



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111247113 B

(45) 授权公告日 2022.06.10

(21) 申请号 201880068018.1

M·普尔金

(22) 申请日 2018.10.18

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

(65) 同一申请的已公布的文献号

公司 11285

申请公布号 CN 111247113 A

专利代理师 侯婧 孙美焕

(43) 申请公布日 2020.06.05

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

*C08G 12/00* (2006.01)

17197480.1 2017.10.20 EP

*C04B 28/04* (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

*C04B 28/06* (2006.01)

2020.04.17

*C04B 40/00* (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2018/078576 2018.10.18

CN 102037035 A, 2011.04.27

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 104220472 A, 2014.12.17

W02019/077050 EN 2019.04.25

WO 2011030744 A1, 2011.03.17

(73) 专利权人 建筑研究和技术有限公司

US 2009318589 A1, 2009.12.24

地址 德国特洛斯特贝格

EP 0914398 A1, 1999.05.12

US 2016075600 A1, 2016.03.17

(72) 发明人 H·格拉斯尔 J·登格勒

审查员 杨银

A·舍贝尔 G·阿尔布雷克特

权利要求书2页 说明书25页

(54) 发明名称

用于粘接体系的凝结控制组合物

(57) 摘要

一种用于粘接体系的凝结控制组合物,其包含(a)胺-乙醛酸缩合物,(b)(i)硼酸盐源和(ii)碳酸盐源中的至少一种。碳酸盐源选自水溶解度为 $0.1\text{gL}^{-1}$ 或更高的无机碳酸盐,和有机碳酸酯。凝结控制组合物在不损害早期压缩强度的情况下改善了粘接体系在延长的时间段内的可加工性。由于凝结控制组合物的缓凝作用,可以减少获得期望的粘接体系的流动性所需的分散剂的剂量。

1. 用于粘接体系的凝结控制组合物,其包含
  - a) 胺-乙醛酸缩合物,
  - b) (i) 硼酸盐源和(ii) 碳酸盐源中的至少一种,其中碳酸盐源选自水溶解度为 $0.1 \text{ gL}^{-1}$ 或更高的无机碳酸盐和有机碳酸酯。
2. 根据权利要求1所述的凝结控制组合物,其中凝结控制组合物是含水体系并且pH高于或等于6.5,或者所述凝结控制组合物是粉末,并且当通过向粉末中加入水而由粉末形成含水体系时,其pH高于或等于6.5。
3. 根据权利要求1或2所述的凝结控制组合物,其中胺-乙醛酸缩合物选自三聚氰胺-乙醛酸缩合物、脲-乙醛酸缩合物、三聚氰胺-脲-乙醛酸缩合物和聚丙烯酰胺-乙醛酸缩合物。
4. 根据权利要求1或2所述的凝结控制组合物,其中水溶解度为 $0.1 \text{ gL}^{-1}$ 或更高的无机碳酸盐选自碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂和碳酸镁。
5. 根据权利要求1或2所述的凝结控制组合物,其中有机碳酸酯选自碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯。
6. 根据权利要求1或2所述的凝结控制组合物,其中硼酸盐源选自硼砂、硼酸和四硼酸钠。
7. 根据权利要求1或2所述的凝结控制组合物,其还包含选自以下的组分:
  - 多元羧酸或其盐,其羧基的毫当量数为 $5.00 \text{ meq/g}$ 或更高,假定所有羧基均为未中和的形式;
  - 包含两个或三个磷酸酯基团且不具有羧基的磷酸酯;和
  - $\alpha$ -羟基羧酸或其盐。
8. 根据权利要求7所述的凝结控制组合物,其中多元羧酸或其盐的羧基的毫当量数为 $5.00$ 至 $15.00 \text{ meq/g}$ ,假定所有羧基均为未中和的形式。
9. 根据权利要求7所述的凝结控制组合物,其中多元羧酸选自磷酸烷基羧酸、氨基羧酸和聚合羧酸。
10. 根据权利要求1或2所述的凝结控制组合物,其还包含分散剂。
11. 根据权利要求10所述的凝结控制组合物,其中分散剂选自:
  - 具有连接有水泥-锚固侧基和聚醚侧链的含碳主链的梳状聚合物,
  - 具有连接有可水解侧基和聚醚侧链的含碳主链的非离子梳状聚合物,可水解基团经水解释放水泥-锚固基团,
  - 磺化的三聚氰胺-甲醛缩合物,
  - 木质素磺酸盐,
  - 磺化的酮-甲醛缩合物,
  - 磺化的萘-甲醛缩合物,
  - 含有磷酸酯的分散剂,
  - 阳离子(共)聚合物和
  - 其混合物。
12. 根据权利要求11所述的凝结控制组合物,其中含有磷酸酯的分散剂包含至少一个聚亚烷基二醇单元。
13. 建筑材料组合物,其包含至少一种水硬性粘合剂和/或潜在水硬性粘合剂以及根据

权利要求1至12中任一项所述的凝结控制组合物。

14. 根据权利要求13所述的建筑材料组合物,其中水硬性粘合剂选自波特兰水泥、铝酸钙水泥和硫铝酸盐水泥。

15. 根据权利要求13所述的建筑材料组合物,其中潜在水硬性粘合剂为高炉矿渣。

16. 根据权利要求13或14所述的建筑材料组合物,其中包含水硬性粘合剂,且硫酸盐相对于熟料重量的重量百分比为4至14重量%。

17. 根据权利要求1至12中任一项所述的凝结控制组合物用于延长含有至少一种水硬性粘合剂和/或潜在水硬性粘合剂的含水组合物的开放时间的用途。

## 用于粘接体系的凝结控制组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于粘接体系的凝结控制组合物和包含凝结控制组合物的建筑材料组合物。

### 背景技术

[0002] 已知将分散剂加入到含水浆料或粉状水硬性粘合剂中以改善其可加工性,即捏合性、铺展性、喷涂性、泵送性或流动性。这样的掺和剂能够防止固体凝聚物的形成并且能够分散已经存在的颗粒和通过水合作用新形成的颗粒,并以此方式改善可加工性。这种效果在制备含有水硬性粘合剂(如水泥、石灰、石膏、半水化合物或无水石膏)的建筑材料组合物中有所利用。为了将粉状粘合剂转化为即用型可加工形式,基本上需要比随后的水合和硬化过程所需要的更多的混合水。由于过量的水随后蒸发而在混凝土主体中形成的空隙导致差的机械强度和耐力。为了在预定的加工稠度下减少过量比例的水和/或在预定的水/粘合剂比例下改善可加工性,使用通常称为减水剂或增塑剂的掺和剂。

[0003] 粘接体系水合后,通常快速反应产生钙矾石。该反应是粘接组合物产生早期压缩强度的原因。然而,新形成的微小钙矾石晶体倾向于使粘接组合物的可加工性或流动性劣化。已知将凝结控制剂或缓凝剂加入组合物中以延迟反应并改善可加工性。缓凝剂通过抑制反应性水泥组分、特别是铝酸盐的溶解和/或通过掩蔽钙离子从而使水合反应变缓来延迟水合的开始。

[0004] DE 42 17 181 A1公开了三聚氰胺和乙醛酸的缩合产物作为水硬性粘合剂的添加剂。

### 发明内容

[0005] 需要用于粘接体系的其他凝结控制组合物。在本发明中,术语粘接体系包含潜在水硬性粘合剂(优选高炉矿渣)以及水泥和潜在水硬性粘合剂的混合物(优选水泥和高炉矿渣的混合物)。

[0006] 优选地,术语粘接体系包含水硬性粘合剂,优选水泥,更优选普通波特兰水泥(Ordinary Portland Cement,OPC)。

[0007] 特别地,需要在延长的时间段内有效改善粘接体系的可加工性而不损害早期压缩强度的凝结控制组合物。特别地,所述组合物应显示足够的开放时间,即直至初始凝结的时间,在所述开放时间内的良好的可加工性,如通过例如随时间足够的坍落流动度所表征的,以及快速的凝结。

[0008] 上述问题通过用于粘接体系的凝结控制组合物解决,所述组合物包含

[0009] a) 胺-乙醛酸缩合物,

[0010] b) (i) 硼酸盐源和(ii) 碳酸盐源中的至少一种,其中碳酸盐源选自水溶解度为 $0.1\text{gL}^{-1}$ 或更高的无机碳酸盐,和有机碳酸酯。

[0011] 出乎意料地发现,本发明的凝结控制组合物的组分a)和b)以协同方式起作用。由

于本发明的凝结控制组合物的优异的缓凝作用,可以减少为获得给定的粘接体系流动性所需的分散剂的剂量。

[0012] 据信,胺-乙醛酸缩合物通过稳定铝酸盐相以及由此减缓铝酸盐相的溶解而抑制了由源自水硬性粘合剂的铝酸盐相形成钙矾石。硼酸盐或碳酸盐源的存在确保了最初在混合水中具有高浓度的硼酸根离子或碳酸根离子。据信这些离子抑制了钙矾石的结晶。

