



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103339083 B

(45)授权公告日 2016.11.09

(21)申请号 201180066280.0

(22)申请日 2011.11.23

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103339083 A

(43)申请公布日 2013.10.02

(30)优先权数据  
10192923.0 2010.11.29 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2013.07.29

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2011/070820 2011.11.23

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02012/072466 DE 2012.06.07

(73)专利权人 建筑研究和技术有限公司  
地址 德国特洛斯特贝格

(72)发明人 J·K·朗洛茨 S·弗里德里西  
C·黑塞

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285  
代理人 吴晓萍 钟守期

(51)Int.Cl.  
C04B 28/02(2006.01)  
C04B 40/00(2006.01)

(56)对比文件  
WO 2010/026155 A1,2010.03.11,  
WO 02/070425 A1,2002.09.12,  
审查员 张玉仙

权利要求书3页 说明书19页

(54)发明名称  
粉状促进剂

(57)摘要

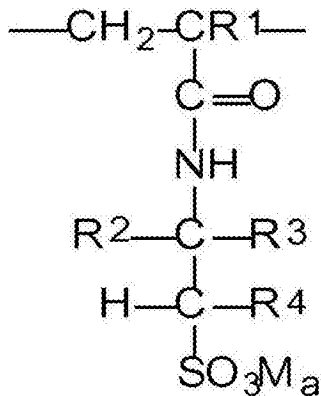
本发明涉及一种含有硅酸钙水合物和至少一种在水中溶胀并可形成水凝胶的聚合物的固体组合物、以及还涉及制备所述组合物的方法、其作为促凝剂、以及作为助磨剂在水泥生产中的用途。本发明还涉及包含所述组合物的建筑材料混合物。

1. 固体组合物, 其包含硅酸钙水合物和至少一种可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物, 其中可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物选自:

- α) 阴离子交联性聚合电解质,
- β) 阳离子交联性聚合电解质,
- γ) 两性交联性聚合电解质和/或
- δ) 非离子交联性聚合物,

其特征在于通式(I)的含磺基的结构单元以5至99.99mol%的量存在于阴离子交联性聚合电解质α)中,

(I)



其中

R<sup>1</sup>为相同的或不同的且代表氢和/或甲基基团,

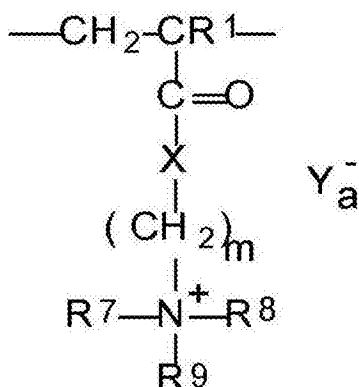
R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>各自为相同的或不同的且各自独立地代表氢、具有1至6个碳原子的脂族支链或无支链的烃基基团和/或具有6至14个碳原子的芳族烃基基团,

M为相同的或不同的且代表氢、单价或二价的金属阳离子和/或铵离子,

a为相同的或不同的且代表1/2和/或1;

通式(II)的具有季铵化氮原子的阳离子结构单元以5至99.99mol%的量存在于在阳离子交联性聚合电解质β)中,

(II)



其中

R<sup>1</sup>为相同的或不同的且代表氢和/或甲基基团,

X为相同或不同的且代表氧和/或N-R<sup>10</sup>,

R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>

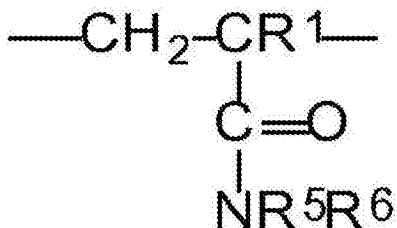
各自为相同的或不同的且各自独立地代表氢、具有1至20个碳原子的支链或无支链脂族烃基基团、具有5至8个碳原子的脂环族烃基基团和/或具有6至14个碳原子的芳基基团，  
m为相同或不同的且代表1至6的整数，

$Y_a$ 为相同或不同的且代表卤化物、 $C_1-C_4$ 烷基硫酸根、 $C_1-C_4$ 烷基磺酸根和/或硫酸根，  
a为相同或不同的且代表1/2和/或1；

通式(I)的含磺基结构单元和通式(II)的具有季铵化氮原子的阳离子结构单元存在于 $\gamma$ )两性交联性聚合电解质中；和/或

可形成凝胶的 $\delta$ )非离子交联性聚合物含有通式(III)的含(甲基)丙烯酰氨基的结构单元：

(III)



其中

$R^1$ 如上定义，

$R^5$ 和 $R^6$ 各自相同或不同的且各自独立地代表氢、具有1至20个碳原子的支链或无支链脂族烃基基团、具有5至8个碳原子的脂环族烃基基团和/或具有6至14个碳原子的芳基基团。

2. 如权利要求1所述的组合物，其中可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物与硅酸钙水合物的重量比为1:10至3:1。

3. 权利要求1所述的组合物，其中非离子交联性聚合物为由自由基聚合获得的非离子交联性聚合物。

4. 如权利要求1所述的组合物，其中通式(I)的含磺基的结构单元以20至80mol%的量存在于阴离子交联性聚合电解质 $\alpha$ )中。

5. 如权利要求1所述的组合物，其中通式(II)的具有季铵化氮原子的阳离子结构单元以20至80mol%的量存在于阳离子交联性聚合电解质 $\beta$ )中。

6. 权利要求1的组合物，其特征在于通式(III)的含(甲基)丙烯酰氨基的结构单元以30至94mol%的量存在于 $\alpha$ )阴离子交联性聚合电解质、 $\beta$ )阳离子交联性聚合电解质和/或 $\gamma$ )两性交联性聚合电解质中。

7. 如权利要求1或2所述的组合物，其特征在于可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物含有得自仅具有一个自由基可聚合的、烯键式不饱和乙烯基基团的单体的结构单元；以及含有得自具有聚烯键式不饱和乙烯基基团的单体的交联结构单元。

8. 如权利要求7所述的组合物，其特征在于小于40mol%的羧酸单体存在于水可溶胀性聚合物中，基于所有单体的总摩尔数计。

9. 如权利要求8所述的组合物，其中羧酸单体为单羧酸单体。

10. 如权利要求7所述的组合物，其特征在于所述交联结构单元得自在pH为9至14的水性环境中水解的单体。

11. 制备权利要求1至10中任一项的组合物的方法，其中进行以下方法步骤：

a)使权利要求1至10中任一项定义的硅酸钙水合物的水性悬浮液与至少一种可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物接触,以及

b)将步骤a)的产物在低于140°C的温度下干燥。

12. 权利要求11的方法,其中组合物为粉状。

13. 权利要求11的方法,其中硅酸钙水合物的水性悬浮液适合作为胶结性粘合剂体系中的促凝剂和硬化促进剂。

14. 权利要求11的方法,其中将步骤a)的产物在低于100°C的温度下干燥。

15. 权利要求11的方法,其中将步骤a)的产物在低于80°C的温度下干燥。

16. 权利要求11的方法,其中将步骤a)的产物在15°C和80°C的温度之间干燥。

17. 权利要求11的方法,其特征在于,细硅酸钙水合物的水性悬浮液通过水溶性钙化合物与水溶性硅酸盐化合物的反应获得,所述水溶性钙化合物与水溶性硅酸盐化合物的反应在水溶液的存在下进行。

18. 权利要求17的方法,其中所述水溶液含有水溶性梳型聚合物,并且所述梳型聚合物适合作为水硬性粘合剂的增塑剂。

19. 如权利要求11或17所述的方法,其特征在于随后进行方法步骤c),其包括将由方法步骤b)获得的干燥产品研磨成粉末。

20. 权利要求1至10中任一项所述的组合物在建筑材料混合物中作为促凝剂的用途,所述建筑材料混合物包括水泥、熔渣砂、飞灰、硅尘、偏高岭土、天然火山灰和/或烧油页岩。

21. 权利要求20的用途,其为在主要含有水泥作为水硬性粘合剂的建筑材料混合物中作为促凝剂的用途。

22. 权利要求1至10中任一项的组合物在水泥的制备中作为助磨剂的用途。

23. 含有权利要求1至10中任一项组合物和波特兰水泥、熔渣砂、飞灰、硅尘、偏高岭土、天然火山灰、烧油页岩和/或铝酸钙水泥的建筑材料混合物,或含有权利要求1至10中任一项组合物、水泥和基于硫酸钙的粘合剂的建筑材料混合物。

24. 权利要求23的建筑材料混合物,其为主要含有水泥作为水硬性粘合剂的建筑材料混合物。

25. 权利要求20的用途,其中所述水泥为铝酸钙水泥。

26. 权利要求1至10中任一项所述的组合物在含有水泥和基于硫酸钙的粘合剂的建筑材料混合物中作为促凝剂的用途。

## 粉状促进剂

[0001] 本发明涉及一种含有硅酸钙水合物和至少一种可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物的固体组合物、以及制备所述组合物的方法、其作为促凝剂的用途、以及在水泥生产中作为助磨剂的用途。本发明还涉及包含所述组合物的建筑材料混合物。

[0002] 用于胶结性建筑材料混合物的粉状促凝剂——由于其固体形态而原则上适用于干砂浆(dry mortar)混合物中——为本领域已知。这类促进剂的实例有硝酸钙、甲酸钙、氯化钙和碳酸锂。含氯或硝酸根的促进剂的一个缺点是其对例如钢筋混凝土的抗腐蚀性有不利影响。由于国家标准,存在使用限制。凝固建筑材料表面的风化也是一个问题,这尤其在使用钙盐(例如甲酸钙)的情况中。

