



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104302596 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 21

---

(21) 申请号	201380023572. 5	(51) Int. Cl.	
(22) 申请日	2013. 04. 22		<i>C04B 24/02</i> (2006. 01)
(30) 优先权数据			<i>C04B 24/12</i> (2006. 01)
	12166743. 0 2012. 05. 04 EP		<i>C04B 24/18</i> (2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日			<i>C04B 24/38</i> (2006. 01)
	2014. 11. 04		<i>C04B 28/02</i> (2006. 01)
(86) PCT国际申请的申请数据			<i>C04B 28/04</i> (2006. 01)
	PCT/EP2013/058241 2013. 04. 22		
(87) PCT国际申请的公布数据			
	W02013/164213 EN 2013. 11. 07		
(71) 申请人	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	M·维尔 M·厄司特 M·A·史蒂芬		
(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 苏萌 钟守期		

权利要求书3页 说明书10页

---

(54) 发明名称

制造水硬性粘合剂的方法、相应的添加剂及其用途

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备水硬性粘合剂的方法,所述方法包括使含有水泥熟料的组合物在研磨过程之前、期间或之后与以下物质接触:(a) 一种消泡剂,以及 (b) 至少一种基于总组成计 0. 0005 重量%至 2 重量%的引气化合物,其中,消泡剂 (a) 包含至少一种基于总组成计的 0. 0001 重量%至 0. 5 重量%的式  $R^{10}-(C_mH_{2m}-O)_x-(C_dH_{2d}-O)_c-H$  的消泡剂,且 (a) 与 (b) 的比例为 1:1 至 1:200。

1. 用于制备水硬性粘合剂的方法,其包括:使含有水泥熟料的组合物在研磨过程之前、期间或之后与以下物质接触:

(a) 一种消泡剂,以及

(b) 基于总组成计的 0.0005 重量%至 2 重量%的至少一种引气化合物

其特征在于,消泡剂 (a) 包含基于总组成计的 0.0001 重量%至 0.5 重量%的至少一种以下式的消泡剂



其中

$R^{10}$  为支化或未支化的  $C_4$  至  $C_{20}$  的烷基基团,

$m$  对于每个  $(C_mH_{2m}-O-)$  单元,彼此独立地相同或不同且为 2 或 3,

$d$  对于每个  $(C_dH_{2d}-O-)$  单元,彼此独立地相同或不同且为 4 和 20 之间的一个整数,

$x$  为 2 和 20 之间的一个整数,且

$c$  为 1 和 5 之间的一个整数,

且 (a) 与 (b) 的比例为 1:1 至 1:200。

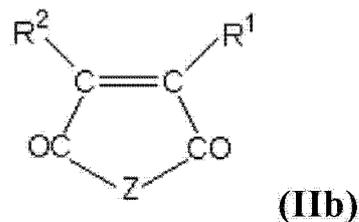
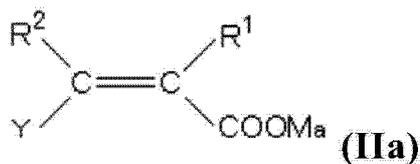
2. 权利要求 1 的方法,其特征在于,引气化合物为选自聚羧酸醚、木质磺酸盐、三聚氰胺-甲醛磺酸盐、萘-甲醛磺酸盐、单-乙二醇、二-乙二醇、三-乙二醇以及聚乙二醇、多元醇、烷醇胺、氨基酸、糖类、糖蜜、有机盐和无机盐中的至少一种。

3. 权利要求 2 的方法,其特征在于,聚羧酸醚为一种共聚物,其通过聚合一种单体混合物获得,所述单体混合物包含:

(II) 至少一种烯键式不饱和单体,其包含至少一种选自羧酸、羧酸盐、羧酸酯、羧胺、羧酸酐和酰亚胺的基团;以及

(III) 至少一种具有聚环氧烷基团的烯键式不饱和单体。

4. 权利要求 3 的方法,其特征在于,烯键式不饱和单体 (II) 通过至少一种选自以下 (IIa)、(IIb) 和 (IIc) 中的通式表示



其中

$R^1$  和  $R^2$  彼此独立地为 H 或含有 1 至 20 个碳原子的脂族烃基团

$Y$  为 H、 $-COOM_a$ 、 $-CO-O(C_qH_{2q}O)_r-R^3$ 、 $-CO-NH-(C_qH_{2q}O)_r-R^3$

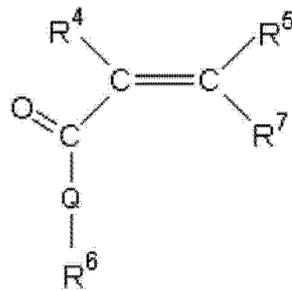
$M$  为 H、一价或二价的金属阳离子、铵离子或有机胺基团,

$a$  为 1/2 或 1

$R^3$  为 H、一种含有 1 至 20 个碳原子的脂族烃基团、一种含有 5 至 8 个碳原子的脂环族烃基团、一种含有 6 至 14 碳原子的任选被取代的芳基

$q$  对于每个  $(C_qH_{2q}O)$  单元彼此独立地相同或不同,且为 2、3 或 4

$r$  为 0 至 200



(IIc)

其中

$R^4$  和  $R^5$  彼此独立地为 H 或一种含有 1 至 20 个碳原子的脂族烃基团、一种含有 5 至 8 个碳原子的脂环族烃基团、一种含有 6 至 14 个碳原子的任选被取代的芳基

