

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101287782 B

(45) 授权公告日 2012. 04. 04

(21) 申请号 200680038083. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006. 10. 12

C08K 3/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

60/726, 540 2005. 10. 14 US

JP 特开 2002-179449 A, 2002. 06. 26, 说明书第 0006-0007、0010-0011、0016-0020、0022、0039-0044、0047、0061、0064 段 .

60/729, 712 2005. 10. 24 US

60/765, 021 2006. 02. 03 US

CN 1223983 A, 1999. 07. 28, 说明书第 2 页第 4 段 - 第 10 页第 6 段、说明书第 11 页第 3 段 - 第 13 页第 2 段 .

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2008. 04. 14

(86) PCT 申请的申请数据

US 6110271 A, 2000. 08. 29, 实施例 1-6.

PCT/US2006/039991 2006. 10. 12

US 6527850 B2, 2003. 03. 04, 实施例 1-7.

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/047407 EN 2007. 04. 26

审查员 李颀

(73) 专利权人 格雷斯公司

地址 美国马里兰州

(72) 发明人 A·A·杰克纳沃里安 H·科亚塔

D·B·麦圭尔 I·乔瓦诺维克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 吕彩霞 韦欣华

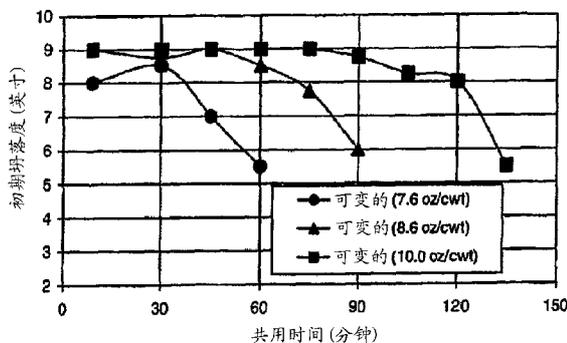
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 4 页

(54) 发明名称

水泥组合物中的坍落度保持

(57) 摘要

本发明涉及用于能水合的水泥组合物的分散剂例如超增塑剂, 并更特别地涉及为达到在混凝土和灰浆中可变程度的更长的坍落度寿命而不损失稳定性的方法。这通过使用两种掺加剂体系来实现。第一种掺加剂组合物具有达到初期坍落度增加、后期坍落度保持并限制初期坍落度的多组分。第二掺加剂组合物具有后期坍落度提高组分。或者, 可以在初始时使用常规的减水剂或超增塑剂, 随后使用后期坍落度提高的掺加剂组合物。



1. 一种用于达到能水合的水泥组合物中的经时坍落度保持而不显著地改变该组合物的初始易加工性的方法,该方法包括:在将水加入到水泥粘合剂中以形成能水合的水泥混合物之前、之中或之后,向所述水泥粘合剂中添加超增塑剂掺加剂组合物,所述组合物包含:

(a) 第一组分,作用是增加组合物初期坍落度,所述第一组分包含具有侧接的离子化水泥结合基团和具有侧接的不可离子化的分散基团的第一聚羧酸酯梳形聚合物超增塑剂,其中在所述第一聚羧酸酯梳形聚合物超增塑剂中,所述离子化的水泥结合基团与所述不可离子化的分散基团的比例是 1 : 1-20 : 1,

(b) 第二组分,所述第二组分的作用是缓和所述的第一组分的初期坍落度增加效果,以及粘度改进剂用作所述第二组分,以及所述粘度改进剂包含衍生自多糖的生物高分子,以及所述粘度改进剂的量是组分 (a) 和 (c) 的总量的 0.1-25%,和

(c) 用于长期坍落度保持的第三组分,该第三组分包含第二聚羧酸酯梳形聚合物超增塑剂,所述第二聚羧酸酯梳形聚合物超增塑剂具有侧接的初始非离子化的水泥结合基团和侧接的不可离子化的分散基团,所述初始非离子化的水泥结合基团在被混入到湿的水泥混合物之后,经时变成离子化的,其中在所述第二聚羧酸酯梳形聚合物超增塑剂中,所述初始非离子化的水泥结合基团与所述不可离子化的分散基团的比例是 1 : 1-20 : 1。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述组分 (b) 的衍生自多糖的生物高分子是 Diutan。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述组分 (c) 的第二聚羧酸酯梳形聚合物超增塑剂在加入到湿的水泥组合物中时具有比所述组分 (a) 的第一聚羧酸酯梳形聚合物超增塑剂少的初始离子化的水泥结合基团。

4. 一种目的是达到水泥组合物经时坍落度保持而不显著地改变它的易加工性的掺加剂组合物,该掺加剂组合物包含:

