

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99116049.5

[45]授权公告日 2002年5月1日

[11]授权公告号 CN 1083806C

[22]申请日 1999.2.4 [24]颁证日 2002.5.1

[21]申请号 99116049.5

[73]专利权人 中国科学院广州化学研究所

地址 510650 广东省广州市五山 1122 信箱

[72]发明人 谢亦富 刘伟区

[56]参考文献

CN1030574A 1989. 1. 25 C07C139/00

CN1107817A 1995. 9. 6 C04B28/04

US4373956 1983. 2. 15 C04B7/35

审查员 苗 强

[74]专利代理机构 广州科粤专利代理有限责任公司

代理人 李继兰

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种  $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物季铵盐型混凝土外加剂

[57]摘要

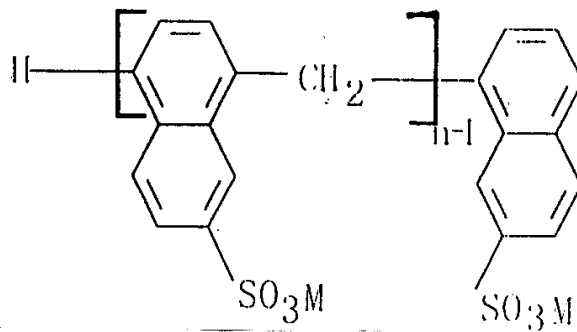
本发明涉及一种萘磺酸甲醛缩合物季铵盐型水泥混凝土聚合物添加剂。在水泥混凝土中掺入少量外加剂便可显著改善水泥混凝土的力学性能、工作性能和耐久性能,从而满足不同工程对水泥混凝土的特殊要求。为此,研制性能优异的水泥混凝土外加剂一直是国内外研究的热点。本发明采用离子交换手段制备了六种不同季铵阳离子对应的  $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物盐,它们作为水泥混凝土添加剂,具有显著的分散能力和减水增强早强功能。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种  $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物季铵盐型混凝土外加剂，以  $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物钠盐为原料，通过离子交换方法制备，其特征在于它们的组成包括如下的阳离子：

$\text{CH}_3\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ ,  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ , 其化学结构式为：



聚合度  $n=5\sim 13$

式中 M 分别为  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ ,

2. 根据权利要求书 1 中所述的外加剂，其特征在于结构式中 M 有六种型式，因型式不同而有不同的分子量：

M 为  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  时，分子量为 1663~4343

M 为  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$  时，分子量为 1903~4967

M 为  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$  时，分子量为 2083~5435；

M 为  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  时，分子量为 2043~5331；

M 为  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  时，分子量为 1451~2795；

M 为  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  时，分子量为 2503~6527。

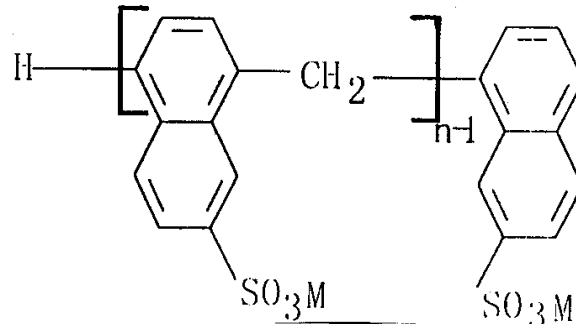
# 说 明 书

## 一种 $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物季铵盐型混凝土外加剂

本发明涉及一种  $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物季铵盐型混凝土外加剂。

聚合物添加剂在水泥混凝土材料中占有重要地位，只要掺入少量这类添加剂就可显著提高混凝土材料的力学强度、工作性能和耐久性能。因而可以实现机械化施工，满足不同工程对水泥混凝土的特殊要求。国内外常见的水泥混凝土聚合物添加剂主要有如下几类：(1) 木质素磺酸盐及其衍生物；(2) 萘磺酸甲醛缩合物；(3) 多环芳烃磺酸盐甲醛缩合物；(4) 聚氧乙烯醚及其衍生物；(5) 三聚氰胺磺酸盐甲醛缩合物；(6) 丙烯酸及其衍生物的均聚物或共聚物；(7) 马来酸盐及其衍生物的均聚物或共聚物。随着国内外经济的发展，现代建筑业对水泥混凝土材料的要求越来越高，因此研制新型高性能水泥混凝土添加剂一直是世界各国在本研究领域的热门课题。

萘磺酸盐甲醛缩合物是一类极其重要的混凝土聚合物添加剂，其主要品种是  $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物钠盐。本发明的目的是提供一种  $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物季铵盐型水泥混凝土外加剂，化学结构式为：



