



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101801888 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 03

(21) 申请号 200880107728. 7

C08K 13/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 09. 15

C04B 28/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

07116675. 5 2007. 09. 18 EP

(56) 对比文件

JP 特开 2003-245604 A, 2003. 09. 02, 说明书第 3 段至第 17 段.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 03. 18

JP 特开 2003-245604 A, 2003. 09. 02, 说明书第 3 段至第 17 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/062218 2008. 09. 15

EP 1767506 A1, 2007. 03. 28, 说明书第 9 段至第 41 段.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/037218 DE 2009. 03. 26

JP 特开 2003-245604 A, 2003. 09. 02, 说明书第 3 段至第 17 段.

(73) 专利权人 阿克佐诺贝尔股份有限公司

地址 荷兰阿纳姆

EP 1767506 A1, 2007. 03. 28, 说明书第 9 段至第 41 段.

审查员 徐浩然

(72) 发明人 A·科勒尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C04B 40/00 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

包含季铵化合物的混合物及其用途

(57) 摘要

本发明涉及有机季铵化合物在降低建筑材料组合物的风化中的用途。此外,描述了包含至少一种有机季铵化合物和至少一种水溶性有机聚合物以及如果合适其它添加剂的混合物。本发明混合物可通过如下方法制备:a) 将至少一种有机季铵化合物和至少一种水溶性有机聚合物在水中彼此混合,如果合适随后将所得含水混合物干燥,或 b) 将至少一种粉状有机季铵化合物和至少一种粉状水溶性有机聚合物彼此混合,或 c) 将至少一种液体和/或溶解的有机季铵化合物应用于至少一种粉状水溶性有机聚合物上,特别通过喷雾、吸附、混合、流化床干燥和/或造粒。

1. 有机季铵化合物在建筑材料中降低建筑材料的风化的用途,其中将有机季铵化合物作为混合物加入到建筑材料中,其中所述混合物包含至少一种有机季铵化合物和至少一种水溶性有机聚合物以及任选的其它添加剂或为含有至少一种有机季铵化合物的无机载体材料。

2. 根据权利要求 1 的用途,其特征在于所述混合物为粉末、颗粒、水溶液、分散体、糊状物和 / 或膏状物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于所述水溶性有机聚合物表示合成聚合物。

4. 根据权利要求 3 的用途,其特征在于所述合成聚合物为改性和 / 或未改性的聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚羧酸酯醚和 / 或甲醛缩合物。

5. 根据权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于所述水溶性有机聚合物表示天然和 / 或合成制备的生物聚合物,其任选合成改性。

6. 根据权利要求 5 的用途,其特征在于所述生物聚合物为淀粉、淀粉醚、糊精、纤维素醚、酪蛋白和 / 或大豆蛋白质。

7. 根据权利要求 1、2、4 和 6 中任一项的用途,其特征在于至少一种有机季铵化合物具有式 (1)、(2) 或 (3) :



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 代表具有至少 1 个 C 原子且可相同或不同的有机基团, A^- 代表一价阴离子, A^{2-} 代表二价阴离子, A^{3-} 代表三价阴离子。

8. 根据权利要求 7 的用途,其特征在于有机基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 / 或 R_4 中的至少一个为至少一种直链、支链、环状或芳族饱和或不饱和 C_6 - C_{50} 烷基或杂烷基。

9. 根据权利要求 7 的用途,其特征在于有机基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 / 或 R_4 中的至少一个为饱和或不饱和 C_1 - C_4 烷基。

10. 根据权利要求 8 的用途,其特征在于有机基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 / 或 R_4 中的至少一个为饱和或不饱和 C_1 - C_4 烷基。

11. 干灰浆配制剂,所述干灰浆配制剂包含至少一种粘合剂和至少一种混合物,所述混合物包含至少一种有机季铵化合物和至少一种水溶性有机聚合物以及任选的其它添加剂或为含有至少一种有机季铵化合物的无机载体材料。

12. 灰浆或混凝土,所述灰浆或混凝土包含至少一种粘合剂和至少一种混合物,所述混合物包含至少一种有机季铵化合物和至少一种水溶性有机聚合物以及任选的其它添加剂或为含有至少一种有机季铵化合物的无机载体材料。

