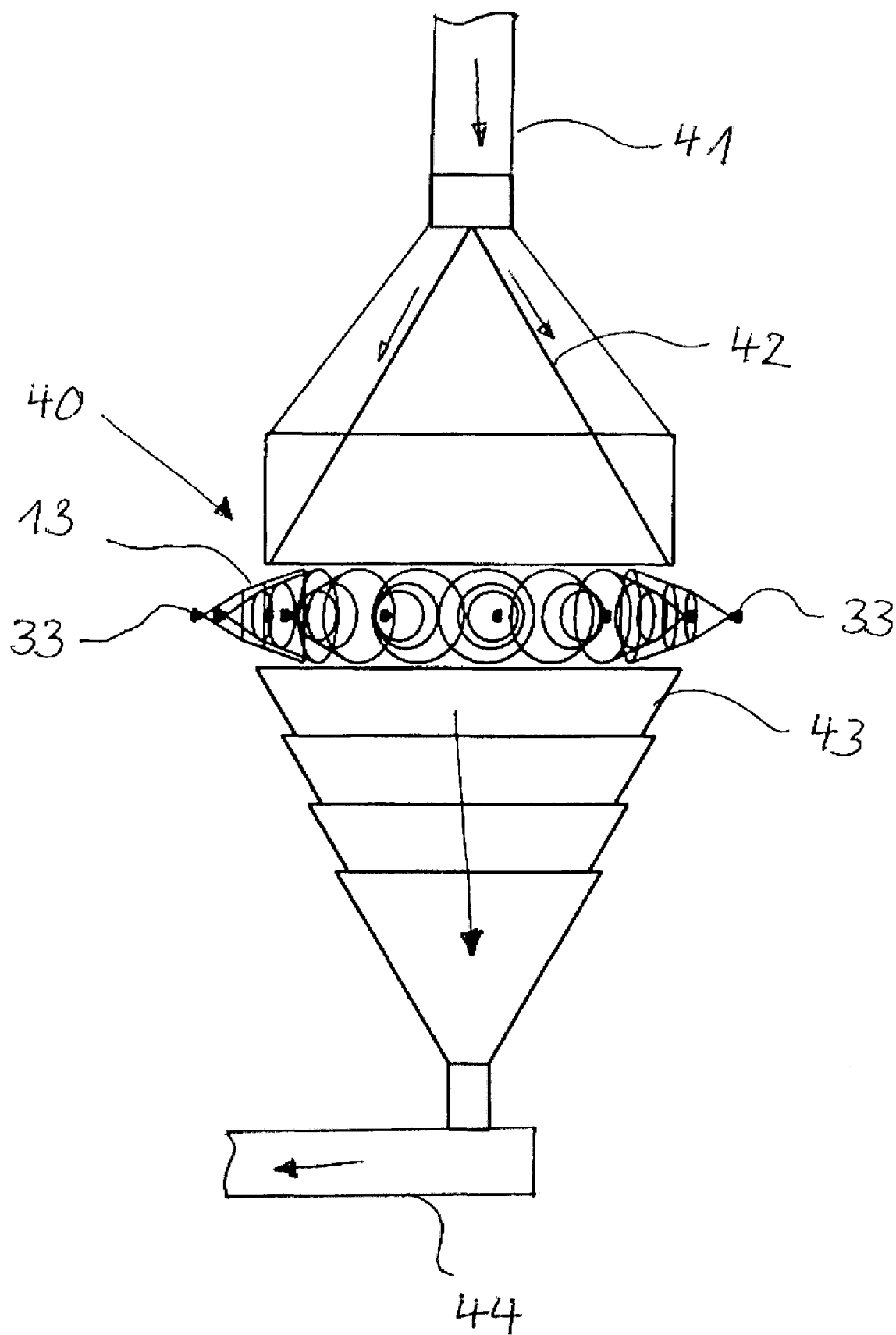


图 12A

