



(51) МПК  
*C04B 22/06* (2006.01)  
*C04B 24/16* (2006.01)  
*C04B 103/30* (2006.01)  
*C04B 103/60* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008103301/03, 01.02.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 01.02.2008

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2009

(45) Опубликовано: 20.02.2010 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2160723 C2, 20.12.2000. RU 2260572 C1, 20.09.2005. RU 2096372 C1, 20.11.1997. RU 2288197 C1, 27.11.2006. KR 20030064343 A, 31.07.2003. WO 0000447 A1, 06.01.2000. US 6451105 B1, 17.09.2007.

Адрес для переписки:

107023, Москва, ул. Малая Семеновская,  
 11А, стр.4, ОАО "Полипласт"

(72) Автор(ы):

**Вовк Анатолий Иванович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Открытое акционерное общество  
 "Полипласт" (ОАО "Полипласт") (RU)**

## (54) ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЙ МОДИФИКАТОР ДЛЯ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ И СТРОИТЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области строительных материалов, в частности к составам комплексных добавок, используемых в производстве бетонных смесей, строительных растворов, бетонных и железобетонных изделий. Способ получения органо-минерального модификатора для бетонных смесей и строительных растворов включает смешение, мас. %: высокодисперсной активной пуццолановой добавки на основе кремнезема 25-51, не содержащего кремнезем и не обладающего пуццолановой активностью микронаполнителя 40-60,

суперпластификатора 5-20 в смесителе до полной гомогенизации с уплотнением готового продукта до насыпной плотности не менее 650 г/м<sup>3</sup> при следующем соотношении компонентов. Органо-минеральный модификатор характеризуется вышеуказанным способом. Технический результат - снижение водопотребности бетонных и растворных смесей, повышение сохраняемости их подвижности, обеспечение стабильного набора прочности в условиях высушивания. Изобретение развито в зависимых пунктах формулы. 2 н. и 3 з.п. ф-лы, 5 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*C04B 22/06* (2006.01)*C04B 24/16* (2006.01)*C04B 103/30* (2006.01)*C04B 103/60* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2008103301/03, 01.02.2008**(24) Effective date for property rights:  
**01.02.2008**(43) Application published: **10.08.2009**(45) Date of publication: **20.02.2010 Bull. 5**

Mail address:

**107023, Moskva, ul. Malaja Semenovskaja, 11A,  
str.4, OAO "Poliplast"**

(72) Inventor(s):

**Vovk Anatolij Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "Poliplast"  
(OAO "Poliplast") (RU)****(54) ORGANIC MINERAL MODIFIER FOR CONCRETE MIXTURES AND CONSTRUCTION MORTARS AND METHOD OF ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: construction.

SUBSTANCE: method for production of organic mineral modifier for concrete mixtures and construction mortars includes mixing of the following components, wt %: fine-grained active pozzolana additive on the basis of silica 25-51, microfiller which does not contain silica and does not have pozzolana activity, 40-60, superplasticiser 5-20, in mixer till final homogenisation with compaction of

finished product till apparent density of at least 650 g/m<sup>3</sup> at the following ratio of components. Organic mineral modifier is characterised with above described method.

EFFECT: reduced water demand of concrete and mortar mixtures, increased persistence of their mobility, provision of stable strength gain under conditions of drying.

5 cl, 5 tbl

Изобретение относится к области строительных материалов, в частности к составам комплексных добавок, используемых в производстве бетонных и железобетонных изделий, а также строительных растворов, более точно - к составу органо-минерального модификатора для высокопрочных бетонов и способу его получения.

Хорошо известна возможность введения минеральных добавок при производстве цемента. Добавки как пуццолановые, так и наполнители или смесь пуццолановой добавки и наполнителя вводятся на цементных заводах с целью экономии портландцементного клинкера при обеспечении заданной марочной прочности цемента. Однако введение таких добавок необходимо производить путем совместного помола с клинкером [1-2] и обеспечивать тонину помола, не уступающую клинкеру; кроме того, они могут повышать водопотребность [2] как вяжущего, так и бетонных смесей и не обеспечивают получение высокопрочных бетонов.

Поэтому решение проблемы получения высокопрочных бетонов из высокоподвижных бетонных смесей с невысоким уровнем расхода цемента достигается в основном за счет использования органо-минеральных модификаторов.

