[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C04B 24/32
C04B 24/22
C04B 28/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95107743.0

[45]授权公告日 2000 年 10 月 4 日

[11]授权公告号 CN 1057072C

[22]申请日 1995.6.30 [24]颁证日 2000.7.7
[21]申请号 95107743.0
[30]优先权
[32]1994.6.30 [33]JP[31]149327/1994
[73]专利权人 花王株式会社
地址 日本东京都
[72]发明人 泉达男 山室穗高
村原伸 田所敬章
[56]参考文献

EP200471A	1986.11.5	CO4B24/00
EP291590A	1988.11.23	CO4B24/00
JP61174155	1986.8.5	CO4B24/00

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 罗 宏 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 28 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 水硬性组合物

[57]摘要

一种水硬性组合物,包含水溶性聚合物、超增塑剂和水硬性粉末。由于它可以 确保高流动性、抗集料离析性和强度,所以使用混凝土的方法和浇注混凝土的 方法得到显著改进。尤其在混凝土产品的生产中,可望对噪声的防止和生产的 合理化带来巨大的作用。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1. 一种水硬性组合物，包含

(a)按照生产水硬性组合物的需水量计，0.01-10 重量%的水溶性聚合物，选自:

聚烯化氧衍生物，按下列方式得到：将１０～１，０００摩尔的烯化氧加入到分子中有６～３０个碳原子的一元醇、分子中有６～３０个碳原子的一元硫醇化合物或分子中有６～３０个碳原子的烷基酚中;

联合增稠剂，该增稠剂是１０～１，０００摩尔烯化氧与具有６～３０个碳原子而且其官能团或活性基团中有活泼氢原子的有机化合物的加合物;

（b）以水泥计，0.3-3.0 重量%的超增塑剂，选自:

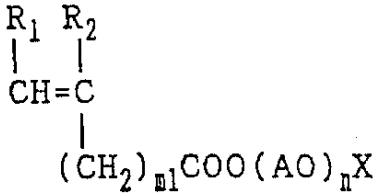
(b-B)甲醛与选自萘、蜜胺、苯酚、脲和苯胺的甲醇化产物和磺化产物的至少一种化合物的缩合产物，

(b-A)由选自不饱和一元羧酸及其衍生物和不饱和二元羧酸及其衍生物的至少一种单体聚合形成的聚合物或共聚物，和

(b-C)由下式（１）代表的单体（Ｃ－１）与选自下式（２）和（３）所代表的化合物的至少一种单体（Ｃ－

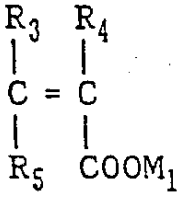
2）聚合得到的共聚物，

式（1）

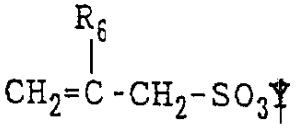


其中，R_1和R_2各自代表氢或甲基；m_1代表0～32的整数；AO表示含2～3个碳原子的氧化烯基；n表示2～300的整数；X表示氢或含1～3个碳原子的烷基；

式（2）



式（3）



其中R_3-R_5各自表示氢、甲基或$(CH_2)_{m_2}COOM_2$；R_6表示氢或甲基；M_1、M_2和Y各自代表氢、碱金属、碱土金属、铵、烷基铵或取代的烷基铵；m_2表示0～2的整数；

共聚物(b-C)中，（C－1）与（C－2）间摩尔比处于0.1/100-100/100范围内，共聚物(b-C)的重均分子量以聚苯乙烯磺酸钠形式用凝胶渗透色谱法测得值为3，000～1，000，000，和

（c）细度为 3，000 cm^2/g 或更高的细水硬性粉末；

(a)与(b)间重量比为 95/5 ~ 5/95。

2.根据权利要求 1 的组合物，其中按 JIS A 1101 规定的坍落试验测得的坍落值处于 50 ~ 70 cm 范围内。

3.根据权利要求 1 的组合物，其中超增塑剂是(b-A)与(b-B）的混合物，(b-B)是甲醛与选自萘、蜜胺、苯酚、脲和苯胺的甲醇化产物和磺化产物的至少一种化合物的缩合物，(b-A)是由选自不饱和一元羧酸及其衍生物和不饱和二元羧酸及其衍生物的至少一种单体聚合得到的聚合物或共聚物。

4.根据权利要求 3 的组合物，其中超增塑剂是(b-A)与(b-B）作为有效成分的混合物，其中(b-A)与(b-B)间重量比处于 60/40 ~ 99/1 范围内。

5.根据权利要求 1 的组合物，其中水溶性聚合物(a)是一种联合增稠剂。

6.根据权利要求 1 的组合物，其中水溶性聚合物(a)是具有至少一个选自巯基、醇羟基、酚羟基、氨基和羧基的官能团或活性基团的有机化合物与烯化氧的加合物。

7.根据权利要求 1 的组合物，其中超增塑剂是(b-A)或(b-B)。

说　明　书

水硬性组合物

本发明涉及一种有高度流动性和无需捣固 (compaction) 的水硬性组合物 (hydraulic composition)；更具体地说，本发明涉及这样一种水硬性组合物，它能提高用作建筑材料和二级产品材料的混凝土、砂浆和浆料的粘度及流动性，而且能在集料 (aggregate)、水泥和水的抗离析 (segregation resistance) 作用方面提供优良的性能，以及无需利用振捣器的振动作用捣固。

按照施用混凝土组合物的传统方法，通常是将混凝土置于其中布有增强钢筋的模板内，然后用振捣器的振动作用捣固。但是，近年来由于振捣器在捣固混凝土过程中产生噪音污染而产生问题，而且在混凝土工业中还存在人力缺乏的问题。

