



(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)



1-0033637

(51)⁸ C04B 24/26

(13) B

(21) 1-2018-05399

(22) 02/05/2017

(86) PCT/US2017/030532 02/05/2017

(87) WO 2017/192507 09/11/2017

(30) 15/144,958 03/05/2016 US

(45) 25/10/2022 415

(43) 25/07/2019 376A

(73) GCP APPLIED TECHNOLOGIES INC. (US)

62 Whittemore Avenue, Cambridge, Massachusetts, 02140, United States of America

(72) KUO, Lawrence, L. (US).

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

(54) PHƯƠNG PHÁP LÀM GIẢM NƯỚC Ở MỨC THẤP ĐẾN TRUNG BÌNH TRONG CHẾ PHẨM GỐC XI MĂNG CÓ THỂ HYDRAT HÓA VÀ CHẾ PHẨM ĐƯỢC SẢN XUẤT BẰNG PHƯƠNG PHÁP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp làm giảm nước ở mức thấp đến trung bình trong chế phẩm gốc xi măng có thể hydrat hóa, cụ thể hơn là phương pháp để làm dẻo hóa hỗn hợp xi măng có tỷ lệ nước/xi măng tương đối cao (ít nhất là 0,40 hoặc cao hơn) được cải tiến đáng ngạc nhiên về hiệu quả liều lượng, so với polyme polycarboxylat "chất làm siêu dẻo" thông thường, khi copolyme carboxylat dạng răng lược được tạo thành từ hai chuỗi bên polyete khác nhau, cấu tử monome được chọn cụ thể: (A) monome polyoxyalkylen thứ nhất được biểu diễn bởi 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 alkylen oxit mạch thẳng và p là một số nguyên nằm trong khoảng từ 5 đến 23; (B) monome polyoxyalkylen thứ hai được biểu diễn bởi công thức cấu tạo $(R^1)(R^3)C = C(R^2)((CH_2)_m(CO)_nO(CH_2)_o(AO)_qR^4)$ trong đó $(AO)_q$ là nhóm alkylen oxit mạch thẳng và q là số nguyên nằm trong khoảng từ 20 đến 200; (C) monome axit cacboxylic không bão hòa được biểu diễn bởi $(R^5)(R^7)C = C(R^6)(C(O)OM)$ trong đó M là kim loại kiềm, và tỉ lệ thành phần A với thành phần B nằm trong khoảng từ 20:80 đến 50:50; và tùy ý, (D) monome tan trong nước được biểu diễn bởi $(R^8)(R^9)C = C(R^{10})(X)$ trong đó mỗi R^8, R^9, R^{10} là nhóm hydro hoặc metyl và X là $C(O)NH_2, C(O)NHR^{11}, C(O)NR^{12}R^{13}, OR^{14}, SO_3H, C_6H_4SO_3H$ hoặc $C(O)NHC(CH_3)_3$, hoặc hỗn hợp của chúng, trong đó mỗi R^{11}, R^{12}, R^{13} và R^{14} là nhóm alkyl C_1 đến C_5 . Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến chế phẩm gốc xi măng được sản xuất theo phương pháp này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp làm giảm nước ở mức thấp đến trung bình trong chế phẩm gốc xi măng có thể hydrat hóa; và cụ thể hơn là đề cập đến quá trình hóa dẻo giảm nước của bê tông hoặc vữa có mức tỷ lệ nước/xi măng nhất định bằng cách sử dụng polyme dạng rắn lược chứa polycarboxylat bao gồm hai khoảng kích thước khác nhau nhưng cụ thể trong nhóm treo chứa polyoxyalkylen để cho phép cải thiện hiệu quả trong các ứng dụng giảm nước ở mức thấp đến trung bình.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã được biết rằng, các hỗn hợp hóa học giảm nước làm giảm lượng nước được sử dụng để làm dẻo hỗn hợp bê tông sao cho bê tông cần ít nước hơn để đạt được độ sụt nhất định so với bê tông không được xử lý. Tỷ lệ nước với xi măng (w/c) thấp hơn có thể dẫn đến bê tông có độ bền cao hơn mà không cần tăng lượng xi măng.

Cũng biết rằng chất phân tán xi măng loại polycarboxylat (“PC”) được sử dụng phổ biến cho các ứng dụng giảm nước ở mức cao (“HRWR-High range water reduction”) trong đó hàm lượng nước được giảm từ 12 đến 30 phần trăm so với bê tông không được xử lý. Chất làm dẻo HRWR được gọi là “chất làm siêu dẻo” và cho phép xi măng trở nên lỏng hơn và đặt nhanh chóng vào vị trí làm việc với ít hoặc không phải cố ép nén.

Ví dụ, patent Mỹ số 6,187,841 của Tanaka và cộng sự bộc lộ copolyme PC có chức năng như chất phân tán HRWR và được làm từ monome loại este (alkoxy)polyalkylen glycol mono(met)acrylic và monome loại axit (met)acrylic, và được nhấn mạnh rằng cần kích thước phân tử lớn để chất phân tán HRWR đạt được khả năng giảm nước lý tưởng.

Theo ví dụ khác, EP 0 850 894 B1 của Hirata và cộng sự bộc lộ copolyme PC đóng vai trò là chất phân tán HRWR và được làm từ monome trên cơ sở ete polyalkylen glycol và monome trên cơ sở axit maleic. Tương tự như Tanaka và cộng sự, Hirata và

cộng sự bộc lộ các khoảng kích thước phân tử mở rộng lên đến 100.000 và biểu hiện độ bền tốt hơn để sử dụng lượng lớn nhóm alkylen oxit.

Trong công bố đơn patent Mỹ US 2011/0166261 A1 và US 2012/0046392 A9, Lorenz và cộng sự bộc lộ copolyme PC chứa bốn thành phần axit dicarboxylic không bão hòa, ete alkenyl không bão hòa có từ 1 đến 25 đơn vị oxyalkylen, ete alkenyl không bão hòa có từ 26 đến 300 đơn vị oxyalkylen, và monome không bão hòa bao gồm gốc thủy phân. Tài liệu tham khảo này chỉ ra rằng copolyme chứng minh ái lực liên kết thấp với các hạt xi măng ban đầu và có thể được làm quá liều lượng vào chế phẩm gốc xi măng ban đầu để có được khả năng tạo hình. Theo thời gian, các gốc thủy phân trở nên được xà phòng hóa, dẫn đến giữ khả năng tạo hình trong chế phẩm gốc xi măng.

Các tác giả sáng chế cho rằng đối với các ứng dụng mức thấp đến trung bình, trong đó có thể không cần thiết hoặc không mong muốn thay thế lượng lớn nước trong hỗn hợp vữa hoặc bê tông nhất định, mà copolyme PC được đề cập trong tài liệu tham khảo về lĩnh vực kỹ thuật trước đó không thể hiện đủ khả năng tạo hình ban đầu cho hỗn hợp vữa hoặc bê tông.

Dường như là hầu hết lĩnh vực kỹ thuật trước đó ở lĩnh vực của copolyme PC đối với ứng dụng chất phân tán xi măng được nhắm đến mục đích HRWR trong đó lượng lớn nước cất giảm thu được sao cho chế phẩm gốc xi măng có tỷ lệ nước với xi măng thấp. Một ví dụ khác, trong công bố Nhật Bản JP 2001/302305, Yamashita và cộng sự bộc lộ copolyme PC bao gồm ete alkenyl có từ 1 đến 100 nhóm oxyalkylen, ete alkenyl có từ 11 đến 300 nhóm oxyalkylen, và axit cacboxylic không bão hòa. Hơn nữa, tài liệu đó Yamashita và cộng sự thể hiện rõ ràng ứng dụng làm siêu dẻo hóa được ưu tiên hơn (ví dụ, HRWR), trong đó lượng nước cất giảm rất lớn đạt được trong chế phẩm gốc xi măng; và, thực sự, khi có thể thấy trong các ví dụ này đề cập đến các tỷ lệ nước với xi măng rất thấp (ví dụ, từ 0,25 đến 0,30 w/c) mà sẽ thấp hơn nhiều so với các ứng dụng giảm nước ở mức thấp đến trung bình.