Известен комплексный модификатор бетона, содержащий дисперсный минеральный компонент, включающий горную породу или ее смесь с золой-уноса и/или с продуктами газоочистки печей, выплавляющих кремнийсодержащие сплавы, пластифицирующую добавку и, возможно, гидроксид кальция при следующем соотношении компонентов, мас. %: дисперсный минеральный компонент - 80-98, пластифицирующая добавка - 2-20, гидроксид кальция - 0-10. При этом дисперсный минеральный компонент в качестве горной породы включает подвергнутый термической обработке каолин и гипс. Указанная добавка обеспечивает высокую марочную и раннюю прочность бетона. В то же время наличие в ней больших количеств гипса и гидроксида кальция снижает водоредуцирующую способность добавки и заметно ускоряет схватывание цементных систем. Кроме того, получение данного модификатора включает энергоемкий процесс дегидратации каолина.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является комплексный модификатор бетона по патенту RU 2160723 (опубл. 20.12.2000) [3], включающий (мас. %): содержащий диоксид кремния дисперсный минеральный компонент (51,9-94,1), химическую добавку (4,7-45,5) и воду (остальное). При этом в качестве дисперсного минерального компонента используют продукты сухой газоочистки печей, выплавляющих кристаллический кремний, и/или ферросилиций, и/или ферросиликохром, или силикокальций, и/или золу-уноса, и/или каолин. В качестве химической добавки используют пластификатор на основе соли поликонденсата  $\beta$ -нафталинсульфокислоты и формальдегида и/или его смесь с нитрилотриметиленфосфоновой кислотой, и/или с комплексной солью нитрилотриметиленфосфоновой кислоты, и/или с оксиэтилендифосфоновой кислотой, и/или с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты, и/или пластификатор на основе соли лигносульфокислоты.

Способ получения указанного комплексного модификатора бетона включает смешение содержащего диоксид кремния дисперсного минерального компонента с водным раствором химической добавки с последующей сушкой и гранулированием полученной смеси в газозвушном потоке.

Недостатками органо-минерального модификатора такого состава являются: высокая удельная поверхность и, как следствие, повышенная водопотребность, а также достаточно быстрая потеря подвижности бетонных смесей даже при наличии

замедлителей схватывания типа НТФ. При твердении в условиях, не обеспечивающих высокую влажность окружающей среды, в бетонах и растворах, приготовленных с использованием модификатора при низких В/Ц- и В/В-отношениях часто наблюдается эффект самовысушивания, приводящий к развитию внутренних напряжений и недобору прочности [4].

Предлагаемое изобретение направлено на решение технической задачи снижения водопотребности бетонных и растворных смесей с органо-минеральным модификатором, повышения сохраняемости подвижности бетонных и растворных смесей с комплексной добавкой и обеспечение высоких прочностных характеристик строительных материалов с модификатором при любых условиях твердения.

Поставленная техническая задача решается таким образом, что в органо-минеральном модификаторе, содержащем дисперсный минеральный компонент и суперпластификатор, дисперсный минеральный компонент включает высокодисперсную активную пуццолановую добавку на основе кремнезема и не содержащий кремнезем и не обладающий пуццолановой активностью микронаполнитель при следующем соотношении компонентов, мас. %:

высокодисперсная активная пуццолановая добавка на основе кремнезема	25-51
не содержащий кремнезем и не обладающий пуццолановой активностью микронаполнитель	40-60
суперпластификатор	5-20

В качестве высокодисперсной активной пуццолановой добавки на основе кремнезема используют микрокремнезем, нанокремнезем, метакаолин, золу рисовой шелухи, золу-уноса, доменный гранулированный шлак или смесь указанных компонентов.

В качестве микронаполнителя органо-минеральный модификатор содержит молотый известняк, молотый доломитизированный известняк, молотый доломит и другие природные и техногенные минеральные вещества, не содержащие кремнезем и не обладающие пуццолановой активностью.

В качестве суперпластификатора используют продукт поликонденсации β-нафталинсульфокислоты и формальдегида, сульфометилированную меламино-формальдегидную смолу, лигносульфонаты, поликарбоксилаты или смесь одного или нескольких указанных продуктов.