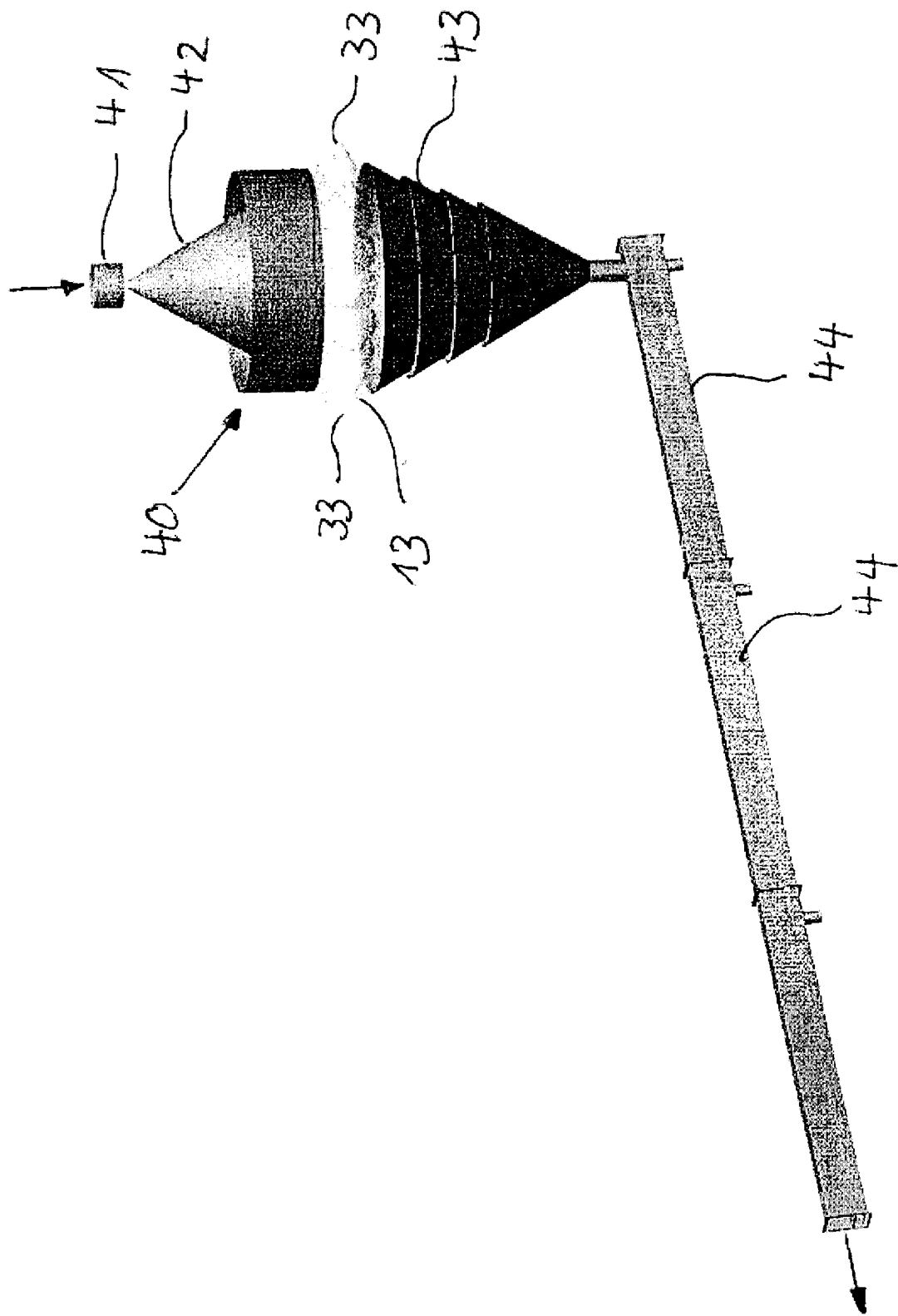


图 12B

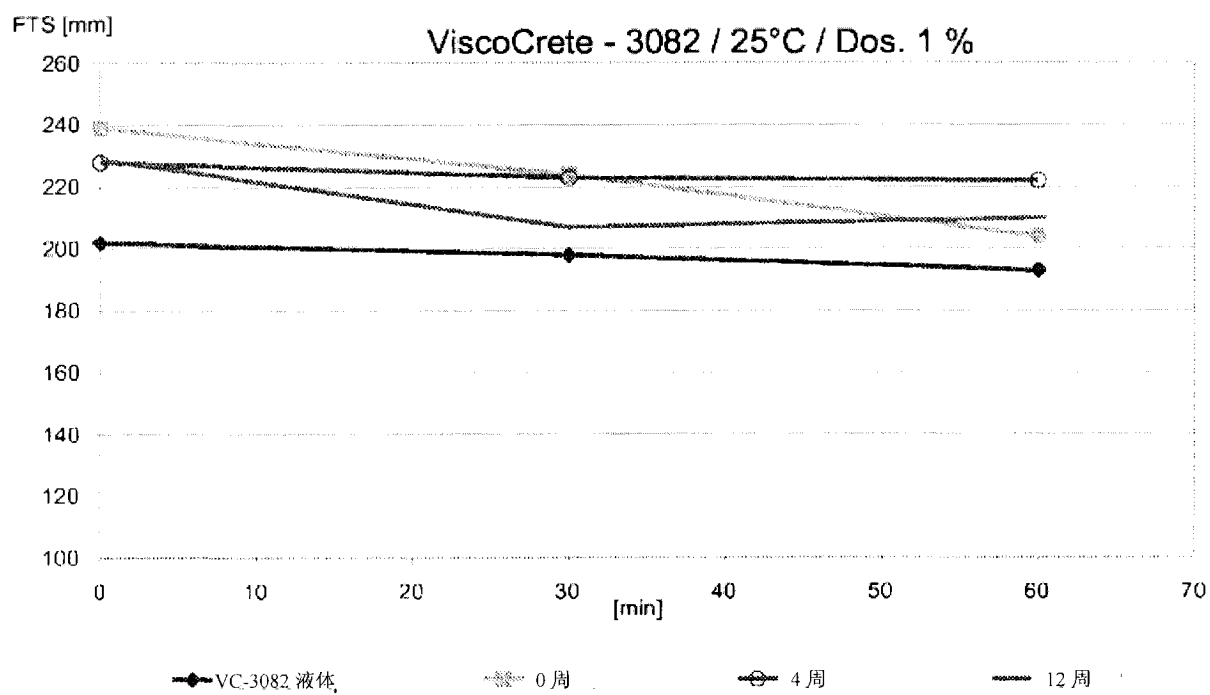