[0003] 在许多应用中,需要在胶结性体系(例如砂浆或混凝土)中实现更大凝固速度以及更高的早期强度。然而,前述促进剂类型和其他市售常见的促进剂目前还不能使本领域技术人员实现该目标;甚至在用市售常见的促进剂,特别在相对高剂量时观察到本来不需要的最终强度损耗。因此,在许多应用中非常需要实现更高的早期强度,这是用本领域目前已知的促进剂不可能实现的。

[0004] 在现今,硅酸钙水合物(C-S-H)的悬浮液已经在胶结性建筑材料混合物中用作高效促进剂。它们与市售常见的促进剂相比能够获得显著更高的早期强度(6小时)。同时,基本上观察不到最终强度(28天)的降低。相应的悬浮液记载于W02010026155A1中。然而,出于实际的原因,由于含水量会使粘合剂产生不可接受地、至少部分地过早水合作用,不可能配制主要包含作为粘合剂的水泥以及硅酸钙水合物(C-S-H)的水性分散体的干砂浆混合物。

[0005] 在胶结性干砂浆混合物的技术领域、以及同样用于非干砂浆应用(例如混凝土)的技术领域中,非常需要合适的、高效的促进剂用以使干砂浆体系中的早期强度也能够明显升高,优选没有最终强度(28天后的强度)损耗。

[0006] 因此,本发明的目的是提供克服了前述现有技术缺点的促进剂。更具体而言,所述促进剂应能使干砂浆混合物的早期强度有效地增加,并同时具有与水敏感性粘合剂或用水硬性凝固的那些(例如水泥)具有良好的兼容性。本发明的一个特别优选的目标是当建筑材料混合物的早期强度有效地增加时,其最终强度不受到不利地影响。

[0007] 本发明的目的通过一种包含硅酸钙水合物和至少一种可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物的固体组合物、以及通过制备所述固体组合物的方法来实现,其中进行以下的方法步骤:

[0008] a)使硅酸钙的水性悬浮液与至少一种可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物接触,以及

[0009] b)在低于140°C的温度下、优选在低于100°C的温度下、特别优选在低于80°C的温度下以及最优选在15°C和80°C的温度之间将步骤a)的产物干燥。

[0010] 本发明的目的也通过将所述组合物作为促凝剂用于包括下列的建筑材料混合物中:水泥、熔渣砂(slag sand)、飞灰(fly ash)、硅尘、偏高岭土、天然火山灰、烧油页岩和/或铝酸钙水泥;或通过用于含有水泥和基于硫酸钙的粘合剂的建筑材料混合物中的用途而实现。特别优选主要含有水泥作为粘合剂的建筑材料混合物。本发明的目的还通过本发明

的组合物在水泥的制备中作为助磨剂的用途来实现。本发明目的还通过包含本发明的组合物和以下物质的建筑材料混合物来实现：水泥、熔渣砂、飞灰、硅尘、偏高岭土、天然火山灰、烧油页岩和/或铝酸钙水泥，或通过含有本发明的组合物、水泥和基于硫酸钙的粘合剂的建筑材料混合物来实现。

[0011] 本发明的组合物为固态。所述组合物优选为粉状的并优选适合作为促凝剂和硬化促进剂用于水泥粘合剂体系中。本发明固体组合物中的含水量优选应低于15重量%，更优选低于10重量%。

[0012] 本发明的固体组合物优选为促进剂组合物。其包含无机和有机组分。所述无机组分可被认为是一种改性的、细碎(finely divided)的硫酸钙水合物(C-S-H)，其可包含外来离子例如镁、铝或硫酸根。

[0013] 硫酸钙水合物(作为用于进一步加工的反应物)可首先优选在梳型聚合物增塑剂的存在下以水性悬浮液的形式制备，如W02010/026155A1中所述。所述悬浮液可优选通过W02010/026155A1的权利要求1至14或15至38中任一项的方法制备。这优选包括水溶性钙化合物与水溶性硅酸盐化合物的反应，水溶性钙化合物与水溶性硅酸盐的反应在水性溶液的存在下进行，所述水性溶液包含适合作为用于水硬性粘合剂的增塑剂的水溶性梳型聚合物。

[0014] 通常，这提供了一种包含细碎形式的硅酸钙水合物(C-S-H)的悬浮液。所述悬浮液的固体含量优选为5至35重量%，更优选10至30重量%，尤其优选15至25重量%。

[0015] 在大多数情况下，无机硫酸钙水合物(C-S-H)组分可对于其组成通过以下的经验式描述：

[0016]  $a \text{ CaO}, b \text{ SiO}_2, c \text{ Al}_2\text{O}_3, d \text{ H}_2\text{O}, e \text{ X}_2\text{O}, e \text{ WO}$

[0017] X为碱金属

[0018] W为碱土金属，W优选为除钙以外的碱土金属，

[0019]  $0.1 \leq a \leq 2$  优选  $0.66 \leq a \leq 1.8$

[0020]  $0 \leq b \leq 1$  优选  $0 \leq b \leq 0.1$

[0021]  $1 \leq c \leq 6$  优选  $1 \leq c \leq 6.0$

[0022]  $0 \leq d \leq 1$  优选  $0 \leq d \leq 0.4$

[0023]  $0 \leq e \leq 2$  优选  $0 \leq e \leq 0.1$

[0024] 更优选选择所述摩尔比例使得a、b和e的优选范围满足以上的经验式( $0.66 \leq a \leq 1.8; 0 \leq b \leq 0.1; 0 \leq e \leq 0.1$ )。

[0025] 本发明组合物中的硫酸钙水合物优选为以下的形式：斜方硅钙石(foshagite)、水硅灰石(hillebrandite)、硬硅钙石(xonotlite)、新硅钙石(nekoite)、clinotobermorite、**9Å**-雪硅钙石(tobermorite)(纤硅钙石(riversiderite))、**11Å**-雪硅钙石、**14 Å**-雪硅钙石(泉石华)(plombierite)、六水硅钙石(jennite)、metajennite、钙粒硅镁石(calcium chondrodite)、柱硅钙石(afwillite)、 $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH、水硅钙石(dellaite)、jaffeite、罗水硅钙石(rosenhahnite)、斜水硅钙石(killalaitite)和/或索伦石(suolunite)，更优选为硬硅钙石、**9Å**-雪硅钙石(铅硅钙石(riversiderite))、**11Å**-雪硅钙石、**14 Å**-雪硅钙石(泉石华)(plombierite)、六水硅钙石、斜水硅钙石和/或索伦石的形式。所述硅酸钙水

合物中钙与水的摩尔比例优选为0.6至2以及更优选1.0至1.8。所述硅酸钙水合物中钙与水的摩尔比例优选为0.6至6,更优选0.6至2以及尤其优选0.8至2。

[0026] 本发明固体组合物中的硅酸钙水合物(C-S-H)的粒度优选低于1000nm,更优选低于500nm以及特别优选低于200nm,其通过用购自Malvern的ZetaSizer Nano仪进行光散射来测量。

[0027] 所述组合物的有机组分为至少一种可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物。水凝胶被定义为含水但不溶于水的聚合物,其分子例如通过共价键或离子键化学地连接,或例如通过聚合物链的相互环结(interlooping)物理地连接以形成三维网状物。优选经共价键以形成三维网状物的连接。凭借纳入的亲水聚合物组分,其在水中溶胀伴随着体积显著增加,但不损失其材料完整性。在这种情况下,其吸收相当大量的水。在本发明中,可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物为水凝胶的干燥前体。可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物也被称作超吸水剂。其一经接触便可吸收其自身重量几倍的水。本发明可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物的吸收容量通过卫生行业成熟的标准edana441.2-02以及以下对标准的修改方案来测定。在该试验中,将1%的甲酸钙水溶液代替0.9%的NaCl水溶液使用。该方法——也被称为“茶袋试验(teabag test)”——通过将规定量(约200mg)的超吸水剂聚合物密封在一个茶袋中并将其浸渍在1%的甲酸钙水溶液中30分钟。随后,将所述茶袋保持滴液5分钟并称重。还将不含超吸水剂的聚合物的茶袋测试以作为空白值。为了计算吸收容量,使用以下公式:

[0028] 吸收容量=(最终重量-空白值-起始重量)/起始重量(g/g)

[0029] 本发明可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物的吸收容量——根据edana441.2-02标准使用1%的甲酸钙水溶液测试——优选大于5g/g,更优选大于15g/g以及尤其优选大于20g/g。

[0030] 可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物优选为交联性亲水聚合物。本发明可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物包括α)阴离子交联性聚合电解质,β)阳离子交联性聚合电解质,γ)两性交联性聚合电解质和/或δ)非离子交联性聚合物,优选来自自由基聚合的非离子交联性聚合物。可使用一种或多种上述选择性的可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物。这些替代方案在其他优选的实施方案中进一步地详述。

[0031] 在聚合电解质类别中,尤其在α)阴离子交联性聚合电解质以及γ)两性交联性聚合电解质的类别中,较不优选基于交联的聚羧酸酯、尤其基于纯的聚羧酸酯或基于具有极高聚羧酸酯含量的聚合物的水可溶胀性聚合物,因为它们在强离子溶液(在建筑材料混合物中通常如此)中的水吸收能力仅相对较差。这类聚合物用于例如卫生行业中。