### 具体实施方式

[0013] 组分a)为胺-乙醛酸缩合物。术语“胺-乙醛酸缩合物”意指乙醛酸与含有醛反应性氨基或酰氨基的化合物的缩合物。含有醛反应性氨基或酰氨基的化合物的实例包括脲、硫脲、三聚氰胺、胍、乙酰胍胺、苯并胍胺和其他酰基胍胺和聚丙烯酰胺。

[0014] 优选地,胺-乙醛酸缩合物为三聚氰胺-乙醛酸缩合物、脲-乙醛酸缩合物、三聚氰胺-脲-乙醛酸缩合物或聚丙烯酰胺-乙醛酸缩合物。特别优选脲-乙醛酸缩合物。

[0015] 胺-乙醛酸缩合物可通过使乙醛酸与含有醛反应性氨基或酰氨基的化合物反应而获得。乙醛酸可以水溶液或乙醛酸盐的形式使用,优选为乙醛酸碱金属盐。同样,胺化合物可以盐例如胍盐的形式使用。通常,胺化合物和乙醛酸以每醛反应性氨基或酰氨基为0.5至2当量、优选1至1.3当量的乙醛酸的摩尔比反应。反应在0至120°C、优选25至105°C、最优选50至105°C的温度下进行。pH值优选为0至8。反应中获得的粘性产物可以其本身使用,通过稀释或浓缩调节至所需固体含量,或通过例如喷雾干燥、滚筒干燥或闪蒸干燥而蒸发至干燥。

[0016] 通常,胺-乙醛酸缩合物的分子量在500至25000g/mol、优选1000至10000g/mol、特别优选1000至5000g/mol的范围内。分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量,如在实验部分中详细表明的。

[0017] 组分b)是(i)硼酸盐源和(ii)碳酸盐源中的至少一种。

[0018] 硼酸盐源通常包含快速溶解的、廉价的硼酸盐化合物。合适的硼酸盐源包括硼砂、硼酸和四硼酸钠。

[0019] 碳酸盐源可以是水溶解度为 $0.1\text{gL}^{-1}$ 或更高的无机碳酸盐。无机碳酸盐的水溶解度在水(起始为pH 7)中在25°C下测定。这些特征是本领域技术人员众所周知的。无机碳酸盐可以选自碱金属碳酸盐,如碳酸钾、碳酸钠或碳酸锂;以及满足所需水溶解度的碱土金属碳酸盐,如碳酸镁。也可以使用碳酸胍作为无机碳酸盐,以及碳酸氢钠和碳酸氢钾。

[0020] 或者,碳酸盐源选自有机碳酸酯。“有机碳酸酯”表示碳酸的酯。有机碳酸酯在粘接体系的存在下水解而释放碳酸根离子。在一个实施方案中,有机碳酸酯选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甘油酯、碳酸二甲酯、碳酸二(羟乙基)酯或其混合物,优选碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸甘油酯或其混合物,并且特别是碳酸亚乙酯和/或碳酸亚丙酯。也可以使用无机碳酸盐和有机碳酸酯的混合物。

[0021] 凝结控制组合物优选为含水体系,且pH高于或等于6.5,或者凝结控制组合物优选为粉末,并且当通过向粉末加入水而形成含水体系时,其pH高于或等于6.5。优选地,含水体系以及粉末的pH高于或等于7.5,更优选高于或等于8.5,并且最优选高于或等于9.5。pH对稳定化合物b)的碳酸盐起作用。在低pH值下,据推测碳酸盐变得不稳定并形成二氧化碳,而从凝结控制组合物中消失。

[0022] 在含水体系的情况下,可以有溶液、分散体或乳液作为含水体系,优选为溶液。更优选地,含水体系的水含量低于80重量%,更优选低于60重量%。

[0023] 在将含水体系作为凝结控制组合物的情况下,优选使用以下测试条件测定pH值:优选在25℃和大气压下通过pH电极测量pH。

[0024] 在将粉末作为凝结控制组合物的情况下,优选使用以下测试条件测定粉末的pH值:将水以使含水量为90重量%的量加入到粉末凝结控制组合物中,优选加入蒸馏水。在25℃和大气压下通过pH电极测量pH。

[0025] 组分a)与组分b)的重量比通常在约10:1至约1:100、优选约5:1至约1:50或约1:1至约1:30的范围内。

[0026] 在一个实施方案中,所述凝结控制组合物还包含

[0027] c)选自以下的组分

[0028] -多元羧酸或其盐,其羧基的毫当量数为5.00meq/g或更高,优选5.00至15.00meq/g,假设所有羧基均为未中和的形式;

[0029] -包含两个或三个磷酸酯基团且不具有羧基的磷酸酯;和

[0030] - $\alpha$ -羟基羧酸或其盐。

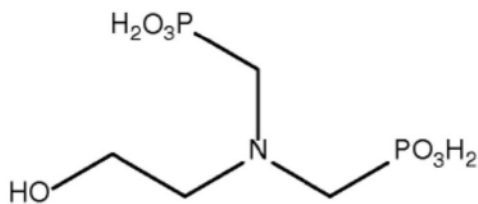
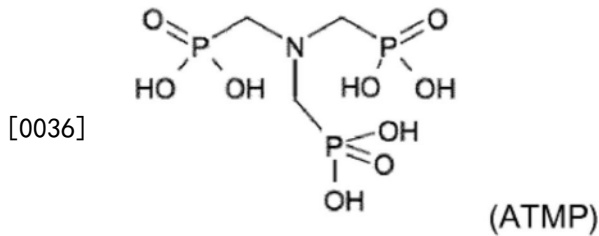
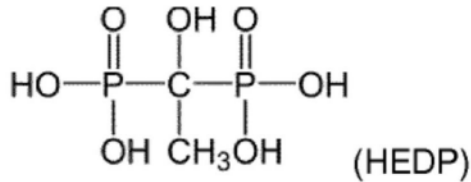
[0031] 本文所用的术语多元羧酸意指在分子上具有两个或更多个羧基的化合物或聚合物。

[0032] 合适的多元羧酸为低分子量多元羧酸(分子量例如500或更小),特别是脂族多元羧酸,如草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、富马酸、马来酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、苹果酸。

[0033] 磷酸烷基羧酸,如1-磷酸丁烷-1,2,4-三羧酸、2-磷酸丁烷-1,2,4-三羧酸、3-磷酸丁烷-1,2,4-三羧酸、4-磷酸丁烷-1,2,4-三羧酸、2,4-二磷酸丁烷-1,2,4-三羧酸、2-磷酸丁烷-1,2,3,4-四羧酸、1-甲基-2-磷酸戊烷-1,2,4-三羧酸或1,2-磷酸乙烷-2-二羧酸;氨基羧酸,如乙二胺四乙酸或次氨基三乙酸;聚合羧酸,如丙烯酸的均聚物、甲基丙烯酸的均聚物、聚马来酸;共聚物,如乙烯/丙烯酸共聚物和乙烯/甲基丙烯酸共聚物。

[0034] 通常,聚合羧酸的分子量在1000至30000g/mol、优选1000至10 000g/mol的范围内。分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量,如在实验部分中详细表明的。

[0035] 包含两个或三个磷酸酯基团且不具有羧基的磷酸酯优选为1-羟基亚乙基-1,1-二磷酸(HEDP)、氨基-三(亚甲基磷酸)(ATMP)或[[ (2-羟基乙基) 亚氨基] 双(亚甲基)] 双磷酸及其混合物。优选的二磷酸酯或三磷酸酯的各自的化学式在下文给出:



[0037] [[(2-羟基乙基)亚氨基]双(亚甲基)]双磷酸

[0038] 磷酸酯是粘接体系的缓凝剂,并具有开放时间延长的优点。

[0039] 合适的 $\alpha$ -羟基羧酸或其盐包括酒石酸、柠檬酸、乙醇酸、葡萄糖酸及其盐及其混合物。特别优选葡萄糖酸钠。

[0040] 组分a)与组分c)的重量比通常在约10:1至约1:10、优选约5:1至约1:5或约3:1至约1:1的范围内。

[0041] 以无机粘合剂的重量%计,a)和b)或a)、b)和c)的总和的剂量为0.05至20%,优选0.1至15%,最优选0.1至2%。

[0042] 优选地,本发明的凝结控制组合物还包含至少一种用于无机粘合剂的分散剂,尤其是用于粘接混合物如混凝土或砂浆的分散剂。

[0043] 应当理解,许多有用的分散剂含有羧基、其盐或经水解释放羧基的可水解基团。优选地,这些分散剂中含有的羧基(或分散剂中含有的可水解基团经水解可释放的羧基)的毫当量数为4.90meq/g或更低,假定所有羧基均为未中和的形式。