为了解决这些问题，人们开始研究无需振动捣固的自动填实混凝土 (self－packing concrete)，但目前的状况是因技术原因尚未投入实际运用。

一般而言，提高混凝土的流动性不仅会造成集料的离析并使粗集料纠缠损害填实性，而且也不形成均匀的混凝土，这将导致混凝土强度降低。虽然在诸如水下混凝土等其中加有大量增稠剂的混凝土混合物中，集料的离析作用得到控制，但是其粘度不仅显著提高 (例如，JP－B－62－35984 中所记载的那种用于水中的混凝土组合物的情况下，捏合混凝土用水的粘度达500～5000 厘泊) 使得难于填实，而且由于作为增稠剂性质之一的硬化时间

(setting time) 延迟而使初始强度的提高延迟，因而导致很难将上述的混凝土混合物用于建筑中和工程构件上，特别是二级产品上。

无需捣固的混凝土组合物近来以“高性能混凝土”的名称见诸报导 [Concrete Engineering Annual Report Summary，第 63～68 页 (1989 年)]，这种混凝土是通过加入大量高炉渣和飞灰等细粉以及增稠剂而制成的，与上述的水下混凝土相比其硬化时间得到了改进。然而由于上述组合物中含大量粉末而需要许多水。此外，由于原料中水与水泥之比为100%，因此很难将上述组合物用于需要早期脱模(early demolding)的二级产品上。

本发明人等为了获得一种具有高度流动性和很高抗离析性，具有自动填实性，因延迟硬化而影响强度作用小的自动填实混凝土组合物而进行了深入地研究，并完成了本发明。

本发明主要提供一种水硬性组合物，包括 (a) 水溶性聚合物，(b) 超增塑剂 (superplasticizer)，和 (c) 水硬性粉末。

优选的水溶性聚合物 (a) 是联合增稠剂 (associacive thickener)，尤其是烯化氧与有机化合物的加合物，所说的有机化合物至少有一个选自巯基、醇羟基、酚羟基、氨基和羧基的官能团或活性基团。

水溶性聚合物 (a) 优选这样一些聚烯化氧衍生物，该衍生物利用向分子中有 6～30 个碳原子的一元醇、分子中有 6～30 个碳原子的一价硫醇化合物或分子中有 6～30 个碳原子的烷基苯酚中加入 10～1000 摩尔烯化氧得到，或者优选是其中官能团或活性基团中具有活泼氢原子而且具有6～30 个碳原子的有机化合物

与 10～1000 摩尔烯化氧的加合物的联合增稠剂。

也就是说，本发明涉及这样一种水硬性组合物，包含 (a) 水溶性聚合物，包括向分子中有 6～30 个碳原子的一元醇、分子中有 6～30 个碳原子的一价硫醇或分子中有 6～30 个碳原子的烷基苯酚中加入 10～1000 摩尔的烯化氧得到的聚烯化氧衍生物，(b) 超增塑剂，例如 (b－A) 和 (b－B)，以及 (c) 水硬性粉末。

在组合物中，优选 (a) 与 (b) 重量比为 95: 5～5: 95。

超增塑剂 (b) 包括 (b－A)、(b－B) 和 (b－C) 等方案，这些方案分别定义如下。此外，所说的超增塑剂还包括 (b－A)、(b－B) 和 (b－C) 互相之间的组合，尤其是 (b－A) 与 (b－B) 的组合。

本发明还提供这样一种水硬性组合物，含有 (a) 含有聚烯化氧衍生物的水溶性聚合物，(b－A) 由选自不饱和一元羧酸及其衍生物和不饱和二元羧酸及其衍生物的至少一种单体聚合得到的聚合物或共聚物，(b－B) 选自萘、密胺、苯酚、脲和苯胺的甲醇化产物或磺化产物的至少一种化合物与甲醛的缩合产物，以及 (c) 水硬性粉末。

此外，本发明还提供一种含有 (a) 和 (b－C) 的水泥添加剂混合物。

所说的超增塑剂优选为 (b－A) 与 (b－B) 的混合物，其中 (b－A) 与 (b－B) 之重量比处于 60: 40～99: 1 范围内的 (b－A) 与 (b－B) 作为有效成分。

还优选所述超增塑剂为 (b－C) 与 (b－B) 的混合物，其中 (b－C) 与 (b－B) 之重量比处于 60: 40～99: 1 范围内的 (b－C) 与 (b－B) 作为有效成分。

本发明的水硬性组合物用作无需捣固的混凝土时，要求按JIS A 1101 中规定的坍落度试验中得到的坍落度值（Slump Value)达到50 或更高。为了确保足够的填实性，该坍落度值优选50～70cm。坍落度值低于50cm 时，不能保证足够的填实性。而坍落度值高于70cm 时，则会造成水泥浆与砾石离析，而且造成砾石在增强钢筋之间堵塞，结果导致不能得到足够的填实性。

优选水泥，或者水泥与细度为3000cm^2/g 或更高的细粉的混合物作为本发明的水硬性粉末。作为细度为3000cm^2/g 或更高的细粉，使用至少一种选自高炉渣、飞灰、白炭黑和石粉的细粉。鉴于成本和供货上的原因，优选高炉渣、飞灰和石粉。就细粉的细度而言，比表面积越大，抗离析性越好。例如，在高炉渣的情况下，优选5，000～10，000cm^2/g。即使细度低于此范围，提高混合量也能得到所规定的抗离析性。

分子中有6～30 个碳原子的一元醇、分子中有6～30 个碳原子的一元硫醇或分子中有6～30 个碳原子的烷基苯酚的代表性实例包括：例如辛基苯酚、壬基苯酚、十二烷基苯酚、二戊基苯酚、二辛基苯酚和二壬基苯酚等烷基苯酚，十二烷醇、十三烷醇、十六烷醇、2－己基癸醇和十八烷醇等一元脂肪醇，枞醇等脂环族一元醇或者十二烷基硫醇等一元脂肪族硫醇。它们可以单独使用或者以两种或更多种物质的混合物形式使用。