13. 根据权利要求 11 的干灰浆配制剂或者根据权利要求 12 的灰浆或混凝土,其特征在于有机季铵化合物的含量基于干灰浆配制剂、灰浆或混凝土的干固体为至少 0.0001 重量%。

14. 根据权利要求 11 的干灰浆配制剂或者根据权利要求 12 的灰浆或混凝土,其特征在于有机季铵化合物的含量基于干灰浆配制剂、灰浆或混凝土的干固体为最多 5 重量%。

15. 根据权利要求 11 的干灰浆配制剂或者根据权利要求 12 的灰浆或混凝土,其特征在于有机季铵化合物的含量基于干灰浆配制剂、灰浆或混凝土的干固体为至少 0.0001 重

量%且最多 5 重量%。

包含季铵化合物的混合物及其用途

[0001] 本发明涉及有机季铵化合物在降低建筑材料的风化中的用途。此外,本发明涉及包含有机季铵化合物的混合物、制备该混合物的方法及其有利用途。

[0002] 特别在水泥基建筑材料如混凝土、灰泥和灰浆的情况下风化是已知的。本领域技术人员用风化指表面上的发白沉积物,该沉积物主要由于释出的氢氧化钙而形成,氢氧化钙通过来自空气中的二氧化碳继续反应为碳酸钙。该过程中还可以含有其它盐沉积物。虽然这种风化通常对基材的物理价值没有任何显著影响,但尤其在有色或灰色表面的情况下仍将其认为非常令人讨厌。

[0003] 为了解决该问题,在 WO 2001/72658A1、WO 2005/097699A1 以及 WO 2006/094528A1 和 WO 2006/094809A1 中提出若干建议,通过无机粘合剂组分的具体选择相应地配制灰浆组合物。其结果确实可降低风化,但对配方设计师而言,通过改变这些组分按需准确地设定性能特征如待配制灰浆的凝固特性、贮存期、开放时间和 / 或收缩特性的可能性大大降低。

[0004] 在另一种方法中,提及了添加剂,将添加剂加入到水凝固建筑材料中应防止或减少风化。因此,例如 GB 1,088,485A 提及可将妥尔油树脂和妥尔油的高沸点馏分的混合物的水分散体(还部分混有沥青)混入混凝土中或随后应用于表面上。制备这种分散体的方法非常复杂并因此昂贵,同时混合物暗至黑的颜色极大地限制了其在该方法中的应用范围。在 DE 33 21027A1 中描述了一种方法,其中尤其还应发生风化的降低和水吸收的减少。在该方法中单独或其它萜烯烃混合地使用萜烯聚合物,特别是液体低分子萜烯,将其以 0.1-10 重量%的量加入到含水泥的建筑材料中。基于萜烯的化合物的加入以乳化形式或者通过喷雾液体或溶解的萜烯来进行,这使得尤其在干灰浆中的使用变得不可能。此外,EP 1 767 506A1 描述了在水凝固建筑材料中用于降低风化的可在水中再分散的粉末,该粉末由至少一种有机组分和至少一种水溶性有机聚合物保护胶体组成,其中所述有机组分包含至少一种具有完全或部分饱和的环状基团的化合物,具有约 -20 至 250°C 的熔点和约 100-10,000 的分子量,并在水中与所述水溶性有机聚合物保护胶体形成稳定的分散体。

[0005] GB 2,343,448A 描述了用于墙壁的具有改善的抗冻融性的混凝土,其中还可向其加入添加剂以控制风化。作为这样的添加剂,提及硬脂酸钙、脂肪酸及其盐、聚乙烯醇、水基胶乳、硅烷、硅氧烷及其混合物。为了给予所述用于墙壁的混凝土足够的强度,加入少量甜菜碱。

[0006] US 2005/0106336A1 和 WO 2005/014256A1 描述了适于制备水泥基板片的复合材料,其中加入了具有抗微生物性能的材料。作为抗微生物化合物,可使用有机和无机试剂。季铵化合物为优选的种类。未提及风化。