Получение органо-минерального модификатора включает смешение указанных компонентов, отличающееся тем, что взятые в заданном соотношении ингредиенты в сухом виде подаются в механический (шнековый, лопастный или иной другой) смеситель непрерывного или периодического действия, в котором осуществляется полная гомогенизация компонентов и уплотнение готового продукта до насыпной плотности не менее 650 кг/м<sup>3</sup>.

Между совокупностью существенных признаков заявляемого изобретения и достигаемым техническим результатом существует причинно-следственная связь.

Использование в качестве минеральной добавки микрокремнезема (средний диаметр частиц 0,5 мкм) позволяет эффективно заполнить пустоты между зернами цемента (средний диаметр 30 мкм). В то же время остается большой разрыв в гранулометрии минеральных частиц при переходе от цемента к мелкому заполнителю (песку), характеризующемуся средним размером частиц 1-2 мм. Использование

микронаполнителя с промежуточной дисперсностью (100-200 мкм) позволяет заполнить пустоты на этом уровне микроструктуры и, соответственно, более эффективно использовать потенциал вяжущих свойств цемента и активной пуццолановой добавки.

5 Высокая дисперсность микрокремнезема обуславливает его повышенную водопотребность, компенсировать которую можно лишь введением суперпластификаторов. Сами по себе кремнеземсодержащие минеральные добавки адсорбируют весьма незначительные количества суперпластификатора [5], однако в  
10 присутствии гидrolитической извести, выделяющейся при гидратации портландцемента, микрокремнезем быстро взаимодействует с ней с образованием значительных количеств низкоосновных гидросиликатов кальция (CSH-фазы). Выделение из раствора CSH-фазы соответствует началу формирования первичной  
15 структуры цементного камня, т.е. потере подвижности. С другой стороны, гидросиликаты кальция способны адсорбировать значительные количества органических добавок; в результате содержание суперпластификатора в жидкой фазе цементных систем быстро понижается, что приводит к еще более быстрой потере подвижности. При наличии в системе не обладающего пуццолановой активностью  
20 микронаполнителя скорость образования CSH-фазы снижается, соответственно замедляется и процесс потери подвижности по обоим механизмам.

Известно, что наличие и содержание вторичных гидросиликатов кальция сказывается и на многих свойствах цементного камня, т.е. на характеристиках затвердевших цементных материалов. С одной стороны, их наличие уплотняет  
25 структуру цементного камня и повышает прочность на сжатие. С другой стороны, CSH-фаза отличается повышенным содержанием физически связанной воды и пониженным - химически связанной [6]. В условиях низких значений В/Ц в бетонах это может приводить к эффекту «самовысушивания» и снижению прочностных  
30 показателей при гидратации в условиях пониженной влажности окружающей среды.

Более подробно техническая сущность изобретения и достигаемые эффекты могут быть проиллюстрированы следующими примерами.

Проверку свойств органо-минеральных добавок по настоящему изобретению проводили на бетонной смеси состава (кг/м<sup>3</sup>): цемент - 440, песок - 705, щебень - 1140,  
35 вода - до подвижности П5. Подвижность определяли по ГОСТ 10181.1, а прочность бетона различного возраста нормального хранения - по результатам испытаний образцов-кубов 10×10×10 см по ГОСТ 10180. Химический состав активных минеральных добавок приведен в табл.5.

40 Влияние добавок прототипа и по данной заявке на водопотребность и плотность бетонных смесей, а также прочность бетона на сжатие приведены в табл.1, 2.

При низком содержании микрокремнезема (запредельный состав, №1) не обеспечивается достаточная степень заполнения пустот (объемная масса бетонной смеси ниже 2500 кг/м<sup>3</sup>) и не достигаются высокие прочностные характеристики  
45 бетона ( $R_3 \leq 30$  МПа,  $R_{28} < 70$  МПа). При содержании суперпластификатора в органо-минеральном модификаторе менее 5% (состав №6) заданная подвижность достигается при лишь высоком В/Ц и при этом не обеспечивается достаточное уплотнение бетонной смеси. При высоком содержании суперпластификатора (состав  
50 №8) проявляется выраженный эффект замедления гидратации и набора прочности. В обоих случаях не достигается требуемый уровень механической прочности ( $R_{28} < 70$  МПа). Органо-минеральный модификатор во всем заявленном интервале составов обеспечивает высокие технологические характеристики бетонных смесей ( $V/C \leq 0,34$ ,

плотность  $\geq 2500$  кг/м<sup>3</sup>) и механические характеристики бетонов ( $R_3 > 30$  МПа,  $R_{28} > 70$  МПа). Добавка-прототип при наиминимуме содержании суперпластификатора (строка 10) требует высокого расхода воды, а при наивысшем (строка 9) - замедляет набор ранней прочности, хотя в зрелом возрасте в обоих случаях обеспечивает высокую прочность ( $R_{28} \geq 70$  МПа).