[0044] 有用的分散剂的实例包括

[0045] -具有连接有水泥-锚固侧基和聚醚侧链的含碳主链的梳状聚合物,

[0046] -具有连接有可水解侧基和聚醚侧链的含碳主链的非离子梳状聚合物,可水解基团经水解释放水泥石-锚固基团,

[0047] -磺化的三聚氰胺-甲醛缩合物,

[0048] -木质素磺酸盐,

[0049] -磺化的酮-甲醛缩合物,

[0050] -磺化的萘-甲醛缩合物,

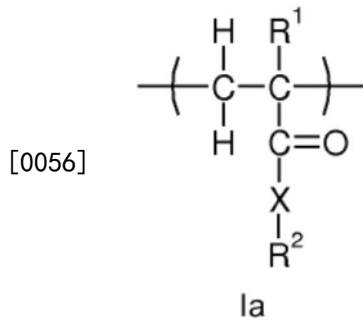
[0051] -含有磷酸酯的分散剂,优选含有磷酸酯的分散剂包含至少一个聚亚烷基二醇单元,

[0052] -阳离子(共)聚合物和

[0053] -其混合物。

[0054] 在一个实施方案中,分散剂为具有连接有水泥-锚固侧基和聚醚侧链的含碳主链的梳状聚合物。水泥-锚固基团为阴离子基团和/或产生阴离子的基团,如羧基、磷酸或磷酸基团或其阴离子。产生阴离子的基团是存在于聚合分散剂中的酸基团,其可在碱性条件下转化成相应的阴离子基团。

[0055] 优选地,包含阴离子基团和/或产生阴离子的基团的结构单元为通式(Ia)、(Ib)、(Ic)和/或(Id)之一:



[0057] 其中

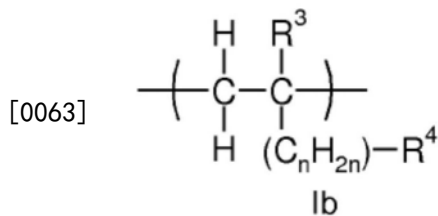
[0058]  $\text{R}^1$ 为H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 烷基、 $\text{CH}_2\text{COOH}$ 或 $\text{CH}_2\text{CO-X-R}^3$ ,优选H或甲基;

[0059] X为 $\text{NH-(C}_n\text{H}_{2n})$ 或 $\text{O-(C}_n\text{H}_{2n})$ ,其中 $n=1,2,3$ 或 $4$ ,或键合至CO基团的化学键、氮原子或氧原子;

[0060]  $\text{R}^2$ 为 $\text{PO}_3\text{M}_2$ 或 $\text{O-PO}_3\text{M}_2$ ;或者,如果不存在X,则 $\text{R}^2$ 为OM;

[0061]  $\text{R}^3$ 为 $\text{PO}_3\text{M}_2$ 或 $\text{O-PO}_3\text{M}_2$ ;

[0062] (Ib)

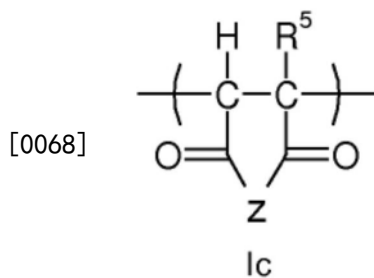


[0064] 其中

[0065]  $\text{R}^3$ 为H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 烷基,优选H或甲基;

[0066]  $n$ 为0、1、2、3或4;

[0067]  $\text{R}^4$ 为 $\text{PO}_3\text{M}_2$ 或 $\text{O-PO}_3\text{M}_2$ ;



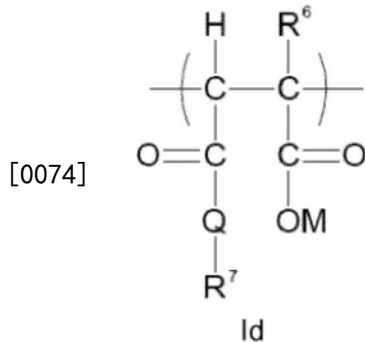
[0069] 其中

[0070]  $\text{R}^5$ 为H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 烷基,优选H;

[0071] Z为O或NR<sup>7</sup>;

[0072] R<sup>7</sup>为H、(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) -OH、(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) -PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) -OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) -PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>或(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) -OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>,并且

[0073] n为1、2、3或4;



[0075] 其中

[0076] R<sup>6</sup>为H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,优选为H;

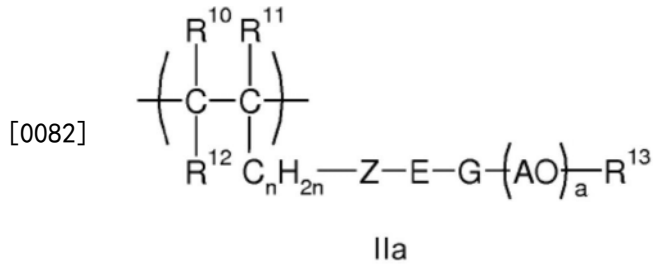
[0077] Q NR<sup>7</sup>或O;

[0078] R<sup>7</sup>为H、(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) -OH、(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) -PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) -OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) -PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>或(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) -OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>,

[0079] n为1、2、3或4;并且

[0080] 其中每个M独立地为H或阳离子等价物。

[0081] 优选地,包含聚醚侧链的结构单元是通式(IIa)、(IIb)、(IIc)和/或(IId)之一:



[0083] 其中

[0084] R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>彼此独立地为H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,优选H或甲基;

[0085] Z为O或S;

[0086] E为C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基、亚环己基、CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>、1,2-亚苯基、1,3-亚苯基或1,4-亚苯基;

[0087] G为O、NH或CO-NH;或

[0088] E和G在一起为化学键;

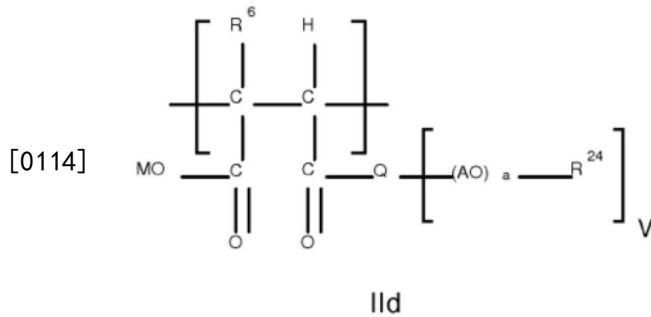
[0089] A为C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>亚烷基或CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),优选C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>亚烷基;

[0090] n为0、1、2、3、4或5;

[0091] a为2至350、优选10至150、更优选20至100的整数;

[0092] R<sup>13</sup>为H、直链或支链的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、CO-NH<sub>2</sub>或COCH<sub>3</sub>;





[0115] 其中

[0116]  $\text{R}^6$ 为H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 烷基,优选氢;

[0117] Q为 $\text{NR}^{10}$ 、N或O;

[0118] V如果W=O或 $\text{NR}^{10}$ ,则为1,且如果W=N,则为2;

[0119]  $\text{R}^{10}$ 为H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 烷基;

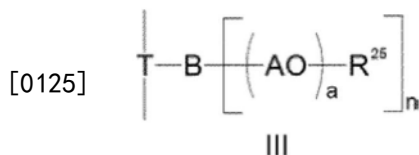
[0120] A为 $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$ 亚烷基或 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ,优选 $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$ 亚烷基;并且

[0121] a为2至350、优选10至150、更优选20至100的整数;

[0122] 结构单元(I)与结构单元(II)的摩尔比由1/3至约10/1、优选1/1至10/1、更优选3/1至6/1变化。包含结构单元(I)和(II)的聚合分散剂可通过常规方法例如通过自由基聚合来制备。分散剂的制备记载于例如EP0894811、EP1851256、EP2463314和EP0753488中。

[0123] 更优选地,分散剂选自聚羧酸酯醚(PCE)。在PCE中,阴离子基团为羧基和/或羧酸根基团。PCE优选可通过聚醚大分子单体与包含阴离子基团和/或产生阴离子的基团的单体的自由基共聚而获得。优选地,构成共聚物的所有结构单元的至少45mol%、优选至少80mol%是聚醚大分子单体或包含阴离子基团和/或产生阴离子的基团的单体的结构单元。

[0124] 另一类合适的具有其上连接有水泥-锚固侧基和聚醚侧链的含碳主链的梳状聚合物包括结构单元(III)和(IV):



[0126] 其中

[0127] T为苯基、萘基或具有5至10个环原子的杂芳基,所述环原子中1或2个原子是选自N、O和S的杂原子;

[0128] n为1或2;

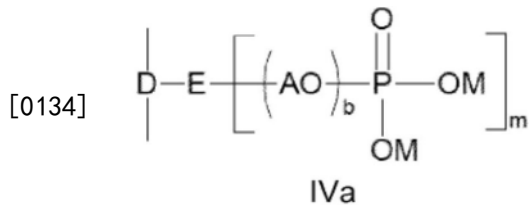
[0129] B为N、NH或O,条件是如果B为N,则n为2,以及如果B为NH或O,则n为1;

[0130] A为 $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$ 亚烷基或 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ;

[0131] a为1至300的整数;

[0132]  $\text{R}^{25}$ 为H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ 环烷基、芳基、或具有5-10个环原子的杂芳基,所述环原子中1或2个原子是选自N、O和S的杂原子;