[0007] 在公布的申请 DE 26 36 271A 中,描述了用占主要体积份额的膨胀珍珠岩制备轻质灰浆的方法。为此,除珍珠岩外还加入水泥和大约相同量的氢氧化钙或氧化钙以及表面活性剂。待使用的表面活性剂优选为阴离子性质的,但也可以为阳离子或非离子性质的。未提及风化。

[0008] 由于灰浆和混凝土应用领域的非常不同,这些还具有非常不同的组成。应补充的

是,例如另一种水泥,其为不同生产类型或不同品质,可表现出非常不同的风化特性。气候条件在所应用的建筑材料是否具有风化倾向中也起重要作用。根据混凝土和灰浆的多种不同组成,已变得明显的是当配方设计师可从用于降低风化的不同材料中进行选择时非常有利,以便在每种情形中选出用于特定配方的最合适产品。

[0009] 因此其本身出现的问题是提供消除或者至少非常大程度地降低建筑材料,特别是水凝固建筑材料如水泥基灰浆和混凝土的风化的添加剂。此外,添加剂应可以粉末形式存在,特别是对干灰浆配制剂而言,以避免液体原料的公知缺点如缺乏抗冻融性或者在没有加入毒性生物杀伤剂的情况下有限的贮存稳定性,和在干灰浆配制剂的情况下可简单地定量给料。此外,必要的是可容易地将该添加剂引入到与水混合或待与水混合的灰浆基质中,而不必考虑特别的混合方法。所述添加剂应该非常易润湿、可再分散或可溶于灰浆混合物中,且在基质中应该具有容易和均匀的分布。同样重要的是在所需的风化效果急剧降低之前,不随添加剂获得不利或完全不同的灰浆性能,即应可将添加剂引入现有的灰浆配制剂中而不改变其性能。此外,应可不依赖其它灰浆原料来定量给予添加剂,这允许配方设计师具有很高的灵活性。另外,重要的是干灰浆的原料和制备成本不因该添加剂而改变或者仅仅轻微程度地改变。

[0010] 惊人地,通过将有机季铵化合物用于降低建筑材料的风化可解决所述复杂问题。

[0011] 另外,本发明的主题还是包含至少一种有机季铵化合物和至少一种水溶性有机聚合物以及任选的其它添加剂的混合物。

[0012] 通常,在有机季铵化合物未被吸附在有机表面上,特别是未被吸附在聚合物颗粒如胶乳或分散体的表面上时是有益的,并因此例如没有在通过合适方法如乳液聚合制备此类聚合产物之前和 / 或期间就已将其加入,但是当这些已与水搅拌和 / 或混合时其可不依赖于水溶性有机聚合物而在建筑材料中移动,或者在应用的建筑材料上移动。

[0013] 根据本发明,在建筑材料中可使用所有的有机季铵化合物,条件是它们将所述建筑材料的风化降低到合适程度,且不导致任何或仅仅可忽略的不利影响如水泥水化时间的延迟或灰浆可加工性的变差。

[0014] 作为有机季铵化合物(其还称作 QAC),对本发明用途或本发明混合物而言,优选使用直链、支链和 / 或环状的烷基铵化合物、亚胺化合物、N-烷基化杂芳香化合物和 / 或两性化合物。

[0015] 优选的烷基铵化合物是胺类型的那些,其中可使用一种或同时使用几种有机季铵化合物。通常,尤其优选的是至少一种有机季铵化合物为式(1)、(2)和 / 或(3):



[0019] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 表示具有至少 1 个 C 原子且可相同或不同的有机基团, A^- 代表一价阴离子, A^{2-} 代表二价阴离子, A^{3-} 代表三价阴离子。这类烷基铵化合物的典型代表是烷基三甲基铵盐如十六烷基三甲基溴化铵或氯化铵、二烷基二甲基铵盐、苯扎铵盐(benzalkonium)如苯扎氯铵、通常基于三乙醇-甲基季铵或二乙醇-二甲基季铵化合物的季铵酯、乙氧基化有机季铵化合物以及有机膨润土。

