



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0027660

(51)⁷ C04B 24/00; C04B 24/26; C04B 28/02; (13) B
C04B 24/24

-
- (21) 1-2012-00362 (22) 02/08/2010
(86) PCT/FR2010/051641 02/08/2010 (87) WO 2011/015781 10/02/2011
(30) 09/03861 05/08/2009 FR
(45) 25/03/2021 396 (43) 25/06/2012 291A
(73) HOLCIM TECHNOLOGY LTD. (CH)
Zürcherstrasse 156, 8645 Jona, Switzerland
(72) RINALDI, David (FR); VILLARD, Emmanuel (FR); VENON, Stéphane (FR);
ROCCA, Denis (FR).
(74) Công ty TNHH T&T INVENMARK Sở hữu trí tuệ Quốc tế (T&T INVENMARK
CO., LTD.)
-

(54) CHẾ PHẨM THỦY LỰC, BÊ TÔNG CHỨA CHẾ PHẨM NÀY VÀ HỖN HỢP
HÓA LỎNG

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm thủy lực chứa: ít nhất một chất kết dính thủy lực; ít nhất một chất phụ gia khử nước thứ nhất có một nhóm phosphonic amino-alkylen; ít nhất một chất phụ gia khử nước thứ hai chứa ít nhất một polyme có cấu trúc dạng răng lược, nồng độ theo trọng lượng của dịch chiết khô của chất phụ gia thứ hai nằm trong khoảng từ 25% đến 100% so với nồng độ theo trọng lượng của dịch chiết khô của chất phụ gia thứ nhất. Sáng chế còn đề cập đến bê tông chứa chế phẩm thủy lực này và hỗn hợp khử nước cho chế phẩm thủy lực này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm có chất cơ bản là chất kết dính thủy lực được dùng để sản xuất các phần và các cấu trúc trong bê tông. Cụ thể hơn là, sáng chế đề cập đến chế phẩm có chất cơ bản là chất kết dính thủy lực, trong đó ít nhất một chất khử nước được trộn. Ví dụ bê tông mà chứa chất kết dính thủy lực được trộn với các cốt liệu mịn, ví dụ cát, và tùy ý các cốt liệu thô, ví dụ đá mài.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nếu các thành phần của bê tông được trộn với nước, chế phẩm thu được mà đông cứng và cứng như là một kết quả của phản ứng hydrat hóa và các quá trình, sau khi cứng lại vẫn giữ được cường độ và độ ổn định của nó ngay cả khi dưới nước. Trước khi đông cứng, bê tông có thể thi công trong một khoảng thời gian hạn chế, thường được gọi là cửa sổ đúc. Cửa sổ đúc có thể được định nghĩa là khoảng thời gian mà trong khoảng thời gian này độ trải hoặc độ sụt của thành phần xi măng là lớn hơn một giá trị nhất định.

Một vấn đề cần được tính đến trong suốt quá trình sản xuất bê tông là lượng nước trộn vào được sử dụng. Lượng nước trộn vào cần phải đủ để có thể sản xuất bê tông thích hợp. Tuy nhiên, việc tăng lượng nước trộn có xu hướng làm giảm cường độ chịu nén của bê tông thu được sau khi cứng.

Bê tông có thể chứa một hoặc nhiều chất phụ gia, được gọi là chất hoá lỏng hoặc chất khử nước để thu được bê tông có độ chảy loãng thích hợp trong suốt cửa sổ đúc mà không sử dụng một lượng nước dư.

Ví dụ về chất khử nước là các hợp chất được mô tả trong patent EP 0 663 892 nộp dưới tên Chryso. Các chất này là các hợp chất có mạch poly oxyalkyl và nhóm phosphonic amino-alkylen. Ngay cả khi bản thân các chất phụ gia này có khả năng làm giảm hữu hiệu độ nhót bê tông, nhưng lượng của các

chất phụ gia này trong bê tông là quan trọng để thu được các tác động mong muốn. Điều này có thể trở thành trở ngại làm cho chi phí sản xuất các chất phụ gia này cao. Hơn thế nữa, các chất phụ gia này có thể làm chậm đông cứng mà làm tăng lượng chất phụ gia.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là tạo ra chế phẩm có chất cơ bản là chất kết dính thuỷ lực mà có cửa sổ đúc ít nhất là 90 phút, mà có độ nhót giảm ở cửa sổ đúc và thời gian đông cứng không quá cao.

Với mục đích này, sáng chế đề cập đến chế phẩm thuỷ lực chứa:

- ít nhất một chất kết dính thuỷ lực;
- ít nhất một chất phụ gia khử nước thứ nhất có ít nhất một nhóm phosphonic amino-alkylen;
- ít nhất một chất phụ gia khử nước thứ hai chứa ít nhất một polyme với cấu trúc dạng răng lược, nồng độ theo trọng lượng của dịch chiết khô của chất phụ gia thứ hai này nằm trong khoảng từ 25% đến 100% so với nồng độ theo trọng lượng của dịch chiết khô của chất phụ gia thứ nhất.

Thích hợp là, lượng chất phụ gia thứ nhất trong chế phẩm theo sáng chế là thấp hơn lượng cần được sử dụng để thu được cùng một độ trải hoặc độ sụt ban đầu nếu chất phụ gia thứ nhất được sử dụng một mình. Do đó, chi phí sản xuất chế phẩm thuỷ lực được giảm. Sáng chế đề cập đến việc có thể thu được đồng thời:

- độ sụt tương tự với độ sụt mà có thể thu được trong trường hợp sử dụng một mình chất phụ gia thứ nhất;
- lượng của hỗn hợp hoá lỏng trong chế phẩm thuỷ lực thấp hơn rõ rệt (cụ thể là thấp hơn hơn 50%) so với lượng mà thu được trong trường hợp chỉ sử dụng chất phụ gia thứ nhất;
- mức chậm đông cứng thấp hơn rõ rệt (cụ thể là thấp hơn hơn 50%) so với mức chậm đông cứng mà thu được trong trường hợp chỉ sử dụng chất phụ gia thứ nhất; và

- độ nhớt thấp hơn rõ rệt (cụ thể là thấp hơn hơn 15%) so với độ nhớt thu được trong trường hợp chỉ sử dụng chất phụ gia thứ nhất.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sự tăng thực và theo lý thuyết của lượng hỗn hợp hoá lỏng trong chế phẩm thủy lực so với phần trăm của chất phụ gia thứ hai trong hỗn hợp hoá lỏng để thu được độ trải ban đầu nhất định; và

Fig.2 thể hiện sự tăng độ nhớt và thời gian đông cứng của chế phẩm thủy lực theo Fig.1 so với phần trăm chất phụ gia thứ hai trong hỗn hợp hoá lỏng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Thuật ngữ “chất kết dính thủy lực” được hiểu theo sáng chế là nguyên liệu dạng bột mịn, mà khi trộn với nước sẽ tạo thành bột nhão đông cứng và cứng như là kết quả của phản ứng hydrat hóa và các quá trình, và sau khi cứng, vẫn giữ được cường độ và độ ổn định của nó ngay cả khi trong nước. Thuật ngữ “chế phẩm thủy lực” được hiểu là chế phẩm bất kỳ chứa chất kết dính thủy lực. Đúng vậy, ví dụ bê tông.