(i) 第一组分,作用是增加组合物初期坍落度,所述的第一组分包含具有侧接的离子化水泥结合基团和具有侧接的不可离子化的分散基团的第一聚羧酸酯梳形聚合物超增塑剂,其中在所述第一聚羧酸酯梳形聚合物超增塑剂中,所述的离子化的水泥结合基团与所述的不可离子化的分散基团的比例是 1 : 1-20 : 1 ;

(ii) 第二组分,该第二组分的作用是缓和所述的第一组分的初期坍落度增加效果,以及粘度改进剂用作所述第二组分,以及所述粘度改进剂包含衍生自多糖的生物高分子,以及所述粘度改进剂的量是组分 (a) 和 (c) 的总量的 0.1-25% ;和

(iii) 第三组分,用于长期坍落度保持,该第三组分包含第二聚羧酸酯梳形聚合物超增塑剂,所述的超增塑剂具有侧接的初始非离子化的水泥结合基团和侧接的不可离子化的分散基团,所述的初始非离子化的水泥结合基团在被混入到湿的水泥混合物之后,经时变成离子化的,其中在所述第二聚羧酸酯梳形聚合物超增塑剂中所述的初始非离子化的水泥结合基团与所述的不可离子化的分散基团的比例是 1 : 1-20 : 1。

5. 权利要求 4 的掺加剂组合物,其中所述组分 (b) 的衍生自多糖的生物高分子是 Diulan。

水泥组合物中的坍落度保持

技术领域

[0001] 本发明涉及用于能水合的水泥组合物的分散剂例如超增塑剂,并更特别的涉及为达到在混凝土和灰浆中可变程度的更长的坍落度寿命而不损失稳定性的方法。这通过使用两种掺加剂体系来实现。第一种掺加剂组合物具有实现初期坍落度增加、后期坍落度保持和限制初期坍落度的多组分。第二掺加剂组合物具有后期坍落度提高组分。或者,可以在初始时使用常规的减水剂或超增塑剂,随后使用后期坍落度提高掺加剂组合物。

背景技术

[0002] 将水泥分散剂例如增塑剂和超增塑剂添加到混凝土和灰浆来获得这样更大的流动性和/或通过减少为获得期望的流动性所需的混合水的量来增加强度是常规的做法。但是,非常确定的是当分散剂的用量比例逐渐增加时,通常获得水泥混合物的初始和易加工性(workability)或屈服应力(或“坍落度”)的增加。此外,基于所用的特定类型的分散剂,所述混合物的和易加工性保持被延长了一段时间。

[0003] 混凝土或灰浆混合物的和易加工性通过使用术语“坍落度”来表示,其是一种通过当从倒转的锥形物中脱模或除去到平坦表面上时,新拌的混凝土或灰浆流动的程度可以定量测量的性能。

[0004] 通常,将某些分散剂或超增塑剂的用量增加到过量来实现更长的坍落度寿命,这导致了初始和易加工性被增加到以至于混合物不再稳定的程度。这个稳定性的损失通过在混凝土或灰浆中的湿水泥净浆的砂和/或石头集料构分的严重分聚而得以证实。此外,这样过量的分散剂可导致被处理水泥混合物的不期望延长的凝固时间。

[0005] 因此,本发明的一个目标是提供方法和组合物,其允许混凝土制造者通过改变混凝土混合物中的分散剂配方的量来延长混凝土的坍落度寿命,由此一旦达到某些期望的坍落度范围,所述混合物的初始和易加工性被改变成相对于相伴的坍落度保持的显著的更低的程度,因此避免了混凝土组分的分聚问题。

[0006] 本发明另外一个目标是提供加入可变量的分散剂或超增塑剂的能力,所述分散剂或超增塑剂的作用是增加后期(例如,在水泥和集料(一种或多种)混合在一起形成能水合的混凝土或水泥混合物之后的30分钟到3小时的时期)的混凝土混合物的和易加工性或坍落度保持。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明涉及通过使用可变量的超增塑剂配方或者通过使用单独用来在能水作合的水泥组合物例如混凝土和灰浆的初始混合开始之后保持坍落度一段时期的配方来提供延长的坍落度寿命的方法和组合物。本发明的可变量的超增塑剂提供立即增加的坍落度或初期和易加工性、初期和易加工性程度的上限以及延长的坍落度寿命,同时避免了混合物组分的分聚和延长的凝固时间的问题。在水泥组合物初期混合中加入的坍落度保持添加剂作用是保持从添加后大约30分钟开始延长高到大约3小时的期间中任何预设程度的和易加工性。

[0009] 本发明还将和易加工性或坍落度保持增加了一段时间而不招致混凝土或灰浆组合物过分的凝固延迟或强度降低。

[0010] 在本发明的第一实施方案中, 可变量、可变坍落度组合物由所选择的组分来制备, 其允许混凝土或砖石 (masonry) 制造者通过简单的改变该组合物的用量来延长混凝土或砖石的坍落度寿命而不显著的改变所述的混凝土或砖石的初期和易加工性, 因此避免了混凝土或砖石组分的分聚问题。该可变量、可变坍落度组合物包含三种功能材料:

[0011] (a) 初始坍落度增加剂;

[0012] (b) 试剂, 当该试剂和初始坍落度增加剂二者都加入到水泥混合物中时, 该试剂缓和或控制初始坍落度增加剂的响应;

[0013] (c) 长期坍落度保持剂。

[0014] 因此, 选择初始坍落度增加剂和坍落度缓和剂的组合, 目的是当增加用量时, 使得混凝土获得某个程度的和易加工性, 但是, 当然后增加配方用量时, 坍落度不增加。而且, 随着配方用量的增加, 坍落度保持性以可预测的方式增加。

[0015] 在本发明的第二实施方案中, 将具有对初期坍落度或和易加工性较小影响或者没有影响的试剂以变化的量加入到水泥混合物中, 取决于该试剂的加入量来保持、“促进”或增加该混合物的和易加工性或坍落度保持性一段时间, 而对凝固时间没有不利的影响或者导致分聚。

附图说明

[0016] 图 1 是本发明的示例性的可变量、可变坍落度超增塑剂 (“VDVSS”) 在混凝土混合物中经时坍落度行为的图示说明;

[0017] 图 2 是本发明的另外一种示例性实施方案在混凝土混合物中的行为的图示说明, 其中使用“助促进剂”掺加剂包;

[0018] 图 3 是本发明的优选的 VDVSS 在混凝土混合物中的效果的图示说明, 其中使用三种组分, 第一种是快速坍落度增加组分, 第二种是初期坍落度增加缓和剂, 以及第三种是坍落度保持组分;

[0019] 图 4 是三种不同混凝土混合物样品的图示说明, 其中坍落度保持通过改变助促进剂混合物的用量来延长而对凝固时间没有影响;

[0020] 图 5 是作为用量比例的函数的坍落度或和易加工性保持的增加的图示说明, 使用三种不同用量的本发明示例性的 VDVSS;

[0021] 图 6 是包含额外水的混凝土混合物的坍落度性能的图示说明; 和

[0022] 图 7 是其中加入了水的混凝土的图示说明。

[0023] 发明详细说明

[0024] 本发明的用于实现在能水合的水泥组合物经时的相对可预测的坍落度保持性的示例性的方法, 其包括下面的掺加剂体系:

[0025] (A) 在将水加入到所述的水泥粘合剂中以形成能水合的水泥混合物之前、之中或之后, 将可变量、可变坍落度超增塑剂 (“VDVSS”) 掺加剂组合物引入到能水合的水泥粘合剂之中, 所述的 VDVSS 组合物作用是以所述的能水合的水泥混合物特定的用量比例 Si_{dl} 来达到初期坍落度并保持至少大约 80% 的初期坍落度一段时间 $T_{80, dl}$ (参见图 1)。当 VDVSS

组合物的用量比例从 d_2 增高到 d_n 时,与用量 d_1 增到 d_n 相联系的初期坍落度 S_i 的改变不多于大约三 (3) 英寸 (75-mm);但是, T_{80} 值可以延长到高达三 (3) 小时而没有混合物组分 的分聚,以及具有相对于无 VDVSS 掺加剂的水泥混合物的被延长不超过 x 分钟的凝固时间。

[0026] (B) 用来提高或“促进”水泥混合物例如“预拌”混凝土的坍落度寿命的“助促进剂”掺加剂包,这里由于热的环境条件、长的拖运时间、严格的坍落度规格等等,提高的坍落度寿命是期望的或需要的。典型的,根据混合设计说明、坍落度寿命需要和环境以及混凝土温度,该掺加剂以大约 2 到大约 6 盎司 / 水泥重量的用量范围使用。

[0027] 图 1 表示了本发明的可变量、可变坍落度超增塑剂 (“VDVSS”) 的行为。四种具有不同的掺加剂范围的不同试样的坍落度行为被表示为以分钟为单位的时间的函数。

[0028] 一种示例性的 VDVSS 掺加剂组合物包含至少三种不同的组分,其中:

[0029] (i) 第一组分 SE,作用是快速增加所述的能水合的水泥混合物的坍落度,所述的第一组分包含具有侧接的离子化的水泥结合基团和具有侧接的不可离子化的分散基团的聚羧酸酯梳形聚合物超增塑剂,其中所述的离子化的水泥结合基团和所述的不可离子化的分散基团的比例是 1 : 1-20 : 1;

[0030] (ii) 第二组分 SC,作用是缓冲所述的第一组分的初期坍落度增加效果,所述的第二组分选自三聚氰胺磺酸盐甲醛缩合物;萘磺酸盐甲醛缩合物;木素磺酸盐,磺酸盐,碳酸酯,磷酸盐,甲酸盐,亚硝酸盐,硝酸盐,硫酸盐和葡糖酸盐;糖,糖酸盐,以及碳水化合物;和