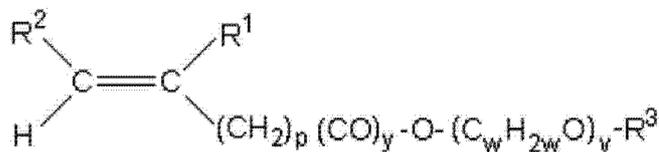
Q 相同或不同且由 NH、 $NR^3$  或 O 表示, 其中  $R^3$  具有上述定义

$R^6$  相同或不同且由下式表示:  $(C_nH_{2n})-SO_3H$ , 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  $4$ ;  $(C_nH_{2n})-OPO_3H_2$ , 其中  $n = 0, 1, 2, 3$  或  $4$ ;  $(C_6H_4)-SO_3H$ ,  $(C_6H_4)-PO_3H_2$ ,  $(C_6H_4)-OPO_3H_2$  和  $(C_nH_{2n})-NR^8_b$ , 其中  $n = 0, 1, 2, 3$  或  $4$  且  $b = 2$  或  $3$

$R^7$  为 H、 $-COOM_a$ 、 $-CO-O(C_qH_{2q}O)_r-R^3$ 、 $-CO-NH-(C_qH_{2q}O)_r-R^3$ , 其中  $M_a$ 、 $R^3$ 、 $q$  和  $r$  具有上述定义

$R^8$  为 H、一种含有 1 至 10 个碳原子的脂族烃基团、一种含有 5 至 8 碳原子的脂环族烃基团、一种含有 6 至 14 个碳原子的任选被取代的芳基。

5. 权利要求 3 或 4 之一的方法, 其特征在于, 烯键式不饱和单体 (III) 由以下通式表示:



(III)

其中

$p$  为 0 和 6 之间的一个整数

$y$  为 0 或 1

$v$  为 3 和 500 之间的一个整数

$w$  对于每个  $(C_wH_{2w}O)$ , 彼此独立地相同或不同且为 2 和 18 之间的一个整数,

其中  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  具有上述定义。

6. 权利要求 2 的方法, 其特征在于, 烷醇胺为选自三乙醇胺、三异丙醇胺、二乙醇异丙醇胺、乙醇二异丙醇胺、聚(羟基烷基化)聚乙烯胺、N,N-二(2-羟丙基)-N-(羟乙基)胺、1-(N,N-二(2-羟乙基)胺基)异丙-2-醇、N,N,N',N'-四(2-羟乙基)乙二胺、甲基二乙醇胺、单乙醇胺、二乙醇胺、单异丙醇胺和二异丙醇胺的单-、双-或三-烷醇胺中的至少一个。

7. 权利要求 1 至 6 任一项的方法, 其特征在于, 包含水泥熟料的组合物包含至少一种选自粉煤灰、高炉矿渣、偏高岭土、硅尘、精细研磨的石灰石、火山灰和灰的其他组分。

8. 权利要求 1 至 7 任一项的方法,其特征在於,包含水泥熟料的组合物一定程度上包括超过 60 重量%的硅酸盐水泥熟料。

9. 权利要求 1 至 8 任一项的方法,其特征在於,研磨过程在至少一种选自球磨机、石床滚压机和辊压磨的磨机中进行研磨。

10. 权利要求 1 至 9 任一项的方法,其特征在於,在研磨过程之前或期间将水加入到包含水泥熟料的组合物中。

11. 权利要求 1 至 10 任一项的方法,其特征在於,所述组合物包含至少一种乳化剂。

12. 一种水硬性粘合剂,其根据权利要求 1 至 11 任一项生产。

13. 一种固化的建筑材料产品,其由权利要求 12 的水硬性粘合剂生产。

14. 一种添加剂,其包含

(a) 0.1 至 1 重量份的至少一种消泡剂,其通式为



其中

$R^{10}$  为支化或未支化的  $C_4$  至  $C_{20}$  的烷基基团,

$m$  对于每个  $(C_mH_{2m}-O)$  单元,彼此独立地相同或不同且为 2 或 3,

$d$  对于每个  $(C_dH_{2d}-O)$  单元,彼此独立地相同或不同且为 4 和 20 之间的一个整数,

$x$  为 2 和 20 之间的一个整数,且

$c$  为 1 和 5 之间的一个整数,

(b) 1 至 20 重量份的至少一种选自如下的化合物:聚羧酸醚;木质磺酸盐;三聚氰胺-甲醛磺酸盐;萘-甲醛磺酸盐;单-乙二醇、双-乙二醇、三-乙二醇以及聚乙二醇;多元醇;氨基醇;氨基酸;糖类;糖蜜;有机物和无机盐,以及

(c) 0 至 40 重量份的水。

15. 权利要求 14 的添加剂在含有水泥熟料的组合物中的用途,所述添加剂在用于生产水硬性粘合剂的研磨过程之前、期间或之后加入,用于提高由此生产的固化建筑材料产品的抗压强度。

## 制造水硬性粘合剂的方法、相应的添加剂及其用途

[0001] 本发明涉及水泥添加剂且尤其涉及生产水硬性粘合剂的方法,其中一种包含水泥熟料的组合物——在研磨过程之前、期间或之后——与一种特定的消泡剂并与至少一种引气 (air-introducing) 化合物接触。还公开相应的添加剂及其用于改善由其生产的固化的建筑材料的抗压强度的用途。