Thuật ngữ “bê tông”, được hiểu là một hỗn hợp gồm chất kết dính thủy lực, cốt liệu, nước, tùy ý các chất phụ gia, và tùy ý các chất bổ sung khoáng, ví dụ bê tông tính năng cao, bê tông tính năng rất cao, bê tông tự đúc, bê tông tự san phẳng, bê tông tự đầm, bê tông fibrô, bê tông trộn sẵn hoặc bê tông có màu. Thuật ngữ “bê tông”, cũng được hiểu là bê tông được đưa vào hoạt động hoàn thiện, ví dụ bê tông được dàn bằng búa, bê tông mặt ngoài hoặc bê tông bị xói mòn hoặc bê tông đánh bóng. Bê tông ứng suất trước cũng được hiểu nhờ định nghĩa này. Thuật ngữ “bê tông” bao gồm vữa, trong trường hợp cụ thể này bê tông được hiểu là một hỗn hợp gồm chất kết dính thủy lực, cát, nước và tùy ý các chất phụ gia và tùy ý các chất bổ sung khoáng. Thuật ngữ “bê tông” theo sáng chế có nghĩa là bê tông không phân biệt mới hoặc bê tông đã làm cứng.

Thuật ngữ “cốt liệu” được hiểu theo sáng chế là sỏi, các cốt liệu thô và/hoặc cát.

Thuật ngữ “các chất bổ sung khoáng” được hiểu theo sáng chế là nguyên liệu khoáng mịn được sử dụng trong bê tông để cải thiện các tính năng nhất định hoặc tạo cho nó các tính năng cụ thể. Ví dụ về các chất bổ sung khoáng này là tro (như nêu trong EN 450 Standard), muối silic (như nêu trong prEN 13263 Standard: 1998 hoặc NF P 18-502 Standard), xỉ (như nêu trong NF P 18-516 Standard), các chất bổ sung đá vôi (như nêu trong NF P 18-508 Standard) và các chất bổ sung silic (như nêu trong NF P 18-509 Standard).

Thuật ngữ “đông cứng”, được hiểu theo sáng chế là sự chuyển sang trạng thái rắn bằng phản ứng hydrat hóa chất kết dính. Sau đông cứng thường là giai đoạn cứng.

Thuật ngữ “cứng”, được hiểu theo sáng chế là sự phát triển các đặc tính cơ học của chất kết dính thủy lực, sau khi kết thúc giai đoạn đông cứng.

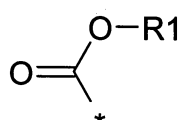
Thuật ngữ “chất khử nước”, được hiểu là một chất phụ gia mà được sử dụng để làm giảm lượng nước cần để sản xuất bê tông ít nhất là 5%. Ví dụ, chất khử nước có chất cơ bản là axit lignosulfonic, oxalit carboxylic hoặc carbon hydrat đã xử lý có thể làm giảm lượng nước cần để sản xuất bê tông từ xấp xỉ 10% đến 15%.

Thuật ngữ “chất siêu làm dẻo” hoặc “siêu hoá lỏng” hoặc “chất siêu khử nước”, được hiểu là một chất khử nước mà có khả năng làm giảm hơn 12% lượng nước cần để sản xuất bê tông. Chất siêu làm dẻo được chia rộng rãi thành bốn nhóm: chất đông đặc naphtalen formaldehyt được sulphonat hóa, (hoặc SNF); chất đông đặc melamin formaldehyt được sulphonat hóa, (hoặc SMF); lignosulfonat đã cải biến (hoặc MLS); và các nhóm khác. Chất siêu làm dẻo gần đây chứa các hợp chất phân tán thuộc loại polycarboxylat polyme (“PC”). Chất siêu làm dẻo PC nhất định có thể có cấu trúc dạng răng lược bao gồm ít nhất một mạch chính và các mạch bên. Chất siêu làm dẻo này được gọi tên theo từ viết tắt nói chung, PCP. Ví dụ, chất siêu làm dẻo này có các chức năng ion của loại carboxylic và/hoặc sulfonic và/hoặc phosphonic, tốt hơn là loại carboxylic có lượng mạch chính và mạch bên gồm polyetylen

glycol, polypropylen glycol, copolyme của etylen và propylen glycol hoặc các mạch khác mà tốt hơn là hòa tan trong nước.

Thuật ngữ “alkylen polyoxit polycarboxylat”, được hiểu là các copolyme có cấu trúc dạng răng lược ở mạch chính có các mạch bên được ghép gồm alkylen polyoxit.

Thuật ngữ “lượng este” của polyme, được hiểu là tỷ lệ các đơn vị monome của mạch chính có nhóm chức este được thể hiện bằng công thức dưới đây:



trong đó, R1 là nhóm mang ít nhất một nguyên tử cacbon mà được liên kết với nguyên tử oxy của nhóm chức este và * là ký hiệu của mạch chính. Cụ thể là, R1 có thể là nhóm alkyl hoặc mạch ghép gồm alkylen polyoxit. Lượng este được thể hiện bằng phần trăm mol và lượng này được tính toán bằng cách lấy số các nhóm chức este trên mạch chính chia cho tổng số đơn vị monome trên mạch chính.

Ví dụ, chất kết dính thủy lực có thể là xi măng pooc-lan. Đây có thể là xi măng loại CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV hoặc CEM V theo tiêu chuẩn về “xi măng” NF EN 197-1.

Theo ví dụ về phương án, nồng độ theo trọng lượng của dịch chiết khô của chất phụ gia thứ hai đúng ra là lớn hơn 25% và đúng ra là thấp hơn 100%, tốt hơn là chứa từ 26% đến 99%, tốt nhất là chứa từ 30% đến 95% so với nồng độ theo trọng lượng của dịch chiết khô của chất phụ gia thứ nhất.

Chất phụ gia thứ hai là một chất khử nước mà làm cho nó có thể làm giảm hơn 12% lượng nước cần để sản xuất bê tông. Theo ví dụ về phương án, chất phụ gia thứ hai này là một chất khử nước thuộc loại polyme polycarboxylat hoặc PC. Ví dụ, chất phụ gia thứ hai thu được, ví dụ bằng cách đồng trùng hợp các monome của polyoxy alkylen (met)acrylat và các

monome của axit carboxylic, và tùy ý các monome khác mà được đồng trùng hợp với các monome này.

Chất phụ gia thứ hai có thể là PCP và có cấu trúc dạng răng lược chứa ít nhất một mạch chính và các mạch phụ. Chất phụ gia thứ hai có thể là một polyme thuộc loại polyoxy alkylene polycarboxylat. Theo một ví dụ về phương án của sáng chế, chất phụ gia thứ hai là chất phụ gia CHRYSO Fluid Optima 206 được gọi trên thị trường là Chryso. Theo một ví dụ khác về phương án của sáng chế, chất phụ gia thứ hai là một polycarboxylat của polyoxyalkylene có bản chất là metacrylic.