[0133] 其中结构单元(IV)选自结构单元(IVa)和(IVb):



[0135] 其中

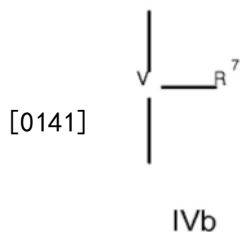
[0136] D为具有5至10个环原子的苯基、萘基或杂芳基,所述环原子中1或2个原子是选自N、O和S的杂原子;

[0137] E为N、NH或O,条件是如果E为N,则m为2,以及如果E为NH或O,则m为1;

[0138] A为C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>亚烷基或CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);

[0139] b为0至300的整数;

[0140] M独立地为H或阳离子等价物;



[0142] 其中

[0143] V为苯基或萘基,并且任选地被1至4个基团、优选地两个基团取代,所述基团选自R<sup>8</sup>、OH、OR<sup>8</sup>、(CO)R<sup>8</sup>、COOM、COOR<sup>8</sup>、SO<sub>3</sub>R<sup>8</sup>和NO<sub>2</sub>;

[0144] R<sup>7</sup>为COOM、OCH<sub>2</sub>COOM、SO<sub>3</sub>M或OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>;

[0145] M为H或阳离子等价物;并且

[0146] R<sup>8</sup>为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、苯基、萘基、苯基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基苯基。

[0147] 包含结构单元(III)和(IV)的聚合物产物可通过具有连接在芳族或杂芳族核心上的聚氧亚烷基基团的芳族或杂芳族化合物、具有羧基、磺基或磷酸酯部分的芳族化合物和醛化合物(如甲醛)的缩聚而获得。

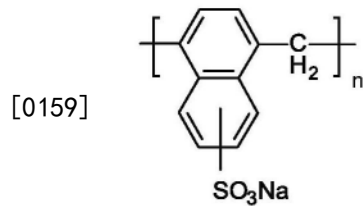
[0148] 在一个实施方案中,分散剂是具有连接有可水解侧基和聚醚侧链的含碳主链的非离子型梳型聚合物,可水解基团经水解释放出水泥-锚固基团。方便地,包含聚醚侧链的结构单元是上文讨论的通式(IIa)、(IIb)、(IIc)和/或(IId)之一。具有可水解侧基的结构单元优选衍生自丙烯酸酯单体,更优选羟烷基丙烯酸单酯和/或羟烷基二酯,最优选丙烯酸羟丙酯和/或丙烯酸羟乙酯。酯官能团在暴露于水后将水解为酸基,然后生成的酸官能团将与水泥组分形成络合物。

[0149] 合适的磺化的三聚氰胺-甲醛缩合物是经常用作水硬性粘合剂的增塑剂的那种(也称为MFS树脂)。磺化的三聚氰胺-甲醛缩合物及其制备记载于例如CA 2 172 004 A1、DE 44 1 1797 A1、US 4,430,469、US 6,555,683和CH 686186,以及Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5版,第A2卷,第131页,和Concrete Admixtures Handbook-Properties, Science and Technology,第2版,第411、412页。优选的磺化的三聚氰胺磺酸酯-甲醛缩合物包括(极大地简化的和理想化的)下式的单元



1至约1:3、更特别在约1.2:1至1:1.2的范围内。此外,也可以通过缩合掺入其他芳族单元,例如没食子酸、氨基苯磺酸、磺胺酸、酚磺酸、苯胺、氨基苯甲酸、二烷氧基苯磺酸、二烷氧基苯甲酸、吡啶、吡啶单磺酸、吡啶二磺酸、吡啶羧酸和吡啶二羧酸。合适的丙酮-甲醛缩合物的实例为由BASF Construction Solutions GmbH分销的Melcret KIL产品。

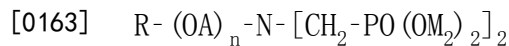
[0158] 合适的磺化的萘-甲醛缩合物是通过萘的磺化和随后与甲醛的缩聚获得的产物。它们记载于包括Concrete Admixtures Handbook-Properties, Science and Technology, 第2版, 第411-413页和Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5版, 第A8卷, 第587、588页的参考文献中。它们包含下式的单元:



[0160] 典型地,获得的分子量(Mw)为1000至50 000g/mol。此外,还可以通过缩合掺入其他芳香族单元,如没食子酸、氨基苯磺酸、磺胺酸、酚磺酸、苯胺、氨基苯甲酸(ammonio benzoic acid)、二烷氧基苯磺酸、二烷氧基苯甲酸、吡啶、吡啶单磺酸、吡啶二磺酸、吡啶羧酸和吡啶二甲酸。合适的β-萘-甲醛缩合物的实例是由BASF Construction Solutions GmbH分销的Meltret 500L产品。

[0161] 通常,含有膦酸酯的分散剂结合有膦酸酯基和聚醚侧基。

[0162] 合适的含有膦酸酯的分散剂是根据下式的那些



[0164] 其中

[0165] R为H或烃残基,优选C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>烷基,

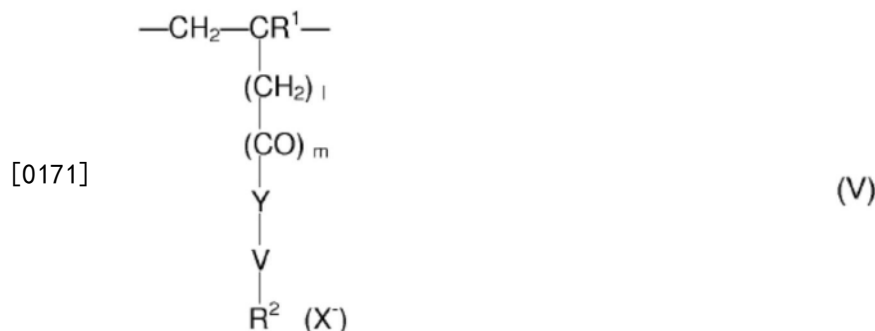
[0166] A独立地为C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>亚烷基,优选为亚乙基和/或亚丙基,最优选亚乙基,

[0167] n为5至500、优选10至200、最优选10至100的整数,并且

[0168] M为H、碱金属、1/2碱土金属和/或胺;

[0169] 可用作分散剂的还有阳离子(共)聚合物。阳离子(共)聚合物优选包含

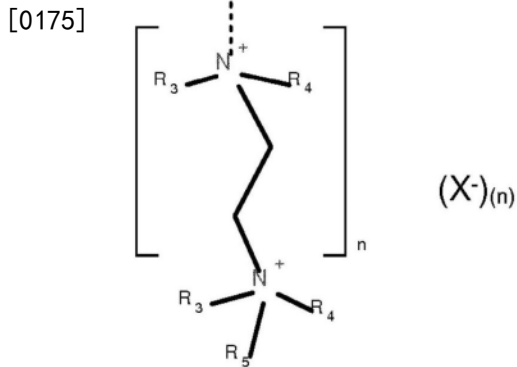
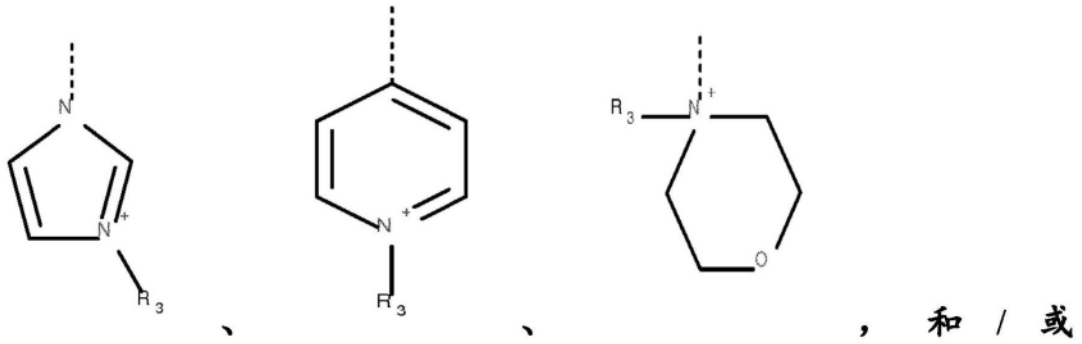
[0170] a) 3至100mol%、优选10至90mol%、更优选25至75mol%的式(V)的阳离子结构单元



[0172] 其中

[0173] R<sup>1</sup>每次出现时相同或不同,并且代表氢和/或甲基,

[0174] R<sup>2</sup>每次出现时相同或不同,并且选自:



[0176] 其中

[0177]  $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 每次出现时相同或不同,并且各自独立地表示氢、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、具有6至14个碳原子的芳基和/或聚乙二醇(PEG)部分,