[0002] 当物质无论在空气还是在水中变硬时,其被认为水硬性的,并且是防水的。水硬性粘合剂更具体而言为水泥和火山灰,例如粉煤灰、高炉矿渣和火山土。

[0003] 在水硬性粘合剂中,水泥占有着最重要的经济价值。水泥在与水混合时,可生产水泥浆料,其通过水合作用固化和硬化,并且即使在硬化之后也会在水中保持坚固和三维稳定。水泥主要由硅酸盐水泥熟料组成且可进一步包含,例如炉渣、火山灰、粉煤灰、石灰岩、填料和水泥外加剂。从统计学上看,水泥成分就其组成而言应当是均匀的,这可具体可通过适当的研磨和均化技术而实现。

[0004] 因此,在水泥生产中的一个关键步骤是水泥熟料的研磨。如果水泥熟料非常硬,则它们的粉碎消耗大量的能量。对于水泥的性质而言,重要的是其为细粉。因此,水泥的细度是一重要的品质特征。为了粉碎成粉末形式,使用被称为助磨剂的助剂。以此方式可大大地降低研磨次数和能量成本。助磨剂的特殊功能,也使得在例如水泥熟料或石灰岩的研磨中磨料 (grindstock) 的研磨细度更大。

[0005] 助磨剂通过用薄层(尤其单分子层)包裹颗粒(其有团聚的趋势)而起作用,从而使得中和表面电荷。从物理学上看,助磨剂迅速提供电荷载体,其可用于补偿在熟料颗粒断裂期间断裂面上产生的电荷,由此降低团聚的趋势。此外,助磨剂在分离之前吸附于颗粒的断裂面,以及防止颗粒暴露在温度和压力时再结合。

[0006] 已知的助磨剂的活性是非常多变的。基于磨料计,助磨剂的添加量通常为 0.05 重量%至 0.2 重量%。已知的助磨剂包括,例如乙二醇,更具体为单-乙二醇、二-乙二醇、三-乙二醇和聚乙二醇;多元醇例如丙三醇;如烷醇胺,更具体为三乙醇胺和三异丙醇胺;有机酸,更具体为乙酸或其盐;氨基酸;糖蜜;以及有机盐和无机盐,更具体为基于乙酸盐、甲酸盐、葡糖酸盐、氯化物、氟化物、硝酸盐和硫酸盐的盐。

[0007] 尽管在研磨技术上取得诸多进展,但大部分水泥仍是在管式球磨机中研磨,其中助磨剂的作用极为重要。一般而言,原始的水泥材料为干磨。在干磨干燥准备程序中,原材料组分通过计量装置以特定的混合比供应到研磨机中,并细磨到粗磨 (raw-ground) 状态。在研磨过程中,磨料被加热,且从研磨装置中取出的磨料温度可达到 80°C 至 120°C。

[0008] 实际上,特别地以优化以下参数为目的来选择合适的助磨剂:防止在研磨装置中结块,获得最大的研磨细度或磨料的最大比表面积,提高磨料的流动性、均化磨料、破坏磨料的团聚以及降低助磨剂的成本。在水硬性粘合剂的最后研磨中,特别是,助磨剂和它们在研磨过程中的行为也可对随后的固化以及对水泥的机械性能产生积极作用,这是一明显的优势。

[0009] 因此,还可加入助磨剂以改变成品水泥的物理性质。US-A-4 990190、US-A-5 017 234 和 US-A-5 084 103 公开了某些更高级的三羟基烷胺例如三异丙醇胺和 N,N-二(2-羟

乙基)-2-羟丙胺是如何提高湿水泥混合物和硅酸盐水泥生产 28 天后的后期强度。在这些专利中所描述的增强强度的更高级的三羟基烷基胺衍生物在混合水泥中是特别有用的。

[0010] WO 2010/085425 公开了聚羧酸醚 (polycarboxylate ether) 作为助磨剂的用途, 其具有基于碳的骨架和聚醚侧链。这些化合物相对于水硬性粘合剂研磨期间的普遍条件例如高温和高剪切力是稳定的, 从而导致对所生产的组合物而言更好的加工性能。

[0011] 然而, 同样已知的是, 在生产水泥时, 许多助磨剂例如三异丙醇胺和聚羧酸醚具有增加引入到水泥中的空气量的趋势。混凝土和砂浆的生产需要将水硬性水泥、砂石、填料以及任选的其他添加剂与水混合, 以得到十分均匀的混合物。由于组分的混合, 空气被包围在这个体系内, 其一般通常以细分散的气泡形式存在。低水平的空气引入是可以的, 甚至对冻融稳定性是有利的, 条件是空气的量和气泡的大小保持在一定限度内。然而, 一般而言, 空气引入到这些组分中是不利的, 原因在于其显著地降低了由该组分生产的固化产品的抗压强度。根据经验, 推断引入每体积百分点的气泡, 抗压强度就降低 5%。

[0012] 一系列添加剂已经在水泥工业使用, 以减少固化的水硬性水泥中的空气量。这些添加剂通常称为消泡剂, 其具有低 HLB (亲水亲油平衡), 例如磷酸三-正丁酯和正辛醇。然而, 这些化合物的性能并不是在各个方面都令人满意的。首先, 这些消泡剂难以掺入到干水泥中, 这是因为使用量较少, 因而它们无法均匀地分散。此外, 这些消泡剂和通常使用的添加剂不能混溶, 因而也不能和无一例外都与水混溶的常规添加剂混合。将这样的消泡剂加入到其他溶解于水中的添加剂中, 在极短的时间后会导致消泡剂的分离, 因而无法有效地施用于待处理的组分。