Một ví dụ về quy trình sản xuất polyme metacrylic, một polycarboxylat của polyoxyalkylene có bản chất là metacrylic, mà được sử dụng làm chất phụ gia thứ hai được mô tả.

Các thành phần dưới đây được đưa liên tục vào bình ba cổ có dung tích 500ml:

-86,8g methylmetacrylat polyetylen glycol (MMPEG) có trọng lượng phân tử là 1100 dalton;

-13,1g axit metacrylic; và

-150g tetrahydrofuran (THF).

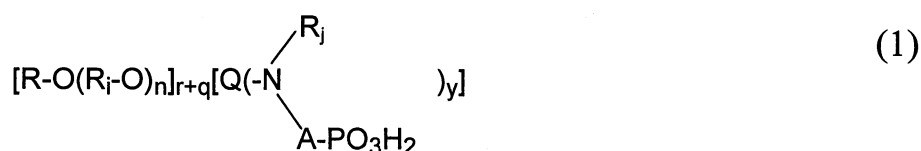
Bình này được trang bị que dò nhiệt độ, lỗ nạp nitơ để tiến hành loại khí dung dịch chứa trong bình này và một hệ thống làm mát để ngưng tụ các hơi giải phóng ra.

Sau khi bắt đầu lưu thông nước trong hệ thống làm mát và loại khí nitơ, bắt đầu khuấy cũng như là gia nhiệt môi trường phản ứng đến nhiệt độ cài đặt là 60°C. Một khi đạt tới nhiệt độ cài đặt và môi trường phản ứng được loại khí thích hợp (gần 20 phút), 0,42g axit thioglycolic được bổ sung vào bình này. Hai phút sau, 0,59g VazoTM 52 được bổ sung (chất khởi nhiệt được gọi trên thị trường là DuPont). Thao tác này được sử dụng như là thời gian đối chứng. Môi trường phản ứng được giữ ở nhiệt độ cài đặt trong 6 giờ. Sau đó ngừng gia nhiệt và môi trường được để nguội. Khi ở nhiệt độ môi trường, bổ sung

nước vào môi trường này và THF được hút chân không bằng cách bay hơi quay. Do đó, dung dịch nước chứa polyme được thu hồi mà có thể được sử dụng làm chất phụ gia thứ hai theo một ví dụ về phương án của sáng chế.

Theo một ví dụ về phương án của sáng chế, chất phụ gia thứ nhất là chất phụ gia CHRYSO Fluid Optima 100 được gọi trên thị trường là Chryso.

Theo ví dụ về một phương án, chất phụ gia thứ nhất tương ứng với công thức (1) dưới đây:



trong đó:

- R là nguyên tử hydro hoặc nhóm hydrocacbon hóa trị một có từ 1 đến 18 nguyên tử cacbon và tùy ý một hoặc nhiều nguyên tử khác loại;

- R_i là tương tự hoặc khác và là alkylen, ví dụ etylen, propylen, amylen, octylen hoặc xyclohexen hoặc arylen, ví dụ styren hoặc metylstyren, R_i tùy ý chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại;

- Q là nhóm hydrocacbon có từ 2 đến 18 nguyên tử cacbon và tùy ý một hoặc nhiều nguyên tử khác loại;

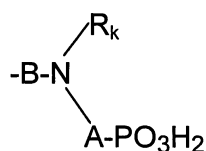
- A là nhóm alkyliden có 1 đến 5 nguyên tử cacbon;

- R_j là tương tự hoặc khác và có thể được chọn từ:

- * nhóm A-PO₃H₂, A có nghĩa nêu trên;

- * nhóm alkyl có 1 đến 18 nguyên tử cacbon và có thể mang nhóm [R-O(R_i-O)_n], R và R_i có nghĩa nêu trên;

- * và nhóm:



- R_k là nhóm như R_j ;
- B là nhóm alkylen có 2 đến 18 nguyên tử cacbon;
 - "n" là một số lớn hơn hoặc bằng 0;
 - "r" là tổng các nhóm $[R-O(R_i-O)]_n$ được mang bởi tất cả R_j ;
 - "q" là số nhóm $[R-O(R_i-O)]_n$ được mang bởi Q;
 - tổng "r+q" là từ 1 đến 10;
 - "y" là một số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3;
 - Q, N và R_j có thể cùng nhau tạo thành một hoặc nhiều vòng, một hoặc nhiều vòng này còn có thể chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại khác.

Các hợp chất hoặc muối của các hợp chất có công thức (1) có thể được sử dụng. Muối của các hợp chất có công thức (1) có thể là hợp thức hoặc không, hỗn hợp hoặc không, và được cấu tạo với các kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, amin hoặc amoni bậc bốn.

Một ví dụ khác về quy trình điều chế các hợp chất có công thức (1) được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent châu Âu số 0 663 892.

Theo sáng chế, các hợp chất được ưu tiên có công thức (1) được sử dụng, trong đó R là một nguyên tử hydro hoặc metyl, etyl hoặc nhóm nonylphenol. Tốt hơn nữa là, R là nguyên tử hydro.

Nhóm R_i được ưu tiên chọn từ etylen và propylen. Thậm chí tốt hơn nữa là phần lớn hoặc tất cả các nhóm R_i là etylen, và với lượng thích hợp để duy trì đặc tính hòa tan trong nước hoặc phân tán trong nước của hợp chất có công thức (1).

Tốt hơn là, nhóm Q có 2 đến 12 nguyên tử cacbon, và tốt hơn nữa là có 2 đến 6 nguyên tử cacbon. Thuận lợi là, Q được chọn từ etylen, xyclo-hexen hoặc n-hexen.

Nhóm alkyliden A, mà mang nguyên tử cacbon hóa trị hai tốt hơn là mang từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon. Đặc biệt thích hợp nếu A là nhóm metylen.

Nhóm R_j , mà tùy ý ở dạng muối, tốt hơn là được chọn từ $-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2$, methyl và nhóm $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$, tốt hơn nữa là R_j là nhóm $-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2$.

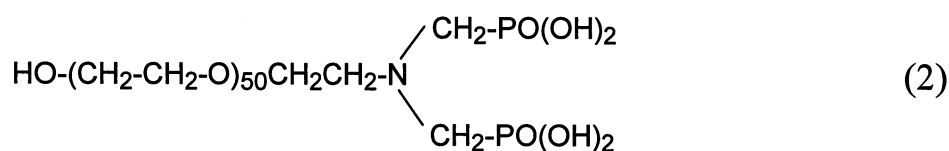
Mong muốn rằng "n" nằm trong khoảng từ 1 đến 10 000. Các giá trị của "n" nằm trong khoảng từ 1 đến 500 đặc biệt được ưu tiên. Lý tưởng là, giá trị "n" nằm trong khoảng từ 1 đến 250.

