

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C04B 24/32

C04B 28/00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95192619.5

[45]授权公告日 2000 年 6 月 7 日

[11]授权公告号 CN 1053171C

[22]申请日 1995.2.20 [24]颁证日 2000.3.3

[21]申请号 95192619.5

[30]优先权

[32]1994.2.22 [33]JP [31]24365/1994

[86]国际申请 PCT/JP95/00241 1995.2.20

[87]国际公布 WO95/22510 日 1995.8.24

[85]进入国家阶段日期 1996.10.17

[73]专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都中央区

[72]发明人 泉达男 山室穗高

仓良明 村原伸

审查员 苗 强

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 杨丽琴

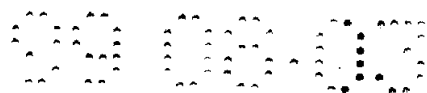
权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 水凝性组合物及其制造方法

[57]摘要

本发明的水凝性组合物的特征在于包括:由憎水化末端羟基的羟基值为 50K OHmg/g 以下的聚烯化氧衍生物构成的水溶性聚合物,重均分子量为 50 00 以下的表面活性剂、高性能减水剂和水凝性粉状物,其具有高流动性、抗骨料分离性和高强度,在混凝土的使用方法和施工方法方面得到了很大改善,尤其是在制造混凝土制品过程中在消除噪音、制造合理化方面取得了明显效果。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种水凝性组合物，其包含有下述组分：

(a) 分子内具有添加 10-2000 摩尔烯化氧单元形成的聚氧化烯链、和具有憎水化分子末端的至少一种选自下列物质的聚氧化烯衍生物，其添加量为
5 制备水凝性组合物需用水量的 0.1-5.0wt%，

(i) 由分子内有 6-30 个碳原子的一元醇、在分子内有 6-30 个碳原子的一元羧酸、在分子内有 6-30 个碳原子的一元硫醇或者在分子内有 6-30 个碳原子的烷基（苯）酚，添加 10-1000 摩尔烯化氧得到的烯化氧加合物、与有 2-6 个环氧基的化合物、二羧酸、二羧酸酐、或者二异氰酸酯反应制
10 得的反应产物，

(ii) 由含 6-30 个碳原子的环氧化合物、含 6-30 个碳原子的脂肪酸或含 6-30 个碳原子的异氰酸烷基酯与由 10-2000 摩尔烯化氧聚合得到的聚烯化氧反应制得的反应产物，

(iii) 由选自含 2-6 个环氧基的化合物、二羧酸、二羧酸酐和二异
15 氰酸酯的 1 种以上化合物，与含 10-2000 摩尔氧化烯链的聚（亚烷基）二醇反应，然后将生成的产物与含 6-30 个碳原子的环氧化合物、含 6-30 个碳原子的脂肪酸或含 6-30 个碳原子的异氰酸烷基酯反应制得的反应产物，

(b) 一种重均分子量为 5000 以下的、选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂和非离子表面活性剂的至少一种增粘促进剂，其
20 添加量是 (a) 成分添加量的 0.1-10 倍（重量比），阴离子表面活性剂选自十二（烷）基硫酸盐、烷基苯磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、马来酸酐共聚物的盐，非离子表面活性剂选自聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酚醚、聚氧乙烯·苯乙烯化酚醚、聚氧乙烯三联苯酰化邻（位）苯基酚醚、聚氧乙烯聚氧丙烯辛基酚醚、聚氧乙烯烷基胺，阳离子表面活性
25 剂选自烷基三甲基铵氯化物、烷基苄基二甲基铵氯化物、烷基胺乙酸盐，以及两性表面活性剂选自椰子甜菜碱，

(c) 一种高效减水剂，其添加量为水泥用量的 0.3-3.0 重量%，和

(d) 一种水凝性粉状物，选自水泥或者颗粒细度 $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上的微细粉末与水泥的混合物，该颗粒细度 $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上微细粉末选自高炉渣、烟尘、
30 氧化硅烟、石粉中至少一种。