[0178]  $l$ 每次出现时相同或不同,并且代表0至2的整数,

[0179]  $m$ 每次出现时相同或不同,并且代表0或1,

[0180]  $n$ 每次出现时相同或不同,并且代表0至10的整数,

[0181]  $Y$ 每次出现时相同或不同,并且代表无基团、氧、NH和/或 $NR^3$ ,

[0182]  $V$ 每次出现时相同或不同,并且代表 $-(CH_2)_x-$ ,

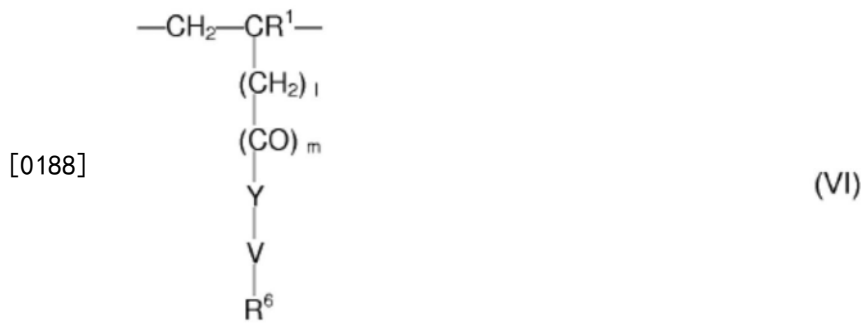
[0183] , 和/或 , 其中

[0184]  $x$ 每次出现时相同或不同,并且代表0至6的整数,并且

[0185]  $(X^-)$ 每次出现时相同或不同,并且代表卤离子、 $C_{1-4}$ -烷基硫酸盐、 $C_{1-4}$ -烷基磺酸盐、 $C_{6-14}$ - (烷)芳基磺酸盐和/或多价阴离子的一价当量阴离子,所述多价阴离子选自硫酸根、二硫酸根、磷酸根、二磷酸根、三磷酸根和/或多磷酸根。

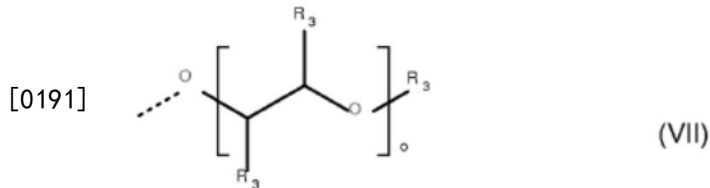
[0186] 优选地,阳离子(共)聚合物包含

[0187] b) 0至97mol%, 优选10至90mol%, 更优选25至75mol%的式(VI)的大分子单体结构单元



[0189] 其中

[0190]  $\text{R}^6$ 每次出现时相同或不同,并且代表下式(VII)的聚氧亚烷基



[0192] 其中

[0193]  $o$ 每次出现时相同或不同,并且代表0至300的整数,并且

[0194]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $Y$ 、 $V$ ,和 $x$ 具有上文给出的含义,

[0195] 假设在结构单元(V)和(VI)中,当 $x=0$ 时, $Y$ 表示无基团。

[0196] 优选地,在阳离子(共)聚合物中,对应于结构单元(V)的单体组分选自季铵化的N-乙烯基咪唑、季铵化的N-烯丙基咪唑、季铵化的4-乙烯基吡啶、季铵化的1-[2-(丙烯酰氧基)乙基]-1H-咪唑、1-[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]-1H-咪唑及其混合物。

[0197] 优选地,在阳离子(共)聚合物中,对应于结构单元(VI)的单体组分选自乙烯基醚、乙烯氧基 $\text{C}_{1-6}$ -烷基醚(特别是乙烯氧基丁基醚)、烯丙基醚、甲基烯丙基醚、3-丁烯基醚、异戊二烯基醚、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺及其混合物。

[0198] 在阳离子(共)聚合物中, $o$ 优选为5至300,更优选为10至200,特别是20至100。

[0199] 在阳离子(共)聚合物中,式(VII)的聚氧亚烷基基团的氧亚烷基单元优选选自环氧乙烷基团和/或环氧丙烷基团,其在聚氧亚烷基基团内无规地、交替地、逐步地和/或嵌段状地排列。

[0200] 阳离子(共)聚合物的特征优选在于,式(VII)的聚氧亚烷基基团是在指定定义内具有不同的 $o$ 值的混合物。

[0201] 优选包含10至90mol%的阳离子结构单元和90至10mol%的大分子单体结构单元、优选25至75mol%的阳离子结构单元和75至25mol-%的大分子单体结构单元的阳离子(共)聚合物。

[0202] 优选地,阳离子(共)聚合物的分子量在1000至500000、优选2000至150000且特别是4000至100000g/mol的范围内。优选地,分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定,如实验部分所表明。

[0203] 阳离子(共)聚合物可用于分散选自水硬性粘合剂和/或潜在水硬性粘合剂的粘合剂的含水悬浮液。潜在的水硬性粘合剂优选为高炉矿渣。

[0204] 本发明的凝结控制组合物可以溶液或分散体、特别是含水的溶液或分散体的形式存在。溶液或分散体的固含量合适地为10至50重量%,特别是25至35重量%。或者,本发明

的凝结控制组合物可以粉末形式存在,其可例如通过滚筒干燥、喷雾干燥或快速干燥而获得。可根据本发明的凝结控制组合物引入至混合水中或在砂浆或混凝土的混合过程中引入。

[0205] 本发明还涉及包含至少一种水硬性粘合剂和/或潜在的水硬性粘合剂以及本发明的凝结控制组合物的建筑材料组合物或建筑材料制剂。

[0206] 水硬性粘合剂合适地选自波特兰水泥、铝酸钙水泥和硫铝酸盐水泥。

[0207] 矿物相用通常的名称后跟其水泥符号表示。在水泥符号中主要化合物用以下氧化物变体表示:C表示CaO、S表示SiO<sub>2</sub>、A表示Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、\$表示SO<sub>3</sub>、H表示H<sub>2</sub>O;全文皆使用此符号。

[0208] 术语“波特兰水泥 (Portland cement)”表示任何包含波特兰熟料的水泥化合物,尤其是标准EN 197-1第5.2款中的CEM I、II、III、IV和V。根据DIN EN 197-1,优选的水泥是普通波特兰水泥(OPC),其可含有硫酸钙(<7重量%)或基本不含硫酸钙(<1重量%)。

[0209] 铝酸钙水泥(也称为高铝酸盐水泥)意指含有铝酸钙相的水泥。术语“铝酸盐相”表示由铝酸盐(化学式为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,或在水泥符号中为“A”)与其他矿物种类的结合产生的任何矿物相。氧化铝(以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形式)的量≥含有铝酸盐的水泥的总质量的30重量%,如借助X射线荧光(XRF)测得。更精确地,所述铝酸盐类型的矿物学相包含铝酸三钙(C<sub>3</sub>A)、铝酸单钙(CA)、七铝酸十二钙(C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>)、铁铝酸四钙(C<sub>4</sub>AF)或这些相中的若干种的组合。

[0210] 硫铝酸盐水泥的硫铝钙石(yeelimite)含量(化学式为4CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SO<sub>3</sub>或水泥符号为C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>\$)大于15重量%。

[0211] 在一个实施方案中,无机粘合剂包含波特兰水泥和铝酸盐水泥的混合物,或波特兰水泥和硫铝酸盐水泥的混合物,或波特兰水泥、铝酸盐水泥和硫铝酸盐水泥的混合物。

[0212] 在一个实施方案中,当建筑化学组合物含有含铝酸盐的水泥时,所述组合物可另外含有至少一种硫酸盐源,优选硫酸钙源。硫酸钙源可以选自二水合硫酸钙、硬石膏、α-和β-半水化合物,即α-烧石膏和β-烧石膏,或它们的混合物。优选地,硫酸钙为α-烧石膏和/或β-烧石膏。通常,所含硫酸钙的量为约1至约20重量%,基于含铝酸盐的水泥的重量计。在一个实施方案中,建筑化学组合物另外还含有至少一种碱金属硫酸盐,例如硫酸钾或硫酸钠,或硫酸铝。

[0213] 优选地,建筑材料组合物中的潜在水硬性粘合剂为高炉矿渣。

[0214] 优选的是建筑材料组合物,其包含水硬性粘合剂,并且其中硫酸盐相对于熟料重量的重量百分比为4至14重量%,优选8至14重量%,最优选9至13重量%。硫酸盐的质量应理解为不含平衡离子的硫酸根离子的质量。优选地,硫酸盐以硫酸钙的形式存在,更优选地以α-烧石膏和/或β-烧石膏的形式存在。

[0215] 向硫酸盐含量低的水硬性粘合剂(水泥)中添加硫酸盐,有助于促进钙矾石的形成,并导致出现更好的早期强度。

[0216] 建筑化学组合物或建筑材料制剂还可含有潜在的水硬性粘合剂和/或火山灰粘合剂。为了本发明的目的,“潜在的水硬性粘合剂”优选是其中(CaO+MgO):SiO<sub>2</sub>的摩尔比为0.8至2.5,并且特别是1.0至2.0的粘合剂。一般而言,上述潜在的水硬性粘合剂可选自工业和/或合成炉渣,特别是高炉炉渣、电热磷炉渣、钢炉渣及其混合物。“火山灰粘合剂”通常可以选自无定形二氧化硅,优选沉淀二氧化硅、热解法二氧化硅和微细二氧化硅、毛玻璃、偏高岭土、铝硅酸盐、粉煤灰,优选褐煤粉煤灰和硬煤粉煤灰、天然火山灰如凝灰岩、火山土和火

