



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103347911 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 22

(21) 申请号 201180067284. 0

(22) 申请日 2011. 11. 29

(30) 优先权数据

10194368. 6 2010. 12. 09 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 08. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/071276 2011. 11. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/076365 DE 2012. 06. 14

(73) 专利权人 巴斯夫聚合建材有限公司

地址 德国特洛斯特贝格

(72) 发明人 M·希纳贝克 F·迪斯克

M·比希勒 S·弗来库斯

S·弗里德里西

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

公司 11285

代理人 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

C08F 220/34(2006. 01)

C08F 220/60(2006. 01)

C08F 226/04(2006. 01)

C04B 24/26(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101528791 A, 2009. 09. 09,

US 2010168282 A1, 2010. 07. 01,

审查员 陈建超

权利要求书7页 说明书23页

(54) 发明名称

用于含流平剂的建筑材料混合物的添加剂

(57) 摘要

本发明涉及阳离子共聚物及其作为添加剂用于建筑材料体系、特别是基于硫酸钙的体系的用途。本发明的共聚物在含粘土以及不含粘土的石膏中产生加速键合断裂行为并且允许与共聚物同时使用的分散剂的无限制的减水能力。石膏体系中存在的粘土组分被阳离子聚合物掩蔽,从而使建筑材料混合物包含不含粘土的建筑材料混合物的特性。因而共聚物用作制剂,并且与抑制剂一起使用。

1. 一种共聚物, 由以下组成:

a) 16至95mol%的阳离子结构单元(A),

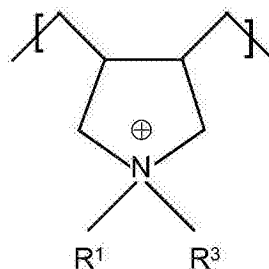
b) 5至55mol%的大分子单体结构单元(B), 和

c) 最高达80mol%的结构单元(C),

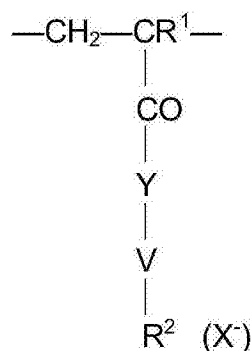
d) 最高达80mol%除结构单元(C)外的结构单元(D),

其中结构单元(A)包括至少一种以下通式(I)和/或(II)的单元:

(I)

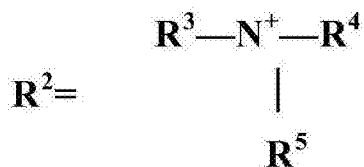


(II)



其中

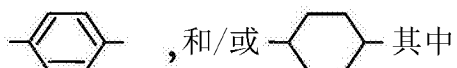
R¹每次出现时为相同或不同且代表氢和/或甲基,



R³、R⁴和R⁵每次出现时为相同或不同且各自独立地代表氢、具有1至20个碳原子的脂族烃部分, 具有5至8个碳原子的脂环族烃部分和/或具有6至14个碳原子的芳基, 或聚乙二醇基,

Y每次出现时为相同或不同且代表氧、-NH和/或-NR³,

V每次出现时为相同或不同且代表-(CH₂)ₓ-,



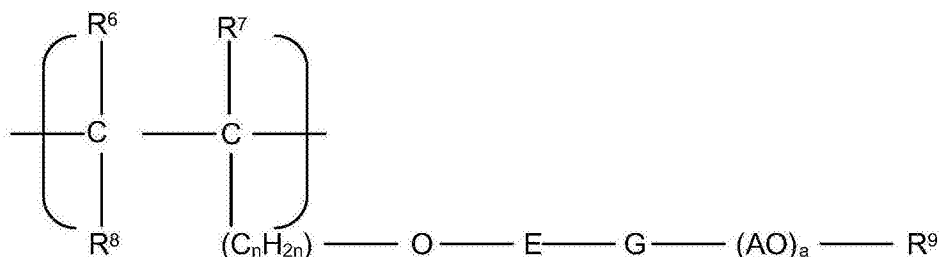
其中

x每次出现时为相同或不同且代表1至6的整数，

X每次出现时为相同或不同且代表卤素原子、C₁至C₄烷基硫酸根和/或C₁至C₄烷基磺酸根，

其中大分子单体结构单元(B)在聚合物中由通式(IIIa)和/或(IIIb)和/或(IV)表示：

(IIIa)



其中

R⁶、R⁷和R⁸每次出现时为相同或不同且各自独立地代表H和/或支化或未支化的C₁-C₄烷基；

E每次出现时为相同或不同且代表支化或未支化的C₁-C₆亚烷基、环己基、CH₂-C₆H₁₀、邻位取代的C₆H₄、间位取代的C₆H₄或对位取代的C₆H₄和/或不存在的单元；

G每次出现时为相同或不同且代表O、NH和/或CO-NH，或者当E是不存在的单元时，G也是不存在的单元；

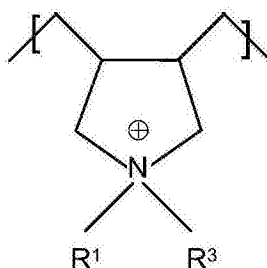
A每次出现时为相同或不同且代表C_xH_{2x}，其中x=2、3、4和/或5和/或CH₂CH(C₆H₅)；

n每次出现时为相同或不同且代表0、1、2、3、4和/或5；

a每次出现时为相同或不同且代表5至350的整数；

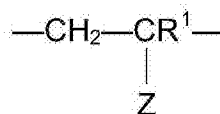
R⁹每次出现时为相同或不同且代表H、支化或未支化的C₁-C₄烷基、CO-NH₂和/或COCH₃；

(IIIb)



其中R³定义如上且在聚乙二醇基的情况下，聚乙二醇基具有5至350个环氧乙烷单元，

(IV)



其中

Z每次出现时为相同或不同且代表-COO(C_mH_{2m}O)_n-R¹⁰，其中

R^{10} 每次出现时为相同或不同且代表H和/或 C_1 至 C_4 烷基,其中

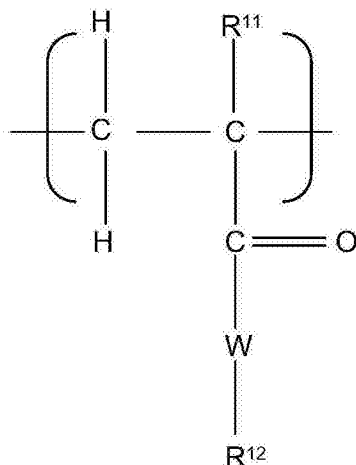
R^1 定义如上,且

$m=2,3,4$ 或 5 ,

$n=0$ 至 350 ;

结构单元(C)为选自至少一种选自具有以下通式(Va)和/或(Vb) 和/或(Vc)的代表物的单体类型的聚合产物:

(Va)



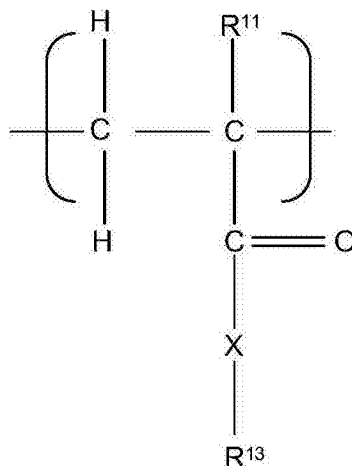
其中

R^{11} 每次出现时为相同或不同且代表H和/或支化或未支化的 C_1 - C_4 基团;

W每次出现时为相同或不同且代表O和/或NH;

R^{12} 每次出现时为相同或不同且代表支化或未支化的 C_1 - C_5 单羟基烷基;

(Vb)



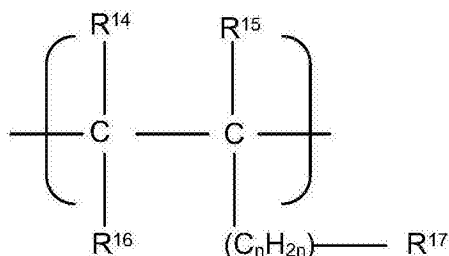
其中

R^{11} 定义如上,

X每次出现时为相同或不同且代表 $\text{NH}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$,其中 $n=1,2,3$ 或 4 ,和/或 $\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$,其中 $n=1,2,3$ 或 4 ,和/或不存在的单元;

R^{13} 每次出现时为相同或不同且代表OH、 SO_3H 、 PO_3H_2 、 $O-PO_3H_2$ 和/或对位取代的 $C_6H_4-SO_3H$ ，条件是当X为不存在的单元时， R^{13} 代表OH；

(Vc)



其中

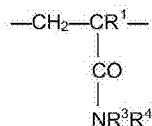
R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自相同或不同并且各自独立地代表H和/或支化或未支化的 C_1-C_4 烷基；

n 每次出现时为相同或不同且代表0、1、2、3和/或4；

R^{17} 每次出现时为相同或不同且代表 (C_6H_5) 、OH和/或 $-COCH_3$ ；

结构单元(D)由以下通式(VI)表示：

(VI)

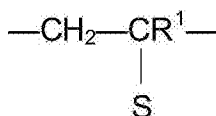


其中

R^1 、 R^3 和 R^4 各自定义如上；或者

结构单元(D)由以下通式(VII)表示：

(VII)



其中

S每次出现时为相同或不同且代表 $-COOM_k$ ，其中 R^1 定义如上且M代表选自以下系列的阳离子：氢、碱金属离子、碱土金属离子，其中 k =化合价；

其中所有组分的含量总计为100mol%。

2. 权利要求1的共聚物，其中在通式(IIIa)中，A每次出现时为相同或不同且代表 C_xH_{2x} ，其中 $x=2$ 。

3. 权利要求1的共聚物，其中在通式(IIIa)中，a每次出现时为相同或不同且代表10-200的整数。

4. 权利要求1的共聚物，其中在通式(IIIb)中，在 R^3 为PEG的情况下，PEG具有10至200个环氧乙烷单元。

5. 权利要求1的共聚物，其特征在于其包括份额为20至95mol%的阳离子结构单元(A)，或份额为10至40mol%的大分子单体结构单元(B)。

6. 权利要求5的共聚物，其特征在于其包括份额为40至80mol%的阳离子结构单元(A)。

7. 权利要求1或2的共聚物,其特征不在于结构单元(A)组成选自以下至少一种单体类型的系列的聚合产物:[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、[2-(丙烯酰基氨基)乙基]三甲基氯化铵、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基硫酸甲铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基硫酸甲铵、[3-(丙烯酰基氨基)丙基]三甲基氯化铵、[3-(甲基丙烯酰基氨基)丙基]三甲基氯化铵和/或二烯丙基二甲基氯化铵。

