



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104093778 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201280049357. 8

*C04B 40/00*(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 10. 02

*C08J 3/12*(2006. 01)

*C04B 28/02*(2006. 01)

(30) 优先权数据

102011084048. 6 2011. 10. 05 DE

(56) 对比文件

CN 1378567 A, 2002. 11. 06,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 04. 04

审查员 谢昕

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/069494 2012. 10. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/050388 DE 2013. 04. 11

(73) 专利权人 瓦克化学股份公司

地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 T·克勒 R·哈尔茨舍尔

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 彭丽丹 过晓东

(51) Int. Cl.

*C08K 3/36*(2006. 01)

*C08L 29/04*(2006. 01)

*C08L 31/04*(2006. 01)

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

含有聚合物粉末的干燥的建筑材料配制物

(57) 摘要

本发明涉及干燥的建筑材料配制物,其含有一种或多种水硬性粘合剂、一种或多种填料、一种或多种可再分散于水中的粉末形式的聚合物(聚合物粉末)和任选存在的一种或多种添加剂,其特征在于:所述聚合物粉末可以通过将含有一种或多种二氧化硅溶胶和烯键式不饱和单体的一种或多种聚合物的水分散体干燥而获得。

1. 干燥的建筑材料配制物,其包含一种或多种水硬性粘合剂、一种或多种填料、一种或多种水可再分散粉末形式的聚合物粉末和任选存在的一种或多种添加剂,其特征在于:

所述聚合物粉末是通过将包含一种或多种二氧化硅溶胶和烯键式不饱和单体的一种或多种聚合物的水分散体干燥而获得的。

2. 根据权利要求1的干燥的建筑材料配制物,其特征在于,所述一种或多种二氧化硅溶胶选自胶体二氧化硅、水玻璃和硅质溶胶。

3. 根据权利要求1或2的干燥的建筑材料配制物,其特征在于,所述二氧化硅溶胶包括通过透射电子显微镜测定的粒径为2至100nm的二氧化硅颗粒。

4. 权利要求1或2的干燥的建筑材料配制物,其特征在于,在温度为25℃和pH值为10下,所述二氧化硅溶胶包含2重量%至50重量%的溶解或分散形式的二氧化硅颗粒,该重量%的数值是基于二氧化硅溶胶的总重量。

5. 根据权利要求1或2的干燥的建筑材料配制物,其特征在于,基于所述聚合物粉末的总重量,该聚合物粉末包含0.1重量%至10重量%的来源于二氧化硅溶胶的二氧化硅颗粒。

6. 根据权利要求1或2的干燥的建筑材料配制物,其特征在于,一种或多种烯键式不饱和单体选自乙烯基酯、(甲基)丙烯酸酯、乙烯基芳族化合物、烯烃、1,3-二烯和卤乙烯。

7. 根据权利要求1或2的干燥的建筑材料配制物,其特征在于,基于所述干燥的建筑材料配制物的总重量,该干燥的建筑材料配制物包含0.1重量%至25重量%的聚合物粉末。

8. 根据权利要求1或2的干燥的建筑材料配制物,其特征在于,所述聚合物粉末是通过将一种或多种二氧化硅溶胶与一种或多种聚合物同时且空间上一起引入到干燥装置中而获得的。

9. 根据权利要求1或2的干燥的建筑材料配制物,其特征在于,所述聚合物粉末是通过将包含一种或多种二氧化硅溶胶、烯键式不饱和单体的一种或多种聚合物和一种或多种水解的1-烷基乙烯基酯/乙烯基酯共聚物的水分散体干燥而获得的。

10. 根据权利要求9的干燥的建筑材料配制物,其特征在于,所述水解的1-烷基乙烯基酯/乙烯基酯共聚物包含65重量%至95重量%的乙烯基醇单元和5重量%至35重量%的具有C1至C4烷基的1-烷基乙烯基醇单元。

11. 根据权利要求1或2的干燥的建筑材料配制物,其特征在于,基于所述一种或多种聚合物粉末的总重量,该聚合物粉末包含1重量%至8重量%的一种或多种水解的1-烷基乙烯基酯/乙烯基酯共聚物。

12. 根据权利要求1或2的干燥的建筑材料配制物,其特征在于,所述一种或多种聚合物粉末包含一种或多种选自碳酸钙和碳酸镁、滑石、石膏、二氧化硅、高岭土和硅酸盐的防结块剂。

