



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105050980 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 11

---

(21) 申请号 201480016807. 2 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2014. 03. 24 C04B 28/02(2006. 01)  
(30) 优先权数据 C04B 40/00(2006. 01)  
13161138. 6 2013. 03. 26 EP C04B 28/16(2006. 01)  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2015. 09. 18  
(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2014/055780 2014. 03. 24  
(87) PCT国际申请的公布数据  
W02014/154600 EN 2014. 10. 02  
(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司  
地址 德国路德维希港  
(72) 发明人 M·比希勒 M·希纳贝克 T·盖德  
(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 王媛 钟守期

权利要求书3页 说明书15页

---

(54) 发明名称  
含共聚物的组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种组合物,包含 :1 至 70 重量%的至少一种共聚物、0. 01 至 10 重量%的至少一种乳化剂和 30 至 98 重量%的至少一种于 20℃ 呈液态的烃或烃混合物 ;所述共聚物通过聚合包含以下物质的单体的混合物而获得 : (I) 至少一种包含至少一种选自羧酸、羧酸盐、羧酸酯、羧酰胺、羧酸酐和羧酸酰亚胺的基团的烯键式不饱和单体,和 (II) 至少一种含有聚环氧烷烃基团的烯键式不饱和单体。还公开了一种制备所述组合物的方法,以及一种含有本发明的组合物的粉状混合物。

1. 一种组合物,包含:

1 至 70 重量%的至少一种共聚物,

0.01 至 10 重量%的至少一种乳化剂,和

29 至 98 重量%的至少一种于 20℃ 呈液态的烃或烃混合物,

其中,所述共聚物通过聚合包含以下物质的单体的混合物而获得:

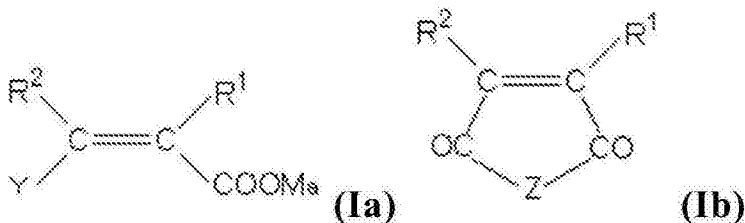
(I) 至少一种包含至少一种选自羧酸、羧酸盐、羧酸酯、羧酰胺、羧酸酐和羧酸酰亚胺的基团的烯键式不饱和单体,和

(II) 至少一种含有聚环氧烷烃基团的烯键式不饱和单体。

2. 权利要求 1 的组合物,其中至少一种于 20℃ 呈液态的烃或烃混合物包含至少一种脂族烃或烃混合物。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物,其中使用的烃或烃混合物在 20℃ 的运动粘度 (ISO 3014 和 DIN 51 562/T1) 为 30 至 150mm<sup>2</sup>/s。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项的组合物,其中烯键式不饱和单体 (I) 由以下通式 (Ia)、(Ib) 和 (Ic) 中的至少一种表示:



其中,

R<sup>1</sup>和 R<sup>2</sup>彼此独立地为氢或具有 1 至 20 个碳原子的脂族烃基团,

Y 为 H、-COOM<sub>a</sub>、-CO-O(C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>O)<sub>r</sub>-R<sup>3</sup>或 -CO-NH-(C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>O)<sub>r</sub>-R<sup>3</sup>,

M 为氢、一价或二价的金属阳离子、铵离子或有机胺基团,

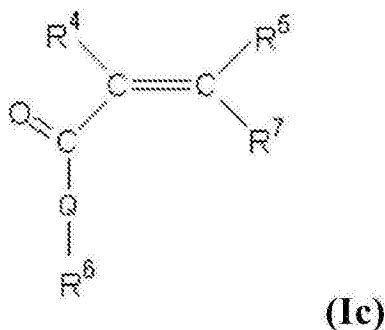
a 为 1/2 或 1,

R<sup>3</sup>为氢、具有 1 至 20 个碳原子的脂族烃基团、具有 5 至 8 个碳原子的脂环族烃基团或具有 6 至 14 个碳原子的任选取代的芳基,

q 在每个 (C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>O) 单元中各自独立地为相同或不同的且为 2、3 或 4,

r 为 0 至 200,且

Z 为 0 或 NR<sup>3</sup>,



其中,

R<sup>4</sup>和 R<sup>5</sup>彼此独立地为氢或具有 1 至 20 个碳原子的脂族烃基团、具有 5 至 8 个碳原子

的脂环族烃基团、具有 6 至 14 个碳原子的任选取代的芳基，

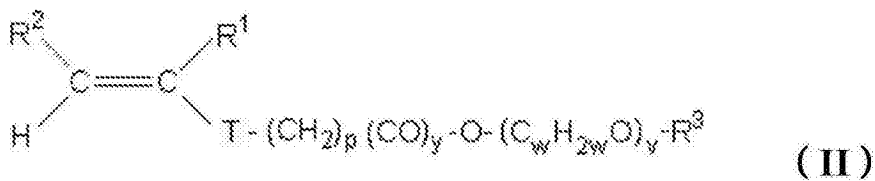
Q 为相同或不同的并代表 NH、NR<sup>3</sup>或 O，其中 R<sup>3</sup>的定义如上，

R<sup>6</sup>为相同或不同的并代表： $(C_nH_{2n})-SO_3H$ ，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  $(C_nH_{2n})-NR_b^8$ ，其中  $n = 0, 1, 2, 3$  或 4 且  $b = 2$  或 3，

R<sup>7</sup>为 H、 $-COOM_a$ 、 $-CO-O(C_qH_{2q}O)_r-R^3$ 或  $-CO-NH-(C_qH_{2q}O)_r-R^3$ ，其中  $M_a$ 、R<sup>3</sup>、q 和 r 的定义如上，且

R<sup>8</sup>为氢、具有 1 至 10 个碳原子的脂族烃基团、具有 5 至 8 个碳原子的脂环族烃基团或具有 6 至 14 个碳原子的任选取代的芳基。

5. 权利要求 1 至 4 中任一项的组合物，其中烯键式不饱和单体 (II) 由以下通式表示：



其中，

p 为 0 和 6 之间的整数，

y 为 0 或 1，

v 为 3 和 250 之间的整数，

w 在每个  $(C_wH_{2w}O)$  单元中各自独立地为相同或不同的且为 2 和 18 之间的整数，

T 为氧或化学键，

且 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和 R<sup>3</sup>的定义如上。

6. 权利要求 1 至 5 中任一项的组合物，其中所述共聚物中单体 (I) 的分数为 5 至 90mol%，且共聚物中单体 (II) 的分数为 10 至 95mol%。

7. 权利要求 1 至 6 中任一项的组合物，其中所述乳化剂包括至少一种适合乳液聚合的乳化剂。

8. 权利要求 1 至 7 中任一项的组合物，其中所述乳化剂为基于共聚物的分散体。

9. 一种制备权利要求 1 至 8 中任一项的组合物的方法，其包括以下步骤：将单体 (I) 和 (II) 在含水溶剂中进行聚合，总反应混合物的含水量大于 20 重量%，将聚合产物与乳化剂和至少一种于 20℃ 呈液态的烃或烃混合物混合，再除去水。

10. 权利要求 9 的方法，其中，在除去水之前向所述组合物引入大于  $10^3 W/m^3$  的剪切功率。

11. 权利要求 10 的方法，其中剪切能量通过至少一种选自以下的设备引入：锯齿状胶体研磨机、珠磨机、超声装置、转子-定子和盘式溶解器。

12. 一种粉状混合物，包含 0.01 至 50 重量%的权利要求 1 至 8 中任一项的组合物。

13. 权利要求 12 的粉状混合物，其中所述粉状混合物包含 0.01 至 10 重量%的权利要求 1 至 8 中任一项的组合物。

14. 权利要求 1 至 8 中任一项的组合物在粉状混合物中用于促进共聚物在加入拌合水之后随时间产生分散效应的用途，其中使用基于总质量计的 0.01 至 10 重量%的所述组合