[0032] 在本发明中,有利地使用甚至在高盐浓度(尤其高钙离子浓度)——如通常存在于胶结水体系中——时也具有高吸水容量的那些超吸水剂。因此优选可形成水凝胶的离子水可溶胀性聚合物,特别为α)阴离子交联性聚合电解质,β)阳离子交联性聚合电解质和/或γ)两性交联性聚合电解质。

[0033] 也可以使用具有较低吸水容量但几乎不受盐分负荷影响的δ)非离子交联性共聚物。

[0034] 可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物也应在接触细硅酸钙水合物(C-S-H)的水性悬浮液时将硅酸钙水合物吸纳进三维网状物中。当将由此形成的水凝胶干燥时,所述三维聚合物网状物可能封装细硅酸钙水合物(C-S-H)颗粒使得在某种程度上屏蔽其他硅酸钙水合

物颗粒。因此可基本防止细颗粒在干燥过程中结块。可假设本发明的水可溶胀性聚合物在干燥过程中的稳定作用基于上述事实。对不含稳定剂或加入非本发明底物的细硅酸钙水合物(C-S-H)的干燥试验(用于比较)得到了效果较差的促进剂。这归因于硫酸钙水合物(C-S-H)颗粒在缺少本发明稳定剂时结块。仅使用可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物确实可使在干燥过程中稳定细硅酸钙水合物颗粒(其在水性悬浮液中基本稳定)成为可能,从而可将其转化为固态而不会有效力的显著损耗(作为促进剂)。

[0035] 优选包含硅酸钙水合物和至少一种可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物的固体组合物,所述硅酸钙水合物不得自(波特兰)水泥与水的水合反应。

[0036] 优选包含硅酸钙水合物和至少一种可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物的固体组合物,所述固体组合物不包含任何(波特兰)水泥。特别优选包含硅酸钙水合物和至少一种可形成水凝胶聚合物的水可溶胀性聚合物的固体组合物,所述固体组合物不包含任何已与水接触的(波特兰)水泥。已与水接触的(波特兰)水泥也应被理解为意指当时已被干燥并可含有优选的低含水量的(波特兰)水泥和水的混合物。

[0037] 水可溶胀性聚合物的优选的实施方案在从属权利要求中详细说明并在下文中解释。

[0038] 在本发明的一个优选的实施方案中,可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物与硅酸钙水合物的重量比为1:10至3:1,更优选1:5至2:1。对于使用比前述相应的重量比更低的水可溶胀性聚合物,水可溶胀性聚合物在干燥过程中的稳定作用变得过弱,并且作为固态组合物的促进剂的效力下降。甚至更大量的稳定剂也不能在促进剂的效力上带来任何明显的进一步改善;所述组合物在经济上几乎不再可行。

[0039] 优选的组合物为,其中可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物选自:

[0040] α)阴离子交联性聚合电解质,

[0041] β)阳离子交联性聚合电解质,

[0042] γ)两性交联性聚合电解质和/或

[0043] δ)非离子交联性聚合物,优选来自自由基聚合的非离子交联性聚合物。

[0044] 术语“交联的”优选意指至少一种交联剂基团存在于特定的水可溶胀性聚合物中,其引起在除交联剂基团外的至少两种聚合物成分之间形成优选的共价键。通过交联剂基团在聚合物成分之间形成的键的构型是优选的,使得键形成点处优选存在分支。术语“交联的”更优选意指多于一个交联剂基团存在于特定的水可溶胀性聚合物中,其带来在除交联剂基团外的聚合物成分之间形成多个优选的共价键。

[0045] 特别优选的交联结构单元为衍生自具有聚乙烯键式不饱和乙烯基基团的单体。它们可例如与仅具有一个烯键式不饱和乙烯基基团的自由基可聚合单体在自由基(共)聚合反应中反应以生成特定的水可溶胀性聚合物。

[0046] α)阴离子交联性聚合电解质的替代物包括如下的聚合物,其含有优选磺酸根、硫酸根、磷酸根和/或亚磷酸根作为阴离子基团。特别优选磺酸根作为阴离子基团。较不优选具有极高比例羧酸根基团的聚合物。羧酸根较不优选,因为其在具有高离子含量(尤其是高钙含量)的水性体系中作为超吸水剂不能产生强的吸水性和效力。基于所有阴离子基团总量的羧酸根基团的比例优选小于40mol%。

[0047] β)阳离子交联性聚合电解质的替代物包括具有优选的季铵盐作为阳离子基团的

聚合物。

[0048]  $\gamma$ )两性交联性聚合电解质的替代物包括含阴离子基团(优选上述在 $\alpha$ )下提及的阴离子基团)以及阳离子基团(优选上述在 $\beta$ )下提及的阳离子基团)的聚合物。阴离子对于阳离子基团的数量比优选在95:5和5:95之间,更优选在80:20和20:80之间。

[0049] 优选地, $\alpha$ )阴离子交联性聚合电解质、 $\beta$ )阳离子交联性聚合电解质和 $\gamma$ )两性交联性聚合电解质由自由基聚合获得。

[0050]  $\delta$ )非离子交联性聚合物的替代物包括非离子聚合物。这些聚合物优选为亲水的以便虽然电荷缺失也能实现足够的吸水能力。所述非离子交联性聚合物优选由自由基聚合获得。

[0051] 当 $\alpha$ )阴离子交联性聚合电解质、 $\beta$ )阳离子交联性聚合电解质、 $\gamma$ )两性交联性聚合电解质或 $\delta$ )非离子交联性聚合物由自由基聚合获得时,优选使用带来交联的单体以生成三维网状物。所述交联的单体优选具有适用于自由基聚合的聚烯键式不饱和乙烯基基团。在本发明其他优选的实施方案的说明中有对交联单体更详细的描述。

[0052] 优选地,阴离子、阳离子和两性交联性聚合电解质和非离子交联性聚合物均通过相应的带电荷或不带电荷的单体的自由基聚合获得。在阴离子和阳离子变体中,仅使用相应的带电荷单体;对于两性聚合电解质,阴离子和阳离子单体均使用。对于非离子交联性聚合物,使用不带电荷的单体。然而,非离子(即不带电荷的)单体不排除在所述三个替代物 $\alpha$ )、 $\beta$ )和 $\gamma$ )任意一个之外。

[0053] 替代物 $\alpha$ )的聚合物优选含有衍生自阴离子单体(尤其优选磺酸根)的结构单元。替代物 $\alpha$ )的聚合物优选含有衍生自阴离子单体(优选磺酸根)的结构单元,其含量为5至99.99mol%、更优选20至80mol%,基于全部单体的总和计。

[0054] 替代物 $\beta$ )的聚合物优选含有衍生自阳离子单体的结构单元,其含量为5至99.99mol%、更优选20至80mol%,基于全部单体的总和计。

[0055] 在 $\gamma$ )两性交联性聚合电解质中,衍生自阴离子和阳离子单体的结构单元的总和基于全部单体总和计为优选大于5mol%,更优选大于20mol%。衍生自阴离子单体的结构单元与衍生自阳离子单体的结构单元的比例优选为95:5至5:95,更优选为80:20至20:80。

[0056] 本发明水可溶胀性聚合物可以本身已知的方式通过连接单体来制备,所述单体通过自由基聚合形成特定的结构单元。所有作为酸存在的单体可作为游离酸或以其盐的形式聚合。此外,所述酸也可以通过在共聚合后加入适当的碱来中和;也可以在聚合前或后进行部分中和。可例如用以下的碱将所述单体或共聚物中和:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化镁和/或氨水。同样适用作碱的还有伯、仲或叔的 $C_1$ - $C_{20}$ -烷基胺、 $C_1$ - $C_{20}$ -烷醇胺、 $C_5$ - $C_8$ -环烷基胺和/或 $C_6$ - $C_{14}$ -芳基胺,其各自具有支链的或无支链的烷基基团。可使用一种或多种碱。优选用碱金属氢氧化物和/或氨水中和,特别优选氢氧化钠。无机或有机碱应如此选择以使它们与特定的酸形成具有相对好水溶解性的盐。

[0057] 所述单体优选通过自由基的本体聚合、溶液聚合、凝胶聚合、乳液聚合、分散聚合或悬浮聚合来共聚合。由于本发明的产品是亲水的、水可溶胀性共聚物,因此优选水相聚合、反相乳液聚合或反相悬浮聚合。在一些特别优选的实施方案中,所述反应在有机溶剂中以凝胶聚合或反相悬浮聚合进行。

[0058] 在一个特别优选的实施方案中,所述超吸水剂聚合物的制备可以绝热聚合进行,

并且可用氧化还原引发剂体系或用光引发剂引发。此外,两种引发变体的结合是可行的。所述氧化还原引发剂体系由至少两种组分——有机或无机氧化剂以及有机或无机还原剂——组成。通常,使用具有过氧化物单元的化合物,例如无机过氧化物如碱金属过硫酸盐和过硫酸铵、碱金属过磷酸盐和过磷酸铵、过氧化氢及其盐(过氧化钠、过氧化钡),或有机过氧化物例如过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢,或过酸如过乙酸。此外,也可使用其他氧化剂,例如高锰酸钾、氯酸钠和氯酸钾、重铬酸钾等。所用的还原剂可以是硫化物如亚硫酸盐、硫代硫酸盐、亚磺酸、有机硫醇(例如乙硫醇、2-羟基乙硫醇、2-巯乙基氯化铵、巯基乙酸)及其他。此外,抗坏血酸和低价金属盐[铜(I);镁(II);铁(II)]是可行的。也可以使用磷化合物,例如次磷酸钠。