13. 根据权利要求1或2的干燥的建筑材料配制物,其特征在于,所述聚合物具有-25℃至+25℃的玻璃转变温度,所述玻璃转变温度通过差示扫描量热法测定。

14. 根据权利要求1或2的干燥的建筑材料配制物,其特征在于,包含一种或多种聚合物的水分散体在干燥之前与一种或多种二氧化硅溶胶混合。

15. 制备干燥的建筑材料配制物的方法,所述方法是通过混合一种或多种水硬性粘合剂、一种或多种填料、一种或多种水可再分散粉末形式的聚合物粉末和任选存在的一种或

多种添加剂来制备的,其特征在于,所述聚合物粉末是通过将包含一种或多种二氧化硅溶胶和烯键式不饱和单体的一种或多种聚合物的水分散体干燥而制备的。

16. 根据权利要求 1 至 14 之一的干燥的建筑材料配制物的用途,所述用途是用于制备热绝缘复合系统的增强组合物,或者用于制备粘合剂或涂料。

17. 根据权利要求 16 的干燥的建筑材料配制物的用途,所述用途是用作隔热板或隔音板的粘合剂,瓷砖粘合剂,用于粘合木材或木基材料的粘合剂,或者涂料。

## 含有聚合物粉末的干燥的建筑材料配制物

[0001] 本发明涉及包含聚合物粉末的干燥的建筑材料配制物、制造它们的方法和它们例如作为建筑材料组合物例如瓷砖粘合剂、补强组合物或自流平组合物的用途。

[0002] 干燥的建筑材料配制物包括水固化粘合剂例如水泥、以及填料、水可再分散粉末形式的聚合物（聚合物粉末）和任选存在的其它添加剂。建筑材料配制物可用作例如瓷砖粘合剂、接缝料、填充组合物、水泥浆、打底或刮板。在应用之前，将水加入到干燥的建筑材料配制物（新鲜砂浆）中。对建筑材料配制物有各种要求。例如，新鲜砂浆要具有良好的加工性能，并且固化的砂浆组合物要表现出高的机械强度和对各种基材强的粘合性，例如对矿物基材或对绝缘材料，例如聚苯乙烯面板。因此，为了设置性能的最优配置，经常向该建筑材料配制物中加入特定的添加剂。

[0003] 例如，US2007/0256600A1 建议：通过添加磷酸酯来提高建筑材料组合物对聚苯乙烯基材的粘合性。然而，缺点是这些添加剂高昂的价格。EP0698586A1 教导：使用芳香族聚醚来达到这些目的。对于这样的化合物，已经出现了环境问题。最后，DE 102010042 003 A 建议：加入环氧丙烷或环氧乙烷 - 环氧丙烷嵌段共聚物。这些助剂虽然使得粘合性有较大改善，但也导致新鲜砂浆较差的加工性能。

[0004] 在这个背景下，本发明的目的是要提供干燥的建筑材料配制物，由其得到具有更好加工性能的新鲜砂浆，并且它还导致形成对各种基材表现出改善的粘合性的固化砂浆组合物，所述基材例如为矿物基材或绝缘材料，更特别是聚苯乙烯面板。这一目的尤其适合于含有石灰的水泥质干燥建筑材料组合物。

[0005] 令人惊讶地，该目的通过使干燥的建筑材料配制物具有聚合物粉末而实现，所述聚合物粉末是通过向聚合物水分散体中加入二氧化硅溶胶，并干燥所得分散体而得到的。因此，关键是向聚合物水分散体中添加二氧化硅溶胶，而不是仅仅将只包括二氧化硅的复合物混入到干燥聚合物粉末中；后一种方法相当于传统的加入防结块剂，这不能实现本发明的目的。

[0006] 通过在干燥之前，向聚合物分散体中还加入水解的 1-烷基乙烯基酯 / 乙烯基酯共聚物，出乎意料地更有效地实现了该目的。

[0007] 使用硅酸铝或二氧化硅作为聚合物粉末的防结块剂是已知的，并且例如描述在 DE-A2214410 中。其中的聚合物粉末是通过喷雾干燥聚合物分散体生产的。在喷雾干燥的过程中，将固体形式的防结块剂与聚合分散体同时但空间上单独加入到喷雾干燥装置中。对于类似的方法，DE-A3101413 建议使用固体形式的疏水二氧化硅作为防结块剂。GB929704 为了生产储存稳定的、水可再分散的聚合物粉末，一般涉及聚合物分散体的喷雾干燥，并且为了这些目的，教导了例如加入保护胶体例如聚乙烯醇或加入无机颗粒例如碳酸钙或二氧化硅。CN-A101125946 描述了包括聚乙烯基酯、碳酸钙和任选存在的有机硅的水可再分散聚合物粉末。

[0008] DE-A14124588 公开了：通过硅酸酯在氨水溶液中的水解制备高度分散的二氧化硅微分散体，以及它在聚合物分散体中用于石材增强剂的用途。最后，EP-A0765899 阐明：将液体助剂施加到载体材料例如高度分散二氧化硅，然后将负载的助剂与聚合物粉末混

合,从而将聚合物粉末与液体助剂配备在一起。

[0009] 本发明提供干燥的建筑材料配制物,其包含一种或多种水硬性粘合剂、一种或多种填料、一种或多种水可再分散粉末形式的聚合物(聚合物粉末)和任选存在的一种或多种添加剂,其特征在于:所述聚合物粉末是通过将包含一种或多种二氧化硅溶胶和烯键式不饱和单体的一种或多种聚合物的水分散体干燥而获得的。

[0010] 所述二氧化硅溶胶是二氧化硅颗粒( $\text{SiO}_2$ )在水性介质中的溶液或胶状悬浮液。该二氧化硅溶胶包括胶体二氧化硅、水玻璃或硅质溶胶。该二氧化硅溶胶一般包括水作为溶剂,并且优选没有其它溶剂例如有机溶剂。因此,该二氧化硅溶胶不是固体形式的。该二氧化硅溶胶通常具有 7 至 10 的 pH 值。