物。

15. 权利要求 14 的用途,其中所述粉状混合物包含无机粘合剂和 / 或无机填料。

## 含共聚物的组合物

[0001] 本发明涉及一种包含共聚物、乳化剂和  $20^{\circ}\text{C}$  下呈液态的烃或烃混合物的组合物。还公开了一种制备所述组合物的方法以及其在粉状混合物、更特别是在干拌砂浆中的用途。

[0002] 为获得无机固体悬浮液的改善的加工性能,即捏合性、铺展性、喷涂性、可泵性或流动性,所述悬浮液通常与分散剂或增塑剂形式的外加剂混合。在建筑行业中,这些类型的无机固体通常包括,例如:无机粘合剂,如基于波特兰水泥的水泥 (EN 197)、具有特定性能的水泥 (DIN 1164)、白水泥、铝酸钙水泥或高铝水泥 (EN 14647)、硫铝酸钙水泥、特种水泥 (specialty cement)、硫酸钙  $n$ -水合物 ( $n = 0$  至  $2$ )、石灰或建筑石灰 (EN 459) 和火山灰;和潜在水硬性粘合剂,如粉煤灰、偏高岭土、硅尘和熔渣砂。所述无机固体的悬浮液通常还包括填料,更特别地为由例如碳酸钙、石英或具有不同颗粒大小和颗粒形态的其他天然岩石构成的骨料,并且还包括用于定向影响基于化学品的建筑产品的性能(如水合动力学性能、流变性或含气量)的无机和/或有机添加剂(外加剂)。此外,还可存在有机粘合剂,例如乳胶粉。

[0003] 为了将建筑材料混合物、特别是基于无机粘合剂的那些转化为即用型、可加工的形式,通常需要与随后水合或硬化过程理论上所需的拌合水相比明显更多的拌合水。在建筑构件中由过量水随后蒸发形成的空隙会导致粘附的机械强度、稳定性和耐久性明显受损。

[0004] 为了降低在给定加工稠度的情况下的过量水的分数和/或改善在给定水/粘合剂比的情况下的加工性能,在建筑化学品领域内使用的外加剂通常被称为减水剂或增塑剂。特别地,已知的这些外加剂包括基于萘磺酸或烷基萘磺酸的缩聚产物,或含有磺酸基团的三聚氰胺甲醛树脂。

[0005] DE 3530258 记载了水溶性萘磺酸钠-甲醛缩合物作为外加剂用于无机粘合剂和建筑材料的用途。记载了这些外加剂用于改善粘合剂的流动性,所述粘合剂例如水泥、无水物或石膏,以及用其制备的建筑材料。

[0006] DE 2948698 记载了用于砂浆层的水硬性灰浆,其包括基于三聚氰胺甲醛缩合物和/或磺化的甲醛-萘缩合物和/或木质素磺酸盐的增塑剂,还包括作为粘合剂的波特兰水泥、含粘土的泥灰土石、粘土熟料和软烧熟料 (soft-fired clinker)。

[0007] 除主要包含羧酸基团和磺酸基团的纯阴离子增塑剂外,最近记载的增塑剂包括弱阴离子梳形聚合物,其通常在主链上带有阴离子电荷并含有非离子的聚环氧烷烃侧链。

[0008] WO 01/96007 记载了用于矿物水性悬浮液的这些弱的阴离子增塑剂和助磨剂,其通过含乙烯基的单体的自由基聚合制备,并包含聚环氧烷基团作为主要成分。

[0009] DE 19513126 和 DE 19834173 记载了基于不饱和二羧酸衍生物和氧化烯醇烯基醚的共聚物及其作为外加剂用于水硬性粘合剂、更特别地为水泥的用途。

[0010] 在建筑行业中,加入增塑剂的目的是为了在给定加工条件下增加粘合剂体系的可塑性或降低所需的水量。

[0011] 已发现,基于木质素磺酸盐、三聚氰胺磺酸盐和聚萘磺酸盐的增塑剂的活性明显

低于弱阴离子的含聚环氧烷烃的共聚物的活性。这些共聚物又被称为聚羧酸醚 (PCE)。聚羧酸醚不仅通过由于在主链上存在阴离子基团 (羧酸盐基团、磺酸盐基团) 的静电荷使无机颗粒分散, 而且还通过由于聚环氧烷烃侧链的位阻效应稳定所分散的颗粒, 所述聚环氧烷烃侧链通过吸收水分子而在颗粒周围形成稳定的保护层。

[0012] 因此, 与常规的增塑剂相比, 其可降低用于配制特定稠度所需的水量, 或者加入聚羧酸醚降低了湿的建筑材料混合物的可塑性至可产生低水 / 水泥比的自密实混凝土或自密实砂浆的程度。所述聚羧酸醚的使用, 还使生产能保持长时间可泵性的预拌混凝土或预拌砂浆, 或通过低水 / 水泥比的配方生产高强度混凝土或高强度砂浆成为可能。

[0013] 除所述的聚羧酸醚外, 还已知一系列具有改进活性特征的衍生物。因此, 例如, US2009312460 记载了聚羧酸酯, 将所述酯官能团水解, 随后引入含水的胶结混合物中, 从而形成聚羧酸醚。聚羧酸酯的优点在于其仅在一定时间在胶结混合物中产生活性, 因此该分散效应能维持较长时间。

[0014] 基于聚羧酸醚及其衍生物的分散剂可以粉末状固体或水溶液的形式获得。粉末形式的聚羧酸醚可例如在工厂干拌砂浆的生产过程中混入该干拌砂浆中。当所述干拌砂浆分批与水混合时, 所述聚羧酸醚溶解并且之后能发挥它们的作用。

[0015] 或者, 还可以溶解形式将聚羧酸醚或其衍生物加入至无机固体悬浮液中。更特别地, 分散剂可直接计量加入拌合水中。

[0016] 然而, 用于向无机固体悬浮液中掺入增塑剂的所有现有方法的缺点在于分散活性并不能在拌合水加入后立即产生。无论分散剂是以粉末还是水溶液的形式加入, 例如, 在干砂浆中——取决于水与水泥的比 (w/c) 或需水量——在剧烈搅拌下加入拌合水后可能需要超过 100 秒才能形成均匀的悬浮液。该延迟是成问题的, 特别是在使用混合泵的情况下。

[0017] 因此, 本发明的目的是提供粉状的混合物, 特别是含有无机粘合剂的粉状混合物, 其与水的均匀分散可能比与现有组合物的均匀分散更快。

[0018] 该目的通过包含下述组分的组合物实现:

[0019] 1 至 70 重量%、优选 20 至 50 重量%的至少一种共聚物,

[0020] 0.01 至 10 重量%、优选 1 至 3 重量%的至少一种乳化剂, 和

[0021] 29 至 98 重量%、优选 50 至 80 重量%的至少一种在 20°C 下呈液态的烃或烃混合物,

[0022] 其中, 所述共聚物通过聚合包含以下物质的单体的混合物而获得:

[0023] (I) 至少一种包含至少一种选自羧酸、羧酸盐、羧酸酯、羧酰胺、羧酸酐和羧酸酰亚胺的基团的烯键式不饱和单体, 和

[0024] (II) 至少一种含有聚环氧烷烃基团的烯键式不饱和单体。

[0025] 出人意料地已发现, 不仅能完全实现所述目的, 而且加入本发明的组合物后, 粉状的混合物 (特别是包含无机粘合剂的) 除了表现出优异的分散性外, 还同时表现出优良的加工性。更特别地, 已观察到其显著减少了所述粉状组合物在处理过程中的粉尘。还令人惊讶的是, 本发明的粉状组合物的保存期限没有或基本上没有受到该液体成分的破坏。

