



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105314921 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 10

(21) 申请号 201510404202. 7

(22) 申请日 2015. 07. 10

(30) 优先权数据

2014-142198 2014. 07. 10 JP

2014-183182 2014. 09. 09 JP

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 山川勉

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 杜丽利

(51) Int. Cl.

C04B 24/38(2006. 01)

C04B 28/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

用于水硬性组合物的增稠剂、单组分减水剂、
和水硬性组合物的制备

(57) 摘要

本发明提供了用于水硬性组合物的增稠剂，
其包含 (A) 水溶性纤维素醚、(B) 消泡剂和 (C)
胶。将所述增稠剂与水硬性物质、骨料和水混合以
形成水硬性组合物。

1. 用于水硬性组合物的增稠剂,其包含 (A) 水溶性纤维素醚、(B) 消泡剂和 (C) 胶。
2. 权利要求 1 所述的增稠剂,其中所述胶选自迪伦胶、文莱胶、黄原胶和结冷胶。
3. 权利要求 1 所述的增稠剂,其中所述水溶性纤维素醚选自烷基纤维素、羟烷基纤维素和羟烷基烷基纤维素。
4. 单组分减水剂,其包含权利要求 1 所述的增稠剂和 (D) 减水剂。
5. 权利要求 4 所述的组合物,其中所述减水剂为聚羧酸共聚物和 / 或其盐。
6. 用于制备水硬性组合物的方法,包括将权利要求 4 所述的单组分减水剂与水硬性物质、骨料和水混合的步骤。

用于水硬性组合物的增稠剂、单组分减水剂、和水硬性组合物的制备

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本非临时申请在美国法典第 35 卷第 119 节 (a) 款下要求分别于 2014 年 7 月 10 日和 2014 年 9 月 9 日在日本提交的第 2014-142198 和 2014-183182 号的专利申请的优先权,所述专利申请的全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于水硬性组合物的增稠剂、单组分减水剂、和用于制备水硬性组合物的方法。

背景技术

[0004] 水硬性组合物通常由水硬性物质如水泥、骨料如细或粗骨料和水组成。因为其具有不同比重、颗粒形状和粒度的无机材料的集合,其基本上易于材料分离或离析。经历了离析的水硬性组合物具有的严重问题在于硬化的组合物在品质方面发生变化或者在强度方面发生变化或降低。可以通过增加水硬性组合物的粘度以防止无机材料沉降来抑制离析。

[0005] 为了增加水硬性组合物的粘度,将会有效的是添加水溶性聚合物作为粘度增加剂或增稠剂。通常,因为可由作为水泥组分之一氧化钙获得许多 Ca^{2+} 离子,所以,如由 12 或更高的 pH 值所证实,水泥是强碱性的。因为水溶性聚合物由此暴露于严苛的条件(包括被碱分解和由于金属离子而团聚),大多数水溶性聚合物无法增加体系的粘度。纤维素醚、非离子型水溶性聚合物是少数能够增加所述体系粘度的水溶性聚合物。

[0006] 水溶性纤维素醚如作为水溶性聚合物的羟丙基甲基纤维素甚至在混凝土中也有效地增加粘度。它们被广泛地用于混凝土应用中,包括抗冲蚀水下混凝土(用于在水下应用期间抑制分离)、喷射混凝土(用于在喷射期间防止粉尘产生)和自密实混凝土(用于抑制材料分离)。

[0007] 还将作为水溶性聚合物的迪伦胶(diutan gum)和文莱胶用于水硬性组合物如灰浆和混凝土中。例如,JP-A 2011-509908 公开了迪伦胶在高自密实混凝土中的用途。

[0008] 然而,因为水溶性纤维素醚通常以粉末形式使用,与作为液体的其它混合物相比,不便于处理。纤维素醚在添加时倾向于形成团簇。当添加少量纤维素醚时,飞散(scattering)使得难于添加期望的量。

[0009] 为了解决所述问题,提出了通过预先将水溶性纤维素醚与减水剂组合获得的单组分减水剂。例如,JP-A 2008-137889 公开了消泡剂与水溶性纤维素醚和减水剂的组合。

[0010] 引用列表

[0011] 专利文献 1 :JP-A 2011-509908(WO 2009/090203)

[0012] 专利文献 2 :JP-A 2008-137889(WO 03/024884)