[0020] 优选的亚胺化合物为 $R_3 = NR_1R_2^+A^-$ 类型,其中特别优选咪唑鎓化合物。优选的 N-烷

基化杂芳香化合物例如为吡啶鎓化合物。优选的两性化合物例如为甜菜碱或卵磷脂,其中尤其优选磷脂如磷脂酰胆碱或鞘脂胆碱(sphingocholine)。

[0021] 通常,当有机季铵化合物的有机基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 / 或 R_4 中的至少一个具有饱和和 / 或不饱和的 C_1 - C_4 烷基,特别是甲基、乙基、丙基、丁基时是优选的。非常尤其优选一个或几个甲基和 / 或乙基。

[0022] 通常,当有机基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 / 或 R_4 中的至少一个为至少一种直链、支链、环状和 / 或芳族的饱和和 / 或不饱和 C_6 - C_{50} 烷基和 / 或杂烷基,优选 C_6 - C_{40} 烷基和 / 或杂烷基,特别是 C_8 - C_{30} 烷基和 / 或杂烷基,非常尤其优选 C_8 - C_{24} 烷基和 / 或杂烷基时是有利的。

[0023] 当存在单独的阴离子时,季铵化合物通常作为季铵盐存在。特别地,为了获得这些季铵盐,通常可使用所有代表性的阴离子。作为一价阴离子 A^- ,氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、氢氧离子、甲基硫酸根、碳酸氢根和 / 或磷酸二氢根特别合适,作为二价阴离子 A^{2-} ,硫酸根、碳酸盐和 / 或磷酸氢根特别合适,作为三价阴离子 A^{3-} ,磷酸根特别合适。

[0024] 有机季铵化合物的非限制性实例为烷基三烷基铵盐如烷基三乙基铵盐和 / 或烷基三甲基铵盐,特别是十二烷基三甲基铵盐、十六烷基三甲基铵盐、二十二烷基三甲基铵盐、己基三甲基铵盐、辛基三甲基铵盐、癸基三甲基铵盐、月桂基三甲基铵盐、十四烷基三甲基乙基铵盐、十六烷基三甲基铵盐、十八烷基三甲基铵盐、十二烷基三乙基铵盐、十六烷基三乙基铵盐、二十二烷基三乙基铵盐、己基三乙基铵盐、辛基三乙基铵盐、癸基三乙基铵盐、月桂基三乙基铵盐、十四烷基三乙基乙基铵盐、十六烷基三乙基铵盐、十八烷基三乙基铵盐及其甲基二乙基、二甲基乙基和三乙基类似化合物,二烷基二烷基铵盐如二烷基二甲基铵盐和二烷基二乙基铵盐,特别是二(十二烷基)二甲基铵盐、二(十六烷基)二甲基铵盐、二(二十二烷基)二甲基铵盐、二己基二甲基铵盐、二辛基二甲基铵盐、二癸基二甲基铵盐、二月桂基二甲基铵盐、二(十四烷基)二甲基铵盐、二(十六烷基)二甲基铵盐、二(十八烷基)二甲基铵盐及其甲基乙基和二乙基类似化合物,其中还包括混合物如辛基十八烷基甲基乙基铵盐或月桂基癸基甲基乙基铵盐,三烷基甲基铵盐和三烷基乙基铵盐如三(十二烷基)甲基铵盐、三(十六烷基)甲基铵盐、三(二十二烷基)甲基铵盐、三己基甲基铵盐、三辛基甲基铵盐、三癸基甲基铵盐、三(月桂基)甲基铵盐、三(十四烷基)甲基乙基铵盐、三(十六烷基)甲基铵盐、三(十八烷基)甲基铵盐及其甲基乙基和二乙基类似化合物,其中还包括相应混合物如辛基十八烷基十四烷基甲基铵盐或月桂基癸基二十二烷基乙基铵盐,苄基三烷基铵盐如苄基三甲基铵盐和烷基二甲基苄基铵盐,特别是十二烷基二甲基苄基铵盐、十六烷基二甲基苄基铵盐、二十二烷基二甲基苄基铵盐、己基二甲基苄基铵盐、辛基二甲基苄基铵盐、癸基二甲基苄基铵盐、月桂基二甲基苄基铵盐、十四烷基二甲基苄基铵盐、十六烷基二甲基苄基铵盐、十八烷基二甲基苄基铵盐,烷基二甲基苄基铵盐如苄基二甲基十四烷基铵盐、苄基二甲基十六烷基铵盐、苄基二甲基十八烷基铵盐、苄基甲基乙基十八烷基铵盐,和 / 或烷基吡啶鎓盐如月桂基或十六烷基吡啶鎓盐,以及烷基异喹啉鎓盐、二烷基吗啉鎓盐。此外,还可使用苯索铵盐(benzethonium)、咪唑鎓化合物和 / 或咪唑啉衍生物。