适用于本发明的所述烯化氧加合物（聚烯化氧衍生物）利用向分子中各自含有6～30 个碳原子的一元醇、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中无规地加入或嵌段地加入10～1000 摩尔的环氧乙烷或环氧乙烷和环氧丙烷

而制备。

环氧乙烷以及环氧丙烷适用作烯化氧。就性能而言，二者加入的摩尔比为环氧乙烷优选 80 摩尔%或更高，而环氧丙烷优选约 20 摩尔%或更少；而且加入的摩尔数优选 100～500 摩尔。适用于本发明的烯化氧加合物可以含在生产该加合物时副产的聚烯化氧。聚烯化氧对于诸性能的表现来说并无问题。

水溶性聚合物有一最佳加入量，并取决于分子中烯化氧链的长度；按照生产此水硬性组合物所需的水量计，加入 0.01～10.0 重量%是适宜的。

在本发明中，具有巯基、醇羟基、酚羟基、氨基和羧基等官能团而且有6～30 个碳原子的有机化合物的代表例包括十二烷硫醇、十八烷硫醇、十二烷醇、壬醇、十八烷醇、十二烷基苯酚、壬基酚、十二烷胺、壬胺、十八烷胺、月桂酸 (十二烷酸)、壬酸和硬脂酸。这些物质可以单独使用或者二种或多种以上混合使用。

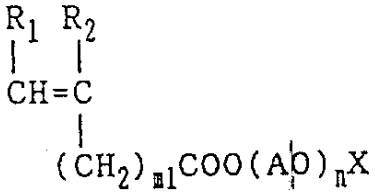
适用于本发明的联合增稠剂包括由在上述的官能团中具有活泼氢而且有6～30 个碳原子的硫醇、醇、酚和羧酸与 10～1,000 摩尔的环氧乙烷、环氧丙烷、或者环氧乙烷和环氧丙烷按无规法、嵌段法或交替法反应得到的化合物。

为了获得本发明组合物中的高流动性 (坍落流动值: 50cm 或更高)，按水泥计，优选加入 0.3～3.0 重量%的超增塑剂作为有效成分。超增塑剂包括选自萘、蜜胺、苯酚、脲和苯胺的甲醇化产物和磺化产物的至少一种化合物与甲醛的缩合产物，例如萘磺酸金属盐与甲醛的缩合物 (如由 Kao 公司制造的Mighty 150)、密胺磺酸金属盐与甲醛的缩合物 (如 Kao 公司制造的 Mighty

150－V2)、苯酚磺酸与甲醛的缩合物(日本专利1097647)和苯酚磺酸与甲醛的缩聚产物(JP－A－1－113419)。此外，超增塑剂还包括由选自不饱和一元羧酸及其衍生物和不饱和二元羧酸及其衍生物的至少一种单体聚合得到的聚合物或共聚物。参见JP－B－2－7901、JP－A－3－75252和JP－B－2－8983。本发明的水硬性组合物用于混凝土造型(concrete molding)。混凝土造型没有特别限制，包括通常用振捣器捣固的造型。

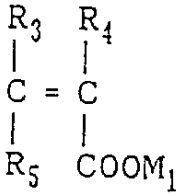
用于本发明的超增塑剂包括(b－C)由下式(1)表示的单体(C－1)与选自下式(2)和(3)所表示的化合物的至少一种单体(C－2)聚合得到的共聚物：

式(1)



(其中，R_1和R_2各自代表氢或甲基；m_1代表0～32的整数；AO表示有2～3个碳原子的氧化烯基；n表示2～300的整数；X表示氢或1～3个碳原子的烷基)

式(2)



式(3)

$$CH_2=\underset{\displaystyle R_6}{\overset{|}{C}}-CH_2-SO_3Y$$

(其中，R_3～R_5各自表示氢、甲基或$(CH_2)\ m_2COOM_2$；R_6表示氢或甲基；M_1、M_2和Y 各自代表氢、碱金属、碱土金属、铵、烷基铵或取代的烷基铵；m_2表示 0～2 的整数)。

所说共聚物中 (C－1) 与 (C－2) 间摩尔比优选处于 0.1/100～100/100 范围内；或者该共聚物按其聚苯乙烯磺酸钠形式的凝胶渗透色谱法测得的重均分子量为 3,000～1,000,000。

(a) 与 (b－C) 间的重量比优选处于 95:5～5:95 范围内；其中 (a) 是一种联合增稠剂，是 10～1,000 摩尔的烯化氧与其中官能团或活性基团中具有活泼氢原子并且有 6～30 个碳原子的有机化合物的加合物；官能团或活性基团选自巯基、醇羟基、酚羟基、氨基和羧基。

在本发明的共聚物 (b－C) 中，使用由式 (1) 所代表的单体 (C－1) (一端由烷基嵌段的聚亚烷基二醇的酯类，例如甲氧基聚乙二醇，甲氧基聚亚乙基聚亚丙基二醇、乙氧基聚乙二醇、乙氧基聚亚乙基聚丙二醇、丙氧基聚乙二醇和丙氧基聚亚乙基聚丙二醇等与丙烯酸、甲基丙烯酸或脂肪酸的脱氢 (氧化) 产物形成的酯，以及环氧乙烷和环氧丙烷与丙烯酸或甲基丙烯酸或脂肪酸脱氢 (氧化) 产物的加合物)。环氧乙烷，环氧丙烷以及环氧乙烷和环氧丙烷的无规、嵌段或交替产物都可以用作聚亚烷基二醇的重复单体。