[0059] 对于光聚合,用UV光引发,其引起光引发剂的分解。所使用的光引发剂可为例如安息香和安息香衍生物(如安息香醚)、苯偶酰及其衍生物(如苯偶酰缩酮)、芳基重盐、偶氮引发剂(例如2,2'-偶氮二(异丁酸腈)、2,2'-偶氮二(2-咪基丙烷)盐酸盐)和/或乙酰苯衍生物。

[0060] 在氧化还原引发剂体系中的氧化组分和还原组分的重量比例优选各自在0.00005至0.5重量%的范围内,更优选各自为0.001至0.1重量%。对于光引发剂,该范围优选为0.001至0.1重量%,更优选0.002至0.05重量%。对于氧化组分和还原组分以及光引发剂所提及的重量百分比各自基于共聚合使用的单体质量计。

[0061] 所述共聚合优选在水溶液(优选浓缩的水溶液)中在聚合容器中分批(间歇方法)进行或通过记载于US-A-4857610中的“连续带”的方法连续进行。又一种可能性是在连续的或分批的捏合反应器中聚合。所述操作通常在-20至20℃、优选-10至10℃的温度下引发,并且在无外部供热的大气压力下进行,并且由于聚合的热量,根据单体含量,可获得50至150℃的最大终点温度。通常在共聚合结束后将以凝胶存在的所述聚合物磨碎。在实验室规模进行合成的情况中,将磨碎的凝胶在70至180℃、优选80至150℃的加压气流干燥箱中干燥。在工业规模上,干燥也可以在例如带式干燥机或在流化床干燥机中于相同温度范围内连续进行。

[0062] 在另一个优选的实施方案中,共聚在有机溶剂中作为水性单体相的反相悬浮聚合进行。该步骤优选聚合那些已经在水中溶解并任选地在有机溶剂(其中水性单体相是不溶或微溶的)的存在下被中和的单体混合物。优选在“油包水”型乳化剂(W/O乳化剂)和/或基于低或高分子量化合物的保护胶体的存在下进行,其以基于单体计的0.05至5重量%,优选0.1至3重量%的比例使用。所述W/O乳化剂和保护胶体也被称作稳定剂。可在反相悬浮聚合物技术中使用已知作为稳定剂的常规化合物,例如羟丙基纤维素、乙基纤维素、甲基纤维素、纤维素乙酸丁酸酯混合醚、乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物以及苯乙烯和丙烯酸丁酯的共聚物、聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯、月桂酸酯和硬脂酸酯、以及由环氧丙烷和/或环氧乙烷形成的嵌段共聚物。

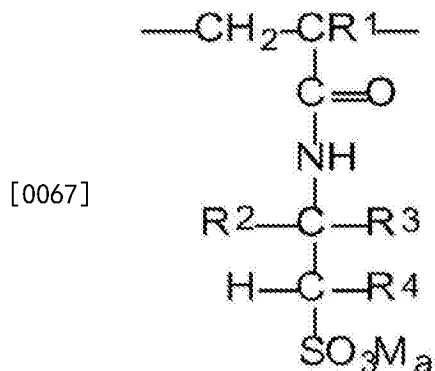
[0063] 使用的有机溶剂可为例如线性的脂族烃,如正戊烷、正己烷、正庚烷,支链的脂族烃(异链烷烃)、脂环烃,如环己烷和十氢化萘、以及芳族烃,如苯、甲苯和二甲苯。其他适用的为醇类、酮类、羧酸酯类、硝基化合物、卤代烃、醚类和许多其他的有机溶剂。优选那些与水形成共沸混合物的有机溶剂,特别优选在共沸物中具有最大含水量的那些有机溶剂。

[0064] 所述水可溶胀性共聚物最初在有机悬浮液介质中以溶胀的形式作为细碎的水滴

获得,并其优选在有机悬浮液介质中通过除去水作为固体球形颗粒来分离。将悬浮液介质除去并干燥留下粉状固体。反相悬浮聚合已知具有如下的优点:聚合条件的变化可控制粉末的粒度分布,从而通常可避免了采用额外的加工步骤(研磨操作)以建立粒度分布。

[0065] 本发明的优选实施方案是所述组合物的特征在于,通式(I)的含磺基的结构单元优选以5至99.99mol%,更优选20至80mol%的含量存在于阴离子交联性聚合电解质 $\alpha$ )中,

[0066] (I)



[0068] 其中

[0069]  $\text{R}^1$ 为相同的或不同的且代表氢和/或甲基基团,

[0070]  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 各自为相同的或不同的,并且其各自独立地代表氢、具有1至6个碳原子的脂族支链或无支链基团和/或具有6至14个碳原子的芳族烃基基团,

[0071] M为相同的或不同的且代表氢、单价或二价的金属阳离子和/或铵离子,

[0072] a为相同的或不同的且代表1/2和/或1。对于二价金属阳离子,a假定为1/2的值。

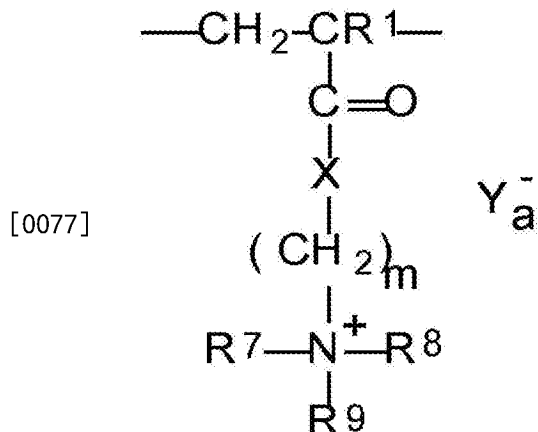
[0073] 对应于通式(I)的含有磺基基团的结构单元优选源于以下一种或多种单体类的共聚合:2-丙烯酰氨基-2-甲基丙基磺酸、2-甲基丙烯酰氨基-2-甲基丙基磺酸、2-丙烯酰氨基丁基磺酸和/或2-丙烯酰氨基-2,4,4-三甲基戊基磺酸、或所述酸各自的盐。特别优选2-丙烯酰氨基-2-甲基丙基磺酸及其盐化合物。形成所述酸的盐化合物部分的阳离子可各自作为单体或二价金属阳离子——例如优选钠离子、钾离子、钙离子或镁离子——存在,或作为得自氨、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -烷基伯胺、仲胺或叔胺、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -烷醇胺、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ -环烷基胺和 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -芳基胺的铵离子。所述烷基基团可各自为支链的或无支链的。相应的胺的实例为甲胺、二甲胺、三甲胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、环己胺、二环己胺、苯胺和二苯胺。优选的阳离子为碱金属离子和/或铵离子,特别优选钠离子。

[0074] 在 $\alpha$ )阴离子交联性聚合电解质以及 $\gamma$ )两性交联性聚合电解质的聚合中使用的其他阴离子单体组分还可为烯键式不饱和的水溶性羧酸和/或羧酸酐,其含量优选低于40mol%,更优选低于25mol%,基于水可溶胀性聚合物中所有单体的总数计。所述烯键式不饱和羧酸可为例如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸, $\alpha$ -氯代丙烯酸, $\alpha$ -氰基丙烯酸, $\beta$ -甲基丙烯酸(丁烯酸)、 $\alpha$ -苯基丙烯酸、 $\beta$ -丙烯酰氧基丙酸、山梨酸、 $\alpha$ -氯代山梨酸、2'-甲基异丁烯酸、肉桂酸、对氯肉桂酸、 $\beta$ -十八烷酰丙烯酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、乌头酸、马来酸、富马酸和/或三羧基乙烯。使用的羧酸酐可为马来酸酐。前述其他的阴离子单体组分也可作为 $\gamma$ )两性交联性聚合电解质中的阴离子组分存在,其含量优选低于40mol%,更优选低于25mol%,基于水可溶胀性聚合物中全部单体的总数计。

[0075] 本发明的一个优选的实施方案为所述组合物的特征在于,通式(II)的具有季铵化

氮原子的阳离子结构单元优选以5至99.99mol%,更优选20至80mol%的量存在于阳离子交联聚合电解质β)中,

[0076] (II)



[0078] 其中

[0079]  $R^1$ 为相同的或不同的且代表氢和/或甲基基团,

[0080]  $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$

[0081] 各自为相同的或不同的且各自独立地代表氢、具有1至20个碳原子的支链或无支链脂族烃基团、具有5至8个碳原子的脂环烃基基团和/或具有6至14个碳原子的芳基基团,

[0082]  $m$ 为相同或不同且代表1至6的整数,

[0083]  $X$ 为相同或不同的且代表氧和/或 $\text{N-R}^{10}$ ,

[0084]  $\text{Y}_a^-$ 为相同或不同的且代表卤化物、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基硫酸根、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基磺酸根和/或硫酸根,

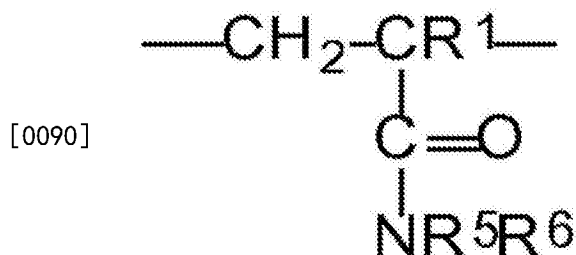
[0085]  $a$ 为相同或不同的且代表1/2和/或1。对于双电荷的离子例如硫酸根, $a$ 假定为1/2的值。