[0025] 作为有机季铵化合物,还可使用季铵酯。在经常使用季铵酯的情形中,具有至少一个酯官能团和至少一个季铵基团作为结构元件的已知物质是可能的,特别是脂肪酸与三乙醇胺的季铵化酯盐、脂肪酸与二乙醇烷基胺的季铵化酯盐以及脂肪酸与 1,2-二羟基丙基二烷基胺的季铵化酯盐。这些产品例如以商标 **Stepantex[®]**、**Dehyquart[®]** 和

Armocare[®]出售。产品**Armocare**[®] VGH-70、N,N-双(2-棕榈酰氧基乙基)二甲基铵以及**Dehyquart**[®] F-75、**Dehyquart**[®] C-4046、**Dehyquart**[®] L80 和**Dehyquart**[®] AU-35 是这类季铵酯的实例。

[0026] 此外,还可使用甜菜碱化合物,其中优选使用具有原子组合 $R_3N^+-CH_2-X-COO^-$ 的合成和/或天然出现的化合物,例如甜菜碱 ($Me_3N^+-CH_2-X-COO^-$) 和肉碱 ($Me_3N^+-CH_2-CHOH-CH_2-COO^-$) (Me 代表甲基) 和/或烷基酰胺基丙基甜菜碱。

[0027] 有机季铵化合物的烷基还可被官能团如羟基、胺、酰胺、亚胺、羰基、羧基、硅烷、硅氧烷、醚、硫醚、酯、腈、磺酸、环氧、羧酸酐、羰基和/或卤素如 F 或 Cl 取代。提及的少数非限制性实例是烷基二甲基羟乙基铵盐和/或烷基酰胺-乙基三甲基铵醚硫酸盐。

[0028] 饱和和/或不饱和 C_6-C_{50} 烷基和/或杂烷基的分子量通常为 77 或更高,优选为 100 或更高,特别为 115 或更高。此外,当其分子量为约 2,000 或更低,优选约 1,000 或更低,特别约 700 或更低时是有利的。

[0029] 优选的有机季铵化合物的分子量通常为约 5,000 或更低,特别为约 2,000 或更低,非常尤其优选为约 1,000 或更低。

[0030] 本发明混合物包含至少一种水溶性有机聚合物。其通常是合成聚合物和/或生物聚合物如多糖,其可为天然和/或合成制备的。所述水溶性有机聚合物还可任选为合成改性的。通常,水溶性有机聚合物,如果它们未被溶解,在室温下为固体和优选为高分子化合物。当使用几种水溶性有机聚合物时,还可使用一种或几种天然化合物与一种或几种合成制备的化合物的组合。

[0031] 根据本发明的水溶性有机聚合物通常不具有或仅具有弱的离子特性。然而,当所述水溶性有机聚合物不具有或仅具有少量羧基时通常是有益的。

[0032] 优选使用的多糖及其衍生物为可溶于冷水的多糖和多糖醚如纤维素醚、淀粉醚(直链淀粉和/或支链淀粉和/或其衍生物)、瓜尔胶醚和/或糊精。此外,可使用合成多糖如阴离子、非离子或阳离子杂多糖,特别是黄原胶或 Wellan 胶。多糖可以但并非必须用例如羧甲基、羧乙基、羟乙基、羟丙基、甲基、乙基、丙基、硫酸根、磷酸根和/或长链烷基化学改性。其它天然稳定体系是藻酸盐、肽和/或蛋白质如明胶、酪蛋白和/或大豆蛋白。非常尤其优选为糊精、淀粉、淀粉醚、酪蛋白、大豆蛋白、明胶、羟烷基纤维素和/或烷基羟烷基纤维素。