[0011] 所述二氧化硅颗粒的粒径优选为 1 至 100nm,更优选 3 至 70nm,最优选 5 至 50nm(利用来自 Zeiss 的 Libra120 透射电子显微镜测定)。

[0012] 在 pH 为 10 和温度为 25°C 的水中,二氧化硅溶胶优选包含 2 重量%至 50 重量%,更优选 5 重量%至 50 重量%,更优选 10 重量%至 50 重量%,最优选 20 重量%至 50 重量%的溶解或分散形式的二氧化硅颗粒,该重量%数值是基于二氧化硅溶胶的总重量。所述溶解或分散形式的二氧化硅溶胶的存在意指:在上述条件下,二氧化硅颗粒在水中形成无沉淀的混合物。

[0013] 基于聚合物粉末的总重量,该聚合物粉末优选包含 0.1 重量%至 10 重量%,更优选 0.5 重量%至 5 重量%,更优选 1 重量%至 3 重量%的来源于二氧化硅溶胶的二氧化硅颗粒。

[0014] 二氧化硅溶胶的制备对本领域技术人员而言是公知常识。例如可以通过四烷氧基硅烷的水解来制备二氧化硅溶胶,如例如 DE-A4124588 中所描述的。特别适合于这个目的的是四甲氧基硅烷或四乙氧基硅烷。四烷氧基硅烷可与高达 15 重量%,优选高达 10 重量%,更优选高达 2 重量%的有机烷氧基硅烷混合。或者,可通过四氯化硅的火焰水解来热解制备二氧化硅溶胶,如在例如 DE2620737 或 DE4221716 中描述的。例如,可以通过在 1400 至 1500°C 下,将硅砂与碱金属碳酸盐一起熔融,且随后将该熔体转变为水溶液来获得水玻璃。

[0015] 因此,该二氧化硅溶胶通常不包含任何疏水化二氧化硅,例如在 EP0686676A1 中已知的种类。通过例如用硅烷化试剂对二氧化硅进行硅烷化可获得疏水化二氧化硅。硅烷化的结果是位于二氧化硅颗粒表面上的 OH 基团通过甲硅烷基封端。硅烷化试剂的例子是卤烷基硅烷、卤烷氧基硅烷或烷基烷氧基硅烷。

[0016] 被认为是水可再分散粉末(聚合物粉末)形式的聚合物是:通过将相应的聚合物水分散体在保护胶体的存在下干燥可获得的粉末组合物。通过这个生产方法,分散体中高度分散的聚合物树脂被涂覆足够量的水溶性保护胶体。在干燥期间,该保护胶体像护套一样防止颗粒粘在一起。当该聚合物粉末再分散于水中时,保护胶体再次溶于水中,得到起始聚合物颗粒的水分散体(Schulze J. in TIZ, no. 9, 1985)。

[0017] 烯键式不饱和单体的合适聚合物例如是:基于选自乙烯基酯、(甲基)丙烯酸酯、乙烯基芳族化合物、烯炔、1,3-二烯和卤乙烯和任意的可与它们共聚的其他单体的一种或多种单体的那些。聚合物优选未交联的。

[0018] 合适的乙烯基酯是具有 1 至 15 个碳原子的羧酸的酯。优选的是乙酸乙烯酯、丙酸

乙烯酯、丁酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、1-甲基乙基乙酸酯、新戊酸乙烯酯和具有 9 至 11 个碳原子的  $\alpha$ -支化单羧酸的乙基酯例如 VeoVa9<sup>R</sup> 或 VeoVa10<sup>R</sup> (商品名 Resolution)。特别优选的是乙酸乙烯酯。

[0019] 来自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的合适单体是具有 1 至 15 个碳原子的未支化或支化的醇的酯。优选的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯是丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯。特别优选的是丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯。