8. 权利要求1的共聚物,其中在通式(IV)中, $m=2$ 。

9. 权利要求1的共聚物,其中在通式(IV)中, $n=10$ 至200。

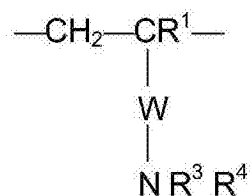
10. 权利要求1或2的共聚物,其特征不在于结构单元(B)组成选自以下系列的至少一种单体类型代表物:烯丙基聚乙二醇单乙烯基醚、甲基聚乙二醇单乙烯基醚、异戊二烯基聚乙二醇、聚乙二醇 乙烯基氧基丁基醚、聚乙二醇嵌段丙二醇乙烯基氧基丁基醚、甲基聚乙二醇嵌段丙二醇烯丙基醚、聚乙二醇甲基丙烯酸酯和/或甲基聚乙二醇嵌段丙二醇烯丙基醚。

11. 权利要求1或2的共聚物,其特征不在于结构单元(D)组成选自以下系列的至少一种单体类型代表物:丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-苯甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺和/或N-叔丁基丙烯酰胺。

12. 权利要求1或2的共聚物,其特征不在于结构单元(D)组成选自以下系列的至少一种单体类型代表物:丙烯酸、丙烯酸钠、甲基丙烯酸和/或甲基丙烯酸钠。

13. 权利要求1或2的共聚物,其特征不在于其另外包括最高达40mol%的由通式(VIII)表示的结构单元(E):

(VIII)



其中

W每次出现时为相同或不同且代表 $\text{—CO—O—(CH}_2\text{)}_x\text{—}$,

且

R^1 、 R^3 和 R^4 各自定义如上,且

x 为1至6的整数。

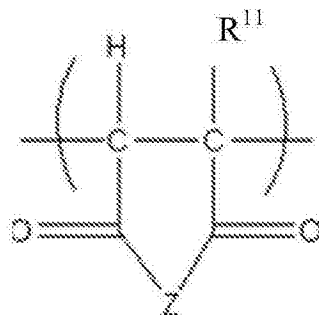
14. 权利要求13的共聚物,其特征不在于其另外包括0.1至30mol%的由通式(VIII)表示的结构单元(E)。

15. 权利要求13的共聚物,其中 x 为2或3的整数。

16. 权利要求13的共聚物,其特征不在于另外的结构单元(E)组成选自以下系列的至少一种单体类型代表物:[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]二甲胺、[3-(丙烯酰氨基)丙基]二甲胺、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲胺、[2-(丙烯酰氧基)乙基]二甲胺、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二乙胺和/或[2-(丙烯酰氧基)乙基]二乙胺。

17. 权利要求1或2的共聚物,其特征不在于除结构单元(A)和(B)以及任选地(C)、(D)和(E)外,其包括以下通式(IX)和/或(X)的结构单元(F):

(IX)

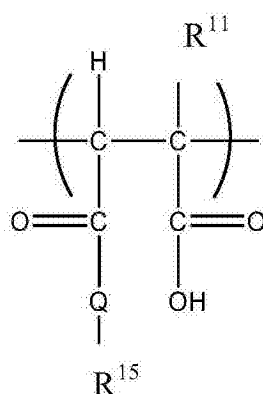


其中

R^{11} 定义如上,

Z每次出现时为相同或不同且代表O和/或NH;

(X)



其中

R^{11} 定义如上,

Q=O或NH,

R^{15} 每次出现时为相同或不同且代表H、 $(C_nH_{2n})-SO_3H$, 其中 $n=0, 1, 2, 3$ 或4; $(C_nH_{2n})-OH$, 其中 $n=0, 1, 2, 3$ 或4; $(C_nH_{2n})-PO_3H_2$, 其中 $n=0, 1, 2, 3$ 或4; $(C_nH_{2n})-OP_3H_2$, 其中 $n=0, 1, 2, 3$ 或4; $(C_6H_4)-SO_3H$; $(C_6H_4)-PO_3H_2$; $(C_6H_4)-OP_3H_2$ 和/或 $(C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_a-R^{16}$, 其中 $m=0, 1, 2, 3$ 或4, $e=0, 1, 2, 3$ 或4, $A'=C_{x'}H_{2x'}$, 其中 $x'=2, 3, 4$ 或5和/或 $CH_2C(C_6H_5)H-$, $a=1$ 至350的整数, 其中 R^{16} 每次出现时为相同或不同且代表支化 或未支化的 C_1-C_4 烷基。

18. 权利要求1至17中任一项的共聚物的用途, 作为含无机粘合剂的水性建筑产品体系的外加剂。

19. 权利要求18的用途, 其中所述无机粘合剂为硫酸钙基粘合剂。

20. 权利要求18的用途, 其中无机粘合剂为硫酸钙半水合物、石膏或硬石膏, 以及石灰。

21. 权利要求18的用途, 用于掩蔽粘土组分和/或用于分散。

22. 权利要求18至21中任一项的用途, 在制备含硫酸钙悬浮体中的用途。

23. 权利要求18至21中任一项的用途, 在干砂浆混合物、抹灰体系以及在制备面板形元件中的用途。

24. 权利要求23的用途, 其中所述面板形元件是石膏板、填料和地板衬。

25. 权利要求18至21中任一项的用途, 结合至少一种以下类型的其它分散剂的用途: 聚羧酸酯醚、聚羧酸酯酯、含磷缩聚产物、萘磺酸酯-甲醛缩合产物(BNS)和三聚氰胺磺酸酯-

甲醛缩合产物(MSF)。

26. 含权利要求1至17中任一项的共聚物以及任选地用于硫酸钙基建筑产品体系的凝结阻滞剂的制剂,制剂的份额共计不超过10重量%,基于其固含量计,所述阻滞剂选自以下系列:螯合剂,即络合剂;磷酸盐、麟酸盐或糖、酒石酸、琥珀酸、柠檬酸、葡糖酸盐、马来酸、聚丙烯酸及其盐以及Retardan或其混合物。

27. 权利要求26的制剂,其中制剂的份额为2.0至8.0重量%。

28. 权利要求26的制剂,其中制剂的份额在4.0至6.5重量%范围内。

29. 权利要求26的制剂,其中螯合剂为乙二胺四乙酸和二乙三胺五乙酸。

用于含流平剂的建筑材料混合物的添加剂

[0001] 本发明涉及新型共聚物及其作为外加剂用于建筑产品体系的用途。

[0002] 已知无机粘合剂通常与分散体形式的外加剂混合以改进粘合剂的可加工性,即捏合性、延展性、喷涂性、可泵性或流动性。该外加剂能够分散由固体材料形成的附聚物,能够使形成的颗粒分散并且因此改进可加工性。该作用还可以以具体的方式用于制造含水硬性粘合剂(如水泥或石灰或其它无机粘合剂,例如基于硫酸钙的那些粘合剂)的建筑产品混合物。

[0003] 为使基于提及的粘合剂的这些建筑产品混合物转化为即用的、可加工的形式,与随后水合/硬化步骤所需水量相比,通常需要使用显著更多的混合水。过量水—随后蒸发—在硬化的建筑产品主体中形成空隙,这会导致机械强度和稳定性显著变差。

[0004] 对于给定的加工连贯性而言用于减少该过量的水比例和/或对于给定的水/粘合剂比例而言改进可加工性的外加剂通常称为减水剂或流平剂。例如,由WO 2005/075529明显可见,该试剂实际上具体为通过酸单体与聚醚大分子单体的自由基共聚合形成的共聚物(基于聚羧酸酯醚的流平剂)。

[0005] 对于建筑产品制剂而言不罕见的是无机粘合剂的使用与具有相对高吸附组分(adsorptive fraction)的附聚物的使用相结合。“附聚物的吸附组分”应理解为是指更具体而言具有高的表面积和/或大的孔隙率大和/或为粘土矿物的形式和其表面对基于聚羧酸酯醚的流平剂具有吸引性的附聚物中的那些颗粒。这样,基于聚羧酸酯醚的流平剂与吸附性附聚物强烈相互作用和/或不可逆地纳入至吸附性附聚物的孔中,因此流平剂分子不再可用于分散无机粘合剂的颗粒,特别是水泥或石膏颗粒。这最终具有不想要的结果:基于聚羧酸酯醚的流平剂的作用大大降低,其不利地影响建筑产品制剂的可加工性和/或固化的建筑产品制剂的机械质量。

[0006] 当使用含粘土的各种石膏并且特别是天然石膏时,观察到使用的合适量的分散剂(流平剂)类似于被附聚物的吸附组分的粘土矿物吸附并且因此不再可用于塑化石膏块中的石膏半水合物。

[0007] 对解决该问题的一个尝试包括使用所谓的牺牲物质以在粘结至粘土颗粒的表面中胜过分散剂,并且因此掩蔽这些粘土颗粒,使其不能接近分散剂,或基本上使粘土颗粒絮凝。

[0008] US 6,352,952 B1记载了包括含E0/P0的梳形聚合物的水性水泥组合物作为超级增塑剂塑化剂以及蒙脱石型的粘土。粘土组分还能够通过溶胀而吸附增塑剂。为防止该吸附作用,使用了无机阳离子、有机阳离子、极性有机分子或粘土专用分散剂。特别提及了磷酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯和葡糖酸酯。然而,该类体系不能用于含石膏的块,因其过多地减缓了含石膏的块的凝结。

[0009] US 7,261,772 B1记载了石膏组合物,其除水、石膏和粘土外还包括聚氧化烯、胺化合物和梳形共聚物。梳形共聚物包括聚醚大分子单体和丙烯酸单体的重复单元,即广义的聚羧酸酯醚。胺组分的存在是强制性的。然而,这是不利的:挥发性胺在通常用于干燥石膏板的高温下倾向于造成严重的气味危害。因此,胺仅有限地用作石膏体系的粘土改性组

分。

[0010] 聚碳酸酯醚通常导致石膏基粘合剂延缓凝结,特别是在相对高的剂量时。分散剂用于天然石膏的另一问题为粘土会污染天然石膏,这是因为粘土会大大地降低/消除分散剂的减水能力。

[0011] WO 2008/049549 A2公开了疏水改性的阳离子共聚物,其具有至少三种互相不同的结构单元并且其结合阴离子表面活性剂以在水性建筑产品体系中实现改进的保水性。由于其大分子单体结构单元,该类共聚物——其结构单元a)可以包括最高达15mol%的衍生自N,N-二甲基二烯丙基氯化铵和N,N-二乙基二烯丙基氯化铵的阳离子结构单元——显示出明显相关的增稠特性。

[0012] 本发明的目的在于提供用于建筑产品混合物的新型聚合物添加剂,在加入相对而言极少的混合水后,提供一种石膏浆体形式的易加工的建筑产品制剂,该制剂固化后,特别是即使石膏具有相对高的例如粘土形式的吸附组分时,具有良好的机械特性。