[0031] (iii) 第三组分 SR,作用是保持所述的能水合的水泥混合物坍落度,所述的第三组分包含聚羧酸酯梳形聚合物超增塑剂,所述超增塑剂具有或者与 SE 相比较少的初始的离子化的水泥结合基团,初始的非离子化的水泥结合基团(其在被混入到湿的水泥混合物之后经时变成离子化的),和侧接的不可离子化的分散基团,其中所述的初始的非离子化的水泥结合基团和所述的不可离子化的分散基团的比例是 1 : 1-20 : 1。

[0032] 所述的三种组分 SE、SC 和 SR 可以以下面的范围而存在:SR/SE 的比例是 9/1-1/9,以及 SC 组分可以是 SE+SR 总量的 5-50%。本发明混合物的一种优选的实施方案特征是 SR/SE 比例是 5/1-1/5,而 SC 可以是 SE+SR 的 10-30%。一种优选的实施方案包含 2/1 比例的 SR/SE 和 20% 的 SE+SR 的 SC。

[0033] 包括在可以用作 SE 的聚羧酸酯梳形聚合物中的是获自 Kao 的 Mighty 21 ES 和获自 Nippon Shokubai Co. LTD 的 HW-1B。适于用作 SR 的具有期望的坍落度保持性的聚羧酸酯梳形聚合物包括 Mighty21RS(Kao) 和获自 Nippon Shokubai 的 HS。葡糖酸钠是优选的坍落度控制组分。

[0034] 图 2 表示了本发明的第二实施方案的行为,其中使用“助促进剂”掺加剂包。

[0035] 本发明以下面的非限定的实例来进一步进行说明。

[0036] 实施例 1

[0037] 制备具有下述组分的 VDVSS 组合物并加入到具有下面列出的组分的混凝土混合物中。

[0038] 混合设计:

[0039] - 水泥:708 磅 / 码³ 普通卜特兰水泥

[0040] - 水:295 磅 / 码³

[0041] - 石头 :1800 磅 / 码³

[0042] - 砂 :1420 磅 / 码³

[0043] 掺加剂 :以 7.6、8.6 和 10.0 盎司 / 英担的量使用的 VDVSS

[0044] 图 3 概念性的说明了本发明的优选的实施方案的可变用量、可变坍落度保持性,这里前述的三组分 SE/SR/SC 以 1 :2 : 0.6 的重量比存在。在该实施方案中,“SE”是 Nippon Shokubai Co. LTD 在商标名“HW-1BPC”下销售的聚羧酸酯“梳”型聚合物超增塑剂。它具有聚丙烯酸酯或者聚甲基丙烯酸酯主链和侧接的聚醚基团(“梳型”),以及具有可能的侧接的磺酸盐基团。“SR”也是 Nippon Shokubai 在“HS1-PC”名称下销售的市售产品,其通常与“HW-1B PC”相同,除了主链上的羧酸酯结合基团和侧接的基团的比例更低。“SC”是葡糖酸钠。

[0045] 如图 3 所示,可以看到初期坍落度在 1 英寸的范围内,但是以坍落度降到 7 英寸以下之前的时间表示的坍落度保持性从 45 分钟变化到刚刚超过 2 小时。

[0046] 实施例 2

[0047] 制备具有下述的组分的“助促进剂”掺加剂包并以两剂量加入到具有下面列出的成分的混凝土混合物中。该混凝土混合物同样具有预先加入其中的 7 盎司的“ADVA™ 170”ASTM C 494 F 型超增塑剂的 30%水溶液(ADVA 牌超增塑剂是美国马萨诸塞州剑桥的 W. R. Grace & Co. -Conn. 的市售品)。将两剂量的性能与“对照例”的性能进行比较,该对照例是仅存 ADVA 牌的超增塑剂的同样的混凝土混合设计。

[0048] 混合设计:

[0049] 普通的卜特兰水泥 :708 磅 / 立方码

[0050] 水 : 303 磅 / 立方码

[0051] 石头 : 1800 磅 / 立方码

[0052] 砂 : 1398 磅 / 立方码

[0053] 助促进剂掺加剂:

[0054] “Mighty 21RS”超增塑剂和消泡剂的 30%水溶液。“Mighty 21RS”是 Kao 的市售品,其包含具有与 SE 相比较少的或没有初始离子化的水泥结合基团(其在混入到湿的水泥混合物中之后经时变成离子化的),和侧接的不可离子化的分散基团的聚羧酸酯梳形聚合物超增塑剂,其中所述的初始非离子化的水泥结合基团与所述的不可离子化的分散基团的比例是 1 : 1-20 : 1。