[0013] 消泡剂一般是非常有效的, 因而需要以很小的量使用, 且应均匀地分散在含有水硬性粘合剂的组合物中。就消泡剂在待处理组合物中的计量和分布而言, 目前已知的消泡剂是难以控制的。这会导致不想要的效果, 原因在于: 因不足量或过量引入的空气量, 以及由于消泡剂的不均匀分布而频繁出现问题的引入的气泡的分布。

[0014] WO 2011/022217 提出将空气引入到胶凝体系的水泥添加剂的混合物, 以及基于乙氧基化脂肪醇、丙氧基化脂肪醇和烷基酚的消泡剂。这些消泡剂的优点是它们相对于水硬性粘合剂研磨期间的普遍条件例如高温和高剪切力是稳定的。然而, 这些消泡剂的缺点是其消泡活性低以及在某些情况下所述化合物事实上导致引入的空气增加。

[0015] 因而, 本发明的一个目的是提供用于含有水硬性粘合剂的组合物的改进的消泡剂和引气剂。除了作为助磨剂的非常好的性能之外, 这些混合物在与水混合时应最小限度地在含有水硬性粘合剂的组合物中的引入空气, 同时获得改善的加工性能。

[0016] 已通过一种用于制备水硬性粘合剂的方法实现该目的, 所述方法包含使含有水泥熟料的组合物在研磨过程之前、期间或之后与以下物质接触:

[0017] (a) 一种消泡剂, 以及

[0018] (b) 基于总组成 (total composition) 计的 0.0005 重量%至 2 重量%的至少一种引气化合物

[0019] 其中, 所述消泡剂 (a) 包含基于总组成计的 0.0001 重量%至 0.5 重量%的至少一种下式的消泡剂

[0020]  $R^{10}-(C_mH_{2m}-O)_x-(C_dH_{2d}-O)_c-H$  (I)

[0021] 其中

[0022]  $R^{10}$  为支化或未支化的  $C_4$  至  $C_{20}$  的烷基基团,

[0023]  $m$  对于每个  $(C_mH_{2m}-O-)$  单元,彼此独立地相同或不同且为 2 或 3,

[0024]  $d$  对于每个  $(C_dH_{2d}-O-)$  单元,彼此独立地相同或不同且为 4 和 20 之间的一个整数,

[0025]  $x$  为 2 和 20 之间的一个整数,以及

[0026]  $c$  为 1 和 5 之间的一个整数,

[0027] 且 (a) 与 (b) 的比例为 1:1 至 1:200。

[0028] 出人意料地,已发现本发明的添加剂不只对研磨非常有效。所述目的已完全实现,在使用水的生产操作中,仅仅伴随有低水平的空气引入到根据本发明获得的组合物中。此外,用本发明的添加剂处理过的产品在与水混合后,不仅在 1 天后表现出非常好的初期强度而且在 28 天后表现出出色的抗压强度。

[0029] 在本发明的一个优选的式 (I) 消泡剂中,基团代表以下的定义:

[0030]  $R^{10}$  为支化或未支化的  $C_4$  至  $C_{20}$  的烷基基团,

[0031]  $d$  对于每个  $(C_dH_{2d}-O-)$  单元,彼此独立地相同或不同且为 4 和 14 之间的一个整数,

[0032]  $x$  为 4 和 14 之间的一个整数,以及

[0033]  $c$  为 1 和 4 之间的一个整数。

[0034] 特别优选地, $R^{10}$  为支化或未支化的  $C_7$  至  $C_{15}$  烷基基团; $m$  为 2; $x$  为 7 和 11 之间的一个整数; $d$  对于每个  $(C_dH_{2d}-O-)$  单元,彼此独立地相同或不同且为 4 和 14 之间的一个整数;且  $c$  为 1 和 3 之间的一个整数。

[0035] 在本专利申请中,表述“在...之间的一个整数”理解为意指涵盖在该表述后提及的数字。

[0036] 在一个特别优选的实施方案中, $R^{10}$  为  $C_{10}$ , $m$  为 2, $x$  为 10, $d$  为 5 且  $c$  为 1;以及  $R^{10}$  为  $C_{10}$ , $m$  为 2, $x$  为 10, $d$  为 5 且  $c$  为 2。在进一步特别优选的实施方案中, $R^{10}$  为  $C_9$ , $m$  为 2, $x$  为 7, $d$  为 4 且  $c$  为 1;以及  $R^{10}$  为  $C_9$ , $m$  为 2, $x$  为 7, $d$  为 4 且  $c$  为 2;进一步地, $R^{10}$  为  $C_9$ , $m$  为 2, $x$  为 10, $d$  为 5 且  $c$  为 1;以及  $R^{10}$  为  $C_9$ , $m$  为 2; $x$  为 10; $d$  为 5 且  $c$  为 2。

[0037] 在一个优选的实施方案中,消泡剂 (a) 由至少一种式 (I) 的消泡剂组成。

[0038] 引气化合物可优选为选自聚羧酸醚;木质磺酸盐;三聚氰胺-甲醛磺酸盐;萘-甲醛磺酸盐;单-乙二醇、二-乙二醇、三-乙二醇以及聚乙二醇;多元醇,更特别为丙三醇;烷醇胺;氨基酸;糖类;糖蜜;有机和无机盐中的至少一种。

[0039] 从本发明的意义上说,引气剂 (b) 优选包含聚羧酸醚。

[0040] 更特别地,聚羧酸醚为一种可通过聚合单体的混合物获得的共聚物,所述单体混合物包含:

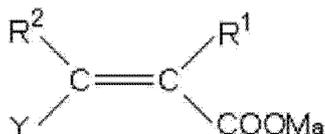
[0041] (II) 至少一种烯键式不饱和单体,其包含至少一种选自羧酸、羧酸盐、羧酸酯、羧胺、羧酸酐和酰亚胺的基团;以及

[0042] (III) 至少一种具有聚环氧烷基团的烯键式不饱和单体。

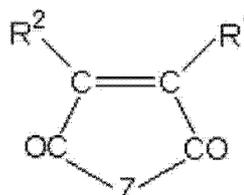
[0043] 对应于本发明的共聚物包含至少二种单体单元。然而,使用具有三种以上单体单元的共聚物也是有利的。

[0044] 在一个优选的实施方案中,烯键式不饱和单体 (II) 由至少一种选自 (IIa)、(IIb) 和 (IIc) 中的通式表示。

[0045]



(IIa)



(IIb)

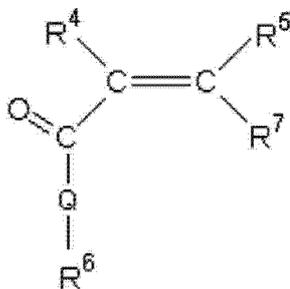
[0046] 在一元羧酸衍生物或二元羧酸衍生物 (IIa) 以及以环状形式存在的单体 (IIb) 中, 其中  $Z = O$  (酸酐) 或  $NR^2$  (酰亚胺),  $R^1$  和  $R^2$  彼此独立地为 H 或含有 1 至 20 个碳原子的脂族烃基团, 优选甲基。Y 为 H、 $-COOM_a$ 、 $-CO-O(C_qH_{2q})_r-R^3$ 、 $-CO-NH-(C_qH_{2q})_r-R^3$ 。

[0047] M 为 H; 一价或二价的金属阳离子, 优选钠、钾、钙或镁离子; 以及铵或有机胺基团; 以及  $a = 1/2$  或 1, 其取决于 M 是一价阳离子还是二价的阳离子。使用的有机胺基团优选为取代的铵基, 其衍生自伯、仲或叔  $C_{1-20}$  烷胺、 $C_{1-20}$  烷醇胺、 $C_{5-8}$  环烷胺、 $C_{6-14}$  芳胺。相应的胺的实例为质子化 (铵) 形式的甲胺、二甲胺、三乙胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲基二乙醇胺、环己胺、二环己胺、苯胺、二苯胺。

[0048]  $R^3$  为 H; 一种具有 1 至 20 个碳原子的脂族烃基团; 一种具有 5 至 8 个碳原子的脂环族烃基团; 一种具有 6 至 14 碳原子芳基, 其可任选地被取代;  $q = 2, 3$  或 4 且  $r = 0$  至 200、优选 1 至 150。在此情况下, 脂族烃可为直链或支链的以及饱和或不饱和的。优选考虑的环境基为环戊基或环己基基团, 优选考虑的芳基为苯基或萘基基团, 这些基团还可尤其被羟基、羧基或磺酸基团取代。

[0049] 以下式代表单体 (IIc):

[0050]



(IIc)

[0051] 在此式中,  $R^4$  和  $R^5$  彼此独立地为 H 或一种具有 1 至 20 个碳原子的脂族烃基团、一种具有 5 至 8 个碳原子的脂环族烃基团、一种具有 6 至 14 个碳原子的任选被取代的芳基。Q 可相同或不同且由 NH、 $NR^3$  或 O 表示, 其中  $R^3$  具有上述定义。

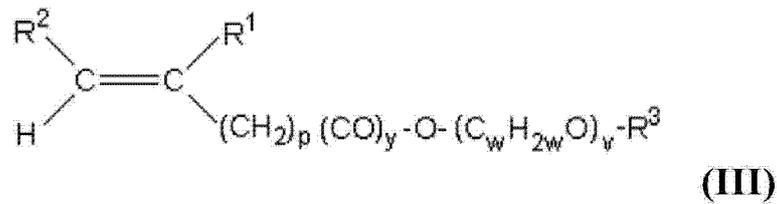
[0052] 此外,  $R^6$  相同或不同且由下式表示:  $(C_nH_{2n})-SO_3H$ , 其中  $n = 0, 1, 2, 3$  或 4;  $(C_nH_{2n})-OH$  其中  $n = 0, 1, 2, 3$  或 4;  $(C_nH_{2n})-PO_3H_2$ , 其中  $n = 0, 1, 2, 3$  或 4;  $(C_nH_{2n})-OPO_3H_2$ , 其中  $n = 0, 1, 2, 3$  或 4;  $(C_6H_4)-SO_3H$ 、 $(C_6H_4)-PO_3H_2$ 、 $(C_6H_4)-OPO_3H_2$  和  $(C_nH_{2n})-NR^8_b$ , 其中  $n = 0, 1, 2, 3$  或 4 以及  $b = 2$  或 3。

[0053]  $R^7$  为 H、 $-COOM_a$ 、 $-CO-O(C_qH_{2q})_r-R^3$ 、 $-CO-NH-(C_qH_{2q})_r-R^3$ , 其中  $M_a$ 、 $R^3$ 、 $q$  和  $r$  具有上述定义。

[0054]  $R^8$  为 H、一种具有 1 至 10 个碳原子的脂族烃基团、一种具有 5 至 8 碳原子的脂环族烃基团、一种具有 6 至 14 个碳原子的任选被取代的芳基。

[0055] 从本发明的意义上说, 进一步优选的烯键式不饱和单体 (III) 由以下通式表示:

[0056]