2. 按照权利要求 1 的水凝性组合物，其中的增粘促进剂 (b) 是亲水亲油平衡值为 12-18 的非离子表面活性剂。

- 及两性表面活性剂选自椰子甜菜碱,
- (c) 一种高效减水剂, 其添加量为水泥用量的 0.3 ~ 3.0 重量%, 和
- (d) 一种水凝性粉状物, 选自水泥或者颗粒细度 $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上的微细粉末与水泥的混合物, 该颗粒细度 $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上微细粉末选自高炉渣、烟尘、
- 5 氧化硅烟、石粉中的至少一种。

说明书

水凝性组合物及其制造方法

产业上的利用领域

- 5 本发明涉及具有高流动性的不需要压实的水凝性组合物，更具体地说是涉及提高作为建筑材料和二次产品原料使用的混凝土、砂浆和糊状物的粘性和流动性、在抗骨料、水泥与水的分离性能方面具有优良性质，不需要利用振动器的振动进行压实的水凝性组合物。

背景技术

- 10 过去作为混凝土组合物的施工方法，通常包括向配置钢筋的模型板内投入混凝土，通过振动器的振动进行压实。但是，浅注时振动器导致的噪音公害和水泥业界的人员不足已成为近年来要解决的突出问题。

- 15 为了解决这些问题，虽然对有关不需要振动压实而利用水泥本身的自填充性的研究已经开始，但目前的现状是在技术上还未能达到实用化。

特开平 5-85788 号专利公报中提出了利用高效减水剂和带有烯化氧链的水溶性聚合物的自填充用混凝土组合物。这种混凝土组合物虽然在刚刚制成之后有良好的抗分离性和本身的自填充性，但是随着时间的推移本身的自填充性下降。

- 20 发明内容

本发明者为了解决上述问题进行了专心研究，结果找到了既有高流动性、抗骨料分离性大、又具有其自填充性随时间推移的下降很少的混凝土组合物，从而完成了本发明。

- 25 具体地说本发明提供了具有以下特征的水凝性组合物，即本发明水凝性组合物的特征是含有下述组分：

(a) 分子中有添加 10-2000 摩尔烯化氧单元形成的聚氧化烯链并具有憎水化分子末端的聚氧化烯衍生物，

(b) 重均分子量为 5000 以下的增粘促进剂，

(c) 高效减水剂，和

- 30 (d) 水凝性粉状物。

本发明也提供了特征如下的水凝性组合物，它含有：由憎水化末端羟基的羟基值为 50KOHmg/g 以下的聚烯化氧衍生物形式的水溶性聚合

物、重均分子量为 5000 以下的增粘促进剂、高效减水剂和水凝性粉状物。在本发明的实施方案中，聚烯化氧衍生物最好是如下三种反应产物之一，一种是由在分子内有 6-30 个碳原子的一元醇、在分子内有 6-30 个碳原子的一元硫醇或者在分子内有 6-30 个碳原子的烷基(苯)酚中
 5 添加 10-1000 摩尔烯化氧得到的烯化氧加合物，与有 2-6 个环氧基的化合物、二羧酸、无水二羧酸或者二异氰酸酯反应制得的反应产物；一种最好是由有 6-30 个碳原子的环氧化合物、含 6-30 个碳原子的脂肪酸或者含 6-30 个碳原子的异氰酸烷基酯与由 10-2000 摩尔烯化氧聚合得到的聚烯化氧反应制得的反应产物；一种是由选自含 2-6 个环氧
 10 基的化合物、二羧酸、二羧酸酐和二异氰酸酯中的至少一种化合物，与由 10-2000 摩尔烯化氧聚合得到的聚烯化氧反应，再使得到的产物与含 6-30 个碳原子的环氧化合物、含 6-30 个碳原子的脂肪酸或含 6-30 个碳原子的异氰酸烷基酯反应制得的反应产物。