[0020] 优选的乙基芳族化合物是苯乙烯、甲基苯乙烯和乙基甲苯。优选的卤乙烯是氯乙烯。优选的烯炔是乙烯、丙烯, 优选的二烯是 1,3-丁二烯和异戊二烯。

[0021] 任选地, 基于单体混合物的总重量, 也可与 0.1 重量% 至 5 重量% 的辅助单体共聚。优选使用 0.5 重量% 至 2.5 重量% 的辅助单体。辅助单体的例子是烯键式不饱和单羧酸和二羧酸, 优选丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸和马来酸; 烯键式不饱和羧酰胺和腈, 优选丙烯酰胺和丙烯腈; 富马酸和马来酸的单酯和二酯, 例如二乙酯和二异丙酯, 以及马来酸酐; 烯键式不饱和磺酸及其盐, 优选乙基磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙烷磺酸。其它例子是预交联共聚单体, 例如多烯键式不饱和共聚单体, 例子是苯二甲酸二烯丙酯、己二酸二乙基酯、马来酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯或氰脲酸三烯丙酯; 或者后交联共聚单体, 例子是丙烯酰胺基羟基乙酸 (AGA)、甲基丙烯酰胺基羟基乙酸甲酯 (MAGME)、N-羟甲基丙烯酰胺 (NMA)、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基烯丙基氨基甲酸酯; N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺和 N-羟甲基烯丙基氨基甲酸酯的烷基醚例如异丁氧基醚或酯。还适合的是环氧官能共聚单体, 例如甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸缩水甘油酯。其它的例子是硅官能共聚单体, 例如丙烯酰氧基丙基三(烷氧基)-和甲基丙烯酰氧基丙基三(烷氧基)-硅烷、乙基三烷氧基硅烷和乙基甲基二烷氧基硅烷, 存在的烷氧基例如可以是乙氧基和乙氧基丙二醇醚基。还包括的是具有羟基或 CO 基团的单体, 例子是甲基丙烯酸和丙烯酸的羟基烷基酯, 例如丙烯酸或甲基丙烯酸的羟乙酯、羟丙酯或羟丁酯; 以及化合物, 例如双丙酮丙烯酰胺和乙酰基乙酰氧基乙基丙烯酸酯或乙酰基乙酰氧基乙基甲基丙烯酸酯。

[0022] 单体的选择和共聚单体重量份数的选择要使得玻璃转变温度  $T_g$  为  $-25^\circ\text{C}$  至  $+25^\circ\text{C}$ , 优选  $-10^\circ\text{C}$  至  $+10^\circ\text{C}$ , 更优选  $-10^\circ\text{C}$  至  $0^\circ\text{C}$ 。可以通过差示扫描量热法 (DSC) 以已知的方式来确定聚合物的玻璃转变温度  $T_g$ 。还可以通过 Fox 方程预先大概计算该  $T_g$ 。根据 Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3 第 123 页 (1956), 使用下面的方程:  $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$ , 其中  $x_n$  代表单体  $n$  的质量份数 (重量%/100), 且  $T_{gn}$  是单体  $n$  的均聚物的玻璃转变温度, 以 kelvins 表示。均聚物的  $T_g$  值列举在 Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) 中。

[0023] 优选的是乙酸乙烯酯与 1 重量% 至 50 重量% 的乙烯的共聚物; 乙酸乙烯酯与 1 重量% 至 50 重量% 的乙烯和 1 重量% 至 50 重量% 的一种或多种选自以下组的其它共聚单体的共聚物; 在羧酸残基中具有 1 至 12 个碳原子的乙基酯, 例如丙酸乙基酯、月桂酸乙基酯、具有 9 至 13 个碳原子的  $\alpha$ -支化羧酸的乙基酯, 例如 VeoVa9、VeoVa10 和 VeoVa11; 乙酸乙烯酯、1 重量% 至 50 重量% 的乙烯与优选 1 重量% 至 60 重量% 的具有 1 至 15 个碳原子的未支化或支化醇的 (甲基) 丙烯酸酯, 更特别是丙烯酸正丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯

的共聚物；和具有 30 重量%至 75 重量%的乙酸乙烯酯、1 重量%至 30 重量%月桂酸乙烯酯或具有 9 至 11 个碳原子的  $\alpha$ -支化羧酸的乙烯基酯、以及 1 重量%至 30 重量%的具有 1 至 15 个碳原子的未支化或支化醇的（甲基）丙烯酸酯，更特别是丙烯酸正丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯的共聚物，其还含有 1 至 40 重量%的乙烯；具有乙酸乙烯酯、1 重量%至 50 重量%的乙烯和 1 重量%至 60 重量%的氯乙烯的共聚物；这里的聚合物还可以包括所述量的所述辅助单体，在所有情况下，以重量%计的数字加和达到 100 重量%。

[0024] 优选的还有（甲基）丙烯酸酯聚合物，例如丙烯酸正丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯的共聚物，或者甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸正丁酯和 / 或丙烯酸 2-乙基己酯的共聚物；苯乙烯-丙烯酸酯与选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯的一种或多种单体的共聚物；乙酸乙烯酯-丙烯酸酯与选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯和任选存在的乙烯的一种或多种单体的共聚物；苯乙烯-1,3-丁二烯共聚物；这里的聚合物还可以包括所述量的所述辅助单体，在所有情况下，以重量%计的数字加和达到 100 重量%。

[0025] 最优选的是水可再分散的聚合物粉末，其包含具有乙酸乙烯酯和 5 重量%至 50 重量%的乙烯的共聚物；或者具有乙酸乙烯酯、1 重量%至 50 重量%的乙烯和 1 重量%至 50 重量%的具有 9 至 11 个碳原子的  $\alpha$ -支化单羧酸的乙烯基酯的共聚物；或者具有 30 重量%至 75 重量%的乙酸乙烯酯、1 重量%至 30 重量%的月桂酸乙烯酯或具有 9 至 11 个碳原子的  $\alpha$ -支化羧酸的乙烯基酯、以及 1 重量%至 30 重量%的具有 1 至 15 个碳原子的未支化或支化醇的（甲基）丙烯酸酯的共聚物，该共聚物还含有 1 重量%至 40 重量%的乙烯；或者具有乙酸乙烯酯、5 重量%至 50 重量%的乙烯和 1 重量%至 60 重量%的氯乙烯的共聚物。