[0055] 图 4 图示了三种所得到的混凝土的性能。可以看到改变所述助促进剂掺加剂的用量可以延长坍落度保持性而对凝固时间没有任何影响。

[0056] 如本文所用,“聚羧酸酯梳形超增塑剂”表示那些具有聚羧酸酯主链和在其中侧接的烯化氧基团例如氧化乙烯、氧化丙烯等等,及其混合物的水泥分散聚合物和共聚物。这些通常类型的聚合物是例如通过不饱和的(烷氧基)聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸或酯型单体和(甲基)丙烯酸类型的单体的共聚来制备的,所述(甲基)丙烯酸类型的单体为例如美国专利 No. 6139623 中所述的,其所公开的内容在此引入作为参考。

[0057] 可以用于此处的术语“水泥组合物”包括浆(或浆料)、灰浆和薄浆例如油井水泥薄浆、喷浆和包含水硬水泥粘合剂的混凝土组合物。术语“浆”、“灰浆”和“混凝土”是专门术语:浆是由能水合的(或水硬的)水泥粘合剂(通常是但不排外的,卜特兰水泥、砌筑水

泥、灰浆水泥和 / 或石膏, 并且还可以包含石灰石、熟石灰、粉煤灰、颗粒状的鼓风炉渣和硅粉或其它通常包括在这样的水泥中的材料) 和水组成的混合物; “灰浆” 是另外包括细集料 (例如砂) 的浆, “混凝土” 是另外包括粗集料 (例如粉碎的岩石或砂砾) 的灰浆。本发明所述的水泥组合物是通过混合所需量的作为制造特定的水泥组合物可能需要的一些材料, 例如水硬性水泥、水和细和 / 或粗集料来形成的。

[0058] 除了上面所列出的那些成分, 根据本发明的添加剂配方可以包含另外的任意的成分例如消泡剂、抗菌剂等等。

[0059] 在本发明另外的示例性的实施方案中, 将粘度改进剂 (“VCM”) 混入到所述的添加剂配方中来代替或作为前述的坍塌度控制 (SC) 成分的一部分。因此该实施方案将包含前述的 SE 组分和 SR 组分, 以及作为 SC 组分或者作为 SC 组分的一部分的 VMA 组分。当单独使用来代替 SC 组分时, VMA 的用量是 SE 和 SR 组分总用量的 0.1-25%。粘度改进剂 (VMA) 是一种当其加入到任何一种水泥混合物中时, 其进一步将可能导致在整个混合物中不均匀的组分的混合物组分的任何分聚倾向降低最小的试剂。示例性的粘度改进剂包括衍生自多糖的生物高分子。优选的实例是微生物多糖诸如 S-657 (参见美国专利 6110271), 以及还诸如 Diutan。S-657 和 Diutan 获自 CP Kelco Company。

[0060] 粘度改进剂的浓度范围可以是 SE+SR 的 0.1-25 重量%。优选的范围是 2-3%。由于将粘度改进剂混入到本发明的混合物中, 因此将该混合物 (现在包括粘度改进剂) 加入到水泥混合物中不但使其具有随用量改变的可变坍塌度响应, 而且使得混合物组分在混合物的初期混合、继续混合、运输、放置和硬化过程中具有不同程度的抗分聚性和稳定性。

[0061] 下面是本发明的使用 VMA 作为 SC 组分的掺加剂的实施例。其表示为 “EXP 593”。

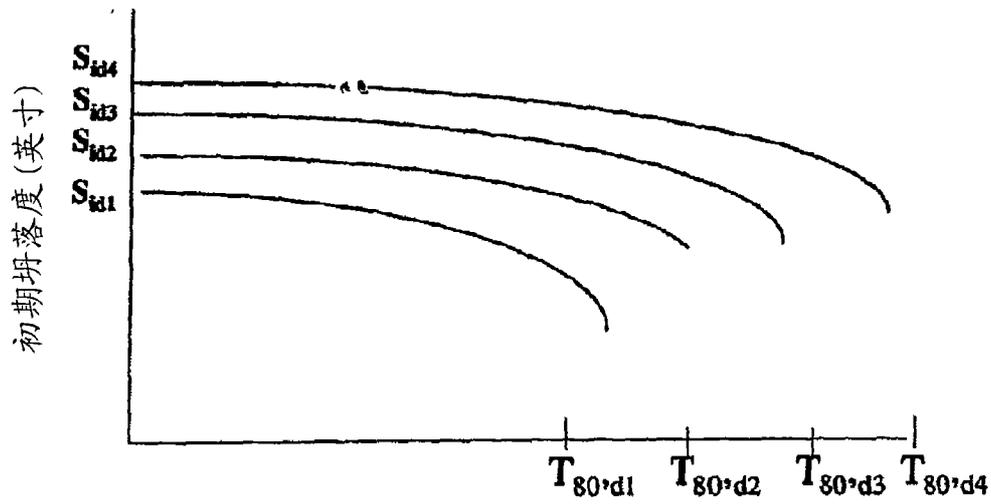
[0062] 实施例 3

[0063] 本发明的一种示例性的掺加剂是使用粘度改进剂来制造的, 表示为 Exp 593。图 5 表示作为用量比例的函数的坍塌度或和易加工性保持性的增加。该混凝土混合物包含 600 磅 / 立方码 (cy) 的卜特兰水泥和 150 磅 / 立方码的粉煤灰。三种同样的混凝土混合物用本发明的掺加剂以三个不同的用量进行处理。

