



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

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

(11)



1-0028134

(51)⁷ C04B 24/26

(13) B

(21) 1-2017-01212

(22) 28/09/2015

(86) PCT/US2015/052610 28/09/2015

(87) WO 2016/053854 07/04/2016

(30) 62/057,558 30/09/2014 US

(45) 25/04/2021 397

(43) 25/07/2017 352A

(73) GCP Applied Technologies Inc. (US)

62 Whittemore Avenue, Cambridge, MA 02140, USA

(72) KUO, Lawrence, L. (US); GOC-MACIEJEWSKA, Izabela (PL); JASKULA, Natalia (PL).

(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) PHƯƠNG PHÁP KHỬ NƯỚC Ở MỨC THẤP ĐẾN TRUNG BÌNH HỖN HỢP XI MĂNG CÓ THỂ HYDRAT HÓA VÀ VẬT LIỆU XI MĂNG ĐƯỢC SẢN XUẤT THEO PHƯƠNG PHÁP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp khử nước của hỗn hợp xi măng có tỷ lệ nước/xi măng tương đối cao (ít nhất 0,40 hoặc cao hơn) giúp cải thiện đáng kể về mặt hiệu quả liều lượng so với các polyme polycarboxylat “phụ gia siêu dẻo” thông thường, khi polyme polycarboxylat được cấu tạo từ các thành phần monome được lựa chọn đặc trưng, có kích thước nhỏ cụ thể: (A) monome polyoxyalkylen có công thức cấu tạo $(R^1)(R^3)C=C(R^2)((CH_2)_m(CO)_nO(CH_2)_o(AO)_pR^4)$ trong đó $(AO)_p$ là các nhóm etylen oxit mạch thẳng và p là số từ 5 đến 23 và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 15; axit carboxylic không no (B) có công thức cấu tạo $(R^5)(R^7)C=C(R^6)(C(O)OM)$ trong đó M là kim loại kiềm, tỷ lệ thành phần A và thành phần B là nằm trong khoảng từ 20:80 đến 50:50; và tùy ý monome ưa nước (C) có công thức cấu tạo $(R^8)(R^9)C=C(R^{10})(CX)$ trong đó R^8 , R^9 và R^{10} là hydro hoặc nhóm methyl và X là $C(O)NH_2$, $C(O)NHR^{11}$, $C(O)NR^{12}R^{13}$, SO_3H , $C_6H_4SO_3H$, hoặc $C(O)NHC(CH_3)_2CH_2SO_3H$, hoặc tổ hợp của chúng, trong đó R^{11} , R^{12} và R^{13} là nhóm alkyl từ C_1 đến C_5 . Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến vật liệu xi măng được sản xuất bằng phương pháp này.

Lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến việc cải biến hỗn hợp xi măng có thể hydrat hóa; và, cụ thể hơn là việc hóa dẻo bê tông và vữa có tỷ lệ nước/xi măng tương đối cao sử dụng copolyme dạng lược polycarboxylat có từ 5 đến 23 đơn vị etylen oxit lặp lại mạch thẳng và không có propylen hoặc các nhóm oxyalkylen cao hơn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các phụ gia hóa dẻo (khử nước) giúp giảm lượng nước được sử dụng để hóa lỏng hỗn hợp bê tông, tức là bê tông sẽ cần ít nước hơn để đạt được độ sụt cần thiết so với bê tông không được xử lý. Cường độ của bê tông có thể tăng khi giảm tỷ lệ nước/xi măng (w/c) mà vẫn giữ nguyên lượng xi măng.

Các chất phân tán xi măng loại polycarboxylat (“PC”) đã được biết đến là có khả năng khử nước ở mức cao (“HRWR”, high range water reduction), nhờ đó giảm lượng nước sử dụng từ 12% đến 30% so với bê tông không được xử lý. Các phụ gia hóa dẻo HRWR, còn được biết đến là “các phụ gia siêu hóa dẻo”, cho phép bê tông được hóa lỏng cao và được đổ khuôn một cách nhanh chóng mà chỉ cần ít hoặc không cần lực nén.

Ví dụ, bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 6,187,841 của Tanaka và cộng sự đã công bố các copolyme PC HRWR chứa các monome loại este (alkoxy)polyalkylen glycol mono(met)acrylic và các monome là loại axit (met)acrylic. Tuy nhiên, tài liệu này nhấn mạnh cần phải sử dụng các monome có kích thước lớn để đạt được trạng thái khử nước lý tưởng. Một ví dụ khác, bằng sáng chế Châu Âu số EP 0 850 894 B1 của Hirata và cộng sự đã công bố các polyme PC HRWR chứa các monome gốc ete polyalkylen glycol và các monome gốc axit maleic để đạt được khả năng khử nước ở mức cao, và cũng tương tự, công bố các monome có kích thước phân tử lên đến 100.000. Cả hai ví dụ đều phản ánh sự ưu tiên sử dụng một lượng lớn các nhóm alkylen oxit.

Trái ngược với hai ví dụ tham khảo trên, thực tế trong công nghiệp bê tông thương mại, các chất phân tán xi măng phi PC được sử dụng thay vì các polyme polycarboxylat có kích thước và khối lượng lớn, chẳng hạn như các phụ gia hóa dẻo loại lignin, được

sử dụng chủ yếu trong bước hóa dẻo hỗn hợp bê tông ở mức thấp đến trung bình thay vì sử dụng các polyme PC HRWR. Từ đó, có thể thấy rằng các polyme loại polycarboxylat thường được dùng cho các ứng dụng khử nước mức cao, tức là, giảm từ 12% đến 30% lượng nước hydrat hóa mà thông thường sẽ được áp dụng trong các ứng dụng HRWR.

Mục tiêu của sáng chế là tìm ra các chất khử nước thay thế cho lignin, bằng cách sử dụng copolyme phân tán xi măng loại polycarboxylat để giảm lượng nước trong bê tông và vừa xuống mức thấp và trung bình mà vẫn đạt được chất lượng tốt hơn, xét về mặt hiệu quả liều lượng chất phụ gia khi giảm lượng nước cốt giảm (tức là, giảm xuống thấp hơn 12% lượng nước cốt giảm) so với các polyme loại polycarboxylat thông thường (ví dụ, ở quy mô lớn hơn như quy mô thương mại) mà thường được sử dụng cho các ứng dụng khử nước ở mức cao (HRWR).

