



(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)



1-0041796

(51)^{2022.01} C04B 14/00; C04B 16/06; C04B 24/12; (13) B
C04B 28/00; C04B 28/04; C04B 32/00;
C08L 79/02; C04B 7/00; C04B 7/02;
C04B 7/34; C04B 9/12; C08K 3/34;
C08K 5/00; C08K 5/17; C04B 111/10;
C04B 40/00

(21) 1-2019-06302

(22) 24/04/2018

(86) PCT/US2018/029192 24/04/2018

(87) WO/2018/200563 01/11/2018

(30) 62/489,798 25/04/2017 US

(45) 25/11/2024 440

(43) 30/01/2020 382A

(73) GCP Applied Technologies Inc. (US)

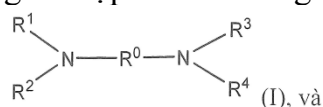
62 Whittemore Avenue, Cambridge, MA 02140, USA

(72) BERODIER, Elise (FR); CHEUNG, Josephine, H. (US); BUZZELL, Leslie, J. (US).

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

(54) PHƯƠNG PHÁP TẠO RA CHẾ PHẨM XI MĂNG VÀ CHẾ PHẨM XI MĂNG
ĐƯỢC TẠO RA BẰNG PHƯƠNG PHÁP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp tạo ra chế phẩm xi măng. Phương pháp này bao gồm bước bổ sung chất tăng cường độ bền thứ nhất và chất tăng cường độ bền thứ hai vào vật liệu xi măng thủy lực, trong đó tổng hàm lượng của chất kiềm (đương lượng Na₂O) trong vật liệu xi măng thủy lực nhỏ hơn hoặc bằng 0,7% khối lượng vật liệu xi măng. Chất tăng cường độ bền thứ nhất bao gồm hợp chất có công thức cấu tạo (I):



Chất tăng cường độ bền thứ hai là natri sulfat, kali sulfat hoặc hỗn hợp các chất này. Các giá trị ví dụ của các biến số trong công thức cấu tạo (I) và các hàm lượng ví dụ của chất tăng cường độ bền thứ nhất và chất tăng cường độ bền thứ hai được bổ sung vào được xác định trong bản mô tả này. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến chế phẩm xi măng được tạo ra bằng phương pháp này và chế phẩm phụ gia để sản xuất chế phẩm xi măng này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp tạo ra chế phẩm xi măng chứa các chất tăng cường độ bền và chế phẩm xi măng được tạo ra bằng phương pháp này. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến chế phẩm phụ gia dùng để sản xuất chế phẩm xi măng.

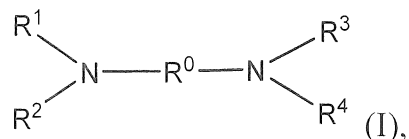
Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Xi măng thường có độ bền nén thấp ở giai đoạn đầu đông kết (tức là, độ bền nén sau 1 đến 3 ngày sau khi trộn với nước). Một giải pháp được sử dụng trong ngành công nghiệp xi măng để tăng cường độ bền nén sớm là bổ sung kim loại kiềm ở dạng có thể tan trong nước (ví dụ, muối kim loại kiềm). Tuy nhiên, nhược điểm của giải pháp này là làm giảm độ bền nén lâu dài (muộn), thường được xác định 28 ngày sau khi trộn. Do đó, có mong muốn phát triển chất phụ gia xi măng để tăng độ bền nén sớm của chế phẩm xi măng mà không gây ảnh hưởng tiêu cực đến độ bền nén muộn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Hiện nay, hỗn hợp của muối kim loại kiềm và alkanoldiamin được phát hiện là đóng vai trò như chất tăng cường độ bền hiệu quả của vật liệu xi măng thủy lực, cải thiện cả độ bền nén sớm và muộn.

Theo phương án thứ nhất, sáng chế là phương pháp tạo ra chế phẩm xi măng. Phương pháp này bao gồm bước bổ sung chất tăng cường độ bền thứ nhất và chất tăng cường độ bền thứ hai vào vật liệu xi măng thủy lực, trong đó tổng hàm lượng của chất kiềm (đương lượng Na_2O) trong vật liệu xi măng thủy lực nhỏ hơn hoặc bằng 0,7% khối lượng vật liệu xi măng. Chất tăng cường độ bền thứ nhất bao gồm hợp chất có công thức cấu tạo (I):

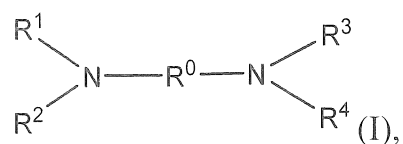


trong đó mỗi nhóm R^1 , R^2 , R^3 và R^4 độc lập là $-(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl-OH}$ và R^0 là $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkylen. Chất tăng cường độ bền thứ hai là natri sulfat, kali sulfat hoặc hỗn hợp các chất này. Chất tăng cường độ bền thứ nhất được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,0005% đến 0,20 % khối lượng vật liệu xi măng, và chất tăng cường độ bền thứ hai

được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,05% – 0,30% đương lượng Na_2O tính theo khối lượng vật liệu xi măng thủy lực.

Theo phương án ví dụ thứ hai, sáng chế là chế phẩm xi măng được tạo ra bằng phương pháp được bộc lộ trong bản mô tả này.

Theo phương án ví dụ thứ ba, sáng chế là chế phẩm phụ gia để sản xuất chế phẩm xi măng. Chế phẩm phụ gia bao gồm chất tăng cường độ bền thứ nhất và chất tăng cường độ bền thứ hai. Chất tăng cường độ bền thứ nhất bao gồm hợp chất có công thức cấu tạo (I):



trong đó mỗi nhóm R^1 , R^2 , R^3 và R^4 độc lập là $-(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl-OH}$ và R^0 là $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkylen. Chất tăng cường độ bền thứ nhất có mặt với lượng nằm trong khoảng 0,1 đến 80 % khối lượng khô chế phẩm phụ gia ở dạng rắn. Chất tăng cường độ bền thứ hai là natri sulfat, kali sulfat hoặc hỗn hợp các chất này. Chất tăng cường độ bền thứ hai có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 20% đến 99,9 % đương lượng Na_2O khối lượng khô chế phẩm phụ gia ở dạng rắn.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế sẽ rõ ràng hơn thông qua phần mô tả cụ thể hơn về các phương án ví dụ của sáng chế, như được minh họa ở các hình vẽ kèm theo trong đó các ký tự tham chiếu giống nhau dùng để chỉ các phần giống nhau ở các hình chiếu khác nhau. Các hình vẽ không cần thiết phải tỷ lệ, được ưu tiên mà chỉ được dùng để minh họa các phương án của sáng chế.

Fig. 1 là biểu đồ cột thể hiện “denta trên trắng”, sự khác nhau của các giá trị độ bền nén (ở đơn vị Mpa) ở 1 ngày sau khi tạo vữa ở các mẫu vữa có THEED ở 0,02% khối lượng được kết hợp với Na_2SO_4 ở 0,4% khối lượng vật liệu xi măng đến chỉ có DEIPA ở 0,02% khối lượng.

Fig. 2 là biểu đồ cột thể hiện “denta trên trắng”, sự khác nhau của các giá trị độ bền nén (ở đơn vị Mpa) ở 1 ngày sau tạo vữa ở các mẫu vữa có và không có chất phụ gia được nêu (natri sulfat ở 0,4% khối lượng vật liệu xi măng kết hợp với THEED ở 0,02% khối lượng hoặc natri sulfat ở 0,4% khối lượng hoặc chỉ có THEED ở 0,02% khối lượng).

Fig. 3 là biểu đồ cột thể hiện giá trị chỉ số hợp lực (ở đơn vị Mpa) của hỗn hợp THEED và natri sulfat ở các nồng độ được nêu ở Fig. 2, được xác định bằng giá trị độ bền nén ở ngày 1 sau khi tạo vữa.

Fig. 4 là biểu đồ cột thể hiện “denta trên trắng”, sự khác nhau của các giá trị độ bền nén (ở đơn vị Mpa) ở 28 ngày sau tạo vữa ở các mẫu vữa có và không có chất phụ gia được nêu (chỉ có THEED, chỉ có Na_2SO_4 hoặc hỗn hợp hai chất này; THEED ở 0,02% khối lượng, natri sulfat ở 0,4% khối lượng).

Fig. 5 là biểu đồ cột thể hiện giá trị chỉ số hợp lực (ở đơn vị Mpa) của hỗn hợp THEED và natri sulfat ở các nồng độ được nêu ở Fig. 4, được xác định bằng giá trị độ bền nén ở 28 ngày sau khi tạo vữa.

Fig. 6 là biểu đồ cột thể hiện “denta trên trắng”, sự khác nhau của các giá trị độ bền nén (ở đơn vị Mpa) ở 1 ngày sau khi tạo vữa ở các mẫu vữa được tạo ra từ xi măng A có hoặc không có chất phụ gia được nêu (alkanolamin là ở 0,02% khối lượng mỗi mẫu, nguồn ion kim loại kiềm là ở 0,2% đương lượng Na_2O mỗi mẫu).

Fig. 7 là biểu đồ cột thể hiện “denta trên trắng”, sự khác nhau của các giá trị độ bền nén (ở đơn vị Mpa) ở 28 ngày sau khi tạo vữa ở các mẫu vữa có hoặc không có chất phụ gia được nêu (alkanolamin là ở 0,02% khối lượng mỗi mẫu, nguồn ion kim loại kiềm là ở 0,2% đương lượng Na_2O mỗi mẫu).

Fig. 8 là biểu đồ cột thể hiện giá trị chỉ số hợp lực ở 1 ngày (ở đơn vị MPa) của hỗn hợp được nêu, được xác định bằng các giá trị được thể hiện ở Fig. 6.

Fig. 9 là biểu đồ cột thể hiện giá trị chỉ số hợp lực ở 28 ngày (ở đơn vị MPa) của hỗn hợp được nêu, được xác định bằng các giá trị được thể hiện ở Fig. 7.

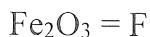
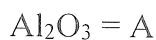
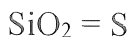
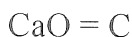
Fig. 10 là biểu đồ thể hiện độ bền nén 1 ngày sau khi tạo vữa (ở đơn vị Mpa) của chế phẩm xi măng chứa xi măng A và natri sulfat ở hàm lượng cuối cùng được nêu (% khối lượng vật liệu xi măng) dưới dạng hàm theo hàm lượng cuối cùng của THEED (% khối lượng vật liệu xi măng).

Fig. 11 là biểu đồ thể hiện “tỷ lượng theo thể tích” của các hạt ở mẫu xi măng nền dưới dạng hàm theo kích thước hạt ở đơn vị micromet. Các đường cong được đánh dấu để chỉ ra các chế phẩm xi măng nền có bổ sung chất trợ nghiền được nêu. Xem ví dụ 7 để biết bổ sung chi tiết.

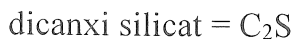
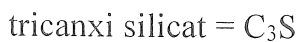
Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây là phần mô tả các phương án ví dụ của sáng chế.

Ký hiệu hóa học xi măng thông thường sử dụng các chữ viết tắt sau:



Theo ký hiệu này, các chữ viết tắt sau được sử dụng:



Như được sử dụng trong bản mô tả này, “alkyl” có nghĩa là gốc hydrocacbon hóa trị một mạch nhánh hoặc mạch thẳng không thơm no được thể tùy ý có số lượng nguyên tử cacbon cụ thể. Do đó, “(C₁-C₄) alkyl” có nghĩa là gốc có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon trong sắp xếp mạch thẳng hoặc mạch nhánh. “(C₁-C₄)alkyl” bao gồm metyl, etyl, propyl, isopropyl, n-butyl và tert-butyl.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, “alkanolmonoamin” có nghĩa là alkyl, cụ thể là C₁-C₆ alkyl, được chức năng hóa với một nhóm amino và ít nhất một nhóm hydroxyl. Ví dụ về alkanolmonoamin bao gồm trietanolamin hoặc TEA, dietanol isopropanolamin hoặc DEIPA, etanol diisopropanolamin (EDIPA) và triisopropanolamin hoặc TIPA.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, “alkanoldiamin” có nghĩa là alkyl, cụ thể là C₁-C₆ alkyl, được chức năng hóa với ít nhất hai nhóm amino và ít nhất một nhóm hydroxyl. Ví dụ về alkanoldiamin bao gồm tetrahydroxyetyletylenediamin (THEED).

Như được sử dụng trong bản mô tả này, “triisobutylphosphat” là hợp chất có công thức cấu tạo $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{O}]_3\text{PO}$.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “alkylen” có nghĩa là gốc hydrocacbon hóa trị hai mạch nhánh hoặc mạch thẳng không thơm no được thể tùy ý có số lượng nguyên tử cacbon cụ thể. Do đó, “(C₁-C₄) alkylen” có nghĩa là gốc có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon trong sắp xếp mạch thẳng hoặc mạch nhánh. “(C₁-C₄)alkyl” bao gồm metylen, etylen, propylen, isopropylen, v.v..

Các nhóm thể tùy ý thích hợp ở alkyl hoặc alkylen bao gồm halogen, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ haloalkyl, -OH, -O-(C₁-C₄)alkyl, -O-(C₁-C₄)haloalkyl, -CN, -NH₂, -

$\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl}$, $-\text{N}((\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl})_2$ và $-\text{NO}_2$.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “etylen oxit” dùng để chỉ đơn vị monome của copolyme hoặc homopolyme có công thức cấu tạo sau đây: $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{-O})-$.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “propylen oxit” dùng để chỉ đơn vị monome của homopolyme hoặc copolyme có công thức cấu tạo sau đây: $-(\text{C}_3\text{H}_6\text{-O})-$.