[0064] 在图 6 中示出了作为含可变的水的混凝土混合物的函数的混凝土坍塌流动度。尽管加入到混合物中的五 (5) 加仑的水 / 立方码的变化, 所示的坍塌流动度保持保持了一致。对于重复的生产批次的混凝土而言, 具有这样的程度的批次之间的水的变化是正常的。不使用本发明的掺加剂, 坍塌流动度的变化将至少两倍于图 6 所示的二英寸 (2”) 的范围, 对于确保混凝土的质量而言, 其是可接受的。

[0065] 在图 7 中, 尽管有水加入, 但是作为用肉眼检查所示的混凝土混合物的稳定性 (其反之产生视觉稳定性指数 (VSI)) 表明仍然保持为相对均匀的混凝土组合物。小于 2 的 VSI 值表示该混凝土混合物具有可接受的抗分聚性, 或者可能需要混合物比例的轻微调整。VSI 测试描述在 ASTM 标准 1611 中。

[0066] 已经提供了前述的示例性的实施方案仅仅用于说明性的目的, 并且无意于限制本发明的范围。



坍落度保持, 时间, T, 分钟, 这里在80分钟的坍落度是初期坍落度 S_{idn} 的80%

图 1

EXP 902配料比例 (盎司/水泥重量) 达到3"坍落度损失的时间

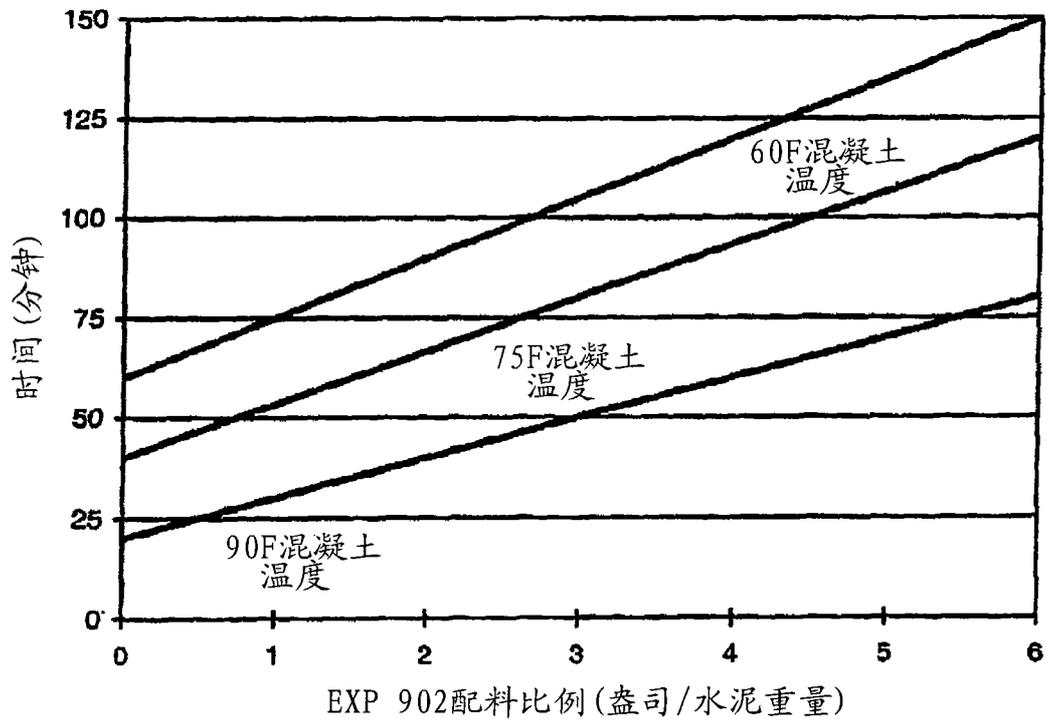