[0013] 现已发现,本发明目的通过由以下组成的共聚物而实现:

[0014] a)16至95mol%的阳离子结构单元(A),

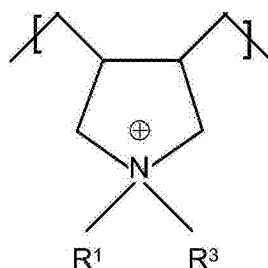
[0015] b)5至55mol%的大分子单体结构单元(B),和

[0016] c)最高达80mol%的结构单元(C),

[0017] d)最高达80mol%的除结构单元(C)外的结构单元(D),

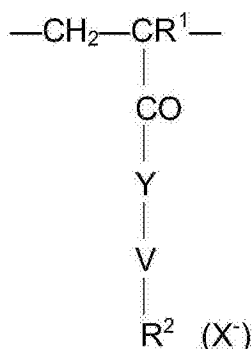
[0018] 其中结构单元(A)包括至少一种以下通式(I)和/或(II)的单元:

(I)



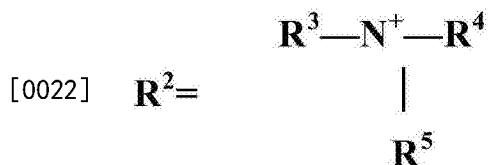
[0019]

(II)



[0020] 其中

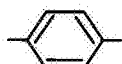
[0021] R¹每次出现时为相同或不同且代表氢和/或甲基,



[0023] R^3 、 R^4 和 R^5 每次出现时为相同或不同且各自独立地代表氢、具有1至20个碳原子的脂族烃部分,具有5至8个碳原子的脂环族烃部分和/或具有6至14个碳原子的芳基,或聚乙二醇基,

[0024] Y每次出现时为相同或不同且代表氧、-NH和/或- NR^3 ,

[0025] V每次出现时为相同或不同且代表 $-(\text{CH}_2)_x-$,

[0026] , 和/或  其中

[0027] x每次出现时为相同或不同且代表1至6的整数,

[0028] X每次出现时为相同或不同且代表卤素原子、 C_1 -至 C_4 烷基硫酸根和/或 C_1 -至 C_4 烷基磺酸根。

[0029] 关于本发明的共聚物主要为阳离子梳形聚合物,其在含粘土以及不含粘土的石膏中不具有阻滞特性并且对任何可能的凝结加速特性不具有不利影响。特别是在含粘土的石膏中,阳离子梳形聚合物还通过与阳离子梳形聚合物同时使用的分散剂而具有未缩减的减水特性。石膏中的粘土被阳离子聚合物掩蔽,从而使建筑产品混合物呈现不含粘土的建筑产品混合物的特性。

[0030] 表述“ CaSO_4 基”在本文中应理解是指无水和水合物形式的硫酸钙,例如石膏、无水石膏、二水合硫酸钙和半水合硫酸钙。

[0031] 术语“石膏”在本文中可以与硫酸钙互换使用,而硫酸钙可以以其具有和不具有结晶水的不同无水和水合形式存在。天然石膏主要包括二水合硫酸钙。天然存在的不含结晶水的硫酸钙已知为“无水石膏”。除其天然存在的形式外,硫酸钙通常为工业过程的副产物,且随后称为“合成石膏”。烟道气体脱硫是来自工业方法的合成石膏的常见实例。合成石膏还是磷酸或氢氟酸制备方法的副产物,该情况下形成半水合形式,例如 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 。常用石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)可以通过煅烧以除去水合的水。 α 或 β -半水合物为各种煅烧方法的常见产物。 β -硫酸钙半水合物由在开放容器中快速加热形成,其中水快速蒸发同时留下空隙。石膏在密封高压釜中脱水形成 α -半水合物。该情况下结晶形式相对不受影响,因此该粘合剂需水量少于 β -半水合物需水量。另一方面,石膏半水合物加水后再次水合形成二水合物晶体。石膏的完全水合通常在数分钟至数小时内进行,这与水泥相比加工时间缩短,因为水泥完全水合需要数小时至数天。这些特性使石膏在各种应用领域中成为作为粘合剂的水泥的具有吸引力的替代品。此外,完全固化的石膏产物具有显著的硬度和压缩强度。

[0032] 硫酸钙半水合物形成至少两种结晶形式: α -煅烧石膏通常在密封的高压釜中脱水。对于各种应用的选择是 β -煅烧石膏,因其可得性更好并且出于经济观点考虑其具有很多优点。然而,这些优点在某种程度上被全部抵消,这是因为 β -煅烧石膏转化为完全可流动浆体时的需水量更高。此外,经干燥的石膏产品倾向于显示出一定的缺点,这是由于固化过程中保留在结晶母体中的水残留量造成的。因此,与使用少量混合水制备的石膏产品相比,相应的产品显示出更低的硬度。

[0033] 例如以粘土形式的“吸附组分”在本发明中应理解为意指可溶胀的且更具体而言是水溶胀的粘土,例如蒙脱石、蒙脱土、膨润土、蛭石、锂蒙脱石以及高岭土和长石。

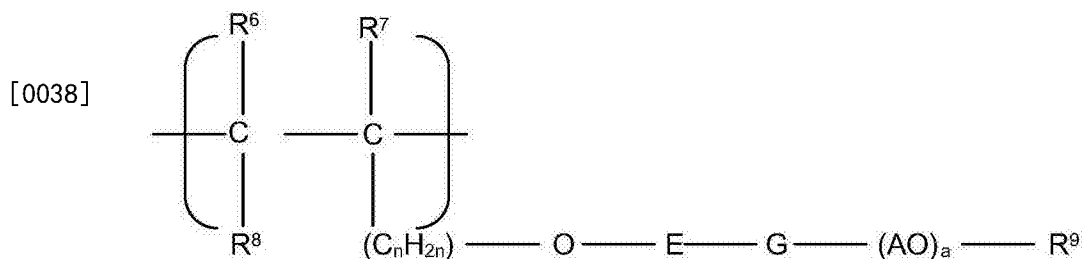
[0034] 总而言之,石膏的加工可通过加入流平剂而被积极影响。

[0035] 在一个优选的形式中,本发明提供共聚物,其包括份额为20至95mol%且更优选40至80mol%的阳离子结构单元(A),和/或份额为10至40mol%的大分子单体结构单元(B)。

[0036] 根据本发明,结构单元(A)优选为选自以下至少一种单体类型的系列的聚合产物:
[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、[2-(丙烯酰基氨基)乙基]三甲基氯化铵、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基硫酸甲铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基硫酸甲铵、[3-(丙烯酰基氨基)丙基]三甲基氯化铵、[3-(甲基丙烯酰基氨基)丙基]三甲基氯化铵和/或二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)。

[0037] 大分子单体结构单元(B)优选在聚合物中由通式(IIIa)和/或(IIIb)表示:

(IIIa)



[0039] 其中

[0040] R^6 、 R^7 和 R^8 每次出现时为相同或不同且各自独立地代表H和/或支化或未支化的 C_1 - C_4 烷基;

[0041] E每次出现时为相同或不同且代表支化或未支化的 C_1 - C_6 亚烷基、环己基、 CH_2 - C_6H_{10} 、邻位取代的 C_6H_4 、间位取代的 C_6H_4 或对位取代的 C_6H_4 和/或不存在的单元;

[0042] G每次出现时为相同或不同且代表O、NH和/或CO-NH,或者当E是不存在的单元时,G也是不存在的单元;

[0043] A每次出现时为相同或不同且代表 C_xH_{2x} ,其中 $x=2,3,4$ 和/或5(优选 $x=2$)和/或 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$;

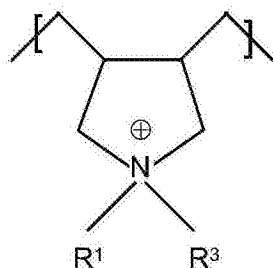
[0044] n每次出现时为相同或不同且代表0、1、2、3、4和/或5;

[0045] a每次出现时为相同或不同且代表5至350(优选10-200)的整数;

[0046] R^9 每次出现时为相同或不同且代表H、支化或未支化的 C_1 - C_4 烷基、CO-NH₂和/或COCH₃;

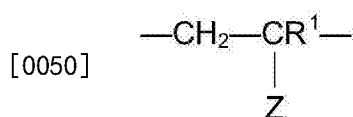
(IIIb)

[0047]



[0048] 其中R³定义如上,且在聚乙二醇基的情况下,聚乙二醇基具有5至350且优选10至200个环氧乙烷单元。

[0049] 然而,或者,结构单元(B)也可以由通式(IV)表示:



[0051] 其中

[0052] Z每次出现时为相同或不同且代表 $\text{—COO}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n\text{—R}^{10}$,其中

[0053] R¹⁰每次出现时为相同或不同且代表H和/或C₁至C₄烷基,其中

[0054] R¹定义如上,且

[0055] m=2、3、4或5,优选2,

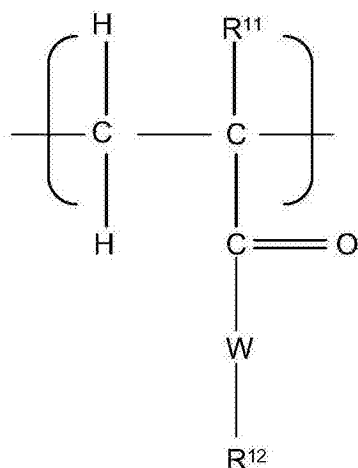
[0056] n=0至350,优选10至200。

[0057] 总而言之,现已证实,如果结构单元(B)组成选自以下系列的至少一种单体类型代表物则是有利的:烯丙基聚乙二醇单乙基醚、甲基聚乙二醇单乙基醚、异戊二烯基聚乙二醇、聚乙二醇乙基氧基丁基醚、聚乙二醇-嵌段-丙二醇乙基氧基丁基醚、甲基聚乙二醇-嵌段-丙二醇烯丙基醚、聚乙二醇甲基丙烯酸酯和/或甲基聚乙二醇-嵌段-丙二醇烯丙基醚。

[0058] 本发明的结构单元(C)可以为选自至少一种选自具有以下通式(Va)和/或(Vb)和/或(Vc)的代表物的单体类型的聚合产物:

(Va)

[0059]