[0033] 合成制备的水溶性有机聚合物可由一种或几种保护胶体组成,例如一种或几种分子量为 2,000-400,000 的聚乙烯吡咯烷酮和/或聚乙烯醇缩乙醛,全部或部分皂化和/或氨基、羧基和/或烷基改性的聚乙烯醇,其水解度优选为约 70-100 摩尔%,特别为约 80-98 摩尔%,在 4% 水溶液中的 **Höppler** 粘度优选为 1-50mPas,特别为约 3-40mPas (根据 DIN 53015 在 20°C 下测得),以及三聚氰胺甲醛磺酸酯,萘甲醛磺酸酯,环氧丙烷与环氧乙烷的嵌段共聚产物,苯乙烯-马来酸和/或乙烯基醚-马来酸共聚产物。高分子低聚物可为非离子、阴离子、阳离子和/或两性乳化剂如烷基磺酸盐,烷基芳基磺酸盐,烷基硫酸盐,羟基烷醇的硫酸盐,烷基和烷基芳基二磺酸盐,磺化脂肪酸,多乙氧基化烷醇和烷基酚的硫酸盐和磷酸盐以及磺基丁二酸的酯,季烷基铵盐,季烷基磷盐,加聚产物如聚烷氧化物,例如每摩尔直链和/或支链 C_6-C_{22} 烷醇、烷基酚、高级脂肪酸、高级脂肪酸胺、伯和/或仲高级

烷基胺 5-50 摩尔环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的加合物,其中烷基总是优选为直链和 / 或支链 C_6-C_{22} 烷基。非常尤其优选为合成稳定体系,特别是部分皂化任选改性的聚乙烯醇,其中可使用一种或几种任选与少量合适的乳化剂组合的聚乙烯醇。优选的合成稳定体系特别是改性和 / 或未改性的聚乙烯醇和 / 或聚乙烯吡咯烷酮,所述聚乙烯醇的水解度为 80-98 摩尔%,作为 4% 水溶液时的 **Höppler** 粘度为 1-50mPas。

[0034] 有机季铵化合物与水溶性有机聚合物的重量比主要取决于所用材料和要达到的效果。其可为约 99 : 1-约 1 : 99,优选为约 90 : 10-约 10 : 90,特别为约 75 : 25-约 25 : 75。

[0035] 本发明混合物为粉末、颗粒、水溶液或水分散体。

[0036] 作为粉末或颗粒,其通常易于再分散或可溶解于水中。粉末或粒状颗粒的平均尺寸通常为至少约 $10\mu m$ 或更大,优选为约 $30\mu m$ 或更大,特别为约 $50\mu m$ 或更大,但是通常应该为最多 10mm 或更小,优选为约 4mm 或更小,特别为约 1mm 或更小。此外,当根据本发明的粉末或颗粒是易于流动、块体稳定和储存稳定的时是有益的。当本发明混合物是水溶液或水分散体时,固体含量通常为约 10-75 重量%,特别为约 25-65 重量%。

[0037] 本发明混合物还可包含其它添加剂。基于有机季铵化合物与水溶性有机聚合物的总和的添加剂的含量不受任何实际限制。因此例如表面活性物质可能非常少,且在约 0.01 重量%或更大,特别约 0.1 重量%或更大,优选约 1 重量%或更大的范围内。在另一方面,还可将相当大比例的添加剂与本发明混合物混合,例如填料或基于水不溶性成膜聚合物的可在水中再分散的分散体粉末。此时,对 1 份本发明混合物而言,可加入至多约 1,000 份,特别至多约 500 份,优选至多约 100 份的其它添加剂。然而,当本发明混合物为水溶液或水分散体时,基于 1 份本发明混合物的固体内容物加入不大于约 100 份,特别不大于约 20 份,优选不大于约 5 份的其它添加剂时可能通常是有利的。

[0038] 对其它添加剂的性质没有限制,只要它们不参与任何不希望的反应。它们通常在本发明混合物的应用中具有重要作用,但这并非是必需的。当本发明混合物是粉末时,在添加剂也是粉末形式时通常是有利的,但是也可加入液体添加剂。则优选这在干燥之前或期间进行。因此例如还可加入其它水溶性和 / 或水不溶性有机聚合物。