作为不需要压实的混凝土使用本发明水凝性组合物时，在按照
 15 JISA1101 规定的坍落度试验中，坍落流动值需要在 50cm 以上。为了确保足够的填充性，坍落流动值最好为 50-70cm。坍落流动值小于 50cm，不能确保足够的填充性。坍落流动值如果大于 70cm，则引起水泥浆与砾石的分离，在钢筋间发生砾石封闭，结果不能保证得到充分的填充性。

作为本发明的水凝性粉状物，可以是水泥或者颗粒细度 $3000\text{cm}^2/\text{g}$
 20 以上的微细粉末与水泥的混合物。作为颗粒细度 $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上微细粉末虽然可以使用从高炉渣、烟尘、氧化硅烟、石粉等中选取的 1 种或 2 种以上的微细粉末，但是如果从成本以及来源方面考虑，则高炉渣、烟尘和石粉是理想的。微细粉末的细度从抗分离性的观点考虑，是比表面积越高越好。例如，对高炉渣来说，比表面最好是 $5,000-10,000\text{cm}^2/\text{g}$ 。
 25 即使粉末的颗粒细度在该范围以下，如掺入量多也可得到所要求的抗分离性。

作为本发明中使用的、在分子中含有添加 10-2000 摩尔烯化氧单元形成的聚氧化烯链并且有憎水化分子末端的聚氧化烯衍生物的实例，可以举出下述(1)-(3)中的化合物。

30 (1) 由分子内有 6-30 个碳原子的一元醇、分子内有 6-30 个碳原子的一元羧酸、在分子内有 6-30 个碳原子的一元硫醇或者在分子内有 6-30 个碳原子的烷基(苯)酚添加 10-1000 摩尔烯化氧得到的烯化氧

加合物，与有 2 - 6 个环氧基的化合物、二羧酸、二羧酸酐或者二异氰酸酯反应制得的反应产物，

5 (2) 由含 6 - 30 个碳原子的环氧化合物、含 6 - 30 个碳原子的脂肪酸或含 6 - 30 个碳原子的异氰酸烷基酯与由 10 - 2000 摩尔烯化氧聚合得到的聚烯化氧反应制得的反应产物，

10 (3) 由选自含 2 - 6 个环氧基的化合物、二羧酸、二羧酸酐和二异氰酸酯的 1 种以上化合物，与含 10 - 2000 摩尔氧化烯链的聚(亚烷基)二醇反应，然后将生成的产物与含 6 - 30 个碳原子的环氧化合物、含 6 - 30 个碳原子的脂肪酸或含 6 - 30 个碳原子的异氰酸烷基酯反应制得的反应产物。

本发明中，作为分子内含有 6 - 30 个碳原子的一元醇、分子内含有 6 - 30 个碳原子的一元羧酸、分子内含 6 - 30 个碳原子的一元硫醇或分子内含 6 - 30 个碳原子的烷基(苯)酚的代表例，可以是像辛基(苯)酚、壬酚、十二(烷)基酚、二戊基(苯)酚、二辛基(苯)酚或二壬酚这样的烷基(苯)酚，像十二(烷)基醇、十三(烷)醇、十六(烷)基醇、2 - 己基癸基醇或十八(烷)基醇这样的一元脂肪族醇，像辛酸、十二(烷)酸、十八(烷)酸、油酸这样的一元羧酸，像松香醇这样的脂环一元醇或像十二烷硫醇这样的一元脂肪族硫醇等，也可以使用它们的 1 种或 2 种以上的混合物。

20 适于本发明使用的烯化氧加合物，如上所述，是在分子内含 6 - 30 个碳原子的一元醇、分子内含有 6 - 30 个碳原子的一元羧酸、含有 6 - 30 个碳原子的一元硫醇或含有 6 - 30 个碳原子的烷基(苯)酚，用已知的方法、使氧化乙烯单独或使氧化乙烯和氧化丙烯两者以 10 - 1000 摩尔，最好是 50 - 750 摩尔经无规或嵌段加成的产物。

25 作为烯化氧，在氧化乙烯和氧化丙烯并用的情况下，两者的使用摩尔比，最好是氧化乙烯为 80 摩尔 % 以上、氧化丙烯为 20 摩尔 % 以下。添加的摩尔数在 100 - 250 摩尔范围性能上更理想。