[0057] 其中  $p$  为 0 和 6 之间的一个整数,  $y$  为 0 或 1,  $v$  为 3 和 500 之间的一个整数, 且对于每个  $(\text{C}_w\text{H}_{2w}\text{O})$  单元,  $w$  彼此独立地相同或不同且为 2 和 18 之间的一个整数。

[0058]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  具有上述定义。

[0059] 在一个优选的实施方案中, 在通式 (III) 中,  $p$  为 0 和 4 之间的一个整数,  $v$  为 5 和 500 之间的一个整数, 且对于每个  $(\text{C}_w\text{H}_{2w}\text{O})$  单元,  $w$  彼此独立地相同或不同且为 2 或 3。

[0060] 在本发明的聚羧酸醚中, 单体 (II) 和 (III) 的摩尔分数可在宽范围内自由选择。已经证明, 如果单体 (II) 在共聚物中的分数为 5mol% 至 95mol%、优选 30mol% 至 95mol%、更优选 55mol% 至 95mol%, 则是特别有利的。在另一个优选的实施方案中, 单体 (III) 在共聚物中的分数为 1mol% 至 89mol%、更特别为 1mol% 至 55mol%、更优选为 1mol% 至 30mol%。

[0061] 在上下文中单体 (III) 优选考虑具有 500g/mol 至 10000g/mol 的分子量。

[0062] 在一个优选实施方案中, 本发明的共聚物具有 12000g/mol 至 75000g/mol 的分子量。

[0063] 从本发明的意义上说, 引气剂 (b) 还可包括烷醇胺, 更特别为选自三乙醇胺、三异丙醇胺、二乙醇异丙醇胺、乙醇二异丙醇胺、聚(羟基烷基化)聚乙烯胺、N,N-二(2-羟丙基)-N-(羟乙基)胺、1-(N,N-二(2-羟乙基)胺基)异丙-2-醇、N,N,N',N'-四(2-羟乙基)乙二胺、甲基二乙醇胺、单乙醇胺、二乙醇胺、单异丙醇胺和二异丙醇胺中的单-、双-或三-烷醇胺。特别优选的烷醇胺为三异丙醇胺的至少一个。

[0064] 在一个优选的方案中, 处于研磨阶段的包含水泥熟料的组合物任选进一步包含其他选自粉煤灰、高炉矿渣、偏高岭土、硅尘、精细研磨的石灰石、火山灰和灰(更特别为来自谷壳和和谷粒的灰)的组分。本发明的方法还可用于生产混合水泥。为此, 各自通过研磨单独生产的各种水泥可与至少一种通过本发明的方法研磨的单独的水泥进行混合, 或二种或多种水泥熟料的混合物可与本发明的添加剂进行研磨, 以得到一种混合水泥。通过同时或单独研磨熟料和复合材料生产各种水泥也是同样可行的。然而, 优选考虑含有水泥熟料的组合物在一定程度上包括超过 60 重量%的硅酸盐水泥熟料。

[0065] 研磨操作通常在球磨机中进行。然而, 原则上也可以使用水泥工业领域中已知的其他种类的研磨机。在一个优选实施方案中, 研磨可在至少一种选自球磨机、石床滚压磨(stock-bed roller mill)和辊压磨(horizontal mill)的研磨机中进行研磨。

[0066] 此外, 在本发明的方法中, 还可使用至少一种其他已知的助磨剂。在一个优选实施方案中, 在研磨过程之前或期间将水加入到包含水泥熟料的组合物中。

[0067] 在另一个优选的实施方案中, 包含水泥熟料的组合物在研磨过程中通过热源加热。

[0068] 另一个优选考虑的组合物包含一种乳化剂。更具体而言, 所述乳化剂可包括式  $\text{R}^{11}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_x-\text{H}$  的氧化化物(oxo-process)或脂肪醇乙氧基化物中的至少一种,

[0069] 其中

[0070]  $R^{11}$  为支化或未支化的  $C_8$ - $C_{20}$  的烷基, 以及

[0071]  $x$  为 2 和 20 之间的一个整数。

[0072] 优选地,  $R^{11}$  为  $C_9$  至  $C_{13}$  且  $x$  为 2 和 14 之间的一个整数; 更特别地,  $R_{11}$  为  $C_{13}$  且  $x$  为 4 和 12 之间的一个整数。在一个特别优选的实施方案中,  $R_{11}$  为  $C_{13}$  且  $x$  为 6 或  $x$  为 10。进一步优选地,  $R^{11}$  为  $C_{10}$  至  $C_{18}$  且  $x$  为 7。

[0073] 乳化剂可增加水硬性粘合剂中的消泡剂的稳定性。更具体而言, 本发明的组合物包含 0.0000001 重量% 至 0.5 重量%、更特别为 0.0000005 重量% 至 0.5 重量% 的至少一种乳化剂。

[0074] 本发明的另一个方面是通过本发明方法生产的水硬性粘合剂。本发明还包括已由本发明的水硬性粘合剂生产的固化的建筑材料产品。

[0075] 本发明还提供一种添加剂, 其包含

[0076] (a) 0.1 至 1 重量份的至少一种消泡剂, 其通式为

[0077]  $R^{10}-(C_mH_{2m}-O)_x-(C_dH_{2d}-O)_c-H$  (I)