[0026] 所述聚合物粉末优选包含 50 重量%至 90 重量%的烯键式不饱和单体的聚合物，基于该聚合物粉末的总重量。

[0027] 所述干燥的建筑材料配制物优选包含 0.1 重量%至 25 重量%，更优选 0.3 重量%至 10.0 重量%，最优选 0.5 重量%至 5.0 重量%的聚合物粉末，在所有情况下基于该干燥的建筑材料配制物的总重量。

[0028] 合适的水硬性粘合剂例如是水泥，更特别是波特兰（Portland）水泥、铝酸盐水泥、火山灰水泥、矿渣水泥、镁氧水泥、磷酸盐水泥或高炉水泥，以及混合水泥、填充水泥、粉煤灰、硅微粉、水硬石灰和石膏。优选的是波特兰（Portland）水泥、铝酸盐水泥和矿渣水泥，还优选的是混合水泥、填充水泥、水硬性石灰和石膏。还优选的是两种或多种水硬性粘合剂的混合物，其更特别地包括水泥和水硬性石灰。

[0029] 一般而言，该干燥的建筑材料配制物包含 5 重量%至 50 重量%，优选 10 重量%至 30 重量%的水硬性粘合剂，在所有情况下基于该干燥的建筑材料配制物的总重量。

[0030] 合适的填料的例子是硅砂、细石英粉、碳酸钙、白云石、硅酸铝、粘土、白垩、白熟石灰、滑石或云母，或者轻质填料例如浮石、发泡玻璃、加气混凝土、珍珠岩、蛭石和碳纳米管（CNTs）。还可以使用所述填料的任何期望的混合物。优选的是硅砂、细石英粉、碳酸钙、白垩或白熟石灰。

[0031] 一般而言，该干燥的建筑材料配制物包含 30 重量%至 90 重量%，优选 40 重量%至 85 重量%的填料，在所有情况下基于该干燥的建筑材料配制物的总重量。

[0032] 用于该干燥的建筑材料配制物的其它常规助剂是增稠剂,例子是:多糖,例如纤维素醚和改性纤维素醚;淀粉醚;瓜耳胶;黄原胶;页硅酸盐;多聚羧酸,例如聚丙烯酸和它们的偏酯;以及聚乙烯醇,其可任选已被缩醛化或疏水改性;酪蛋白和缔合增稠剂。常规的助剂还包括阻滞剂,例如羟基羧酸或二羧酸或它们的盐、糖类、草酸、丁二酸、酒石酸、葡糖酸、柠檬酸、蔗糖、葡萄糖、果糖、山梨糖醇和季戊四醇。固化促进剂是常规添加剂,例子是有机或无机酸的碱金属盐或碱土金属盐。此外,可以举出以下的组分:疏水剂、防腐剂、成膜助剂、分散剂、泡沫稳定剂、消泡剂和阻燃剂(例如氢氧化铝)。

[0033] 以它们的常规用量来使用助剂,这取决于助剂的本性。一般而言,该用量是 0.1 重量%至 10 重量%,在所有情况下基于干燥的建筑材料配制物的总重量。

[0034] 聚合物是通过在保护胶体存在下的乳液聚合方法或悬浮液聚合方法制备的,优选通过乳液聚合方法,聚合温度通常为 20°C 至 100°C,优选 60°C 至 90°C,在共聚合气相共聚单体例如乙烯的情况下,可以在通常 5 巴至 100 巴的压力下操作。使用水溶性和/或单体可溶性引发剂、或氧化还原引发剂组合来引发聚合,它们分别是乳液聚合或悬浮液聚合常用的。水溶性引发剂的例子是过硫酸钠、过氧化氢或偶氮二异丁腈。单体可溶性引发剂的例子是过二碳酸二十六烷基酯、过二碳酸二环己酯和过氧化二苯甲酰。所述引发剂的用量,基于单体的总重量,通常为 0.01 重量%至 0.5 重量%。作为氧化还原引发剂,使用前述引发剂与还原剂的组合。合适的还原剂的例子是亚硫酸钠、羟基甲烷亚磺酸钠和抗坏血酸。还原剂的用量,基于单体的总重量,优选为 0.01 重量%至 0.5 重量%。

[0035] 为了控制分子量,可以在聚合期间使用调节物质。如果使用调节剂(链转移剂),它们的用量,基于要聚合的单体,一般为 0.01 重量%至 5.0 重量%,并且单独计量加入,或者以与反应组分的预混物的形式计量加入。这样物质的例子是正十二烷硫醇、叔十二烷硫醇、巯基丙酸、巯基丙酸甲酯、异丙醇和乙醛。优选不使用任何调节物质。