30 本发明中，作为适用的含 2 - 6 个环氧基的化合物的实例是： β ， α - 环氧丙醚、1,2 - 双(β ， γ - 环氧丙氧基)乙烷、1,3 - 双(β ， γ - 环氧丙氧基)丙烷、1,4 - 双(β ， γ - 环氧丙氧基)丁烷、1,2 - 双(β - 甲基 - β ， γ - 环氧丙氧基)乙烷、1,2 - 双(2, β - 环氧 - γ - 甲氧基)乙烷、1,6 - 双(环氧乙基)己烷、1,4 - 双(β ， γ - 环氧丙氧基)苯、2,2 - 双[p - (β ， γ - 环氧丙氧基)苯基]丙烷、1 - 环氧乙基 - 3,4

- 环氧环己烷 (惯用名: 乙烯基环己烯二环氧化物)、 α -柠檬烯二环氧化物等, 其中可被举例的像 2,2-双[p-(β , γ -环氧丙氧基)苯基]丙烷、1-环氧乙基-3,4-环氧环己烷 (惯用名: 乙烯基环己烯二环氧化物)、 α -柠檬烯二环氧化物这样的二环氧化物等为优选。

5 作为本发明中适用的二羧酸、二羧酸酐或二异氰酸酯, 可举出, 例如, 马来酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、柠康酸酐、马来酸、衣康酸、对苯二甲酸、柠康酸、二苯甲烷二异氰酸酯等。

作为本发明适用的含 6 ~ 30 个碳原子的环氧化合物、含有 6 ~ 30 个碳原子的脂肪酸或者含有 6 ~ 30 个碳原子的异氰酸烷基酯, 可以举出
10 例如, 苯基缩水甘油醚、p-t-丁基苯基缩水甘油醚、聚氧化乙烯月桂基醇缩水甘油醚、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、山萘酸、苯基异氰酸酯等。

作为本发明适用的聚(亚烷基)二醇, 可举出例如, 由氧化乙烯和氧化丙烯两者以 10 ~ 2000 摩尔经无规或嵌段共聚得到的聚乙二醇或混合聚(亚烷基)二醇。
15

作为本发明中的重均分子量为 5000 以下的增粘促进剂, 任何阴离子、阳离子、两性离子、非离子表面活性剂都可以使用。作为本发明中的增粘促进剂的具体例子, 可以举出, 例如, 十二(烷)基硫酸盐、烷基苯磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、马来酸酐
20 共聚物的盐等阴离子表面活性剂, 聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酚醚、聚氧乙烯·苯乙烯化酚醚、聚氧乙烯三联苯酰化邻(位)苯基酚醚、聚氧乙烯聚氧丙烯辛基酚醚、聚氧乙烯烷基胺等非离子性表面活性剂, 烷基三甲基铵氯化物、烷基苄基二甲基铵氯化物、烷基胺乙酸盐等阳离子性表面活性剂以及椰子甜菜碱等两性表面活性剂等。从成本/性能的观点
25 考虑, 阴离子和非离子型表面活性剂是适宜的、尤其是亲水性/憎水性均衡 (HLB, Criffin 法) 在 10 ~ 20 范围的、具有特别优良的增粘促进效果。例如其中 HLB 为 12 ~ 18 的非离子型表面活性剂在性能方面是优良的。

聚氧化烯衍生物 (a) 的添加量, 根据分子中的聚烯化氧链的长度,
30 其最适量虽然不同的, 但相对于制造水凝性组合物时所必须水量来说, 为该水量的 0.1 ~ 5.0 重量%、最好为 0.1 ~ 3.0 重量%是适当的。增粘促进剂 (b) 的添加量, 可以是相对于 (a) 成分添加量的 0.1 ~