[0086] 在阳离子水可溶胀性聚合电解质中,具有季铵化氮原子并对应于通式(III)的结构单元优选得自一种或多种选自以下物质的单体类的聚合:[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵盐、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵盐、[3-(丙烯酰氨基)丙基]三甲基铵盐和/或[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]三甲基铵盐。

[0087] 优选的组合物的特征在于,通式(I)的含磺基的结构单元和通式(II)的具有季铵化氮原子的阳离子结构单元存在于 $\gamma$ )两性交联性聚合电解质中。结构式(I)和(II)在上文已有描述。式(I)的阴离子单体优选以5至95mol%的量存在于 $\gamma$ )两性交联性聚合电解质中,并且式(II)的阳离子单体优选含量为5至95mol%。阳离子和阴离子聚合物的总和优选为5mol%至99.99mol%,更优选20mol%至80mol%。上述以mol%计的数值各自基于可通过自由基聚合获得的所有结构单元的总数计,即基于特定聚合物中的所有单体的总和计。

[0088] 优选的组合物的特征在于,通式(III)的含有(甲基)丙烯酰氨基的结构单元优选以30至94mol%、更优选以40至80mol%的含量存在于α)阴离子交联性聚合电解质、β)阳离子交联性聚合电解质和/或 $\gamma$ )两性交联性聚合电解质中,各自基于可通过自由基聚合获得的所有结构单元的总数计,

[0089] (III)



[0091] 其中

[0092]  $R^1$ 如上定义，

[0093]  $R^5$ 和 $R^6$ 各自相同或不同且各自独立地代表氢、具有1至20个碳原子的支链或无支链脂族烃基团、具有5至8个碳原子的脂环烃基基团和/或具有6至14个碳原子的芳基基团，

[0094] 例如，结构单元(III)得自一种或多种以下单体类的共聚合：丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-苄基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基乙基丙烯酰胺和/或N-叔丁基丙烯酰胺。优选甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，特别优选丙烯酰胺。在阴离子、阳离子和两性交联性聚合电解质中，结构式(III)的含有(甲基)丙烯酰氨基的结构单元优选存在30至94mol%，优选40至80mol%以及最优选50至70mol%，各自基于可通过自由基聚合获得的所有结构单元的总数计。

[0095] 在另一个优选的实施实施方案中，可形成凝胶的 $\delta$ )阴离子交联性聚合物含有通式(III)的含(甲基)丙烯酰氨基的结构单元。式(III)在上文已有解释。结构单元(III)优选得自一种或多种同样前述的含丙烯酰氨基的单体类的共聚合。再次优选(甲基)丙烯酰胺和N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺，特别优选丙烯酰胺。式(III)的结构单元优选以50至99.99mol%的量存在，各自基于可通过自由基聚合获得的所有结构单元的总数计。

[0096] 在一个优选的实施实施方案中，本发明涉及如下的组合物，其中替代物

[0097]  $\alpha$ )阴离子交联性聚合电解质，

[0098]  $\beta$ )阳离子交联性聚合电解质，

[0099]  $\gamma$ )两性交联性聚合电解质和/或

[0100]  $\delta$ )非离子交联性聚合物，

[0101] 的特征在于，可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物包含得自仅具有一个自由基可聚合的烯键式不饱和乙烯基基团的单体的结构单元，以及得自具有聚烯键式不饱和乙烯基基团的单体的交联结构单元，并且得自具有聚烯键式不饱和乙烯基基团的单体的结构单元的比例优选为0.01至10mol%，更优选0.1至5mol%，基于所有单体的总和计。

[0102] 对于替代物 $\alpha$ )、 $\beta$ )、 $\gamma$ )和 $\delta$ )，聚合物可优选在自由基聚合期间通过得自具有聚烯键式不饱和乙烯基的单体的交联性结构单元的共聚来交联以形成三维网状物。在特定的水可溶胀性聚合物 $\alpha$ )、 $\beta$ )、 $\gamma$ )或 $\delta$ )中，基于在具体的水可溶胀性聚合物中的所有单体的总和计，得自具有聚烯键式不饱和乙烯基基团的单体的结构单元的比例优选为0.01至10mol%，更优选0.1至5mol%。聚烯键式不饱和乙烯基的作用基于它们通过交联引起网状物的形成，或产生聚合物链桥接的事实。众所周知，在无交联单体时将获得直链的聚合物。

[0103] 例如，得自具有聚乙烯键式不饱和乙烯基的单体(交联剂单体)的结构单元具有至少两个(甲基)丙烯酸酯基团、乙烯基醚基团、烯丙基基团和/或(甲基)丙烯酰氨基团。

[0104] 水解不稳定性交联剂和水解稳定性交联剂存在区别。水解稳定性交联剂应理解为意指如下的交联剂：其纳入网状物中并保持其与pH无关的交联作用，尤其优选甚至在大于7、优选大于9的高pH下进行。因此，所述网状物的连接点——优选通过具有聚烯键式不饱和乙烯基基团的交联剂单体的自由基聚合引入——不能通过改变溶胀介质的pH而破坏。所述溶胀介质应理解为，出于促凝以及加强早期强度的目的将本发明组合物加入其中的水性建筑材料混合物。所述混合物由于水泥含量而通常具有强碱性。水解稳定性交联剂的实例为N,N'-亚甲基双(甲基)丙烯酰胺以及每个分子具有多于一个马来酰亚胺基团的单体例如六亚甲基双马来酰亚胺；每个分子具有多于一个乙烯基醚基团的单体，例如乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、和/或环己烷二醇二乙烯基醚，例如环己烷-1,4-二醇二乙烯基醚。也可以使用具有多于一个烯丙基基团的烯丙基氨基或烯丙基铵化合物，例如三烯丙基胺和/或四烯丙基铵盐。所述水解稳定性交联剂也包括烯丙基醚，例如四烯丙氧基乙烷和季戊四醇三烯丙基醚。

[0105] 在一些应用中，特别当涉及固体体系例如瓷砖粘合剂时，使用水解稳定性交联剂是有利的，这是由于当用水补足干砂浆或瓷砖粘合剂时它们起超吸水剂的作用。将一些水从建筑材料中取走，则其他添加剂例如分散体粉末和纤维素醚的剂量可有利地减少。该效应已经记载于DE102007027470A1中。这些与纳入网状物中的水解不稳定性交联剂的对照可由于pH的改变、尤其是pH增加而失去其交联作用。应理解也可将水解不稳定性交联剂和水解稳定性交联剂结合使用。

[0106] 优选组合物的特征在于，低于40mol%、更优选低于25mol%的羧酸单体(优选单羧酸单体)存在于通过自由基聚合获得的水可溶胀性聚合物中，基于所有单体的摩尔总数计。由于其阴离子特性，羧酸单体可特别以 $\alpha$ )阴离子交联性聚合电解质和/或 $\gamma$ )两性交联性聚合电解质聚合。

[0107] 在优选由自由基聚合获得的水可溶胀性聚合物中，可使用其他单体用于聚合，例如丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基吡啶、异戊二烯醇、羟基丁基乙烯基醚、羟乙基乙烯基醚或前述烯键式不饱和醇的烷氧化物(优选乙氧化物)、(甲基)丙烯酸与烷基聚亚烷基二醇(优选甲基聚乙二醇(M-PEG))苯乙烯的酯、乙酸乙烯酯和/或含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(例如(甲基)丙烯酸羟乙酯和/或(甲基)丙烯酸羟丙酯)。可优选可存在如下化合物：三苯乙基苯酚聚乙二醇-1100甲基丙烯酸酯、二十二烷醇聚乙二醇-1100甲基丙烯酸酯、硬脂基聚乙二醇-1100甲基丙烯酸酯、三苯乙基苯酚聚乙二醇-1100丙烯酸酯、三苯乙基苯酚聚乙二醇-1100单乙烯基醚、二十二烷醇聚乙二醇-1100单乙烯基醚、硬脂基聚乙二醇-1100单乙烯基醚、三苯乙基苯酚聚乙二醇-1100乙烯基氧基丁基醚、二十二烷醇聚乙二醇-1100乙烯基氧基醚、三苯乙基苯酚聚乙二醇-嵌段-丙二醇烯丙基醚、二十二烷醇聚乙二醇-嵌段-丙二醇烯丙基醚、硬脂基聚乙二醇-嵌段-丙二醇烯丙基醚、烯丙基聚乙二醇-(350至2000)、甲基聚乙二醇-(350至2000)单乙烯基醚、聚乙二醇-(500至5000)乙烯基氧基丁基醚、聚乙二醇-嵌段-丙二醇-(500至5000)乙烯基氧基丁基醚和甲基聚乙二醇-嵌段-丙二醇烯丙基醚。