Các thuật ngữ “chất khử khí” và “chất khử bọt” được sử dụng thay thế cho nhau trong bản mô tả này, và đề cập đến hợp chất hoặc hỗn hợp của các hợp chất mà làm giảm bọt và giảm đến mức tối thiểu sự tạo khí trong vữa xi măng, vữa lỏng, bê tông và vữa. Ví dụ về chất khử bọt bao gồm hợp chất và hỗn hợp được mô tả trong WO2015042031, các nội dung thích hợp được trích dẫn nguyên văn trong bản mô tả này.

Các thuật ngữ “chất thay đổi độ nhớt” và “hỗn hợp thay đổi độ nhớt” được sử dụng thay thế cho nhau trong bản mô tả này và được dùng để chỉ hợp chất hoặc hỗn hợp của các hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm (a) biopolyme polysaccarit được lựa chọn từ S-657 (gôm diutan), gôm welan, xantan, rhamsan, gellan, dextran, pullulan, curdlan hoặc dẫn xuất của các chất này; (b) gôm biển được chọn từ algin, thạch, carrageenan hoặc dẫn xuất của các chất này; (c) dịch tiết thực vật được chọn từ đậu bò kết ba gai (locust bean), gôm Ả Rập, gôm Karaya, tragacan, Ghatti hoặc dẫn xuất của các chất này; (d) gôm hạt được chọn từ gôm guar, đậu bò kết ba gai, cây mướp tây, cây mã đề, cây mesquite hoặc dẫn xuất của các chất này hoặc (e) gôm trên cơ sở tinh bột được chọn từ ete, este hoặc dẫn xuất của các chất này.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chất trợ nghiền” được dùng để chỉ hợp chất hoặc hỗn hợp của các hợp chất ngăn cản sự kết tụ của các hạt clinke trong quy trình nghiền, do đó làm giảm năng lượng cần thiết cho quy trình nghiền. Ví dụ về các chất trợ nghiền được bộc lộ trong bản mô tả này.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chất đẩy nhanh sự đông kết” được dùng để chỉ hợp chất hoặc hỗn hợp của các hợp chất mà, khi được bổ sung vào xi măng, đẩy nhanh thời gian đông kết. Ví dụ về các chất đẩy nhanh sự đông kết được đề cập trong bản mô tả này.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chất làm chậm sự đông kết”

được dùng để chỉ hợp chất hoặc hỗn hợp các hợp chất mà, khi được bổ sung vào xi măng, làm chậm thời gian đông kết. Ví dụ về các chất làm chậm sự đông kết được đề cập trong bản mô tả này.

Các thuật ngữ “chất phân tán xi măng”, “chất siêu dẻo” và “chất khử nước” được sử dụng thay thế cho nhau trong bản mô tả này dùng để chỉ hợp chất hóa học hoặc hỗn hợp của các hợp chất hóa học được sử dụng làm chất phân tán, tức là, vật liệu mà, khi được bổ sung vào huyền phù của các hạt, làm giảm độ bền ma sát với dòng chảy mà không cần bổ sung nước. Việc sử dụng chất phân tán còn giúp cải thiện độ phân tán các hạt của huyền phù. Các vật liệu này cải thiện các đặc tính về dòng chảy (lưu biến) của bê tông, làm giảm tỷ lệ nước so với xi măng mà không ảnh hưởng đến khả năng đổ của hỗn hợp. Ví dụ về các chất phân tán xi măng, chất siêu dẻo và chất khử nước được đề cập trong bản mô tả này.

Hàm lượng của tất cả các thành phần trong chế phẩm được mô tả dưới đây được thể hiện theo khối lượng khô của chế phẩm.

Các thuật ngữ “chế phẩm xi măng” hoặc “bột xi măng” được sử dụng trong bản mô tả này để chỉ chất kết dính hoặc chất dính bao gồm vật liệu mà sẽ đặc lại khi bổ sung nước (vật liệu xi măng thủy lực), và chất phụ gia tùy ý. Hầu hết các vật liệu xi măng đều được sản xuất bằng cách xử lý vôi nung và đất sét ở nhiệt độ cao. Khi được trộn với nước, vật liệu xi măng thủy lực tạo thành vữa hoặc, khi được trộn với cát, sỏi và nước, tạo thành bê tông. Các thuật ngữ “vật liệu xi măng”, “bột xi măng” và “xi măng” có thể được sử dụng thay thế cho nhau.

Chế phẩm xi măng bao gồm vữa và chế phẩm bê tông bao gồm xi măng thủy lực. Chế phẩm xi măng có thể là hỗn hợp của vật liệu xi măng, ví dụ, chỉ có xi măng Pooclan hoặc kết hợp với thành phần khác như tro bay, muối silic, xỉ lò cao, đá vôi, puzolan tự nhiên hoặc puzolan nhân tạo và nước; vữa là bột nhão còn bao gồm cốt liệu mịn, và bê tông là vữa còn bao gồm cốt liệu thô. Chế phẩm xi măng theo sáng chế được tạo thành bằng cách trộn lượng nhất định các vật liệu yêu cầu, ví dụ, xi măng thủy lực, nước và cốt liệu mịn hoặc thô, như có thể được áp dụng cho chế phẩm xi măng cụ thể được tạo ra.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “clinke” được dùng để chỉ vật liệu được tạo ra bằng cách đun nóng đá vôi (canxi cacbonat) với vật liệu khác (như đất sét) đến nhiệt độ khoảng 1450 °C trong lò, trong quy trình được gọi là nung vôi, nhờ đó

phân tử cacbon dioxit được giải phóng khỏi canxi cacbonat để tạo thành canxi oxit, hoặc vôi sống, mà sau đó được trộn với vật liệu khác có trong hỗn hợp để tạo thành canxi silicat và hợp chất xi măng khác.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “xi măng Pooclan” bao gồm tất cả các chế phẩm xi măng đáp ứng yêu cầu của ASTM (như được chỉ ra bởi bản mô tả ASTM C150) hoặc các tiêu chuẩn thiết lập của các nước khác. Xi măng Pooclan được điều chế bằng cách nung kết hỗn hợp của các thành phần bao gồm canxi cacbonat (như đá vôi), nhôm silicat (như đất sét hoặc đá phiến), silic dioxit (như cát) và các oxit sắt pha tạp. Trong quy trình nung kết, các phản ứng hóa học diễn ra trong đó các cục cứng thường được gọi là clinke, được tạo thành. Clinker xi măng Pooclan được tạo thành bằng phản ứng của canxi oxit với các thành phần axit để tạo ra, chủ yếu là tricanxi silicat, dicanxi silicat, tricanxi aluminat và tetracanxi aluminoforit gần giống pha dung dịch rắn ferit.

Sau khi được làm nguội, clinke được tán thành bột cùng với một lượng nhỏ thạch cao (canxi sulfat) trong máy nghiền hoàn thiện để tạo ra sản phẩm bột đồng nhất, mịn được biết đến là xi măng Pooclan. Bởi vì các clinke cực kỳ cứng, cho nên mất rất nhiều năng lượng để nghiền hết chúng thành dạng bột thích hợp. Yêu cầu năng lượng cho việc nghiền hoàn toàn có thể thay đổi từ khoảng 33 đến 77 kWh/tấn tùy theo bản chất của clinke và loại thiết bị nghiền. Một số vật liệu như glycol, alkanolamin, axetat thơm, v.v., cho thấy việc giảm năng lượng yêu cầu và nhờ đó cải thiện hiệu suất nghiền các clinke cứng. Các vật liệu này, thường được biết đến là chất trợ nghiền, là các chất phụ gia xử lý được đưa vào máy nghiền với lượng nhỏ và được nghiền chung với clinke để đạt được hỗn hợp bột đồng nhất. Ngoài việc giảm năng lượng nghiền, các chất phụ gia xử lý được sử dụng thông thường được sử dụng thường xuyên để cải thiện khả năng chảy dễ dàng của bột và giảm xu hướng vón cục trong khi lưu trữ.

Việc tạo ra clinke bao gồm giải phóng CO_2 từ bước nung khô đá vôi. Đối với mỗi tấn clinke được tạo ra, ước tính là giải phóng một tấn CO_2 ra ngoài không khí. Việc sử dụng chất làm đầy như các chất thay thế đá vôi hoặc clinke như xỉ lò cao kết hạt, puzolan tự nhiên hoặc nhân tạo, tro than bột và các chất tương tự, cho một phần clinke cho phép giảm lượng CO_2 giải phóng trên mỗi tấn xi măng hoàn thiện. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chất làm đầy” được dùng để chỉ vật liệu trơ có đặc tính tăng cường độ bền giai đoạn sau; thuật ngữ “chất thay thế clinke” được dùng để chỉ vật liệu

mà có thể giúp tăng cường độ bền nén lâu dài vượt quá 28 ngày. Ngoài việc bổ sung các chất làm đầy hoặc chất thay thế clinke để tạo ra “xi măng trộn” bị giới hạn ở thực tế bởi vì sự thật rằng việc bổ sung này làm giảm đặc tính độ bền vật lý của xi măng thu được. Ví dụ, khi chất làm đầy, như đá vôi, được trộn với lượng hơn 5%, xi măng thu được sẽ bị giảm đáng kể độ bền, cụ thể là liên quan đến độ bền đạt được sau 28 ngày bảo dưỡng tưới nước (độ bền ngày 28). Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “xi măng trộn” được dùng để chỉ chế phẩm xi măng thủy lực chứa từ 2 đến 90%, thông thường hơn là từ 5 đến 70%, chất làm đầy hoặc vật liệu thay thế clinke.

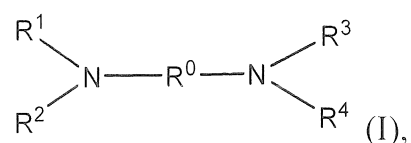
Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “phương pháp Rietveld” hoặc “định lượng Rietveld XRD” hoặc “QXRD” được dùng để chỉ phân tích pha định lượng để xác định lượng pha kết tinh và vô định hình trong mẫu XRD được xác định. Phương pháp Rietveld sử dụng quy trình khớp toàn bộ đặc tính của mẫu XRD được xác định vào cơ sở dữ liệu đã biết.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “trắng” được dùng để chỉ xi măng trộn vữa, và không chứa chất phụ gia được thử nghiệm.

Tổng hàm lượng kiềm của vật liệu xi măng được biểu thị bằng “đương lượng Na_2O ” và được xác định như sau, theo phần trăm khối lượng: % đương lượng Na_2O = % Na_2O + 0,658 * % K_2O , trong đó giá trị của natri và kali trong xi măng có thể được xác định bằng huỳnh quang tia X (X-ray fluorescence - XRF).

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “muối kim loại kiềm” được dùng để chỉ muối của ion kim loại kiềm, ví dụ, Na^+ , K^+ . Ví dụ về các nguồn ion kim loại kiềm bao gồm natri sulfat, kali sulfat và các chất tương tự.

Theo phương án thứ nhất, sáng chế là phương pháp tạo ra chế phẩm xi măng. Phương pháp này bao gồm bước bổ sung chất tăng cường độ bền thứ nhất và chất tăng cường độ bền thứ hai vào vật liệu xi măng thủy lực. Theo một số khía cạnh của phương án ví dụ thứ nhất, tổng hàm lượng kiềm (đương lượng Na_2O) trong vật liệu xi măng thủy lực nhỏ hơn hoặc bằng 0,7% khối lượng vật liệu xi măng. chất tăng cường độ bền thứ nhất bao gồm hợp chất có công thức cấu tạo (I):



Trong công thức (I), mỗi nhóm R^1 , R^2 , R^3 và R^4 , độc lập là $-(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl-OH}$ và R^0 là $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkylen. Theo một số khía cạnh của phương án ví dụ thứ nhất, chất tăng

cường độ bền thứ nhất được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,0005% đến 0,20 % khối lượng vật liệu xi măng. Theo một số khía cạnh của phương án ví dụ thứ nhất, chất tăng cường độ bền thứ hai là natri sulfat, kali sulfat hoặc hỗn hợp các chất này và được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,30 % đương lượng Na_2O tính theo khối lượng vật liệu xi măng thủy lực.

Theo khía cạnh thứ hai của phương án ví dụ thứ nhất, chất tăng cường độ bền thứ hai được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,15 đến 0,30 %, ví dụ, 0,17 đến 0,25 % đương lượng Na_2O , theo khối lượng vật liệu xi măng thủy lực.

Theo khía cạnh thứ ba của phương án ví dụ thứ nhất, trong công thức (I), mỗi nhóm R^1 , R^2 , R^3 và R^4 , độc lập là $-(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl-OH}$ và R^0 là $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkylen.

Theo khía cạnh thứ tư của phương án ví dụ thứ nhất, chất tăng cường độ bền thứ nhất là tetrahydroxyetylenediamin (THEED).

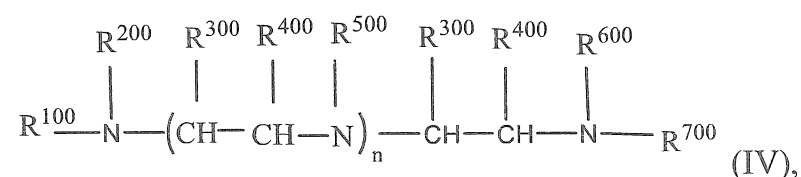
Theo khía cạnh thứ năm của phương án ví dụ thứ nhất, phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung một hoặc nhiều chất khử bọt vào chế phẩm xi măng. Theo một số khía cạnh, chất khử bọt được chọn từ nhóm bao gồm triisobutylphosphat; rượu béo được etoxylat hóa, propoxylat hóa có công thức cấu tạo (II):



Alkylphenol được etoxylat hóa, propoxylat hóa có công thức cấu tạo (III):



polyalkylen polyamin được polyalkoxylat hóa có công thức cấu tạo (IV):



hoặc muối của nó.

Trong công thức cấu tạo (II) và (III), x là số nguyên từ 2 đến 18, l và m, độc lập mỗi lần xuất hiện, là số nguyên từ 3 đến 15; R^{10} là $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ alkyl; và R^{20} là nhóm phenyl.