发明内容

[0013] 专利文献 1 的方法并不涉及水溶性纤维素醚和减水剂的单组分减水剂。当添加少量水溶性纤维素醚和迪伦胶时,因为飞散而难于计量期望的量。所产生的水硬性组合物不能发挥完全的作用。

[0014] 专利文献 2 的方法涉及单组分减水剂。可以添加它而没有水溶性纤维素醚飞散的风险。当将减水剂与水溶性纤维素醚混合时,由于盐析发生材料分离或离析。当将经历离析的单组分减水剂与水硬性物质混合时,所得到的水硬性组合物不可能具有令人满意的物理性质,因为所述减水剂和水溶性纤维素醚不以期望的浓度存在。

[0015] 本发明的目的在于提供:包含水溶性纤维素醚、消泡剂和胶(gum)的用于水硬性组合物的增稠剂;单组分减水剂,其包含与减水剂组合的增稠剂,该混合物不易离析且相对于水硬性物质如水泥具有稳定的分散;和用于制备具有改进的泌水性质的水硬性组合物的方法,其中可以添加期望的少量水溶性纤维素醚而没有飞散的风险。

[0016] 发明人已发现,通过首先制备包含水溶性纤维素醚、消泡剂和胶的用于水硬性组合物的增稠剂,将该增稠剂与减水剂结合以形成具有稳定的可分散性的单组分减水剂,并将该混合物与水硬性物质混合,获得具有期望的性质的水硬性组合物,同时抑制与少量添加相关的飞散的风险。

[0017] 在一个方面,本发明提供了用于水硬性组合物的增稠剂,其包含(A)水溶性纤维素醚、(B)消泡剂和(C)胶。所述胶优选地选自迪伦胶(diutan gum)、文莱胶(welan gum)、黄原胶(xanthan gum)和结冷胶(gellan gum)。水溶性纤维素醚优选选自烷基纤维素、羟烷基纤维素和羟烷基纤维素。

[0018] 在另一方面,本发明提供了单组分减水剂,其包含如上定义的增稠剂和(D)减水剂。所述减水剂优选为聚羧酸共聚物和/或其盐。

[0019] 在再一方面,本发明提供了用于制备水硬性组合物的方法,包括将如上定义的所述单组分减水剂与水硬性物质、骨料和水混合的步骤。

[0020] 发明的有益效果

[0021] 使用具有稳定的分散性的单组分减水剂,可获得具有受控的泌水率的水硬性组合物,在其中添加期望的少量水溶性纤维素醚,同时抑制与少量的添加相关的飞散的风险。

[0022] 优选实施方式的描述

[0023] 本发明的一个实施方式为用于水硬性组合物的增稠剂,即用于水硬性组合物的粘度增加剂,其包含(A)水溶性纤维素醚、(B)消泡剂和(C)胶。另一实施方式为单组分减水剂,其包含所述用于水硬性组合物的增稠剂,特别是组分(A)至(C),和(D)减水剂。

[0024] 组分(A)为水溶性纤维素醚。期望的是所述水溶性纤维素醚为非离子型的并且有效用于防止所述水硬性组合物离析和泌水,由此改进所述水硬性组合物的耐久性和使得所述水硬性组合物的强度和品质变化最小化。出于这些观点,所述水溶性纤维素醚典型地选自烷基纤维素如甲基纤维素和乙基纤维素,羟烷基纤维素如羟丙基纤维素和羟乙基纤维素,和羟烷基纤维素如羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素和羟乙基乙基纤维素。

[0025] 所述烷基纤维素的实例是优选地具有 1.0 至 2.2、更优选地 1.2 至 2.0 的 DS 的甲基纤维素和优选地具有 1.0 至 2.2、更优选地 1.2 至 2.0 的 DS 的乙基纤维素。所述羟烷基纤维素的实例是优选地具有 0.1 至 3.0、更优选地 0.5 至 2.8 的 MS 的羟乙基纤维素和优选

地具有 0.05 至 3.3、更优选地 0.1 至 3.0 的 MS 的羟丙基纤维素。羟烷基烷基纤维素的实例是优选地具有 1.0 至 2.2、更优选 1.2 至 2.0 的 DS 且 MS 为 0.05 至 0.6、更优选为 0.10 至 0.5 的羟乙基甲基纤维素；优选地具有 1.0 至 2.2、更优选为 1.2 至 2.0 的 DS 且优选地具有 0.05 至 0.6、更优选地 0.10 至 0.5 的 MS 的羟丙基甲基纤维素；和优选地具有 1.0 至 2.2、更优选地 1.2 至 2.0 的 DS 且优选地具有 0.05 至 0.6、更优选地 0.10 至 0.5 的 MS 的羟乙基纤维素。