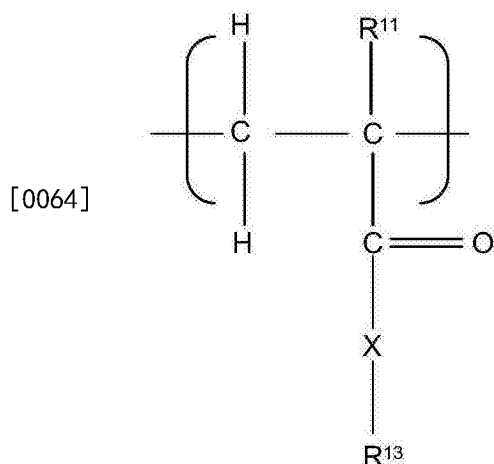
[0060] 其中

[0061] R^{11} 每次出现时为相同或不同且代表H和/或支化或未支化的 C_1-C_4 基团；

[0062] W每次出现时为相同或不同且代表O和/或NH；

[0063] R^{12} 每次出现时为相同或不同且代表支化或未支化的 C_1-C_5 单羟基烷基；

(Vb)



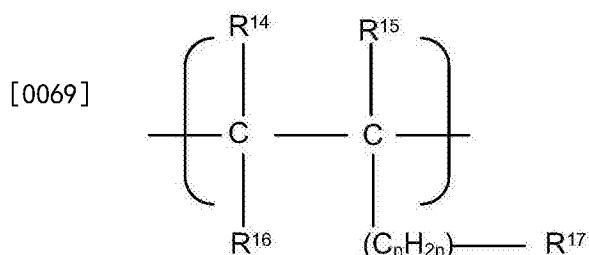
[0065] 其中

[0066] R^{11} 定义如上，

[0067] X每次出现时为相同或不同且代表 $\text{NH}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ ，其中 $n=1, 2, 3$ 或 4 ，和/或 $\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ ，其中 $n=1, 2, 3$ 或 4 ，和/或不存在的单元；

[0068] R^{13} 每次出现时为相同或不同且代表OH、 SO_3H 、 PO_3H_2 、 $\text{O}-\text{PO}_3\text{H}_2$ 和/或对位取代的 $\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ ，条件是当X为不存在的单元时， R^{13} 代表OH；

(Vc)



[0070] 其中

[0071] R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自相同或不同且各自独立地代表H和/或支化或未支化的 C_1-C_4 烷基；

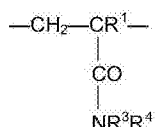
[0072] n每次出现时为相同或不同且代表0、1、2、3和/或4；

[0073] R^{17} 每次出现时为相同或不同且代表 (C_6H_5) 、OH和/或 $-\text{COCH}_3$ 。

[0074] 权利要求1至6中任一项的共聚物，其特征在于其另外包括以下通式(VI)所代表的结构单元(D)：

(VI)

[0075]



[0076] 其中

[0077] R^1 、 R^3 和 R^4 各自定义如上，

[0078] 或代表二烯丙基胺聚乙二醇。

[0079] 权利要求1至7中任一项的共聚物，其特征在于结构单元(D)组成选自以下系列的至少一种单体类型代表物：丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-苯甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺和/或N-叔丁基丙烯酰胺。

[0080] 权利要求1至8中任一项的共聚物，其特征在于结构单元(D)由以下通式(VII)所表示：

(VII)



[0082] 其中

[0083] S每次出现时为相同或不同且代表 —COOM_k ，其中 R^1 定义如上且M代表选自以下系列的阳离子：氢、碱金属离子、碱土金属离子、碱土金属离子，其中k=化合价。

[0084] 权利要求1至9中任一项的共聚物，其特征在于结构单元(D)组成选自以下系列的至少一种单体类型代表物：丙烯酸、丙烯酸钠、甲基丙烯酸和/或甲基丙烯酸钠。

[0085] 在本发明上下文中的共聚物可以另外包括最高达40mol%且优选0.1至30mol%的由通式(VIII)所表示的结构单元(E)：

(VIII)

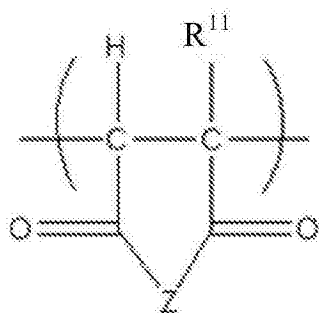


[0087] 其中，W每次出现时为相同或不同且代表 $\text{—CO—O—(CH}_2\text{)}_x$ ，且 R^1 、 R^3 和 R^4 各自定义如上且x为1至6且优选2或3的整数。优选地，另外的结构单元(E)为选自至少一种选自以下系列的单体类型的代表物：[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]二甲胺、[3-(丙烯酰氨基)丙基]二甲胺、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲胺、[2-(丙烯酰氧基)乙基]二甲胺、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二乙胺和/或[2-(丙烯酰氧基)乙基]二乙胺。

[0088] 在另一形式中，本发明的共聚物除结构单元(A)和(B)以及任选地(C)、(D)和(E)外可以包括以下通式(IX)和/或(X)的结构单元(F)：

[0089] (IX)

[0090]



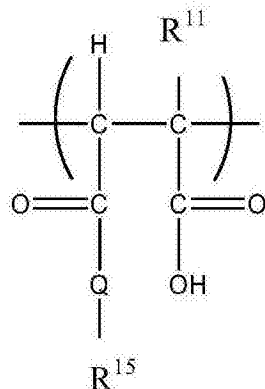
[0091] 其中

[0092] R^{11} 定义如上,

[0093] Z每次出现时为相同或不同且代表O和/或NH;

(X)

[0094]



[0095] 其中

[0096] R^{11} 定义如上,

[0097] Q=O或NH,

[0098] R^{15} 每次出现时为相同或不同且代表H; $(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{SO}_3\text{H}$, 其中 $n=0, 1, 2, 3$ 或4; $(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{OH}$, 其中 $n=0, 1, 2, 3$ 或4; $(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{PO}_3\text{H}_2$, 其中 $n=0, 1, 2, 3$ 或4; $(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{OP}_3\text{H}_2$, 其中 $n=0, 1, 2, 3$ 或4; $(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_3\text{H}$; $(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{PO}_3\text{H}_2$; $(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{OP}_3\text{H}_2$ 和/或 $(\text{C}_m\text{H}_{2m})_e-\text{O}-(\text{A}')_a-\text{R}^{16}$, 其中 $m=0, 1, 2, 3$ 或4, $e=0, 1, 2, 3$ 或4, $\text{A}'=\text{C}_{x'}\text{H}_{2x'}$, 其中 $x'=2, 3, 4$ 或5和/或 $\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}$ 、 $a=1$ 至350的整数, 其中 R^{16} 每次出现时为相同或不同且代表支化或未支化的 C_1-C_4 烷基。

[0099] 除阳离子聚合物外, 本发明还要求保护其用途, 优选作为用于含无机粘合剂—特别是硫酸钙基粘合剂、优选硫酸钙半水合物、石膏或硬石膏和石灰—的水性建筑产品体系的外加剂。在此特别关注粘土组分和/或分散剂的掩蔽, 并且在此具体关注粘合剂组分的掩蔽。阳离子共聚物通常与其它组分一起以制剂的形式施用。与现有技术已知的掩蔽剂相比, 本发明的共聚物——由于其单体组成——在制备含硫酸钙悬浮体的方法中令人惊奇地有用。

[0100] 共聚物优选的应用领域为干砂浆混合物、抹灰体系以及在制备面板形构件, 特别是石膏板、填料和地板衬(自流平地板衬, SLU)。

[0101] 如上所述, 在本发明情况下的所有用途的主要强调与建筑化学中已知的分散流平剂的相容性, 并且在此特别强调基于石膏且包括破坏性粘土组分的体系。虽然所要求保护的共聚物不以任何方式限制至所选择的流平剂。相反, 其可以与所有已知的代表物相结合。因此, 本发明还要求保护共聚物结合至少一种其它分散剂的用途, 所述其它分散剂的类型

为聚羧酸酯醚或聚羧酸酯酯(PCE)、含磷缩聚产物(EPPR)、萘磺酸酯-甲醛缩合产物(BNS)和三聚氰胺磺酸酯-甲醛缩合产物(MSF)。

[0102] 具有分散特性的该其它组分优选包括:

[0103] a)至少一种选自以下系列的具有分散特性的组分:含有至少一种具有聚醚侧链(PCE)的支化梳形共聚物的化合物、萘磺酸酯-甲醛缩合物(BNS)和三聚氰胺磺酸酯-甲醛缩合物(MSF),

[0104] 和/或

[0105] b)一种缩聚产物,包括

[0106] (I)至少一种包括芳香族化合物或杂芳族化合物和聚醚侧链的结构单元,和

[0107] (II)至少一种包括芳香族化合物或杂芳族化合物的磷酸酯化结构单元,和

[0108] (III)至少一种包括芳香族化合物或杂芳族化合物的结构单元,

[0109] 其中结构单元(II)和结构单元(III)区别仅在于结构单元(II)的 $OP(OH)_2$ 被结构单元(III)中的H取代并且结构单元(III)不是结构单元(I)。

[0110] 该缩聚产物在本文中也称作“EPPR”。

[0111] 就含石膏的建筑化学物而言,分散剂广泛地用作助剂以增塑水和硫酸钙半水合物的混合物并且保持由此获得的可流动的水性浆体的混合水的总需求量降低。磺酸化 β -萘-甲醛树脂(BNS)和磺酸化三聚氰胺-甲醛缩合产物(MFS)为公知的流平剂,但是其作用方式是有限的。BNS的制备和用途已知,例如已知于专利文献EP 0 214 412 A1和DE-C-2 007 603,其每个公开内容是本公开内容的实质性组成部分。BNS的效力和特性可以通过改变甲醛和萘组分之间的摩尔比而改变,该摩尔比通常为0.7至3.5。甲醛和磺酸化萘组分之间的比例优选在0.8至3.5:1.0范围内。BNS缩合产物通常以0.01重量%至6.0重量%的比例加入至含粘合剂的组合物中。

[0112] 磺酸化三聚氰胺-甲醛缩合产物同样广泛地用于增强含粘合剂的组合物(如干砂浆混合物或其它水泥粘合建筑化学物)的流动,而且与制备石膏板有关。关于这一点,三聚氰胺是s-三嗪的突出代表。其对结构化合物起到实质性的增塑作用,而在加工过程中不引起不想要的副作用或影响固化的建筑产物的功能特性。存在许多MSF树脂以及BNS技术的现有技术。详细内容记载于,例如DE 196 09 614 A1、DE 44 11 797 A1、EP 0 059 353 A1和DE 195 38 82 A1,其公开的全文同样是本说明书的主要组成部分。

[0113] DE 196 09 614 A1记载了基于氨基-s-三嗪的水溶性缩聚产物,并且用作基于水泥、石灰或石膏的含粘合剂水悬浮体的增塑剂。这些缩聚产物以两步缩合获得,其中氨基-s-三嗪、甲醛组分和亚硫酸盐在摩尔比为1至0.5:5.0至0.1:1.5下预缩合中缩合。使用的氨基-s-三嗪优选为三聚氰胺。其它合适的代表物为由脲基、硫脲基、二氰基二酰胺或胍和胍盐形成的氨基塑料。