图 13A

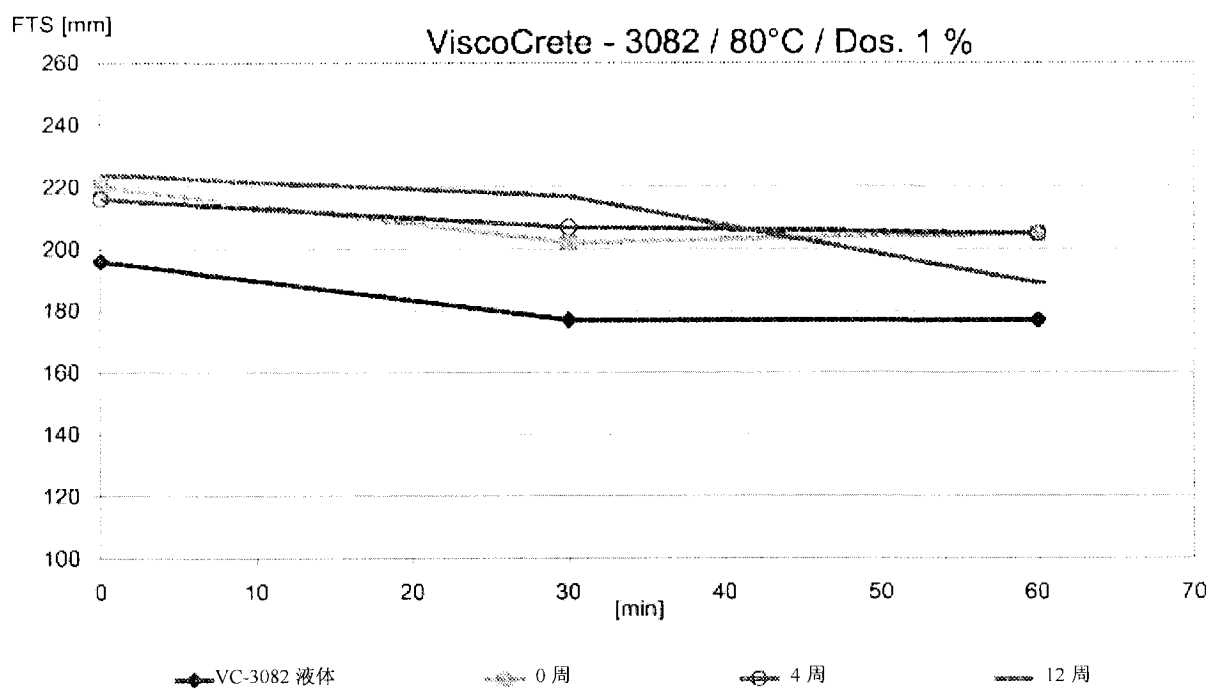


图 13B