[0036] 使用保护胶体,任选与乳化剂组合,来稳定聚合批次。合适的保护胶体是部分水解或完全水解的聚乙烯醇;聚乙烯吡咯烷酮;聚乙烯醇缩醛;水溶形式的多糖,例如淀粉(淀粉酶和支链淀粉)或糊精或环糊精、纤维素和它们的羧甲基、甲基、羟乙基和羟丙基衍生物;蛋白质,例如酪蛋白或酪蛋白酸盐、大豆蛋白、胶质;木质素磺酸盐;合成聚合物,例如聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯与羧基官能共聚单体单元的共聚物、聚(甲基)丙烯酰胺、聚乙烯基磺酸和它们的水溶性共聚物;三聚氰胺-甲醛磺酸酯、萘-甲醛磺酸酯、苯乙烯-马来酸共聚物和乙烯醚-马来酸共聚物;阳离子保护胶体,例如带有具有季铵基的单体单元的聚合物。优选部分水解或完全水解的聚乙烯醇。特别优选的是水解度为 80 至 95mol%以及在 4%浓度水溶液中 **Höppler** 粘度为 1 至 30mPas(在 20°C 下 **Höppler** 方法, DIN53015)的部分水解聚乙烯醇。

[0037] 在聚合结束后,可以使用已知的方法通过后聚合来除去剩余单体,例如通过由氧化还原催化剂引发的后聚合。还可以通过蒸馏的方式除去挥发性残留单体,优选在减压下,并且任选用惰性夹带气体例如空气、氮气或水蒸气通过批料或覆盖批料。

[0038] 以这种方式获得的聚合物水分散体具有优选 30 重量%至 75 重量%,更优选 50 重量%至 60 重量%的固体含量。

[0039] 对于本发明,关键是在聚合物分散体干燥之前,将一种或多种二氧化硅溶胶加入该聚合物分散体。因此,一般而言,在将聚合物分散体引入到干燥装置例如喷雾干燥、流化



床干燥或冷冻干燥系统之前,将二氧化硅溶胶加入到聚合物分散体中。然后,将二氧化硅溶胶与聚合物同时且空间上一起引入到干燥装置中。因此,根据本发明使用的二氧化硅化合物即二氧化硅溶胶不是在干燥后加入,即:不是加入到通过干燥获得的聚合物粉末中。

[0040] 在干燥之前该聚合物分散体优选包含 0.1 重量%至 10 重量%,更优选 0.5 重量%至 5 重量%,最优选 1 重量%至 3 重量%的二氧化硅溶胶,重量%形式的数字是基于二氧化硅溶胶的固体含量并参照聚合物分散体的干重量。

[0041] 在一个优选的实施方案中,在聚合物分散体干燥之前,将它们额外与一种或多种水解的 1-烷基乙烯基酯/乙烯基酯共聚物混合。因此,优选在聚合之后,将水解的 1-烷基乙烯基酯/乙烯基酯共聚物加入到聚合物分散体中。水解的 1-烷基乙烯基酯/乙烯基酯共聚物优选与聚合物同时且空间上一起引入到干燥装置中。

[0042] 水解的 1-烷基乙烯基酯/乙烯基酯共聚物优选含有 65 重量%至 95 重量%的乙烯醇单元和 5 重量%至 35 重量%的具有 C1 至 C4 烷基的 1-烷基乙烯基醇单元。特别优选 1-烷基乙烯基醇单元是 1-甲基乙烯基醇单元。水解的 1-烷基乙烯基酯/乙烯基酯共聚物的 **Höppler** 粘度优选为 1 至 5mPas,更优选 1.5 至 4.0mPas(按照 DIN53015 的 **Höppler** 方法,在 20℃下 4%浓度水溶液中测量)。通过乙酸乙烯酯和乙酸异丙烯酯共聚且随后水解来获得这些共聚物。该制备方法描述在 DE-A3724332 中。

[0043] 聚合物粉末优选包括 1 重量%至 8 重量%,更优选 1 重量%至 5 重量%的一种或多种水解的 1-烷基乙烯基酯/乙烯基酯共聚物,基于聚合物粉末的总重量。

[0044] 聚合物分散体与二氧化硅溶胶以及任选与水解的 1-烷基乙烯基酯/乙烯基酯共聚物的混合,不依赖于任何特殊的步骤或装置。这里各个组分的混合可以同时或者以任意顺序依次进行。可以在常用的反应器或混合容器中进行混合。一般而言,在 5 至 35℃的温度下进行混合。

[0045] 此外,聚合物分散体通常与作为干燥助剂的另外的保护胶体混合。通常,干燥助剂的总用量,基于聚合物分散体的固体含量,为 0.5 重量%至 30 重量%。

[0046] 这意味着在干燥操作之前保护胶体的总量,基于聚合物分散体的固体含量,应为至少 1 重量%至 30 重量%;基于聚合物分散体的固体含量,优选使用 5 重量%至 20 重量%。

[0047] 合适的干燥助剂是本领域技术人员公知的,例如是已经叙述过的保护胶体。特别优选的是水解度为 80 至 95mol%且在 4%浓度水溶液中 **Höppler** 粘度为 1 至 30mPas(在 20℃下 **Höppler** 方法, DIN53015) 的部分水解聚乙烯醇。