[0114] 根据DE 44 11 797 A1,使用甲醛制备基于具有至少两个氨基的氨基-s-三嗪的含磺胺酸的缩合产物。磺胺酸使用比例为每摩尔氨基-s-三嗪1.0至1.6mol并用碱金属氢氧化物水溶液或碱土金属氢氧化物水溶液中和。在进一步的制备步骤中,甲醛以每摩尔氨基-s-三嗪3.0至4.0mol的用量在pH为5.0至7.0以及温度为50至90℃下加入。80℃下溶液最终的粘度在为10至60cSt。

[0115] 根据EP 0 059 353 A1,可以通过甲醛三聚氰胺和乙醛在碱性介质中的反应获得

高浓度和低粘度三聚氰胺/乙醛树脂的水溶液,所述过程在第一步中,碱金属硫酸盐、碱土金属硫酸盐或碱金属或碱土金属磺酸盐或某些其它合适的氨基组分反应生产预缩和产物。随后的反应步骤中,该混合物与其它胺(例如氨基酸或氨基羧酸)反应,并将最终获得的树脂溶液调节至碱性pH。

[0116] DE 195 38 821 A1记载了基于具有至少两个氨基的氨基-s-三嗪和甲醛并且另外具有高磺酸基团含量和低甲酸含量的缩合产物。该类产物通过特定摩尔比的氨基-s-三嗪、甲醛和硫化物在水溶液中在60至90℃以及pH为9.0至13.0下反应至不能检出硫化物而获得。随后的反应步骤中,在pH为3.0至6.5下且在温度为60至80℃下,继续反应直至缩合产物在80℃下的粘度为5至20mm²/s。最后,反应产物调节至pH为7.5至12.0或在pH≥10.0和温度为60至100℃的温度下进行热后处理。

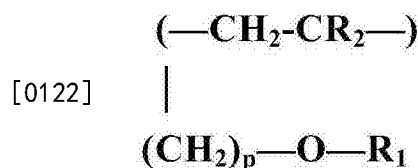
[0117] 组分a)优选选自聚羧酸酯醚a₁)、聚羧酸酯醚a₂)、不带电的共聚物a₃) ,或其混合物。

[0118] 优选为形式a₁) ,其中共聚物由以下组成:

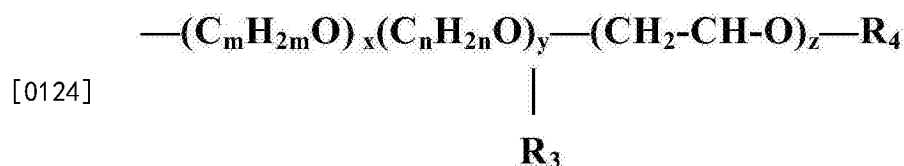
[0119] 1)至少一种烯烃式不饱和单羧酸共聚单体或其酯或盐和/或烯烃式不饱和磺酸共聚单体或其盐,

[0120] 和

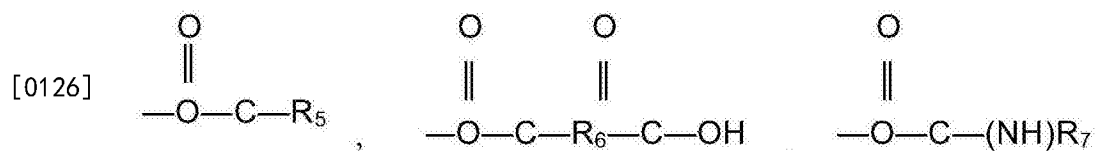
[0121] 2)至少一种通式(XI)的共聚单体



[0123] 其中R₁代表



[0125] 且R₂代表H或具有1至5个碳原子的脂肪烃部分;R₃=取代或未取代的芳基且优选为苯基,且R₄=H或具有1至20个碳原子的脂肪烃部分,具有5至8个碳原子的脂环烃部分,具有6至14个碳原子的取代芳基或以下系列的代表物:



[0127] 其中R₅和R₇各自代表烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基,且

[0128] R₆代表亚烷基、亚芳基、芳亚烷基、烷亚芳基,且

[0129] p=0、1、2、3或4

[0130] m和n各自独立地为2、3、4或5,

[0131] x和y各自独立地为≤350的整数,且

[0132] z=0至200,

[0133] 其中,(I)构成组分1)和2)的共聚物a₁)中的共聚单体单元各自无分子内差异,和/

或(II)共聚物 a_1)构成组分1)和2)的聚合物混合物,尽管在该情况下共聚单体单元关于 R_1 和/或 R_2 和/或 R_3 和/或 R_4 和/或 R_5 和/或 R_6 和/或 R_7 和/或 m 和/或 m 和/或 x 和/或 y 和/或 z 具有分子内差异并其中提及的差异更具体而言涉及侧链组成和长度。

[0134] 共聚物 a_1)可以包括比例为30至99mol%的共聚单体组分1)和比例为70至1mol%且更优选为40至90mol%的共聚单体组分2),该情况下共聚单体组分2)随后存在的比例为60至10mol%。

[0135] 共聚单体组分1)优选代表丙烯酸或其盐,并且其中 $p=0$ 或1的共聚单体组分2)包括乙烯基或烯丙基和聚醚 R_1 。非常有利的是共聚单体组分1)选自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、异丁烯酸、烯丙基磺酸、乙烯基磺酸及其合适的盐以及其烷基酯或羟基烷基酯。

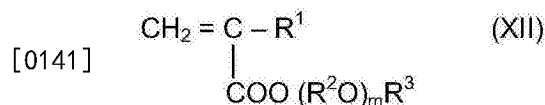
[0136] 同样提供,共聚单体 a_1)包括另外的共聚合形式的构筑基团,这些另外的构筑基团为苯乙烯、丙烯酰胺和/或疏水化合物,具体优选具有酯结构单元、聚环氧丙烷和聚环氧丙烷-聚环氧乙烷单元。

[0137] 共聚单体 a_1)应该包括另外的构筑基团,其比例最高达5mol%,优选在0.05至3.0mol%范围内且特别在0.1至1.0mol%范围内。

[0138] 关于共聚物 a_1),式(I)代表含烯丙基-或含乙烯基的聚醚。

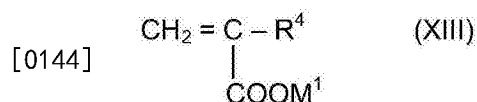
[0139] 聚羧酸酯 a_2)优选为可以通过含单体类型羧酸的代表物作为主组分的单体混合物(I)聚合而获得的聚合物。

[0140] 根据本发明,单体混合物(I)可以包括通式(XII)的(烷氧基)聚烷二醇单(甲基)丙烯酸酯单体(a)



[0142] 其中 R^1 代表氢原子或 CH_3 基团, $R^2\text{O}$ 代表具有2至4个碳原子的一个氧基亚烷基基团的代表物或至少两个氧基亚烷基基团的混合物, R^3 代表氢原子或具有1至5个碳原子的烷基且 m 为1至250的数且代表加入的亚基亚烷基基团的平均摩尔数,

[0143] 此外,还包括通式(XIII)的(甲基)丙烯酸作为单体(b),



[0145] 其中 R^4 代表氢原子或 CH_3 基团且 M^1 代表氢原子、单价金属原子、二价金属原子、铵基团或有机氨基团,以及任选地包括可以与单体(a)和(b)共聚合的单体(c)。单体(a)在单体混合物(I)中的存在量可为5至98重量%,单体(b)在单体混合物(I)中的存在量可为2至95重量%,且单体(c)在单体混合物(I)中的存在量可最高达50重量%,单体(a)、(b)和(c)的各个用量加和最高达100重量%。

[0146] 单体(a)为(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇聚丁

二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚丙二醇聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯,或其混合物。

[0147] 单体(b)的常用代表为丙烯酸、甲基丙烯酸、单价金属盐、二价金属盐、铵盐及其有机胺盐和混合物。

[0148] 单体(c)可以为至少一种具有1至20个碳原子的脂肪醇与不饱和羧酸形成的酯的代表物,在该情况下合适地作为不饱和羧酸、马来酸、富马酸、柠糠酸、(甲基)丙烯酸或单价金属盐、二价金属盐、铵盐或有机胺盐。不饱和二羧酸(如马来酸、富马酸或柠糠酸)与脂肪C₁-C₂₀醇、C₂-C₄二醇或与(烷氧基)聚烷二醇形成的单酯或二酯特别合适。

[0149] 根据本发明,组分a₂)优选为基于至少一种以下单体的共聚物:

[0150] A)包括可水解部分的烯键式不饱和单体,该可水解单体具有包括制剂的最终组合物的至少一种组分的活性键合位点;

[0151] B)具有至少一种链长为1至30个单元的C₂-C₄氧基亚烷基侧基的烯键式不饱和单体;

[0152] C)具有至少一种链长为31至350个单元的C₂-C₄氧基亚烷基侧基的烯键式不饱和单体。

[0153] 组分A)的烯键式不饱和单体包括至少一种酞或酰亚胺和/或至少一种马来酸酞或马来酰亚胺。

[0154] 还提供,组分A)的烯键式不饱和单体包括具有包括可水解部分的酯官能度的丙烯酸酯。

[0155] 酯官能度应该为至少羟丙基或羟乙基部分。

[0156] 组分A)中的共聚物a₂)应该优选包括多于一种具有可水解部分的烯键式不饱和单体,并且组分A)的烯键式不饱和单体应该包括至少多于一种的烯键式不饱和单体的代表物、至少一种的可水解部分的代表物或其混合物作为余量物。

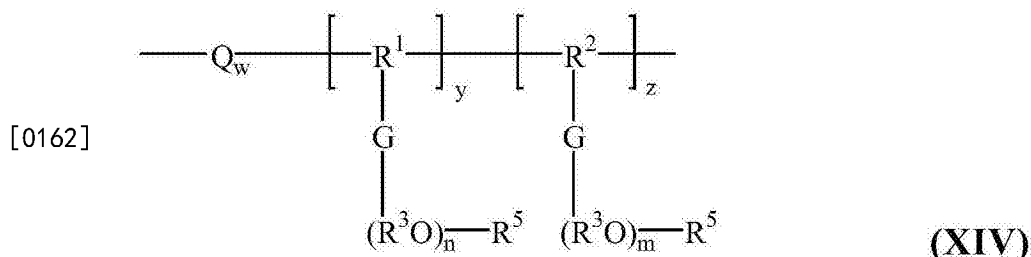
[0157] 在另一个优选的形式中,可水解部分可以包括至少一种C₂-C₂₀醇官能度,在该情况下可水解部分随后为至少C₁-C₂₀烷基酯、C₁-C₂₀氨基烷基酯或酰胺。