Trong công thức cấu tạo (IV), mỗi nhóm R^{100} , R^{200} , R^{300} , R^{400} , R^{500} , R^{600} và R^{700} độc lập là hydro, nhóm $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, $-\text{CH}_2\text{-OH}$ hoặc $-(\text{AO})_y\text{-R}^8$, trong đó ít nhất một nhóm trong số các nhóm R^{100} , R^{200} , R^{300} , R^{400} , R^{500} , R^{600} và R^{700} là $-(\text{AO})_y\text{-R}^8$, và trong đó AO là propylen oxit ("PO") hoặc hỗn hợp của PO và etylen oxit ("EO"), trong đó tỷ lệ mol của PO so với EO là từ ít nhất 100:0 đến 100:90; y là số nguyên từ 4 đến 100; R^8 là hydro hoặc nhóm $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl; và n là 0 hoặc số nguyên từ 1 đến 100.

Mỗi chất khử bọt có công thức cấu tạo (II), (III) và (IV) có thể được bổ sung vào với tỷ lệ khối lượng từ 19:1 đến 1:1 của chất tăng cường độ bền thứ nhất so với chất khử bọt (theo khối lượng rắn khô).

Theo một số ví dụ của khía cạnh thứ năm, khi chất khử bọt là hợp chất cps công thức cấu tạo (IV), nếu “n” bằng 0, thì lượng EO nhỏ hơn 10% khối lượng trên tổng khối lượng của polyalkylen polyamin được polyalkoxylat hóa.

Theo khía cạnh thứ sáu của phương án ví dụ thứ nhất, phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung chất thay đổi độ nhớt vào chế phẩm xi măng thủy lực để ổn định chất khử bọt.

Theo một số các phương án ví dụ của khía cạnh thứ sáu, chất thay đổi độ nhớt được chọn từ nhóm bao gồm (a) biopolyme polysaccarit được lựa chọn từ S-657 (gồm diutan), gồm welan, xantan, rhamsan, gellan, dextran, pullulan, curdlan hoặc dẫn xuất của các chất này; (b) gồm biển được chọn từ algin, thạch, carrageenan hoặc dẫn xuất của các chất này; (c) dịch tiết thực vật được chọn từ đậu bô kết ba gai (locust bean), gồm Ả Rập, gồm Karaya, tragacan, Ghatti hoặc dẫn xuất của các chất này; (d) gồm hạt được chọn từ gồm guar, đậu bô kết ba gai, cây mướp tây, cây mã đề, cây mesquite hoặc dẫn xuất của các chất này hoặc (e) gồm trên cơ sở tinh bột được chọn từ ete, este hoặc dẫn xuất của các chất này. Ở một số ví dụ, biopolyme polysaccarit có thể được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1,0 %, ví dụ 0,1 % đến 0,3 %, trên tổng khối lượng chế phẩm chất phụ gia nghiền xi măng.

Theo khía cạnh thứ bảy của phương án ví dụ thứ nhất, chất tăng cường độ bền thứ nhất còn bao gồm một hoặc nhiều chất trong số các chất bao gồm triisopropanolamin (TIPA), trietanolamin (TEA), dietanolisopropanolamin (DEIPA) hoặc etanol diisopropanolamin (EDIPA).

Theo khía cạnh thứ tám của phương án ví dụ thứ nhất, tổng hàm lượng kiềm (đương lượng Na_2O) trong vật liệu xi măng thủy lực nhỏ hơn hoặc bằng 0,7% khối lượng vật liệu xi măng; chất tăng cường độ bền thứ nhất bao gồm tetrahydroxyetylenediamin (THEED), và chất tăng cường độ bền thứ nhất được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,001% đến 0,02% khối lượng vật liệu xi măng; và chất tăng cường độ bền thứ hai được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,17 đến 0,25% đương lượng Na_2O tính theo khối lượng vật liệu xi măng thủy lực.

Theo khía cạnh thứ chín của phương án ví dụ thứ nhất, phương pháp này còn bao

gồm bước bổ sung vào vật liệu xi măng thủy lực ít nhất một thành phần bổ sung được chọn từ chất trợ nghiền, chất làm chậm sự đông kết hoặc chất đẩy nhanh sự đông kết.

Theo các phương án ví dụ, chất trợ nghiền có thể là một hoặc nhiều chất trong số các chất bao gồm glycol, glyxerin, alkanolamin, amin hoặc axit axetic hoặc muối axit axetic, và có thể được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,001% đến 0,06%.

Theo các phương án ví dụ, chất làm chậm sự đông kết có thể là một hoặc nhiều chất trong số các chất bao gồm muối gluconat, mật rỉ, sucroza, lignosulfonat hoặc mật ngô và được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,06% trên khối lượng khô của bột xi măng thủy lực.

Theo các phương án ví dụ, chất đẩy nhanh sự đông kết có thể là một hoặc nhiều chất trong số các chất bao gồm muối thioxyanat, muối nitrat, muối nitrit, muối thiosulfat hoặc muối clorua, và có thể được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,001% đến 0,2%.

Theo khía cạnh thứ mười của phương án ví dụ thứ nhất, vật liệu xi măng thủy lực bao gồm xi măng Pooclan hoặc clinke xi măng, và, tùy ý, còn bao gồm một hoặc nhiều chất trong số tro bay, xỉ lò cao kết hạt, đá vôi, puzolan tự nhiên hoặc đất sét nung.

Theo khía cạnh thứ mười một của phương án ví dụ thứ nhất, chất tăng cường độ bền thứ nhất và chất tăng cường độ bền thứ hai được trộn trước khi bổ sung vào vật liệu xi măng thủy lực, nhờ đó tạo thành hỗn hợp (còn được đề cập đến trong bản mô tả này là “tiền hỗn hợp”) của các chất tăng cường độ bền.

Theo các phương án ví dụ của khía cạnh thứ mười một, tỷ lệ khối lượng của chất tăng cường độ bền thứ nhất so với chất tăng cường độ bền thứ hai trong hỗn hợp của các chất tăng cường độ bền nằm trong khoảng từ 1:600 đến 10:1. Theo một ví dụ khác, tỷ lệ khối lượng này nằm trong khoảng từ 1:250 đến 1:8.5.

Theo khía cạnh thứ mười hai của phương án ví dụ thứ nhất, chất tăng cường độ bền thứ nhất là chất lỏng và chất tăng cường độ bền thứ hai là bột, bột này còn tùy ý bao gồm một hoặc nhiều chất trong số thạch cao, tro bay, xỉ lò cao, đá vôi, puzolan tự nhiên hoặc đất sét nung.

Theo khía cạnh thứ mười ba của phương án ví dụ thứ nhất, chất tăng cường độ bền thứ nhất và chất tăng cường độ bền thứ hai là chất như được mô tả ở khía cạnh thứ mười một, và ngoài ra chất tăng cường độ bền thứ nhất còn bao gồm một hoặc nhiều chất trong số: chất trợ nghiền, trong đó tỷ lệ khối lượng của chất trợ nghiền so với hợp

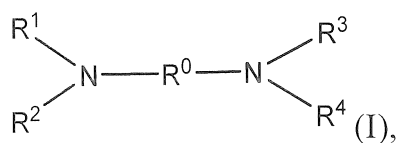
chất có công thức cấu tạo (I) nằm trong khoảng từ 60:1 đến 1:20; chất làm chậm sự đông kết, trong đó tỷ lệ khối lượng của chất làm chậm sự đông kết so với hợp chất có công thức cấu tạo (I) nằm trong khoảng từ 60:1 đến 1:20; chất đẩy nhanh sự đông kết, trong đó tỷ lệ khối lượng của chất đẩy nhanh sự đông kết so với hợp chất có công thức cấu tạo (I) nằm trong khoảng từ 200:1 đến 1:20; hoặc chất khử bọt, trong đó tỷ lệ khối lượng của chất khử bọt so với hợp chất có công thức cấu tạo (I) nằm trong khoảng từ 1,6:1 đến 1:50.

Theo các phương án ví dụ của khía cạnh thứ mười ba, chất tăng cường độ bền thứ nhất có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,001% đến 0,02% trên khối lượng khô của bột xi măng thủy lực, ít nhất một chất trợ nghiền được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,001% đến 0,06% trên khối lượng khô của bột xi măng thủy lực, chất làm chậm sự đông kết được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,001% đến 0,06% trên khối lượng khô của bột xi măng thủy lực, và chất đẩy nhanh sự đông kết được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,001% đến 0,2% trên khối lượng khô của bột xi măng thủy lực; chất khử bọt được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,0004% đến 0,0016% trên khối lượng khô của bột xi măng thủy lực.

Theo khía cạnh thứ mười bốn của phương án ví dụ thứ nhất, phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung vào vật liệu xi măng thủy lực một hoặc nhiều chất trong số các chất bao gồm chất phân tán xi măng, chất siêu dẻo hoặc chất khử nước. Ví dụ về các vật liệu thích hợp bao gồm polycarboxylat ete, polyme dạng lược polycarboxylat, chất ngưng tụ naphtalen sulfonat formaldehyt, chất ngưng tụ melamin sulfonat formaldehyt và muối lignosulfonat.

Theo phương án ví dụ thứ hai, sáng chế là chế phẩm xi măng được tạo ra bằng phương pháp được mô tả trong các khía cạnh từ khía cạnh thứ nhất đến thứ mười bốn của phương án ví dụ thứ nhất.

Theo phương án ví dụ thứ ba, sáng chế là chế phẩm phụ gia để sản xuất chế phẩm xi măng. Chế phẩm phụ gia bao gồm chất tăng cường độ bền thứ nhất và chất tăng cường độ bền thứ hai. Chất tăng cường độ bền thứ nhất bao gồm hợp chất có công thức cấu tạo (I):



trong đó mỗi nhóm R^1 , R^2 , R^3 và R^4 , độc lập là $-(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl-OH}$ và R^0 là $(\text{C}_1\text{-}$

C₄) alkylen.

Theo các khía cạnh của phương án ví dụ thứ ba, chất tăng cường độ bền thứ nhất có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 80 % khối lượng khô chế phẩm phụ gia ở dạng rắn; chất tăng cường độ bền thứ hai là natri sulfat, kali sulfat hoặc hỗn hợp các chất này; và chất tăng cường độ bền thứ hai có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 99,9 % đương lượng Na₂O khối lượng khô chế phẩm phụ gia ở dạng rắn.

Theo khía cạnh thứ nhất của phương án ví dụ thứ ba, trong công thức (I), mỗi nhóm R¹, R², R³ và R⁴, độc lập là -(C₂-C₃)alkyl-OH và R⁰ là (C₂-C₃)alkylen.

Theo khía cạnh thứ hai của phương án ví dụ thứ ba, chất tăng cường độ bền thứ nhất là tetrahydroxyetylenediamin (THEED).

Theo khía cạnh thứ ba của phương án ví dụ thứ ba, chế phẩm phụ gia còn bao gồm một hoặc nhiều chất khử bọt được mô tả ở khía cạnh thứ năm của phương án ví dụ thứ nhất.

Theo khía cạnh thứ tư của phương án ví dụ thứ ba, chế phẩm phụ gia còn bao gồm chất thay đổi độ nhớt để ổn định chất khử bọt được mô tả ở khía cạnh thứ sáu của phương án ví dụ thứ nhất.

Theo khía cạnh thứ năm của phương án ví dụ thứ ba, chế phẩm phụ gia còn bao gồm ít nhất một chế phẩm bổ sung được chọn từ nhóm bao gồm chất trợ nghiền, chất làm chậm sự đông kết hoặc chất đẩy nhanh sự đông kết, như được mô tả ở khía cạnh thứ chín của phương án ví dụ thứ nhất.

Vật liệu xi măng và chất tăng cường độ bền được mô tả ở các khía cạnh từ nhất nhất đến thứ mười bốn của phương án ví dụ thứ nhất.

Theo các khía cạnh của phương án ví dụ thứ ba, chất tăng cường độ bền và, tùy ý chất phụ gia bổ sung được bổ sung vào vật liệu xi măng trong bước một bước.

Muối kim loại kiềm đã được sử dụng trước đó để giải quyết vấn đề độ bền xi măng sớm thấp. Giải pháp này tồn tại một số khuyết điểm. Thứ nhất, muối kiềm đã được ghi nhận là làm giảm độ bền nén lâu dài, thường được xác định ở 28 ngày sau khi tạo thành. Thứ hai, tác dụng đẩy nhanh chỉ quan sát được ở nồng độ chất phụ gia cao, điều này làm giải pháp không có được hiệu quả kinh tế mong muốn. Các chất tăng cường độ bền sớm khác, như alkanolmonoamin (triethanolamin (TEA), triisopropanolamin (TIPA), diethanolisopropanolamin (DEIPA)), thể hiện tác dụng có chọn lọc phụ thuộc vào chế phẩm của vật liệu xi măng.

Hiện nay, hỗn hợp của muối kim loại kiềm (ví dụ, natri sulfat, kali sulfat và hỗn hợp các chất này) và các alkanoldiamin nhất định (ví dụ, THEED) được phát hiện đóng vai trò như chất tăng cường độ bền có hiệu lực của vật liệu xi măng thủy lực, cải thiện cả độ bền nén sớm và muộn trong một số trường hợp. Tác dụng của hỗn hợp có thể là hợp lực, tức là tác dụng của hỗn hợp lớn hơn tác dụng của mỗi thành phần cộng lại. Tác dụng hợp lực này cho phép sử dụng hàm lượng muối kim loại kiềm cuối cùng thấp, do đó duy trì tác dụng tích cực lên độ bền sớm mà không làm giảm độ bền muộn.