[0048] 在组分已经混合后,将聚合物分散体干燥。分散体可以通过例如流化床干燥、冷冻干燥或喷雾干燥的方式来干燥。分散体优选被喷雾干燥。在该情况下,在常用的喷雾干燥系统中进行喷雾干燥,雾化能够通过单流体、双流体或多流体喷头或者通过旋转圆盘进行。通常选择出口温度为 45℃至 120℃,优选 60℃至 90℃,这取决于系统、树脂的 Tg 和期望的干燥度。通过固含量来调整要被雾化的进料的粘度,以得到 <500mPas(在 20 转和 23℃下的 Brookfield 粘度) 的值,优选 <250mPas。要被雾化的分散体的固体含量优选为 30 重量%至 75 重量%,更优选 50 重量%至 60 重量%。

[0049] 对于雾化,基于聚合物高达 1.5 重量%用量的消泡剂,在许多情况下已经证明是有利的。

[0050] 为了通过改善粘结稳定性来提高储存期限,特别是在具有低玻璃转变温度的聚合物粉末的情况下,获得的聚合物粉末可以配有优选 1 重量%至 30 重量%的一种或多种防结块剂,基于聚合物成分的总重量。防结块剂的例子是碳酸钙和碳酸镁、滑石、石膏、二氧化硅、高岭土例如偏高岭土和硅酸盐,优选具有 10nm 至 10  $\mu$ m 的粒径。然而,基于二氧化硅的防结块剂,例如二氧化硅或硅酸盐,通常具有 200nm 至 10  $\mu$ m 的粒径,更特别是 500nm 至 10  $\mu$ m。防结块剂可以分散在 pH 为 10 和 25°C 的水中,而没有沉淀,通常至远小于 1 重量%的程度,基于分散体的总重量。

[0051] 因此,通常以固体形式加入防结块剂。可以与分散体同时但空间上单独地将防结块剂引入到干燥装置中。因此,在干燥之前,防结块剂没有加入到聚合物分散体中。

[0052] 曾经以固态形式存在的二氧化硅化合物不再能简单地通过加水来转变为本发明的二氧化硅溶胶。理由是:在分离二氧化硅化合物时发生团聚过程。如果聚合物分散体和二氧化硅溶胶在空间上彼此分别引入到干燥装置中,也发生这样的团聚过程。

[0053] 本发明还提供通过混合一种或多种水硬性粘合剂、一种或多种填料、一种或多种水可再分散粉末形式的聚合物(聚合物粉末)和任选存在的一种或多种添加剂来制备干燥的建筑材料配制物的方法,其特征在于:所述聚合物粉末是通过将包含烯键式不饱和单体的一种或多种聚合物和一种或多种二氧化硅溶胶的水分散体干燥而制备的。

[0054] 干燥的建筑材料配制物通常是通过混合和均匀化一种或多种水硬性粘合剂、一种或多种填料、一种或多种聚合物粉末和任选存在的一种或多种助剂,以形成干燥的混合物来制备的。加工干燥的建筑材料配制物需要的水量,是在最终制备之前加入的。

[0055] 本发明的干燥的建筑材料配制物例如适合于制备热绝缘复合系统的补强组合物,或者适合于制备粘合剂或涂料。粘合剂的例子是隔热板和隔音板用的粘合剂、瓷砖粘合剂和粘合木材和木基材料用的粘合剂。涂料的例子是砂浆、流平组合物、刮板和打底。

[0056] 本发明的干燥的建筑材料配制物可以用来获得建筑材料组合物,所述建筑材料组合物的显著特征是对各种基材具有杰出的粘合性,所述基材例如为矿物基材或绝缘材料,更特别是聚苯乙烯面板。令人惊讶的是,由利用二氧化硅溶胶制备的聚合物粉末已经获得了改善的粘着性。用这类二氧化硅化合物可以提高建筑材料组合物的粘合性是迄今不为人知的。考虑到常规添加固体形式的二氧化硅化合物例如二氧化硅或硅酸盐作为防结块剂不会得到实现了根据本发明的目的的聚合物粉末的事实,这个发现就更加令人惊奇了。已经证明关键的是将聚合物和二氧化硅溶胶形式的二氧化硅颗粒紧密混合,混合的方式是只有不仅聚合物,而且二氧化硅颗粒一起以水性分散形式存在,才能实现所述紧密混合。在这种情况下,在二氧化硅颗粒和聚合物分散体的其它成分之间存在强烈的相互作用。因此,当按照本发明来干燥聚合物分散体时,二氧化硅溶胶中的二氧化硅化合物自缩合的程度不会达到和纯二氧化硅溶胶干燥中发生的自缩合相同的程度。同样地由于这个原因,本发明的聚合物粉末在结构上不同于例如已经加入二氧化硅或硅酸盐作为防结块剂的传统聚合物粉末。

[0057] 由本发明的干燥的建筑材料配制物获得的粘合效果令人惊讶地通过用另外包括水解的 1-烷基乙烯基酯/乙烯基酯共聚物的本发明聚合物粉末得到进一步的增强。二氧化硅溶胶和水解的 1-烷基乙烯基酯/乙烯基酯共聚物创造性的使用,在建筑材料组合物的粘合性上产生了协同作用。