[0158] 组分B)或C)的至少一种烯键式不饱和单体包括C₂-C₈-烯基醚基,在该情况下烯键式不饱和单体包括乙烯基、烯丙基或(甲基)烯丙基醚部分或衍生自为乙烯醇、(甲基)烯丙基醇、异戊二烯醇或甲基丁烯醇中至少一种代表物的不饱和C₂-C₈醇。

[0159] 共聚物a₂)中,组分B)或C)的烯键式不饱和侧基包括至少一种C₄氧基亚烷基单元,在该情况下至少一种烯键式不饱和组分B)或C)还应该特别包括C₂-C₈羧酸酯。氧基亚烷基侧基优选包括至少一种环氧乙烷一种环氧丙烷、一种聚环氧乙烷、一种聚环氧丙烷,或其混合物。

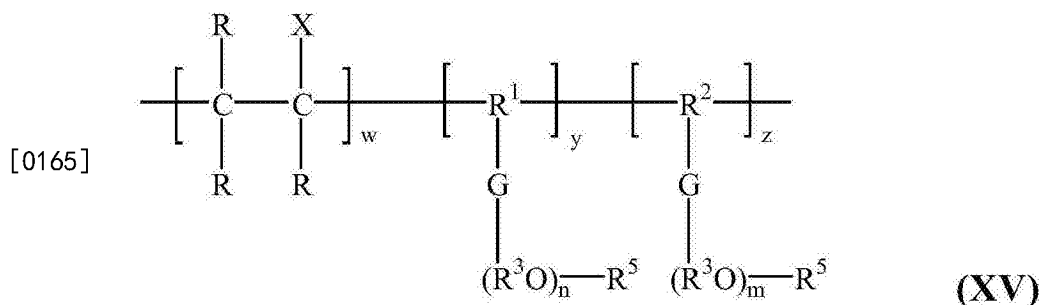
[0160] 同样提供,组分C)中共聚物a₂)包括至少一种非离子和/或不可水解的单体部分或其混合物。

[0161] 关于非离子共聚物a₃),本发明提供其涉及通式(XIV)的代表物:



[0163] 其中Q代表具有至少一种可水解部分的烯键式不饱和单体,G代表O、C(O)-O或O-(CH₂)_p-O,其中p=2至8,虽然在一种聚合物中G形式的混合物是可以的;R¹和R²独立地代表至少一种C₂-C₈烷基;R³包括(CH₂)_c,其中c为2至5的整数并且在相同聚合物分子中R³的代表物的混合物是可以的;R⁵代表至少一种选自以下系列的代表物:H、直链或支链的饱和或不饱和的C₁-C₂₀脂肪烃部分、C₅-C₈脂环烃部分或取代或未取代的C₆-C₁₄芳基部分;m=1至30,n=31至350,w=1至40,y=0至1并且z=0至1,条件是总和(y+z)>0。

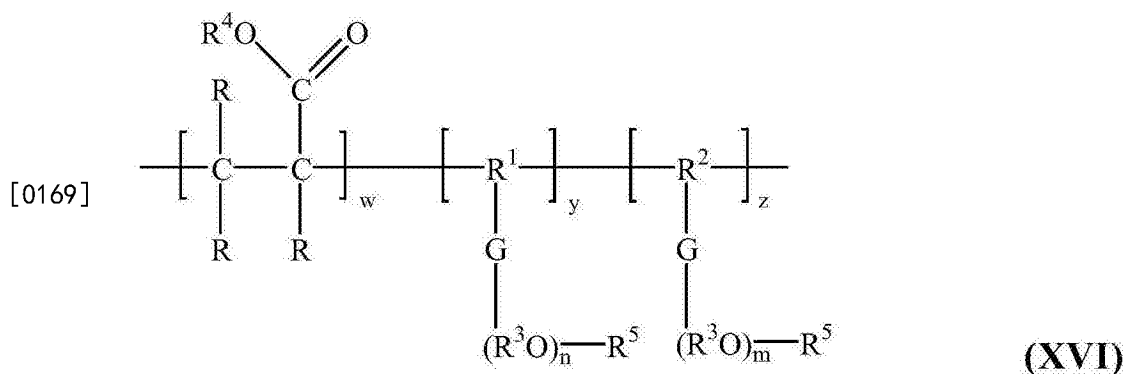
[0164] 然而,或者,非离子型共聚物a₃)还可以为通式(XV)的代表物:



[0166] 其中X代表可水解部分并且R代表H或CH₃;G、p、R¹、R²、R³、R⁵、m、n、w、y、z和(y+z)各自的定义同式(IV)。

[0167] 该可水解部分为至少一种以下系列的代表物:烷基酯、氨基烷基酯、羟烷基酯、氨基羟烷基酯或酰胺。

[0168] 还发现,当非离子型共聚物a₃)是至少一种通式(XVI)的代表物时是有利的



[0170] 其中R⁴代表至少一种C₁-C₂₀烷基或C₂-C₂₀羟烷基且基团G、p、R、R¹、R²、R³、c、R⁴、R⁵以及m、n、w、y、z和(y+z)各自的定义同式(IV)和(V)。在该情况下,p应为=4,R⁴应为=C₂H₄OH或C₃H₆OH,R⁵各自应代表H,m应为=5-30,n应为=31-250,w应为=1.5-30,y应为=0至1,z应为=0至1且(y+z)应为>0。

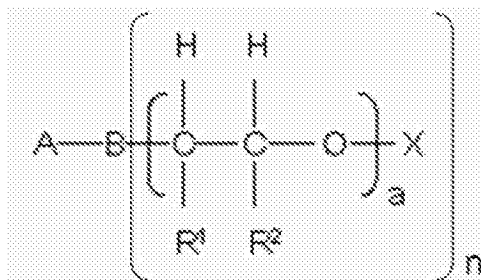
[0171] 共聚物a₃)中w与总和(y+z)的摩尔比的应在1:1至20:1范围内且优选地在2:1至12:1范围内。

[0172] 然而,共聚物_{a3})此外还可以为非离子型聚醚-聚酯共聚物。

[0173] 组分b)的结构单元(I)、(II)、(III)优选由下式代表:

(XVII)

[0174]



[0175] 其中

[0176] A每次出现时为相同或不同且代表具有5至10个碳原子的取代或未取代的芳族或杂芳族化合物

[0177] 其中

[0178] B每次出现时为相同或不同且代表N、NH或O

[0179] 其中

[0180] B=N时n=2,且B=NH或O时n=1

[0181] 其中

[0182] R¹和R²各自独立地为相同或不同且代表支化或未支化的C₁-至C₁₀烷基、C₅-至C₈环烷基、芳基、杂芳基或H

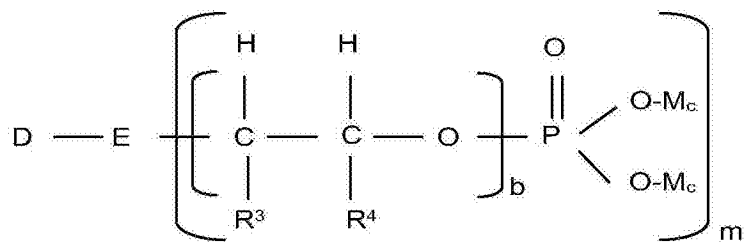
[0183] 其中

[0184] A每次出现时为相同或不同且代表1至300的整数

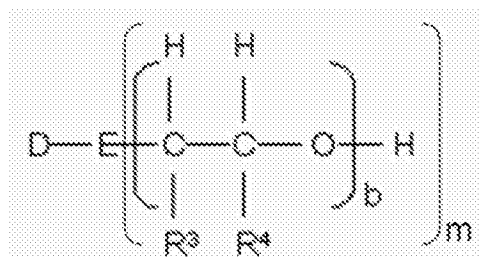
[0185] 其中X

[0186] 每次出现时为相同或不同并且代表支化或未支化的C₁-至C₁₀烷基、C₅-至C₈环烷基、芳基、杂芳基或H

(XVIII)



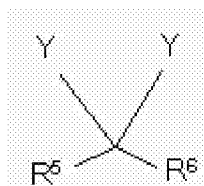
[0187]



- [0188] 对于每种情况下的(XVIII)和(XIX):
- [0189] 其中
- [0190] D每次出现时为相同或不同且代表取代或未取代的具有5至10个碳原子的杂芳族化合物
- [0191] 其中
- [0192] E每次出现时为相同或不同且代表NH或O
- [0193] 其中
- [0194] $E=N$ 时 $m=2$, 且 $E=NH$ 或O时 $m=1$
- [0195] 其中
- [0196] R^3 和 R^4 彼此独立地为相同或不同并且代表支化或未支化的 C_1 -至 C_{10} 烷基、 C_5 -至 C_8 环烷基、芳基、杂芳基或H
- [0197] 其中b每次出现时为相同或不同且代表0至300的整数
- [0198] 其中
- [0199] M每次出现时独立地代表碱金属、碱土金属、铵或有机铵酸离子和/或H,
- [0200] 其中
- [0201] $c=1$ 或在碱金属离子的情况下 $=1/2$ 。
- [0202] 在本文中组分b)包括由下式代表的另外的结构单元(XX):

(XX)

[0203]



- [0204] 其中
- [0205] Y每次出现时独立地为相同或不同且代表(XVII)、(XVIII)、(XIX)或缩聚产物b)的其它组分
- [0206] 其中
- [0207] R^5 每次出现时为相同或不同且代表H、 CH_3 、 $COOM_c$ 或取代或未取代的具有5至10个碳原子的芳族或杂芳族化合物
- [0208] 其中
- [0209] R^6 每次出现时为相同或不同且代表H、 CH_3 、 $COOM_c$ 或取代或未取代的具有5至10个碳原子的芳族或杂芳族化合物, 其中 M_c 的定义同式(XVIII)中所提及的。
- [0210] 组分b)的结构单元(XX)中的 R^5 和 R^6 基团可以彼此独立地为相同或不同并且代表H、 $COOM_c$ 和/或甲基。组分b)中结构单元[(XVII)+(XVIII)+(XIX)]:(XX)的摩尔比应为1:0.8至3。
- [0211] 组分b)中结构单元(XVII):[(XVIII)+(XIX)]的摩尔比特别优选在1:15至15:1范围内并且优选在1:10至10:1范围内。
- [0212] 组分b)中结构单元(XVIII):(XIX)的摩尔比优选在1:0.005至1:10范围内。
- [0213] 根据本发明, 缩聚产物b)为含有2重量%至90重量%的水和98重量%至10重量%的溶解的干物质的水溶液形式。

[0214] 对于建筑化学物的改进的可加工性,优选基于 CaSO_4 的化学物,分散组分a)和b)应与以制剂状态的本发明共聚物一起使用,其中组分a)的比例应为5重量%至95重量%,优选10重量%至60重量%且更优选15重量%至40重量%,均基于制剂的总重量计。组分b)应该存在的比例为5重量%至100重量%,优选10重量%至60重量%并且更优选15重量%至40重量%,均基于制剂的总重量计。