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

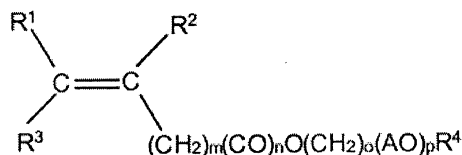
Trên cơ sở các “phụ gia siêu hóa dẻo” hay các polyme phân tán xi măng HRWR giúp cải thiện chất lượng đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật, sáng chế mô tả phương pháp giảm lượng nước hydrat hóa trong hỗn hợp bê tông hoặc vữa ở mức thấp đến trung bình bằng cách sử dụng các thành phần copolyme PC có kích thước cụ thể.

Sáng chế cũng phản ánh các cải tiến ngoài mong đợi và đáng ngạc nhiên, xét về mặt hiệu quả liều lượng chất phụ gia ở các tỷ lệ nước/xi măng (w/c) cao nhất định, khi so sánh các copolyme PC được sử dụng trong sáng chế với các polyme PC thương mại đối chứng được sử dụng cho các ứng dụng HRWR thông thường.

Do đó, phương pháp tiêu biểu của sáng chế là hóa dẻo khử nước ở mức thấp đến trung bình hỗn hợp xi măng có thể hydrat hóa, phương pháp bao gồm các bước:

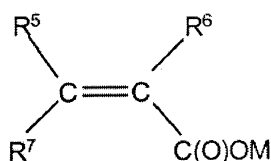
kết hợp nước và xi măng để tạo thành hỗn hợp xi măng có thể hydrat hóa, trong đó tỷ lệ nước/xi măng (w/c) tối thiểu là 0,4 và tốt hơn là tối thiểu 0,45 và trong đó tỷ lệ w/c không vượt quá 0,80 và tốt hơn là không vượt quá 0,75, bao gồm ít nhất một copolyme dạng lược polycarboxylat có các thành phần monome như sau:

(A) monome polyoxyalkylen có công thức cấu tạo là:



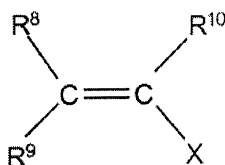
trong đó R^1 và R^2 độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; R^3 là hydro hoặc nhóm $-\text{COOM}$, trong đó M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; $(\text{AO})_p$ là các nhóm etylen oxit lặp lại mạch thẳng và “p” là số trung bình các nhóm etylen lặp lại và là số nguyên từ 5 đến 23; “m” là số nguyên từ 0 đến 2; “n” là 0 hoặc 1; “o” là số nguyên từ 0 đến 4; và R^4 là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl từ C_1 đến C_4 ;

(B) monome axit carboxylic không no có công thức cấu tạo:



trong đó R^5 và R^6 độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; R^7 là hydro hoặc nhóm $-\text{COOM}$; M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; và, tùy ý,

(C) monome ưa nước, có thể hòa tan trong nước, không no có công thức cấu tạo:



trong đó mỗi R^8 , R^9 và R^{10} độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; X là $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{C}(\text{O})\text{NHR}^{11}$, $\text{C}(\text{O})\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$, SO_3H , $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, hoặc $\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, hoặc tổ hợp của chúng, trong đó mỗi R^{11} , R^{12} và R^{13} độc lập là nhóm alkyl từ C_1 đến C_5 ; và trong đó tỷ lệ mol của thành phần (A) và thành phần (B) là nằm trong khoảng từ 20:80 đến 50:50, và trong đó tỷ lệ mol của thành phần (C) và tổng số mol của thành phần (A) và thành phần (B) là nằm trong khoảng từ 0:100 đến 20:80; và trong đó, ít nhất một copolyme dạng lược polycarboxylat không có các đơn vị oxyalkylen lặp lại có ba hoặc nhiều hơn ba nguyên tử cacbon, và không có các đơn vị oxyalkylen lặp lại phân nhánh.

Theo các phương án ưu tiên, copolyme được tạo thành từ các thành phần (A), (B), và tùy ý (C) có khối lượng phân tử trung bình từ 14.000 đến 25.000, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 25.000 đến 20.000, khi được đo bằng sắc ký thẩm gel (sử dụng đối chứng polyetylen glycol và với các điều kiện như được mô tả chi tiết dưới đây). Sáng chế cũng đề cập đến các hỗn hợp xi măng, bao gồm bê tông và vữa, được sản xuất theo phương pháp tiêu biểu đã được mô tả ở trên.

Các lợi ích và các đặc điểm khác của sáng chế sẽ được thảo luận chi tiết hơn sau đây.

Mô tả chi tiết sáng chế

Như đã được đề cập trong phần bản chất của sáng chế ở trên, sáng chế đề xuất phương pháp và các hỗn hợp xi măng để giảm lượng nước ở mức thấp đến trung bình sử dụng các cấu trúc và kích thước đặc trưng trong phạm vi cấu trúc polyme polycarboxylat dạng lược.

Thuật ngữ “kết dính” đề cập đến các vật liệu bao gồm xi măng Portland hoặc vật liệu tương tự khác có chức năng tương tự chất kết dính để liên kết các cốt liệu mịn (ví dụ, cát), các cốt liệu thô (ví dụ, đá dăm) hoặc hỗn hợp của chúng. Thuật ngữ “xi măng” như được sử dụng ở đây bao gồm xi măng có thể hydrat hóa và xi măng Portland được sản xuất bằng cách nghiền clinke bao gồm canxi silicat thủy lực và một hoặc nhiều dạng canxi sulfat (ví dụ, thạch cao) có vai trò như phụ gia được nghiền chung. Thông thường, xi măng Portland được kết hợp với một hoặc nhiều vật liệu xi măng bổ sung, chẳng hạn như xi măng Portland, tro bay, xỉ lò cao dạng hạt, đá vôi, puzolan tự nhiên hoặc hỗn hợp các chất trên, và được sản xuất dưới dạng hỗn hợp trộn.