10 倍（重量比）、最好是 0.2~5 倍（重量比）。

为得到本发明水凝性组合物的高流动性（坍落流动值：50cm 以上），可以添加高效减水剂（c）作为活性组分，其添加量相对于水泥量来说为 0.3~3.0 重量%，最好是 0.5~2.5 重量%。作为可使用的高效减水剂，可举出例如，选自萘、蜜胺、（苯）酚、尿素及苯胺中的某种羟甲基化物和磺化物的至少一种化合物的甲醛缩合物，例如，萘磺酸金属盐甲醛缩合物〔例如，MIGHTY 150：花王（株）的商标〕、蜜胺磺酸金属盐甲醛缩合物〔例如，MIGHTY 150-V2：花王（株）的商标〕、（苯）酚磺酸甲醛化合物、（苯）酚磺胺酸甲醛共缩聚物（在对应于特开平 1-113419 号公报的 US-A 4936918 中记载的化合物等）。作为更高性能的减水剂，可举出，将从不饱和一元羧酸及其衍生物、不饱和二羧酸及其衍生物中选取的 1 种或 2 种以上的单体聚合得到的聚合物或共聚物（特开平 2-7901 号、特开平 3-75252 号、特公平 2-8983 号中记载的化合物等）。本发明的水凝性组合物，用于生产混凝土成型体。混凝土成型体没有特殊的限定，以通常用振动器压实的成型体作为对象。

高效减水剂（c）向水泥混合物中的添加方法，以水溶液或是粉末状态都可以，其添加时间，可以与水泥的干混料一起向混合用水中溶解或是从水泥混合物的混合初期即从与向水泥中注水同时或注水后不久直到水泥混合物混合结束的期间内添加都可以，向混合好的混合物中添加也可以。而且既可以用一次全量添加的方法，也可以用分数次添加的方法。

本发明提供的是含有（a）~（d）成分的水凝性组合物，可以预先调制含（a）~（c）成分的混合物，在制造水凝性组合物时，将该混合物一次全部添加或分开添加都可以。

因而，本发明也提供一种含有成分（a）、（b）和（c）的混凝土用添加剂。

与公知的分散剂并用时，本发明高效减水剂（c）也可以预先与木质素磺酸或其盐、羟羧酸或其盐、多羧酸或其盐以及多烷基羧酸酐或其盐（例如，对应于特公昭 63-5346 号的 US-A4586960、对应于特开平 1-270550 号的 US-A4963190）等混合，另外，可以将二者之一与水泥或水泥混合物掺合之后，再将二者中的另一个与得到的掺合物混合，或者也可以将二者之一与水泥或水泥掺合物混合搅拌后，再将二者

中的另一个与得到的混合搅拌物混合。

另外，其他的水泥添加剂（材料），例如，可以是：缓释性分散剂、AE 减水剂、流动化剂、延迟剂、快硬（速凝）剂、促进剂、起泡剂、发泡剂、消泡剂、保水剂、增粘剂、自动流平剂、防水剂、防锈剂、着色剂、防霉剂、龟裂减低剂、聚合物乳化剂、膨胀剂（材）、玻璃丝，
5 也可以将这些中的几种并用。

发明效果

本发明的水凝性组合物，由于高流动性和抗骨料分离性好，因此具有优良的自填充性。而且随着时间的推移（时效变化）自填充性下降的
10 很少，使强度得到确保成为可能，混凝土的使用方法和施工方法得到了很大改善，尤其是在制造混凝土制品过程中在消除噪音、制造合理化方面取得了明显效果。

实施例

下面用制备例和实施例对本发明进行说明，但是本发明并不受这些
15 实施例的限制。另外只要没有特别说明，下述实施例中的 % 均为重量 %。

材料

水泥（C）：普通卜特兰水泥（比重 3.17）

细骨料（S）：纪诺川产砂（比重 2.57）

粗骨料（G）：宝冢产碎石（比重 2.62）

20 微细粉末（F）：

高炉渣：比表面积 $8,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、比重 2.90

烟 尘：比表面积 $3,600 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、比重 2.90

石 粉：比表面积 $3,500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、比重 2.70

混凝土的混合方法

25 预先将水泥分散剂在水中溶解，与 50 升混凝土混合、用 100 升的可倾式拌合机、在 20°C 混合搅拌 3 分钟之后，测定坍落流动（坍落裂痕）和抗骨料分离性。坍落流动试验按 JIS A 1101 进行。