山灰、天然和合成沸石及其混合物。

[0217] 炉渣可以是工业炉渣,即来自工业过程的废弃物,也可以是合成炉渣。后者可能是有利的,因为工业炉渣并非总是可以恒定的数量和质量获得。

[0218] 高炉矿渣(BFS)是玻璃熔炉过程中的废弃物。其他材料是粒状高炉矿渣(GBFS)和磨碎的粒状高炉矿渣(GGBFS),其是经过精细粉碎的粒状高炉矿渣。磨碎的粒状高炉矿渣的研磨细度和粒径分布各不相同,这取决于来源和处理方法,并且此处研磨细度会影响反应性。布莱恩值(Blaine value)用作研磨细度的参数,并且典型地具有 $200$ 至 $1000\text{m}^2\text{kg}^{-1}$ 、优选 $300$ 至 $600\text{m}^2\text{kg}^{-1}$ 的数量级。研磨越细,反应性越高。

[0219] 然而,出于本发明的目的,表述“高炉矿渣”旨在包含由所有提及的处理、研磨和质量水平产生的材料(即BFS、GBFS和GGBFS)。高炉炉渣通常包含 $30$ 至 $45$ 重量%的 $\text{CaO}$ 、约 $4$ 至 $17$ 重量%的 $\text{MgO}$ 、约 $30$ 至 $45$ 重量%的 $\text{SiO}_2$ 和约 $5$ 至 $15$ 重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,典型地约为 $40$ 重量%的 $\text{CaO}$ 、约 $10$ 重量%的 $\text{MgO}$ 、约 $35$ 重量%的 $\text{SiO}_2$ 和约 $12$ 重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0220] 电热磷炉渣是电热磷生产的废弃物。它的反应性不如高炉矿渣,并且包含约 $45$ 至 $50$ 重量%的 $\text{CaO}$ 、约 $0.5$ 至 $3$ 重量%的 $\text{MgO}$ 、约 $38$ 至 $43$ 重量%的 $\text{SiO}_2$ 、约 $2$ 至 $5$ 重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和约 $0.2$ 至 $3$ 重量%的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,以及氟化物和磷酸盐。钢渣是各种钢铁生产过程的废弃物,其组成差异很大。

[0221] 无定形二氧化硅优选为X射线无定形二氧化硅,即,其粉末衍射法不显示结晶度的二氧化硅。本发明的无定形二氧化硅中 $\text{SiO}_2$ 的含量有利地为至少 $80$ 重量%,优选至少 $90$ 重量%。沉淀二氧化硅由水玻璃起始通过沉淀过程以工业规模获得。来自一些生产过程的沉淀二氧化硅也称为硅胶。

[0222] 气相法二氧化硅是通过氯硅烷(例如四氯化硅)在氢气/氧气火焰中的反应制得的。气相法二氧化硅是粒径为 $5$ 至 $50\text{nm}$ 、比表面积为 $50$ 至 $600\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 的无定形 $\text{SiO}_2$ 粉末。

[0223] 微细硅粉是硅生产或硅铁生产的副产物,同样主要由无定形 $\text{SiO}_2$ 粉末组成。颗粒直径的数量级为 $0.1\mu\text{m}$ 。比表面积的数量级为 $10$ 至 $30\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0224] 粉煤灰尤其是在发电站的煤燃烧期间产生。根据W0 08/012438,C类粉煤灰(褐煤粉煤灰)包含约 $10$ 重量%的 $\text{CaO}$ ,而F类粉煤灰(硬煤粉煤灰)包含小于 $8$ 重量%、优选小于 $4$ 重量%且典型地约 $2$ 重量%的 $\text{CaO}$ 。

[0225] 偏高岭土在高岭土脱水时产生。然而,在 $100$ 至 $200^\circ\text{C}$ 时,高岭土释放出物理结合的水,在 $500$ 至 $800^\circ\text{C}$ 时,发生脱羟基反应,伴随晶格结构塌陷并形成偏高岭土( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ )。因此,纯偏高岭土包含约 $54$ 重量%的 $\text{SiO}_2$ 和约 $46$ 重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0226] 出于本发明的目的,铝硅酸盐是上述基于 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的反应性化合物,其在碱性水溶液中硬化。当然,此处硅和铝以氧化形式存在(如 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中的情况)不是必要的。然而,出于定量化学分析铝硅酸盐的目的,通常以氧化形式(即“ $\text{SiO}_2$ ”和“ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ”)表述硅和铝的比例。

[0227] 如果建筑材料组合物包含少量的水硬性粘合剂(例如 $\leq 10\%$ ),则可以进一步加入碱性活化剂以促进强度形成。碱性活化剂优选用于粘合剂体系中,此类碱性活化剂是例如碱金属氟化物、碱金属氢氧化物、碱金属铝酸盐或碱金属硅酸盐(如可溶性水玻璃)及其混合物的水溶液。

[0228] 建筑材料组合物可以是例如混凝土、砂浆或水泥浆。术语“水泥浆”表示与水掺和

的建筑材料组合物。

[0229] 术语“砂浆”或“水泥浆”表示其中加入了细颗粒(即直径为150 $\mu$ m至5mm的颗粒(例如砂))以及任选地非常细的颗粒的水泥浆料。水泥浆是用于填充空隙或间隙的粘度足够低的混合物。砂浆的粘度足够高,以便不仅可以支撑砂浆自身的重量,还可以支撑其上放置的砌体的重量。术语“混凝土”表示其中添加有粗颗粒(即直径大于5mm的颗粒)的砂浆。

[0230] 本发明中的骨料可以是例如二氧化硅、石英、砂、碎大理石、玻璃球、花岗岩、石灰石、砂岩、方解石、大理石、蛇纹石、石灰华、白云石、长石、片麻岩、冲积砂、任何其他耐久骨料及其混合物。骨料也经常称为填充剂,并且特别地,不能作为粘合剂起作用。

[0231] 本发明还涉及根据本发明的凝结控制组合物用于延长含有至少一种水硬性粘合剂和/或潜在水硬性粘合剂的含水组合物的开放时间的用途。

[0232] 本发明还涉及根据本发明的凝结控制组合物用于制备建筑产品的用途,特别是用于混凝土的产品,如现场混凝土、成品混凝土构件、预铸混凝土构件、混凝土商品、浇铸混凝土石头、混凝土砖、现浇混凝土、喷射混凝土(喷混凝土)、预拌混凝土、喷注混凝土、混凝土修复系统、工业水泥地面、单组分和双组分密封泥浆、用于地面或岩石改良和土壤调理的泥浆、地面找平、填充和自流平组合物(如接缝填料或自流平垫层)、胶粘剂(如建筑或建设胶粘剂、隔热复合系统胶粘剂、瓷砖胶粘剂)、抹灰、熟石膏、胶粘剂、密封剂、涂料和油漆系统、特别是用于隧道、废水渠、防溅保护和冷凝水管线、地面找平、砂浆(如干砂浆)、抗下垂、可流动或自流平砂浆、排水砂浆或修补砂浆、水泥浆(如接缝水泥浆、防缩水泥浆、瓷砖水泥浆、灌入水泥浆、风车水泥浆(wind-mill grout)、锚固水泥浆、可流动或自流平水泥浆、ETICS(外部隔热复合系统)、EIFS水泥浆(外部绝缘精整系统)、膨胀炸药、防水膜或粘接泡沫。

[0233] 实施例

[0234] 在实施例中,使用了以下材料和方法:

[0235] 分散剂1:分散剂为PCE,更具体而言是用平均64摩尔环氧乙烷乙氧基化的4-羟基丁基单乙烯基醚与丙烯酸在1/10的比例下的共聚物。

[0236] 分散剂2:分散剂为聚(环氧乙烷)单苯醚、磷酸化的苯氧基乙醇和甲醛的缩聚产物。其根据WO 2015/091461中的实施例7(表1)合成。

[0237] 分散剂3:分散剂为聚(环氧乙烷)单苯醚、磷酸化的苯氧基乙醇和甲醛的缩聚产物。其根据WO 2015/091461中的实施例1(表1)合成。

[0238] PMAA:聚(甲基丙烯酸),钠盐,平均 $M_w$ 为4,000-6,000,40重量%的水溶液(制造商Aldrich)。

[0239] 聚丙烯酰胺是通过自由基聚合获得的丙烯酰胺的均聚物。分子量为13500g/mol(通过含水GPC获得,如下文详细解释)。

[0240] Cublen P50:2-磷酸丁烷-1,2,4-三羧酸

[0241] 凝胶渗透色谱法(GPC):

[0242] 色谱柱组合:日本Shodex的OH-Pak SB-G、OH-Pak SB 804 HQ和OH-Pak SB 802.5 HQ;洗脱液:80体积%的 $HCO_2NH_4$ 水溶液(0.05mol/l)和20体积%的甲醇;进样量100 $\mu$ l;流速0.5ml/分钟。分子量校准使用用于RI检测器的聚丙烯酸酯标准品进行。标准品购自PSS Polymer Standards Service,Germany。