[0026] 本发明的至少一种在 20°C 下呈液态的烃或烃混合物优选为至少一种脂族烃或烃混合物, 更特别地为直链或支链的 (优选直链的)、饱和或不饱和的 (优选至少一种饱和的) 脂族烃或烃混合物, 优选其沸点或沸程基于大气压计为 100 至 400°C, 更特别地为 150

至 350℃, 优选 200 至 300℃。

[0027] 然而, 优选使用的脂族烃或烃混合物可包括一定的芳族部分, 更具体而言为芳族烃; 这特别地为采用工业级烃或烃混合物情形, 实例为通常含有芳族部分的工业级矿物油。在这种情况下, 基于采用的全部烃或全部烃混合物计, 所述芳族部分有利地应不超过 30 重量%, 优选 20 重量%, 更优选 17.5 重量%, 非常优选 15 重量%。

[0028] 如果具有上述性质、更特别地具有上述的沸点和沸程的脂族烃或烃混合物还包含芳族部分 (实例为芳族烃), 则其沸点或沸程有利地应高于 100℃, 更特别地高于 150℃, 优选高于 200℃。其优点在于此类芳族烃通常没有挥发性, 因此处理含无机粘合剂的粉状混合物时是无气味的或气味较小。此外, 还确保了以这种方式处理的含有无机粘合剂的粉状混合物的加工性能和应用性能不受影响, 或没有显著影响。

[0029] 在本发明的一个特别优选的实施方案中, 所述于 20℃ 呈液态的烃或烃混合物包含至少一种具有多于 10 个碳原子、更特别为多于 15 个碳原子、优选多于 20 个碳原子的烃或烃混合物; 和 / 或所述至少一种于 20℃ 呈液态的烃或烃混合物包含至少一种碳数为 10 至 100、优选 10 至 40、更优选 15 至 30 的烃或烃混合物; 和 / 或所述于 20℃ 呈液态的烃或烃混合物包含至少一种重均分子量为 100 至 4000g/mol、更特别地为 100 至 2000g/mol、优选 150 至 1000g/mol、更优选 200 至 750g/mol、非常优选 250 至 500g/mol 的烃或烃混合物。

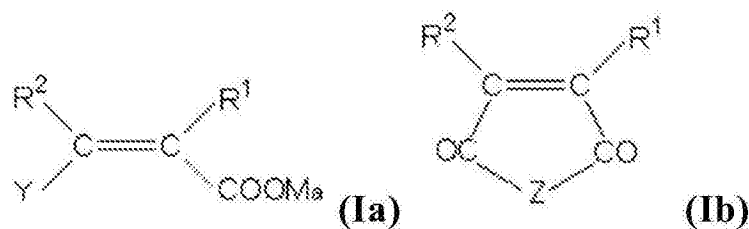
[0030] 另外优选考虑采用的烃或烃混合物在 20℃ 下的运动粘度 (ISO3014 或 DIN 51 562/T1) 为 30 至 150mm<sup>2</sup>/s, 更特别地为 30 至 100mm<sup>2</sup>/s; 和 / 或所述烃或烃混合物在 40℃ 下的运动粘度 (ISO 3014 或 DIN 51 562/T1) 为 10 至 100mm<sup>2</sup>/s, 更特别地为 15 至 50mm<sup>2</sup>/s; 和 / 或所述烃或烃混合物在 100℃ 下的运动粘度 (ISO 3014 或 DIN 51 562/T1) 在 1 至 10mm<sup>2</sup>/s 的范围内。

[0031] 本发明优选采用的烃或烃混合物的密度范围为 800 至 900kg/m<sup>3</sup>, 更特别地为 825 至 875kg/m<sup>3</sup>。对于本发明采用的于 20℃ 呈液态的烃或烃混合物, 还优选的是其在 107℃ 的温度下蒸发 24 小时的损失小于 5 重量%, 优选小于 2 重量%, 更优选小于 1 重量%, 基于烃或烃混合物计。由于没有大量烃或烃混合物释放出来, 因而确保了本发明的含有无机粘合剂的粉状混合物至少基本上无气味或低气味。

[0032] 本发明的共聚物包括至少两种单体单元。然而, 使用含有三种或更多种单体单元的共聚物也是有利的。

[0033] 在一个优选的实施方案中, 所述烯键式不饱和单体 (I) 由以下通式 (Ia)、(Ib) 和 (Ic) 中的至少一种表示:

[0034]



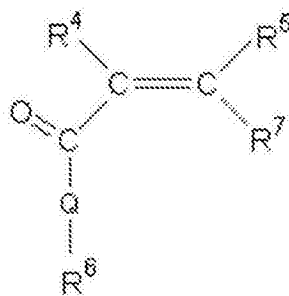
[0035] 对于单羧酸或二羧酸衍生物 (Ia) 和环状的单体 (Ib), 其中的 Z 表示 O (酸酐) 或 NR<sup>2</sup> (酸酐亚胺), R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 彼此独立地为氢或具有 1 至 20 个碳原子的脂族烃基团, 优选甲基。Y 为 H、-COOM<sub>a</sub>、-CO-O(C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>O)<sub>r</sub>-R<sup>3</sup> 或 -CO-NH-(C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>O)<sub>r</sub>-R<sup>3</sup>。

[0036] M 为氢、一价或二价的金属阳离子（优选钠、钾、钙或镁离子），另外还为铵或有机胺基团，且  $a = 1/2$  或 1，这取决于 M 为一价阳离子还是二价阳离子。使用的有机胺基团优选为衍生自伯、仲或叔  $C_{1-20}$  烷基胺、 $C_{1-20}$  烷醇胺、 $C_{5-8}$  环烷基胺和  $C_{6-14}$  芳基胺的取代的铵基团。所述胺的实例为质子化（铵）形式的甲胺、二甲胺、三甲胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲基二乙醇胺、环己胺、二环己胺、苯胺和二苯胺。

[0037]  $R^3$  为氢、具有 1 至 20 个碳原子的脂族烃基团、具有 5 至 8 个碳原子的脂环族烃基团、具有 6 至 14 个碳原子的芳基，所述基团任选地可被取代， $q = 2, 3$  或 4，且  $r = 0$  至 200，优选 1 至 150。所述脂族烃可为直链或支链的和饱和或不饱和的。优选的环烷基为环戊基或环己基，且优选的芳基为苯基或萘基，特别地其还可被羟基、羧基或磺酸基团取代。

[0038] 下式表示单体 (Ic)：

[0039]



(Ic)

[0040] 该式中， $R^4$  和  $R^5$  彼此独立地为氢或具有 1 至 20 个碳原子的脂族烃基团、具有 5 至 8 个碳原子的脂环族烃基团、具有 6 至 14 个碳原子的任选取代的芳基。Q 可为相同的或不同的，并表示为 NH、 $NR^3$  或 O，其中  $R^3$  的定义如上。

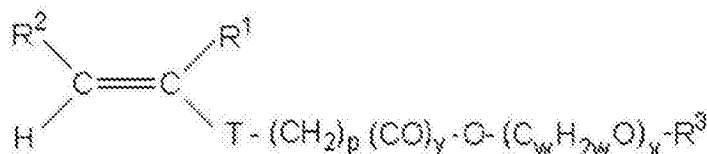
[0041] 此外， $R^6$  为相同或不同的并表示： $(C_nH_{2n})-SO_3H$ ，其中  $n = 0, 1, 2, 3$  或 4； $(C_nH_{2n})-OH$ ，其中  $n = 0, 1, 2, 3$  或 4； $(C_nH_{2n})-PO_3H_2$ ，其中  $n = 0, 1, 2, 3$  或 4； $(C_nH_{2n})-OPO_3H_2$ ，其中  $n = 0, 1, 2, 3$  或 4； $(C_6H_4)-SO_3H$ ； $(C_6H_4)-PO_3H_2$ ； $(C_6H_4)-OPO_3H_2$  和  $(C_nH_{2n})-NR^8_b$ ，其中  $n = 0, 1, 2, 3$  或 4 且  $b = 2$  或 3。