在表 1~4 中给出了：使用上述材料制造的混凝土组合物的配剂、使用的减水剂、水溶性聚合物以及增粘促进剂。

表 1

配剂 No	W/P (%)	单 位 量 (kg/m ³)					微粉末 (F) (体积比)	粉末量* (体积%)
		W	C	F	S	G		
1	36.2	167	304	157	777	893	高炉渣	15.0
2	30.9	167	370	171	740	851	石粉	18.0
3	21.9	167	425	336	656	754	烟尘	25.0
4	35.1	167	476	-	777	893	-	15.0
5	34.0	167	370	121	765	879	高炉渣/石 粉 (50/50)	16.0

* 粉末量 = (C + F) / 全部混凝土组合物。

表 2

区分	No.	减 水 剂
本 发 明 制 品	1	萘磺酸盐甲醛缩合物 (商品名: MIGHTY 150、花王 (株) 制)
	2	蜜胺磺酸盐甲醛缩合物 (商品名: MIGHTY 150 V - 2、花王 (株) 制)
	3	(苯) 酚磺酸盐甲醛缩合物
	4	(苯) 酚磺胺酸盐甲醛缩合物 (根据特开平 1 - 113419 号公报的实施例 15 制造的样品)
	5	烯化氧单体 · 羧酸系单体共聚物 (根据特公平 2 - 7901 号公报的参考例 5 制造的样品)
	6	多羧酸共聚物 (根据特公平 2 - 8983 号公报的合成例制造的样品)
	7	多羧酸共聚物 (商品名: FC 600S、日本触媒 (株) 制)
比较 样品	8	木质素磺酸盐 (商品名: サンエキス、山阳国策パルプ (株) 制)

表 3

区分	No.	水 溶 性 聚 合 物
本 发 明 制 品	1	用下述制备例 1 制造的 POA 衍生物*
	2	用下述制备例 2 制造的 POA 衍生物*
	3	用下述制备例 3 制造的 POA 衍生物*
	4	用下述制备例 4 制造的 POA 衍生物*
	5	用下述制备例 5 制造的 POA 衍生物*
	6	用下述制备例 6 制造的 POA 衍生物*
	7	用下述制备例 7 制造的 POA 衍生物*
	8	用下述制备例 8 制造的 POA 衍生物*
比较 样品	9	甲基纤维素 (商品名: CMC Daicel 1170、Daicel 化学工业(株)制)

* : POA 衍生物 = 聚氧化烯衍生物

表 4

No.	增 粘 促 进 剂	重均分子量
1	烷基苯磺酸钠(商品名: NEOPELEX - 60、花王(株)制)	340
2	苯乙烯马来酸酐共聚物钠盐 (商品名: DEMOL ST、花王(株)制)	4200
3	聚氧乙烯辛基(苯)酚醚 (商品名: EMULGEN 810、花王(株)制)	1950
4	聚氧乙烯月桂醚 (商品名: EMULGEN 150、花王(株)制)	2270
5	聚氧乙烯三苯甲基化酚醚 (商品名: EMULGEN B100、花王(株)制)	1800
6	烷基胺乙酸酯 (商品名: ACETAMIN 24、花王(株)制)	240

制备例 1

- 5 在碱催化剂存在下,向 KALCOHL86〔花王(株)制、硬脂醇和十六醇的混合物的商品名,羟基值 200〕与 200 摩尔氧化乙烯的 85g 加合物中,加入 2.4g 乙烯基环己烯双环氧化物(环氧当量 76)使之在 140℃反应 3 小时后,用乙酸中和。得到的水溶性聚合物的末端羟基的羟基值是