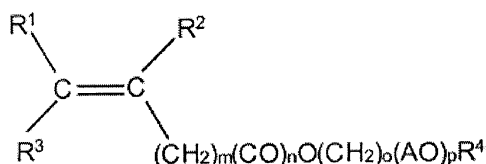
Thuật ngữ “có thể hydrat hóa” như được sử dụng ở đây đề cập đến xi măng và/hoặc các vật liệu xi măng được làm cứng bởi tương tác hóa học với nước. Clinker xi măng Portland là khối hỗn hợp đã được nung nóng chủ yếu chứa canxi silicat có thể hydrat hóa. Canxi silicat về bản chất là hỗn hợp tricanxi silicat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, “C₃S”) là kí hiệu được dùng trong lĩnh vực hóa học xi măng) và dicanxi silicat ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, “C₂S”) là thành phần chủ yếu, và tricanxi aluminat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, “C₃A”) và tetracaxi aluminat ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, “C₄AF”) chiếm một lượng nhỏ hơn. Tham khảo ví dụ, Dodson, Vance H., “Concrete Admixtures” (Van Nostrand Reinhold, New York NY 1990), trang 1.

Thuật ngữ “bê tông” như được sử dụng ở đây thường đề cập đến hỗn hợp xi măng có thể hydrat hóa bao gồm nước, xi măng, cát, cốt liệu thô chẳng hạn như đá dăm hoặc sỏi, và một hoặc nhiều phụ gia hóa học tùy ý.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “copolymer” hoặc “polymer” đề cập đến các hợp chất chứa các thành phần có nguồn gốc hoặc được tạo ra từ hai thành phần monome khác nhau (được thiết kế giống thành phần “A” và “B”) và tùy ý từ ba thành phần monome khác nhau (tức là, bao gồm thêm ít nhất một monome tùy ý được thiết kế giống “C”), như được mô tả trong các phương pháp tiêu biểu của sáng chế và các hợp phần kết dính được tạo ra theo các phương pháp của sáng chế.

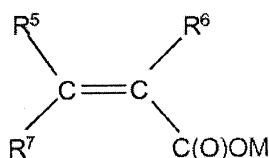
Do đó, phương pháp tiêu biểu của sáng chế bao gồm các bước: kết hợp nước và xi măng có thể hydrat hóa để tạo hỗn hợp có thể hydrat hóa có tỷ lệ nước/xi măng (w/c) ít nhất là 0,40 và tốt hơn là ít nhất 0,45, và trong đó tỷ lệ w/c không lớn hơn 0,80 và tốt hơn là không lớn hơn 0,75, bao gồm ít nhất một chất phụ gia lõi cuốn khí và ít nhất một polymer polycarboxylat dạng lược có các thành phần monome sau đây:

(A) monome polyoxyalkylen có công thức cấu tạo là:



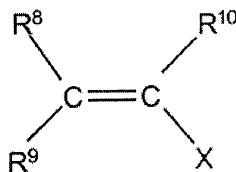
trong đó R^1 và R^2 độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; R^3 là hydro hoặc nhóm $-\text{COOM}$, trong đó M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; $(\text{AO})_p$ là các nhóm etylen oxit lặp lại mạch thẳng và “p” là số trung bình các nhóm etylen lặp lại và là số nguyên từ 5 đến 23 (tốt hơn là, “p” là số nguyên từ 5 đến 15; và tốt nhất là, từ 8 đến 12); “m” là số nguyên từ 0 đến 2; “n” là 0 hoặc 1; “o” là số nguyên từ 0 đến 4; và R^4 là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl từ C_1 đến C_4 (tốt hơn là, R^4 là C_1 hoặc nhóm methyl);

(B) monome axit carboxylic không no có công thức cấu tạo:



trong đó R^5 và R^6 độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; R^7 là hydro hoặc nhóm $-\text{COOM}$; M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; và, tùy ý,

(C) monome ưa nước, có thể hòa tan trong nước, không có công thức cấu tạo:



trong đó mỗi R^8 , R^9 và R^{10} độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; X là C(O)NH_2 , C(O)NHR^{11} , $\text{C(O)NR}^{12}\text{R}^{13}$, SO_3H , $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, hoặc $\text{C(O)NHC(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, hoặc tổ hợp của chúng, trong đó mỗi R^{11} , R^{12} , R^{13} độc lập là nhóm alkyl từ C_1 đến C_5 ; và trong đó tỷ lệ mol của thành phần (A) và thành phần (B) là nằm trong khoảng từ 20:80 đến 50:50, và trong đó tỷ lệ mol của hợp chất (C) và tổng số mol của thành phần (A) và thành phần (B) là nằm trong khoảng từ 0:100 đến 20:80; và trong đó ít nhất một copolyme loại polycarboxylat dạng lược không có các đơn vị oxyalkylen lặp lại có ba hoặc nhiều hơn ba nguyên tử cacbon, và không có các đơn vị oxyalkylen lặp lại phân nhánh.

Theo các phương pháp tiêu biểu của sáng chế, hỗn hợp xi măng có thể hydrat hóa là bê tông (bao gồm các cốt liệu) dùng cho các ứng dụng khử nước ở mức thấp đến trung bình, trong đó tỷ lệ xi măng/bê tông là nằm trong khoảng từ 240 đến 340 kg/m^3 . Điều này trái ngược với bê tông có bổ sung phụ gia siêu dẻo để khử nước ở mức cao (HRWR), trong đó tỷ lệ xi măng/bê tông thường ít nhất là 350 kg/m^3 .

Theo các phương án tiêu biểu khác, tỷ lệ mol của thành phần (A) và thành phần (B) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20:80 đến 50:50, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 25:75 đến 35:65; và, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 25:75 đến 30:70.

Tỷ lệ mol của thành phần (C) và tổng số mol của thành phần (A) và thành phần (B) nằm trong khoảng từ 0:100 đến 20:80, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0:100 đến 10:90. Khi có mặt hợp chất (C), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,25:99,75 đến 10:90.