就有利于缩短硬化时间的延迟、高流动性、高填实性和大幅

度降低离析作用来说，聚亚烷基二醇重复单体的摩尔数特别优选为110～300。

式(2)代表的化合物包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸以及它们的金属盐。用作不饱和二元羧酸类单体的有马来酸酐、马来酸、衣康酸酐、衣康酸、柠康酸酐、柠康酸或者其碱金属盐、碱土金属盐、铵盐、胺盐和取代的胺盐。

用作式(3)化合物的有烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸或者其碱金属盐、碱土金属盐、铵盐、胺盐和取代的胺盐。

关于构成本发明共聚物(b－C)的单体(C－1)和(C－2)反应单位，当单体(C－1)与单体(C－2)之比处于0.1:100～100:100(摩尔比)范围内时可得到特别优良的流动性和抗离析性。上述摩尔比小于0.1:100时，得到的流动性较低，而高于100:100时得到的抗离析性较小。

本发明的共聚物(b－C)可以用公知方法生产。这些方法包括例如JP－A－59－162163、JP－B－2－11542、JP－B－2－7901和JP－B－2－7897中所述的那些溶剂聚合法。

溶剂聚合法中使用的溶剂包括水、甲醇、乙醇、异丙醇、苯、甲苯、二甲苯、环己烷、正己烷、脂肪烃、乙酸乙酯、丙酮和甲基乙基酮。为便于处理和反应，优选水和伯醇至季醇。

使用铵和碱金属的过硫酸盐以及过氧化氢之类的水溶性引发剂作为水性聚合引发剂。当不使用水类溶剂进行溶剂聚合反应时，使用过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰作为聚合引发剂。

此外，亚硫酸钠、巯基乙醇和胺化合物也可以与所说的聚合引发剂并用作硬化加速剂。这些聚合引发剂和硬化加速剂可以适

当选择使用。

本发明的共聚物 (b－C) 的重均分子量 (凝胶渗透色谱法/换算成聚苯乙烯磺酸) 优选处于 3, 000～1, 000, 000, 更优选处于5, 000～100, 000 范围内。分子量过大, 流动性降低; 而分子量过小则抗离析性减小。

此外, 只要不降低本发明的效果, 本发明的共聚物 (b－C) 也可与其它能共聚的单体反应。这类能共聚的单体包括例如丙烯腈、丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、苯乙烯和苯乙烯磺酸。

共聚物 (b－C) 与水溶性聚合物 (a) 的混合比优选 (b－C) / (a) = 95/5～5/95 范围内, 更优选处于 90/10～30/70 范围内。

本发明混合物的加入量按固体计优选占水泥的 0.01～10.0 重量%, 更优选 0.1～2.0 重量%。

就向水泥混合物加入本发明所用的超增塑剂的方法而言, 既可以以水溶液, 也可以以粉末形式加入。就其加入的时间来说, 可以在与水泥干混时加入, 或通过将其溶解到捏合用水中或者开始捏合水泥混合物时将其与水同时加到水泥中; 也可以在加足水后直至水泥混合物捏合完成前的时间内加入。此外, 也可以将其加入到刚捏合好的水泥混合物中。另外, 既可以采用一次加入全部量的方法, 也可以采用分成几次加入的方法。

当同时混合使用公知的分散剂时, 可以使其事先与木质素磺酸及其盐、羟基羧酸及其盐、多元羧酸及其盐以及多烷基羧酸酐及其盐 (例如 JP－B－63－5346、JP－A－62－83344 和 JP－A－1－270550) 混合; 或者在其中之一混入水泥或水泥混合物之后, 或者在其中之一混入水泥或水泥混合物并捏合后, 再将

其它物质加入。

此外，还可以使用其它水泥添加剂（材料），例如，缓释分散剂、AE减水剂、流动化剂、增塑剂、缓凝剂、早强剂(early strength agent)、硬化加速剂、发泡剂、起泡剂、消泡剂、保水剂、增稠剂、自动均化剂、防水剂、防锈剂、着色剂、杀真菌剂、减裂剂、聚合物乳液、其它表面活性剂、其它水溶性聚合物、膨胀剂(材料)和玻璃纤维。这些物质可以单独使用或几种并用。

由于本发明的水硬性组合物能够保证高流动性、抗集料离析性和强度，所以混凝土的施用方法和浇注方法得到显著改进。尤其在混凝土产品的生产中，可望对噪声的抑制和生产的合理化带来很大的效果。

实施例

以下参照制备例和实施例对本发明作详细说明。但是，本发明并不限于实施例。下列实施例中的“%”如无另外说明则都指“重量%”。实施例Ⅰ使用(a)和(b－A)或(b－B)。

＜材料＞

水(W)：自来水。

水泥(C)：普通水泥(比重 3.17)

细集料(S)：在Kinokawa获得的砂(比重 2.57)

粗集料(G)：在Takarazuka获得的碎石(比重 2.62)

细粉(F)：

高炉渣：比表面积 8,000cm^2/g，比重 2.90

飞灰：比表面积 3,600cm^2/g，比重 2.90

石粉：比表面积 3,500cm^2/g，比重 2.70。

< 捏合混凝土的方法 >

事先将水泥分散剂溶于捏合用水中，用 100 升倾斜圆筒混合机于20℃将 50 升混凝土捏合 3 分钟。然后测定坍落流动值和抗集料离析性。

使用上述材料以及增塑剂和水溶性聚合物制备的混凝土组合物的混合物组成示于表 1～3。

[表 1]