[0039] 优选的添加剂为粉末状和 / 或液体的消泡剂,润湿剂,烷基、羟烷基和 / 或烷基羟烷基多糖醚如纤维素醚、淀粉醚和 / 或瓜尔胶醚,其中所述烷基和羟烷基通常为 C_1-C_4 基团,合成多糖如阴离子、非离子或阳离子杂多糖,特别是黄原胶或 Wellan 胶,纤维素纤维,分散剂,流变控制添加剂,特别是超塑化剂,增稠剂和 / 或酪蛋白,水化控制添加剂,特别是凝固促进剂,固化促进剂和 / 或缓凝剂,加气剂,聚羧酸酯,聚羧酸酯醚,聚丙烯酰胺,完全和 / 或部分皂化和任选改性的聚乙烯醇,聚乙烯吡咯烷酮,聚环氧烷和聚亚烷基二醇,其中所述亚烷基通常为 C_2 和 / 或 C_3 基团,其中嵌段共聚产物也计算在内,基于水不溶性成膜聚合物的分散体和可在水中再分散的分散体粉末,例如基于乙酸乙烯酯,乙烯-乙酸乙烯酯,乙烯-乙酸乙烯酯-支链烷烃羧酸乙烯酯,乙烯-乙酸乙烯酯-(甲基)丙烯酸酯,乙烯-乙酸乙烯酯-氯乙烯,乙酸乙烯酯-支链烷烃羧酸乙烯酯,乙酸乙烯酯-支链烷烃羧酸乙烯酯-(甲基)丙烯酸酯,支链烷烃羧酸乙烯酯-(甲基)丙烯酸酯,纯(甲基)丙烯酸酯,苯乙烯-丙烯酸酯和 / 或苯乙烯-丁二烯,憎水剂如硅烷,硅烷酯,硅氧烷,聚硅氧烷,脂肪酸和 / 或脂肪酸酯,增稠剂,填料和 / 或集料如石英岩质和 / 或碳酸盐质的沙砾和 / 或粉尘,

例如石英砂和 / 或石灰石粉尘, 碳酸盐, 硅酸盐, 层状硅酸盐, 沉淀硅石, 轻质填料如中空玻璃微球, 聚合物如聚苯乙烯球, 铝硅酸盐, 氧化硅, 铝硅氧化物, 水合硅酸钙, 二氧化硅, 硅酸铝, 硅酸镁, 水合硅酸铝, 硅酸钙铝, 水合硅酸钙, 硅酸铝铁镁, 偏硅酸钙和 / 或火山岩渣, 以及火山灰如偏高岭土和 / 或潜在水硬性组分。非常尤其优选的添加剂为聚合物分散体、分散体粉末、多糖醚、超塑化剂和憎水剂, 特别是硅烷、硅烷酯、脂肪酸和 / 或脂肪酸酯。此外, 还可加入用于降低风化的其它添加剂。

[0040] 作为硅烷、硅烷酯、聚硅氧烷和 / 或硅氧烷, 原则上可使用所有的有机硅化合物。然而, 当它们以液体或固体形式存在和所用有机硅化合物的沸点在常压下不太低, 优选为约 100°C 或更高时是有利的, 但是并非必须。所述有机硅化合物在水中可以是可溶的、不溶的或仅部分可溶的。优选的有机硅化合物特别是化学式 $(R'')Si(OR''')_xO_y$ 的烷基烷氧基硅氧烷的混合物, 其中 $0 < x < 2, 0.5 < y < 1.5$, 优选 $1.0 < x < 2.0, 0.5 < y \leq 1.0$, 条件是 $(2y+x) = 3$, 基团 R'' 可以相同或不同, R'' 表示具有 1-18 个 C 原子的直链、支链或环状烷基, 其它基团 R''' 可以相同或不同, R''' 表示氢或具有 1-4 个 C 原子的直链或支链烷基, 优选 H、甲基、乙基、丙基。此外, 四烷氧基硅烷、烷基三烷氧基硅烷、二烷基二烷氧基硅烷是优选的有机硅化合物, 其中直链或支链 C_1-C_{20} 烷基可作为烷基存在, 烷氧基可作为直链或支链 C_1-C_{10} 烷氧基存在, 其中在后一种情形中优选使用甲氧基、乙氧基和 / 或异丙氧基。此外, 还可使用可共聚的亚烷基如乙烯基、烯丙基和 / 或 (甲基) 丙烯酸基团替代烷基。