[0215] 除组分a)和b)外,体系可以包括至少一种消泡剂作为组分c)和/或具有表面活性的组分d),该情况下组分c)和d)彼此结构不同。

[0216] 消泡剂组分c)应该为至少一种以下系列的代表物:矿物油、植物油、硅油、含硅乳液、脂肪酸、脂肪酸酯、有机改性的聚硅氧烷、硼酸酯、烷氧基化物、聚氧化烯共聚物、环氧乙烷(EO)-环氧丙烷(PO)嵌段共聚物、具有消泡特性的乙炔二醇、式 $\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{R}_8)_{3-x}(\text{O}-\text{R}_9)_x$ 的磷酸酯,其中P=磷、O=氧且 R_8 和 R_9 各自独立地代表 C_{2-20} 烷基或芳基且0、1或2。

[0217] 然而,消泡剂组分c)还可以为至少一种以下系列的代表物:磷酸三烷基酯、聚氧化丙烯共聚物和/或乙酸甘油酯,或磷酸三异丁酯。

[0218] 优选地,消泡剂组分c)为磷酸三烷基酯和聚氧化丙烯共聚物的混合物。

[0219] 具有表面活性的组分d)可以为至少一种以下系列的代表物:环氧乙烷/环氧丙烷(EO/PO)嵌段共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、脂肪酸醇烷氧基化物、醇乙氧基化 R_{10} -(EO)-H(其中 R_{10} =具有1至25个碳原子的脂肪烃基团)、乙炔二醇、单烷基聚烯、乙氧基化壬基酚、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基醚磷酸盐或烷基醚羧酸盐,在该情况下可以存在具有2至20个碳原子的碳链长度的聚烯基团。聚烯基团更具体而言应具有3至12个碳原子的碳链长度。

[0220] 分散组分可以包括游离形式的消泡剂组分c),连接至分散剂组分a)形式的消泡剂组分c),或该两种形式的混合物。

[0221] 消泡剂组分c)和/或表面活性组分d)各自优选存在的量为0.01重量%至10重量%,均基于制剂的总重量计。

[0222] 消泡剂c)和/或表面活性剂d)各自彼此独立地存在用量为0.01重量%至5重量%,均基于分散剂的总重量计。

[0223] 分散剂组分或建筑化学体系可以包括作为其它另外的组分f),即硅酸钙水合物(C-S-H)组合物,其中钙/硅(Ca/Si)的摩尔比在0.5至2.0范围内,优选在0.7至1.8范围内且更优选在1.6至1.7范围内。

[0224] C-S-H优选具有的平均粒度为 $<10\mu\text{m}$,优选 $<1\mu\text{m}$ 并且特别地 $<0.2\mu\text{m}$,使用购自Malvern的Master Sizer 2000通过光散射法测量。平均粒度优选 $>0.01\mu\text{m}$,更优选为0.1至 $1.0\mu\text{m}$ 并且特别地为 $0.2\mu\text{m}$ 至 $0.5\mu\text{m}$ 。

[0225] C-S-H组合物有利地通过水溶性含钙化合物与水溶性含硅酸盐化合物反应而获得,水溶性含钙化合物与水溶性含硅酸盐化合物之间的反应优选地在含水溶性梳形聚合物的水溶液存在下进行,所述梳形聚合物优选地包括由用于水硬性粘合剂的组分a)和/或b)的至少一种代表物所代表的分散剂。然而,C-S-H组合物此外还可以在研磨操作中通过氧化钙、碳酸钙和/或氢氧化钙与二氧化硅反应获得,该情况下反应优选在含水溶性梳形聚合物的水溶液存在下进行,所述梳形聚合物优选地包括由用于水硬性粘合剂的组分a)和/或b)的至少一种代表物所代表的分散剂。

[0226] 有利地,本发明共聚物与分散剂组分结合使用,所述分散剂组分为液体形式或为

粉末形式,优选地为可再分散的粉末形式。

[0227] 根据本发明在含硫酸钙的建筑产品混合物中用作吸附阻滞剂的共聚物能够改变附聚物并且特别是粘土基附聚物或无机建筑产品块中的组分,特别是CaSO₄-基建筑产品块中的组分,这样,其用途使粘土类组分的表面与聚羧酸酯醚基流平剂(即,包括聚醚大分子单体结构单元和酸单体结构单元的共聚物)相比具有显著更小的吸引力。结果,聚羧酸酯醚基流平剂的作用模式没有被破坏并且因此建筑产品制剂且特别是石膏浆体的连贯性可以随时间保持。

[0228] 根据本发明用作吸附阻滞剂的共聚物为带有正电荷的分子(通常低聚物或聚合物),该带正电荷的分子对吸附性组分具有特别大的吸引力,但是,如果有的话,则对无机粘合剂颗粒的表面具有最小的吸引力。可以通过吸附阻滞剂中的荷质比控制分子在粘土吸附组分上的吸引程度并且还可以控制对聚羧酸酯醚基流平剂的排斥性。

[0229] 根据具体的应用情况,作为掩蔽剂的吸附阻滞剂可以在流平剂组分前加入至建筑化学石膏混合物以使所述吸附阻滞剂可以与吸附组分相互作用并改变吸附组分的表面以使其不再对具体为基于聚羧酸酯醚的流平剂具有吸引力。

[0230] 本发明展望为,本发明的共聚物或其选择形式与分散剂一起加入至作为制剂混合物的建筑化学石膏混合物。除提及的组分外,制剂还可以包括至少一种延长建筑化学体系(特别是石膏浆)的硬化时间和/或加工时间的固化阻滞剂。阻滞剂组分应该包括用于硫酸钙基建筑产品体系的常规凝结阻滞剂,例如螯合剂系列,即络合剂,如乙二胺四乙酸、二乙三胺五乙酸(例如,购自BASF SE的Trilon类)、磷酸盐、膦酸盐(例如购自BK Giulini GmbH的Targon类)或糖、酒石酸、琥珀酸、柠檬酸、葡糖酸盐、马来酸、聚丙烯酸及其盐以及Retardan(购自Tricosal GmbH)。可归于阻滞剂组分的制剂的比例应不超过10重量%,基于制剂的固含量计。建议比例为2.0重量%至8.0重量%且优选4.0重量%至6.5重量%。

[0231] 总而言之,该类混合物储存非常稳定,特别是对于相分离、凝胶化等非常稳定。

[0232] 通过以下实施例说明本发明的优点。

实施例:

[0233] 合成实施例1(阳离子梳形聚合物1)

[0234] 在装有搅拌器、pH电极和回流冷凝器的四颈烧瓶中装入240g水和200g乙烯氧基丁基聚乙二醇3000(通过具有66mol EO的羟丁基乙烯基醚的乙氧基化而制备)并调节至10℃。之后,将0.01g硫酸亚铁(II)七水合物、72.4g ADAME-Q(80%)、2.5g有机亚磺酸衍生物的钠盐(Brüggolit E01,购自Brüggemann GmbH)以及2.4g丙烯酸(99%)和0.9g的3-巯基丙酸加入至烧瓶中,将溶液的pH调至4.5。约2分钟的短时间混合后,将2.5g的50%过氧化氢溶液加入溶液中。随后的聚合反应通过连续升温越加显著,约2分钟后达到约35℃的最高温度。在此阶段,溶液的pH为2.9。

[0235] 最后,用20%氢氧化钠溶液将pH调至6.5。

[0236] 这样,得到共聚物的水溶液,所述共聚物的平均分子量M_w=51.489g/mol(由GPC测定)且固含量为49.7%。与本文没有纳入的不饱和醇乙氧基化物相比,聚合物的收率为82%。

[0237] 合成实施例2(阳离子梳形聚合物2)

[0238] 在装有搅拌器、pH电极和回流冷凝器的四颈烧瓶中装入400g水和350g乙烯氧基丁基聚乙二醇5800(通过具有130mol E0的羟丁基乙烯基醚的乙氧基化而制备)并调节至13℃。之后,将0.01g硫酸亚铁(II)七水合物、65.5g ADAME-Q(80%)、2.5g有机亚磺酸衍生物的钠盐(Brüggolit E01,购自Brüggemann GmbH)以及2.2g丙烯酸(99%)和1.2g的3-巯基丙酸加入至烧瓶中,将溶液的pH调至4.8。约2分钟的短时间混合后,将2.5g的50%过氧化氢溶液加入溶液中。随后的聚合反应通过连续升温越加显著,约2分钟后达到约25℃的最高温度。在此结构,溶液的pH为3.7。

[0239] 最后,用20%氢氧化钠溶液将pH调至6.5。

[0240] 这样,得到共聚物的水溶液,所述共聚物的平均分子量 $M_w=61.342\text{g/mol}$ (由GPC测定)且固含量为49.2%。与本文没有纳入的不饱和醇乙氧基化物相比,聚合物的收率为84.7%。

[0241] 合成实施例3(阳离子梳形聚合物3)

[0242] 在装有搅拌器、pH电极和回流冷凝器的四颈烧瓶中装入5000g水和350g乙烯氧基丁基聚乙二醇5800(通过具有130mol E0的羟丁基乙烯基醚的乙氧基化而制备)并调节至13℃。之后,将0.01g硫酸亚铁(II)七水合物、35.7g丙烯酸羟乙酯(98%)、8.7gADAME-Q(80%)、5g亚硫酸钠、2-羟基-2-亚磺基乙酸的二钠盐和2-羟基-2-磺基乙酸的二钠盐的混合物(Brüggolit FF6,购自Brüggemann GmbH)以及0.5g丙烯酸(99%)和1.4g的3-巯基丙酸加入至烧瓶中,将溶液的pH调至5.9。约2分钟的短时间混合后,将2.5g的50%过氧化氢溶液加入溶液中。随后的聚合反应通过连续升温越加显著,约2分钟后达到约25℃的最高温度。在此阶段,溶液的pH为5.7。

[0243] 最后,用20%氢氧化钠溶液将pH调至6.5。

[0244] 这样,得到共聚物的水溶液,所述共聚物的平均分子量 $M_w=86.799\text{g/mol}$ (由GPC测定)且固含量为44.0%。与本文没有纳入的不饱和醇乙氧基化物相比,聚合物的收率为80.9%。

[0245] 合成实施例4(阳离子梳形聚合物4)