[0108] 优选地，得自前段提及的非离子单体共聚的结构单元以1至30mol%、更优选以2至15mol%的含量存在，基于水可溶胀性聚合物中所有单体的总数计。

[0109] 水解不稳定性交联结构单元优选得自在pH为9至14的水性环境中水解的单体。当

用水补足胶结性粘合剂体系时,通常产生极高的pH。高pH可导致例如酯键水解。水解不稳定性交联剂可为聚-(甲基)丙烯酸酰氧基-官能单体例如二丙烯酸1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸1,4-丁二醇酯、二丙烯酸1,3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸1,3-丁二醇酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸乙氧化双酚A酯、二甲基丙烯酸乙氧化双酚A酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯、二丙烯酸聚乙二醇酯、二甲基丙烯酸聚乙二醇酯、二丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、二丙烯酸四乙二醇酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、五丙烯酸二季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯、二丙烯酸环戊二烯酯、三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯和/或三(2-羟基)[乙基]异氰尿酸酯三甲基丙烯酸酯;具有多于一个带有合适的羧酸的乙烯基酯或烯丙基酯基团的单体,例如多元羧酸的二乙烯酯、多元羧酸的二烯丙酯,例如三烯丙基对苯二酸酯、二烯丙基马来酸酯、二烯丙基富马酸酯、苯三酸三乙烯基酯、己二酸二乙烯基酯和/或琥珀酸二烯丙酯。所用的水解不稳定性交联剂也可以是烯键式不饱和二羧酸和/或二羧酸酐与多元醇(优选三元醇)的反应产物。优选以大于1:1的不饱和二羧酸与三醇摩尔比例、更优选以大于2:1的摩尔比例、尤其大于或等于3:1的摩尔比例来进行反应。所用的二羧酸特别优选为马来酸或富马酸和/或其酸酐。所使用的三醇组分可为例如丁烷-1,2,4-三醇、正戊烷-1,2,5-三醇、正戊烷-1,3,5-三醇、正己烷-1,2,6-三醇、正己烷-1,2,5-三醇和/或正己烷-1,3,6-三醇。适用于自由基聚合的相应的具有多个烯键式不饱和乙烯基基团的酯化合物记载于国际专利申请PCT/EP2010/059847中作为低聚或聚合的组分C。这些化合物适用作水解不稳定性交联剂;PCT/EP2010/059847关于组分C的公开内容在此处以引用的方式纳入。

[0110] 在高pH时相对水解敏感的酯的一个实例是丙烯酸酯与醇的酯。特别优选丙烯酸酯与多-羟基-官能醇的酯,这是由于其在碱性介质中(尤其在pH大于9时)有相对高的水解率。特别优选的水解不稳定性交联剂的实例有二丙烯酸1,4-丁二醇酯、二丙烯酸1,3-丁二醇酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸乙氧化双酚A酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、二丙烯酸聚乙二醇酯、二丙烯酸三乙二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、二丙烯酸四乙二醇酯、五丙烯酸二季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸三羟甲基丙烷酯、二丙烯酸环戊二烯酯和/或三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯。

[0111] 水解消除了交联并进而消除了三维聚合物网络,从而可将在水性建筑材料混合物(尤其是胶结性体系)的流变学的影响保持在较低的水平。尤其是由水可溶胀性聚合物的吸水作用导致的增稠效应在一些应用中可能是不合乎需要的。由于三维网状物与水解相关的降解,也可确保使作为促进剂起效的快速并高效释放的硅酸钙水合物颗粒引入水性建筑胶结性材料混合物中。在合成水解不稳定性水可溶胀性聚合物(超吸水剂)的情况中尤其有利的是,在水性建筑胶结性材料混合物中的交联剂水解后使用相对高含量的链终止剂(链调节剂)以获得相对低分子量的聚合物,或聚合物片段。这些低分子量的聚合物对流变学具有相对较小的影响,尤其是较小的增稠效应。适合的链调节剂为甲酸或其盐(例如甲酸钠)、包含巯基基团(R-SH)或巯基盐基团(R-S-M<sup>+</sup>)的化合物,其中R基团在此可各自为具有1至16个碳原子的有机脂族基团或芳族基团(例如巯基乙醇、2-巯基乙胺、2-巯基乙基氯化铵、巯基乙酸、巯基乙烷磺酸盐(钠盐)、半胱氨酸、作为钠盐的三巯基三唑(TMT)、3-巯基三唑、2-巯

基-1-甲基咪唑)、包含R-S-S-R'基团(二硫基团)的化合物,其中R和R'基团在此可各自独立地为具有1至16个碳原子的有机脂族或芳族基团(例如二氯半胱胺、半胱氨酸)、磷化合物例如次磷酸及其盐(例如次磷酸钠)或含硫的无机盐例如亚硫酸铵。也可以使用含有双键的磺酸,例如甲基烯丙基磺酸钠。

[0112] 特别优选由自由基聚合制备的且包含得自在pH为9至14的水性环境中水解的单体的结构单元的交联性聚合物,产生终止交联作用的水解条件如此选择(特别是链终止剂的类型和用量)以使水解产生最少量的影响砂浆体系流变学的短片段。水解后片段的分子量 $M_w$ 优选小于1000000g/mol,更优选小于500000g/mol。

[0113] 本发明也涉及一种制备优选的粉状组合物的方法,其中进行以下方法步骤:

[0114] a)使水性悬浮液(优选适合作为胶结性粘合剂体系的促凝剂和硬化促进剂)与至少一种可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物接触,以及

[0115] b)在低于140°C的温度下、优选在低于100°C的温度下、特别优选在低于80°C的温度下以及最优选在15°C和80°C的温度之间干燥步骤a)的产物。所述方法——尤其是步骤a)和b)——优选在不存在(波特兰)水泥下进行。

[0116] 所述方法的步骤a)可例如通过将细硅酸钙水合物的适当的悬浮液与水可溶胀性聚合物混合而进行。通常在该步骤中获得具有凝胶状稠度的水凝胶。优选将该水凝胶研磨用于干燥。

[0117] 在干燥步骤b)中,优选使用低温度,尤其优选低温度和减压。所选的干燥温度应优选低于100°C以防止硅酸钙水合物颗粒脱水。对于干燥,适用的有例如强制通风干燥箱、真空干燥箱或流化床干燥机。优选的干燥方法为流化床工艺,因为可获得相对高的干燥率。

[0118] 一种优选方法为通过水可溶性钙化合物与水可溶性硅酸盐化合物的反应获得用作方法步骤a)的反应物的硅酸钙水合物的水性悬浮液,所述水可溶性钙化合物与水可溶性硅酸盐化合物的反应在优选含有水可溶性梳型聚合物(其适合作为增塑剂用于水硬性粘合剂)的水溶液的存在下进行。参见专利申请W02010026155A1,其中描述了相应的制备硅酸钙水合物的水性悬浮液以及其中使用的适合作为增塑剂用于水硬性粘合剂的水可溶性梳型聚合物的方法。W02010026155的内容以引用的方式纳入本说明书。

[0119] 所述方法的又一个优选的实施方案的特征在于,随后进行方法步骤c),其包括将从方法步骤b)得到的干燥产品研磨成粉末。粒度优选通过研磨调整使得多于98重量%的颗粒通过筛目尺寸为350 $\mu$ m的筛网,更优选多于98重量%的颗粒通过筛目尺寸为200 $\mu$ m的筛网。研磨可优选通过离心式粉碎机或冲击式粉碎机进行。根据标准edana420.2-02确定粒度。研磨成粉末的优点为更易处理;更具体地,本发明组合物在干砂浆中的均匀分布明显(或实际上可能)易得。

[0120] 本发明还涉及包含硅酸钙水合物和至少一种可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物的固体组合物在建筑材料混合物中作为促凝剂的用途,所述建筑材料混合物包括水泥、熔渣砂、飞灰、硅尘、偏高岭土、天然火山灰、烧油页岩和/或铝酸钙水泥,或在含有水泥和基于硫酸钙的粘合剂的建筑材料混合物、优选在主要含有水泥为水硬性粘合剂的建筑材料混合物中作为促凝剂的用途。优选计量地加入0.1至5重量%、更优选0.1至2重量%,基于具体粘合剂计,尤其优选基于(波特兰)水泥计。存在于本发明固体组合物中的硅酸钙水合物优选不源于(波特兰)水泥与水的水合反应。更优选地,本发明的固体组合物不包含任何已与水接

触的(波特兰)水泥。已与水接触的(波特兰)水泥也应理解为意指(波特兰)水泥和和水的混合物,其当时已干燥并可仍含有优选较低的含水量。

[0121] 本发明固体组合物尤其以粉末形式优选用于干砂浆混合物中。

[0122] 本发明还涉及本发明的组合物在水泥的制备中、优选在研磨熔渣(clinker)或熔渣混料(clinker blend)以获得水泥中作为助磨剂的用途。熔渣混料优选理解为意指熔渣和替代物(例如矿渣、飞灰和/或火山灰)的混合物。这些组合物的使用量为0.001重量%至5重量%、优选0.01重量%至0.5重量%,各自基于待研磨的熔渣或熔渣混料计。可在球磨机或其他立辊轧机中将本发明组合物用作助磨剂。本发明的组合物可作为助磨剂单独使用或与其他助磨剂结合使用,其他助磨剂为例如单乙二醇、二乙二醇、三乙二醇和聚乙二醇、多元醇(例如由生物柴油制备的例如各种纯度的甘油)、氨基醇类(例如MEA、DEA、TEA、TIPA、THEED、DIHEIPA)、有机酸和/或其盐(例如乙酸和/或其盐,甲酸盐、葡糖酸盐)、氨基酸、糖和获自糖生产的残留物(例如糖蜜、酒糟)、无机盐(氯化物、氟化物、硝酸盐、硫酸盐)和/或有机聚合物(例如聚醚羧酸酯(PCE))。现已发现尤其可改善由此制备的水泥的早期强度。同样,公开于W02010026155A1的促进剂悬浮液(以液体形式)以及公开于W02010026155A1的粉状促进剂在由熔渣或熔渣混料制备水泥中适用作助磨剂。这些助磨剂也可单独使用或与前述列举的助磨剂结合使用。在此也可使用球磨机或立辊轧机。