[0026] 本领域所使用的 DS 是指表示纤维素的每个葡萄糖环单元的烷氧基数目的“取代度”，且 MS 是指表示纤维素的每个葡萄糖环单元的添加的羟基烷氧基平均摩尔量的“摩尔取代数”。

[0027] 关于烷基的 DS 和羟烷基的 MS，通过在日本药典第 16 版中规定的羟丙甲纤维素（羟丙基甲基纤维素）的 DS 的分析进行测量。

[0028] 出于提供具有期望粘度的水硬性组合物的观点，所述水溶性纤维素醚应当在使用 Brookfield 粘度计以 20rpm、在 20℃ 以 2 重量% 或 1 重量% 水溶液测量时，优选具有 30mPa·s(2 重量%) 至 30,000mPa·s(1 重量%)，更优选 80mPa·s(2 重量%) 至 25,000mPa·s(1 重量%)，且甚至更优选 350mPa·s(2 重量%) 至 20,000mPa·s(1 重量%) 的粘度。应注意的是，水溶性纤维素醚的粘度在所述粘度等于或小于 50,000mPa·s 时以 2 重量% 水溶液测量，且在所述粘度超过 50,000mPa·s 时以 1 重量% 水溶液测量。

[0029] 所述水溶性纤维素醚基于所述减水剂计，优选以 0.01 重量% 至 20 重量%，更优选 0.05 重量% 至 10 重量%，且甚至更优选 0.1 重量% 至 5 重量% 的量添加。

[0030] 组分 (B) 是消泡剂。出于使所述水溶性纤维素醚在所述单组分减水剂中稳定化的观点，所述消泡剂优选选自氧化烯、有机硅、醇、矿物油、脂肪酸、和脂肪酸酯系消泡剂。

[0031] 氧化烯系消泡剂的实例包括聚氧化烯如（聚）氧化乙烯-（聚）氧化丙烯加成物；（聚）氧化烯烷基醚如二乙二醇庚基醚、聚氧化乙烯油基醚、聚氧化丙烯丁基醚、聚氧化乙烯聚氧化丙烯 2-乙基己基醚、和加合至 8 个或更多个碳原子的高级醇或 12 至 14 个碳原子的仲醇的氧化乙烯氧化丙烯加成物；（聚）氧化烯（烷基）芳基醚如聚氧化丙烯苯基醚和聚氧化乙烯壬基苯基醚；由氧化烯与炔属醇的加成聚合获得的炔属醚如 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇、和 3-甲基-1-丁炔-3-醇；（聚）氧化烯脂肪酸酯如二乙二醇油酸酯、二乙二醇月桂酸酯、和乙二醇二硬脂酸酯；（聚）氧化烯失水山梨醇脂肪酸酯如聚氧化乙烯失水山梨醇单月桂酸酯和聚氧化乙烯失水山梨醇三油酸酯；（聚）氧化烯烷基（芳基）醚硫酸酯盐如聚氧化丙烯甲基醚硫酸钠和聚氧化乙烯十二烷基苯酚醚硫酸钠；（聚）氧化烯烷基磷酸酯如（聚）氧化乙烯硬脂基磷酸酯；（聚）氧化烯烷基胺如聚氧化乙烯月桂基胺；和聚氧化烯酰胺。

[0032] 所述有机硅系消泡剂的实例包括二甲基有机硅油、有机硅糊剂、有机硅乳液、有机改性的聚硅氧烷（例如聚有机硅氧烷，如二甲基聚硅氧烷），和氟代有机硅油。所述醇系消泡剂的实例包括辛醇、2-乙基己醇、十六烷醇、乙炔醇和乙二醇。所述矿物油系消泡剂的实例包括煤油和液体石蜡。脂肪酸系消泡剂的实例包括油酸、硬脂酸、及其氧化烯加成物。脂肪酸酯系消泡剂的实例包括甘油单蓖麻油酸酯、烯基琥珀酸衍生物、山梨醇单月桂酸酯、山梨醇三油酸酯、和天然蜡。