[0042]  $R^7$  为 H、 $-COOM_a$ 、 $-CO-O(C_qH_{2q})_r-R^3$  或  $-CO-NH-(C_qH_{2q})_r-R^3$ ，其中  $M_a$ 、 $R^3$ 、 $q$  和  $r$  的定义如上。

[0043]  $R^8$  为氢、具有 1 至 10 个碳原子的脂族烃基团、具有 5 至 8 个碳原子的脂环族烃基团或具有 6 至 14 个碳原子的任选取代的芳基。

[0044] 就本发明而言，还优选由以下通式表示的烯键式不饱和单体 (II)：

[0045]



(II)

[0046] 其中  $p$  为 0 和 6 之间的整数， $y$  为 0 或 1， $v$  为 3 和 250 之间的整数，且  $w$  在每个  $(C_wH_{2w}O)$  单元中各自独立地为相同或不同的且为 2 和 18 之间的整数，而且 T 为氧或化学键。 $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  的定义如上。

[0047] 在一个优选的实施方案中，在通式 (II) 中， $p$  为 0 和 4 之间的整数， $v$  为 5 和 250

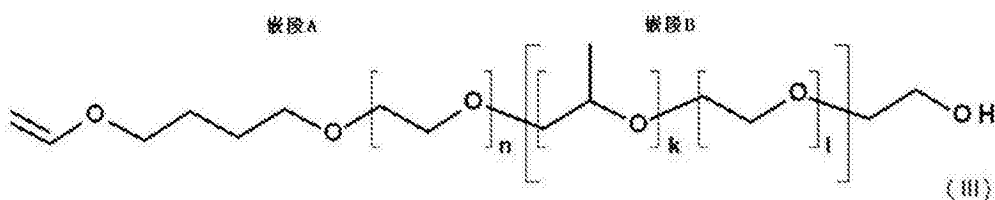


之间的整数,且  $w$  在每个  $(C_wH_{2w}O)$  单元中各自独立地为相同或不同的且为 2 或 3。

[0048] 在一个特别优选的实施方案中,在通式 (II) 中, $p$  为 4, $v$  为 10 和 120 之间的整数, $w$  在每个  $(C_wH_{2w}O)$  单元中各自独立地为相同或不同的且为 2 或 3, $T$  为氧,且  $y$  为 0。在这种情况下,特别优选至少一个亚区 (subregion) 由环氧乙烷 / 环氧丙烷的无规共聚物形成,并且环氧丙烷单元的摩尔分数优选为 10 至 30mol%,基于环氧乙烷 / 环氧丙烷的无规共聚物中或相应的亚区中的环氧乙烷单元和环氧丙烷单元的总量计。

[0049] 更特别地,至少一种含有聚环氧烷烃基团的烯键式不饱和单体 (II) 可为式 (III) 的化合物。A 段由聚环氧乙烷单元构成,其中  $n$  优选表示 20 至 30 的数。B 段由无规的环氧乙烷 / 环氧丙烷共聚物单元构成,其中  $k$  优选表示 5 至 10 的数且  $l$  优选表示 20 至 35 的数。

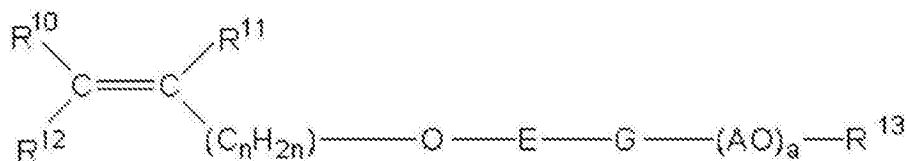
[0050]



[0051] 在本发明另一个优选的实施方案中,所述烯键式不饱和单体 (II) 包含至少一种通式 (IV)、(V)、(VI) 和 (VII) 的化合物,

[0052] (IV)

[0053]



[0054] 其中,

[0055]  $R^{10}$ 、 $R^{11}$  和  $R^{12}$  各自为相同或不同的且彼此独立地表示 H 和 / 或未支化或支化的  $C_1$ - $C_4$  烷基,优选氢和 / 或  $CH_3$ ;

[0056]  $E$  为相同或不同的且表示未支化或支化的  $C_1$ - $C_6$  亚烷基,更具体而言为  $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_4$ 、 $C_5$  或  $C_6$  亚烷基,无可否认地,在每种情况下通常为上述亚烷基,但优选  $C_2$  和  $C_4$  亚烷基、环己基、 $CH_2$ - $C_6H_{10}$ 、邻、间或对取代形式的  $C_6H_4$  和 / 或空缺单元 (即不存在  $E$ );

[0057]  $G$  为相同或不同的且表示 O、NH 和 / 或 CO-NH,条件是如果  $E$  为空缺单元,则  $G$  也为空缺单元,即不存在  $G$ ;

[0058]  $A$  为相同或不同的且表示  $C_xH_{2x}$ ,其中  $x = 2, 3, 4$  和 / 或  $5$ ,优选  $x = 2$ ;和 / 或  $CH_2CH(C_6H_5)$ ;

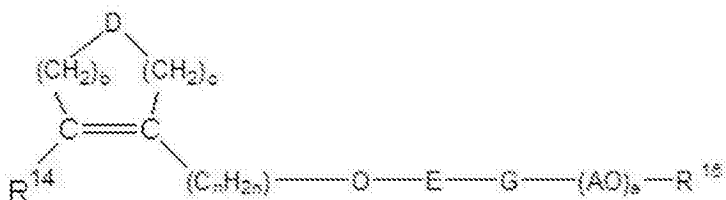
[0059]  $n$  为相同或不同的且表示 0、1、2、3、4 和 / 或 5;

[0060]  $a$  为相同或不同的且表示 2 至 350 的整数,优选 10-200;

[0061]  $R^{13}$  为相同或不同的且表示 H、未支化或支化的  $C_1$ - $C_4$  烷基、CO-NH<sub>2</sub> 和 / 或 COCH<sub>3</sub>,优选 H 或  $CH_3$ ;

[0062] (V)

[0063]



[0064] 其中,

[0065]  $R^{14}$ 为相同或不同的且表示 H 和 / 或未支化或支化的  $C_1-C_4$ 烷基, 优选 H;

[0066] E 为相同或不同的且表示未支化或支化的  $C_1-C_6$ 亚烷基, 优选  $C_2H_4$ 、环己基、 $CH_2-C_6H_{10}$ 、邻、间或对取代形式的  $C_6H_4$ 和 / 或空缺单元 (即不存在 E);

[0067] G 为相同或不同的且表示空缺单元、O、NH 和 / 或 CO-NH, 条件是如果 E 为空缺单元, 则 G 也为空缺单元, 即不存在 G;

[0068] A 为相同或不同的且表示  $C_xH_{2x}$ , 其中  $x = 2, 3, 4$  和 / 或 5, 优选  $x = 2$ ; 和 / 或  $CH_2CH(C_6H_5)$ ;

[0069] n 为相同或不同的且表示 0、1、2、3、4 和 / 或 5;

[0070] a 为相同或不同的且表示 2 至 350 的整数, 优选 10 至 200;

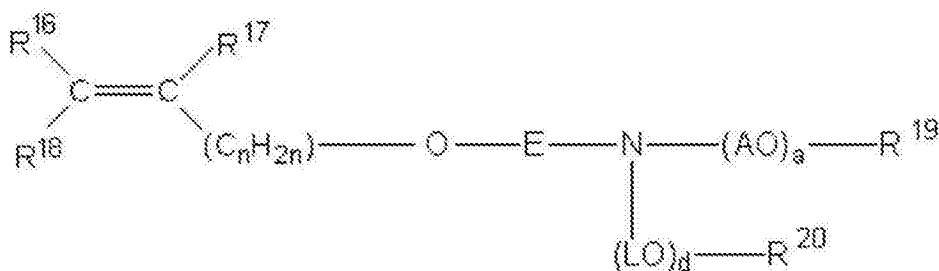
[0071] D 为相同或不同的且表示空缺单元 (即不存在 D) 或 NH 和 / 或 O, 条件是如果 D 为空缺单元, 则  $b = 0, 1, 2, 3$  或 4,  $c = 0, 1, 2, 3$  或 4, 其中  $b+c = 3$  或 4, 和