Thuật ngữ “bao gồm” khi được sử dụng để mô tả các thành phần monome có nghĩa là copolyme polycarboxylat được cấu tạo từ các thành phần monome (A), (B), và tùy ý (C) và có thể được cấu tạo từ các monome bổ sung (tức là, các monome thêm vào) có công thức hoặc nhóm khác với công thức và nhóm của các monome (A), (B), và (C)

đã được mô tả; trong đó, tùy thuộc vào từng nội dung, thuật ngữ “cơ bản bao gồm” có nghĩa là các thành phần copolyme polycarboxylat chỉ được cấu tạo từ các thành phần monome (A) và (B) hoặc chỉ được cấu tạo từ các thành phần (A), (B) và (C). Do đó, theo các phương pháp tiêu biểu của sáng chế, copolyme polycarboxylat có thể chỉ được cấu tạo từ thành phần (A) và (B), hoặc chỉ được cấu tạo từ (A), (B) và (C).

Khối lượng phân tử trung bình khối của copolyme polycarboxylat là nằm trong khoảng từ 14.000 đến 25.000, được đo bằng sắc ký thẩm gel (GPC) sử dụng polyetylen glyco (PEG) làm đối chứng và các điều kiện GPC được mô tả ở ví dụ 1 bên dưới. Tốt hơn là, khối lượng phân tử trung bình khối của polyme copolyme polycarboxylat là nằm trong khoảng từ 15.000 đến 20.000 với các điều kiện GPC như được mô tả ở ví dụ 1 dưới đây.

Các ví dụ về các monome của thành phần (A) bao gồm, nhưng không giới hạn, poly(etylen glycol) metyl ete acrylat, poly(etylen glycol) metyl ete metacrylat, poly(etylen glycol) metyl ete maleat monoeste, poly(etylen glycol) metyl ete fumarat monoeste, N-poly(etylen glycol) acrylamit, N-poly(etylen glycol) metacrylamit, poly(etylen glycol) vinyl ete, poly(etylen glycol) allyl ete, poly(etylen glycol) metallyl ete, poly(etylen glycol) isoprenyl ete, poly(etylen glycol) vinyloxybutylen ete, trong đó khối lượng phân tử danh định của polyoxy etylen của thành phần A nằm trong khoảng từ 300 đến 1600 và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 500 đến 1200 (cũng sử dụng các đối chứng là PEG và các điều kiện sắc ký GPC như được mô tả ở ví dụ 1 bên dưới).

Các ví dụ về thành phần monome (B) bao gồm, nhưng không giới hạn, axit acrylic, axit metacrylic, axit maleic, C₁-C₄ alkyl maleic monoeste, maleic monoamit, N-(C₁-C₄) alkyl maleic monoamit, axit fumaric, C₁-C₄ alkyl fumaric monoeste, N-(C₁-C₄) alkyl fumaric monoamit, axit crotonic, axit itaconic hoặc hỗn hợp các chất này.

Các ví dụ về monome tan trong nước, không no của thành phần monome (C) tùy ý, nhưng không giới hạn, bao gồm, acrylamit, metacrylamit, N-alkyl acrylamit, N-alkyl metacrylamit, N,N-dialkyl acrylamit, N,N-dialkyl metacrylamit, axit vinylsulfonic, axit allylsulfonic, axit metallylsulfonic, axit 3-acrylamido-2-metylpropan sulfonic, axit styren sulfonic, muối của các axit này hoặc hỗn hợp các chất nêu trên.

Thông thường, chất phụ gia lõi cuộn khí (khử bọt) có thể được sử dụng kết hợp với copolyme polycarboxylat được thiết kế theo sáng chế, và với liều lượng nhà sản xuất phụ gia hoặc người sử dụng cho rằng cần thiết hoặc mong muốn dùng.

Một ví dụ khác về các chất phụ gia lõi cuộn khí có thể được dùng trong sáng chế, bằng sáng chế số EP 0 415 799 B1 của Gartner đã đề xuất các chất hoạt động bề mặt phi ion khử khí bao gồm phosphat (ví dụ, tributylphosphat), phtalat (ví dụ, diisodecylphtalat), và các copolyme khóa polyoxypropylen-polyoxyetylen (không hẳn là các phụ gia siêu hóa dẻo) (tham khảo bằng sáng chế số EP 0 415 799 B, trang 6, II. 40-53). Một ví dụ khác, bằng sáng chế số US 5,156,679 của Garner đề xuất sử dụng các muối alkylat alkanolamin (ví dụ, N-alkylalkanolamin) và dibutylamino-w-butanol có vai trò như chất khử bọt. Bằng sáng chế số US 6, 139,623 của Darwin và cộng sự đã công bố các chất khử bọt được chọn từ nhóm bao gồm este phosphat (ví dụ, dibutylphosphat, tributylphosphat), este borat, các chất dẫn xuất silicon (ví dụ, polyalkyl siloxan), và polyoxyalkylen có đặc tính khử bọt. Bằng sáng chế số US 6,858,661 của Zhang và cộng sự đã công bố các chất khử bọt tertiary amin có khối lượng phân tử trung bình từ 100 đến 1500 để sản xuất phụ gia ổn định. Một ví dụ khác nữa, bằng sáng chế số US 8, 187,376 của Kuo và cộng sự đã công bố sử dụng chất khử bọt polyamin polyalkylen polyalkoxylat. Tất cả các tài liệu tham khảo trên đây đều thuộc sở hữu của người được ủy quyền thông thường của các tài liệu này và được đưa vào đây nhằm mục đích tham khảo.

Một ví dụ khác về chất phụ gia lõi cuộn khí có thể được dùng trong sáng chế, bằng sáng chế số US 6,545,067 của Buchner và cộng sự (BASF) đã công bố polyamin polyalkylen butoxylat có tác dụng giảm các lỗ khí trong hỗn hợp xi măng. Bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 6,803,396 của Gopolkrishnan và cộng sự (BASF) đã công bố các polyme polyeste khóa có khối lượng phân tử thấp bao gồm etylen oxit và propylen oxit có vai trò như chất phụ gia lõi cuộn khí. Ngoài ra, bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 6,569,924 của Shendy và cộng sự (MBT Holding AG) đã công bố sử dụng các chất hòa tan để hòa tan các chất phụ gia lõi cuộn khí không tan trong nước. Các tài liệu tham khảo nêu trên cũng được đưa vào đây nhằm mục đích tham khảo.