[0033] 这些之中，对于所述单组分减水剂的分散体稳定性而言，优选的是氧化烯、矿物油

和脂肪酸酯系消泡剂。

[0034] 添加的所述消泡剂的合适的量为 0.001 重量%至 16 重量%，更优选 0.002 重量%至 10 重量%，基于所述减水剂计。只要所添加的所述消泡剂的量等于或大于控制所述水溶性纤维素醚起泡所必需的量（典型地，5 重量%至 10 重量%，基于所述水溶性纤维素醚计），所述消泡剂就增强针对盐析的稳定化。这大概是因为所述消泡剂中的任何组分（表面活性剂）吸附至盐析的水溶性纤维素醚的表面以稳定化所述纤维素醚。

[0035] 组分 (C) 是胶，其有效用于稳定化所述单组分减水剂中的所述水溶性纤维素醚。所述胶优选选自迪伦胶、文莱胶、黄原胶、结冷胶、及其混合物。

[0036] 据推测在所述单组分减水剂中，所述水溶性纤维素醚保持溶胀而非溶解。如果在水溶性纤维素醚与电解质的混合物中，电解质浓度超过某个界限，则发生水溶性纤维素醚变得不再可溶并沉淀出来的现象（盐析），即所述纤维素醚沉降而没有被稳定化。为了防止盐析的水溶性纤维素醚沉降，认为基于斯托克斯定律增加作为分散介质的单组分减水剂的粘度是有效的。本发明人使用各种水溶性聚合物进行试验已发现，选自迪伦胶、文莱胶、黄原胶和结冷胶的胶对此有效。甚至当水溶性纤维素醚在单组分减水剂中盐析时，添加特定的胶在增加所述单组分减水剂的粘度方面也是成功的，并且，结果，抑制盐析并防止所述水溶性纤维素醚沉降，即，使所述纤维素醚稳定化。

[0037] 通常，在预混合混凝土厂中，将单组分减水剂从罐中进料至混凝土混合机，在该混合机中将预定量的单组分减水剂添加至混凝土。因为所述罐未配备搅拌机，所以所述单组分减水剂静态地保持于其中。在所述单组分减水剂的静态储存期间，盐析的水溶性纤维素醚将会沉降。从所述罐中抽出的部分所述单组分减水剂不包含预定浓度的所述纤维素醚，这意味着当将所述部分单组分减水剂添加至混凝土时未获得期望的效果。令人惊讶地，添加有胶的单组分减水剂保持均匀的水溶液状态，因为所述水溶性纤维素醚保持稳定而不盐析。然后，从所述罐中任意处取出的所述部分单组分减水剂包含预定浓度的所述纤维素醚。

[0038] 迪伦胶由 D- 葡萄糖、D- 葡萄糖醛酸、D- 葡萄糖与 L- 鼠李糖的骨架和两个 L- 鼠李糖的侧链构成，并且是商购可得的，例如以 KELCO-CRETE DG-F (CP Kelco) 商购可得。文莱胶具有 2:2:1 的 D- 葡萄糖、D- 葡萄糖醛酸和 L- 鼠李糖骨架，所述骨架键合有 L- 鼠李糖或 L- 甘露糖侧链，并且是商购可得的，例如以 CP KELCO K1A-96 (CP Kelco) 商购可得。黄原胶具有 β -1,4- 键合的 D- 葡萄糖单元如纤维素的骨架和两个甘露糖和一个葡萄糖醛酸构成的侧链，并且是商购可得的，例如以 KELZAN (CP Kelco) 商购可得。结冷胶是由 D- 葡萄糖、D- 葡萄糖醛酸和 L- 鼠李糖四种糖的重复单元以 2:1:1 构成的杂多糖，并且是商购可得的，例如以 KELCOGEL AFT (CP Kelco) 商购可得。

[0039] 所述胶可以作为粉末或作为水溶液添加。从稳定化所述水溶性纤维素醚的观点来看，优选以水溶液形式使用文莱胶、黄原胶和结冷胶。

[0040] 胶的合适的添加量在迪伦胶的情况下为 0.005 重量%至 2 重量%，更优选 0.01 重量%至 1 重量%，且甚至更优选 0.1 重量%至 0.8 重量%，基于所述减水剂计；在文莱胶、黄原胶和结冷胶的情况下为 0.01 重量%至 20 重量%，更优选 0.1 重量%至 10 重量%，且甚至更优选 0.5 重量%至 8 重量%，基于所述减水剂计。