[0072] 条件是如果 D 为 NH 和 / 或 O, 则  $b = 0, 1, 2$  或 3,  $c = 0, 1, 2$  或 3, 且  $b+c = 2$  或 3;

[0073]  $R^{15}$ 为相同或不同的且表示 H、未支化或支化的  $C_1-C_4$ 烷基、CO-NH<sub>2</sub>和 / 或 COCH<sub>3</sub>, 优选 H;

[0074] (VI)

[0075]



[0076] 其中,

[0077]  $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 和  $R^{18}$ 各自为相同或不同的且彼此独立地表示 H 和 / 或未支化或支化的  $C_1-C_4$ 烷基, 优选 H 和 / 或  $CH_3$ ;

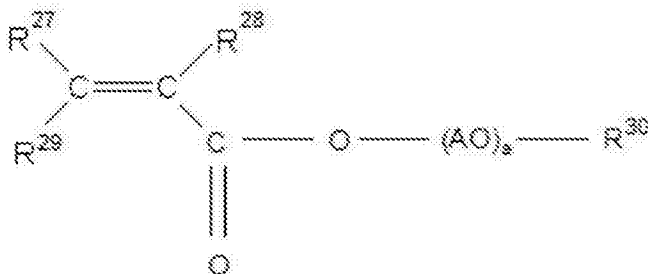
[0078] E 为相同或不同的且表示未支化或支化的  $C_1-C_6$ 亚烷基, 优选  $C_2H_4$ 或  $C_4H_8$ 、环己基、 $CH_2-C_6H_{10}$ 、邻、间或对取代形式的  $C_6H_4$ 和 / 或空缺单元 (即不存在 E)。

[0079] A 为相同或不同的且表示  $C_xH_{2x}$ , 其中  $x = 2, 3, 4$  和 / 或 5, 优选  $x = 2$ ; 和 / 或  $CH_2CH(C_6H_5)$ ;

[0080] n 为相同或不同的且表示 0、1、2、3、4 和 / 或 5;

[0081] L 为相同或不同的且表示  $C_xH_{2x}$ , 其中  $x = 2, 3, 4$  和 / 或 5, 优选  $x = 2$ ; 和 / 或  $CH_2-CH(C_6H_5)$ ;

- [0082] a 为相同或不同的且表示 2 至 350 的整数, 优选 10 至 200 ;  
 [0083] d 为相同或不同的且表示 1 至 350 的整数, 优选 10 至 200 ;  
 [0084] R<sup>19</sup> 为相同或不同的且表示 H 和 / 或未支化或支化的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基, 优选 H ;  
 [0085] R<sup>20</sup> 为相同或不同的且表示 H 和 / 或未支化的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基, 优选 H ;  
 [0086] (VII)  
 [0087]



- [0088] 其中,  
 [0089] R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>和 R<sup>29</sup>为相同或不同的且彼此独立地为 H 和 / 或未支化或支化的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基 ;  
 [0090] A 为相同或不同的且表示 C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub>, 其中 x = 2, 3, 4 和 / 或 5 ; 和 / 或 CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ;  
 [0091] a 为相同或不同的且为 2 至 350 的整数 ;  
 [0092] R<sup>30</sup>为相同或不同的且为 H 和 / 或未支化或支化的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基。  
 [0093] 通常可以认为, 聚醚大分子单体的聚烷氧基侧链 (AO)<sub>a</sub> 非常优选纯的聚乙氧基侧链, 但是也可优选混合的聚烷氧基侧链, 更特别为含有丙氧基和乙氧基两种基团的那些。  
 [0094] 在实践中, 通常使用的聚醚大分子单体为烷氧基化的异戊二烯醇, 即烷氧基化的 3- 甲基 -3- 丁烯 -1- 醇和 / 或烷氧基化的羟基丁基乙烯基醚和 / 或烷氧基化的 ( 甲基 ) 烯丙基醇 ( 烯丙基醇优于甲基烯丙基醇 ), 通常在各情况下具有的氧化烯基的算术平均数为 4 至 350。特别优选烷氧基化的羟基丁基乙烯基醚。  
 [0095] 除了单体 (I) 和 (II) 之外, 在本发明的共聚物中还可采用其他类型的单体。  
 [0096] 本发明的共聚物中单体 (I) 和 (II) 的摩尔分数可在宽的范围内自由选择。已证实, 所述共聚物中单体 (I) 的分数为 5 至 90mol%、优选 30 至 85mol% 且更特别地为 55 至 80mol% 是特别有利的。在另一优选的实施方案中, 共聚物中单体 (II) 的分数为 10 至 95mol%, 更特别地为 15 至 70mol% 且特别优选 20 至 45mol%。  
 [0097] 在另一优选的实施方案中, 使用的本发明的共聚物还可为含有酰胺基和酯基的那些, 其通过下述过程制备: 将 ( 甲基 ) 丙烯酸的均聚物或共聚物与单羟基化合物在最高达 200℃ 的温度下反应, 不仅形成酯基还形成酸酐基, 在随后的步骤中, 将反应所形成的酸酐基与一元胺化合物在低于 100℃ 的温度下反应。  
 [0098] 将 EP 1 577 327 A1 中涉及含有酰胺基和酯基的共聚物的制备的内容以引证的方式全部纳入本说明书中。更特别适合的共聚物为第 3 页第 27 行至第 8 页第 17 行描述的化合物。  
 [0099] 对于单体 (II) 而言, 分子量为 500 至 10000g/mol 被认为是优选的。  
 [0100] 在一个优选的实施方案中, 本发明的共聚物具有的分子量为 10000 至 100000g/mol, 其通过凝胶渗透色谱法确定, 使用聚乙二醇为标准品。

[0101] 本发明的组合物还可含有水。对于在含有无机粘合剂的粉状混合物中的使用,液体成分中的高含水量可导致缩短粉状混合物的保存期限。特别地,这取决于所使用的无机粘合剂。因此,本发明组合物的含水量更优选 <5 重量%,更特别地 <3 重量%,且非常优选小于 2 重量%。因此特别地,在粉状混合物中使用除水剂(water scavenger)可能是有利的。在粘合剂与水反应前和对产品质量产生不良影响前,这些除水剂将水结合至它们的晶体结构中,或通过其他机理将水消耗掉。更具体而言,所述清除剂可为至少一种分子筛或可含有能与水快速结合的盐,例如 CaO。除水剂可导致本发明的粉状混合物产生高的耐水性,并且没有观察到对本发明粉状组合物保存期限的损害。

[0102] 在本发明一个优选的实施方案中,乳化剂包括至少一种适合乳液聚合的乳化剂。

[0103] 在一个特别优选的实施方案中,乳化剂为共聚物。更特别地,适合的为含有亲水嵌段和疏水嵌段的两亲性双嵌段共聚物,所述疏水嵌段为更重的嵌段。这些共聚物通过分段可控自由基聚合获得(RAFT、MADIX、ATRP等)。特别适合的实例为聚(丙烯酸乙基己酯-嵌段-乙烯基吡咯烷酮)和聚(丙烯酸-嵌段-丙烯酸丁酯)。所述乳化剂特别优选以分散体的形式使用。

[0104] 将 EP 1 889 858 B1 中涉及上文所列的化合物和双嵌段共聚物的制备的内容以引证的方式全部纳入本说明书中。更特别适合作为乳化剂的化合物为第 4 页第 29 行至第 13 页第 8 行所描述的化合物。