$C_6H_5CH_2N^+(CH_2CH_3)_3$ ,  $(CH_3)_3N^+CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ ,  $CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3$ ,  
 化学结构式中的 M 有六种不同型式, 因型式不同而有不同的分子量:  
 M 为  $CH_3N^+(C_2H_5)_3$  时, 分子量为 1663~4343; M 为  $CH_3N^+(CH_2CH_2OH)_3$  时,  
 分子量为 1903~4967; M 为  $CH_3N^+(n-C_4H_9)_3$  时, 分子量为 2083~5435; M  
 为  $C_6H_5CH_2N^+(CH_2CH_3)_3$  时, 分子量为 2043~5331; M 为  $(CH_3)_3N^+CH_2$   
 $CH_2N^+(CH_3)_3$  时, 分子量为 1451~3795; M 为  $CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3$  时, 分  
 子量为 2503~6537。M 的不同型式就形成了六种不同化学结构的 β-萘磺  
 酸甲醛缩合物季铵盐混凝土外加剂, 它们是以萘磺酸甲醛缩合物钠盐为原  
 料, 通过离子交换方法制备的, 本发明所提供的混凝土外加剂使用效果见  
 表 1:

表 1 六种 β-萘磺酸甲醛缩合物季铵盐对水泥的性能影响

样品号	掺量(%)	水泥净浆流动度(mm)		水泥净浆抗压强度(MPa)			
		水灰比	流动度	水灰比	3d	7d	28d
空白	0	0.35	163	0.4	16.7	31.1	45.3
A	0.25	0.35	206	0.32	44.4	53.6	75.5
	0.75	0.35	227	0.29	50.3	55.8	87.4
B	0.25	0.35	194	0.32	47.8	58.4	83.3
	0.75	0.35	190	0.29	43.0	62.1	85.3
C	0.25	0.35	220	0.32	53.8	61.3	76.9
	0.75	0.35	265	0.29	52.9	70.9	80.8
D	0.25	0.35	188	0.32	42.1	51.4	74.8
	0.75	0.35	190	0.29	37.6	49.5	75.2
E	0.25	0.35	206	0.32	56.7	66.6	80.0
	0.75	0.35	275	0.29	62.9	72.1	93.1
F	0.25	0.35	223	0.32	52.2	57.5	76.6
	0.75	0.35	290	0.29	60.1	71.4	90.0

注 1: 上表中掺量为添加剂占水泥重量的百分比

注 2: A:  $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  盐

B:  $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$  盐

C:  $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$  盐

D:  $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  盐

E:  $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  盐

F:  $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  盐

水泥净浆流动度按照 JGJ56-84 中所示的方法测定; 水泥净浆固结体抗压强度按照 GB119-88 所示方法测定。

从表中数据可以看出, 本发明提供的六种不同化学结构的季铵阳离子型  $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物作为水泥添加剂能明显提高水泥净浆的流动性能和抗压强度, 另外还具有早强功能。

#### 实施例 1.

掺入占水泥量 0.25% 的萘磺酸甲醛缩合物  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  盐, 水灰比为 0.35 的水泥净浆流动度达 206mm, 水灰比为 0.32 的水泥净浆 28d 抗压强度达 75.5MPa, 与空白水泥净浆 28d 抗压强度 45.3MPa 相比, 提高了 66.7%。

#### 实施例 2.

掺入占水泥量 0.25% 的萘磺酸甲醛缩合物  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$  盐, 水灰比为 0.35 的水泥净浆流动度达 194mm, 水灰比为 0.32 的水泥净浆 28d 抗压强度达 83.3MPa, 与空白水泥净浆 28d 抗压强度 45.3MPa 相比, 提高了 83.9%。

#### 实施例 3.

掺入占水泥量 0.25% 的萘磺酸甲醛缩合物  $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$  盐, 水灰比为 0.35 的水泥净浆流动度达 220mm, 水灰比为 0.32 的水泥净浆 28d 抗压强度达 76.9MPa, 与空白水泥净浆 28d 抗压强度 45.3MPa 相比, 提高了 69.8%。

#### 实施例 4.

掺入占水泥量 0.25%的萘磺酸甲醛缩合物  $C_6H_5CH_2N^+(CH_2CH_3)_3$  盐, 水灰比为 0.35 的水泥净浆流动度达 188mm, 水灰比为 0.32 的水泥净浆 28d 抗压强度达 74.8Mpa, 与空白水泥净浆 28d 抗压强度 45.3MPa 相比, 提高了 65.1%。

#### 实施例 5.

掺入占水泥量 0.25%的萘磺酸甲醛缩合物  $(CH_3)_3N^+CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$  盐, 水灰比为 0.35 的水泥净浆流动度达 206mm, 水灰比为 0.32 的水泥净浆 28d 抗压强度达 80.0MPa, 与空白水泥净浆 28d 抗压强度 45.3MPa 相比, 提高了 76.6%。

#### 实施例 6.

掺入占水泥量 0.25%的萘磺酸甲醛缩合物  $CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3$  盐, 水灰比为 0.35 的水泥净浆流动度达 223mm, 水灰比为 0.32 的水泥净浆 28d 抗压强度达 76.6MPa, 与空白水泥净浆 28d 抗压强度 45.3MPa 相比, 提高了 69.1%。