[0041] 组分 (D) 为减水剂。所述减水剂优选选自聚羧酸、蜜胺和木质素衍生物，因为它们有效用于通过控制所述水硬性组合体在水中团聚而减水。尤其是，对于减水效果、流动性和

流动性保持而言更优选的是聚羧酸衍生物。优选的聚羧酸衍生物是聚羧酸共聚物及其盐。所述聚羧酸共聚物的实例是不饱和单羧酸或二羧酸（如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸或柠康酸）与不饱和单体（选自聚亚烷基二醇单（甲基）丙烯酸酯、苯乙烯、和加合至其上的 1 至 100 摩尔氧化烯的不饱和醇的化合物）的共聚物。所述蜜胺的实例是蜜胺 - 磺酸 - 甲醛缩合物、蜜胺 - 磺酸盐缩合物、和蜜胺 - 磺酸盐 - 多元醇缩合物。所述木质素的实例是木质素磺酸盐及其衍生物。

[0042] 减水剂组分 (D) 优选以 70.0 重量%至 99.8 重量%，更优选 85.0 重量%至 99.5 重量%，且甚至更优选 90 重量%至 99.0 重量%的量添加，基于所述单组分减水剂计。优选地，组分 (A)、(B)、(C) 和 (D) 的总重量为 100 重量%。具有 4%至 30%的减水率的减水剂可以在使用前被稀释至合适的浓度。

[0043] 本发明的再一实施方式是用于制备水硬性组合物的方法，包括将单组分减水剂（如上定义包含用于水硬性组合物的增稠剂）与至少一种水硬性物质、骨料和水混合的步骤。将所述水溶性纤维素醚与所述减水剂预混以配制单组分减水剂，将其添加至所述水硬性物质。即使当添加少量纤维素醚时，该工序也防止纤维素醚飞散。因为因此添加期望的量的水溶性纤维素醚，所以改进了得到的水硬性组合物的泌水和其它性质。

[0044] 在所述水硬性组合物中，所述单组分减水剂优选以每立方米 (m^3) 所述水硬性组合物 0.1kg 至 60kg，更优选 0.5kg 至 45kg，且甚至更优选 1.0kg 至 30kg 的量添加。

[0045] 典型的所述水硬性物质是水泥。合适水泥包括普通硅酸盐水泥、早强硅酸盐水泥、中热硅酸盐水泥、高炉矿渣水泥、硅石水泥、粉煤灰水泥、铝水泥和超早强硅酸盐水泥。在所述水硬性组合物中，所述水硬性物质优选以每 m^3 所述水硬性组合物 100kg 至 600kg，更优选 200kg 至 500kg，且甚至更优选 220kg 至 400kg 的量添加。

[0046] 合适的骨料包括粗骨料和细骨料。合适的粗骨料包括河砾石、未过筛砾石、陆砾石 (land gravel) 和碎石，并且具有 40mm 以下，更优选 25mm 以下的粒度。合适的细骨料包括河砂、未过筛砂、陆砂 (land sand)、硅砂和碎砂，并且具有 10mm 以下，更优选 5mm 以下的粒度。

[0047] 在所述水硬性组合物中，所述骨料（粗骨料和细骨料的总和）优选以每 m^3 所述水硬性组合物 1,200kg 至 2,000kg，更优选 1,500kg 至 1,900kg 的量添加。还优选地，细骨料在总的骨料中的比例（称为砂的百分比）为 30 体积%至 55 体积%，更优选 35 体积%至 50 体积%。

[0048] 在所述水硬性组合物中，水优选以每 m^3 所述水硬性组合物 120 至 240kg，更优选 140 至 200kg，且甚至更优选 150 至 175kg 的量添加。

[0049] 如果需要，可以将引气 (AE) 剂添加至所述水硬性组合物，用于获得一定量空气并赋予混凝土耐久性。合适的 AE 剂包括阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂和两性型表面活性剂。合适的阴离子型表面活性剂为羧酸、硫酸酯、磺酸和磷酸酯型。合适的阳离子型表面活性剂为胺盐、伯胺盐、仲胺盐、叔胺盐和季胺盐型。合适的非离子型表面活性剂为酯、酯醚、醚和烷醇酰胺型。合适的两性型表面活性剂为酰胺酸和磺基甜菜碱型。尤其是优选将阴离子型表面活性剂系 AE 剂用于引气。