[0105] 作为聚合物乳化剂,还适合的为在 EP0000424 A1 中所记载的 A-B-A 三嵌段共聚物结构。其为聚酯-PEG-聚酯结构。将 EP 0 000 424 A1 中涉及上文所列的化合物和 A-B-A 三嵌段共聚物结构的制备的内容以引证的方式全部纳入本说明书中。更特别适合作为乳化剂的化合物为第 1 页第 1 行至第 16 页第 27 行所描述的化合物。

[0106] 对于油包水型悬浮液而言,同样非常适合的聚合物稳定剂为十六-十八烷醇甲基丙烯酸酯(ceto-stearyl methacrylate)和甲基丙烯酸酯的共聚物。这些共聚物和其他共聚物记载在包括 EP0126528 A1 的出版物中。将 EP 0 126 528 A1 的内容以引证的方式全部纳入本说明书中。更特别适合作为乳化剂的化合物为第 4 页第 25 行至第 23 页第 33 行所描述的化合物。

[0107] 在一个特别优选的实施方案中,本发明的乳化剂为基于包含水溶性单体(A)和水不溶性单体(B)的共聚物的乳化剂。其相应的结构可分段排布,例如聚(A-嵌段-B)或聚(A-嵌段-B-嵌段-A)或聚(B-嵌段-A-嵌段-B);或者可无规分布,例如聚(A-无规-B);或者可交替分布,例如聚(A-间隔-B)。

[0108] 还适合用于稳定油包水型或油包聚合物型分散体的为聚合物乳化剂或聚合物稳定剂和表面活性剂的混合物。在此,所使用的阴离子、阳离子或非离子表面活性剂可与上述聚合物乳化剂结合使用。

[0109] 在一个优选的实施方案中,本发明的组合物由至少一种共聚物、至少一种乳化剂和至少一种于 20°C 呈液态的烃或烃混合物构成。

[0110] 在本发明的共聚物的制备中适合的溶剂特别为水。然而,还可使用水和有机溶剂的混合物,在这种情况下所述溶剂在自由基聚合反应中应表现出极大的惰性。

[0111] 聚合反应优选在下述条件下发生:温度为 0°C 和 180°C 之间、更优选在 10°C 和 100°C 之间,以及在大气压或在加压或减压下。所述聚合还可任选地在惰性气氛下、优选在

氮气下进行。

[0112] 为了引发聚合,可使用高能电磁辐射、机械能或化学聚合引发剂,所述化学聚合引发剂为,例如有机过氧化物,实例为过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢、过氧化甲基乙基酮、过氧化枯酰、过氧化二月桂酰;或偶氮引发剂,如偶氮二异丁腈、偶氮双酰氨基丙基盐酸盐和 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)。同样适合的为无机过氧化物,例如过二硫酸铵、过二硫酸钾或过氧化氢,例如任选地与还原剂(例如亚硫酸氢钠、抗坏血酸、硫酸亚铁(II))或氧化还原体系结合,作为还原组分其包括脂族或芳族磺酸(例如苯磺酸、甲苯磺酸)。

[0113] 特别优选至少一种亚磺酸与至少一种铁(III)盐的混合物,和/或抗坏血酸与至少一种铁(III)盐的混合物。

[0114] 调节分子量所使用的链转移剂为常规的化合物。适合的已知的此类试剂为,例如:醇,如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇和戊醇;醛;酮;烷基硫醇,如十二烷基硫醇和叔十二烷基硫醇(如巯基乙酸、巯基乙酸异辛酯、2-巯基乙醇、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸);和一些卤素化合物,如四氯化碳、氯仿和二氯甲烷。

[0115] 在用于制备本发明的共聚物的方法中,可替代的另一实施方案还可在有机溶剂或两种或更多种有机溶剂的混合物中进行。

[0116] 在一个特别优选的实施方案中,单体(I)和(II)的聚合在含水溶剂中进行,其中总反应混合物的含水量大于 20 重量%,优选在 30 重量%和 75 重量%之间。随后,将聚合产物与乳化剂和至少一种于 20°C 呈液态的烃或烃混合物混合,并除去水。在本文的上下文中,特别优选在除去水之前将大于  $10^3\text{W}/\text{m}^3$ 、更特别地大于  $10^4\text{W}/\text{m}^3$ 、非常优选大于  $10^6\text{W}/\text{m}^3$  时的剪切功率引入至组合物中。含水溶剂中的共聚物优选首先与乳化剂和至少一种于 20°C 呈液态的烃或烃混合物混合,该混合可借助于例如浆式搅拌器进行。随后,如前所述,引入所述剪切功率,例如通过使用至少一种选自以下的装置来完成:锯齿状的胶体研磨机、珠磨机、超声装置、转子-定子(例如 IKA Ultra-Turrax)和盘式溶解器(dissolver disk)。随后水的除去可通过所属领域技术人员已知的任何除水的方法进行。特别地,薄膜蒸发或蒸馏已证明是特别适合的。

[0117] 在另一优选的实施方案中,根据使用目的,本发明的组合物中还可额外地混入其他添加剂。更特别地,基于全部混合物计,所述组合物可含有 0.5 至 69 重量%的至少一种其他添加剂。通过这种方式,当本发明的组合物用于粉状混合物时,可以简单的方式引入一种或多种其他添加剂,这代表了典型的程序节约而且还可省去单独的干燥步骤。通过至少一种其他添加剂的特别均匀的分布,这种效果在分批与水混合后能立即改善,这被认为是该实施方案的另一个优点。更特别地,所述其他添加剂可为至少一种选自以下的物质:增塑剂、消泡剂、稳定剂、保水剂、增稠剂、流动调节剂、除尘剂和颜料。

[0118] 本发明还提供一种包含本发明组合物的粉状混合物。根据具体的组成,所述粉状混合物可包含 0.01 至 50 重量%、0.01 至 10 重量%或 0.05 至 2 重量%的本发明的组合物,基于粉状混合物的总质量计。粉状混合物与本发明组合物的接触可以所属领域技术人员已知的用于此目的任何方法进行。已证明本发明的组合物与粉末特别适合通过喷洒或喷雾进行接触,该方法优选包括混合步骤。用这种方法可确保以简单的方式均匀施用,并伴有良好的粘附力和初粘性。粉末与液体组分的接触当然也可通过任何其他适合的方法实现。更特别地,在此还考虑使用混合或搅拌,但是还是明显优选喷洒技术,这是因为其构成了最简单

且最具经济吸引力的施用方式。

[0119] 本发明还提供本发明的组合物在粉状混合物中用于促进共聚物在加入拌合水后随时间产生分散效应的用途,其中使用基于总质量计的0.01至10重量%、更特别地为0.05至2重量%的组合物。

[0120] 在此,特别优选粉状混合物包含无机粘合剂和/或无机填料。在一个具体的实施方案中,所述粉状混合物包含至少80重量%、更特别地为至少90重量%且非常优选大于95重量%的无机粘合剂和/或无机填料。更特别地,所述无机粘合剂可为至少一种选自基于以下物质的水泥:波特兰水泥、白水泥、铝酸钙水泥、硫铝酸钙水泥、硫酸钙n-水合物或潜在水硬性粘合剂或火山灰粘合剂(例如粉煤灰、偏高岭土、硅尘和熔渣砂)。特别优选基于以下物质的水泥:波特兰水泥、半水合硫酸钙、无水硫酸钙和铝酸钙水泥。优选地,所述无机填料可为至少一种选自以下的物质:硅砂、细磨石英、石灰石、重晶石、方解石、白云石、滑石、高岭土、云母和白垩。