混合物 No.	W/P*1 (%)	单位量 (kg/m³) W	C	F	S	G	细粉 (F) (容积比)	粉末量*2 (vol. %)
1	36.2	167	304	157	777	893	炉渣	15.0
2	30.9	167	370	171	740	851	石粉	18.0
3	21.9	167	425	336	656	754	飞灰	25.0
4	35.1	167	476	-	777	893	-	15.0
5	34.0	167	370	121	765	879	炉渣 / 石粉 (50/50)	16.0

*1: P = C + F

*2: 粉末量 = C + F/全部混凝土组合物

[表 2]

类别		增塑剂
发明	1	萘磺酸盐－甲醛缩合产物 (Kao 公司制, 商品名: Mighty 150)
	2	密胺磺酸盐－甲醛缩合产物 (商品名: Mighty 150V－2, Kao 公司制)
	3	苯酚磺酸盐－甲醛缩合产物 (按 JP 1097647 号专利合成例 7 制备的样品)
	4	苯酚磺酸盐－甲醛共缩聚产物 (按 JP－A－1－113419 实施例 15 制备的样品)
	5	烯化氧加成单体与羧酸类单体的共聚物 (按 JP－B－2－7901 对照例 5 制备的样品)
	6	多元羧酸共聚物(按 JP－B－2－8983 合成例生产的样品)
	7	多元羧酸共聚物(商品名: FC600S, 日本催化化学公司制)
比较	8	木质素磺酸盐(商品名: SAN－EX, 三洋 Kokusaku Pulp 公司制)

[表 3]

类别		水溶性聚合物
发明	1	按以下制备例 1 制备的水溶性聚合物
	2	按以下制备例 2 制备的水溶性聚合物
	3	按以下制备例 3 制备的水溶性聚合物
	4	按以下制备例 4 制备的水溶性聚合物
	5	按以下制备例 5 制备的水溶性聚合物
比较	6	甲基纤维素(商品名: CMC Daicel 1170, Daicel 化学公司制)

制备例 1

在碱催化剂存在下，在 140℃和氮气氛中，将 200mol 环氧乙烷加到 Kalcohol (商品名，十八烷醇和十六烷醇的混合物，Kao 公司出品)。

制备例 2

按制备例 1 的方法，将环氧乙烷和环氧丙烷(摩尔比 10: 1)无规加至壬基酚中 (环氧乙烷加入的摩尔数为 200，环氧丙烷加入的摩尔数为 20)。

制备例 3

按制备例 1 方法，将 450 摩尔环氧乙烷加入十二烷硫醇中。

制备例 4

按制备例 1 方法，将 750 摩尔环氧乙烷加入棕榈醇中。

制备例 5

按制备例 1 方法，将 20 摩尔环氧乙烷加入枞醇中。

< 评价项目 >

1. 坍落流动:

按 JIS A 1101 测定坍落流动值 (cm)。

2. 抗离析性

用肉眼目视评价。评定标准如下:

〇: 无集料和水离析现象;

×: 观察到集料和水的离析现象。

3. 自动填实性

混凝土捏合后，填入内径 10cm 的园筒状模中，硬化脱模后目视观察混凝土表面上的填实状态。评定标准如下:

〇: 不形成 3mm 或更大的空穴;

△: 形成少量 3mm 或更大的空穴;

×: 形成许多 3mm 或更大的空穴。

上述测定结果示于表 4 之中。

[表 4]

类别	混合物 No.	增塑剂 No.	增塑剂量* (%)	水溶性聚合物 No.	水溶性聚合物量** (%)	坍落流动值 (cm)	抗离析性	自动填实性
发明产品	3	1	2.1	1	0.5	62.5	o	o
			2.0	2	0.4	63.0	o	o
			2.2	3	0.4	60.0	o	o
	2	2	2.5	2	2.0	58.5	o	o
			2.4	4	0.8	61.5	o	o
			2.5	5	4.0	64.5	o	o
	4	3	1.8	1	1.0	56.0	o	o
			1.8	3	0.8	68.0	o	o
			1.8	5	3.2	65.5	o	o
		4	1.7	1	1.0	60.0	o	o
			1.6	3	0.8	64.5	o	o
			1.7	5	3.2	59.0	o	o
		5	1.4	1	2.0	62.5	o	o
			1.4	3	1.5	54.5	o	o
			1.4	5	4.0	63.0	o	o
		7	1.0	1	2.1	68.5	o	o
			1.1	3	1.6	61.5	o	o
			1.2	5	4.2	57.5	o	o
	5	6	0.9	2	2.1	59.0	o	o
			0.8	4	0.8	60.5	o	o
			0.9	5	4.2	62.0	o	o
		7	1.0	2	2.2	64.5	o	o
			1.2	4	0.8	68.5	o	o
			1.2	5	4.4	62.0	o	o
	1	1	2.3	1	0.4	58.5	o	o
			2.4	2	0.2	60.0	o	o
			2.2	4	0.1	62.5	o	o
		7	1.1	1	0.7	66.5	o	o
			1.2	2	0.4	60.5	o	o
			1.1	4	0.3	63.0	o	o
对照产品	4	8	3.0	1	1.5	36.0	o	x
		8	4.0	1	1.5	43.5	o	x
		8	5.0	1	1.5	47.0	o	x
		8	4.0	4	1.5	40.5	o	x
		4	1.6	6	0.04	42.0	x	x
		4	1.6	6	0.10	34.5	o	x

* 占水泥的重量%
** 占水的重量%

实施例II使用(a)、(b－A)和(b－B)

制备例7

在碱催化剂存在下，将2.4克乙烯基环己烷二环氧化物（环氧当量：76）加入到由Kalcohol86（商品名，十八烷醇和十六烷醇的混合物，Kao公司出品）中加入200摩尔环氧乙烷制备的85克加合物中。混合物于140℃下反应3小时后用乙酸中和。