Tổng "r + q" là tổng số các mạch polyoxyalkyl. Tốt hơn là, tổng này nhỏ hơn 3. Tốt hơn nữa là bằng 1.

Nếu ở dạng muối, tốt hơn là các hợp chất có công thức (1) là muối natri, canxi hoặc dietanolamin.

Các quá trình điều chế chất phụ gia thứ nhất có công thức chung (1) nêu trong nhiều hơn hai ví dụ được mô tả dưới đây.

Ví dụ đầu tiên về chất phụ gia thứ nhất có công thức (2) dưới đây:



Ví dụ đầu tiên về chất phụ gia thứ nhất được điều chế từ hợp chất trung gian thông thường có công thức (3) dưới đây:



Các thành phần sau được đưa vào bình có ba cổ có dung tích 1 lit được trang bị thiết bị làm mát: 226g hợp chất có công thức (3), 16,4g axit phosphorơ tinh thể và 12g axit clohydric trong dung dịch nước ở nồng độ 35%.

Đun nóng hỗn hợp này trong điều kiện khuấy đến nhiệt độ tối đa là 10°C , sau đó 17,8g dung dịch nước chứa formaldehyt ở nồng độ 37% được đưa vào trong năm giờ và được đun hồi lưu 17 giờ.

Sau đó, rót môi trường phản ứng vào 900cm^3 nước lạnh, và lượng chất khô được điều chỉnh đến 30% bằng cách pha loãng.

Theo một ví dụ về phương án, chất phụ gia thứ nhất có công thức (4) dưới đây:



trong đó:

- M là nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh (tùy ý ở dạng dendrime) tùy ý chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại (O, N, S); tùy ý có bản chất khác nhau;

- Q là nhóm hydrocacbon có từ 2 đến 18 nguyên tử cacbon và tùy ý một hoặc nhiều nguyên tử khác loại;

- "p" là một số nhóm [M] được mang bởi Q, p được bao gồm từ 1 đến 10; và

- "y" là một số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3.

Nhóm M mà là tổng p là giống hoặc khác nhau. Tốt hơn là, nhóm M không chứa nhóm phosphat. Mỗi nhóm M có thể có trọng lượng phân tử lớn hơn 1000g/mol. Trọng lượng phân tử của tất cả các nhóm M của cùng một phân tử tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2000 đến 10000g/mol.

Tốt hơn là, số p nhỏ hơn hai lần so với số y.

Phương pháp đo độ trải của chế phẩm thủy lực

Nguyên tắc đo độ trải bao gồm đưa chế phẩm thủy lực thử nghiệm vào khuôn đo độ trải hình chóp cụt, sau đó đổ chế phẩm này từ khuôn đo độ trải hình chóp cụt này để xác định bề mặt của đĩa thu được khi chế phẩm thủy lực ngừng trải. Khuôn đo độ trải hình chóp cụt tương với sự tái tạo ở mức ½ của hình chóp như được xác định bởi NF P 18-451 Standard, 1981. Khuôn đo độ trải hình chóp cụt có các kích thước sau:

- đường kính trên: 50 +/- 0,5mm;
- đường kính đáy: 100 +/- 0,5mm; và

- chiều cao: 150 $\pm$ 0,5mm.

Toàn bộ hoạt động này được tiến hành ở nhiệt độ 20°C. Đo độ trải được tiến hành theo cách sau:

- Đổ chế phẩm thủy lực thử nghiệm vào khuôn đối chứng trong một khoảng thời gian;
- Nếu cần, gõ cho chế phẩm thủy lực phân bố đồng đều trong khuôn hình chóp cụt;
- San bằng bề mặt trên của khuôn;
- Nhấc khuôn hình chóp cụt theo chiều thẳng đứng; và
- Đo độ trải theo bốn đường kính ở góc 45° bằng thước cặp. Kết quả đo độ trải là trung bình của bốn giá trị, $\pm$ 1mm.

Phương pháp đo độ nhót của chế phẩm thủy lực

Đo độ nhót chế phẩm thủy lực thử nghiệm bao gồm đo thời gian chảy qua khuôn đo độ nhót hình chóp cụt. Khuôn đo độ nhót hình chóp cụt có đường kính sau:

- đường kính lớn: 150mm; và
- đường kính nhỏ: 17mm.

Khuôn đo độ nhót hình chóp cụt còn có mốc thứ nhất và mốc thứ hai mà có thể là các mốc song song ở trên các mặt của khuôn hình chóp cụt và các đường xác định vuông góc với trục của khuôn hình chóp cụt. Mốc thứ nhất gần với đáy của đường kính lớn hơn so với mốc thứ hai. Khoảng cách giữa hai mốc này là 60mm, mốc thứ nhất là ở 12mm tính từ đáy đường kính lớn.

Toàn bộ hoạt động này được tiến hành ở nhiệt độ 20°C. Đo độ nhót của chế phẩm thủy lực được tiến hành theo cách sau:

- Định hướng trục của khuôn hình chóp cụt theo chiều thẳng đứng, đường kính nhỏ được định hướng đi xuống và được đẩy bằng một cái nút;
- Đổ chế phẩm thủy lực vào khuôn hình chóp cụt đến mức tối đa là trên mốc thứ nhất;

- Gõ chế phẩm thủy lực bằng que trộn để đảm bảo không có bọt khí lớn;
- Tháo nút;
- Bắt đầu bấm giờ khi lượng chế phẩm thủy lực đi qua mốc thứ nhất;
- Dừng đồng hồ bấm giờ khi lượng chế phẩm thủy lực đi qua mốc thứ hai; và
- Ghi lại thời gian, mà là độ nhớt của chế phẩm thủy lực.

Phương pháp đo thời gian bắt đầu đông cứng và thời gian kết thúc đông cứng của vữa

Phương pháp này được dựa trên phương pháp đo đã được chuẩn hóa để xác định thời gian đông cứng và độ ổn định theo tiêu chuẩn EN 196-3. Phương pháp này sử dụng máy đo độ đông cứng VICAT tự động như được mô tả trong tiêu chuẩn EN 196-3, khuôn hình chóp cụt và một đồ chứa. Máy đo độ đông cứng VICAT bao gồm một kim, một đĩa và một cơ cấu chuyển động của kim tương ứng với đĩa dọc theo trục thẳng đứng. Kim này có thể có hình dạng của xi lanh thẳng có chiều dài lớn hơn 45mm và đường kính xấp xỉ 1,13mm. Trục của kim là thẳng đứng. Đồ chứa có các kích thước lớn hơn khuôn và được đặt trên đĩa. Khuôn này có hình chóp cụt. Khuôn được đặt trong đồ chứa, trục của khuôn trùng với trục quay của đĩa.