[0050] 在本发明的实践中，可以在混合之后立即管控水硬性组合物的新的物理性质的常规的量使用促凝剂（例如氯化钙、氯化锂或甲酸钙）或缓凝剂（例如柠檬酸钠或葡萄糖

酸钠)。

[0051] 此外,为了防止由于在凝固和干燥时收缩而龟裂和由于与水泥水合的热有关的热应力而龟裂,可以以常规的量使用减干缩剂(dry shrinkage reducing agent)或膨胀剂。示例性的减干缩剂包括氧化烯加成物、聚醚和聚乙二醇。示例性的膨胀剂包括 $3\text{CaO}-3\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4$ 和 CaO 。

[0052] 优选地,所述AE剂以0.001至0.01重量%的量添加,所述促凝剂或缓凝剂以0.01至10重量%的量添加,所述减干缩剂以0.1至10重量%的量添加,和所述膨胀剂以0.1至10重量%的量添加,全部基于所述水硬性物质的重量计。

实施例

[0053] 下文通过阐释的方式而非限制的方式给出本发明的实施例。

[0054] 单组分减水剂

[0055] 实施例 1 至 10 和比较例 1

[0056] 通过以如表 1 中所示的混合比例组合如下所示的减水剂、水溶性纤维素醚、消泡剂和胶并用均相混合机(HM-310,由AS ONE Corp. 制造)以5,000rpm将它们混合1分钟而制备单组分减水剂。通过以下测试考察单组分减水剂以测定沉积物体积。

[0057] 成分

[0058] (1) 水溶性纤维素醚

[0059] - 羟丙基甲基纤维素(HPMC)

[0060] (DS = 1.4, MS = 0.2, 2 重量%水溶液粘度 = 33,000mPa · s(在 20°C))

[0061] - 羟乙基甲基纤维素(HEMC)

[0062] (DS = 1.5, MS = 0.2, 2 重量%水溶液粘度 = 31,000mPa · s(在 20°C))

[0063] - 羟乙基纤维素(HEC)

[0064] (MS = 2.5, 2 重量%水溶液粘度 = 31,000mPa · s(在 20°C))

[0065] (2) 消泡剂

[0066] SN-Defoamer 14HP

[0067] (San Nopco Ltd. 的氧化烯系消泡剂)

[0068] (3) 胶

[0069] - 迪伦胶(DG)

[0070] CP Kelco 的 KELCO-CRETE DG-F

[0071] - 文莱胶(WG)

[0072] CP Kelco 的 CP Kelco K1A-96,以 1.0 重量%水溶液使用

[0073] - 黄原胶(XG)

[0074] CP Kelco 的 KELZAN,以 1.0 重量%水溶液使用

[0075] - 结冷胶(GG)

[0076] CP Kelco 的 KELCOGEL AFT,以 1.0 重量%水溶液使用

[0077] (4) 减水剂

[0078] Chu-po-ru EX60T

[0079] (Takemoto Oil&Fat Co.,Ltd. 的聚羧酸系减水剂)

[0080] 测试

[0081] 将具有旋塞的带刻度量筒装有 100ml 所述单组分减水剂并且使其在室中于 20℃ 静置 3 天,这之后测定沉降的水溶性纤维素醚的体积。该 3 天的保持相当于从单组分减水剂装料直至完成水硬性组合物所经历的时间,作为实际的预拌混凝土厂的模拟,在所述预拌混凝土厂将所述减水剂静态保持在罐中一段时间并且在必要时进料至混凝土混合机。

[0082] 如下评价沉降物体积。没有盐析的均匀分散的状态为 100%。随着时间流逝,在所述量筒的顶部开始出现澄清部分。读取清澈部分与分散的部分之间的边界对应的刻度。例如,当所述量筒上清澈部分与分散的部分之间的边界对应的刻度在 3 天之后为 90ml 时,沉降物体积为 90%。