Trái ngược với khoảng trọng lượng và kích thước polyme polycarboxylat mở rộng đề cập trong tài liệu tham khảo lĩnh vực kỹ thuật ví dụ, các tác giả sáng chế cho rằng copolyme PC đã không được khám phá về quá trình làm dẻo hóa mức thấp đến trung bình, bởi vì ngành công nghiệp bê tông đã trở nên quen thuộc với việc sử dụng copolyme loại polycarboxylat (PC) đắt hơn cho các ứng dụng HRWR, trong khi sử dụng

chất phân tán xi măng không chứa PC, như chất làm dẻo loại lignin, chủ yếu là cho các ứng dụng mức thấp đến trung bình. Nó thể hiện rằng trong ngành công nghiệp bê tông, vì thế copolyme loại PC được dự trữ thông thường cho các ứng dụng giảm nước ở mức cao (HRWR), tức là, để đạt được mức giảm từ 12 đến 30 phần trăm trong nước hydrat hóa.

Sáng chế này đã nỗ lực đạt được xu hướng này. Ví dụ, trong công bố đơn sáng chế Mỹ số 2016/0090323 (thuộc sở hữu của người nhận chuyển nhượng thông thường của tài liệu này), Kuo và cộng sự bộc lộ phương pháp làm giảm nước ở mức thấp đến trung bình trong chế phẩm gốc xi măng có thể hydrat hóa có tỷ lệ nước/xi măng nằm trong khoảng từ 0,40 đến 0,80, trong đó phương pháp liên quan đến việc sử dụng một hoặc nhiều copolyme PC được làm từ monome polyoxyalkylen, monome axit carboxylic không bão hòa, và tùy ý, monome ưa nước tan trong nước không bão hòa.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất cách thay thế cho chất làm giảm nước loại lignin và đề xuất phương pháp giảm nước ở mức thấp đến trung bình thay thế với giải pháp của Kuo và cộng sự trong công bố đơn sáng chế Mỹ số 2016/0090323, bằng cách sử dụng polycarboxylat dạng răng lược mà đạt được hiệu quả liều lượng hỗn hợp ở mức cắt giảm nước thấp hơn (cụ thể, cắt giảm nước dưới 12 phần trăm) khi so với chất làm giảm nước loại lignin và polyme loại polycarboxylat thông thường (ví dụ, quy mô thương mại lớn hơn) thường được sử dụng cho các ứng dụng giảm nước ở mức cao (HRWR).

Trong việc thúc đẩy chống lại xu hướng công nghiệp sử dụng copolyme polycarboxylat dạng răng lược (PC) kích thước lớn để giảm nước ở mức cao (HRWR) trong chế phẩm gốc xi măng, tác giả sáng chế cho rằng việc sử dụng copolyme PC có hai khoảng kích thước khác nhau nhưng cụ thể trong nhóm treo chứa polyoxyalkylen của nó, mặc dù đạt được hiệu suất HRWR kém so với chất làm siêu dẻo thông thường được sử dụng trong trường hợp chế phẩm có tỷ lệ nước với xi măng (w/c) thấp, cung cấp hiệu suất vượt trội đáng ngạc nhiên và không thể lường trước khi W/C được tăng lên; như vậy sáng chế đề xuất cách thay thế thỏa đáng cho chất phân tán loại lignin và không có PC khác khi được sử dụng trong các ứng dụng giảm nước ở mức thấp đến trung bình (LRWR, MRWR).

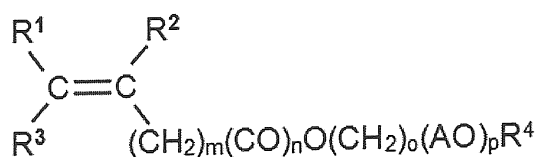
Khi cung cấp sự cải thiện hiệu suất hơn “chất làm siêu dẻo” loại PC hoặc polyme phân tán xi măng HRWR trong lĩnh vực kỹ thuật này, sáng chế mô tả phương pháp làm giảm nước ở mức thấp đến trung bình trong hỗn hợp bê tông hoặc vữa sử dụng các cấu tử copolyme PC kích thước cụ thể.

Sáng chế cũng phản ánh sự cải thiện bất ngờ và ngạc nhiên, về hiệu quả liều lượng hỗn hợp ở một số tỷ lệ nước với xi măng (w/c) cao, khi copolyme PC được đề cập trong sáng chế được so sánh với polyme PC tham khảo có bán sẵn trên thị trường được sử dụng trong các ứng dụng HRWR thông thường.

Do đó, phương pháp ví dụ theo sáng chế để làm giảm nước ở mức thấp đến trung bình của chế phẩm gốc xi măng có thể hydrat hóa sử dụng copolyme carboxylat dạng răng lược, phương pháp này bao gồm:

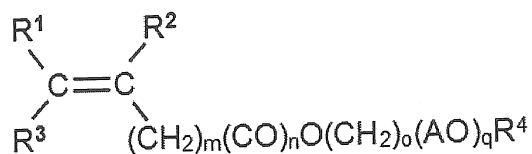
bước kết hợp với nước và xi măng có thể hydrat hóa, để tạo thành hỗn hợp có thể hydrat hóa có tỷ lệ nước/xi măng (w/c) ít nhất là 0,44 và tốt hơn nữa ít nhất là 0,51, và trong đó tỷ lệ w/c không lớn hơn 0,80 và tốt hơn nữa là không lớn hơn 0,75, ít nhất một copolyme carboxylat dạng răng lược được tạo thành từ các thành phần monome (A), (B), (C), và tùy ý là (D) sau đây:

(A) monome polyoxyalkylen thứ nhất được biểu diễn bởi công thức cấu tạo:



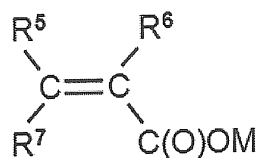
trong đó R¹ và R² độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm metyl; R³ là hydro hoặc nhóm -COOM trong đó M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; AO là nhóm oxyalkylen có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon (tốt hơn là 2 nguyên tử cacbon) hoặc các hỗn hợp của chúng; “m” là số nguyên từ 0 đến 2; “n” là một số nguyên 0 hoặc 1; “o” là số nguyên từ 0 đến 4; “p” là số trung bình của các nhóm oxyalkylen và là số nguyên từ 5 đến 35; và R⁴ là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl C₁ đến C₄;

(B) monome polyoxyalkylen thứ hai được biểu diễn bởi công thức cấu tạo:



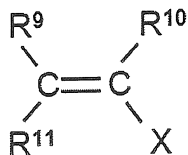
trong đó R^1 và R^2 độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; R^3 là hydro hoặc nhóm $-\text{COOM}$ trong đó M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; AO là nhóm oxyalkylen có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon (tốt hơn là 2 nguyên tử cacbon) hoặc các hỗn hợp của chúng; “ m ” là số nguyên từ 0 đến 2; “ n ” là một số nguyên 0 hoặc 1; “ o ” là số nguyên từ 0 đến 4; “ q ” là số trung bình của các nhóm oxyalkylen và là số nguyên từ 20 đến 200; và R^4 là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl C_1 đến C_4 ;