[0123] 本发明还涉及包含硅酸钙水合物和至少一种可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物的本发明固体组合物在制备包含水硬性粘合剂以及作为主要组分的水、粒料(aggregate)、水硬性粘合剂和促进剂的可喷雾组合物的方法中的用途,且其特征在于将包含硅酸钙水合物的本发明组合物在喷嘴的上游和/或在喷嘴处加入。在一些优选的实施方案中,本发明的固体组合物可根据本专利申请的从属权利要求之一使用。本发明用于制备水硬性凝固的、可喷雾的水硬性粘合剂组合物的其他优选实施方案记载于国际申请PCT/EP2010/062671中。本专利申请相应的基于硅酸钙水合物的促进剂可以PCT/EP2010/062671的方法中类似的方式使用。PCT/EP2010/062671的内容在此以引用的方式纳入

[0124] 本发明涉及含有硅酸钙水合物和至少一种可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物的固体组合物以及(波特兰)水泥、熔渣砂、飞灰、硅尘、偏高岭土、天然火山灰、烧油页岩和/或铝酸钙水泥的建筑材料混合物,或含有水泥和基于硫酸钙的粘合剂的建筑材料混合物,优选主要含有水泥作为水硬性粘合剂的建筑材料混合物。优选的建筑材料混合物为瓷砖粘合剂、底灰(render)、粘合剂和加固砂浆、灌浆砂浆、砂浆层(screed)和自流平填泥料(spackling)化合物。

[0125] 优选含有硅酸钙水合物和至少一种可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物的固体组合物以及(波特兰)水泥、熔渣砂、飞灰、硅尘、偏高岭土、天然火山灰、烧油页岩和/或铝酸钙水泥的建筑材料混合物,所述硅酸钙水合物不源于(波特兰)水泥与水的水合反应。

[0126] 优选含有硅酸钙水合物和至少一种可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物的固体组合物以及(波特兰)水泥、熔渣砂、飞灰、硅尘、偏高岭土、天然火山灰、烧油页岩和/或铝酸钙水泥的建筑材料混合物,所述固体组合物不含有任何已与水接触的(波特兰)水泥。已与水接触的(波特兰)水泥也应理解为意指(波特兰)水泥和水的混合物,其当时已干燥并可含有优选的较低的含水量。

[0127] 基于硅酸钙的粘合剂应理解为,意指例如石膏、半水合物和硬石膏。

[0128] 建筑材料混合物可包含作为其他掺杂物的消泡剂、成气孔剂、填充剂、可再分散的聚合物粉末、延缓剂(retardant)、增稠剂、保水助剂和/或润湿剂。

### 实施例

[0129] 水可溶胀性聚合物的制备

[0130] 阴离子水解稳定性超吸水剂共聚物(聚合物1):

[0131] 首先向带有搅拌器和温度计的2升三颈烧瓶中装入160g水,之后向其中依次加入352.5g(0.74mol,28mol%)2-丙烯酰氨基-2-甲基丙基磺酸钠盐(水溶液中50重量%)、286.4g(2.0mol,72mol%)丙烯酰胺(水溶液中50重量%)和0.3g(0.0021mol,0.08mol%)亚甲基二丙烯酰胺。在用20%氢氧化钠溶液调节至pH=7并用氮气换气30分钟后,将混合物冷却至约5°C。将溶液转移到具有15cm·10cm·20cm(长·宽·高)尺寸的塑料容器中,随后向其中依次加入16g1%的2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐溶液、20g1%的过硫酸钠溶液、0.7g1%的Rongalit C溶液、16.2g0.1%的叔丁基过氧化氢溶液和2.5g0.1%的硫酸亚铁(II)七水合物溶液。通过用UV光(两个飞利浦灯管;Cleo Performance40W)照射开始共聚反应。在约两小时后,将硬化的凝胶从塑料容器中取出并使用剪刀将其剪切成边长约5cm的立方体。在通过常规的绞肉机将凝胶立方体粉碎前,用Sitren595分离剂(聚二甲基硅氧烷乳液;购自Goldschmidt)进行润滑。所述分离剂为已用比例为1:20的水稀释过的聚二甲基硅氧烷乳液。

[0132] 将所得的共聚物的凝胶颗粒均匀分布于干燥网上并在强制空气干燥箱内于约120至140°C下干燥至恒重。获得约375g白色硬颗粒,借助离心粉碎机将其转化为粉状形态。

[0133] 阴离子的含丙烯酸的水解稳定性超吸水剂共聚物(聚合物2):

[0134] 首先向带有搅拌器和温度计的2升三颈烧瓶装入200g水,并向其中加入27.1(0.38mol,13mol%)丙烯酸(水溶液中99.5重量%),并将混合物用29.4g氢氧化钠溶液(50重量%水溶液)中和。随后,依次加入218.8g(0.46mol,17mol%)2-丙烯酰氨基-2-甲基丙基磺酸钠盐(水溶液中50重量%)、286.4g(2.0mol,70mol%)丙烯酰胺(水溶液中50重量%)和1.1g(0.0030mol,0.1mol%)季戊四醇烯丙醚(水溶液中70重量%)。在用20%氢氧化钠溶液调节至pH=7并用氮气换气30分钟后,将混合物冷却至约5°C。将溶液转移到具有15cm·10cm·20cm(长·宽·高)尺寸的塑料容器中,随后向其中依次加入16g1%的2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐溶液、20g1%的过硫酸钠溶液、0.7g1%的Rongalit C溶液、16.2g0.1%的叔丁基过氧化氢溶液和2.5g0.1%的硫酸亚铁(II)七水合物溶液。通过用UV光(两个飞利浦灯管;Cleo Performance40W)照射开始共聚反应。在约两小时后,将硬化的凝胶从塑料容器中取出并用剪刀将其剪切成边长约5cm的立方体。在通过常规绞肉机将凝胶立方体粉碎前,用Sitren595分离剂(聚二甲基硅氧烷乳液;购自Goldschmidt)进行润滑。所述分离剂为已用比例为1:20的水稀释过的聚二甲基硅氧烷乳液。

[0135] 将所得的共聚物凝胶颗粒均匀分布于干燥网上并在强制空气干燥箱内于约120至140°C下干燥至恒重。获得约280g白色硬颗粒,借助离心粉碎机将其转化为粉状形态。

[0136] 混合的离子水解稳定性超吸水剂共聚物(聚合物3):

[0137] 首先向带有搅拌器和温度计的2升三颈烧瓶中装入33g水,之后向其中依次加入411.0g(0.86mol,49.9mol%)2-丙烯酰氨基-2-甲基丙基磺酸钠盐(水溶液中50重量%)、

309.6g(0.90mol, 49.9mol%)3-[(丙烯酰氨基)丙基]三甲基氯化铵(水溶液中60重量%)和1.0g(0.0027mol, 0.2mol%)季戊四醇烯丙醚(水溶液中70重量%)。在用20%氢氧化钠溶液调节至pH=7并用氮气换气30分钟后,将混合物冷却至约5℃。将溶液转移到具有15cm·10cm·20cm(长·宽·高)尺寸的塑料容器中,随后向其中依次加入16g1%的2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐溶液、20g1%的过硫酸钠溶液、0.7g1%的Rongalit C溶液、16.2g0.1%的叔丁基过氧化氢溶液和2.5g0.1%的硫酸亚铁(II)七水合物溶液。通过用UV光(两个飞利浦灯管; CleoPerformance40W)照射开始共聚反应。在约两小时后,将硬化的凝胶从塑料容器中取出并用剪刀将其剪切成边长约5cm的立方体。在通过常规绞肉机将凝胶立方体粉碎前,用Sitren595分离剂(聚二甲基硅氧烷乳液;购自Goldschmidt)进行润滑。所述分离剂为已用比例为1:20的水稀释过的聚二甲基硅氧烷乳液。

[0138] 将所得的共聚物凝胶颗粒均匀分布于干燥网上并在强制空气干燥箱内于约120至140℃下干燥至恒重。获得约390g白色硬颗粒,借助离心粉碎机将其转化为粉状形态。

[0139] 水解不稳定性阴离子超吸水剂共聚物(聚合物4)

[0140] 首先向带有搅拌器和温度计的2升三颈烧瓶中装入145g水,之后向其中依次加入319.3g(0.70mol, 25.8mol%)2-丙烯酰氨基-2-甲基丙基磺酸钠盐(水溶液中50重量%)、283.5g(2.00mol, 73.8mol%)丙烯酰胺(水溶液中50重量%)和3.8g(0.01mol, 0.4mol%)二乙二醇二丙烯酸酯。在加入6g甲基烯丙基磺酸钠溶液(10重量%水溶液)、用20%氢氧化钠溶液将pH调节至7后,以及用氮气换气30分钟后,将混合物冷却至约10℃。将溶液转移到具有15cm·10cm·20cm(长·宽·高)尺寸的塑料容器中,随后向其中依次加入24g1%的2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐溶液、0.7g1%的Rongalit C溶液、16g0.1%的叔丁基过氧化氢溶液和2.4g0.1%的硫酸亚铁(II)七水合物溶液。通过用UV光(两个飞利浦灯管; CleoPerformance40W)照射开始共聚反应。在约两小时后,将硬化的凝胶从塑料容器中取出并用剪刀将其剪切成边长约5cm的立方体。在通过常规绞肉机将凝胶立方体粉碎前,用Sitren595分离剂(聚二甲基硅氧烷乳液;购自Goldschmidt)进行润滑。所述分离剂为已用比例为1:20的水稀释过的聚二甲基硅氧烷乳液。

[0141] 将所得的共聚物凝胶颗粒均匀分布于干燥网上并在强制空气干燥箱内于约100℃下干燥至恒重。获得约305g白色硬颗粒,借助离心粉碎机将其转化为粉状形态。

[0142] 水解不稳定性非离子超吸水剂共聚物(聚合物5)