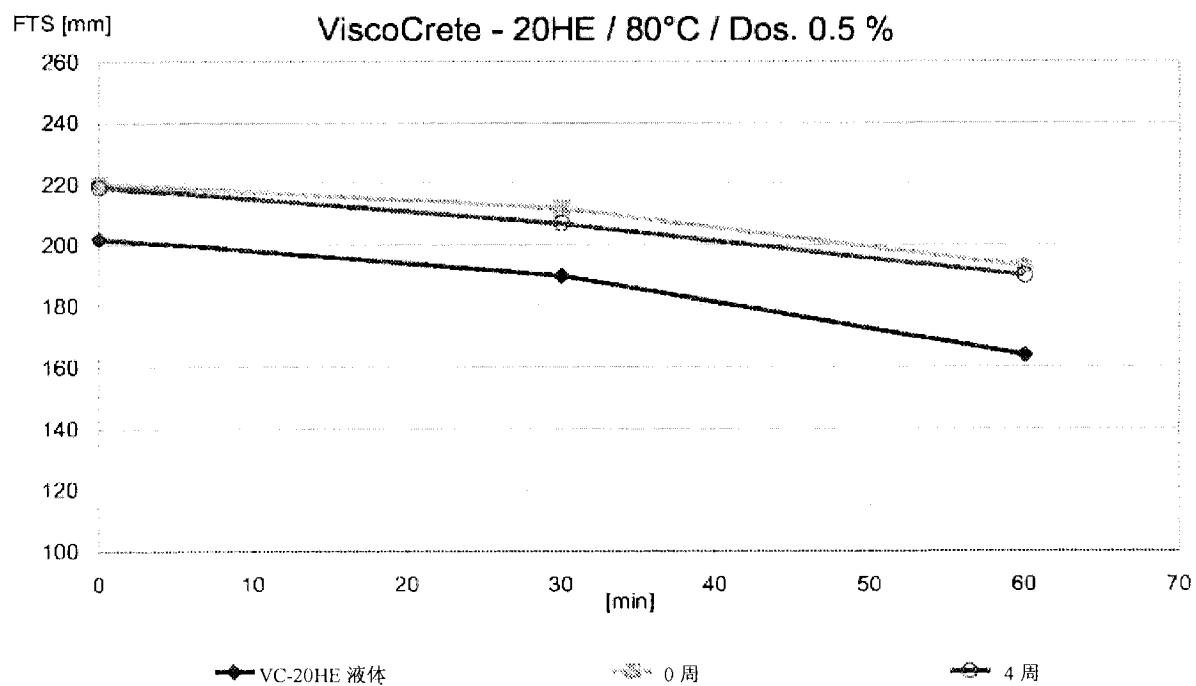


图 14

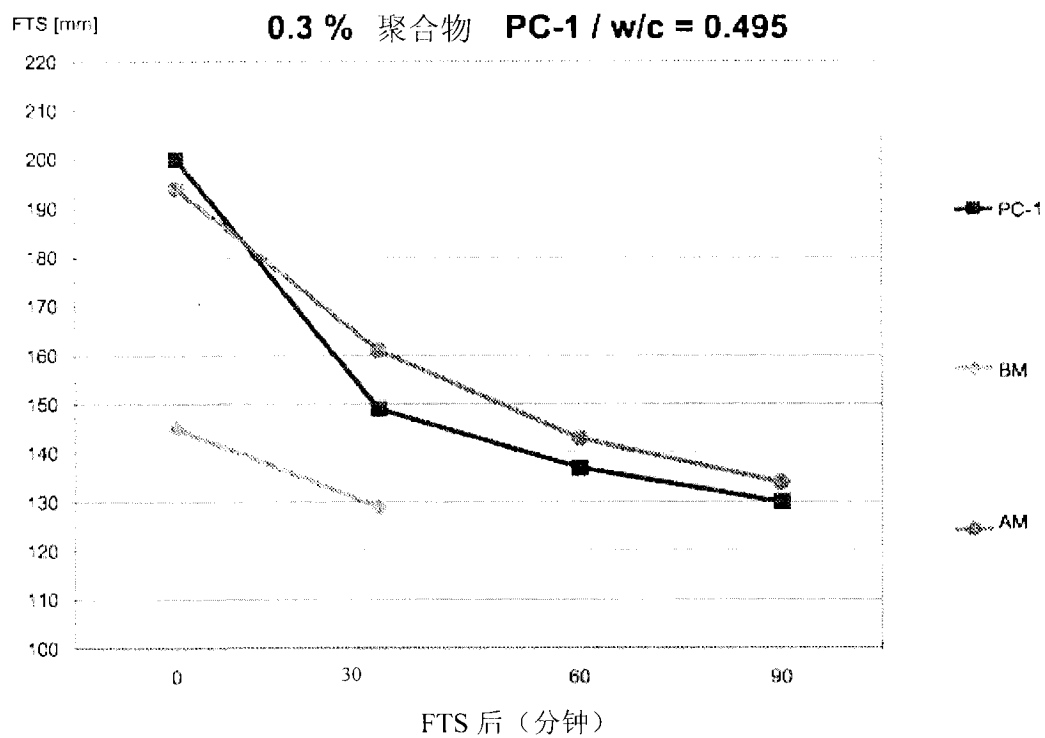