5.5 KOH mg/g.

制备例 2

按照与制备例 1 基本相同的合成步骤, 使壬(基)酚与氧化乙烯和氧化丙烯(摩尔比 10:1)的 100g 无规加合物(氧化乙烯的加成摩尔数为 200、氧化丙烯的加成摩尔数为 20)与 3.3g 乙烯基环己烯双环氧化物(环氧当量 76)反应, 生成产物。末端羟基的羟基值为 7.4 KOH mg/g。

制备例 3

按照与制备例 1 基本相同的合成步骤, 使十二烷硫醇与氧化乙烯的 100g 加合物(加成摩尔数为 100)与 6.6g 乙烯基环己烯双环氧化物(环氧当量 76)反应, 生成产物。末端羟基的羟基值为 10.4 KOH mg/g。

制备例 4

按照与制备例 1 基本相同的步骤, 使棕榈基醇与氧化乙烯的加合物(加成摩尔数为 150) 100g 与马来酸酐 0.7g、使用固体催化剂在氯仿中在回流条件下反应 5 小时。得到的水溶性聚合物的末端羟基的羟基值是 15.6 KOH mg/g。

制备例 5

按照与制备例 1 基本相同的步骤, 向松香基醇与氧化乙烯的加合物(加成摩尔数为 20) 100g 中, 加入 0.6g 二苯甲烷二异氰酸酯、在 110 °C 反应 3 小时。得到的水溶性聚合物的末端羟基的羟基值是 32.5 KOH mg/g。

制备例 6

在碱催化剂存在下使聚乙二醇(平均分子量 2 万) 100g 与苯基缩水甘油醚(环氧当量 154) 1.5g, 在 140 °C 反应 3 小时后, 用乙酸中和。得到的水溶性聚合物的末端羟基的羟基值是 1.5 KOH mg/g。

制备例 7

按照与制备例 1 基本相同的合成步骤, 使乙二醇与氧化乙烯和氧化丙烯(摩尔比为 10:2)的无规加合物(氧化乙烯的加成摩尔数为 300, 氧化丙烯的加成摩尔数为 60) 100g 与山茱萸酸 4.1g, 用固体催化剂在氯仿中在回流条件下反应 5 小时。得到的水溶性聚合物的末端羟基的羟基值是 2.8 KOH mg/g。

制备例 8

将 100g 聚乙二醇(平均分子量 1 万)与 0.2g 乙烯基环己烯双环氧化

物（环氧当量 76），用碱催化剂在 140℃ 反应 3 小时后，加入 8.5g 聚氧乙烯月桂醇缩水甘油醚（环氧当量 952），在 140℃ 反应 3 小时，用乙酸中和。得到的水溶性聚合物的末端羟基的羟基值是 12.3 KOH mg/g。

羟基值的测定方法

- 5 使末端被憎水化了的聚烯化氧衍生物与乙酸酐反应、用氢氧化钾中和副产的乙酸。将中和需要的氢氧化钾量（mg）换算成每 1g 聚烯化氧衍生物的数值，把该数值作为羟基值。单位是 KOH mg/g。