制备例8

使3.3克乙烯基环己烷二环氧化物（环氧当量76）与按制备例7合成的壬基酚与环氧乙烷和环氧丙烷（摩尔比10：1）的无规加合物100克（加入环氧乙烷的摩尔数200，加入环氧丙烷的摩尔数20）反应，得到反应产物。

制备例9

使6.6克乙烯基环己烷二环氧化物（环氧当量76）与按制备例7合成的十二烷硫醇与环氧乙烷的无规加合物100克（加入的摩尔数100）反应，得到反应产物。

制备例10

将0.6克二苯基甲烷二异氰酸酯加入到按制备例7合成的环氧乙烷与极醇的加合物100克（加入的摩尔数20）中，得到反应产物。

制备例11

使按制备例7合成的乙二醇与环氧乙烷和环氧丙烷（摩尔比：10：2）的无规加合物100克（所加入环氧乙烷和环氧丙烷的摩尔数分别为300和60）与4.1克于氯仿中的山萮酸在固体催化剂

存在下反应回流5小时。

制备例12

使聚乙二醇(平均分子量: 10, 000)与0.2克乙烯基环己烷二环氧化物(环氧当量76)于140℃下于碱催化剂存在下反应3小时。然后加入8.5克聚氧乙烯月桂醇缩水甘油醚(环氧当量952)并于140℃下反应3小时,接着用乙酸中和。

[表 5]

类别	混合物 No.	增塑剂 No.	增塑剂 量* (%)	水溶性聚合物 No.	水溶性聚合物 量* (%)	水溶性聚合物 No.	水溶性聚合物 量** (%)	坍落流动值 (cm) 0分	坍落流动值 (cm) 60分	坍落流动值 (cm) 120分	抗离析性	自动填实性
发明产品	1	1	0.1	5	0.9	1	2.0	65.0	62.0	60.5	o	o
			0.2	6	0.8	2	2.0	63.0	60.0	58.5	o	o
			0.6	7	0.9	10	1.2	64.5	62.0	60.0	o	o
		2	0.05	5	0.95	1	1.8	58.5	58.0	56.0	o	o
			0.1	6	0.9	7	1.0	59.5	59.0	57.5	o	o
			0.4	7	1.8	11	0.8	60.5	60.0	59.0	o	o
	2	3	0.1	5	0.9	2	9.0	62.5	61.0	58.5	o	o
			0.1	6	0.9	3	6.0	60.5	59.0	57.0	o	o
			0.1	7	0.9	8	2.0	61.0	60.0	58.5	o	o
	3	4	0.4	5	1.4	2	1.5	62.0	61.0	59.5	o	o
			0.4	6	1.4	7	0.8	64.5	62.5	60.0	o	o
			0.4	7	1.4	9	0.4	59.5	59.0	57.0	o	o
	4	1	0.1	5	0.9	1	2.0	64.0	62.5	60.0	o	o
			0.1	6	0.9	1	2.0	59.0	58.0	56.5	o	o
			0.1	7	0.9	1	2.0	60.5	60.0	57.5	o	o
		2	0.05	5	0.95	1	2.0	60.0	59.0	57.0	o	o
			0.05	6	0.95	1	2.0	62.5	60.5	59.0	o	o
			0.05	7	0.95	1	2.0	63.5	60.5	59.5	o	o
	5	2	0.1	5	0.9	7	1.2	65.5	63.5	62.0	o	o
			0.1	6	0.9	7	1.2	64.0	60.5	59.5	o	o
			0.1	7	0.9	7	1.2	62.5	61.0	59.5	o	o
			0.15	5	0.85	12	1.1	64.0	62.0	58.5	o	o
			0.15	6	0.85	12	1.1	63.0	61.0	60.0	o	o
			0.15	7	0.85	12	1.1	61.5	60.5	59.5	o	o

* 占水泥的重量%

** 占水的重量%

实施例Ⅲ使用(a)和(b－C)

本例中所示共聚物 (b－C) 的平均分子量是按凝胶色谱法换算为聚苯乙烯磺酸而得到的分子量。

本发明中聚合用单体(b－C)的说明和符号如下:

C－1: 甲醇 EO (环氧乙烷) －甲基丙烯酸单酯 (EO 加入摩尔数为 115)

C－2: 甲醇 EO－甲基丙烯酸单酯 (EO 加入摩尔数为 220)

C－3: 甲醇 EO－甲基丙烯酸单酯 (EO 加入摩尔数为 280)

C－4: 丙烯酸 EO 加合物 (EO 加入摩尔数为 130)

C－5: 丙烯酸 PO (环氧丙烷) －EO 嵌段加合物 (PO 和 EO 加入的摩尔数分别为 10 和 135)

C－6: 丙烯酸 PO－EO 嵌段加合物 (PO 和 EO 加入的摩尔数分别为 135 和 5)

C－7: 甲醇 EO－甲基丙烯酸单酯 (EO 加入的摩尔数为 23) (对照)

C－8: 甲醇 EO－甲基丙烯酸单酯 (EO 加入的摩尔数为 102) (对照)

C－9: 甲醇 EO－甲基丙烯酸单酯 (EO 加入的摩尔数为 350) (对照)。

共聚物 (b－C) 的诸制备例说明如下:

制备例 13

(掺合物符号: C－1)

在备有搅拌器的反应器中加入 10 摩尔水。边搅拌边用氮气

置换反应器内气体，在氮气氛下使温度提高到75℃。于2小时期间内，向反应器中同时滴加于7.5摩尔水中混合溶解0.09摩尔C－1和1摩尔丙烯酸（摩尔比9：100）而制得的溶液，以及0.01摩尔20%过硫酸铵水溶液和由4g 2－巯基乙醇。然后于30分钟内向其中滴加0.03摩尔20%过硫酸铵水溶液，并使反应器中溶液在相同温度(75℃)下熟化1小时。熟化后，使温度提高到95℃，并于1小时内滴加12克35%过氧化氢。然后使溶液在同一温度(95℃)下熟化2小时，熟化完成后加入0.7摩尔48%氢氧化钠中和，获得分子量为22,000的共聚物。