Các hỗn hợp và các phương pháp khác theo sáng chế có thể còn bao gồm hay bao hàm việc sử dụng ít nhất một chất khác được chọn từ nhóm bao gồm (i) khử nước mức không cao (phi-HRWR) ví dụ như (natri gluconat); (ii) alkanolamin (ví dụ như

trietanolamin, triisopropanolamin, diethylisopropanolamin, hoặc hỗn hợp của chúng); (ii) chất khử bột thứ hai khác biệt về mặt cấu trúc hóa học với chất khử bột thứ nhất được dùng, (iv) chất tạo khí ví dụ như trialkanolamin bậc cao hơn như triisopropanolamin hoặc diethylisopropanolamin, lignosulfonat, naphthalen sulfonat, melamin sulfonat, phụ gia hóa dẻo phi-HRWR chứa oxyalkylen, chất giảm co ngót chứa oxyalkylen (không có chức năng giống phụ gia HRWR) hoặc hỗn hợp các chất này.

Mặc dù sáng chế mô tả một số các phương án, tuy nhiên các phương án cụ thể này không giới hạn phạm vi của sáng chế cũng như phần mô tả và yêu cầu bảo hộ, có các cải biến và thay đổi đối với các phương án được mô tả. Cụ thể hơn, các ví dụ sau đây minh họa các phương án cụ thể của sáng chế được bảo hộ. Nên hiểu rằng, sáng chế không giới hạn ở các chi tiết cụ thể được trình bày trong các ví dụ. Tất cả các phần và phần trăm trong các ví dụ, cũng như trong phần còn lại của bản mô tả, đều được tính theo khối lượng hoặc phần trăm theo khối lượng trừ khi có chỉ dẫn khác.

Ngoài ra, bất kỳ khoảng số nào được nhắc đến trong bản mô tả hay yêu cầu bảo hộ, chẳng hạn như khoảng số đại diện cho một nhóm đặc tính cụ thể, đơn vị đo lường, điều kiện, trạng thái vật lý hoặc tỷ lệ phần trăm, được đưa vào đây chính xác tuyệt đối nhằm mục đích tham khảo hoặc với mục đích tương tự, bất kỳ số nào nằm trong khoảng trên, bao gồm tập hợp con bất kỳ của các số nằm trong khoảng được nhắc đến. Ví dụ, khi đề cập đến khoảng số có giới hạn dưới (RL) và giới hạn trên (RU), thì số R bất kỳ nằm trong khoảng được bộc lộ cụ thể. Cụ thể, các số R sau đây nằm trong khoảng chính xác là: $R = RL + k \cdot (RU - RL)$, trong đó k là khoảng biến đổi từ 1% đến 100% với 1% tăng dần, ví dụ, k là 1 %, 2%, 3%, 4%, 5%. ... 50%, 51 %, 52% ... 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, hoặc 100%. Ngoài ra, khoảng số bất kỳ đại diện bởi hai giá trị R, được tính như trên, cũng được bộc lộ cụ thể.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Phần này mô tả phương pháp tiêu biểu để điều chế phụ gia hóa dẻo khử nước ở mức thấp đến trung bình polycarboxylat được sử dụng trong sáng chế. Đặt bình cầu ba cổ đáy tròn vào bếp đun bình cầu và nối cặp nhiệt độ với bộ điều khiển nhiệt độ và máy khuấy cơ học. Đổ nước khử ion vào lò phản ứng, làm sạch bằng khí argon, và sau đó đun nóng đến 65°C. Điều chế dung dịch chứa poly(etylen glycol)metyl ete metacrylat

(MPEG MA), axit metacrylic (MAA) hoặc axit acrylic (AA), axit 3-mercaptopropionic và nước khử ion trước. Điều chế dung dịch chứa amoni persulfat trong nước khử ion tách biệt với bước trên. Ngay khi nhiệt độ lò phản ứng đạt 65°C, bổ sung nhỏ giọt cả hai dung dịch trong khoảng thời gian 1,5 giờ đồng thời khuấy. Sau khi hoàn thành việc bổ sung, tiếp tục phản ứng trong 2 giờ nữa ở nhiệt độ 68-70°C và sau đó dừng phản ứng bằng cách làm lạnh về nhiệt độ môi trường xung quanh.

Các điều kiện GPC

Có thể đo khối lượng phân tử trung bình khối của các polyme thu được (và các phân tử chứa oxyalkylen khác) bằng phép sắc ký thẩm gel (GPC) sử dụng các cột phân tách sau đây và polyetylen glycol (PEG) làm đối chứng: các cột ULTRAHYDROGEL™ 1000, ULTRAHYDROGEL™ 250 và ULTRAHYDROGEL™ 120. Các điều kiện của quy trình GPC như sau: dung môi rửa giải kali nitrat 1%, tốc độ dòng chảy 0,6 mL/phút, thể tích phun 80µL, nhiệt độ cột ở 35°C và sử dụng đầu dò chỉ số khúc xạ.

Các đặc tính khác nhau của mẫu (co)polyme polycarboxylat cũng như các mẫu đối chứng được trình bày trong bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

Tên mẫu	Khối lượng phân tử của MPEGMA	MPE GMA [mol]	MAA [mol]	AA [mol]	Tỷ lệ mol của MPEGMA/M AA hoặc AA	Khối lượng phân tử trung bình khối [Da]
Mẫu 1	500	0,50	1,50	-	1,0:3,0	16k
Mẫu 2	500	0,50	-	1,40	1,0:2,8	20k
Đối chứng 1	2000	0,50	1,50	-	1,0:3,0	17k
Đối chứng 2	5000	0,50	1,50	-	1,0:3,0	20k
Đối chứng 3 ¹⁾	2000	-	-	-	1,0:4,4	17k

1) Đối chứng 3 là sản phẩm polycarboxylat thương mại.