(C) monome axit carboxylic không bão hòa được biểu diễn bởi công thức cấu tạo:



trong đó R^5 và R^6 độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; R^7 là nguyên tử hydro, $\text{C}(\text{O})\text{OR}^8$, hoặc $\text{C}(\text{O})\text{NHR}^8$ trong đó R^8 là nhóm alkyl C_1 đến C_4 , và M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; và, tùy ý,

(D) monome tan trong nước, không bão hòa được biểu diễn bởi công thức cấu tạo:



trong đó mỗi R^9 , R^{10} , và R^{11} độc lập là nguyên tử hydro, nhóm methyl hoặc $\text{C}(\text{O})\text{OH}$; X là $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{C}(\text{O})\text{NHR}^{12}$, $\text{C}(\text{O})\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$, $\text{O}-\text{R}^{15}$, 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 các hỗn hợp của chúng, trong đó mỗi R^{12} , R^{13} , R^{14} , và R^{15} độc lập là nhóm alkyl C_1 đến C_5 ; và

trong đó tỷ lệ mol của thành phần (A) với thành phần (B) nằm trong khoảng từ 15:85 đến 85:15, và hơn nữa trong đó tỷ lệ mol của thành phần (C) với tổng của thành phần (A) và thành phần (B) nằm trong khoảng từ 90:10 đến 50:50.

Theo các phương án ưu tiên, copolyme được tạo thành từ các thành phần (A), (B), (C), và tùy ý là (D) có trọng lượng phân tử trung bình theo trọng lượng nằm trong khoảng từ 8.000 đến 50.000, hơn tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10.000 đến 40.000, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 12.000 đến 30.000, khi được đo bằng sắc ký thẩm thấu gel (sử dụng polyetylen glycol làm tiêu chuẩn và với các điều kiện được mô tả chi tiết hơn sau đây). Sáng chế này cũng đề cập đến chế phẩm gốc xi măng, bao gồm cả bê tông và vữa, được tạo ra theo phương pháp ví dụ được mô tả ở trên.

Lợi ích và các dấu hiệu kỹ thuật khác của sáng chế sẽ được thảo luận nhiều hơn sau đây.

Mô tả chi tiết sáng chế

Như được nêu trong bản chất kỹ thuật trước đó, sáng chế đề xuất phương pháp và chế phẩm gốc xi măng theo đó sự giảm nước ở mức thấp đến trung bình đạt được bằng cách sử dụng các cấu trúc và kích thước cụ thể trong cấu trúc polyme carboxylat dạng răng lược.

Thuật ngữ "gốc xi măng" đề cập đến vật liệu mà bao gồm xi măng Portland hoặc nếu không thì có chức năng làm chất kết dính để giữ cốt liệu mịn với nhau (ví dụ, cát), cốt liệu thô (ví dụ như, sỏi dăm), hoặc các hỗn hợp của chúng. Thuật ngữ "xi măng" đề cập đến vật liệu kết dính cứng lại trong nước như xi măng Portland được sản xuất bằng cách nghiền clinke gồm silicat canxi cứng lại trong nước và một hoặc nhiều dạng của canxi sulfat (ví dụ như, thạch cao) làm chất phụ gia nghiền chung. Thông thường, xi măng Portland được kết hợp với một hoặc nhiều vật liệu gốc xi măng phụ, như tro bay, xỉ lò cao kết hạt, đá vôi, Pozzolan tự nhiên, hoặc các hỗn hợp của chúng, và được tạo ra dưới dạng chất pha trộn.

Thuật ngữ "có thể hydrat hóa" như được sử dụng trong bản mô tả này đề cập đến xi măng và/hoặc vật liệu xi măng được hóa cứng bằng sự tương tác hóa học với nước. Clinker xi măng Portland là khối hợp nhất từng phần chủ yếu được cấu thành từ canxi silicat có thể hydrat hóa. Canxi silicat chủ yếu là hỗn hợp của tricanxi silicat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, " C_3S " theo ký hiệu hóa học xi măng) và dicanxi silicat ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, " C_2S ") trong đó dạng trước đó là dạng nhiều hơn, với lượng tricanxi aluminat ít hơn ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, " C_3A ") và tetracaxi alumin ferit ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, " C_4AF "). Xem ví dụ, Dodson,

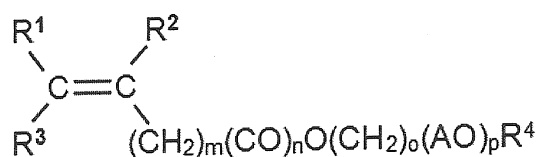
Vance H., Concrete Admixtures (Van Nostrand Reinhold, New York N,Y, 1990), trang 1.

Thuật ngữ "bê tông" như được sử dụng trong bản mô tả này thông thường đề cập đến hỗn hợp xi măng có thể hydrat hóa chứa nước, xi măng, cát, cốt liệu thô như sỏi nghiền hoặc đá, và một hoặc nhiều chất phụ gia hóa học tùy ý.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ "copolyme" hoặc "polyme" đề cập đến hợp chất chứa các cấu tử có nguồn gốc hoặc được tạo thành từ sử dụng ba thành phần monome khác nhau (được chỉ định là thành phần "A", "B", và "C") và tùy ý từ sử dụng bốn thành phần monome khác nhau (tức là, còn chứa ít nhất một monome tùy ý là "D"), như được mô tả ở các phương pháp ví dụ theo sáng chế và chế phẩm gốc xi măng được tạo ra bằng phương pháp theo sáng chế.

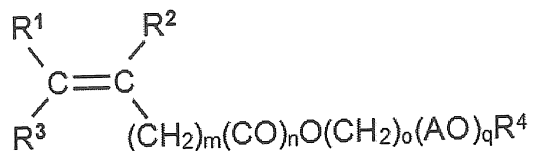
Do đó, phương pháp ví dụ theo sáng chế bao gồm: bước kết hợp với nước và xi măng có thể hydrat hóa, để tạo thành một hỗn hợp có thể hydrat hóa có tỷ lệ nước/xi măng (w/c) ít nhất là 0,44 và tốt hơn ít nhất là 0,51, và trong đó tỷ lệ w/c không lớn hơn 0,80 và tốt hơn nữa là không lớn hơn 0,75, ít nhất một copolyme carboxylat dạng rắn lược có các cấu tử monome sau đây:

(A) monome polyoxyalkylen thứ nhất được biểu diễn bởi công thức cấu tạo:



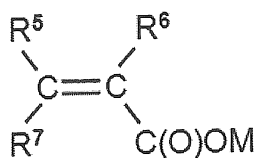
trong đó R^1 và R^2 độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm metyl; R^3 là hydro hoặc nhóm $-\text{COOM}$ trong đó M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; AO là nhóm oxyalkylen có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon (tốt hơn là 2 nguyên tử cacbon) hoặc các hỗn hợp của chúng; "m" là số nguyên từ 0 đến 2; "n" là một số nguyên 0 hoặc 1; "o" là số nguyên từ 0 đến 4; "p" là số trung bình của các nhóm oxyalkylen và là số nguyên từ 5 đến 35; và R^4 là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl C_1 đến C_4 ;

(B) monome polyoxyalkylen thứ hai được biểu diễn bởi công thức cấu tạo:



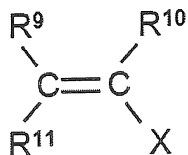
trong đó R^1 và R^2 độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; R^3 là hydro hoặc nhóm $-\text{COOM}$ trong đó M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; AO là nhóm oxyalkylen có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon (tốt hơn là 2 nguyên tử cacbon) hoặc các hỗn hợp của chúng; “ m ” là số nguyên từ 0 đến 2; “ n ” là một số nguyên 0 hoặc 1; “ o ” là số nguyên từ 0 đến 4; “ q ” là số trung bình của các nhóm oxyalkylen và là số nguyên từ 20 đến 200; và R^4 là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl C_1 đến C_4 ;

(C) monome axit carboxylic không bão hòa được biểu diễn bởi công thức cấu tạo:



trong đó R^5 và R^6 độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; R^7 là nguyên tử hydro, $\text{C}(\text{O})\text{OR}^8$, hoặc $\text{C}(\text{O})\text{NHR}^8$ trong đó R^8 là nhóm alkyl C_1 đến C_4 , và M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; và, tùy ý,

(D) monome tan trong nước, không bão hòa được biểu diễn bởi công thức cấu tạo:

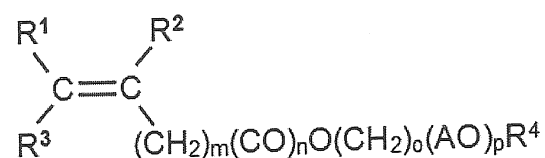


trong đó mỗi R^9 , R^{10} , và R^{11} độc lập là nguyên tử hydro, nhóm methyl hoặc $\text{C}(\text{O})\text{OH}$; X là $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{C}(\text{O})\text{NHR}^{12}$, $\text{C}(\text{O})\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$, $\text{O}-\text{R}^{15}$, SO_3H , $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, hoặc $\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, hoặc các hỗn hợp của chúng, trong đó mỗi R^{12} , R^{13} , R^{14} , và R^{15} độc lập là nhóm alkyl C_1 đến C_5 ; và

trong đó tỷ lệ mol của thành phần (A) với thành phần (B) nằm trong khoảng từ 15:85 đến 85:15, và hơn nữa trong đó tỷ lệ mol của thành phần (C) với tổng của thành phần (A) và thành phần (B) nằm trong khoảng từ 90:10 đến 50:50.

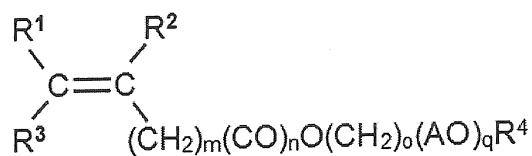
Theo các phương pháp ví dụ của sáng chế này, hỗn hợp xi măng có thể hydrat hóa là bê tông (mà thường chứa cả cốt liệu mịn như cát, và cốt liệu thô như đá hoặc sỏi nghiền) được thiết kế cho các ứng dụng làm giảm nước ở mức thấp đến trung bình, trong đó tỷ lệ xi măng với bê tông nằm trong khoảng từ 240 đến 340 kg/m³. Điều này trái ngược với bê tông thường được sử dụng với chất làm siêu dẻo được thiết kế để làm giảm nước ở mức cao (HRWR) trong đó mức xi măng với bê tông thường là ít nhất 350 được tạo thành từ các thành phần monome (A), (B), (C), và tùy ý là (D) sau đây:

(A) monome polyoxyalkylen thứ nhất được biểu diễn bởi công thức cấu tạo:



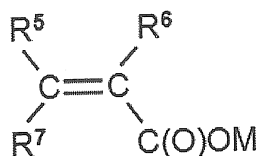
trong đó R¹ và R² độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; R³ là hydro hoặc nhóm -COOM trong đó M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; AO là nhóm oxyalkylen có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon (tốt hơn là 2 nguyên tử cacbon) hoặc các hỗn hợp của chúng; “m” là số nguyên từ 0 đến 2; “n” là số nguyên 0 hoặc 1; “o” là số nguyên từ 0 đến 4; “p” là số trung bình của các nhóm oxyalkylen và là số nguyên từ 5 đến 35; và R⁴ là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl C₁ đến C₄;

(B) monome polyoxyalkylen thứ hai được biểu diễn bởi công thức cấu tạo:



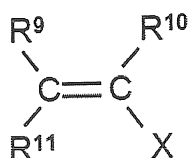
trong đó R¹ và R² độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; R³ là hydro hoặc nhóm -COOM trong đó M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; AO là nhóm oxyalkylen có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon (tốt hơn là 2 nguyên tử cacbon) hoặc các hỗn hợp của chúng; “m” là số nguyên từ 0 đến 2; “n” là một số nguyên 0 hoặc 1; “o” là số nguyên từ 0 đến 4; “q” là số trung bình của các nhóm oxyalkylen và là số nguyên từ 20 đến 200; và R⁴ là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl C₁ đến C₄;

(C) monome axit carboxylic không bão hòa được biểu diễn bởi công thức cấu tạo:



trong đó R^5 và R^6 độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; R^7 là nguyên tử hydro, C(O)OR^8 , hoặc C(O)NHR^8 trong đó R^8 là nhóm alkyl C_1 đến C_4 , và M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; và, tùy ý,

(D) monome tan trong nước, không bão hòa được biểu diễn bởi công thức cấu tạo:



trong đó mỗi R^9 , R^{10} , và R^{11} độc lập là nguyên tử hydro, nhóm methyl hoặc C(O)OH ; X là C(O)NH_2 , C(O)NHR^{12} , $\text{C(O)NR}^{13}\text{R}^{14}$, O-R^{15} , 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 các hỗn hợp của chúng, trong đó mỗi R^{12} , R^{13} , R^{14} , và R^{15} độc lập là nhóm alkyl C_1 đến C_5 ; và

trong đó tỷ lệ mol của thành phần (A) với thành phần (B) nằm trong khoảng từ 15:85 đến 85:15, và hơn nữa trong đó tỷ lệ mol của thành phần (C) với tổng của thành phần (A) và thành phần (B) nằm trong khoảng từ 90:10 đến 50:50.

Theo phương án ví dụ khác, tỷ lệ mol của thành phần (A) với thành phần (B), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15:85 đến 85:15; tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20:80 đến 75:25; và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 25:75 đến 65:35.

Theo phương án ví dụ khác, ký tự "m", "n", và "o" trong các thành phần monome (A) hoặc (B) lần lượt là các số nguyên 0, 1, và 0.

Theo phương án ví dụ khác, tỷ lệ mol của thành phần (C) với tổng thành phần (A) và thành phần (B) nằm trong khoảng từ 90:10 đến 50:50; tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 80:20 đến 60:40; và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 75:25 đến 65:35. Khi có mặt thành phần (D), tỷ lệ mol của thành phần (D) với tổng thành phần (A), thành phần (B), và thành phần (C) nằm trong khoảng từ 1:99 đến 20:80 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3:97 đến 10:90.

Theo phương án ví dụ khác, tổng của số đơn vị lặp lại oxyalkylen "p" trong thành phần (A) và số đơn vị lặp lại oxyalkylen "q" trong thành phần (B) là không lớn hơn 120, tốt hơn là không lớn hơn 80.

Theo phương án ví dụ khác, số đơn vị lặp lại oxyalkylen "q" trong thành phần (B) trừ số đơn vị lặp lại oxyalkylen "p" trong thành phần (A) là 8, tốt hơn là 10 hoặc lớn hơn.