制备例14

(掺合物符号：C－2)

向备有搅拌器的反应器中加入8摩尔水，搅拌下用氮取代反应器内气体并在氮气氛下将温度提高到75℃。在两小时期间内，向反应器中同时滴入在8.5mol水中混合溶解0.05mol C－2、1mol 丙烯酸(摩尔比5：100)制成的溶液、0.01mol 20%过硫酸铵水溶液和3克2－巯基乙醇。然后，在30分钟内向其中滴入0.03mol 20%过硫酸铵水溶液，反应器溶液在同一(75℃)温度下熟化1小时。熟化结束后，使温度提高到95℃，并在1小时内滴加9克35%过氧化氢。接着，使溶液在同一温度(95℃)下熟化2小时。熟化完成后加入0.7摩尔48%氢氧化钠中和，得到分子量为85,000的共聚物。

制备例15

(掺合物符号：C－3)

向备有搅拌器的反应器中加5摩尔水，搅拌下用氮置换反应

器中气体，在氮气氛下将温度提高到95℃。在2小时内，向反应器中同时滴加一种水溶液（于90℃15摩尔热水中混合溶解0.002摩尔C－3和1摩尔马来酸一钠(摩尔比0.2/100)制得)、0.01摩尔20%过硫酸铵水溶液和3克2－巯基乙醇。然后在30分钟内向其中滴加0.03摩尔20%过硫酸铵水溶液，使反应器溶液在同一温度(95℃)下熟化1小时。熟化结束后，在1小时内于95℃滴加9克35%过氧化氢，在同一温度(95℃)下使溶液熟化2小时。熟化结束后，加入0.7摩尔48%氢氧化钠中和，得到分子量为12,000的共聚物。

制备例16

(掺合物符号：C－4)

向备有搅拌器的反应器中加入10摩尔水，搅拌下用氮置换反应器中气体，并在氮气氛下将温度提高到75℃。在2小时期间内，向反应器中同时滴加一种水溶液（在7.5摩尔水中混合溶解0.01摩尔C－4、0.9摩尔丙烯酸和0.1摩尔甲基烯丙基磺酸钠(摩尔比：1/90/10)制得)、0.01摩尔20%过硫酸铵水溶液和4克2－巯基乙醇。然后于30分钟内向其中滴加0.03摩尔的20%过硫酸铵水溶液，使溶液在同一温度(75℃)下熟化1小时。熟化结束后，将温度提高到95℃，于1小时内滴加9克35%过氧化氢。溶液在同一温度(95℃)下熟化2小时。熟化结束后，加入0.6摩尔48%氢氧化钠中和，得到分子量为7,200的共聚物。

制备例17

(掺合物符号：C－5)

向备有搅拌器的反应器中加入10摩尔水，搅拌下用氮置换

反应器中气体，并在氮气氛下将温度提高到75℃。在2小时期间内，向反应器中同时滴加一种水溶液（在7.5摩尔水中混合溶解0.01摩尔C－5和1摩尔丙烯酸（摩尔比：1/100）制得）、0.01摩尔20%过硫酸铵水溶液和1克2－巯基乙醇。然后于30分钟内向其中滴加0.03摩尔20%过硫酸铵水溶液，使反应器中溶液在同一温度（75℃）下熟化1小时。熟化结束后，将温度提高到95℃，并于1小时内滴加5克35%过氧化氢。溶液在同一温度（95℃）下熟化2小时。熟化结束后，加入0.7摩尔48%氢氧化钠中和，得到分子量为105,000的共聚物。

制备例18

（掺合物符号：C－6）

向备有搅拌器的反应器中加入10摩尔水，搅拌下用氮置换反应器中气体，并在氮气氛下将温度提高到75℃。在2小时期间内，向反应器中同时滴加一种水溶液（在7.5摩尔水中混合溶解0.01摩尔C－6和1摩尔丙烯酸（摩尔比：1/100）制得）、0.01摩尔20%过硫酸铵水溶液和2克2－巯基乙醇。然后于30分钟内向其中滴加0.03摩尔的20%过硫酸铵水溶液，使反应器中溶液在同一温度（75℃）下熟化1小时。熟化结束后，将温度提高到95℃，并于1小时内滴加9克35%过氧化氢。溶液在同一温度（95℃）下熟化2小时。熟化结束后，加入0.7摩尔48%氢氧化钠中和，得到分子量为77,000的共聚物。

制备例19

（掺合物符号：C－7）

向备有搅拌器的反应器中加入23摩尔水，搅拌下用氮置换

反应器中气体，并在氮气氛下将温度提高到75℃。在2小时期间内，向反应器中同时滴加一种水溶液（在10摩尔水中混合溶解0.045摩尔C－2和0.3摩尔丙烯酸（摩尔比：15/100）制得）、0.003摩尔20%过硫酸铵水溶液和1.2克2－巯基乙醇。然后于30分钟内向其中滴加0.009摩尔20%过硫酸铵水溶液，使反应器中溶液在同一温度（75℃）下熟化1小时。熟化结束后，将温度提高到95℃，并于1小时内滴加4克35%过氧化氢。溶液在同一温度（95℃）下熟化2小时。熟化结束后，加入0.21摩尔48%氢氧化钠中和，得到分子量为51,000的共聚物。