图 2

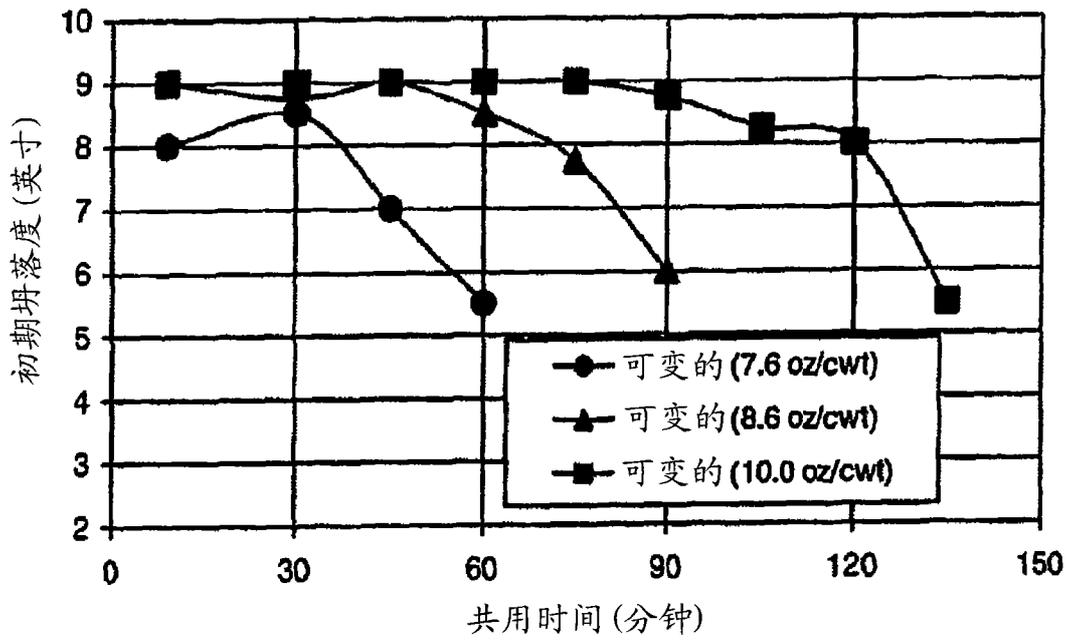


图 3

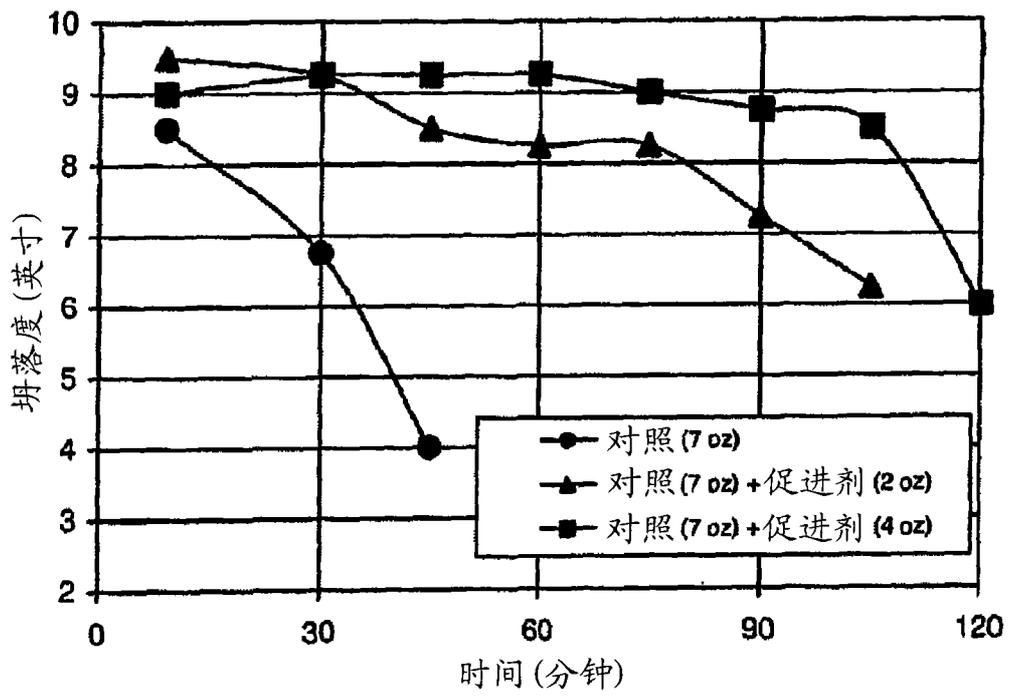


图 4

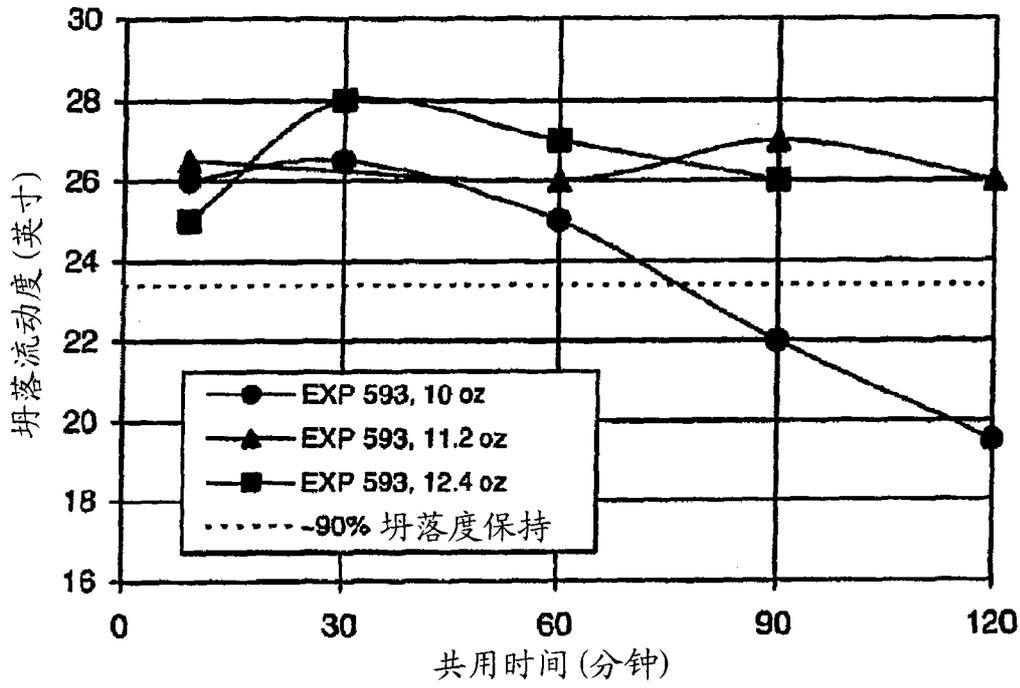


图 5

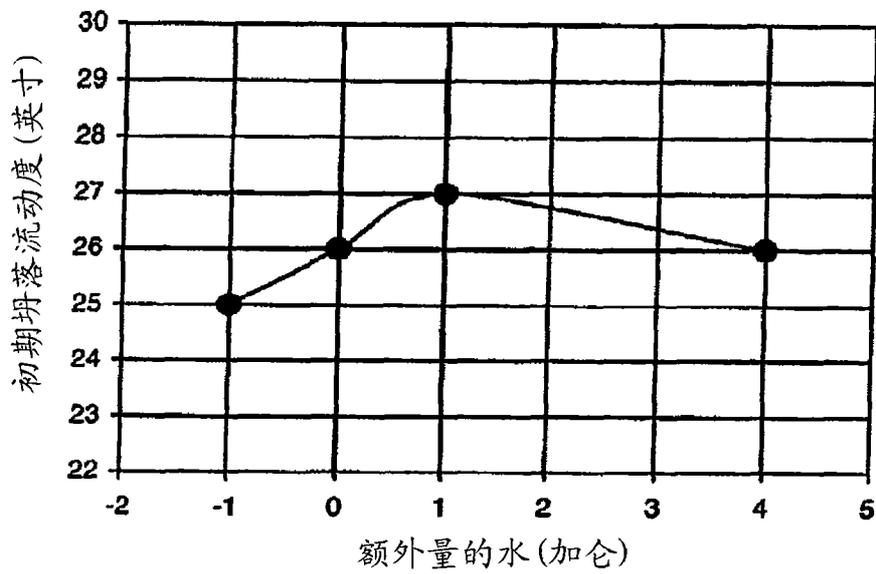


图 6

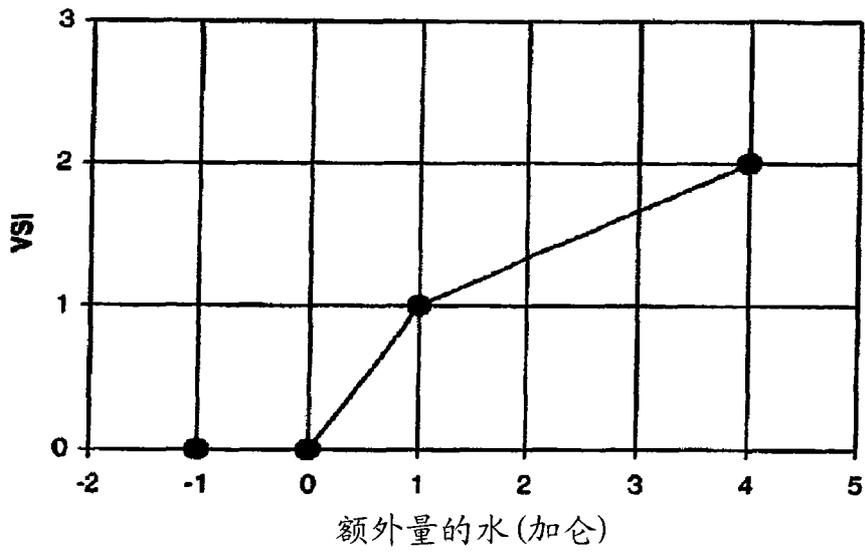


图 7