Trọng lượng phân tử trung bình theo trọng lượng của copolyme polycarboxylat nằm trong khoảng từ 8.000 đến 50.000 khi được đo bằng sắc ký thẩm thấu gel (GPC) bằng cách sử dụng polyetylen glycol (PEG) làm tiêu chuẩn và phù hợp với các điều kiện GPC được mô tả trong ví dụ 1 bên dưới. Tốt hơn nữa là, trọng lượng phân tử trung bình theo trọng lượng của polyme copolyme polycarboxylat nằm trong khoảng từ 10.000 đến 40.000, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 12.000 đến 30.000. Trọng lượng phân tử có thể được xác định bằng cách sử dụng sắc ký thẩm thấu gel (GPC) theo các điều kiện được mô tả trong ví dụ 1 bên dưới.

Thuật ngữ "bao gồm" khi được sử dụng để mô tả các thành phần monome có nghĩa là copolyme carboxylat dạng răng lược được tạo thành từ các thành phần monome (A), (B), (C), và tùy ý là (D) và có thể được tạo thành từ các monome bổ sung (tức là, thêm vào) có cấu trúc hoặc nhóm khác với những gì đã được mô tả đối với các monome (A), (B), (C), và tùy ý là (D); trong khi đó "chủ yếu bao gồm" có nghĩa là, tùy thuộc vào bối cảnh, các cấu tử của copolyme polycarboxylat được tạo thành từ sử dụng chỉ các thành phần monome (A), (B), và (C) hoặc bằng cách sử dụng chỉ các thành phần monome (A), (B), (C), và (D). Vì vậy, theo các phương pháp ví dụ khác của sáng chế, copolyme carboxylat dạng răng lược có thể được tạo thành bằng cách sử dụng chỉ các thành phần monome (A), (B), và (C).

Ví dụ về monome đối với thành phần (A) bao gồm, nhưng không giới hạn ở, 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) alyl ete, poly(etylen glycol) metalyl ete, poly(etylen glycol) isoprenyl ete, poly(etylen glycol) vinyloxybutylen ete, trong đó

số đơn vị lặp lại oxyalkylen nằm trong khoảng từ 5 đến 35, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 8 đến 30, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 10 đến 25.

Ví dụ về monome đối với thành phần (B) bao gồm, nhưng không giới hạn ở, 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) alyl ete, poly(etylen glycol) metalyl ete, poly(etylen glycol) isoprenyl ete, poly(etylen glycol) vinyloxybutylen ete, trong đó số đơn vị lặp lại oxyalkylen là nằm trong khoảng từ 20 đến 200, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 25 đến 150, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 30 đến 100. Số đơn vị lặp lại oxyalkylen trong thành phần (B) ít nhất là 10 nhiều hơn số đơn vị lặp lại oxyalkylen trong thành phần (A).

Ví dụ về thành phần monome (C) bao gồm, nhưng không giới hạn ở, axit acrylic, axit metacrylic, C₁-C₄ alkyl maleic monoeste, N-(C₁-C₄) alkyl maleic monoamit, C₁-C₄ alkyl fumaric monoeste, N-(C₁-C₄) alkyl fumaric monoamit, hoặc các hỗn hợp của chúng.

Ví dụ monome không bão hòa, hòa tan trong nước của thành phần monome tùy ý (D) bao gồm, nhưng không giới hạn ở, acrylamit, metacrylamit, N-alkyl acrylamit, N-alkyl metacrylamit, N,N-dialkyl acrylamit, N,N-dialkyl metacrylamit, vinyl alkyl ete, axit vinylsulfonic, axit alylsulfonic, axit metalylsulfonic, axit 3-acrylamido-2-metylpropan sulfonic, axit styren sulfonic, muối của các axit này, hoặc các hỗn hợp của chúng.

Theo phương pháp ví dụ khác của sáng chế, lượng có hoạt tính của copolyme carboxylat dạng rắn lược, được cấu thành từ các thành phần monome (A), (B), (C), và tùy ý là (D), được kết hợp với xi măng với lượng nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,14 phần trăm theo trọng lượng xi măng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,11 phần trăm theo trọng lượng (% trọng lượng) tính theo trọng lượng xi măng.

Theo phương án ví dụ khác nữa của sáng chế, ít nhất một hỗn hợp bổ sung có thể được bổ sung vào nước và xi măng ngoài copolyme carboxylat dạng rắn lược. Hỗn hợp này có thể được chọn từ nhóm gồm axit gluconic hoặc muối của nó, alkanolamin, chất loại bọt khí, chất tạo bọt khí, và các hỗn hợp của chúng. Theo các phương pháp ví dụ

khác, ít nhất một hỗn hợp bổ sung được trộn với copolyme cacboxylat trước khi kết hợp với xi măng và nước.

Chất loại bột khí (chống tạo bọt) thông thường có thể được sử dụng kết hợp với copolyme polycarboxylat như mong đợi trong sáng chế này, và được sử dụng với một lượng được coi là cần thiết hoặc mong muốn bằng dụng cụ bào chế hỗn hợp hoặc dụng cụ tạo hỗn hợp.

Là ví dụ khác của chất loại bột khí (chất chống tạo bọt) mà có thể được sử dụng theo sáng chế, EP 0 415 799 B1 của Gartner đề cập đến chất hoạt động bề mặt không ion loại bột khí mà bao gồm phosphat (ví dụ, tributylphosphat), phtalat (ví dụ, diisodexylphtalat), và copolyme khối polyoxypropylen-polyoxyetylen (mà không được coi là chất làm siêu dẻo) (xem EP 0 415 799 B1 ở trang 6, II. 40-53). Là ví dụ khác, Patent Mỹ số 5,156,679 của Gartner đề cập đến sử dụng muối alkylat alkanolamin (ví dụ, N-alkylalkanolamin) và dibutylamino-w-butanol làm chất chống tạo bọt. Patent Mỹ số 6,139,623 của Darwin và cộng sự bộc lộ chất chống tạo bọt được lựa chọn từ este phosphat (ví dụ, dibutylphosphat, tributylphosphat), este borat, các dẫn xuất silicon (ví dụ, polyalkyl siloxan), và polyoxyalkylen có tính chất chống tạo bọt. Patent Mỹ số 6,858,661 của Zhang và cộng sự bộc lộ chất chống tạo bọt amin bậc ba có trọng lượng phân tử trung bình nằm trong khoảng từ 100 đến 1.500 để tạo ra các dạng bào chế hỗn hợp ổn định. Là ví dụ khác nữa, patent Mỹ số 8,187,376 của Kuo và cộng sự, bộc lộ việc sử dụng chất chống tạo bọt polyalkylen polyamin được polyalkoxyl hóa. Tất cả tài liệu tham khảo nêu trên, được sở hữu bởi người nhận chuyển nhượng thông thường của nó, được kết hợp vào trong bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

Là ví dụ khác của chất loại bột khí có thể được sử dụng theo sáng chế này, Patent Mỹ số 6,545,067 của Buchner và cộng sự (BASF) bộc lộ polyamin polyalkylen được butoxyl hóa để giảm hàm lượng lỗ khí trong hỗn hợp xi măng. Patent Mỹ số 6,803,396 của Gopolkrishnan và cộng sự (BASF) bộc lộ polyme polyete khối có trọng lượng phân tử thấp được mô tả là chứa các đơn vị etylen oxit và propylen oxit làm chất loại bột khí. Ngoài ra, Patent Mỹ số 6,569,924 của Shendy và cộng sự (MBT Holding AG) bộc lộ việc sử dụng chất hòa tan để hòa tan chất chống tạo bọt không tan trong nước.