制备例20

（掺合物符号：C－8）

向备有搅拌器的反应器中加入23摩尔水，搅拌下用氮置换反应器中气体，并在氮气氛下将温度提高到75℃。在2小时期间内，向反应器中同时滴加一种水溶液（在12摩尔水中混合溶解0.08摩尔C－1和0.2摩尔丙烯酸（摩尔比：40/100）制得）、0.002摩尔20%过硫酸铵水溶液和0.6克2－巯基乙醇。然后于30分钟内向其中滴加0.006摩尔20%过硫酸铵水溶液，使反应器中溶液在同一温度（75℃）下熟化1小时。熟化结束后，将温度提高到95℃，并于1小时内滴加3克35%过氧化氢。溶液在同一温度（95℃）下熟化2小时。熟化结束后，加入0.14摩尔48%氢氧化钠中和，得到分子量为56,000的共聚物。

制备例21

（掺合物符号：C－9）

向备有搅拌器的反应器中加入18摩尔水，搅拌下用氮置换

反应器中气体，并在氮气氛下将温度提高到75℃。在2小时期间内，向反应器中同时滴加一种水溶液（在8摩尔水中混合溶解0.06摩尔C－1和0.1摩尔丙烯酸（摩尔比：60/100）制得）、0.001摩尔20%过硫酸铵水溶液和0.3克2－巯基乙醇。然后于30分钟内向其中滴加0.003摩尔20%过硫酸铵水溶液，使反应器中溶液在同一温度（75℃）下熟化1小时。熟化结束后，将温度提高到95℃，并于1小时内滴加2克35%过氧化氢。溶液在同一温度（95℃）下熟化2小时。熟化结束后，加入0.07摩尔48%氢氧化钠中和，得到分子量为45,000的共聚物。

制备例22

（掺合物符号：C－10）

向备有搅拌器的反应器中加入30摩尔水，搅拌下用氮置换反应器中气体，并在氮气氛下将温度提高到75℃。在2小时期间内，向反应器中同时滴加一种溶液（在13摩尔水中混合溶解0.1摩尔C－1和0.1摩尔丙烯酸（摩尔比：100/100）制得）、0.001摩尔20%过硫酸铵水溶液和0.3克2－巯基乙醇。然后于30分钟内向其中滴加0.003摩尔20%过硫酸铵水溶液，使反应器中溶液在同一温度（75℃）下熟化1小时。熟化结束后，将温度提高到95℃，并于1小时内滴加2克35%过氧化氢。溶液在同一温度（95℃）下熟化2小时。熟化结束后，加入0.07摩尔48%氢氧化钠中和，得到分子量为72,000的共聚物。

除了使用下面的混凝土混合物和材料之外，用与实施例1同样方法进行评价试验。混凝土混合物和材料示于表6之中。

[表 6]

混凝土混合物和材料

W/C (%)	s/a (%)	单位量 (kg/cm^2) C	W	SI	S	G
45	42.2	370	178	124	745	867

所用的材料

W: 自来水

C: 普通水泥

(比重 = 3.16)

SI: 高炉渣

(比表面积 = 6,000, 比重 = 2.89)

S: 由 Kinokawa 得到的砂 (比重 = 2.56)

G: 由 Takarazuka 得到的碎石 (比重 = 2.60)

s/a: 砂/砂 + 碎石 (容积比)

硬化时间:

利用 JIS A 6204 规定的葡氏贯入试验测得的凝结时间。

抗压强度:

按 JIS A 1123 规定的抗压强度试验评定。

上述测量结果示于表 7 之中。

[表 7]

类别	共聚物(b-C)符号	水溶性聚合物(a)*1 符号	重量混合比 (b-C)/(a)	加入量*2 (b-C)+(a)	坍落流动值 (cm)	抗离析性	自动填实性	硬化时间 (小时—分) 开始	结束	抗压强度 (24小时强度) (kgf/cm²)
发明	c-1	1	93/7	0.28	55.0	o	o	6-40	8-57	120
			84/16	0.31	58.0			6-42	9-05	118
			72/28	0.36	60.0			6-51	9-11	110
	c-2	2	73/27	0.37	59.0	o	o	6-48	9-13	101
	c-3	3	86/14	0.35	58.5	o	o	6-50	9-20	110
	c-4	4	37/63	0.71	58.0	o	o	7-18	9-35	102
	c-5	5	73/27	0.37	58.5	o	o	6-46	8-55	113
	c-6	1	44/56	0.63	59.0	o	o	7-08	9-13	105
	c-7	2	53/47	0.64	60.0	o	o	7-02	9-22	110
	c-8	3	44/56	0.81	57.5	o	o	7-46	9-53	98
	c-9	4	89/11	0.39	60.0	o	o	7-10	9-21	105
	c-10	5	95/5	0.41	56.5	o	o	7-33	9-46	98
对照	-	1	-	0.05	24.0	x	x	10-19	12-13	42
	c-1	-	-	0.24	56.0	x	x	6-10	7-59	80

*1: 使用表 3 中的(a)

*2: 按水泥计的固体物%

由表6中所示的结果可以清楚地看到，本发明的掺合物与对照掺合物相比在低加入量下就显示出流动性，而且抗材料的离析性高，具有优良的自动填实性和短的硬化时间。这些结果导致显著改进浇注混凝土的方法，并可望对噪声的抑制、生产过程的合理化和缩短混凝土产品生产时的建造周期都带来巨大效果。

上述结果表明，本发明的水硬性组合物具有高度流动性（坍落流动值为50cm或更高）和良好的抗离析性，从而确保了优良的自动填实性。

另一方面，虽然对照产品使用超增塑剂也能提供令人满意的抗离析性，但是即使加入5%比例的超增塑剂也只获得大约45cm的坍落值，所以不能得到充分的自动填实性。此外还发现，由于使用甲基纤维素之类水溶性聚合物时具有显著降低流动性的作用，所以未获得优良的自动填实性。