Toàn bộ hoạt động này được thực hiện ở nhiệt độ 20°C. Phương pháp đánh giá thời gian bắt đầu đông cứng và thời gian kết thúc đông cứng của vữa là như sau:

- Tra dầu khuôn hình chóp cụt nhờ chổi và tra dầu khi tháo khuôn;
- Đặt khuôn này vào trong đồ chứa;
- Đổ vữa vào khuôn này;
- San bằng bề mặt của khuôn nhờ thước để thu được bề mặt phẳng;
- Đặt bộ phận lắp ráp khuôn + đồ chứa trên đĩa;

- Bỏ sung một khối lượng khác 700g vào chân kim;
- Dịch chuyển kim trong vữa, thời gian giữa mỗi lần hạ thấp của kim là 10 phút, sự dịch chuyển của kim tương ứng với búa rơi tự do từ bề mặt tự do của vữa. Hoạt động này được lặp lại 90 phút.

Thời gian bắt đầu đông cứng tương ứng với thời gian sau khi kim rơi chỉ đến $4\text{mm} \pm 1\text{mm}$ từ đáy khuôn. Thời gian được đo từ thời điểm T0 của phương pháp tạo vữa được mô tả sau đây. Thời gian kết thúc đông cứng tương ứng với thời gian sau khi mà kim chỉ rơi đến 0,5mm trong vữa. Thời gian này được đo từ thời điểm T0 của phương pháp tạo vữa được mô tả dưới đây.

Phương pháp tạo vữa

Vữa được tạo ra nhờ máy trộn loại Perrier. Toàn bộ hoạt động này được tiến hành ở nhiệt độ 20°C. Phương pháp tạo vữa này bao gồm các bước dưới đây:

- Cho cát vào chậu trộn;
- Ở T = 0 giây: bắt đầu trộn ở tốc độ thấp (140 vòng/phút) và đồng thời bổ sung nước làm ẩm trong 30 giây, sau đó tiếp tục trộn ở tốc độ thấp (140 vòng/phút) cho đến 60 giây;
- Ở T = 1 phút: dừng trộn và để yên trong 4 phút;
- Ở T = 5 phút: (T0 đối với phương pháp đo thời gian đông cứng): bổ sung chất kết dính thuỷ lực;
- Ở T = 6 phút: trộn ở tốc độ thấp (140 vòng/phút) trong 1 phút;
- Ở T = 7 phút: bổ sung nước trộn (+các chất phụ gia thứ nhất và thứ hai) trong 30 giây (đồng thời trộn ở tốc độ thấp (140 vòng/phút)); và
- Ở T = 7 phút và 30 giây: trộn ở tốc độ cao (280 vòng/phút) trong 2 phút.

Các công thức vữa

Hai công thức vữa được sử dụng để tiến hành các thử nghiệm này.

Bảng 1: công thức vữa 1

Thành phần	Khối lượng (g)
Xi măng	480,4
Cát ISO	1350
Cát silic	200,1
Bột khoáng đá vôi	354,1
Tổng lượng nước, trong đó:	326,7
- nước trộn	
- nước làm ẩm cát	226,7
	100
Tỷ lệ nước/xi măng	0,68

Bảng 2: công thức vữa 2

Thành phần	Khối lượng (g)
Xi măng	480,4
Cát ISO	1350
Cát mịn	200,1
Bột khoáng đá vôi	340,8
Tổng lượng nước, trong đó:	297,8
- nước trộn	197,8
- nước làm ẩm cát	100
Tỷ lệ nước/xi măng	0,62

Xi măng là xi măng pooc-lan loại CEM I 52.5 N được sản xuất ở nhà máy xi măng Lafarge Saint-Pierre-La-Cour.

Cát ISO là cát CEN EN 196-1 đã kiểm nghiệm (Nhà cung cấp: Société Nouvelle de Littoral). Đây là cát silic tự nhiên, có hạt tròn, với lượng silic ít nhất bằng 98%. Thành phần hạt của cát nằm trong giới hạn được nêu trong bảng 3.

Bảng 3 — thành phần hạt của cát ISO

Kích thước của lỗ sàng vuông (mm)	Lượng hạt quá cỡ được giữ lại trên sàng (%)
2,00	0
1,60	7 ± 5
1,00	33 ± 5
0,50	67 ± 5
0,16	87 ± 5
0,08	99 ± 1

Bột khoáng đá vôi là bột khoáng Erbray (nhà cung cấp: MEAC). Cát silic là cát Fulchiron PE2 LS (nhà cung cấp: Fulchiron).

Các đặc tính nhất định của vữa được sản xuất theo công thức 1 hoặc 2, và bao gồm một hỗn hợp gồm các chất phụ gia thứ nhất và thứ hai với các lượng khác nhau được so sánh trong các ví dụ dưới đây. Chất phụ gia thứ nhất được gọi là Add 1 và là CHRYSO Fluid Optima 100 (nhà cung cấp: Chryso) trong các ví dụ dưới đây. CHRYSO Fluid Optima 100 là một chất phụ gia thuộc họ diphosphonat và công thức của chất phụ gia này là tương ứng với công thức (2). Chất phụ gia thứ hai được gọi là Add 2 và tương ứng với polyme của thuộc loại polyalkylen oxit polycarboxylat. Nồng độ hoặc các lượng của các chất phụ gia thứ nhất và thứ hai được thể hiện theo trọng lượng so với trọng lượng của xi măng. Đối với mỗi vữa, theo các phương pháp đo nêu trên đây, các yếu tố dưới đây được đo:

- thời gian bắt đầu đông cứng;
- độ trải của vữa tại các thời điểm liên tiếp; và

- độ nhớt của vữa ở các thời điểm liên tiếp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Vữa tương ứng với công thức 2 được sản xuất. Chất phụ gia Add 2 là CHRYSO Fluid Optima 206 (nhà cung cấp: Chryso). Ba ví dụ về nồng độ của các chất phụ gia Add 1 và Add 2 được thử nghiệm. Các kết quả thu được được thể hiện cùng nhau trong bảng 4 dưới đây:

Bảng 4

Optima 100/ Optima 206 (%)	Lượng			Lưu biến học (mm) ở thời điểm 5 phút	Độ nhớt ở thời điểm 5 phút	Thời gian bắt đầu đông cứng
	Tổng lượng	Lượng Add 1	Lượng Add 2			
100/0	0,9%	0,9%	0,0%	305	14	> 12 giờ
50/50	0,34%	0,17%	0,17%	345	24	5 giờ 45 phút
0/100	0,32%	0,00%	0,32%	315	35	4 giờ 50 phút

Lượng một mình chất phụ gia Add 1, (được dùng để chỉ là “lượng_Add_1”) tương ứng với độ trải ban đầu nhất định. Lượng một mình chất phụ gia Add 2, (được dùng để chỉ là “lượng_Add_2”) tương ứng với cùng một độ trải ban đầu của sản phẩm này. Lượng theo lý thuyết, “lượng_hỗn hợp” của hỗn hợp này tương ứng với độ trải ban đầu như nhau và chứa phần trăm “w%_Add_1” theo khối lượng của chất phụ gia Add 1 và phần trăm “w%_Add_2” theo khối lượng của chất phụ gia Add 2 có thể được tính toán bởi quy tắc các hỗn hợp theo phương trình dưới đây:

$$\frac{1}{\text{Lượng_hỗn hợp}} = \frac{\text{w\%Add_1}}{\text{Lượng_Add_1}} + \frac{\text{w\%Add_2}}{\text{Lượng_Add_2}}$$