[0243] 胺-乙醛酸缩合物(缓凝剂组分(a))根据以下配方合成:

[0244] 合成步骤A

[0245] 将乙醛酸(根据表1的量以100%乙醛酸的形式给出)加入到容器中,并用氢氧化钾中和至合适的起始pH(表1)。加入所有其他成分。将混合物加热至80°C,并用脱水器分离水。7小时后,通过凝胶渗透色谱法(GPC)分析高粘性物质,如下所述。

[0246] 合成步骤B

[0247] 将乙醛酸(50%水溶液)(根据表1的量以100%乙醛酸的形式给出)加入到容器中,并用氢氧化钾中和至合适的起始pH(表1)。加入所有其他组分后,将混合物加热至80°C。7小时后,通过凝胶渗透色谱法(GPC)分析高粘性物质,如下所述。

[0248] 合成步骤C

[0249] 乙醛酸以50%的水溶液使用(根据表1的量以100%乙醛酸的形式给出)。将其加入到容器中,并用氢氧化钾中和至合适的起始pH(表1)。加入所有其他组分后,将混合物搅拌2小时。2小时后,通过凝胶渗透色谱法(GPC)分析高粘性物质,如下所述。

[0250] 表1

缓凝剂	乙醛酸 [g]	三聚氰胺 [g]	磺胺酸 [g]	尿素 [g]	聚丙烯酰胺	碳酸胍 [g]	起始 pH	合成步骤	分子量 [g/mol]	温度 [°C]
1	18.52	-	-	10.0	-	-	3.8	A	2300	75
2	13.64	10.50	7.35	5.0	-	-	4	B	7000	75
3	14.81	-	-	10.0	-	-	5	B	1500	75
4	14.81	-	-	10.0	-	-	3.7	B	1000	75
5	12.34	-	-	10.0	-	-	3.8	B	7000	75
[0251] 6	14.81	-	-	10.0	-	-	3.8	B	6000	25
7	14.81	-	-	10.0	-	-	5	B	6100	25
8	14.81	-	-	10.0	-	-	6	B	6300	25
9	14.81	-	-	10.0	-	-	7	B	6500	25
10	5.49	-	-	-	-	10.0	3.6	B	750	25
11	5.49	-	-	-	-	10.0	0	B	3000	25
12	12.34	-	-	10.0	-	-	5	B	3100	25
13	10.43	-	-	-	10.0	-	7	C	19000	25

[0252] 根据DIN EN 1015的标准在砂浆中测试这些胺-乙醛酸缩合物。

[0253] 水泥砂浆以砂/水泥比为 $s/c=2$ (CEM I 52.5 N)混合。砂是70%的普通砂和30%的石英砂的混合物。水/水泥的重量比为0.42。表2中总结了所加入的添加剂的量。调整分散剂的剂量以实现 $24 \pm 1$ cm的铺展。铺展使用Haegerman锥测定。混合后,立即提起所述锥,然后用15个冲程将圆锥完全充满,并测量砂浆的铺展。

[0254] 水泥砂浆在5L RILEM混合器中制备。混合器中装有水泥和砂。之后,以低速(140rpm)开始混合。混合30秒后,将水和其中溶解的添加剂均匀地加入到混合物中。然后提高混合速度(285rpm)并持续90秒。

[0255] 如下测定“铺展至 $<22$ cm的时间”:由于在缓凝的粘接体系中,凝结和流动性损失密切相关,因此根据DIN EN 196-3,用Vicat设备测定初始凝结时间。在预定初始凝结时间之前15分钟开始铺展测试,每10分钟重复一次,直至铺展 $<22$ cm。在最初的20分钟期间,每5分钟重复该铺展测试。

[0256] 砂浆测试的结果总结于表2和2.1中。

[0257] 表2显示了在不存在(c)的情况下组分(a)和(b)的协同效应。

[0258] 表2

编号	分散剂 [%占水泥重]		缓凝剂组分(a) [%占水泥重]		缓凝剂组分(b) [%占水泥重]	
33*	1	0.125	-	-	改性淀粉	0.05
34*	1	0.135	-	-	葡萄糖酸钠	0.05
35*	1	0.255	-	-	-	-
50*	1	0.29	7	0.19	-	-
44*	1	0.29	-	-	碳酸钠	0.19
45*	1	0.29	-	-	碳酸亚丙酯	0.19
41	1	0.07	1	0.19	碳酸钠	0.19
51	1	0.07	7	0.19	碳酸亚丙酯	0.19

[0260] \*表示对比实施例。

[0261] 表2.1

实施例编号	铺展至< 22 cm 的时间[分钟]	最终凝结[分钟]	4 小时强度 [MPa]	24 小时强度 [MPa]
33*	10	305	nm	19.1
34*	10	347	nm	20.3
35*	10	347	nm	20.4
50*	10	312	nm	9
44*	10	314	nm	5.5
45*	10	301	nm	5.5
41	15	54	1.0	18.1
51	30	100	1.0	4.5

[0263] \*表示对比实施例。

[0264] nm表示数据不可测量(太小)。

[0265] 这组实验显示,只有组分a)和组分b) (41和51)的结合物显示出足够的开放时间,同时在4小时后具有可测量的强度,并且24小时强度显著增加。

[0266] 与根据本发明的实施例(41和51)相比,单独的组分a) (50\*)和组分b) (44\*、45\*)在4小时后没有可测量的强度,并且极大地降低了24小时强度。

[0267] 表3显示了组分(a)、(b)和(c)的协同效应。

[0268] 表3

编号	分散剂 [%占水泥重]		缓凝剂组分(a) [%占水泥重]		缓凝剂组分(b) [%占水泥重]		组分(c) [%占水泥重]	
	1	0.07	7	0.19				
51	1	0.07	7	0.19	碳酸亚丙酯	0.19	-	-
10	1	0.07	7	0.19	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125
52*	1	0.29	7	0.19	-	-	PMMA	0,125
36*	1	0.29	-	-	碳酸钠	0.19	PMAA	0.125
37*	1	0.29	-	-	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125
39	1	0.07	1	0.19	碳酸钠	0.19	葡萄糖酸钠	0.125
40	1	0.07	1	0.19	碳酸钠	0.19	酒石酸钠	0.125
1	1	0,07	1	0.19	碳酸亚丙酯	0.25	Cublen P50	0.125
41	1	0.07	1	0.19	碳酸钠	0.19	-	-
8*	1	0,07	6	0.19	柠檬酸	0.19	PMAA	0.125

[0270] 表3.1

实施例编号	铺展至< 22 cm 的时间[分钟]	最终凝结[分钟]	4 小时强度 [MPa]	24 小时强度 [MPa]
51	30	100	1	4.5
10	113	163	2.1	7.6
52*	30	360	nm	2
36*	10	83	nm	19.6
37*	10	352	nm	20.1
39	210	398	1.0	6.0
40	60	78	4	12.0
1	140	145	0.5	5.3
41	15	54	1.0	18.1
8*	10	19	2	4.6

[0273] 这组实验显示,将组分c)添加到组分a)和b)的混合物中(实施例10、39、40、1)在保持4小时强度的情况下大幅增加了开放时间。如果缺少a)或b)之一,则不能测量到4小时强度(对比实施例52\*、36\*和37\*)。

[0274] 表4和4.1显示了在b)和c)存在下不同缓凝剂组分a)的性能。

[0275] 表4

[0276]

编号	分散剂 [%占水泥重]		缓凝剂组分(a) [%占水泥重]		缓凝剂组分(b) [%占水泥重]		组分(c) [%占水泥重]	
	1	0.07	1	0.19	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125
2	1	0.07	1	0.19	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125
3	1	0.07	2	0.19	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125
4	1	0.07	3	0.19	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125
5	1	0.07	4	0.19	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125
6	1	0.07	5	0.19	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125
9	1	0.07	6	0.19	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125
10	1	0.07	7	0.19	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125
23	1	0.07	10	0.19	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125
24	1	0.07	11	0.19	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125
25	1	0.07	12	0.19	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125

[0277]

42	1	0.14	13	0.3	碳酸钠	0.19	PMAA	0.125
----	---	------	----	-----	-----	------	------	-------

[0278]

表4.1

[0279]

实施例编号	铺展至< 22 cm 的时间[分钟]	最终凝结[分钟]	4 小时强度 [MPa]	24 小时强度 [MPa]
2	100	155	0.7	6.3
3	109	155	0.7	3.9
4	98	134	0.6	5.2
5	103	125	0.7	5.5
6	110	139	0.8	3.0
9	108	142	0.7	8.4
10	113	163	2.1	7.6
23	100	120	2.5	15.8
24	71	117	2.4	16.0
25	130	173	0.8	8.3
42	60	135	1.8	14.0

[0280]

可以看出,开放时间以及4小时的强度值始终良好。

[0281]