Do đó, được cho rằng chế phẩm loại bột khí thông thường (chất chống tạo bọt) có thể được sử dụng với loại polyme PC dạng rỗng được mô tả trong tài liệu này,

và do đó phương pháp và chế phẩm làm ví dụ khác của sáng chế còn chứa một hoặc nhiều chất loại bột khí.

Chế phẩm và phương pháp khác theo sáng chế có thể còn bao gồm hoặc có thêm việc sử dụng ít nhất một chất khác được chọn từ nhóm gồm có (i) chất giảm nước mức không cao (non-HRWR – non high range water reducer) như axit gluconic và muối của nó; (ii) alkanolamin như trietanolamin, triisopropanolamin, dietylisopropanolamin, hoặc hỗn hợp của chúng; (iii) chất chống tạo bọt thứ hai khác về cấu trúc hóa học với chất chống tạo bọt thứ nhất được sử dụng, (iv) chất loại bột khí như trialkanolamin cao hơn như triisopropanolamin hoặc dietylisopropanolamin, lignosulfonat, naphthalen sulfonat, melamin sulfonat, chất làm dẻo không phải HRWR chứa oxyalkylen, chất giảm co ngót chứa oxyalkylen (mà không có chức năng làm chất phụ gia HRWR), hoặc hỗn hợp của chúng.

Sáng chế cũng đề xuất chế phẩm gốc xi măng có thể hydrat hóa mà được tạo ra bằng cách kết hợp polyme carboxylat dạng răng lược (được tạo ra từ các thành phần A, B, C, và tùy ý là D), và chất phụ gia hóa học bổ sung tùy ý, như vừa mô tả ở trên.

Trong khi sáng chế được mô tả trong bản mô tả này sử dụng số phương án hạn chế, các phương án cụ thể này không nhằm làm giới hạn phạm vi của sáng chế như được mô tả và yêu cầu bảo hộ khác trong bản mô tả này. Có các cải biến và biến thể từ các phương án được mô tả. Cụ thể hơn, các ví dụ sau đây được đưa ra làm minh họa cụ thể cho các phương án theo sáng chế được yêu cầu bảo hộ. Cũng nên hiểu rằng sáng chế không bị giới hạn ở các mô tả chi tiết nêu trong các ví dụ. Tất cả các phần và tỷ lệ phần trăm trong các ví dụ, cũng như phần còn lại của bản mô tả, tính theo trọng lượng hoặc tỷ lệ phần trăm theo trọng lượng trừ khi được chỉ rõ.

Hơn nữa, khoảng số bất kỳ được nêu trong phần mô tả và yêu cầu bảo hộ, như trình bày tập hợp tính chất cụ thể, đơn vị đo, điều kiện, trạng thái vật lý hoặc tỷ lệ phần trăm, được chỉ định đúng là kết hợp rõ ràng trong bản mô tả này bằng cách viện dẫn hoặc cách khác, số bất kỳ nằm trong khoảng này, bao gồm tập hợp con bất kỳ của số nằm trong khoảng bất kỳ cũng được đề cập. Ví dụ, bất cứ khi nào khoảng số với giới hạn dưới, RL, và giới hạn trên RU, được bộc lộ, số R bất kỳ thuộc khoảng được bộc lộ cụ thể. Cụ thể, các số R sau nằm trong khoảng được bộc lộ cụ thể: $R = RL + k * (RU - RL)$, trong đó k là một biến nằm trong khoảng từ 1% đến 100% với giá số 1%, ví dụ, k

là 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, v.v., 50%, 51%, 52%, v.v., 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, hoặc 100%. Hơn nữa, khoảng số bất kỳ đại diện bởi hai trị số bất kỳ của R, theo tính toán ở trên, cũng được bộc lộ cụ thể.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Phần này mô tả một quy trình ví dụ tạo ra copolyme carboxylat dạng rắn lược để giảm nước ở mức thấp đến trung bình sử dụng theo sáng chế. Bình đáy tròn ba cổ được trang bị thiết bị làm nóng đỏ, cặp nhiệt điện kết nối với bộ điều khiển nhiệt độ và máy khuấy cơ học. Thiết bị phản ứng được nạp lượng nước khử ion hóa quy định, được làm sạch bằng khí argon và sau đó được làm nóng đến nhiệt độ 65°C. Dung dịch chứa lượng quy định của hai poly(etylen glycol)metyl ete metacrylat (MPEGMA) có trọng lượng phân tử khác nhau, axit acrylic (AA), axit 3-mercaptopropionic và nước khử ion hóa đã được điều chế trước. Theo cách riêng biệt, dung dịch amoni persulfat trong nước khử ion hóa đã được điều chế. Khi nhiệt độ của lò phản ứng đạt nhiệt độ 65°C, bổ sung cả hai dung dịch được từng giọt trong khoảng thời gian là 5,0 giờ trong khi khuấy. Sau khi hoàn thành việc bổ sung, phản ứng được tiếp tục thêm 1,0 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 68 đến 70°C, và sau đó dừng lại bằng cách làm nguội xuống nhiệt độ môi trường.

Điều kiện sắc ký thẩm thấu gel (GPC - gel permeation chromatography). Trọng lượng phân tử trung bình theo trọng lượng của các polyme thu được có thể được đo bằng cách sử dụng sắc ký thẩm thấu gel (GPC), sử dụng polyetylen glycol (PEG) làm tiêu chuẩn và các cột phân tách sau đây: các cột ULTRAHYDROGEL™ 1000, ULTRAHYDROGEL™ 250 và ULTRAHYDROGEL™ 120. Các điều kiện xử lý GPC như sau: kali nitrat chứa nước 1% làm dung môi rửa giải, tốc độ dòng 0,6 ml/phút, thể tích đưa vào 80mL, nhiệt độ cột ở 35°C, và phát hiện chỉ số khúc xạ.

Bảng 1 tóm tắt kết quả của các mẫu polyme carboxylat theo sáng chế cũng như các mẫu tham khảo. Mẫu tham khảo 1 được tổng hợp thông qua cùng một quy trình và chứa poly(etylen glycol)metyl ete metacrylat trong khi mẫu tham khảo 2 là polycarboxylat thương mại chứa isoprenyl poly(etylen glycol) ete và axit acrylic.

Bảng 1

Xác định mẫu	MW của PEG trong Monome (A)	MW của PEG trong Monome (B)	Monome (A) [mol]	Monome (B) [mol]	Monome (C) [mol]	Trung bình theo trọng lượng Mw [Da]
Mẫu 1	1.100	2.000	0,50	0,50	2,50	17.000
Mẫu 2	500	1.100	0,25	0,75	2,00	16.000
Mẫu tham khảo 1	---	2.000	---	1,00	2,50	18.000
Mẫu tham khảo 2	---	2.200	---	1,00	4,30	40.000

Ví dụ 2

Ví dụ này minh họa hiệu quả giảm nước của copolyme carboxylic dạng rắn lược theo sáng chế bằng cách đo độ sụt của bê tông. Hỗn hợp bê tông được chế tạo bằng cách sử dụng ba tỷ lệ trộn khác nhau như được thể hiện trong Bảng 2. Lượng nước khác nhau tùy thuộc vào loại và lượng xi măng và tùy thuộc vào tỷ lệ trọng lượng của nước với xi măng (w/c). Kết quả được thể hiện trong Bảng 3 dưới đây trên cơ sở xi măng có nguồn gốc từ nhà máy Holcim Theodore (Alabama, Mỹ), độ sụt được đo bằng hàm của tỷ lệ phần trăm liều lượng polyme hoạt động với xi măng [% s/c].