[0083] 表 1 列表显示了所述单组分减水剂的稳定性的评价结果。

[0084] 表 1

[0085]

| | 减水剂的添加量 (g) | 水溶性纤维素醚 | | 添加的消泡剂的量 (g) | 胶 | | 沉降物体积 (%) |
|--------|----------------|---------|----------|-----------------|----|----------|--------------|
| | | 类型 | 量 (g) | | 类型 | 量 (g) | |
| 实施例 1 | 200 | HPMC | 2.0 | 0.6 | DG | 0.40 | 96 |
| 实施例 2 | 200 | HPMC | 2.0 | 0.8 | DG | 0.40 | 98 |
| 实施例 3 | 200 | HPMC | 2.0 | 1.0 | DG | 0.40 | 100 |
| 实施例 4 | 200 | HPMC | 2.0 | 1.4 | DG | 0.40 | 100 |
| 实施例 5 | 200 | HPMC | 2.0 | 1.4 | DG | 0.30 | 96 |
| 实施例 6 | 200 | HEMC | 2.0 | 1.4 | DG | 0.40 | 100 |
| 实施例 7 | 200 | HEC | 2.0 | 1.4 | DG | 0.60 | 100 |
| 实施例 8 | 200 | HPMC | 2.0 | 1.0 | WG | 30.0 | 100 |
| 实施例 9 | 200 | HPMC | 2.0 | 1.0 | XG | 30.0 | 100 |
| 实施例 10 | 200 | HPMC | 2.0 | 1.0 | GG | 40.0 | 85 |
| 比较例 1 | 200 | HPMC | 2.0 | 1.4 | - | - | 11 |

[0086] 从表 1 中看出,由纤维素醚、消泡剂、胶和减水剂组成的单组分减水剂(实施例 1 至 10) 没有经历沉降或很少沉降,并且显示出令人满意的稳定性。

[0087] 其中消泡剂的量发生变化的实施例 1 至 4 显示了所述单组分减水剂随着消泡剂的量增加而变得更稳定。使用羟乙基甲基纤维素(HEMC)的实施例 6 和使用羟乙基纤维素(HEC)的实施例 7 还提供稳定的单组分减水剂,其不易盐析。此外,使用文莱胶、黄原胶和结冷胶替代迪伦胶的实施例 8、9 和 10 不易盐析并保持稳定。

[0088] 没有添加胶的单组分减水剂的比较例 1 显示出极其低的沉降物体积,表明由于盐析缺乏稳定性。

[0089] 水硬性组合物

[0090] 实施例 11 至 20 和比较例 2

[0091] 通过以如表 2 中所示的比例将实施例 1 至 10 的单组分减水剂与水泥、细骨料、粗骨料、AE 剂和水混合而制备水硬性组合物。通过以下方法测试所述组合物,结果示于表 3 中。

[0092] 成分

[0093] (1) 水泥 (C):

[0094] 普通硅酸盐水泥 (Taiheiyo Cement Co., Ltd.)

[0095] 密度 :3.16g/cm³

[0096] (2) 细骨料 (S): 最大粒度为 5mm 的砂, 来自 Shimonigorigawa, Myokou City, Niigata, Japan

[0097] 吸水率 :2.29%

[0098] 饱和面干密度 :2.57g/cm³

[0099] 细度系数 :2.81%

[0100] (3) 粗骨料 (G): 最大粒度为 20mm 的碎石, 来自 Shimonigorigawa, Myokou City, Niigata, Japan

[0101] 吸水率 :2.05%

[0102] 饱和面干密度 :2.61g/cm³

[0103] 细度系数 :6.62%

[0104] (4) AE 剂 :Micro-Air 303A (BASF Japan, 阴离子型表面活性剂)

[0105] (5) 水 (W): 市政水

[0106] 表 2

[0107]

| 粗骨料的最大尺寸 (Gmax), mm | 水/水泥比* (W/C), % | 砂百分比** (s/a), % | 单位重量, kg/m ³ | | | |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-----------|------------|------------|
| | | | 水 (W) | 水泥 (C) | 细骨料 (S) | 粗骨料 (G) |
| 20 | 50.0 | 47.0 | 165 | 330 | 833 | 950 |

[0108] * 水 / 水泥 (%) = [(水) / (水泥)] × 100 重量%

[0109] ** 砂百分比 (%) = [(细骨料) / (细骨料 + 粗骨料)] × 100 体积%

[0110] 混凝土混合

[0111] 根据表 2 中所示的混凝土配方, 向 100-L 强制式双轴混合机装入水泥、细骨料和粗骨料, 然后使干混 10 秒钟。然后给进水、单组分减水剂和 AE 剂。所述单组分减水剂的量为每 m³水硬性组合物 4.62kg, 这相当于 1.4 重量%, 基于单位水泥重量计。AE 剂的量在实施例 11 至 15 和实施例 18 至 20 中为 0.002 重量%, 和在实施例 16 中为 0.003 重量%, 在实施例 17 中为 0.004 重量%, 和在比较例 2 中为 0.004 重量%, 全部基于单位水泥重量计。将成分混合 90 秒, 获得作为水硬性组合物的混凝土组合物。每批次混合的混凝土的体积为 50L。