Trong ví dụ này, lượng theo lý thuyết của hỗn hợp hoá lỏng chứa 50% trọng lượng chất phụ gia Add 1 và 50% trọng lượng chất phụ gia Add 2 sẽ là 0,49% trọng lượng so với trọng lượng của xi măng để thu được độ trải ban đầu là 320 mm. Lượng thu được thực là 0,34% trọng lượng so với trọng lượng của xi măng. Do đó, tác giả sáng chế ngạc nhiên cho thấy rằng lượng thực của hỗn hợp chứa 50% trọng lượng chất phụ gia Add 1 và 50% trọng lượng chất phụ gia Add 2 để thu được độ trải ban đầu nhất định là thấp hơn lượng kỳ vọng theo lý thuyết. Hơn thế nữa, độ nhót ban đầu (ở thời điểm 5 phút) của vữa chứa các chất phụ gia Add 1 và Add 2 thích hợp là thấp hơn độ nhót ban đầu của vữa chỉ chứa chất phụ gia Add 2. Hơn thế nữa, thời gian bắt đầu đông cứng của vữa chứa các chất phụ gia Add 1 và Add 2 thích hợp là thấp hơn rõ rệt so với thời gian bắt đầu đông cứng của vữa chỉ chứa chất phụ gia Add 1 và chỉ cao hơn một chút so với thời gian bắt đầu đông cứng của vữa chỉ chứa chất phụ gia Add 2.

Ví dụ 2

Vữa tương ứng với công thức 1 được sản xuất. Chất phụ gia Add 2 là CHRYSO Fluid Optima 206 (nhà cung cấp: Chryso). Ba ví dụ về nồng độ của các chất phụ gia Add 1 và Add 2 được thử nghiệm. Các kết quả thu được được thể hiện cùng nhau trong bảng 5 dưới đây:

Bảng 5

Optima 100/ Optima 206 (%)	Lượng			Lưu biến (mm) ở thời điểm 5 phút	Độ nhót ở thời điểm 5 phút	Thời gian bắt đầu đông cứng
	Tổng lượng	Lượng Add 1	Lượng Add 2			
100/0	0,75%	0,75%	0,00%	320	8	> 15 giờ
50/50	0,24%	0,12%	0,12%	330	13	5 giờ 45 phút
0/100	0,24%	0,0%	0,24%	340	18	5 giờ 30 phút

Theo ví dụ này, lượng theo lý thuyết của hỗn hợp hoá lỏng chứa 50% trọng lượng chất phụ gia Add 1 và 50% trọng lượng chất phụ gia Add 2 sẽ là 0,36% trọng lượng so với trọng lượng của xi măng để thu được độ trải ban đầu là 330 mm. Lượng thực tế thu được là 0,24% trọng lượng so với trọng lượng của xi măng. Do đó, tác giả sáng chế ngạc nhiên chỉ ra rằng lượng thực của hỗn hợp chứa 50% trọng lượng chất phụ gia Add_1 và 50% trọng lượng chất phụ gia Add_2 để thu được độ trải ban đầu nhất định là thấp hơn lượng kỳ vọng theo lý thuyết. Hơn thế nữa, độ nhót ban đầu (ở thời điểm 5 phút) của vữa chứa các chất phụ gia Add 1 và Add 2 thuận lợi là thấp hơn độ nhót ban đầu của vữa chỉ chứa chất phụ gia Add 2. Hơn thế nữa, thời gian bắt đầu đông cứng của vữa chứa các chất phụ gia Add 1 và Add 2 thuận lợi là thấp hơn rõ rệt so với thời gian bắt đầu đông cứng của vữa chỉ chứa chất phụ gia Add 1 và có mức giống thời gian bắt đầu đông cứng của vữa chỉ chứa chất phụ gia Add 2.

Ví dụ 3

Vữa tương ứng với công thức 1 được sản xuất. Chất phụ gia Add 2 là metacrylic PCP. Sáu ví dụ về nồng độ của các chất phụ gia Add 1 và Add 2 được thử nghiệm. Các kết quả thu được được thể hiện cùng nhau trong bảng 6 dưới đây và được minh họa trong các fig.1 và 2:

Bảng 6

Optima 100/ PCP (%)	Lượng			Lưu biến (mm) ở thời điểm 5 phút	Độ nhót ở thời điểm 5 phút	Thời gian bắt đầu đông cứng
	Tổng lượng	Lượng Add 1	Lượng Add 2			
100/0	0,75%	0,75%	0,00%	320	8	> 15 giờ
80/20	0,30%	0,24%	0,06%	340	11	6 giờ 45 phút
50/50	0,24%	0,12%	0,12%	345	14	5 giờ 55 phút
30/70	0,24%	0,05%	0,19%	335	16	6 giờ 00 phút
10/90	0,24%	0,03%	0,21%	335	16	5 giờ 46 phút
0/100	0,24%	0,00%	0,24%	340	15	5 giờ 50 phút

Trong fig.1, đường cong C1 thể hiện mức tăng lượng hỗn hợp hoá lỏng trong vữa theo lý thuyết so với phần trăm của chất phụ gia thứ hai trong hỗn hợp hoá lỏng để thu được độ trải ban đầu nhất định xấp xỉ 330mm. Đường cong C1 thu được từ quy tắc phối trộn nêu trên. Theo ví dụ này, ngạc nhiên là, lượng thực của hỗn hợp hoá lỏng là thấp hơn lượng chế phẩm để thu được độ trải ban đầu là 330mm. Ngoài ra, ít nhất cho đến khi đạt được phần trăm chất phụ gia thứ nhất thấp hơn 75% trọng lượng trong hỗn hợp hoá lỏng, lượng hỗn hợp hoá lỏng chỉ tăng nhẹ so với lượng của hỗn hợp hoá lỏng chứa 100% trọng lượng chất phụ gia thứ hai. Hơn thế nữa, đối với chế phẩm phân tán chứa ít nhất 50% trọng lượng chất phụ gia Add 1, độ nhót của vữa chứa các chất phụ gia Add 1 và Add 2 thích hợp là gần bằng độ nhót của vữa chỉ chứa chất phụ gia Add 1 và thấp hơn độ nhót ban đầu của vữa chỉ chứa chất phụ gia Add 2. Hơn thế nữa, thời gian bắt đầu đông cứng của vữa chứa các chất phụ gia Add 1 và Add 2 thích hợp là thấp hơn rõ rệt thời gian bắt đầu đông cứng của vữa chỉ chứa chất phụ gia Add 1 và chỉ cao hơn khoảng gần 1 giờ (đối với chế phẩm phân tán chứa 80% trọng lượng chất phụ gia Add 1) so với thời gian bắt đầu đông cứng của vữa chỉ chứa chất phụ gia Add 2.