[0143] 首先向带有搅拌器和温度计的2升三颈烧瓶中装入270g水,之后向其中依次加入476.2g(3.36mol, 99.7mol%)丙烯酰胺(水溶液中50重量%) and 3.2g(0.008mol, 0.3mol%)二乙二醇二丙烯酸酯。在加入7.5g甲酸溶液(10重量%水溶液)、用20%氢氧化钠溶液将pH调节至7后以及用氮气换气30分钟后,将混合物冷却至约10℃。将溶液转移到具有15cm·10cm·20cm(长·宽·高)尺寸的塑料容器中,随后向其中依次加入24g1%的2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐溶液、0.7g1%的Rongalit C溶液、16g0.1%的叔丁基过氧化氢溶液和2.4g0.1%的硫酸亚铁(II)七水合物溶液。通过用UV光(两个飞利浦灯管; CleoPerformance40W)照射开始共聚反应。在约两小时后,将硬化的凝胶从塑料容器中取出并用剪刀将其剪切成边长约5cm的立方体。在通过常规绞肉机将凝胶立方体粉碎前,用Sitren595分离剂(聚二甲基硅氧烷乳液;购自Goldschmidt)进行润滑。所述分离剂为已用比例为1:20的水稀释过的聚二甲基硅氧烷乳液。

[0144] 将所得的共聚物凝胶颗粒均匀分布于干燥网上并在强制空气干燥箱内于约100℃下干燥至恒重。获得约240g白色硬颗粒,借助离心粉碎机将其转化为粉状形态。

[0145] 水解不稳定性混合离子超吸水剂共聚物(聚合物6)

[0146] 首先向带有搅拌器和温度计的2升三颈烧瓶中装入130g水,之后向其中依次加入73.5g(0.16mol,5.2mol%)2-丙烯酰氨基-2-甲基丙基磺酸钠盐(水溶液中50重量%)、194.0g(0.56mol,18.1mol%)3-[(丙烯酰氨基)丙基]三甲基氯化铵(水溶液中60重量%)、333.2g(2.35mol,75.5mol%)丙烯酰胺和16.6g(0.038mol,1.2mol%)聚乙二醇-300二丙烯酸酯。在加入6g甲酸溶液(10重量%水溶液)、用20%氢氧化钠溶液将pH调节至7后,以及在用氮气换气30分钟后,将混合物冷却至约10℃。将溶液转移到具有15cm·10cm·20cm(长·宽·高)尺寸的塑料容器中,随后向其中依次加入24g1%的2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐溶液、0.7g1%的Rongalit C溶液、16g0.1%的叔丁基过氧化氢溶液和2.4g0.1%的硫酸亚铁(II)七水合物溶液。通过用UV光(两个飞利浦灯管;Cleo Performance40W)照射开始共聚反应。在约两小时后,将硬化的凝胶从塑料容器中取出并用剪刀将其剪切成边长约5cm的立方体。在通过常规绞肉机将凝胶立方体粉碎前,用Sitren595分离剂(聚二甲基硅氧烷乳液;购自Goldschmidt)进行润滑。所述分离剂为已用比例为1:20的水稀释过的聚二甲基硅氧烷乳液。

[0147] 将所得的共聚物凝胶颗粒均匀分布于干燥网上并在强制空气干燥箱内于约100℃下干燥至恒重。获得约335g白色硬颗粒,借助离心粉碎机将其转化为粉状形态。

[0148] 本发明组合的制备

[0149] 含硅酸钙水合物的水凝胶是通过将一种或多种水可溶胀性聚合物喷洒进产品 **X-Seed®-100** (购自BASF Construction Chemicals EuropeAG)中来制备。

[0150] 首相将烧杯装有**100 ml X-Seed®-100**并用指状搅拌器搅拌。向其中小心喷洒合适量(见表1)的具体的超吸水剂颗粒(聚合物1-6),并将所得凝胶又搅拌约30分钟。将所得凝胶粉碎并在流化床中于45℃下干燥。随后将所干燥的凝胶粗略地粉碎并借助离心粉碎机将其转化为粉状形态。所述聚合物粉末的平均粒度为40至60μm。通过标准edana420.2-02测定粒度。

[0151] 表1:本发明的组合物:

[0152]

	超吸水性共聚物的重量	X-Seed®-100分散体的用量
粉末1	10 g 聚合物 1 (水解稳定性超吸水剂共聚物)	100 ml
粉末2	10 g 聚合物 2 (含丙烯酸的水解稳定性超吸水剂共聚物)	100 ml
粉末3	5 g 聚合物 3 (混合的离子水解稳定性超吸水剂共聚物)	100 ml
粉末4	5 g 聚合物 4 (阴离子水解不稳定性超吸水剂共聚物)	100 ml
粉末5	5 g 聚合物 5 (非离子水解不稳定性超吸水剂共聚物)	100 ml
粉末6	5 g 聚合物 6 (混合离子水解不稳定性超吸水剂共聚物)	100 ml

[0153] 性能测试

[0154] 为了测试所得的本发明粉末的效力,在标准砂浆中测定6小时强度(类似于DIN EN196-1棱镜,但使用0.55的水/水泥比例)。

[0155] 标准砂浆配制:250g水

[0156] 1350g标准砂

[0157] 450g of CEM I52,5R Milke

[0158] 作为参照试验,测试以下混合物:

[0159] 参照1:不添加促进剂的空白组

[0160] 参照2:含有水性**X-Seed®-100**分散体

[0161] 参照3:含有已经干燥(在强制空气干燥箱中于60℃干燥)的**X-Seed®-100**分散体的粉末,且不加入超吸水剂共聚物

[0162] 参照4:含有已经干燥(在强制空气干燥箱中于60℃干燥)的**X-Seed®-100**分散体的粉末,且加入5重量%**Starvis® T 50 F**(阴离子聚丙烯酰胺增稠剂)

[0163] 在所有情况中,在6小时后和28天后测定弯曲抗张强度和压缩强度(表2)。

[0164] 表2:弯曲抗张强度和压缩强度

[0165]

	剂 量 [g]	6 小时后的弯 曲抗张强度 [N/mm <sup>2</sup> ]	6小时后的压缩 强度[N/mm <sup>2</sup> ]	28天后的弯 曲抗张强度 [N/mm <sup>2</sup> ]	28天后的 压缩强度 [N/mm <sup>2</sup> ]
参照 1 (空白组)	-	不可测量,当脱 模时棱镜破碎	不可测量,当脱 模时棱镜破碎	7.1	46.7
参照 2 (水性 X-Seed®-100 分散体 <sup>1</sup> )	32.1	2.1	6.8	8.2	55.5
参照 3 (在 60 °C 下干燥的 X-Seed®-100 分 散 体)	7.9	0.9	2.7	9.5	47.1
参照 4 ( 在 60 °C 下 用 Starvis® T 50 F <sup>2</sup> 干 燥的 X-Seed®- 100 分散体)	8.4	不可测量,当脱 模时棱镜破碎	不可测量,当脱 模时棱镜破碎	6.2	36.9
粉末 1 (含有阴离子水解稳 定性超吸水剂共聚 物)	10.0	1.1	4.0	7.7	54.1
粉末 2 (含有含丙烯酸的阴 离子水解稳定性超 吸水剂共聚物)	10.0	1.5	4.3	8.8	54.5

[0166]

粉末 3 (含有混合的离子水解稳定性超吸水剂共聚物)	8.4	1.0	3.9	7.0	44.5
粉末 4 (含有阴离子水解不稳定性超吸水剂共聚物)	8.4	1.5	5.1	9.0	49.6
粉末 5 (含有非离子水解不稳定性超吸水剂共聚物)	8.4	1.9	5.6	8.9	55.0
粉末 6 (含有混合离子水解不稳定性超吸水剂共聚物)	8.4	1.7	5.0	7.7	47.5

[0167] <sup>1</sup>该砂浆混合物的混用水减少25.7g以建立相同的水/水泥比例。

[0168] <sup>2</sup>**Starvis® T 50 F**——购自BASF Construction Polymers GmbH的产品——为一种阴离子聚丙烯酰胺增稠剂。

[0169] 当使用本发明的粉末时,显示出在干燥期间本发明的粉末作为促进剂的活性相与参照试验1、3、和4相比得到改善。与参照2的水性分散体相比,在6小时后观察到在压缩强度的特定发展中仅有相对较小的降低。在使用可水解的水可溶胀性聚合物(共聚物4、5和6)的情况中的促进效果高于在使用水解稳定性超吸水剂(共聚物1、2、和3)的情况中的促进效果,其得出的结论是,通过使用可水解的交联剂使C-S-H颗粒的释放得到改善。可假设在高pH值的水性胶结性体系中的水解可导致超吸水剂的三维网状物更快速的“解缠(disentanglement)”,因此加速了作为促进剂起效的硅酸钙水合物的释放。该测试显示,甚至在通过本发明使用可形成水凝胶的水可溶胀性聚合物方法将水性促进剂分散体干燥后,仍可保持其作为促进剂的高活性。在用非水凝胶基的化学(参照4)的对照试验中作为促进剂的作用与空白值(参照1)同样不佳,所述空白值在6小时后仍然不可测量。与不添加任何添加剂的空白值(参照1)相比,最终强度(在28天后的值)出人意料的没有受到粉状促进剂的不利影响,并且在某些情况中甚至有积极影响(共聚物1、2和5)。