[0121] 在一个特别优选的实施方案中,所述粉状混合物为工厂干拌砂浆,更具体而言为圬土灰浆、抹灰砂浆(render mortar)、用于热绝缘复合体系的砂浆、整修抹灰(renovating render)、勾缝砂浆(jointing mortar)、瓷砖粘结剂、薄层砂浆(thin-bed mortar)、定位砂浆(screed mortar)、浇筑砂浆(casting mortar)、注入砂浆、填料、水泥浆或衬里砂浆。此处,所述工厂干拌砂浆可直接与本发明的组合物接触,并且特别地,所述接触可通过喷洒技术或喷雾进行。或者,可首先将无机粘合剂与本发明的组合物接触,然后在随后的步骤中,混入其他成分、更特别地为无机填料和添加剂。在一个特别优选的实施方案中,所述无机填料首先与本发明的组合物接触,然后在随后的步骤中混入其他成分、更特别地为无机粘合剂或添加剂。在这种情况下,由无机填料和本发明的组合物组成的粉状混合物优选地可含有最高达90重量%的本发明的组合物,基于粉状混合物的总质量计。

[0122] 由于在真正合理化和改善产品质量方面的不断努力,目前,在建筑领域广泛使用的砂浆几乎不再需要由其起始物料本身在现场混合。该功能目前主要在建筑材料行业的工厂中实施,并且即用型混合物以所谓的工厂干拌砂浆的形式供应。根据DIN 18557,仅通过在现场添加水并混合即可使用的成品混合物被称作工厂砂浆、更特别地是工厂干拌砂浆。这类砂浆体系可满足很多种类的物理施工目标的任一种。根据要达到的目的,可含有水泥和/或石灰和/或硫酸钙的粘合剂,例如,与其他添加剂或外加剂混合,从而使所述工厂干拌砂浆适应具体的应用。所述添加剂和外加剂可包括,例如:减缩剂、膨胀剂、促进剂、阻滞剂(retardant)、分散剂、增稠剂、消泡剂、加气剂和防腐剂。

[0123] 在一个特别的实施方案中,本发明的工厂干拌砂浆也可为自流平衬底组合物(self-leveling underlayment composition)。这是特别有利的,这是由于这类粉状组合物(小的层厚度)通常是非常细碎的并因此其与水的混合相对缓慢。

[0124] 所述无机粘合剂也可为石膏。表述“石膏”在本上下文中与硫酸钙同义,所述硫酸钙可以其含和不含结晶水的各种无水和水合形式存在。天然石膏主要含有硫酸钙二水合物(“二水合物”)。不含结晶水的天然形式的硫酸钙被囊括在表述“无水石膏”中。除了天然存在的形态,硫酸钙通常是工业操作的副产品,并被称作“合成石膏”。来自工业操作的合成石膏的一个典型实例为烟道气脱硫石膏。然而,合成石膏同样还可以作为磷酸或氢氟酸生产过程的副产物而形成。通常,石膏( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ )可煅烧而除去结晶水。各种不同煅烧过

程的产物为  $\alpha$ -半水合物或  $\beta$ -半水合物。 $\beta$ -半水合物通过在开放式容器中快速加热产生,伴有水的快速蒸发、空隙的形成。 $\alpha$ -半水合物通过使石膏在密闭的高压釜内脱水而生产。在这种情况下晶体形态是相对非渗透性的,因此这样的粘合剂在液化时需要的水比  $\beta$ -半水合物的更少。另一方面,半水合物经过与水的再水合形成二水合物晶体。石膏的水合通常需要几分钟至几小时,因此与需要几小时至几天来完成水合的水泥相比,缩短了工作时间。这些性质使石膏作为粘合剂在很多领域中可替换水泥。此外,完全固化的石膏产物表现出显著的硬度和抗压强度。

[0125] 对于各种应用而言,所选择的形式为  $\beta$ -半水合物,这是因为其具有更好的实用性并且从经济学角度看具有许多优点。然而,这些优点被  $\beta$ -半水合物在为了获得完全的液体悬浮液的使用中所需的较大的需水量而部分否定。此外,由此产生的干燥的石膏产品常常具有某些缺点,这可归因于固化时在晶体基质中剩下的残余水的量。因此,相应的产物具有的硬度比用更小量的拌合水制备的石膏产品更低。

[0126] 因此,用于本发明目的的石膏更优选为  $\beta$ -硫酸钙半水合物。此处,本发明的  $\beta$ -硫酸钙半水合物特别适合用于石膏基自流平砂浆层中。

[0127] 到目前为止,石膏基自流平砂浆层的配方仅可具有基于无水物或  $\alpha$ -半水合物的粘合剂。这类粘合剂代表具有极低需水量的改性石膏并因此为高强度粘合剂。然而,就价格和实用性而言,这两种成分相对于  $\beta$ -半水合物显示出明显的缺点。但是,根据现有技术, $\beta$ -半水合物的使用是不可能的,因为其高的需水量意味着导致强度太低以至不能生产出质量合格的自流平砂浆层。已发现,基于木素磺酸盐、三聚氰胺磺酸盐和聚萘磺酸盐的增塑剂不能充分地降低  $\beta$ -半水合物的需水量。

[0128] 使用聚羧酸醚能够充分降低水量,但对于机器施用的自流平砂浆层而言,遵循现有技术的聚羧酸醚的起作用速度太慢。

[0129] 在用机器加工这类砂浆层混合物中,开始时粘度会急剧增大,因此该混合物不再能被均匀加工或操作者在建筑现场通过加水补偿粘度,这种情况下使得材料又分离。此外,稍后蒸发的过量水会导致在粘附的机械强度、稳定性和耐久性上的明显损害。

[0130] 与现有技术中已知的基于无水石膏或基于  $\alpha$ -半水合物的自流平的、石膏基砂浆层相比,本发明的机械施用的、石膏基的、基于  $\beta$ -硫酸钙半水合物的自流平砂浆层能够运行,并具有相当的或甚至更好的粘附的机械强度、稳定性和耐久性。

[0131] 特别地,含有本发明组合物的本发明的粉状混合物还可包含粘合剂混合物。在本发明的上下文中,这意味着所述粘合剂混合物为至少两种选自以下的粘合剂的混合物:水泥、火山灰和/或潜在水硬性粘合剂、白水泥、特种水泥、铝酸钙水泥、硫铝酸钙水泥和各种含水和无水硫酸钙。此外,其还可任选地包含其他添加剂。

[0132] 在本发明的上下文中,所述粉状混合物应优选为干燥形式,这意味着其具有小于 5 重量%、优选小于 1 重量%且更优选小于 0.1 重量%的卡尔-费舍尔(Karl-Fischer)含水量。

[0133] 优选粉末的平均粒度在 0.1 和 1000  $\mu\text{m}$  之间,更优选在 1 和 200  $\mu\text{m}$  之间。此处,所述粒度通过激光衍射法测定。

[0134] 含有本发明组合物的本发明的粉状混合物优选包含 2 至 99.9 重量%、更特别地为 8 至 50 重量%且更优选 10 至 40 重量%的无机粘合剂。

[0135] 以下实施例旨在更详细的阐述本发明。

## 实施例

### [0136] 凝胶渗透色谱法

[0137] 用于测定分子量的样品的制备按照如下方法进行：将共聚物溶液溶解在 GPC 洗脱液中，得到在 GPC 洗脱液中聚合物浓度为 0.5 重量%的溶液。之后，将该溶液通过具有聚醚砜膜且孔径为 0.45  $\mu\text{m}$  的注射器式过滤器过滤。该过滤的进样量为 50 至 100  $\mu\text{l}$ 。

[0138] 平均分子量在购自 Waters 的型号为 Alliance 2690 的带有 UV 检测器 (Waters 2487) 和 RI 检测器 (Waters 2410) 的 GPC 仪器上测定。

[0139] 色谱柱：SB-800HQ 系列的 Shodex SB-G Guard Column Shodex OHpak SB 804HQ 和 802.5HQ (PHM 凝胶, 8 $\times$ 300mm, pH 为 4.0 至 7.5)