Do đó, nếu nồng độ theo trọng lượng của dịch chiết khô của chất phụ gia thứ hai nằm trong khoảng từ 25% đến 100% so với nồng độ theo trọng lượng của dịch chiết khô của chất phụ gia thứ nhất, đồng thời sẽ thu được các kết quả dưới đây:

- độ sụt tương tự với độ sụt mà thu được trong trường hợp chỉ sử dụng chất phụ gia thứ nhất;
- lượng hỗn hợp hoá lỏng trong chế phẩm thuỷ lực ít hơn khoảng hơn 50% so với lượng thu được trong trường hợp chỉ sử dụng chất phụ gia thứ nhất;
- mức chậm đông cứng thấp hơn hơn 50% so với mức chậm đông cứng mà thu được trong trường hợp chỉ sử dụng chất phụ gia thứ nhất had been used; và
- độ nhót thấp hơn hơn 15% so với độ nhót thu được trong trường hợp chỉ sử dụng chất phụ gia thứ nhất.

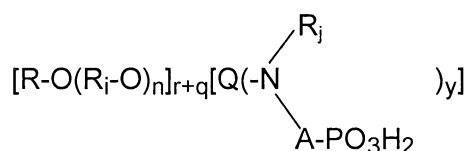
Yêu cầu bảo hộ

1. Chế phẩm thủy lực bao gồm:

- ít nhất một chất kết dính thủy lực;
- ít nhất một chất phụ gia khử nước thứ nhất chứa ít nhất một nhóm phosphonic amino-alkylen;
- ít nhất một chất phụ gia khử nước thứ hai chứa ít nhất một polyme có cấu trúc dạng răng lược, polycarboxylat chứa polyoxyalkylen của axit metacrylic, nồng độ theo trọng lượng của chất chiết khô của chất phụ gia thứ hai nằm trong khoảng từ 30% đến 95% nồng độ theo trọng lượng của chất chiết khô của chất phụ gia thứ nhất.

2. Chế phẩm thủy lực theo điểm 1, trong đó nồng độ theo trọng lượng của chất chiết khô của chất phụ gia thứ hai nhỏ hơn hoặc bằng 90% nồng độ theo trọng lượng của chất chiết khô của chất phụ gia thứ nhất.

3. Chế phẩm thủy lực theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất phụ gia thứ nhất có công thức:



trong đó:

- R là nguyên tử hydro hoặc nhóm hydrocacbon hoá trị một có từ 1 đến 18 nguyên tử cacbon và tùy ý một hoặc nhiều nguyên tử khác loại;
- R_i là giống nhau hoặc khác nhau và bao gồm alkylen như etylen, propylen, amylen, octylen hoặc xyclohexen, hoặc bao gồm arylen như styren hoặc metylstyren, R_i tùy ý chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại;

- Q là nhóm hydrocacbon có từ 2 đến 18 nguyên tử cacbon và tùy ý một hoặc nhiều nguyên tử khác loại;

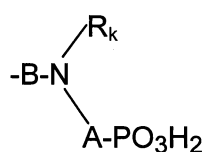
- A là nhóm alkyliden có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon;

- R_j là giống nhau hoặc khác nhau và có thể được chọn từ:

* nhóm $A-PO_3H_2$, A có nghĩa như được nêu trên đây;

* nhóm alkyl có từ 1 đến 18 nguyên tử cacbon và có thể mang các nhóm $[R-O(R_i-O)_n]$, R và R_i có các nghĩa như được nêu trên đây;

* và nhóm:



▪ R_k là nhóm như R_j ;

▪ B là nhóm alkylen có từ 2 đến 18 nguyên tử cacbon;

- "n" là số lớn hơn hoặc bằng 0;

- "r" là tổng của các nhóm $[R-O(R_i-O)_n]$ được mang bởi tất cả R_j ;

- "q" là số lượng nhóm $[R-O(R_i-O)_n]$ được mang bởi Q;

- tổng "r+q" nằm trong khoảng từ 1 đến 10;

- "y" là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3;

- Q, N và R_j có thể cùng nhau tạo ra một hoặc nhiều vòng, một vòng hoặc các vòng này còn có khả năng chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại khác.

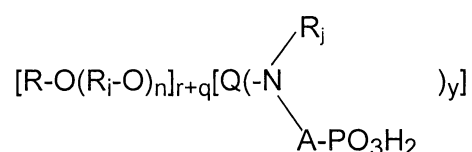
4. Bê tông chứa chế phẩm thủy lực theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3 được trộn với nước.

5. Hỗn hợp hóa lỏng dùng cho chất kết dính thủy lực chứa ít nhất một chất phụ gia khử nước thứ nhất chứa ít nhất một nhóm phosphonic amino-alkylen và ít nhất một chất phụ gia khử nước thứ hai chứa ít nhất một polyme với cấu trúc dạng răng lược, polycarboxylat chứa polyoxyalkylen của axit metacrylic,

nồng độ theo trọng lượng của chất chiết khô của chất phụ gia thứ hai nằm trong khoảng từ 30% đến 95% nồng độ theo trọng lượng của chất chiết khô của chất phụ gia thứ nhất.

6. Hỗn hợp hóa lỏng theo điểm 5, trong đó nồng độ theo trọng lượng của chất chiết khô của chất phụ gia thứ hai nhỏ hơn hoặc bằng 90% nồng độ theo trọng lượng của chất chiết khô của chất phụ gia thứ nhất.

7. Hỗn hợp hóa lỏng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 6, trong đó chất phụ gia thứ nhất có công thức:



trong đó:

- R là nguyên tử hydro hoặc nhóm hydrocacbon hoá trị một có từ 1 đến 18 nguyên tử cacbon và tùy ý một hoặc nhiều nguyên tử khác loại;

- R_i giống nhau hoặc khác nhau và bao gồm alkylen như etylen, propylen, amylen, octylen hoặc xyclohexen, hoặc bao gồm arylen như styren hoặc metylstyren, R_i tùy ý chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại;

- Q là nhóm hydrocacbon có từ 2 đến 18 nguyên tử cacbon và tùy ý một hoặc nhiều nguyên tử khác loại;

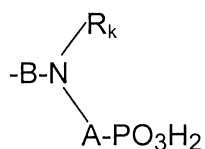
- A là nhóm alkyliden có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon;

- R_j là giống nhau hoặc khác nhau và có thể được chọn từ:

* nhóm $A-PO_3H_2$, A có nghĩa như được nêu trên đây;

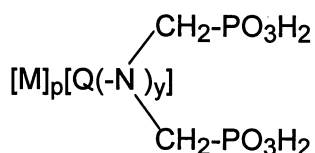
* nhóm alkyl có từ 1 đến 18 nguyên tử cacbon và có thể mang nhóm $[R-O(R_i-O)_n]$, R và R_i có các nghĩa như được nêu trên đây;

* và nhóm:



- R_k là nhóm như R_j ;
- B là nhóm alkylen có từ 2 đến 18 nguyên tử cacbon;
- "n" là số lớn hơn hoặc bằng 0;
- "r" là tổng các nhóm $[R-O(R_i-O)_n]$ được mang bởi tất cả R_j ;
- "q" là số lượng nhóm $[R-O(R_i-O)_n]$ được mang bởi Q;
- tổng "r+q" nằm trong khoảng từ 1 đến 10;
- "y" là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3;
- Q, N và R_j có thể cùng nhau tạo ra một hoặc nhiều vòng, một vòng hoặc các vòng này còn có thể chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại khác.