Ví dụ 2

Ví dụ này minh họa hiệu quả khử nước của các polyme polycarboxylat theo sáng chế bằng cách đo độ sụt của bê tông. Hỗn hợp bê tông được đúc sẵn với tỷ lệ như sau: xi măng (300kg/m^3), cát (772kg/m^3), đá (1158 kg/m^3) và nước. Lượng nước được thay đổi tùy theo từng loại xi măng và tỷ lệ khối lượng nước/xi măng (w/c) là 0,51, 0,58 và 0,55 lần lượt tương ứng với xi măng trộn tro bay CEM II/B-V 32.5R, xi măng trộn xỉ CEM II/B-S 32.5R và xi măng trộn đá vôi CEM II/A-LL 42.5R.

Các kết quả được trình bày ở bảng 2, trong đó độ sụt được đo theo hàm phần trăm của liều lượng polyme hoạt động/xi măng.

Bảng 2

Tên mẫu	CEM II/B-V 32.5R w/c=0,51		CEM II/B-S 32.5R w/c=0,58		CEM II/A-LL 42.5R w/c=0,55	
	Liều lượng [%s/c]	Độ sụt [mm]	Liều lượng [%s/c]	Độ sụt [mm]	Liều lượng [%s/c]	Độ sụt [mm]
Mẫu 1	0	75	0	60	0	70
	0,04	115	0,05	140	0,065	120
	0,06	150	0,07	200	0,08	170
Đối chứng 1	0	75	0	60	0	70
	0,06	100	0,05	115	0,065	110
	0,09	140	0,07	180	0,08	135
Đối chứng 2	0	75	0	60	0	70
	0,06	85	0,05	85	0,065	100
	0,09	100	0,07	155	0,08	120

Như được thể hiện ở bảng 2, mẫu 1 có độ sụt cao hơn cả hai mẫu đối chứng tại các liều lượng polyme bằng nhau. Các kết quả này cho thấy các polyme polycarboxylat

gồm các đơn vị poly(etylen glycol) có khối lượng phân tử thấp hơn có hiệu quả khử nước tốt hơn ở các tỷ lệ w/c như trên.

Ví dụ 3

Đánh giá chất lượng của polyme polycarboxylat (mẫu 2) trong bê tông được sản xuất trong ví dụ 1 với polyme thương mại có sẵn (đối chứng 3). Sử dụng quy trình kiểm tra trong ví dụ 2 nhưng thay tỷ lệ khối lượng nước/xi măng là 0,53, 0,57 và 0,55 lần lượt tương ứng với xi măng trộn tro bay CEM II/B-V 32.5R, xi măng trộn xỉ CEM II/B-S 32.5R và xi măng trộn đá vôi CEM II/A-LL 42.5R. Các kết quả được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3

Tên mẫu	CEM II/B-V 32.5R w/c=0,53		CEM II/B-S 32.5R w/c=0,57		CEM II/A-LL 42.5R w/c=0,55	
	Liều lượng [%s/c]	Độ sụt [mm]	Liều lượng [%s/c]	Độ sụt [mm]	Liều lượng [%s/c]	Độ sụt [mm]
Mẫu 2	0	75	0	60	0	80
	0,05	130	0,04	115	0,07	155
	0,08	170	0,06	185	0,10	180
Đối chứng 3	0	75	0	60	0	80
	0,05	120	0,04	105	0,07	130
	0,08	145	0,06	150	0,10	150
	0,10	170	-	-	-	-

Các kết quả trong bảng 3 cho thấy ở tỷ lệ nước/xi măng này các polyme polycarboxylat được sản xuất theo sáng chế có hiệu quả tốt hơn polyme polycarboxylat thương mại có sẵn gồm các nhóm poly(etylen glycol) có khối lượng phân tử cao hơn.

Ví dụ 4

Ví dụ này so sánh chất lượng duy trì độ sụt của polyme polycarboxylat (mẫu 2) với polyme thương mại có sẵn (đối chứng 3). Sử dụng quy trình kiểm tra được mô tả trong ví dụ 2, nhưng độ sụt được đo ở thời điểm 10 phút và 30 phút sau bước hydrat hóa. Điều chỉnh liều lượng của polyme mẫu 2 thấp hơn 37% so với mẫu polyme đối chứng 3 để thu được các độ sụt ban đầu có thể so sánh ở thời điểm 10 phút.

Bảng 4

Tên mẫu	CEM II/A-LL 42.5R		
	w/c=0,55		
	Liều lượng [%s/c]	Độ sụt [mm]	
		10 phút	30 phút
Mẫu 2	0,05	135	85
Đối chứng 3	0,08	140	85

Từ bảng 4, có thể thấy rằng tất cả các vật liệu đều có khả năng duy trì độ sụt giống nhau, tuy nhiên liều lượng của polyme polycarboxylat được sản xuất theo sáng chế thấp hơn nhiều.

Ví dụ 5

Ví dụ này đánh giá chất lượng duy trì độ sụt của hỗn hợp gồm natri gluconat (SG) và mẫu 2 polyme polycarboxylat và hỗn hợp gồm SG và polyme thương mại có sẵn của đối chứng 3. Khối lượng cũng như tỷ lệ khối lượng của SG/polyme ở cả hai hỗn hợp là giống nhau. Hỗn hợp bê tông được đúc sẵn với tỷ lệ như sau: xi măng (340kg/m^3), cát (921kg/m^3), đá (788kg/m^3) và nước (224kg/m^3). Độ sụt được đo ở các thời điểm 10, 30 và 60 phút. Bảng 5 thể hiện các kết quả thu được khi sử dụng xi măng Portland CEM I 42.5R với tỷ lệ nước/xi măng là 0,66.

Bảng 5

Tên mẫu	CEM I 42.5R
	w/c=0,66

	Liều lượng [%s/c]	Độ sụt [mm]		
		10 phút	30 phút	60 phút
SG & Mẫu 1	0,26	165	120	110
SG & Đối chứng 3	0,26	125	95	85

Các kết quả trong bảng 5 cho thấy rõ ràng rằng hỗn hợp khử nước chứa copolyme polycarboxylat của mẫu 1 theo sáng chế có chất lượng duy trì độ sụt tốt hơn nhiều so với hỗn hợp chứa polymer thương mại của đối chứng 3.