（3）评价项目

1. 坍落流动（坍落裂痕）

- 10 根据 JISA1101 测定坍落流动值（cm）

在刚刚搅拌混合之后以及经过 90 分钟之后分别进行上述测定。

2. 抗骨料分离性

用肉眼进行评价。评价的标准如下：

○ 表示没有骨料及水的分离

- 15 X 表示有骨料和水的分离。

3. 自填充性

在混凝土搅拌混合 90 分钟后，将混凝土装入 ϕ 10cm 的圆柱型框架中，硬化（固化）脱型后，用肉眼观察混凝土表面的填充状态。评价标准如下：

- 20 ○ 表示未发生 3mm 以上的空隙

△ 表示仅仅有少量 3mm 以上的空隙发生

X 表示有很多 3mm 以上的空隙发生

以上的测定结果在表 5 和表 6 中给出。

表 5

区分	配剂 No.	减水剂		水溶性聚合物		增粘促进剂		坍落流动值 cm		抗分离性	自填充性
		No.	添加量 (%)	No.	添加量 (%)	No.	添加量 (%)	刚搅混后	90 分后		
本 发 明 制 品	5	1	2.0	1	1.5	1	0.3	62.5	62.0	○	○
		2	2.5	1	1.5	2	0.1	58.5	59.0	○	○
		3	1.8	1	1.5	3	2.5	63.0	62.5	○	○
		4	1.8	1	1.5	4	7.5	65.0	64.5	○	○
		5	1.2	1	1.5	5	6.0	62.0	61.5	○	○
		6	1.0	1	1.5	5	6.0	67.5	66.0	○	○
		7	1.1	1	1.5	6	1.5	56.0	57.5	○	○
	1	4	1.2	1	0.5	5	1.5	60.5	59.5	○	○
		4	1.5	1	1.0	5	3.0	62.5	60.5	○	○
		4	1.8	1	1.5	5	4.5	69.5	68.0	○	○
	2	1	2.0	8	1.2	2	0.2	60.5	60.5	○	○
	3	1	2.2	8	0.7	3	2.1	61.5	61.0	○	○
	4	1	1.8	8	1.8	4	5.4	67.0	66.0	○	○

* 相对水泥的重量%

** 相对水的重量%

表 6

区分	配剂 No.	减水剂		水溶性聚合物		增粘促进剂		坍落流动值cm		抗 分离 性	自 填充 性
		No.	添加量 (%)	No.	添加量 (%)	No.	添加量 (%)	刚搅 混后	90 分后		
本发明 制品	4	1	1.8	1	1.5	5	4.5	62.5	60.5	○	○
		1	1.8	2	2.0	5	6.0	64.0	63.0	○	○
		1	1.8	3	4.0	5	12.0	61.0	60.5	○	○
		1	1.8	4	2.5	5	7.5	66.5	66.0	○	○
		1	1.8	5	5.0	5	15.0	60.0	60.0	○	○
		1	1.8	6	2.0	5	6.0	69.0	68.0	○	○
		1	1.8	7	0.1	5	0.3	65.0	64.0	○	○
		1	1.8	8	2.3	5	6.9	68.5	67.0	○	○
比较 样品	1	8	3.0	1	1.2	5	3.6	39.0	30.0	○	×
		8	4.0	1	1.5	5	4.5	42.5	38.5	○	×
		8	5.0	1	1.8	5	5.4	45.5	41.5	○	×
		8	4.0	2	2.0	3	6.0	40.0	36.5	○	×
		4	1.5	9	0.04		—	40.5	38.0	×	×
		4	1.5	9	0.04	1	0.12	35.5	31.0	△	×
		4	1.8	9	0.10		—	34.0	29.5	○	×
		4	1.8	1	1.5		—	64.0	48.5	○	×
	4	8	3.0	1	1.2	5	3.6	35.5	31.0	○	×
		8	4.0	1	1.5	5	4.5	37.0	35.5	○	×
		8	5.0	1	1.8	5	5.4	40.5	36.0	○	×
		4	1.5	9	0.04		—	42.5	40.0	×	×
		4	1.5	9	0.10		—	36.0	33.5	○	×
		1	1.8	8	2.3		—	62.5	46.0	○	×

* 相对水泥的重量%

** 相对水的重量%

上述结果表明,由于本发明的水凝性组合物具有坍落流动值 50cm 以上的高流动性和良好的抗分离性,因此得到了优良的自填充性。而且因时效变化而引起的自填充性的降低很小,也就是说本发明已能够制造这种性能优良的混凝土。

5 另一方面,上述结果也表明了对比样品的情况:即虽然当使用减水剂时、其抗分离性可能被满足但是即使添加 5 % 减水剂,其坍落流动值也只是 45cm,因此得不到足够的自填充性。而且如果使用像甲基纤维素这样的水溶性聚合物,它对流动性有明显的减低作用,因而无关于是否加入增粘促进剂,均得不到优良的自填充性。

10 在不使用增粘促进剂的情况下,得到的水凝性组合物虽然初期的自填充性优良、但是其自填充性随着时间的延续下降。