При одинаковом содержании суперпластификатора добавка по предлагаемому изобретению и добавка-прототип характеризуются примерно одинаковым влиянием на водопотребность бетонных смесей, однако существенно отличаются по влиянию на сохраняемость подвижности. Для предлагаемого состава модификатора потеря подвижности за 1 час составляет 3-4 см, а для прототипа - 7-9 см (т.е. сохраняемость подвижности по ГОСТ 40359-2003 - менее 1 часа).

В таблице 3 приведены значения прочности на сжатие образцов-кубов, твердевших в условиях камеры нормального твердения ( $\varphi=95\%$ ) и в лабораторном помещении ( $\varphi=60\%$ ). Если при высокой относительной влажности бетоны с предлагаемой добавкой и добавкой-прототипом показали примерно одинаковую прочность во все сроки испытаний, то при низкой влажности, уже начиная с 3 суток, в образцах с добавкой-прототипом отмечалось заметное снижение прочности, прогрессирующее во времени.

Данные, приведенные в табл.4, иллюстрируют примеры получения органо-минерального модификатора по заявке в промышленном механическом смесителе (периодического действия, 1 м<sup>3</sup>, лопастный) на основе микрокремнезема, молотого известняка и различных суперпластификаторов. Во всех случаях (как при применении индивидуальных суперпластификаторов, так и их смесей) была достигнута требуемая насыпная плотность конечного продукта ( $\geq 650$  кг/м<sup>3</sup>), а при использовании полученных органо-минеральных модификаторов достигалась заданная подвижность при невысоком водосодержании и высокая прочность в 28 суточном возрасте.

Приведенные примеры не исчерпывают всех возможных вариантов получения органо-минерального модификатора по данной заявке и не полностью раскрывают технический потенциал модификатора при использовании его в бетонах и строительных растворах, но наглядно демонстрируют возможности, обеспечиваемые данным модификатором по сравнению с существующими аналогами.

#### Литература

1. Бутт Ю.М., Огороков С.Д., Сычев М.М., Тимашев В.В. Технология вяжущих веществ. «Высшая школа», М., 1965.
2. Гершберг О.А. Технология бетонных и железобетонных изделий. М., 1957.
3. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Жигулев Н.Ф. Способ приготовления комплексного модификатора бетона и комплексный модификатор бетона (варианты). Патент РФ 2160723, опубл. 20.12.2000 г.
4. Фаликман В.Р., Сорокин Ю.В., Калашников О.О. «Внутренний уход» за особовысокопрочными быстротвердеющими бетонами. Технологии бетонов. 2006. №5 (10), С.46-48.
5. Jolicoeur C., Nkinamubanzi P.C., Simard M.A., Piotte M. American Concrete Institute. Scientific Publication SP 148-4, 1994. P.63.
6. Feldrappe V., Müller Ch. Effects of freeze-thaw attack on dense high-strength concrete. Concrete Technology Reports. 2004-2006, p.17-27.

№№	Состав добавки, масс.%				Характеристики бетонной смеси					Прочность бетона на сжатие, МПа		
	АПД	МН	СП	Вода	добавка, %	вода, л/м <sup>3</sup>	В/Ц	ОК, см	Плотность кг/м <sup>3</sup>	3 сут	7 сут	28 сут
1	20	75	5		10	158	0,36	21	2491	30	42	62
2	26	60	14		10	135	0,31	22	2520	39	65	74
3	41	52	7		10	146	0,33	21	2505	44	63	72
4	50	40	10		10	143	0,33	21	2507	45	66	75
5	51	43	6		10	148	0,34	20	2502	48	67	75
6	50	47	3		10	165	0,38	20	2483	37	54	63
7	38	42	20		10	140	0,32	22	2510	38	58	71
8	40	35	25		10	135	0,31	22	2508	31	52	67
9	51,9	-	45,5	2,6	10	128	0,29	22	2478	21	55	71
10	94,1	-	4,7	1,2	10	175	0,40	20	2480	38	67	70