Ưu điểm cụ thể của chất phụ gia theo sáng chế là nó có thể được nghiền chung hoặc trộn lẫn với xi măng. Như được sử dụng trong bản mô tả này, các thuật ngữ “nghiền chung” và “trộn lẫn” được dùng để chỉ giai đoạn cụ thể của bước xử lý xi măng trong đó chất phụ gia được bổ sung vào. Các chất phụ gia có thể được bổ sung vào clinke trong giai đoạn nghiền hoàn thiện và do đó việc trộn lẫn giúp làm giảm yêu cầu năng lượng và tạo ra bột xi măng chảy tự do đồng nhất giảm xu hướng tạo thành các cục trong khi lưu trữ. Các chất phụ gia có thể được bổ sung vào làm hỗn hợp phụ gia vào xi măng bột trước khi kết hợp với, hoặc sau khi bổ sung nước khi thực hiện đông kết thủy lực xi măng. Ngoài ra, các chất phụ gia được mô trong bản mô tả này có thể được cung cấp ở dạng cô đặc tinh khiết, hoặc được pha loãng trong chế phẩm hệ nước, và có thể được sử dụng kết hợp với chất phụ gia hóa học khác, bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở: chất phụ gia đẩy nhanh, chất tạo khí, chất khử khí, chất phụ gia giảm nước, chất phụ gia làm chậm (như được xác định trong ASTM C494) và chất tương tự, và hỗn hợp các chất này. Chất phụ gia theo sáng chế có thể được sử dụng với xi măng thông thường hoặc xi măng trộn.

Người có hiểu biết trong lĩnh vực kỹ thuật, dựa vào bản mô tả chi tiết sáng chế trên đây, có thể sử dụng sáng chế để mở rộng rộng nhất phạm vi của nó. Các ví dụ sau đây được đưa ra để minh họa sáng chế, nhưng không được dùng để giới hạn sáng chế theo bất kỳ cách nào trừ khi được chỉ ra trong bộ yêu cầu bảo hộ đính kèm. Tất cả các phần và phần trăm đều ở dạng khối lượng, trừ khi được chỉ ra là khác và các chất phụ gia được thể hiện dưới dạng phần trăm thành phần hoạt tính ở dạng rắn trên khối lượng của xi măng khô (% s/c). Độ bền nén của các mẫu xi măng được xác định theo phương pháp EN 196-1. Các ví dụ sau đây được chuẩn bị sử dụng xi măng và clinke có bán trên thị trường.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Thông tin cơ bản về việc xác định đặc tính của chế phẩm cơ bản của các mẫu xi măng và clinke.

Chế phẩm cơ bản cho mỗi mẫu xi măng được sử dụng trong các ví dụ sau được xác định bằng huỳnh quang tia X (X-ray fluorescence - XRF). Các kết quả được thể hiện ở bảng 1 ở dạng % khối lượng. Các pha clinke được phân tích bằng nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction - QXRD) bằng phương pháp tinh chế Rietveld. Các kết quả được thể hiện ở bảng 2 ở dạng % khối lượng.

Bảng 1

Chế phẩm cơ bản bởi XRF (% khối lượng)

Xi măng	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
SiO ₂	20,9	19,5	21,3	21,9	21,9	19,9	20,1	20,34	21,55	19,87	21,0	20,79
Al ₂ O ₃	5,1	5,51	3,95	4,64	4,72	4,88	4,62	5,34	3,99	5,38	4,27	4,87
Fe ₂ O ₃	3,55	2,39	3,62	3,54	3,42	4,51	3,86	3,87	3,65	2,59	3,78	3,73
CaO	63,4	62,5	63,9	65,4	64,3	64,5	64,8	64,23	64,46	63,38	62,7	63,09
MgO	1,56	3,82	1,13	1,26	0,62	1,7	2,22	1,11	1,14	3,36	1,4	2,05
SO ₃	2,64	2,63	3,71	0,97	2,89	2,7	2,89	2,88	3,00	2,53	3,43	3,04
Na ₂ O	0,23	0,38	0,19	0,16	0,15	0,16	0,04	0,25	0,20	0,11	0,09	0,17
K ₂ O	0,36	0,06	0,24	0,61	0,46	0,18	0,16	0,47	0,24	0,01	0,39	0,71
TiO ₂	0,25	0,33	0,30	0,19	0,26	0,24	0,39	0,25	0,30	0,33	0,26	0,29
P ₂ O ₅	0,20	0,07	0,34	0,19	0,15	0,19	0,07	0,15	0,35	0,07	0,17	0,22
Mn ₂ O ₃	0,03	0,16	0,05	0,26	0,03	0,03	0,06	0,04	0,051	0,14	0,39	0,10
SrO	0,07	0,06	0,09	0,20	0,06	0,17	0,06	0,06	0,10	0,03	0,09	0,05
Cr ₂ O ₃	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,04	0,02	0,04	0,02	0,02
ZnO	0,04	0,06	0,02	0,03	0,06	0,01	0,01	0,13	0,02	0,07	0,03	0,01
L.O.I. (950 °C)	1,05	2,37	0,94	0,21	0,95	1	1,2	1,03	0,94	1,81	1,89	0,89
Tổng lượng	0,47	0,42	0,35	0,56	0,46	0,28	0,15	0,56	0,35	0,12	0,34	0,63

tương
đương
Na₂O

“L.O.I” là “loss on ignition” - hao hụt do bốc cháy

Bảng 2

Xi măng	Chế phẩm pha clinke bởi QXRD (% khối lượng)											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Alit	53,9	59,6	53,7	64,5	51,7	71,8	71,6	56,6	52,3	68,2	54,1	61,0
Belit	24,9	11,8	27,3	16,5	25,4	5,3	6,4	19,1	30,8	6,4	22,2	16,5
C4AF	10,5	5,4	9,2	9,3	8,7	11,6	10,3	10,1	10	8,3	11,1	10,2
C3A_cubic	3,0	6,5	1,1	1,7	3,9	1,9	2,0	3,5	1,0	6,4	1,4	2,6
C3A_ortho	1,4	4,1	1,0	1,0	2,3	1,6	1,3	3,1	1,0	0	0	1,1

Ví dụ 1: Việc kết hợp của THEED và natri sulfat tăng cường độ bền sớm của chế phẩm xi măng

Ví dụ này minh họa ảnh hưởng của việc kết hợp THEED và natri sulfat lên độ bền nén của vữa được sản xuất từ xi măng khác được mô tả trong ví dụ 1 ở ngày 1 sau tạo vữa.

Vữa được chuẩn bị theo quy trình thử nghiệm EN 196-1, trong đó trộn 450 gam xi măng với 225 gam nước và 1350 gam cát hỗn hợp đáp ứng mô tả EN 196-1. Bổ sung chất phụ gia vào nước trước khi bổ sung nước vào xi măng. Sử dụng vữa được chuẩn bị theo cách này để đổ mẫu lăng trụ 40 x 40 x 160 mm. Mẫu này được tác dụng lực nén cho đến khi nứt gãy sau 1 và 28 ngày bảo dưỡng. Tải trọng nứt gãy được chuyển thành độ bền nén (ở đơn vị MPa).

Dung dịch THEED + Na₂SO₄ được chuẩn bị ở hai bước. Đầu tiên, bổ sung Na₂SO₄ vào để đạt được hàm lượng cuối cùng là 0,4% khối lượng vật liệu xi măng trong nước trộn. Sau đó, bổ sung THEED vào để đạt được hàm lượng cuối cùng là 0,02% khối lượng vật liệu xi măng.

Cả hỗn hợp THEED + Na₂SO₄ và một mình dietanolisopropanolamin (DEIPA), ở 0,02% khối lượng vật liệu xi măng, đều được sử dụng làm chất phụ gia. Đối với mỗi

mẫu thử nghiệm, giá trị của độ bền nén của đối chứng (không chất phụ gia) được suy ra từ giá trị của độ bền nén của mẫu và kết quả được thể hiện thành đồ thị cột như được thể hiện ở Fig. 1.

Dữ liệu được thể hiện ở Fig. 1 chứng minh rằng tất cả các chế phẩm xi măng bao gồm hỗn hợp THEED+Na₂SO₄ đều tăng cường độ bền nén ngày 1. Ngoài ra, trong tất cả các chế phẩm, trừ một trường hợp được thể nghiệm tăng cường tác dụng của việc kết hợp THEED+Na₂SO₄ lên độ bền nén ngày 1 của các mẫu vữa có tác dụng của DEIPA vượt trội.

Ví dụ 2: Việc kết hợp của THEED và natri sulfat có tác dụng hợp lực lên độ bền sớm của chế phẩm xi măng

Ví dụ này minh họa tác dụng hợp lực giữ natri sulfat và THEED tại ngày 1 sau khi tạo vữa.

Sử dụng các mẫu xi măng được mô tả trong bảng 1 và 2, vữa được sản xuất như được mô tả trong ví dụ 1. Bổ sung natri sulfat vào để đạt được hàm lượng cuối cùng là 0,4% khối lượng vật liệu xi măng và bổ sung THEED vào để đạt được hàm lượng cuối cùng là 0,02% khối lượng vật liệu xi măng. Xác định độ bền nén ở 1 ngày và 28 ngày sau khi tạo vữa như được mô tả ở ví dụ 1.

Đối với mỗi mẫu thử nghiệm, giá trị của độ bền nén của đối chứng (không chất phụ gia) được suy ra từ giá trị của độ bền nén của mẫu và kết quả được thể hiện thành đồ thị cột như được thể hiện ở Fig. 2. Các kết quả chứng minh rằng tác dụng của việc kết hợp THEED và natri sulfat lên độ bền ở 1 ngày sau tạo vữa là, trong hầu hết trường hợp, cao hơn tác dụng của một mình natri sulfat hoặc một mình THEED.

Ngoài ra, dữ liệu này còn chỉ ra rằng việc kết hợp hai chất phụ gia có thể đem lại tác dụng hợp lực đáng ngạc nhiên. Để chứng minh hiệu tác dụng này, chỉ số hợp lực được tính toán theo phương trình sau:

$$\text{Chỉ số hợp lực} = \Delta(\text{Độ bền}_{\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{THEED}} - \text{Độ bền}_{\text{trắng}}) - (\Delta(\text{Độ bền}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - \text{Độ bền}_{\text{trắng}}) + \Delta(\text{Độ bền}_{\text{THEED}} - \text{Độ bền}_{\text{trắng}})),$$

trong đó, “độ bền” là giá trị độ bền nén của vữa mà bao gồm chất phụ gia ở chỉ số dưới (“trắng” là đối chứng “không có chất phụ gia”).

Nếu chỉ số hợp lực là dương, thì có sự hợp lực giữa hai chất phụ gia (tức là, tác dụng của sự kết hợp lớn hơn tổng tác dụng của mỗi chất phụ gia). Nếu chỉ số hợp lực

bằng không, thì có tác dụng bổ sung của chất phụ gia. Nếu chỉ số hợp lực là âm, thì có tác dụng đối kháng của việc kết hợp các chất phụ gia.

Giá trị của chỉ số hợp lực (ở Mpa) của hỗn hợp THEED + Na₂SO₄ được tính toán sử dụng dữ liệu được thể hiện ở Fig. 2. Các kết quả của phép tính này được thể hiện ở Fig. 3. Các kết quả này chỉ ra rằng trong tất cả các trường hợp, trừ bốn trường hợp được thử nghiệm, việc kết hợp của THEED và natri sulfat có tác dụng hợp lực.

Ví dụ 3: Việc kết hợp của THEED và natri sulfat tăng cường hợp lực độ bền muộn của chế phẩm xi măng

Ví dụ này minh họa tác dụng của việc kết hợp THEED và natri sulfat lên độ bền nén của vữa được sản tạo ra từ các xi măng khác nhau được mô tả ở bảng 1 và 2 ở 28 ngày sau khi tạo vữa và chứng minh rằng tác dụng của việc kết hợp natri sulfat và THEED ở 28 ngày sau tạo vữa là hợp lực.

Natri sulfat được biết đến là có ảnh hưởng bất lợi lên độ bền nén lâu dài (ví dụ, 28 ngày) của chế phẩm xi măng. Tuy nhiên, ngạc nhiên là, khi được sử dụng kết hợp với THEED, thì tránh được ảnh hưởng bất lợi của natri sulfat lên độ bền nén muộn của chế phẩm xi măng.

Độ bền nén của chế phẩm xi măng được mô tả trong ví dụ 2 được sử dụng ở 28 ngày sau tạo vữa. Đối với mỗi mẫu thử nghiệm, giá trị của độ bền nén của đối chứng (không chất phụ gia) được suy ra từ giá trị của độ bền nén của mẫu và kết quả được thể hiện thành đồ thị cột như được thể hiện ở Fig. 4. Các kết quả chỉ ra rằng, mặc dù một mình natri sulfat làm giảm đáng kể độ bền nén muộn của xi măng, việc kết hợp THEED và natri sulfat không chỉ vượt qua ảnh hưởng bất lợi này, tuy nhiên, trong thực tế, cải thiện độ bền nén muộn so với chế phẩm xi măng không chứa chất phụ gia.

Giá trị của chỉ số hợp lực được mô tả ở ví dụ 2 được tính toán sử dụng dữ liệu được thể hiện ở Fig. 4. Các kết quả của phép tính này được thể hiện ở Fig. 5. Các kết quả này chỉ ra rằng việc kết hợp THEED và natri sulfat có thể có tác dụng hợp lực ở 28 ngày sau tạo vữa.

Ví dụ 4: So sánh nguồn Alkanolamin/Ion kim loại kiềm

Ví dụ này đưa ra dữ liệu so sánh tác dụng lên độ bền nén của chế phẩm xi măng được tạo ra từ xi măng A (xem bảng 1 và 2 ở trên) và việc kết hợp nguồn alkanolamin/ion kim loại kiềm khác nhau.

Trong thí nghiệm này, hai muối kim loại kiềm (K_2SO_4 và Na_2SO_4) và THEED, trietanolamin (TEA), triisopropanolamin (TIPA) hoặc dietanolisopropanolamin (DEIPA) được sử dụng để tạo các mẫu bao gồm tám sự kết hợp khác nhau của các chất phụ gia và một mẫu đối chứng (“trắng”). Đối với mỗi sự kết hợp, thêm ion kim loại kiềm vào để đạt được hàm lượng cuối cùng là 0,2% đương lượng Na_2O khối lượng vật liệu xi măng và bổ sung THEED, TEA, TIPA hoặc DEIPA vào để đạt được hàm lượng cuối cùng là 0,02% khối lượng vật liệu xi măng.