[0078] 其中

[0079]  $R^{10}$  为支化或未支化的  $C_4$  至  $C_{20}$  的烷基基团,

[0080]  $m$  对于每个  $(C_mH_{2m}-O)$  单元, 彼此独立地相同或不同且为 2 或 3,

[0081]  $d$  对于每个  $(C_dH_{2d}-O)$  单元, 彼此独立地相同或不同且为 4 和 20 之间的一个整数,

[0082]  $x$  为 2 和 20 之间的一个整数, 以及

[0083]  $c$  为 1 和 5 之间的一个整数,

[0084] (b) 1 至 20 重量份的至少一种化合物, 其选自聚羧酸醚; 木质磺酸盐; 三聚氰胺-甲醛磺酸盐; 萘-甲醛磺酸盐; 单-乙二醇、二-乙二醇、三乙二醇-以及聚乙二醇; 多元醇, 特别为丙三醇; 氨基醇; 氨基酸; 糖类; 糖蜜; 有机物和无机盐, 以及

[0085] (c) 0 至 40 重量份的水。

[0086] 本发明的添加剂是优选以悬浮液的形式应用到包含水硬性粘合剂的组合物中。在一个优选的实施方案中, 添加剂包含 10 至 30 重量份的水。

[0087] 在一个特别优选的实施方案中, 添加剂由 (a)、(b) 和任选的 (c) 组成。

[0088] 本发明还提供包含本发明的包含 (a)、(b) 和任选地 (c) 添加剂在含有水泥熟料的组合物中的用途, 所述添加剂在用于生产水硬性粘合剂的研磨过程之前、期间或之后加入, 用于提高由此生产的固化建筑材料产品的抗压强度。

[0089] 特别地, 本发明提供一种用于生产水硬性粘合剂的方法, 其中, 使用的添加剂除了在研磨期间表现出优异效果之外, 对后续的固化和研磨产品的机械性能也具有积极的效果。在与水混合时, 根据本发明的方法获得的组合物中引入的空气水平低。更特别地, 通过这种方法, 本发明的组合物在与水混合之后在老化的所有阶段实现了非常好的强度性能, 一天后可实现非常好的初期强度以及 28 天后可具有很高的抗压强度。

[0090] 以下实施例说明本发明的优势。

## 实施例

[0091] 研磨测试在行星式 (planetary) 球磨机 (Retsch GmbH) 中进行。对于每一行星, 称

量 150.0g 的硅酸盐水泥熟料、7.5g 石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、0.088g 的三异丙醇胺 (TiPA) 85% (工业级, 85%浓度的水溶液) 以及在每种情况下如下所示的消泡剂。

[0092] 然后在  $200\text{min}^{-1}$  (主盘转速) 下研磨 2min 以及在  $400\text{min}^{-1}$  下 2min。于室温下开始研磨且无需额外供热, 但是由于研磨期间的摩擦, 在研磨结束时温度上升至  $60^\circ\text{C}$  至  $70^\circ\text{C}$ 。所得水泥通过 1mm 的筛以除去磨球 (grinding ball)。

[0093] 每次测试进行 10 次研磨, 将各自得到的水泥合并并均质化样品。

[0094] 然后在 DIN EN 196-1 的砂浆中对所得水泥进行测试。为此, 水泥和标准砂 (砂: 水泥 = 3:1) 以恒定的水/水泥比例 ( $w/c$ ) = 0.5 混合, 并确定以下值: 混合后 (初始) 的根据 DIN 18555-2 的气孔含量、混合结束 30min 后的砂浆坍落度、混合结束 30min 后的砂浆总密度以及 1、7 和 28 天后标准试样的抗压强度 (根据 DIN EN 196-1 生产、存储和测试抗压强度)。

[0095] 结果部分 1: 具有相同计量量的对比测试

[0096] 使用以下式 (I) 结构的消泡剂进行测试:

[0097]

类别	化学结构		
	起始物醇 ( $\text{R}^{10}$ )	$(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{-O})_x$	$(\text{C}_d\text{H}_{2d}\text{-O})_c$
空白	-	-	-
空白 + TiPA	-	-	-
对比实施例 1	$\text{C}_{13}\text{-C}_{15}$ 醇	$m = 2; x = 12$	$c = 5; d = 3$
对比实施例 2	$\text{C}_{13}\text{-C}_{15}$ 醇	$m = 2; x = 16$	$c = 4; d = 3$
消泡剂 1	2-丙基庚醇	$m = 2; x = 10$	$c = 1$ 和 $c = 2$ 的 1:1 的混合物; $d = 5$
消泡剂 2	异癸醇	$m = 2; x = 7$	$c = 1$ 和 $c = 2$ 的 1:1 的混合物; $d = 4$

[0098] 如对比实施例 1 和 2, 使用了专利申请 WO 2011/022217 中描述的各种消泡剂结构。对于每次研磨, 计量加入 0.075g 的消泡剂 (0.05 重量%, 基于水泥的初始质量计)。对于“空白”实验, 只研磨熟料, 不使用 TiPA 和消泡剂; 对于“空白 + TiPA”系列, 在不加入消泡剂的情况下用 TiPA 研磨水泥。

[0099] 当根据 DIN EN 196-1 进行标准砂浆研磨测试时, 获得的结果如下:

[0100] 新拌砂浆的性能

[0101]

	坍落度 (cm)		气孔含量 (%)	砂浆总密度 (kg · dm <sup>-3</sup> )	
	初始	30 min		初始	30 min
空白	18.4	17.2	3.8%	2.215	2.213
空白 + TiPA	19.5	17.5	7.1%	2.142	2.165
对比实施例 1	22.3	20.4	21.5%	1.792	1.819
对比实施例 2	22.4	20.7	19.5%	1.799	1.852
本发明的实施例 1	19.1	17.2	4.9%	2.202	2.204
本发明的实施例 2	19.3	17.7	5.1%	2.194	2.199