Bảng 2

Xi măng (lb/yd ³)	650	564	517
Cát (lb/yd ³)	1.441	1.439	1.384
Đá 3/8" (lb/yd ³)	425	425	438
Đá 3/4" (lb/yd ³)	1.275	1.275	1.313

Bảng 3

ID mẫu	650 lbs xi măng		650 lbs xi măng		564 lbs xi măng		564 lbs xi măng		517 lbs xi măng	
	w/c= 0,38		w/c= 0,38		w/c= 0,53		w/c= 0,53		w/c= 0,60	
	Liều lượng	Độ sụt [mm]	Liều lượng	Độ sụt [mm]	Liều lượng	Độ sụt [mm]	Liều lượng	Độ sụt [mm]	Liều lượng	Độ sụt [mm]

	[% s/c]		[% s/c]		[% s/c]		[% s/c]		[% s/c]	
Mẫu 1	0,10	6,63	0,09	3,13	0,07	6,88	0,05	5,25	0,05	6,50
Mẫu 2	0,10	5,00	0,09	2,88	0,07	7,25	0,05	5,13	0,05	6,63
Mẫu tham khảo 1	-	-	-	-	0,07	6,13	0,05	4,50	0,05	5,50
Mẫu tham khảo 2	0,10	7,88	0,09	6,63	-	-	-	-	0,05	5,75

Như được thể hiện trong Bảng 3, mẫu 1 và mẫu 2 biểu lộ độ sụt cao hơn so với hai mẫu tham khảo ở tỷ lệ nước với xi măng là 0,53 và 0,60 ngay cả ở liều lượng bằng polyme. Các kết quả này cho thấy hiệu quả làm giảm nước cao hơn, ở các tỷ lệ nước với xi măng này, của polyme carboxylat có các đơn vị poly(etylen glycol) có trọng lượng phân tử thấp hơn.

Ví dụ 3

Trong ví dụ này, hiệu suất của copolyme dạng rắn được theo dõi chế được đánh giá trong các loại xi măng khác nhau, có nguồn gốc từ nhà máy Holcim' Ste. Genevieve (Missouri, Mỹ). Quy trình chuẩn thử nghiệm được mô tả trong ví dụ 2 được sử dụng và kết quả được tóm tắt trong Bảng 4.

Bảng 4

ID mẫu	650 lbs xi măng		650 lbs xi măng		564 lbs xi măng		517 lbs xi măng	
	w/c= 0,42		w/c= 0,42		w/c= 0,53		w/c= 0,60	
	Liều lượng [% s/c]	Độ sụt [mm]	Liều lượng [% s/c]	Độ sụt [mm]	Liều lượng [% s/c]	Độ sụt [mm]	Liều lượng [% s/c]	Độ sụt [mm]
Mẫu 1	0,09	7,13	0,07	4,88	0,06	7	0,05	6,13
Mẫu 2	0,09	7,00	0,07	4,63	0,06	7,38	0,05	6,00
Mẫu tham khảo 1	0,09	7,63	0,07	5,63	0,06	6,13	0,05	5,00
Mẫu tham khảo 2	0,09	8,00	0,07	6,25	-	-	0,05	5,63

Kết quả ở Bảng 4 cho thấy rằng các copolyme dạng răng lược có hai chuỗi bên polyoxyalkylen khác nhau tốt hơn các polyme tham khảo khi tỷ lệ nước với xi măng được tăng lên.

Ví dụ 4

Trong ví dụ này, hiệu suất của copolyme dạng răng lược theo sáng chế được đánh giá trong loại xi măng thứ ba, có nguồn gốc từ nhà máy LaFarge's Ravena (New York, Mỹ). Quy trình chuẩn thử nghiệm được mô tả trong ví dụ 2 được sử dụng và kết quả được tóm tắt trong Bảng 5.

Bảng 5

ID mẫu	650 lbs xi măng		564 lbs xi măng		517 lbs xi măng	
	w/c= 0,42		w/c= 0,53		w/c= 0,60	
	Liều lượng [% s/c]	Độ sụt [mm]	Liều lượng [% s/c]	Độ sụt [mm]	Liều lượng [% s/c]	Độ sụt [mm]
Mẫu 1	0,09	5,50	0,06	6,00	0,05	5,50
Mẫu 2	0,09	5,75	0,06	5,88	0,05	5,63
Mẫu tham khảo 1	-	-	0,06	4,13	0,05	4,88
Mẫu tham khảo 2	0,09	7,88	-	-	0,05	5,00

Một lần nữa, các kết quả trong bảng này xác nhận rằng khi làm tăng tỷ lệ nước với xi măng, mẫu 1 và mẫu 3 theo sáng chế tốt hơn chất làm siêu dẻo thông thường (mẫu tham khảo 1 và mẫu tham khảo 2).

Ví dụ 5

Ví dụ này so sánh hiệu suất duy trì độ sụt của copolyme dạng răng lược đối với polyme tham khảo. Quy trình chuẩn thử nghiệm được mô tả trong ví dụ 2 được sử dụng, ngoại trừ độ sụt được đo ở các lần đánh dấu 10 phút, 30 phút, và 45 phút hoặc 50 phút. Kết quả được thể hiện trong các Bảng 6, 7, và 8 cho ba loại xi măng khác nhau đề cập ở trên (ví dụ, có nguồn gốc từ Holcim's Theodore, Holcim's Ste. Genevieve; và LaFarge's Ravena, tương ứng).

Bảng 6

ID mẫu	564 lbs xi măng			
	w/c=0,53			
	Liều lượng [% s/c]	Độ sụt [mm]		
		10 phút	30 phút	45 phút
Mẫu 1	0,075	8,13	6,75	5,88
Mẫu 2	0,075	8,38	7,00	5,63
Mẫu tham khảo 1	0,075	7,38	5,75	4,75
Mẫu tham khảo 2	0,075	7,13	5,88	4,63

Bảng 7

ID mẫu	564 lbs xi măng			
	w/c=0,54			
	Liều lượng [% s/c]	Độ sụt [mm]		
		10 phút	30 phút	50 phút
Mẫu 1	0,075	8,13	5,75	3,63
Mẫu 2	0,075	8,38	6,38	4,63
Mẫu tham khảo 1	0,075	7,50	5,38	3,63
Mẫu tham khảo 2	0,075	7,25	5,50	3,63

Bảng 8

ID mẫu	564 lbs xi măng			
	w/c=0,55			
	Liều lượng [% s/c]	Độ sụt [mm]		
		10 phút	30 phút	45 phút
Mẫu 1	0,06	6,63	4,88	---
Mẫu 2	0,06	7,00	5,25	4,13
Mẫu tham khảo 1	0,06	6,00	4,00	---

Thấy rõ ràng từ các bảng này rằng cả hai mẫu 1 và mẫu 2 theo sáng chế này biểu lộ khả năng tạo hình và hiệu suất duy trì độ sụt tốt.