Đối với mỗi mẫu thử nghiệm, giá trị của độ bền nén của đối chứng (không chất phụ gia) được suy ra từ giá trị của độ bền nén của mẫu và kết quả được thể hiện thành đồ thị cột như được thể hiện ở Fig. 6. Kết quả này cho thấy rằng, nhìn chung, chế phẩm xi măng mà bao gồm việc kết hợp K_2SO_4 và Na_2SO_4 và THEED, TEA, TIPA hoặc DEIPA có độ bền sớm được tăng cường. Tuy nhiên, việc kết hợp natri sulfat và THEED dẫn đến sự cải thiện lớn nhất ở 1 ngày. Ở 28 ngày, tác dụng có lợi của việc kết hợp bao gồm THEED được duy trì, như được chứng minh bởi dữ liệu được thể hiện ở Fig. 7.

Giá trị của chỉ số hợp lực, như được mô tả trong ví dụ 2, được tính toán sử dụng dữ liệu được thể hiện ở Fig. 6 và Fig. 7. Các kết quả được thể hiện ở Fig. 8 (1 ngày sau tạo vữa) và Fig. 9 (28 ngày sau tạo vữa).

Kết quả này chỉ ra rằng việc kết hợp THEED và natri sulfat là một trong số chỉ hai sự kết hợp được thử nghiệm có tác dụng hợp lực ở cả 1 ngày và 28 ngày sau tạo vữa.

Ví dụ 5: Ảnh hưởng của hàm lượng cuối cùng của chất phụ gia trong chế phẩm xi măng

Ví dụ này minh họa các tỷ lệ khác nhau của liều lượng natri sulfat và THEED.

Vữa được tạo ra từ xi măng A như được mô tả ở ví dụ 2. Bổ sung natri sulfat vào để đạt được hàm lượng cuối cùng được nêu (0,18%, 0,15%, 0,10% và 0% đương lượng Na_2O khối lượng vật liệu xi măng). Bổ sung THEED vào trước khi trộn ở các liều thay đổi để đạt được hàm lượng cuối cùng như được nêu ở Fig. 10, từ 0% đến 0,02% khối lượng vật liệu xi măng.

Độ bền nén của mẫu vữa được xác định ở 1 ngày sau tạo vữa. Các kết quả được thể hiện ở Fig. 10.

Ví dụ 6: Hỗn hợp THEED+Natri sulfat là chất trợ nghiền hiệu quả

Ví dụ này minh họa việc sử dụng hỗn hợp THEED+ Na_2SO_4 làm chất trợ nghiền. Hiệu quả nghiền được nghiên cứu trên máy nghiền bi quy mô phòng thí nghiệm.

Clinke và vi được làm nóng trước qua đêm và được để trong máy nghiền bi nóng ở 116 °C. Để so sánh hiệu quả nghiền, xi măng tham chiếu “R” được tạo ra sử dụng DIEG, chất trợ nghiền truyền thống. Bổ sung 0,69g DIEG vào 3325g clinke và 133g hemihydrat. Nghiền các thành phần này trong 2 giờ trong máy nghiền bi phòng thí nghiệm ở 116°C để tạo ra xi măng cho thử nghiệm. Thành phần hóa học của xi măng R được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3

Xi măng		R	S	T
Chất trợ nghiền	% khối lượng	DIEG	Na ₂ SO ₄ + THEED lỏng	Na ₂ SO ₄ + THEED rắn
	SiO ₂	21,22	21,14	21,16
	Al ₂ O ₃	5,28	5,19	5,21
	Fe ₂ O ₃	3,5	3,48	3,48
	CaO	63,59	63,45	63,38
	MgO	1,59	1,57	1,57
	SO ₃	2,8	3,01	3,01
	Na ₂ O	0,23	0,39	0,39
	K ₂ O	0,35	0,34	0,34
	TiO ₂	0,25	0,25	0,25
	P ₂ O ₅	0,2	0,2	0,2
	Mn ₂ O ₃	0,03	0,03	0,03
	SrO	0,07	0,07	0,07
	Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02
	ZnO	0,04	0,04	0,04
	LOI	0,71	0,71	0,7

Bổ sung mẫu thứ hai (mẫu “S”) bao gồm 0,69g THEED ở dạng lỏng và 6,90g Na₂SO₄ ở dạng bột được bổ sung vào 3325g clinke và 133g hemihydrat để thu được 0,02% THEED và 0,4% Na₂SO₄. Nghiền các thành phần này trong 2 giờ trong máy nghiền bi phòng thí nghiệm giống nhau ở 116°C để tạo ra xi măng cho thử nghiệm.

Trong trường hợp mẫu thứ ba (mẫu “T”), trộn 0,69g THEED với 6,90g Na₂SO₄

để thu hỗn hợp rắn. Bổ sung hỗn hợp THEED+Na₂SO₄ vào 3325g clinke và 133g hemihydrat. Trộn các thành phần này trong 2 giờ trong máy nghiền bi phòng thí nghiệm giống nhau ở 116°C để tạo ra xi măng cho thử nghiệm.

Độ mịn của ba loại xi măng thu được từ bước nghiền được xác định bằng phương pháp thấm khí (phương pháp Blaine (cm²/g)), bằng phương pháp Alpine Sieve (% lượng hạt đi qua sàng 45um) và bằng nhiễu xạ laze (phân bố kích thước hạt). Các kết quả đánh giá Blaine và Alpine được thể hiện ở bảng 4, trong đó các kết quả của thí nghiệm nhiễu xạ laze được thể hiện bằng đồ thị ở Fig. 11.

Bằng ba phương pháp xác định đặc tính hạt, phát hiện ra rằng kích thước hạt của các mẫu chứa THEED + Na₂SO₄ mịn hơn kích thước hạt của các mẫu được tạo ra với DIEG. Điều này cho thấy rằng việc sử dụng THEED + Na₂SO₄ làm giảm thời gian nghiền và do đó tiết kiệm năng lượng để đạt được độ mịn của xi măng tương tự so với sử dụng DIEG. Việc bổ sung THEED+Na₂SO₄ ở dạng thành phần riêng biệt hoặc ở dạng hỗn hợp của hai chất không làm thay đổi đáng kể kết quả Blaine và Alpine. Các kết quả từ nhiễu xạ laze ở Fig. 11 thể hiện hình ảnh chi tiết hơn của sự phân bố kích thước hạt. Việc bổ sung THEED+Na₂SO₄, cả ở dạng hỗn hợp rắn hoặc ở hai hợp chất riêng biệt, đều thu được kích thước hạt trung bình thấp hơn ngoài mong đợi khi so sánh với các mẫu được nghiền có mặt DIEG. Điều này cho thấy hiệu quả tốt hơn của hỗn hợp THEED/Na₂SO₄ làm chất phụ gia nghiền so với DIEG.

Bảng 4: Phân tích Blaine và Alpine

	Blaine (cm ² /g)	Alpine (% đi qua sàng 45um)
Xi măng R: DIEG	3341	92,76
Xi măng S: THEED Na ₂ SO ₄ lỏng	3257	98,12
Xi măng T: THEED Na ₂ SO ₄ rắn	3321	98,02

Ví dụ 7: Tăng cường độ bền từ xi măng được nghiền với THEED + Na₂SO₄

Bốn mẫu vữa được chuẩn bị theo quy trình EN196 được mô tả ở trên. Mẫu 1 và 2 được chuẩn bị sử dụng xi măng R được nghiền khi có mặt một mình dietylen glycol (DIEG) (ở 0,02% khối lượng vật liệu xi măng) từ ví dụ 6. Mẫu 3 được chuẩn bị sử dụng xi măng S được nghiền với hỗn hợp THEED+natri sulfat từ ví dụ 6, trong đó THEED

(lỏng) và natri sulfat (rắn) được bổ sung vào riêng biệt. Mẫu 4 được chuẩn bị sử dụng xi măng T được nghiền với hỗn hợp chứa cả THEED và natri sulfat được sử dụng trong ví dụ 6.

Vữa EN196, như được mô tả ở trên và độ bền nén của nó ở ngày 1 và ngày 3 được xác định. Các giá trị độ bền ngày 1 xác nhận sự tăng cường độ bền do việc bổ sung hỗn hợp THEED+Na₂SO₄, làm hỗn hợp chất phụ gia sau khi nghiền (mẫu 2) và làm chất trợ nghiền (mẫu 3 và 4) Các kết quả này cho thấy rằng tác dụng tăng cường của độ bền ngày 1 khi bổ sung hỗn hợp THEED+Na₂SO₄ cao hơn 10% ngoài mong đợi so với hỗn hợp được sử dụng làm chất phụ gia sau khi nghiền.

Bảng 5: Kích thước hạt và độ bền nén của vữa được tạo ra sử dụng chất trợ nghiền/chất tăng cường độ bền

		Độ bền 1 ngày			Độ bền 3 ngày		
		MPa	%	Denta	MPa	%	Denta
1	Xi măng R với DIEG	13,43	--	--	27,55	--	--
2	Xi măng R với DIEG + (THEED Na ₂ SO ₄) được trộn	14,42	107%	0,98	30,33	110%	2,78
3	Xi măng S THEED Na ₂ SO ₄	15,87	118%	2,43	30,63	111%	3,08
4	Xi măng T THEED Na ₂ SO ₄ rắn	15,83	118%	2,4	32,9	119%	5,35

Nội dung của tất cả các bằng sáng chế, đơn sáng chế được công bố và tài liệu tham khảo được trích dẫn trong bản mô tả này được viện dẫn nguyên văn.

Mặc dù sáng chế được thể hiện và mô tả cụ thể với tham chiếu đến các phương án ví dụ của sáng chế, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật có thể hiểu được rằng các thay đổi về dạng và các chi tiết có thể được thực hiện mà không xa rời khỏi phạm vi của sáng chế được bao hàm bởi bộ yêu cầu bảo hộ được đính kèm.

YÊU CẦU BẢO HỘ

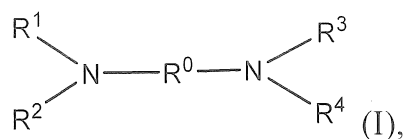
1. Phương pháp tạo ra chế phẩm xi măng, bao gồm các bước:

bổ sung chất tăng cường độ bền thứ nhất và chất tăng cường độ bền thứ hai vào vật liệu xi măng thủy lực,

trong đó:

tổng hàm lượng kiềm (đương lượng Na_2O) trong vật liệu xi măng thủy lực nằm trong khoảng từ 0,12% đến 0,7% khối lượng vật liệu xi măng;

chất tăng cường độ bền thứ nhất bao gồm hợp chất có công thức cấu tạo (I):



trong đó:

mỗi nhóm R^1 , R^2 , R^3 và R^4 độc lập là $-(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{alkyl-OH}$, và R^0 là (C_1-C_4) alkylen:

và

chất tăng cường độ bền thứ nhất được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,0005% đến 0,20% khối lượng vật liệu xi măng thủy lực;

chất tăng cường độ bền thứ nhất bao gồm tetrahydroxyetylenediamin (THEED);

chất tăng cường độ bền thứ hai là natri sulfat; và

chất tăng cường độ bền thứ hai được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,05% đến 0,30% đương lượng Na_2O tính theo khối lượng vật liệu xi măng thủy lực.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất tăng cường độ bền thứ hai được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,15% đến 0,30% đương lượng Na_2O tính theo khối lượng vật liệu xi măng thủy lực.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất tăng cường độ bền thứ hai được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,17% đến 0,25% đương lượng Na_2O tính theo khối lượng vật liệu xi măng thủy lực.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất tăng cường độ bền thứ nhất được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,0005% đến 0,04% khối lượng vật liệu xi măng thủy lực.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó mỗi nhóm R^1 , R^2 , R^3 và R^4 độc lập là $-(\text{C}_2-\text{C}_3)\text{alkyl-OH}$, và R^0 là $(\text{C}_2-\text{C}_3)\text{alkylen}$.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung ít nhất một chất khử bọt vào vật liệu xi măng thủy lực.

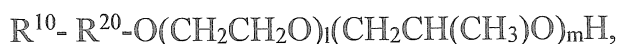
7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung vào vật liệu xi măng thủy lực ít nhất một hoặc nhiều chất khử bọt được chọn từ:

triisobutylphosphat;

rượu béo được etoxylat hóa, propoxylat hóa có công thức cấu tạo sau:



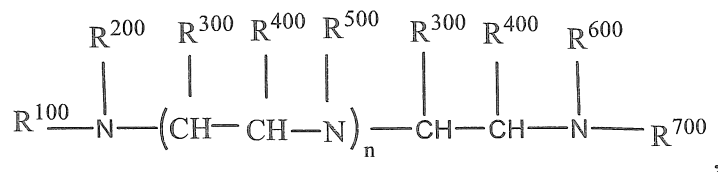
alkylphenol béo được etoxylat hóa, propoxylat hóa có công thức cấu tạo sau:



trong đó:

x là số nguyên từ 2 đến 18, l và m, độc lập mỗi lần xuất hiện, là số nguyên từ 3 đến 15; R^{10} là C4-C12 alkyl; và R^{20} là nhóm phenyl; hoặc

polyalkylen polyamin được polyalkoxylat hóa có công thức cấu tạo sau:



hoặc muối của nó, trong đó:

mỗi nhóm R^{100} , R^{200} , R^{300} , R^{400} , R^{500} , R^{600} và R^{700} độc lập là hydro, nhóm C₁-C₄ alkyl, -CH₂-OH hoặc -(AO)_y-R⁸, trong đó ít nhất một nhóm trong số các nhóm R^{100} , R^{200} , R^{300} , R^{400} , R^{500} , R^{600} và R^{700} là -(AO)_y-R⁸, và trong đó AO là propylen oxit ("PO") hoặc hỗn hợp của PO và etylen oxit ("EO"), trong đó tỷ lệ mol của PO so với EO là từ ít nhất 100:0 đến 100:90; y là số nguyên từ 4 đến 100; R⁸ là hydro hoặc nhóm C₁-C₁₂ alkyl; và n là 0 hoặc số nguyên từ 1 đến 100.