Ví dụ 6

Ví dụ này đánh giá chất lượng khử nước trong hỗn hợp bê tông, trong đó tỷ lệ nước/xi măng thấp hơn nhiều so với chất khử nước ở mức cao. Hỗn hợp bê tông được sản xuất theo cách thông thường như sau: xi măng (370kg/m^3), cát (700kg/m^3), đá (1191kg/m^3) và nước. Lượng nước thay đổi tùy theo loại xi măng sử dụng và các tỷ lệ khối lượng của nước/xi măng là 0,41, 0,41 và 0,40 lần lượt tương ứng với xi măng trộn tro bay CEM II/B-V 32.5R, xi măng trộn xỉ CEM II/B-S 32.5R và xi măng Portland thông thường. Độ sụt được đo ở các liều lượng khác nhau và được trình bày trong bảng 6.

Bảng 6

Tên mẫu	CEM II/B-V 32.5R w/c=0,41		CEM II/B-S 32.5R w/c=0,41		CEM II/A-LL 42.5R w/c=0,40	
	Liều lượng [%s/c]	Độ sụt [mm]	Liều lượng [%s/c]	Độ sụt [mm]	Liều lượng [%s/c]	Độ sụt [mm]
Mẫu 1	0	30	0	40	0	30
	0,07	100	0,07	140	0,13	70

	0,09	150	-	-	0,19	200
Đối chứng 1	0	30	0	40	0	30
	0,07	120	0,07	170	0,10	95
	0,09	215	-	-	0,13	195

Các kết quả trong bảng 6 cho thấy rằng khi sử dụng copolyme polycarboxylat mẫu 1 theo sáng chế ở các tỷ lệ nước/xi măng thấp sẽ thu được các giá trị độ sụt thấp hơn đáng kể so với khi sử dụng đối chứng 1. Từ đó có thể khẳng định rằng, các phụ gia siêu hóa dẻo, điển hình là đối chứng 1, có hiệu quả thấp hơn nhiều so với các copolyme được sử dụng theo phương pháp của sáng chế.

Các kết quả cũng chỉ ra rằng ở mức khử nước thấp đến trung bình, copolyme chứa các nhóm poly(etylen glycol) có khối lượng phân tử thấp hơn có hiệu quả tốt hơn so với các copolyme chứa các nhóm poly(etylen glycol) có khối lượng phân tử cao hơn. Đáng ngạc nhiên là hiệu quả khi áp dụng các tỷ lệ nước/xi măng thấp và khi áp dụng các tỷ lệ nước/xi măng cao hơn là đối ngược nhau.

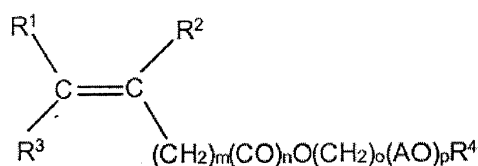
Các nguyên lý, các phương án ưu tiên và các phương thức thực hiện sáng chế đã được mô tả trong phần mô tả trên. Tuy nhiên, sáng chế dự định bảo hộ ở đây không được hiểu là nhằm giới hạn các hình thức cụ thể đã bộc lộ, mà chúng được dùng để minh họa hơn là giới hạn phạm vi sáng chế. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này có thể thực hiện các thay đổi và cải biến dựa vào phần mô tả mà không vượt ra khỏi phạm vi của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp khử nước ở mức thấp đến trung bình hỗn hợp xi măng có thể hydrat hóa sử dụng copolyme dạng lược polycarboxylat, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

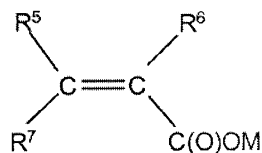
kết hợp nước và xi măng để tạo thành hỗn hợp xi măng có thể hydrat hóa, trong đó việc khử nước là loại bỏ nước xuống dưới 12% và trong đó tỷ lệ nước/xi măng ít nhất là 0,45 và không lớn hơn 0,75, ít nhất một chất phụ gia lõi cuộn khí và ít nhất một copolyme dạng lược polycarboxylat được tạo thành từ các thành phần monome sau đây:

(A) monome polyoxyalkylen có công thức cấu tạo:



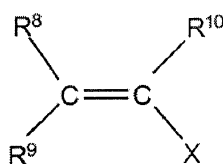
trong đó R^1 và R^2 độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; R^3 là hydro hoặc nhóm $-\text{COOM}$, trong đó M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; $(\text{AO})_p$ là các nhóm etylen oxit lặp lại mạch thẳng và “p” là số trung bình các nhóm etylen oxit lặp lại và là số nguyên từ 5 đến 23; “m” là số nguyên từ 0 đến 2; “n” là 0 hoặc 1; “o” là số nguyên từ 0 đến 4; và R^4 là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl từ C_1 đến C_4 ;

(B) monome axit carboxylic không no có công thức cấu tạo:



trong đó R^5 và R^6 độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; R^7 là hydro hoặc nhóm $-\text{COOM}$; M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; và, tùy ý,

(C) monome ưa nước, có thể hòa tan trong nước, không no có công thức cấu tạo:



trong đó mỗi R^8 , R^9 và R^{10} độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm metyl; X là $C(O)NH_2$, $C(O)NHR^{11}$, $C(O)NR^{12}R^{13}$, SO_3H , $C_6H_4SO_3H$, hoặc $C(O)NHC(CH_3)_2CH_2SO_3H$, hoặc hỗn hợp của chúng, trong đó mỗi R^{11} , R^{12} , R^{13} là nhóm alkyl từ C_1 đến C_5 ; và

trong đó tỷ lệ mol của thành phần (A) và thành phần (B) là nằm trong khoảng từ 20:80 đến 50:50, và trong đó tỷ lệ mol của thành phần (C) và tổng số mol của thành phần (A) và thành phần (B) là nằm trong khoảng từ 0:100 đến 20:80;