[0140] 洗脱液：0.05M 的甲酸铵 / 甲醇 = 80:20 (体积份) 的水性混合物

[0141] 流速：0.5ml/min

[0142] 温度：50 $^{\circ}\text{C}$

[0143] 进样量：50 至 100  $\mu\text{l}$

[0144] 检测器：RI 和 UV

[0145] 共聚物的分子量相对于购自 PSS Polymer Standards Service GmbH 公司的聚乙二醇标准品测定。聚乙二醇标准品的分子量分布曲线通过光散射法确定。聚乙二醇标准品的质量为 682000、164000、114000、57100、40000、26100、22100、12300、6240、3120、2010、970、430、194 和 106g/mol。

### [0146] 共聚物的组成

[0147] 所使用的共聚物的合成记载于例如 W02006133933 的第 12 页第 5 行至第 13 页第 26 行中。所使用的共聚物的组成如下：

[0148] 表 1

[0149]

共聚物	丙烯酸 (mol)	大分子单体 (mol)	大分子单体	Mw (g/mol)	固体%
A	5	1	VOBPEG-3000	32000	51

[0150] 缩写 VOBPEG-3000 代表摩尔质量为 3000g/mol 的乙烯基氧基丁基 - 聚乙二醇，即式 (III)，其中  $k = 0$ ,  $l = 0$  且  $n \sim 68$ 。

### [0151] 白油中共聚物的常规制备实施例 (本发明)

[0152] 向 5L 的容器中装入 400g 的白油 (ADDINOL WX 32)。

[0153] 向初始进料的白油中加入 32g 乳化剂 Rhodibloc RS (含有亲水嵌段和疏水嵌段的两亲性嵌段共聚物的分散体)。该混合物借助于浆式搅拌器混合。在搅拌下将 800g 的 50 重量%浓度的共聚物 (见表 1) 的水性溶液在约 1 分钟内计量加入该混合物中。

[0154] 然后，将该混合物用浆式搅拌器以约 800 转 / 分钟 (rpm) 的速度混合 30 分钟。之后，在 24000 转 / 分钟 (rpm) 的速度下引入 Ultra Turrax，持续 5 分钟。将所得的白色乳液置于 2L 的烧瓶中。然后在旋转蒸发仪上在 70 $^{\circ}\text{C}$  下缓慢地除去水，在蒸发期间，没有沸腾，同



时将压力由 400 毫巴缓慢地降至 40 毫巴。获得的产物的含水量为 2 重量%。

[0155] 表 2

[0156]

实施 例	共 聚物	共聚物的量	白油	乳化剂	浆式搅拌器	Ultra Turrax
1	A	800g 的 50% 浓度的溶液	400 g	32 g Rhodibloc RS	在 800 rpm 下 30 min	在 24000 rpm 下 5min

[0157] 应用实施例

[0158] 粉状混合物（自流平衬底 (SLU) 复合物）

[0159] 表 3

[0160]

	制造商	重量份
波特兰水泥 (Milke CEM I 52.5N)	Heidelberg Cement AG	30.00
铝酸钙水泥 (Fondu Ciment)	Kerneos Inc	10.00
硫酸钙粘合剂 CAB 30	Lanxess AG	6.00
碳酸钙 (Omyacarb 6AL)	Omya GmbH	10.00
碳酸钙 (OMYACARB 15AL)	Omya GmbH	15.00
碳酸钙 (Omyacarb 130AL)	Omya GmbH	26.38
碳酸锂	Chemmetall GmbH	0.10
消泡剂 (Vinapor DF 9010 F)	BASF Construction Polymers GmbH	0.15
可分散性粉末 (Vinnapas 5023L)	Wacker AG	2.00
酒石酸	DU Chemie GmbH	0.12

[0161] 粉状混合物通过在 SK450 振荡器（购自 Fast&Fluid Management B.V.）中均化各成分（参见表 3）10 分钟而制备。

[0162] 在每种情况下，将 300g 的粉状混合物与 0.25 重量%的共聚物 A（基于粉状混合物计）以各种方式（见表 4a）混合。

[0163] 根据本发明，将共聚物 A 以白油乳液的形式加入粉状制备品中（见表 4a 中的方案 D 和表 4b 中的实施例 2）。此处，所述粉状混合物与白油中共聚物 A 的乳状液（见表 2 中的

实施例 1) 在 Grindomix GM 200 (Retsch GmbH) 中在 8000rpm 的剪切能量下混合。

[0164] 作为对比实施例 C1, 将粉状组合物与粉状组分 A 混合, 之后加入拌合水 (方案 A, 表 4a)。在对比实施例 C2 中, 粉状混合物分别与白油和聚合物粉末在 8000rpm (方案 B, 表 4a) 下混合, 然后加入拌合水。在对比实施例 3 中, 将拌合水预先与白油 / 聚合物乳液混合, 再加入到所述粉状混合物中 (方案 C, 表 4a)。

[0165] 为评价加入拌合水后共聚物 A 随时间产生的分散效应, 将粉状混合物置于烧杯中, 并用轴式搅拌器在 500 转 / 分钟下进行搅拌。然后加入拌合水 (63g 水, 或基于粉状混合物的重量计为 21 重量%的水), 并测量所得新鲜砂浆的稠度在视觉上达到均匀的时间 (见表 4b)。

[0166] 表 4a :混合方案

[0167]

方案	液相	固相
A	拌合水	与聚合物 A 粉末混合的 SLU 配方
B	拌合水	白油在 8000 rpm 的剪切速率下混合到 SLU 配方中, 然后聚合物 A 再与其混合
C	拌合水+白油/聚合物 A 乳液	未处理的 SLU 配方
D	拌合水	与 50% 的白油/聚合物 A 乳液在 8000 rpm 下混合的 SLU 配方

[0168] 表 4b :添加聚合物 / 白油乳液的搅拌速度

[0169]

实施例	C1	C2	C3	2
方案	A	B	C	D
剪切速率 [rpm]		8000		8000
表 2 的粉状混合物	299.25	298.5	298.5	298.5
聚合物 A 粉末 [g]	0.75	0.75		
白油 [g]		0.75		
实施例 1 的乳液 [g]			1.5	1.5

[0170]

H <sub>2</sub> O [g]	60	60	60	60
直到混合均匀的时间 [s]	15	12	21	6

[0171] 表 4b 表明,根据本发明(实施例 2),在加入拌合水前,已经用在白油中的共聚物 A 的乳液处理过的粉状混合物在加入拌合水后,共聚物 A 随时间产生的分散效应比实施例 C1 至 C3 的情形快得多。

[0172] 根据本发明,将细磨的石灰石与在白油中共聚物 A 的乳液混合

[0173] 实施例 3:

[0174] 将 15g 细磨的石灰石 (Omyacarb 20BG) 和 1.5g 50% 的在白油中共聚物 A 的乳液 (见表 2 的实施例 1) 在 Grindomix GM 200 (Retsch GmbH) 中以 5000 转 / 分钟的剪切速率均化 5 分钟。产物为易自由流动、共聚物涂覆的、细磨的石灰石。

[0175] 实施例 4:

[0176] 将如此处理过的细磨石灰石与 285g 表 3 的粉状混合物混合。为完成该操作,将相应量的经处理的细磨石灰石 (见表 5) 与粉状混合物在 SK450 振荡器中均化 1 分钟。实施例 4 表明,在加入拌合水后,聚合物 A 非常快地产生了分散效应,在 7 秒后即均化。

[0177] 相反,相应的应用实施例 C4 (对比实施例)——其中粉状共聚物 A 与细磨的石灰石和白油与表 3 的粉状混合物分别混合——需要 10 秒以均化。

[0178] 表 5

[0179]

应用实施例	实施例 C4	实施例 4
	用量 g	用量 g
表 2 的粉状混合物	285	285
共聚物 A	0.75	
来自实施例 3 的经涂覆的细磨石灰石		15
拌合水中的白油	0.75	
Omyacarb 20BG	13.5	
水	57	57
直到混合均匀的时间 [s]	10	7