8. Hỗn hợp hóa lỏng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 6, trong đó chất phụ gia thứ nhất có công thức:



trong đó:

- M là nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tùy ý chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại;
- Q là nhóm hydrocacbon có từ 2 đến 18 nguyên tử cacbon và tùy ý một hoặc nhiều nguyên tử khác loại;
- "p" là số lượng nhóm [M] được mang bởi Q, p nằm trong khoảng từ 1 đến 10; và
- "y" là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3.

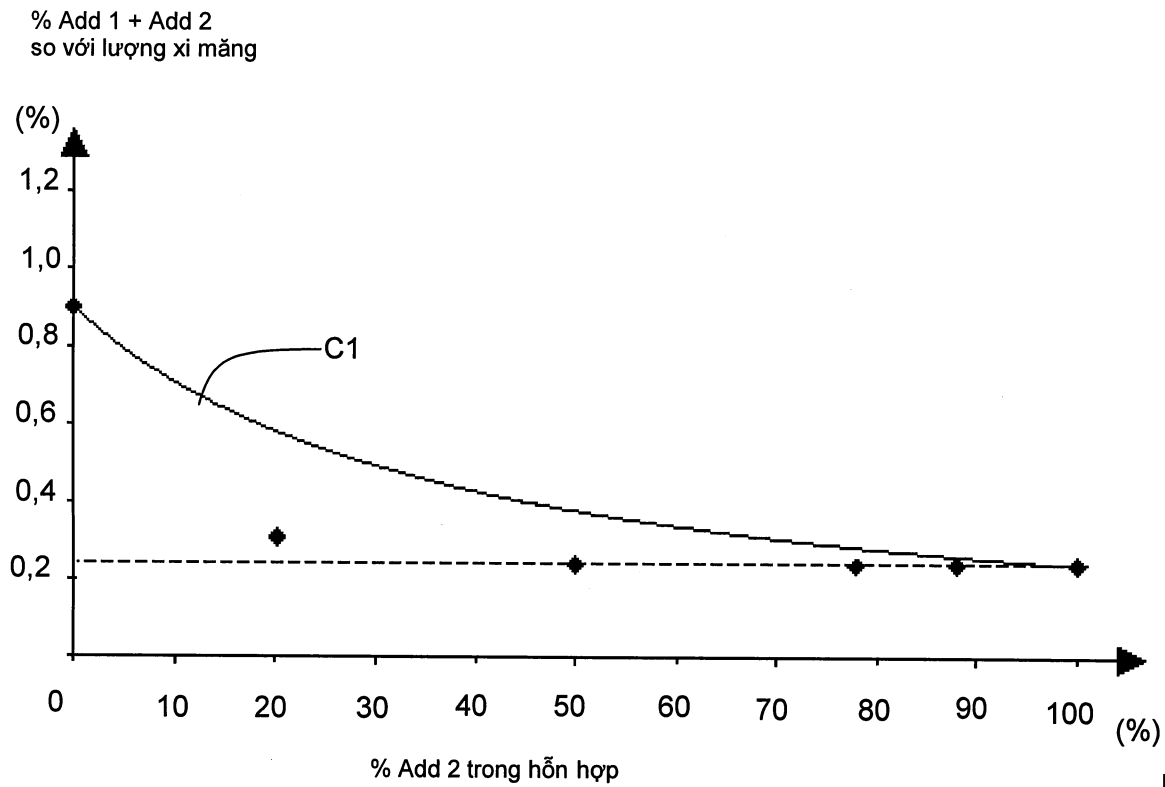


Fig.1

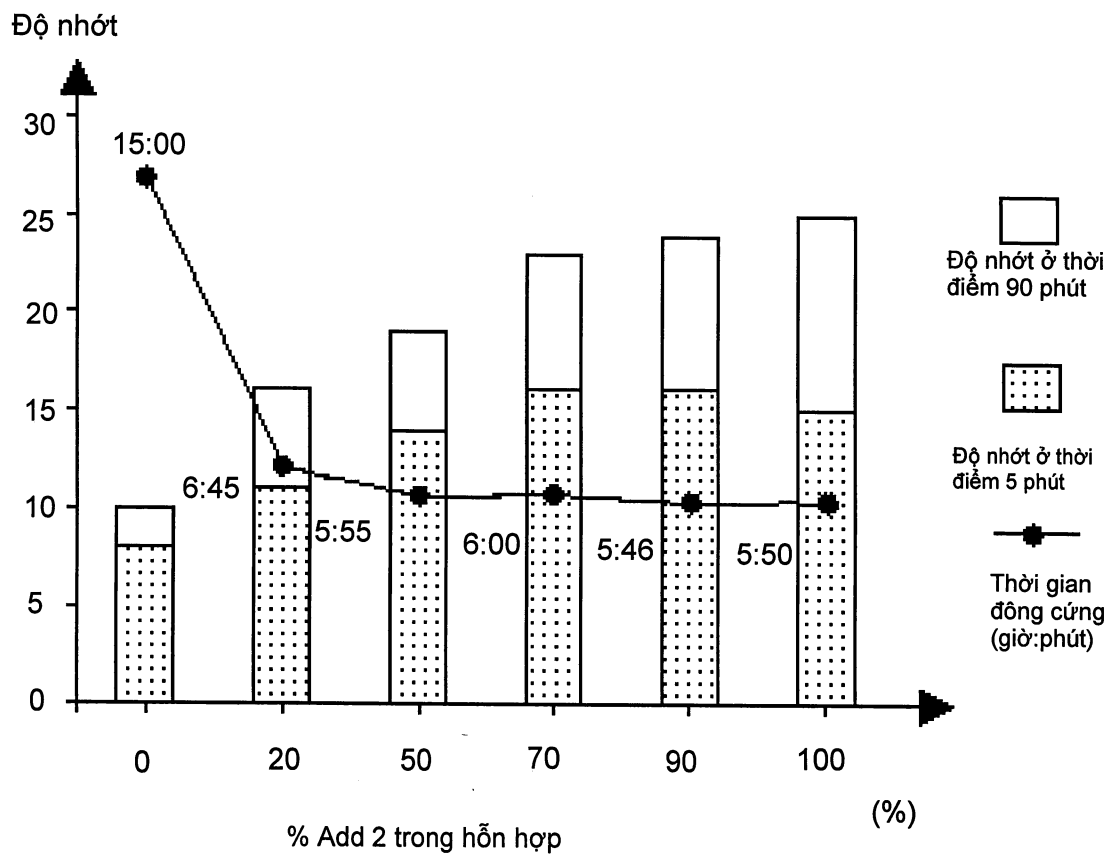


Fig.2