Взаимосвязь состав органо-минерального модификатора - свойства бетонов

АПД - активная пуццолановая добавка (микрокремнезем)

МН - микронаполнитель

СП - суперпластификатор

Таблица 2

Влияние органо-минеральных модификаторов на сохранение подвижности бетонных смесей

№№	Состав добавки, масс.%			добавка, %	вода, л/м <sup>3</sup>	В/Ц	ОК, см		
	АПД	МН	СП				5 мин	30 мин	60 мин
11	50	40	10	15	135	0,31	22	20	18
12	51	33	16	15	128	0,29	23	21	20
13	90	-	10	15	135	0,31	21	17	12
14	82	-	18	15	130	0,30	22	19	15

Таблица 3

Кинетика твердения бетонов с органо-минеральными модификаторами при разной относительной влажности

№№ по табл.2	Прочность на сжатие, МПа					
	при относительной влажности 95%			при относительной влажности 60%		
	3 сут	7 сут	28 сут	3 сут	7 сут	28 сут
11	40	70	80	40	69	78
12	35	69	83	35	68	82
13	43	72	81	40	68	72
14	39	70	82	37	67	74

Таблица 4

Влияние типа суперпластификатора на свойства органо-минерального модификатора

№№	состав модификатора, %			насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	дозировка, %	вода, л/м <sup>3</sup>	ОК, см	плотность, кг/м <sup>3</sup>	R <sub>28</sub> , МПа	
	АПД	МН	суперпластификатор тип							
1	45	45	нафталинформальдегидный (НФ)	10	730	15	133	22	2513	81
2	51	37	меламинформальдегидный	12	720	15	130	22	2520	84
3	51	44	поликарбоксилатный (ПК)	5	670	10	120	21	2508	85
4	51	44	лигносульфонатный (ЛС)	5	660	10	131	20	2500	80
5	51	44	ПК+ЛС	5	670	10	125	21	2505	83
6	49	41	НФ+ЛС	10	700	10	128	21	2508	83

Таблица 5

Характеристика высоко дисперсных активных пуццолановых добавок

№№	Вид добавки	Массовая доля, %							п.п.п., %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /т
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O		

1	Микрокремнезем	93,0	0,8	0,7	0,2	0,6	0,6	1,0	0,2	1,9	16,8
2	Нанокремнезем	99,8	-	-	-	-	-	-	-	0,8	125
3	Зола-унос	54,1	22,1	7,7	5,1	0,7	0,3	5,1	0,2	4,7	0,65
4	Метакаолин	52,5	44,5	0,3	-	0,2	0,2	0,8	-	1,5	15,1
5	Доменный гранулированный шлак	35,0	13,1	0,7	41,4	7,1	0,3	0,3	1,0	1,1	0,44

### Формула изобретения

1. Способ получения органоминерального модификатора для бетонных смесей и строительных растворов, включающий смешение высокодисперсной активной пуццолановой добавки на основе кремнезема, не содержащего кремнезем и не обладающего пуццолановой активностью микронаполнителя и суперпластификатора, взятых в сухом виде, в смесителе до полной гомогенизации с уплотнением готового продукта до насыпной плотности не менее  $650 \text{ г/м}^3$  при следующем соотношении компонентов, мас. %:

указанная высокодисперсная активная добавка на основе кремнезема	25-51
указанный микронаполнитель	40-60
суперпластификатор	5-20

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве указанной высокодисперсной активной добавки используют микрокремнезем, нанокремнезем, метакаолин, золу рисовой шелухи, золу-унос, доменный гранулированный шлак или смесь указанных компонентов.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве указанного микронаполнителя используют молотые известняк, доломитизированный известняк, доломит и другие природные или техногенные минеральные вещества, не содержащие кремнезем и не обладающие пуццолановой активностью.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве суперпластификатора используют продукт поликонденсации  $\beta$ -нафталинсульфокислоты и формальдегида, сульфометилированную меламиноформальдегидную смолу, лигносульфонаты, поликарбоксилаты или смесь одного или нескольких указанных продуктов.

5. Органоминеральный модификатор для бетонных смесей и строительных растворов, характеризующийся тем, что он получен способом по любому из пп.1-4.