[0112] 通过以对于表 1 中所示的量的一百倍量使用如上文所述的减水剂、水溶性纤维素醚、消泡剂和胶,将它们混合,并将所获得的制剂静置 3 天,从而制备单组分减水剂。

[0113] 测试

[0114] 1. 混凝土温度

[0115] 调节成分的温度,使得混凝土组合物在混合结束时具有 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 的温度。

[0116] 2. 空气含量

[0117] 根据 JIS A 1128 测试。

[0118] 3. 坍落度测试

[0119] 根据 JIS A 1101 测试。

[0120] 除了从单组分减水剂中省去水溶性纤维素醚、消泡剂和胶,即仅添加减水剂以外,通过如在实施例 1 中相同的方式混合成分获得参比混凝土。该参比混凝土显示 19.0cm 的坍落度值。将实施例和比较例的坍落度值与所述参比混凝土的坍落度值对比。

[0121] 4. 泌水率

[0122] 根据 JIS A 1123 测试。低的泌水率值表明更佳的抗离析性。

[0123] 测试结果示于表 3 中。

[0124] 表 3

[0125]

| | 单组分减水剂 | | 坍落度 (cm) | 空气含量 (%) | 温度 ($^\circ\text{C}$) | 泌水率 (%) |
|--------|--------|---------------------------------|-------------|-------------|----------------------------|------------|
| | 类型 | 量 (kg/m^3) | | | | |
| 实施例 11 | 实施例 1 | 4.62 | 18.0 | 5.3 | 20.8 | 1.8 |
| 实施例 12 | 实施例 2 | 4.62 | 18.5 | 5.5 | 21.0 | 1.7 |
| 实施例 13 | 实施例 3 | 4.62 | 18.5 | 5.2 | 20.5 | 1.7 |
| 实施例 14 | 实施例 4 | 4.62 | 18.0 | 4.9 | 20.5 | 1.6 |
| 实施例 15 | 实施例 5 | 4.62 | 18.5 | 5.0 | 21.5 | 1.8 |
| 实施例 16 | 实施例 6 | 4.62 | 19.0 | 5.0 | 21.3 | 2.0 |
| 实施例 17 | 实施例 7 | 4.62 | 18.0 | 5.3 | 20.5 | 2.5 |
| 实施例 18 | 实施例 8 | 4.62 | 18.0 | 5.5 | 21.0 | 2.1 |
| 实施例 19 | 实施例 9 | 4.62 | 18.5 | 5.0 | 20.5 | 1.9 |
| 实施例 20 | 实施例 10 | 4.62 | 17.5 | 4.5 | 18.5 | 1.9 |
| 比较例 2 | 比较例 1 | 4.62 | 20.0 | 5.1 | 21.0 | 4.5 |

[0126] 从表 3 中看出,包含具有其中添加有胶的单组分减水剂的混凝土组合物显示出如通过它们的坍落度值所证实的稳定的流动,它们的坍落度值与参比混凝土的坍落度值 (19.0cm) 仅具有非显著的区别。将水溶性纤维素醚添加至混凝土赋予了泌水性控制效果。

获得均匀的没有离析的自密实混凝土组合物。

[0127] 比较例 2 的混凝土组合物显示出如通过它的坍落度值所证实的稳定的流动,所述坍落度值与参比混凝土的坍落度值 (19.0cm) 仅具有非显著的区别。因为没有添加胶,所以单组分减水剂经历盐析且水溶性纤维素醚沉降。当将该单组分减水剂添加至混凝土时,不添加期望的量的水溶性纤维素醚。混凝土组合物显示出显著的离析和高泌水率,并且是不均匀的。

[0128] 通过引用将日本专利申请第 2014-142198 和 2014-183182 号引入本文。

[0129] 尽管已描述了一些优选的实施方案,但是根据上述教导对其可以做出许多改变和变型。因此应理解的是本发明可以不同于具体描述那样实施而不脱离所附的权利要求的范围。