8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung vào vật liệu xi măng thủy lực chất thay đổi độ nhớt để ổn định chất khử bọt.

9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất tăng cường độ bền thứ nhất còn bao gồm một hoặc nhiều chất trong số các chất bao gồm triisopropanolamin (TIPA), trietanolamin (TEA), dietanolisopropanolamin (DEIPA) hoặc etanol diisopropanolamin (EDIPA).

10. Phương pháp theo điểm 1, trong đó:

tổng hàm lượng kiềm (đương lượng Na₂O) trong vật liệu xi măng thủy lực nhỏ hơn hoặc bằng 0,7% khối lượng vật liệu xi măng;

chất tăng cường độ bền thứ nhất bao gồm tetrahydroxyetylenđiamin (THEED) được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,001% đến 0,02% khối lượng vật liệu xi măng; và

chất tăng cường độ bền thứ hai được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,17% đến 0,25% đương lượng Na_2O tính theo khối lượng vật liệu xi măng thủy lực.

11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung vào vật liệu xi măng thủy lực ít nhất một thành phần bổ sung được chọn từ chất trợ nghiền, chất làm chậm sự đông kết hoặc chất đẩy nhanh sự đông kết.

12. Phương pháp theo điểm 1, trong đó vật liệu xi măng thủy lực bao gồm xi măng pooclan hoặc clinke xi măng, và tùy ý, còn bao gồm một hoặc nhiều chất trong số các chất bao gồm tro bay, xỉ lò cao kết hạt, đá vôi, puzolan tự nhiên hoặc đất sét nung.

13. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước trộn chất tăng cường độ bền thứ nhất và chất tăng cường độ bền thứ hai trước khi bổ sung chất tăng cường độ bền thứ nhất hoặc chất tăng cường độ bền thứ hai vào vật liệu xi măng thủy lực, nhờ đó tạo ra hỗn hợp các chất tăng cường độ bền.

14. Phương pháp theo điểm 13, trong đó tỷ lệ khối lượng của chất tăng cường độ bền thứ nhất so với chất tăng cường độ bền thứ hai trong hỗn hợp các chất tăng cường độ bền nằm trong khoảng từ 1:600 đến 10:1.

15. Phương pháp theo điểm 13, trong đó tỷ lệ khối lượng của chất tăng cường độ bền thứ nhất so với chất tăng cường độ bền thứ hai trong hỗn hợp của các chất tăng cường độ bền nằm trong khoảng từ 1:250 đến 1:8,5.

16. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất tăng cường độ bền thứ nhất là chất lỏng và chất tăng cường độ bền thứ hai là bột, bột này còn tùy ý được trộn với một hoặc nhiều chất trong số các chất bao gồm thạch cao, tro bay, xỉ lò cao, đá vôi, puzolan tự nhiên hoặc đất sét nung.

17. Phương pháp theo điểm 16, trong đó chất tăng cường độ bền thứ nhất còn bao gồm một hoặc nhiều chất trong số các chất bao gồm:

chất trợ nghiền, trong đó tỷ lệ khối lượng của chất trợ nghiền so với hợp chất có công thức cấu tạo (I) nằm trong khoảng từ 60:1 đến 1:20;

chất làm chậm sự đông kết, trong đó tỷ lệ khối lượng của chất làm chậm sự đông kết so với hợp chất có công thức cấu tạo (I) nằm trong khoảng từ 60:1 đến 1:20;

chất đẩy nhanh sự đông kết, trong đó tỷ lệ khối lượng của chất đẩy nhanh sự đông

kết so với hợp chất có công thức cấu tạo (I) nằm trong khoảng từ 200:1 đến 1:20; hoặc chất khử bọt, trong đó tỷ lệ khối lượng của chất khử bọt so với hợp chất có công thức cấu tạo (I) nằm trong khoảng từ 1,6:1 đến 1:50.

18. Phương pháp điểm 16, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước: bổ sung vào vật liệu xi măng thủy lực một hoặc nhiều chất phân tán xi măng, chất siêu dẻo hoặc chất khử nước.

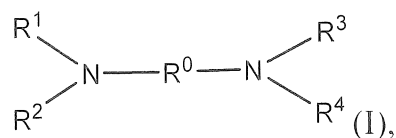
19. Chế phẩm xi măng được tạo ra bằng phương pháp theo điểm 1.

20. Chế phẩm phụ gia để sản xuất chế phẩm xi măng chứa:

chất tăng cường độ bền thứ nhất và chất tăng cường độ bền thứ hai,

trong đó:

chất tăng cường độ bền thứ nhất bao gồm hợp chất có công thức cấu tạo (I):



trong đó:

mỗi nhóm R^1 , R^2 , R^3 và R^4 độc lập là $-(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl-OH}$, và R^0 là $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkylen;

và

chất tăng cường độ bền thứ nhất có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 80% khối lượng khô của chế phẩm phụ gia ở dạng rắn;

chất tăng cường độ bền thứ nhất bao gồm tetrahydroxyetylenylendiamin (THEED) và ít nhất một hoặc nhiều chất trong số các chất bao gồm dietanolisopropanolamin (DEIPA) hoặc etanol diisopropanolamin (EDIPA);

chất tăng cường độ bền thứ hai là natri sulfat; và

chất tăng cường độ bền thứ hai có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 20% đến 99,9% đương lượng Na_2O tính theo khối lượng khô của chế phẩm phụ gia ở dạng rắn.

21. Chế phẩm phụ gia theo điểm 20, trong đó mỗi nhóm R^1 , R^2 , R^3 và R^4 độc lập là $-(\text{C}_2\text{-C}_3)\text{alkyl-OH}$, và R^0 là $(\text{C}_2\text{-C}_3)$ alkylen.

22. Chế phẩm phụ gia theo điểm 20, trong đó chế phẩm này còn chứa ít nhất một chất khử bọt.

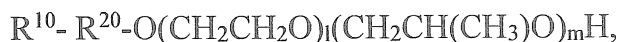
23. Chế phẩm phụ gia theo điểm 20, trong đó chế phẩm này còn chứa một hoặc nhiều chất khử bọt được chọn từ:

triisobutylphosphat;

rượu béo được etoxylat hóa, propoxylat hóa có công thức cấu tạo sau:



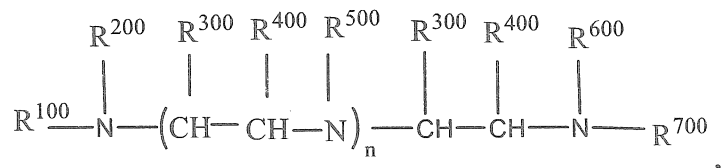
alkylphenol được etoxylat hóa, propoxylat hóa có công thức cấu tạo sau:



trong đó:

x là số nguyên từ 2 đến 18, l và m, độc lập mỗi lần xuất hiện, là số nguyên từ 3 đến 15; R^{10} là C4-C12 alkyl; và R^{20} là nhóm phenyl; hoặc

polyalkylen polyamin được polyalkoxylat hóa có công thức cấu tạo sau:



hoặc muối của nó, trong đó:

mỗi nhóm R^{100} , R^{200} , R^{300} , R^{400} , R^{500} , R^{600} và R^{700} độc lập là hydro, nhóm C₁-C₄ alkyl, -CH₂-OH hoặc -(AO)_y-R⁸, trong đó ít nhất một nhóm trong số các nhóm R^{100} , R^{200} , R^{300} , R^{400} , R^{500} , R^{600} và R^{700} là -(AO)_y-R⁸, và trong đó AO là propylen oxit ("PO") hoặc hỗn hợp của PO và etylen oxit ("EO"), trong đó tỷ lệ mol của PO so với EO là từ ít nhất 100:0 đến 100:90; y là số nguyên từ 4 đến 100; R⁸ là hydro hoặc nhóm C₁-C₁₂ alkyl; và n là 0 hoặc số nguyên từ 1 đến 100.

24. Chế phẩm phụ gia theo điểm 20, trong đó chế phẩm này còn chứa chất thay đổi độ nhớt để ổn định chất khử bọt.

25. Chế phẩm phụ gia theo điểm 20, trong đó chất tăng cường độ bền thứ nhất còn bao gồm một hoặc nhiều chất trong số các chất bao gồm triisopropanolamin (TIPA) hoặc trietanolamin (TEA).

26. Chế phẩm phụ gia theo điểm 20, trong đó chế phẩm này còn chứa ít nhất một thành phần bổ sung được chọn từ chất trợ nghiền, chất làm chậm sự đông kết hoặc chất đẩy nhanh sự đông kết.

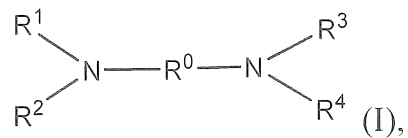
27. Phương pháp tạo ra chế phẩm xi măng, bao gồm các bước:

bổ sung chất tăng cường độ bền thứ nhất và chất tăng cường độ bền thứ hai vào vật liệu xi măng thủy lực,

trong đó:

tổng hàm lượng kiềm (đương lượng Na₂O) trong vật liệu xi măng thủy lực nằm trong khoảng từ 0,12% đến 0,7% khối lượng vật liệu xi măng;

chất tăng cường độ bền thứ nhất bao gồm hợp chất có công thức cấu tạo (I):



trong đó:

mỗi nhóm R^1 , R^2 , R^3 và R^4 độc lập là $-(C_1-C_4)alkyl-OH$, và R^0 là (C_1-C_4) alkylen;

và

chất tăng cường độ bền thứ nhất được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,0005% đến 0,20% khối lượng vật liệu xi măng thủy lực;

chất tăng cường độ bền thứ nhất bao gồm tetrahydroxyetylenediamin (THEED) và ít nhất một hoặc nhiều chất trong số các chất bao gồm dietanolisopropanolamin (DEIPA) hoặc etanol diisopropanolamin (EDIPA);

chất tăng cường độ bền thứ hai là natri sulfat; và

chất tăng cường độ bền thứ hai được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,05% đến 0,30% đương lượng Na_2O tính theo khối lượng vật liệu xi măng thủy lực.