表5和5.1显示了碳酸盐源的影响。

[0282] 表5

编号	分散剂 [%占水泥重]		缓凝剂组分(a) [%占水泥重]		缓凝剂组分(b) [%占水泥重]		组分(c) [%占水泥重]	
10	1	0.07	7	0.19	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125
11	1	0.07	7	0.19	碳酸钠	0.19	PMAA	0.125
12	1	0.07	7	0.47	碳酸镁	0.03	PMAA	0.125
13	1	0.07	7	0.30	碳酸钠	0.30	PMAA	0.125
14	1	0.07	7	0.19	碳酸钠	0.30	PMAA	0.125
15	1	0.055	7	0.19	碳酸钠	0.30	PMAA	0.125
16	1	0.045	7	0.19	碳酸钠	0.30	PMAA	0.125

[0283]

[0284]

17	1	0.07	7	0.30	碳酸钠	0.19	PMAA	0.125
18	1	0.07	7	0.47	碳酸镁	0.03	PMAA	0.125
19	1	0.07	7	0.47	碳酸镁	0.03	PMAA	0.125
20	1	0.07	7	0.475	碳酸镁	0.025	PMAA	0.125
21	1	0.07	7	0.44	碳酸镁	0.06	PMAA	0.125
22	1	0.07	7	0.88	碳酸镁	0.12	PMAA	0.125
27	1	0.07	7	0.30	碳酸亚丙酯	0.30	PMAA	0.125
28	1	0.07	7	0.40	碳酸亚丙酯	0.40	PMAA	0.125
29	1	0.07	7	0.50	碳酸亚丙酯	0.50	PMAA	0.125
30	3	0.25	7	0.19	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125
31	2	0.08	7	0.19	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125
32			7	0.19	碳酸钠	0.19	PMAA	0.350
36*	1	0.29	-	-	碳酸钠	0.19	PMAA	0.125
37*	1	0.29	-	-	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125
38	1	0.07	1	0.25	硼酸钠	0.25	PMAA	0.125
39	1	0.07	1	0.19	碳酸钠	0.19	葡萄糖酸钠	0.125
40	1	0.07	1	0.19	碳酸钠	0.19	酒石酸钠	0.125

	41	1	0.07	1	0.19	碳酸钠	0.19	-	-
[0285]	2	1	0.07	1	0.19	碳酸亚丙酯	0.19	PMAA	0.125
	53*	1	0.07	7	0.19	碳酸钙	0.19	PMAA	0.125

[0286] 表5.1

实施例编号	铺展至 < 22 cm 的时间[分钟]	最终凝结[分钟]	4 小时强度 [MPa]	24 小时强度 [MPa]
10	113	163	2.1	7.6
11	40	54	2	14.5
12	40	55	0.7	9.3
13	120	171	3	15.7
14	90	117	1.5	16.7
15	50	71	1.6	16.8
16	50	69	2.5	16.5
17	60	108	1.6	16.2
18	55	65	0.6	10.9
19	46	54	0.6	9.3
20	67	81	0.6	10.0
21	41	50	0.6	9.7
[0287] 22	98	118	2.31	13.3
27	121	172	2.5	6.8
28	134	197	1.2	5.2
29	142	201	1.0	4.6
30	101	122	0.8	4.7
31	95	117	1.8	16.1
32	120	210	0.6	4.0
36*	10	83	nm	19.6
37*	10	352	nm	20.1
38	50	72	0.7	11.6
39	210	398	1.0	6.0
40	60	78	4	12.0
41	15	54	1.0	18.1
2	100	155	0.7	6.3
53*	不可调	>1d	0	0

[0288] 这组实验显示了无机碳酸盐的广泛适用性。

[0289] 表6显示了pH对凝结控制组合物性能的影响。pH使用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>调节。

[0290] 表6

编号	pH	分散剂 [% 占水泥重]	缓凝剂组分(a) [%占水泥重]	缓凝剂组分(b) [%占水泥重]	组分(c) [%占水泥重]
[0291]					

[0292]	11	11, 2	1	0.07	7	0.19	碳酸钠	0.19	PMAA	0.125
	46	6	1	0.07	7	0.19	碳酸钠	0.19	PMAA	0.125
	47	7	1	0.07	7	0.19	碳酸钠	0.19	PMAA	0.125
	48	8	1	0.07	7	0.19	碳酸钠	0.19	PMAA	0.125

[0293] 表6.1

实施例编号	铺展至< 22 cm 的时间[分钟]	最终凝结[分钟]	4 小时强度 [MPa]	24 小时强度 [MPa]
[0294] 11	40	54	2	14.5
46	10	45	nm	2.8
47	30	48	0.4	4
48	35	52	0.7	7.1

[0295] 这组实验显示了制剂的pH对砂浆性能的重要性。pH越高，性能提高。对于实施例46，据推测在低至6的pH下，碳酸盐不再稳定，并且碳酸盐可能已经以二氧化碳的形式从组合物中部分消失。

[0296] nm=不可测量(低于检测限)

[0297] 根据表1至6的本发明实施例显示了相当长的直至铺展至<22cm的时间，这指示了延长的开放时间。缺乏硼酸盐或碳酸盐源(实施例8\*)或胺-乙醛酸缩合物(实施例33\*至37\*)的对比实施例8\*和33\*至37\*显示出时间不足以铺展至<22cm。

[0298] 水泥砂浆在5L RILEM混合器中制备。混合器中装有水泥、骨料和砂。之后，以低速(140rpm)开始混合。混合30秒后，将水和其中溶解的添加剂均匀地加入到混合物中。然后提高混合速度(285rpm)并持续90秒。

[0299] 坍落度使用高度为15cm且顶部内径为5cm、底部的内径为10cm的圆锥测定。混合后立即将圆锥完全充满，将圆锥举起，并测量砂浆的坍落度。

[0300] 表7

[0301] 填料Calcit MS-12 Pa.1	134.43g
CEM I 42,5R Karlstadt	1075.44g
石英0,1/0,3	250.22g
石英0,3/1	200.17g
砂0/4	2175.13g
碎砾石2/5	565.00g

[0302] 在另一个实验中，证明了硫酸钙的影响(表8和8.1)。

[0303] 表8

[0304]	<b>分散剂 1</b>	<b>缓凝剂 7</b>	<b>NaHCO<sub>3</sub></b>	<b>Na-葡萄糖酸</b> <b>脱水物 (CaSO<sub>4</sub>)</b>
	<b>0.16</b>	-	-	-
	<b>0.10%</b>	<b>0.30%</b>	<b>0.475%</b>	<b>0.10%</b>
	<b>0.1</b>	<b>0.3</b>	<b>0.475%</b>	<b>0.10%</b>

[0305] 表8.1

坍塌度[cm]			压缩强度[MPa]		
5 分钟	30 分钟	45 分钟	2 小时	5 小时	24 小时
<b>12.2</b>	<b>8.1</b>	<b>7.5</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>25.2</b>
<b>11.6</b>	<b>10.8</b>	<b>10.5</b>	<b>2.1</b>	<b>2.3</b>	<b>7.2</b>
<b>11.6</b>	<b>12</b>	<b>7.5</b>	<b>4.5</b>	<b>5.0</b>	<b>14.0</b>

[0307] 这组实验显示了额外量的硫酸盐源的影响。在2小时和5小时时，早期强度分布分别提高了2至3MPa。24小时强度提高了100%。

[0308] 在使用以下配方(表9)的砂浆实验中证明了本发明的添加剂组合物在基于潜在水硬性粘合剂的建筑材料组合物中的作用。磨碎的粒状高炉矿渣(GGBFS)用作潜在水硬性粘合剂。加入粉煤灰作为火山灰粘合剂组分，并加入碱性活化剂(NaOH和Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>的混合物)作为非水硬性粘合剂的典型硬化促进剂。将碱性活化剂(NaOH溶液和Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)溶解在混合水中。

[0309] 表9

GGBFS	480g
粉煤灰(F类)	120g
标准砂(Normsand)	1350g
NaOH(20重量%溶液)	3g
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	1.5g
水	260g

[0311] 砂浆在5L RILEM混合器中制备。向混合器中装入粉末粘合剂组分和砂。之后，以低速(140rpm)开始混合。混合30秒后，将水和其中溶解的碱性活化剂和添加剂均匀地加入到混合物中。然后提高混合速度(285rpm)并持续90秒。

[0312] 铺展使用Haegerman锥测定。提起圆锥后，立即用15个冲程将圆锥完全充满，并测量砂浆的铺展(表9.1)。

[0313] 表9.1

缓凝剂 7 (%占 GGBFS 重)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%占 GGBFS 重)	5 分钟后的铺展 (cm)	30 分钟后的铺展(cm)
<b>0</b>	<b>5.42</b>	<b>19</b>	<b>17</b>
<b>5.42</b>	<b>0</b>	<b>18</b>	<b>17</b>
<b>1.25</b>	<b>4.17</b>	<b>22</b>	<b>22</b>

[0315] 如本发明所要求保护的，对基于潜在水硬性粘合剂的建筑材料组合物的流动性保持，组分A(缓凝剂7)和组分B(碳酸钠)之间具有明确的协同效应。