[0246] 在装有搅拌器、pH电极和回流冷凝器的四颈烧瓶中装入500g水和350g乙烯氧基丁基聚乙二醇5800(通过具有130mol E0的羟丁基乙烯基醚的乙氧基化而制备)并调节至13℃。之后,将0.01g硫酸亚铁(II)七水合物、16g丙烯酸羟丙酯(98%)、29gADAME-Q(80%)、3.5g有机亚磺酸衍生物的钠盐(Brüggolit E01,购自Brüggemann GmbH)以及0.5g丙烯酸(99%)和0.9g的3-巯基丙酸加入至烧瓶中,将溶液pH调至5.6。约2分钟的短时间混合后,将2.5g的50%过氧化氢溶液加入溶液中。随后的聚合反应通过连续升温越加显著,约2分钟后达到约25℃的最高温度。在此阶段,溶液的pH为4.9。

[0247] 最后,用20%氢氧化钠溶液将pH调至6.5。

[0248] 这样,得到共聚物的水溶液,所述共聚物的平均分子量 $M_w=103.654\text{g/mol}$ (由GPC测定)且固含量为44.3%。与本文没有纳入的不饱和醇乙氧基化物相比,聚合物的收率为82%。

[0249] 用途实施例

[0250] 硫酸钙半水合物的流动测试(β)

[0251] 将需要量的液体流平剂和本发明共聚物(按照合成实施例1至4)称量加入至

Hobart®搅拌器的坩埚中并且加入相当于表1至4中水-石膏值的水量。然后,将400g石膏与加速剂和所述用量的蒙脱石粘土一起加入,浸泡15秒,然后在285rpm(水平II)下混合15秒。60秒后,用圆柱体(高度:10cm,直径:5cm)测量坍塌度。使用刀割试验测量硬化时间。

[0252] 以下流平剂用于性能试验:聚羧酸酯醚流平剂Melflux PCE 239 L/35%N.D.(PCE 239)和VP2661/493L/40%N.D.(PCE 493);萘磺酸酯缩合产物Melcret 500L(BNS)以及三聚氰胺-磺酸-甲醛缩合产物Melment L 15G(MFS)。所有的流平剂均由BASF Construction Polymers GmbH,Germany提供。此外,使用磷酸酯化缩合产物VP EPPR 312L/43%(EPPR)(同样购自ASF Construction Polymers GmbH)和购自Borregaard LignoTech的木质素基流平剂Borrement CA 120(Lignin)。

[0253] 表1概述了使用的石膏的矿物组分。用于掺杂纯石膏A的可溶胀蒙脱石粘土由Ward's Natural Science获得。

[0254] 表1:天然硫酸钙半水合物A、B、C和D的组成

[0255]

天然石膏	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	CaSO_4	白云石	石英	粘土矿物	其它组分
A	95.3 %	4.0 %	-	-	-	0.7 %
B	80.2 %	-	8.9 %	1.4 %	4.2 %	5.3 %

[0256]

C	90.0 %	-	4.7 %	1.1 %	1.3 %	2.9 %
D	87.2 %	3.1 %	1.2 %	1.9 %	2.9 %	3.7 %

[0257] 表2:由于加入本发明共聚物1至3(掺杂有2重量%蒙脱石的天然石膏A)引起的流动行为的改变

[0258]

相当于以下的共聚物		流平剂					
实施例	剂量 [重量%]		剂量 [重量%]	水-石膏值	加速剂 [g])*	坍塌度 [cm]	硬化时间 [min:s]
-	-	PCE 239	0.20	0.55	0.00	10.1	2:15
1	0.10	PCE 239	0.20	0.55	0.50	21.5	2:15
2	0.10	PCE 239	0.20	0.55	0.50	20.6	2:20
3	0.10	PCE 239	0.20	0.55	0.50	18.5	2:20
3	0.12	PCE 239	0.24	0.55	0.650	21.2	2:05
3	0.12	PCE 493	0.24	0.55	0.650	20.7	2:20

[0259]) *细碎的CaSO₄二水合物

[0260] 表2清楚表明,本发明共聚物(=梳形聚合物)1至3改善了粘土掺杂的石膏(掺杂有2重量%蒙脱石的天然石膏A)中PCE 239和493增塑剂的分散特性。粘土对石膏块的流动性的不利影响通过本发明共聚物1至3而大部分消除。

[0261] 表3:由于加入不同量的蒙脱石粘土或合成实施例1的共聚物1至天然石膏A(0.10%恒定剂量的PCE 239用于所有试验)引起的坍塌度的改变。

[0262]

共聚物剂量 [重量%]	粘土份额 [重量%, 基于石膏计]	水-石膏值	加速剂 [g])*	坍塌度 [cm]	硬化时间 [min:s]
0.0	0.5	0.57	0.400	13.0	2:10
0.02	0.5	0.57	0.400	18.8	2:15

[0263]

0.05	0.5	0.57	0.400	20.4	2:10
0.10	0.5	0.57	0.400	21.1	2:15
0.0	1.0	0.57	0.415	10.5	2:10
0.02	1.0	0.57	0.415	16.5	2:10
0.05	1.0	0.57	0.415	20.1	2:15
0.10	1.0	0.57	0.415	20.3	2:15
0.02	2.0	0.57	-	n.f.	-
0.05	2.0	0.57	0.410	13.0	2:00
0.10	2.0	0.57	0.410	17.2	2:10
0.30	2.0	0.57	0.430	19.2	2:20
0	0.5	0.54	0.400	11.8	2:15
0.02	0.5	0.54	0.400	17.3	2:10
0.10	0.5	0.54	0.400	18.0	2:15
0.20	0.5	0.54	0.400	18.6	2:20
0.0	2.0	0.605	-	n.f.	-
0.02	2.0	0.605	0.440	17.5	2:05
0.10	2.0	0.605	0.440	20.8	2:15
0.20	2.0	0.605	0.440	22.7	2:20

[0264])*细碎的CaSO₄二水合物

[0265] n.f. = 不可流动的

[0266] 表3清楚表明,加入本发明共聚物显著改进了坍落度,同时不阻滞石膏凝结(=硬化)性能。甚至在2%高剂量的可溶胀蒙脱石粘土下,通过加入阳离子梳形聚合物1可获得可流动的石膏块。

[0267] 表4:由于不同用量的阳离子梳形聚合物4结合流平剂PCE 493、EPPR和BNS(天然含粘土的石膏B)引起的坍落性能的改变。

[0268]

共聚物 4	流平剂					
剂量 [重量%]		剂量 [重量%]	水-石膏值	加速剂 [g])*	坍落度 [cm]	硬化时间 [min:s]
0.00	PCE 493	0.20	0.77	0.26	20.4	2:20
0.10	PCE 493	0.10	0.65	0.30	20.3	2:20
0.10	PCE 493	0.00	0.77	0.26	20.6	2:20

[0269]

0.00	EPPR	0.20	0.67	0.16	20.3	2:15
0.10	EPPR	0.10	0.62	0.14	20.0	2:10
0.20	EPPR	0.10	0.57	0.15	20.0	2:15
0.20	EPPR	0.20	0.52	0.16	20.8	2:20
0.00	BNS	0.20	0.71	0.20	20.7	2:15
0.10	BNS	0.10	0.67	0.18	21.0	2:15
0.20	BNS	0.20	0.57	0.21	20.0	2:20

[0270])*细碎的CaSO₄二水合物

[0271] 表4清楚表明,本发明的梳形聚合物4与流平剂PCE 493、EPPR或BNS结合实现在天然含粘土的石膏中的明显的减水作用。阳离子梳形聚合物4提供粘土颗粒的有效的掩蔽作用并且因此抑制了其增稠作用以及流平剂性能下降。表4进一步清楚表明,与阳离子梳形聚合物与PCE结合相比,阳离子梳形聚合物4与磷酸酯化缩合产物EPPR结合提供明显改善的减水作用。在流平剂(每种情况下为0.10%)和阳离子梳形聚合物(0.10%)的相同剂量比例下,与磷酸酯化缩合产物结合得到的水-石膏值(0.62)相比,与聚羧酸酯醚结合得到的水-石膏值(0.65)低3个点。

[0272] 表5同样清楚表明,阳离子梳形聚合物与磷酸酯化缩合产物EPPR结合比与PCE结合具有更好的性能。阳离子梳形聚合物与PCE 239结合的总剂量比与磷酸酯化缩合产物EPPR结合高30%。

[0273] 表5:阳离子梳形聚合物4与流平剂PCE 493和/或EPPR(天然含粘土的石膏C)结合的流动行为。

[0274]

共聚物 4	流平剂					
剂量 [重量%]		剂量 [重量%]	水-石膏值	加速剂 [g])*	坍落度 [cm]	硬化时间 [min:s]
0.03	PCE 239	0.10	0.735	0.27	21.1	2:15
0.03	EPPR	0.07	0.735	0.19	21.3	2:15

[0275])*细碎的CaSO₄二水合物

[0276] 表6:在天然含粘土的石膏D中阳离子梳形共聚物1与不同流平剂结合

[0277]

共聚物 1	流平剂				
--------------	------------	--	--	--	--

[0278]

剂量 [重量%]		剂量 [重量%]	水-石膏值	加速剂 [g])*	坍落度 [cm]	硬化时间 [min:s]
0.00	-	0.00	0.77	0.30	20.5	2:15
0.20	BNS	0.10	0.62	0.29	20.4	2:15
0.20	MFS	0.13	0.62	0.23	20.8	2:15
0.20	EPPR	0.06	0.62	0.21	20.3	2:20
0.20	Lignin	0.45	0.62	0.35	20.3	2:20

[0279])*细碎的CaSO₄二水合物

[0280] 表6的结果表明,当用于天然含粘土的石膏时,本发明梳形聚合物1可以与各种流平剂类型和/或市售的增塑剂结合。本发明带正电荷的梳形聚合物不破坏带负电荷的流平剂的分散效果,并且与流平剂之间也没有不利的相互作用,例如凝胶化或沉淀。

[0281] 表7:与不具有梳形结构的阳离子聚合物P-DADMAC(P-DADMAC作为FL 4250RD购自SNF SAS)的混合物相比,阴离子流平剂与阳离子梳形聚合物的混合物的稳定性;+=澄清溶液,+/-=混浊溶液,-=相分离。

[0282]

流平剂	阳离子聚合物	流平剂的量	阳离子聚合物的量	1d	7d	28d
PCE 493	通式IV	0.30	1	+	+	+
EPPR	通式IV	0.23	1	+	+	+
BNS	通式IV	1	0.66	+	+	+
PCE 493	P-DADMAC	0.60	1	-/+	-	-
EPPR	P-DADMAC	0.50	1	-	-	-
BNS	P-DADMAC	1	0.66	-/+	-	-

[0283] 表7清楚表明,阳离子聚合物的梳形结构使其可以生成稳定的与阴离子聚合物的混合物,即不倾向于发生相分离。显然,阳离子聚合物的梳形结构可使其阻止在库仑相互作用下阴离子聚合物和阳离子聚合物之间形成络合物。如果不具有梳形结构,在两种聚合物混合时则会出现直接的相分离/混浊。