图 15

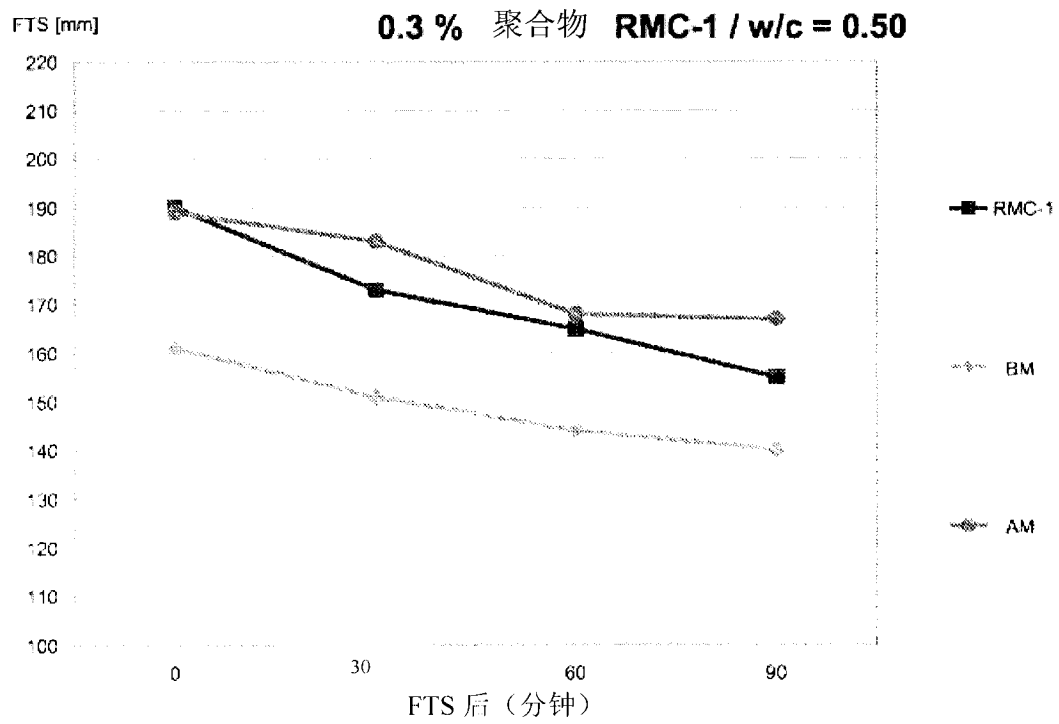


图 16