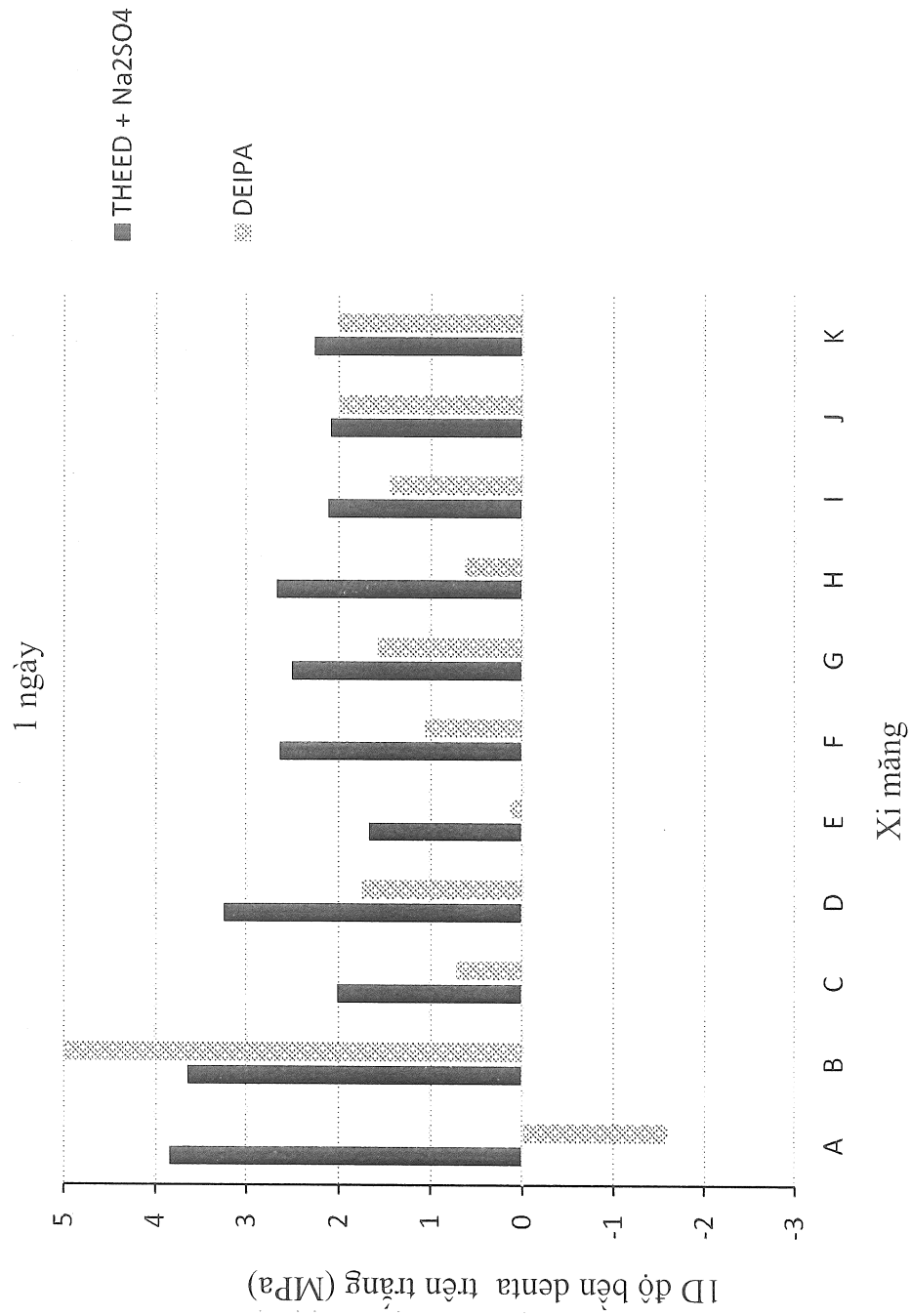


FIG. 1

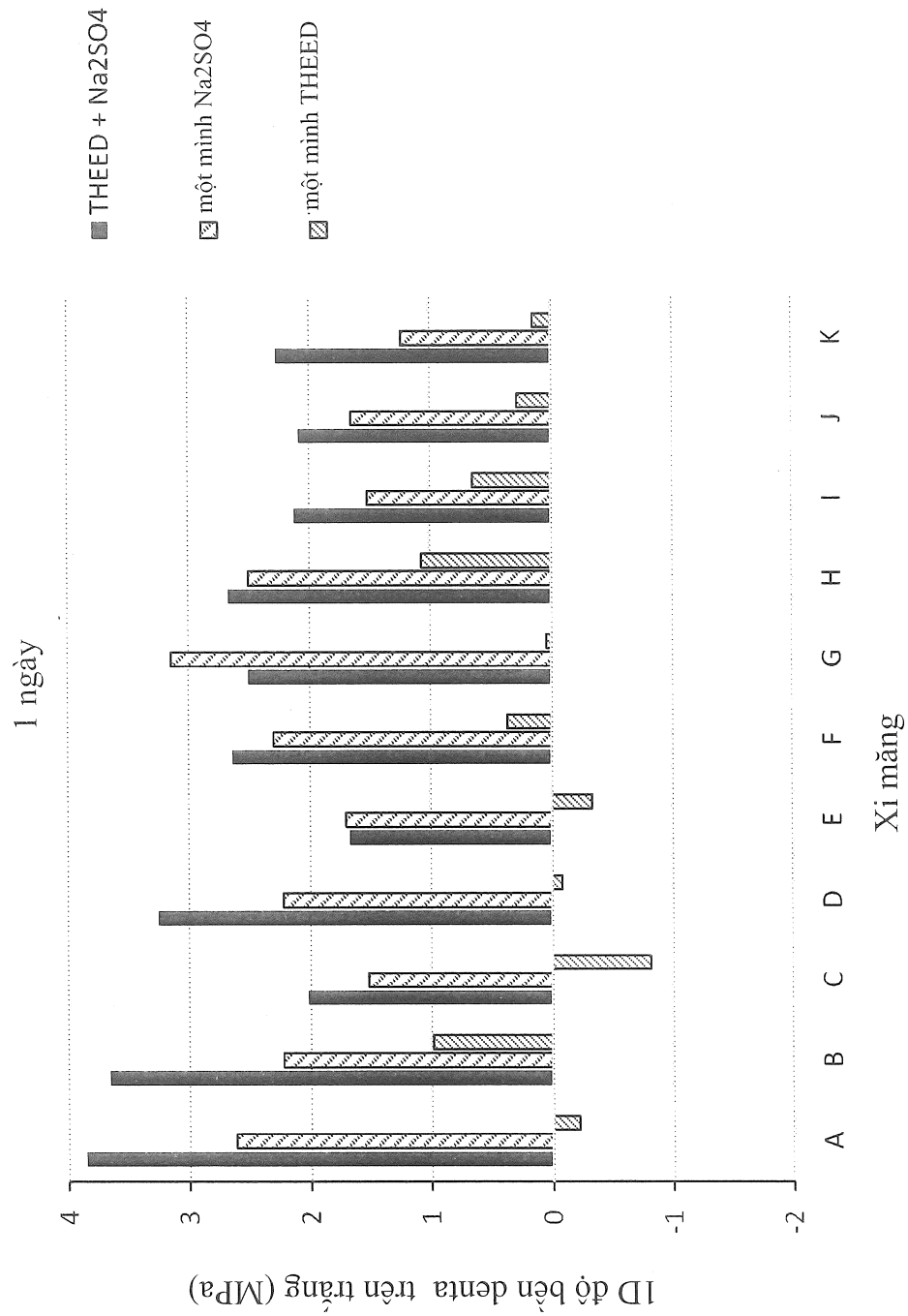


FIG. 2

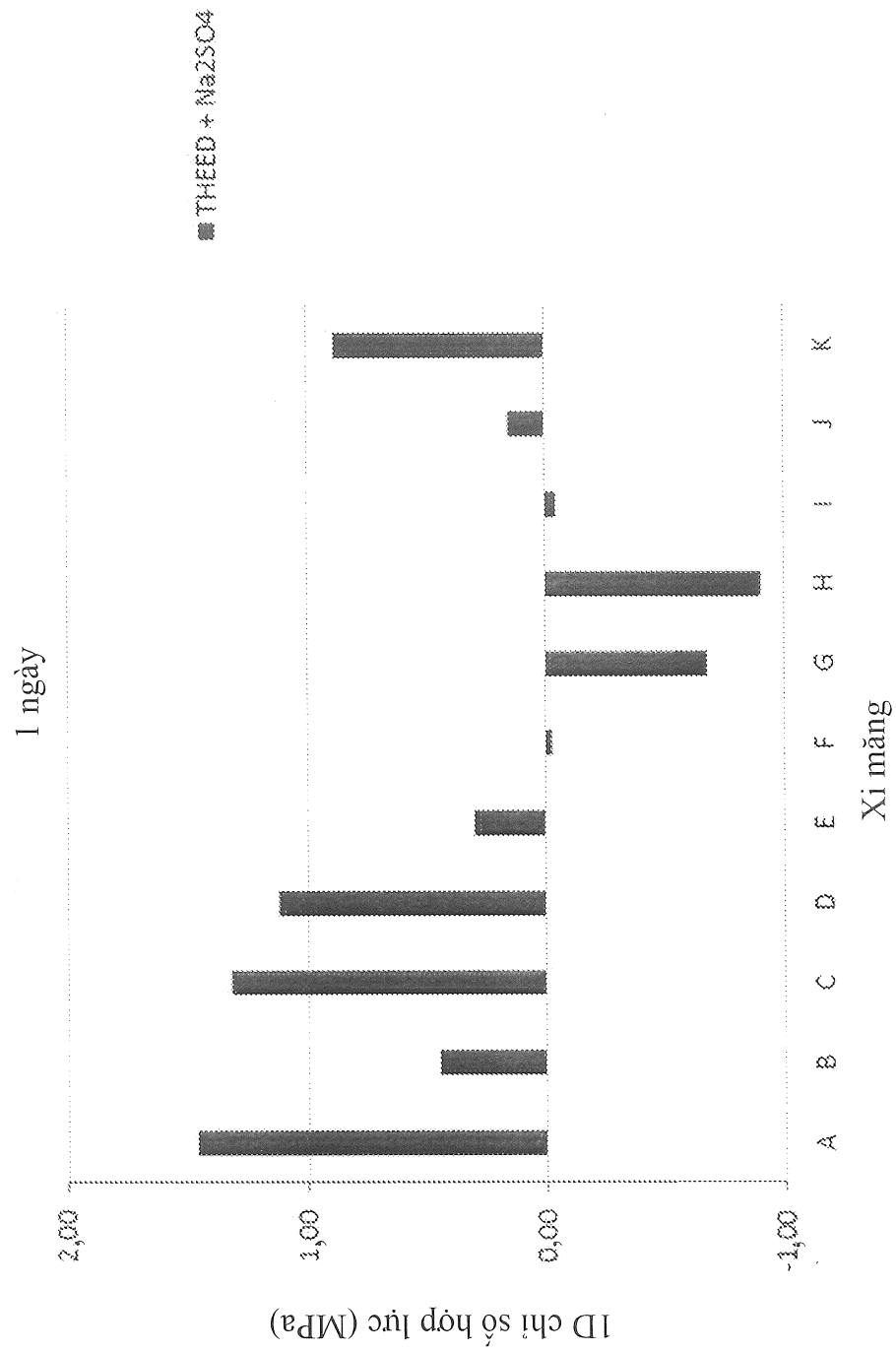


FIG. 3

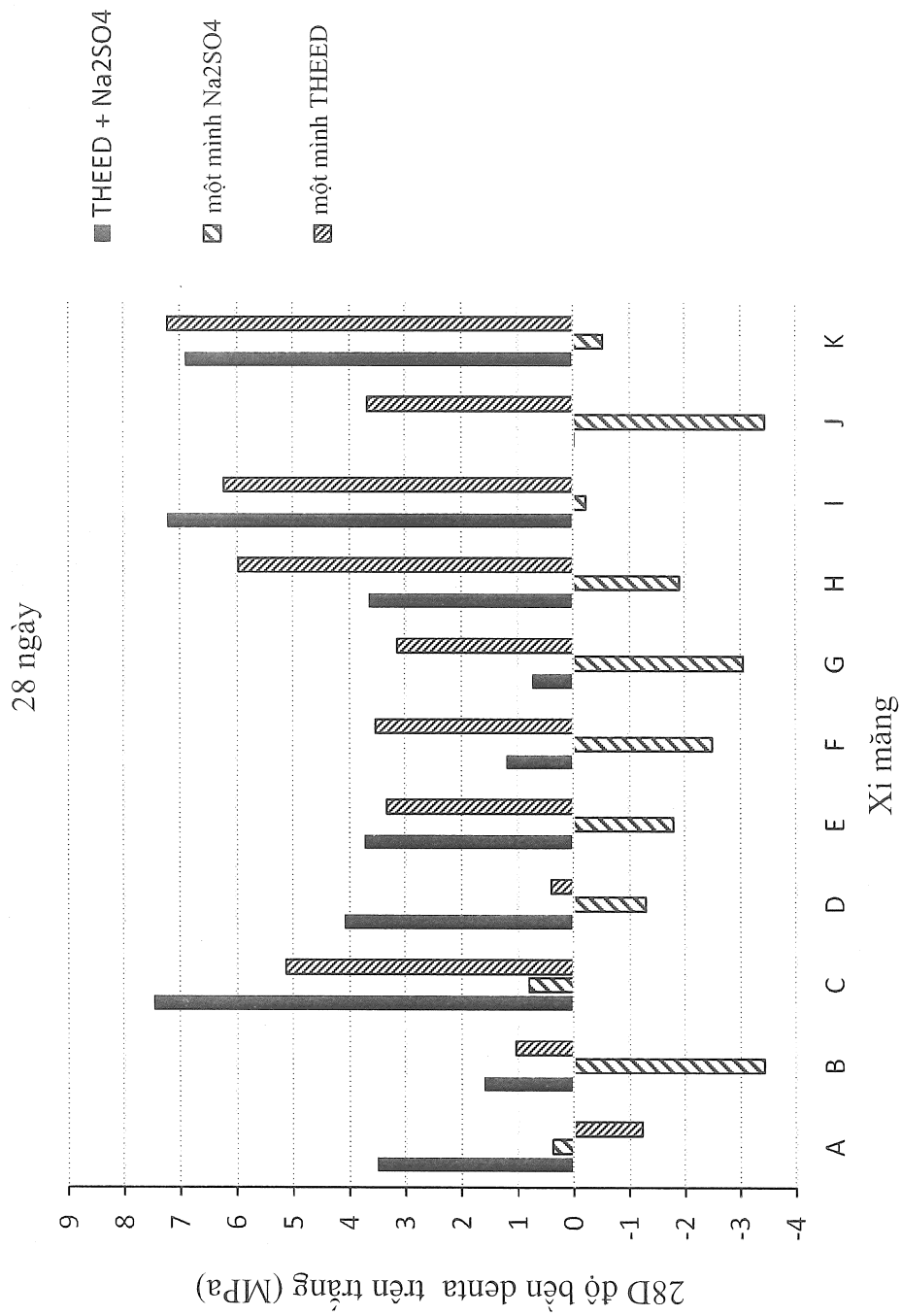


FIG. 4

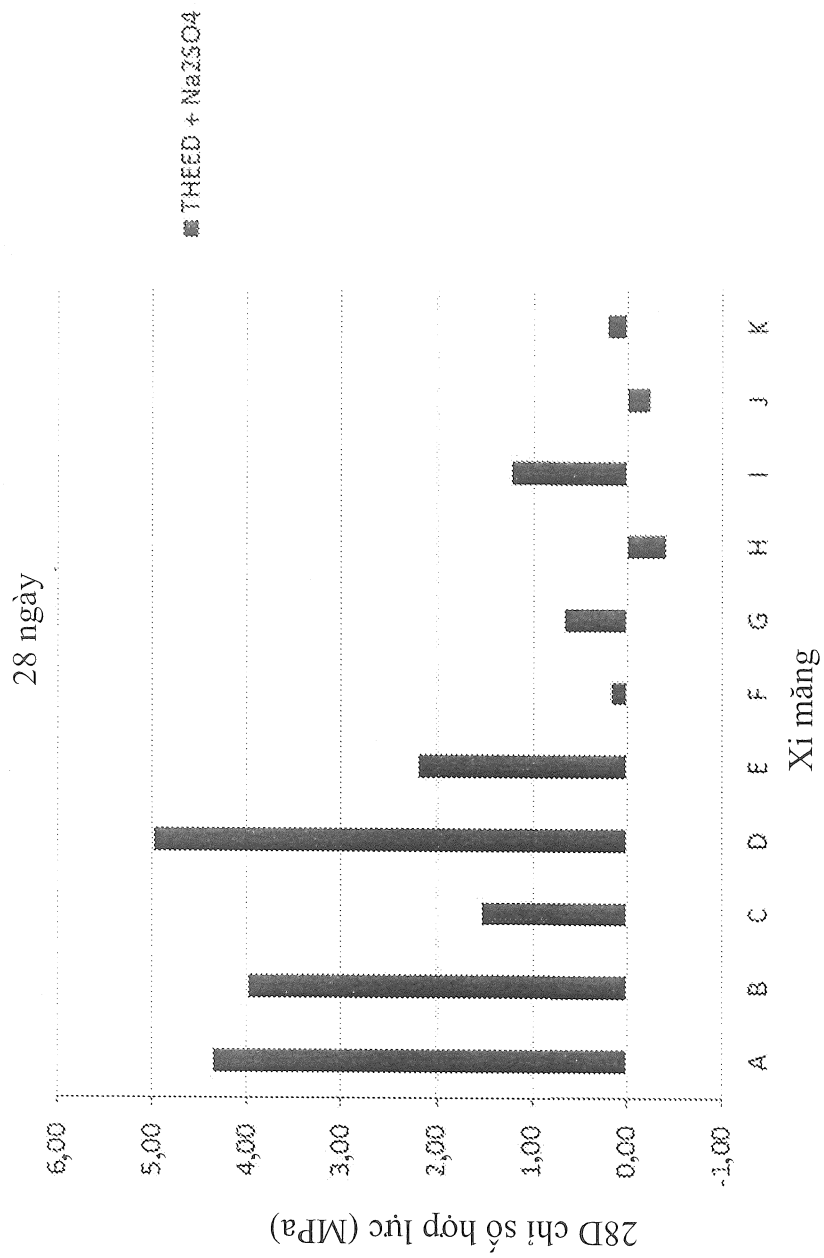


FIG. 5

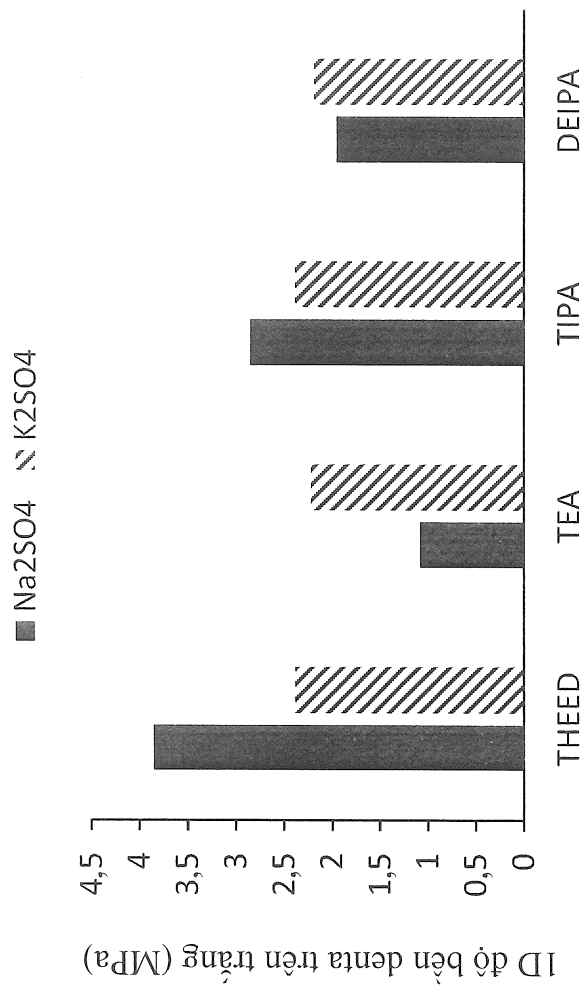