[0102] 强度变化

[0103]

消泡剂	抗压强度 (MPa)			抗压强度 (% 相对于空白)		
	1 天	7 天	28 天	1 天	7 天	28 天
空白	9.1	40.0	58.8	-	-	-
空白 + TiPA	9.2	43.3	58.3	+ 1.1	+ 8.3	- 0.8
对比实施例 1	4.0	16.7	19.4	- 56.0	- 58.3	- 67.0
对比实施例 2	4.2	16.7	21.6	- 53.8	- 58.3	- 63.3
本发明的实施例 1	9.7	45.3	61.9	+ 6.5	+ 13.3	+ 5.3
本发明的实施例 2	10.5	47.3	61.5	+15.4	+ 18.3	+ 4.6

[0104] 在加入 TiPA 的研磨中,正如预期的,当水泥随后在标准砂浆中测试时,相对于未使用 TiPA 的水泥测试,气孔含量有显著的增加,这也体现在 28 天后的强度有略微的下降。1 天和 7 天后的抗压强度分别略微增加和显著增加。

[0105] 使用 WO 2011/022217 中描述的消泡剂(对比实施例 1 和 2),标准砂浆中引入的气孔非常大,且总密度非常低。在所有测量时间下的显著降低的抗压强度证明了一个事实,即使在稍后的时间,也不存在脱气,且气孔仍保留在砂浆中。

[0106] 相比之下,使用本发明的消泡剂(本发明的实施例 1 和 2)可显著降低相对于使用 TiPA 时的气孔含量。这些水泥的标准砂浆结果在所有的测量时间下都显示出抗压强度有明显改善。

[0107] 结果部分 2:计量量变化

[0108] 对于这一系列的测试,使用消泡剂 2。测试过程类似于上文所述,但加入不同量的消泡剂,目的是测试即使在相对低水平计量下的活性。

[0109] 当进行标准砂浆测试时(见测试说明),所得的结果如下:

[0110] 新拌砂浆的性能:

[0111]

消泡剂	消泡剂 (g)	坍塌度(cm)		气孔含 量 (%)	总密度(kg · dm <sup>-3</sup> )	
		初始	30 min		初始	30 min
空白	-	18.4	17.2	3.8%	2.215	2.213
空白+ TiPA	-	19.5	17.5	7.1%	2.142	2.165
本发明的实施例 4	7.5·10 <sup>-4</sup>	18.8	17.6	5.8%	2.168	2.182
本发明的实施例 5	7.5·10 <sup>-3</sup>	18.9	17.3	5.4%	2.185	2.175
本发明的实施例 6	7.5·10 <sup>-2</sup>	19.3	17.7	5.1%	2.194	2.199

[0112] 强度变化

[0113]

消泡剂	抗压强度(MPa)			抗压强度 (% 相对于空白)		
	1 天	7 天	28 天	1 天	7 天	28 天
空白	9.1	40.0	58.8	-	-	-
空白+ TiPA	9.2	43.3	58.3	+ 1.1	+ 8.3	- 0.8
本发明的实施例 4	10.3	42.8	57.6	+ 13.1	+ 7.0	- 2.0
本发明的实施例 5	10.0	44.0	57.4	+ 9.9	+ 10.0	- 2.4
本发明的实施例 6	10.5	47.3	61.5	+ 15.4	+ 18.3	+ 4.6

[0114] 即使在 7.5·10<sup>-4</sup>g 的低水平计量 (0.0005 重量%, 基于水泥的重量计) 下, 仍可以实现气孔含量的降低以及在 1 天和 7 天抗压强度上的增加, 然而 28 天气抗压强度几乎保持不变。这明显显示了本发明的消泡剂的有效性。

[0115] 结果部分 3: 在砂浆 / 混凝土应用中作为消泡剂的评价

[0116] 除了评价消泡剂在研磨过程中的性能, 还评估使用它们作为砂浆和混凝土的消泡剂的可能性。在砂浆中进行测试, 使用了以下基本的混合设计, :

[0117]

混合物组分	数量
水泥类型 CEM I 42,5R	900 g
标准砂	2700 g
全部的水	450 g (w/c 0,50)

[0118] 为此, 使用市售水泥 CEM I Type 42, 5R。以恒定水 / 水泥比 (w/c) = 0.5 混合水泥和标准砂以及随后描述的添加剂, 并确定以下值: 混合后的根据 DIN 18555-2 的气孔含量和混合后的砂浆坍塌度。

[0119] 进行三次混合。在第一次混合 (空白) 中没有使用添加剂; 在第二次混合中使用聚羧酸醚梳状聚合物 (PCE) 而没有使用任何消泡剂。在第三次试验中相同类型和用量的聚羧酸醚梳状聚合物连同本发明相关的消泡剂 1 一起使用。

[0120] 结果如下表所示：

[0121]

混合 #	添加剂	未消泡的 PCE (g 固 体)	消泡剂 1 (g 固体)	下降 (cm)	含气量 (%)
1	空白	-	-	20.6	6.3
2	PCE	0.9	-	24.0	12.8
3	PCE +消泡剂 1	0.9	$8.0 \cdot 10^{-3}$	23.4	4.4

[0122] 正如所预期的,砂浆混合 #2 在加入聚羧酸醚梳状聚合物而没有加入任何消泡剂的情况下,显示出比混合 #1(空白)更高的空气含量。混合 #3 通过使用本发明中相关的消泡剂,其空气含量明显下降,从而证明了消泡剂的有效性。