[0058] 此外,根据本发明获得的建筑材料组合物具有显著的加工性能。不被理论所束缚,据推测:本发明干燥的建筑材料配制物的水性建筑材料组合物能够比传统建筑材料组合物更有效地稳定空气,从而赋予本发明的建筑材料组合物更易于加工的品质。在这个背景下,更惊奇的是按照本发明生产的建筑材料组合物同时也更好地与基材粘合。实际上,按照预期,空气的更大稳定化应该对建筑材料组合物对基材的粘合性具有不利影响。但相反的是,在根据本发明方法的情况下,已经发现同时实现了更好的加工性能和建筑材料组合物对基材更好的粘合性。这些效果,特别是在包括石灰的建筑材料组合物的情况下是特别有利的。

[0059] 随后的实施例用来进一步阐明本发明。

[0060] 制备聚合物粉末:

[0061] 分散粉末 1:

[0062] 将 400 重量份聚合物水分散体(乙酸乙烯酯-乙烯共聚物,  $T_g$  为  $-7^{\circ}\text{C}$ , 固含量 50%, 用聚乙烯醇(Höppler 粘度  $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ , 水解度 88mol%) 稳定化的)与 40 重量份聚乙烯醇水溶液(Höppler 粘度  $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ , 水解度 88mol%, 固体含量 20%)、和 20 重量份 PME 水溶液(乙酸异丙烯基酯和乙酸乙烯酯的完全水解共聚物, 水解度  $>98\%$ , Höppler 粘度  $2.3\text{mPa}\cdot\text{s}$ , 乙酸异丙烯基酯部份为 20mol%, 固体含量 20%)、以及 10 重量份二氧化硅溶胶(Bindzil2040, 商品名 Ekanobel, 固含量 40%)、和 75 重量份的水混合, 并且充分混合各组分。

[0063] 利用双流体喷嘴将所得分散体喷雾。雾化成分是 4 巴的压缩空气, 并且形成的液滴用  $125^{\circ}\text{C}$  的加热空气逆流干燥。将干燥的聚合物粉末与 12 重量%商用防结块剂(碳酸钙和高岭土的混合物)混合。

[0064] 分散粉末 2(对比粉末 2):

[0065] 类似于分散粉末 1, 不同在于使用 40 重量份的 PME 水溶液, 但没有使用二氧化硅溶胶。

[0066] 分散粉末 3:

[0067] 类似于分散粉末 1, 不同在于使用 20 重量份的二氧化硅溶胶(Bindzil2040), 但没有使用 PME。

[0068] 分散粉末 4(对比粉末 4):

[0069] 类似于分散粉末 1, 不同在于未使用 PME 和二氧化硅溶胶。

[0070] 砂浆组合物的生产和测试

[0071] 为了制备本发明实施例和对比实施例 1 至 4 的砂浆组合物, 在所有情况下, 将表 1 中列举的组分以其中所列的用量, 用表 1 中所述量的水搅拌, 以形成砂浆组合物。

[0072] 对于测试, 将砂浆组合物各自作为增强砂浆、以 4mm 厚的层施加到 EPS(发泡聚苯乙烯)板。

[0073] 在该增强层已经固化且测试组件储存后, 按照测试方法 DIN18555-6 来确定拉伸粘结强度以及在 EPS 板上的提取率(extraction)。储存发生在两个不同的条件下:

[0074] 在  $23^{\circ}\text{C}$  和 50%相对湿度(SC)的标准条件下储存 14 天;

[0075] 或者在标准条件下储存 12 天, 随后在  $23^{\circ}\text{C}$  下水储存(water storage)两天。

[0076] 测试结果汇总在表 1 中。

[0077] 表 1 中的结果显示：本发明改进的砂浆（表 1，本发明实施例 1 和 3）与对比例 4 相比，增强了与隔热板的粘合性（参见拉伸粘着值和 EPS 取出率）。一起使用 Bindzil 和 PME，在拉伸粘着和 EPS 提取率方面得到了最好的结果（表 1，本发明实施例 1 和 3）。

[0078] 表 1：EPS 上的粘合剂的粘合和提取

[0079]

	本发明实 施例 1	对比例 2	本发明 实施例 3	对比例 4
配方（以重量份计的组份）				
白水泥 42.5	130	130	130	130
精炼熟石灰	40	40	40	40
硅砂 AKW 9a	520	520	520	520
碳酸钙 MHS	283.5	283.5	283.5	283.5
纤维素醚	1.5	1.5	1.5	1.5
分散粉末 1	25			
分散粉末 2		25		
分散粉末 3			25	
分散粉末 4				25
每 1000g 对应的水 (mL)	250	250	250	250
测试结果				
拉伸粘合, N/mm <sup>2</sup> (14 d SC)	0.13	0.11	0.12	0.09
拉伸粘合 N/mm <sup>2</sup> (12d SC +2d H <sub>2</sub> O)	0.10	0.08	0.08	0.05
EPS 提取率%(14 d SC)	100	80	85	60
EPS 提取率%(12 d SC +2d H <sub>2</sub> O)	80	60	55	25