Các nguyên lý, các phương án được ưu tiên, và phương thức hoạt động theo sáng chế đã được mô tả trong phần mô tả nêu trên. Tuy nhiên, sáng chế được nhằm bảo hộ

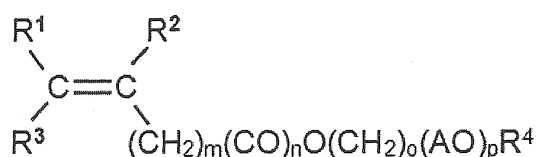
trong bản mô tả này, không nên được hiểu làm giới hạn các dạng cụ thể đã bộc lộ, do chúng được xem là minh họa thay vì làm giới hạn. Những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật có thể tạo ra các cải biến và thay đổi dựa trên bản mô tả mà không vượt quá nội dung của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp làm giảm nước ở mức thấp đến trung bình trong chế phẩm gốc xi măng có thể hydrat hóa, trong đó phương pháp này bao gồm:

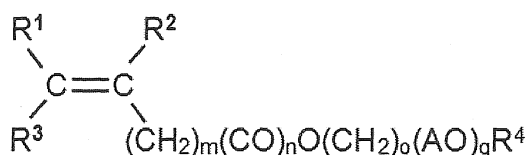
bước kết hợp với nước và xi măng để tạo thành hỗn hợp xi măng có thể hydrat hóa, trong đó tỷ lệ nước với xi măng (w/c) ít nhất là 0,44 và không lớn hơn 0,80, và còn kết hợp nước và xi măng với ít nhất một copolyme carboxylat dạng răng lược được tạo thành từ các thành phần monome (A), (B), (C), và tùy ý là (D) sau đây:

(A) monome polyoxyalkylen thứ nhất được biểu diễn bởi công thức cấu tạo:



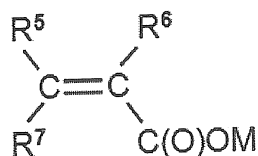
trong đó R^1 và R^2 độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; R^3 là hydro hoặc nhóm $-\text{COOM}$ trong đó M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; AO là nhóm oxyalkylen có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon hoặc các hỗn hợp của chúng; “m” là số nguyên từ 0 đến 2; “n” là một số nguyên 0 hoặc 1; “o” là số nguyên từ 0 đến 4; “p” là số trung bình của các nhóm oxyalkylen và là số nguyên từ 8 đến 25; và R^4 là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl C_1 đến C_4 ;

(B) monome polyoxyalkylen thứ hai được biểu diễn bởi công thức cấu tạo:



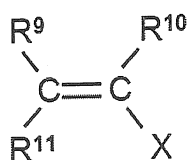
trong đó R^1 và R^2 độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; R^3 là hydro hoặc nhóm $-\text{COOM}$ trong đó M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; AO là nhóm oxyalkylen có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon hoặc các hỗn hợp của chúng; “m” là số nguyên từ 0 đến 2; “n” là một số nguyên 0 hoặc 1; “o” là số nguyên từ 0 đến 4; “q” là một số trung bình của các nhóm oxyalkylen và là số nguyên từ 20 đến 200; và R^4 là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl C_1 đến C_4 ;

(C) monome axit carboxylic không bão hòa được biểu diễn bởi công thức cấu tạo:



trong đó R^5 và R^6 độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; R^7 là nguyên tử hydro, C(O)OR^8 , hoặc C(O)NHR^8 trong đó R^8 là nhóm alkyl C_1 đến C_4 , và M là nguyên tử hydro hoặc kim loại kiềm; và, tùy ý,

(D) monome tan trong nước, không bão hòa được biểu diễn bởi công thức cấu tạo:



trong đó mỗi R^9 , R^{10} , và R^{11} độc lập là nguyên tử hydro, nhóm methyl hoặc C(O)OH ; X là C(O)NH_2 , C(O)NHR^{12} , $\text{C(O)NR}^{13}\text{R}^{14}$, O-R^{15} , 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 hỗn hợp của chúng, trong đó mỗi R^{12} , R^{13} , R^{14} , và R^{15} độc lập là nhóm alkyl C_1 đến C_5 ; và

trong đó tỷ lệ mol của thành phần (A) với thành phần (B) nằm trong khoảng từ 15:85 đến 85:15, và hơn nữa trong đó tỷ lệ mol của thành phần (C) với tổng của thành phần (A) và thành phần (B) nằm trong khoảng từ 90:10 đến 50:50;

trong đó độ chênh lệch giữa "q" trong monome polyoxyalkylen thứ hai của thành phần (B) và "p" trong monome polyoxyalkylen thứ nhất của thành phần (A) là số nguyên ít nhất là 8; và

trong đó hàm lượng nước của bê tông được điều chế bằng phương pháp được làm giảm nhỏ hơn 12 phần trăm trong khi đạt được độ sụt giống như so với hỗn hợp bê tông không được xử lý bằng polyme.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hỗn hợp xi măng có thể hydrat hóa là bê tông có tỷ lệ xi măng với bê tông nằm trong khoảng từ 240 đến 340 kg/m^3 .

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trong các thành phần monome thứ nhất và thứ hai (A) và (B), polyoxyalkylen là polyoxyetylen.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó "m", "n", và "o" trong thành phần (A) hoặc thành phần (B) lần lượt là số nguyên 0, 1, và 0.
5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tổng của "p" trong monome polyoxyalkylen thứ nhất của thành phần (A) và "q" trong monome polyoxyalkylen thứ hai của thành phần (B) không lớn hơn 120.
6. Phương pháp theo điểm 5, trong đó tổng của "p" trong monome polyoxyalkylen thứ nhất của thành phần (A) và "q" trong monome polyoxyalkylen thứ hai của thành phần (B) không lớn hơn 80.
7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tỷ lệ mol của thành phần (A) với thành phần (B) nằm trong khoảng từ 20:80 đến 75:25.
8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tỷ lệ mol của thành phần (A) với thành phần (B) nằm trong khoảng từ 25:75 đến 65:35.
9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tỷ lệ mol của thành phần (C) với tổng thành phần (A) và thành phần (B) nằm trong khoảng từ 80:20 đến 60:40.
10. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tỷ lệ mol của thành phần (C) với tổng thành phần (A) và thành phần (B) nằm trong khoảng từ 75:25 đến 65:35.
11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ít nhất một copolyme carboxylat còn chứa các nhóm cấu tử có nguồn gốc từ sự polyme hóa sử dụng thành phần monome (D), và tỷ lệ mol các nhóm cấu tử có nguồn gốc từ thành phần (D) với tổng nhóm cấu tử có nguồn gốc từ thành phần (A), thành phần (B), và thành phần (C) nằm trong khoảng từ 1:99 đến 20:80.
12. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ít nhất một copolyme carboxylat dạng rắn lược có trọng lượng phân tử trung bình theo trọng lượng nằm trong khoảng từ 10.000 đến 40.000.
13. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ít nhất một copolyme carboxylat dạng rắn lược có trọng lượng phân tử trung bình theo trọng lượng nằm trong khoảng từ 12.000 đến 30.000.
14. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tỷ lệ trọng lượng của nước với xi măng lớn hơn 0,51.

15. Phương pháp theo điểm 1, trong đó lượng hoạt động của copolyme carboxylat dạng răng lược nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,14% theo trọng lượng xi măng.
16. Phương pháp theo điểm 15, trong đó lượng hoạt động của copolyme carboxylat dạng răng lược nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,11% theo trọng lượng xi măng.
17. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung vào xi măng và nước ít nhất một hỗn hợp được chọn từ axit gluconic hoặc muối của nó, alkanolamin, chất loại bọt khí, chất tạo bọt khí, và các hỗn hợp của chúng.
18. Phương pháp theo điểm 17, trong đó ít nhất một hỗn hợp được chọn từ axit gluconic hoặc muối của nó được trộn với copolyme cacboxylat trước khi kết hợp với xi măng và nước.
19. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ít nhất một copolyme carboxylat dạng răng lược chủ yếu bao gồm các cấu tử được tạo thành bằng cách chỉ sử dụng các thành phần monome (A), (B), và (C).
20. Chế phẩm gốc xi măng được sản xuất bằng phương pháp theo điểm 1.