trong đó ít nhất một copolyme dạng lược polycarboxylat không có các đơn vị oxyalkylen có ba hoặc nhiều hơn ba nguyên tử cacbon, và không có các đơn vị oxyalkylen phân nhánh.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hỗn hợp xi măng có thể hydrat hóa đã nêu là bê tông có tỷ lệ xi măng/bê tông nằm trong khoảng từ 240 đến 340kg/m³.
3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó trong monome polyoxyalkylen của thành phần thứ nhất đã nêu (A), “p” là số nguyên từ 5 đến 15.
4. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó trong monome polyoxyalkylen của thành phần thứ nhất đã nêu (A), “p” là số nguyên từ 8 đến 12.
5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó trong monome polyoxyalkylen của thành phần thứ nhất đã nêu (A), R^4 là nhóm metyl (C_1).
6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước thêm ít nhất một chất phụ gia bổ sung được chọn từ nhóm bao gồm alkanolamin, chất phụ gia lôi cuốn khí thứ hai mà khác với ít nhất một chất phụ gia lôi cuốn khí đã nêu, chất tạo khí mà khác với alkanolamin đã nêu và hỗn hợp các chất này vào hỗn hợp xi măng và nước.
7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó ít nhất một chất phụ gia bổ sung được trộn với copolyme trước khi kết hợp với xi măng và nước.
8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó tỷ lệ mol của thành phần (A) và thành phần (B) nằm trong khoảng từ 25:75 đến 35:65 và bao gồm giá trị tỉ lệ 35:65.

9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó tỷ lệ mol của thành phần (A) và thành phần (B) nằm trong khoảng từ 25:75 đến 30:70 và bao gồm giá trị tỉ lệ 30:70.

10. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ít nhất một copolyme dạng lược polycarboxylat đã nêu còn bao gồm các nhóm cấu thành có nguồn gốc từ sự polyme hóa sử dụng monome thành phần (C), và tỷ lệ mol của các nhóm cấu thành có nguồn gốc từ thành phần (C) và tổng số mol của các nhóm cấu thành có nguồn gốc từ thành phần (A) và thành phần (B) nằm trong khoảng từ 0:100 đến 20:80.

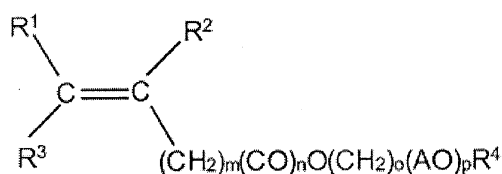
11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, trong đó ít nhất một copolyme dạng lược polycarboxylat đã nêu có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 14.000 đến 25.000 khi được đo bằng sắc ký thấm gel sử dụng tiêu chuẩn polyetylen glycol (PEG), trong đó các điều kiện xử lý như sau: dung môi rửa giải là kali nitrat 1%, tốc độ dòng chảy là 0,6 mL/phút, thể tích phun là 80 μ L, nhiệt độ cột là 35°C và có phát hiện chỉ số khúc xạ.

12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó ít nhất một copolyme polycarboxylat dạng lược đã nêu có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 15.000 đến 20.000.

13. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này bao gồm bước:

kết hợp nước và xi măng để tạo thành hỗn hợp xi măng có thể hydrat hóa, trong đó tỷ lệ nước/xi măng ít nhất là 0,45 và không lớn hơn 0,75, ít nhất một chất phụ gia lõi cuộn khí và ít nhất một copolyme dạng lược polycarboxylat có nguồn gốc từ sự copolyme hóa các thành phần monome sau đây:

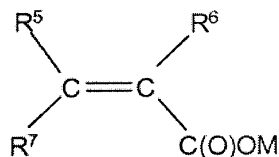
(A) monome polyoxyalkylen có công thức cấu tạo:



trong đó R¹ và R² độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; R³ là hydro hoặc nhóm –COOM, trong đó M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; (AO)_p là các nhóm etylen oxit lặp lại mạch thẳng và “p” là số trung bình của các nhóm etylen oxit lặp lại

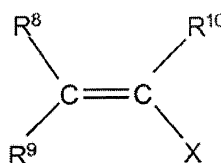
và là số nguyên từ 5 đến 15; “m” là số nguyên từ 0 đến 2; “n” là 0 hoặc 1; “o” là số nguyên từ 0 đến 4; và R⁴ là nhóm metyl;

(B) monome axit carboxylic không no có công thức cấu tạo:



trong đó R⁵ và R⁶ độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm metyl; R⁷ là hydro hoặc nhóm –COOM; M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; và, tùy ý,

(C) monome ưa nước, có thể hòa tan trong nước, không no có công thức cấu tạo:



trong đó mỗi R⁸, R⁹ và R¹⁰ độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm metyl; X là C(O)NH₂, C(O)NHR¹¹, C(O)NR¹²R¹³, SO₃H, C₆H₄SO₃H, hoặc C(O)NHC(CH₃)₂CH₂SO₃H, hoặc hỗn hợp của chúng, trong đó mỗi R¹¹, R¹², R¹³ độc lập là nhóm alkyl từ C₁ đến C₅; và

trong đó tỷ lệ mol của thành phần (A) và thành phần (B) nằm trong khoảng từ 20:80 đến 50:50, và trong đó tỷ lệ mol của thành phần (C) và tổng số mol của thành phần (A) và thành phần (B) nằm trong khoảng từ 0:100 đến 20:80;

trong đó ít nhất một copolyme dạng lược polycarboxylat đã nêu không có các đơn vị oxyalkylen có ba hoặc nhiều hơn ba nguyên tử cacbon, và không có các đơn vị oxyalkylen phân nhánh, và

trong đó hỗn hợp xi măng có thể hydrat hóa là bê tông chứa các cốt liệu, và bê tông đã nêu có tỷ lệ xi măng/bê tông nằm trong khoảng từ 240 đến 340kg/m³.

14. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ít nhất một copolyme dạng lược polycarboxylat đã nêu bao gồm các thành phần được tạo thành từ việc chỉ sử dụng các thành phần monome (A) và (B).

15. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ít nhất một copolyme dạng lược polycarboxylat đã nêu bao gồm các thành phần được tạo thành từ việc chỉ sử dụng các thành phần monome (A), (B) và (C).

16. Vật liệu xi măng được sản xuất bằng phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 15.