FIG. 6

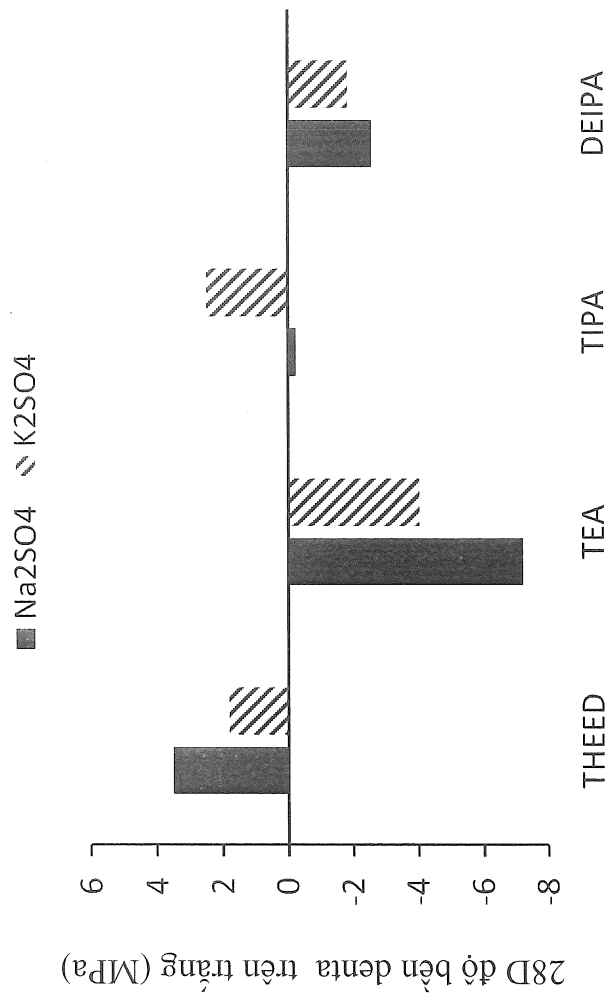


FIG. 7

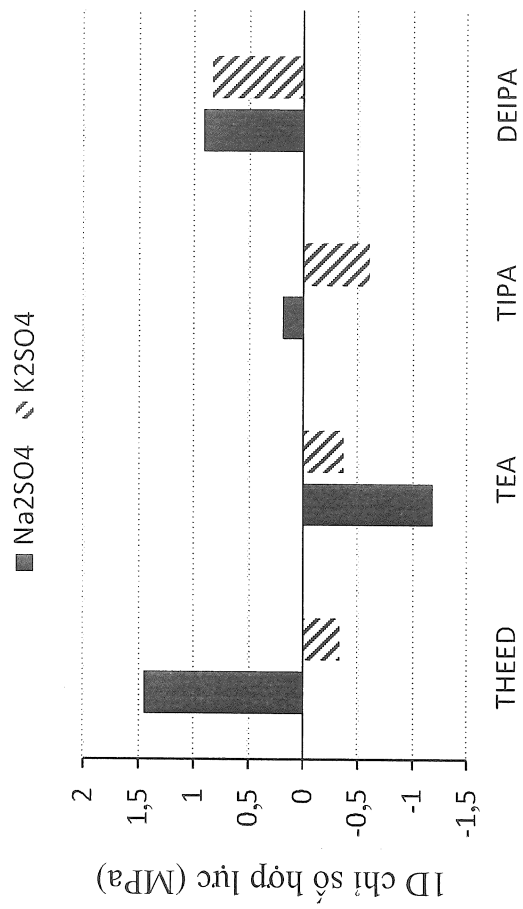


FIG. 8

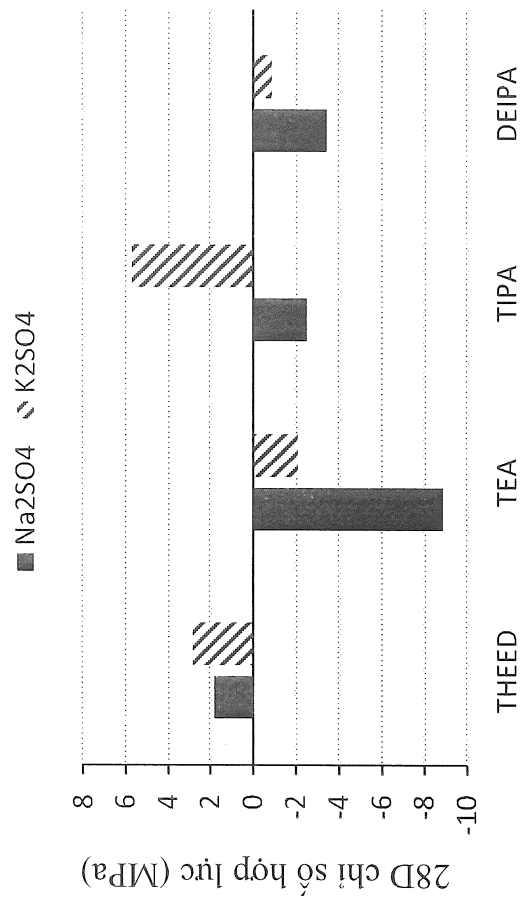


FIG. 9

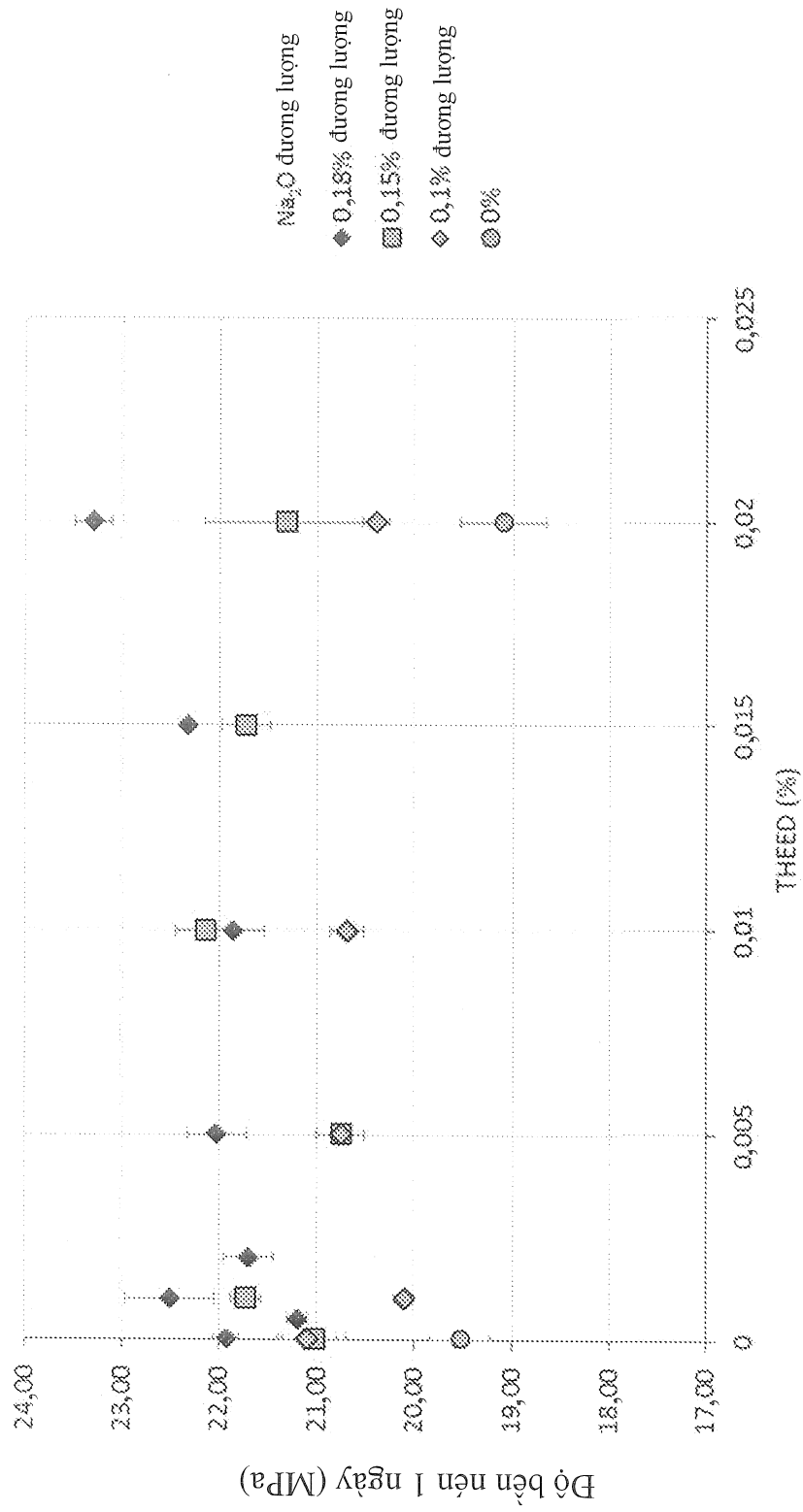


FIG. 10

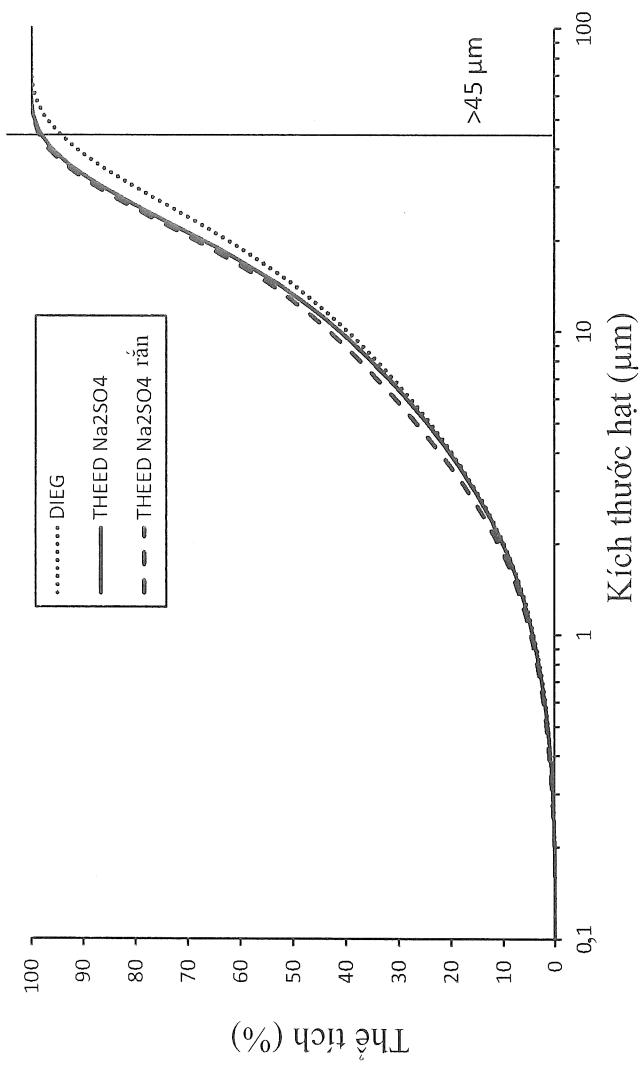


FIG. 11