[0041] 制备本发明混合物的方法也是本发明的主题。在第一种方法 a) 中, 将至少一种有机季铵化合物和至少一种水溶性有机聚合物在水中彼此混合, 任选随后将所得含水混合物干燥。

[0042] 在将所得含水混合物干燥时, 这通常使用已知方法如喷雾干燥、冷冻干燥、流化床干燥、圆筒干燥和 / 或急骤干燥来进行, 其中根据混合物的性能通常优选喷雾干燥和 / 或圆筒干燥。喷雾例如可通过喷雾轮、单部件或多部件喷嘴来进行。如果需要, 仍可用稀释所述含水混合物, 以获得用于喷雾的合适粘度。干燥温度基本上没有实际限制。然而, 特别是出于安全考虑, 其通常不应该超过约 200°C, 特别约 175°C。为了获得足够有效的干燥, 通常优选约 110°C 或更高, 特别约 120°C 或更高的温度。

[0043] 在另一种方法 b) 中, 将至少一种粉末状有机季铵化合物和至少一种粉末状水溶性有机聚合物彼此混合, 其中所述粉末的混合优选在粉末混合器中进行, 其中还可使用其它混合方法。

[0044] 在又一种方法 c) 中, 将至少一种液体和 / 或溶解的有机季铵化合物应用于至少一种粉末状水溶性有机聚合物如粉末状聚乙烯醇、纤维素醚和 / 或淀粉醚上。合适的方法为本领域技术人员所知, 并尤其包括喷雾、吸附、混合、流化床干燥和 / 或造粒。

[0045] 在本发明方法中还可加入其它添加剂, 其中添加可在步骤 a)、b) 和 / 或 c) 期间和 / 或之后进行。优选将液体、溶解或分散的添加剂加入到液体中, 优选将粉末状添加剂加入到粉末或颗粒中。

[0046] 可将有机季铵化合物作为单一组分或作为混合物加入到建筑材料中或应用于建筑材料上。作为混合物, 可使用本发明混合物或含有至少一种有机季铵化合物的无机载体材料。作为载体材料, 可使用所有已知的载体材料, 条件是它们适于吸附有机化合物。优选的载体材料包括防结块剂, 水合硅酸镁, 粒状氧化钛, 纯粘土, 漂白土, 活化的氧化铝, 蛭石

如膨润土、膨胀珍珠岩和磷酸盐如磷酸钠。特别优选 BET 表面积为至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ ，特别为至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的硅酸。

[0047] 当本发明混合物为粉末状时，特别是当其用于干灰浆中时通常是有利的。然而，当本发明混合物是以液态存在时也是有利的，因此可对其直接进行处理，这特别在 2 组分体系和工业处理建筑材料如混凝土的情况下是重要的。此外，随后可例如通过喷雾和 / 或辊压将它们作为水溶液、分散体、糊状物和 / 或膏状物应用于建筑材料的表面上。

[0048] 本领域技术人员通过建筑材料特别指灰浆、混凝土、灰泥、涂覆体系和建筑粘合剂。所述建筑材料通常含有一种或几种粘合剂。作为本发明意义上的粘合剂，可使用无机和 / 或非无机粘合剂。风化的降低通常发生在应用的建筑材料中。在本发明中通过应用的建筑材料指与水混合的建筑材料已处于其最终形式并获得最小强度。在灰浆和混凝土的情况下，在贮存期到期后或者根据 Vicat 凝固开始时情况通常是这样的，其中二者的特征在于粘度明显上升，这阻止了进一步处理。

[0049] 非无机粘合剂可作为粉末，作为高和 / 或低粘性液体存在。优选为水溶性和 / 或可在水中再分散的聚合物如基于乳液聚合产物和环氧树脂的成膜分散体和 / 或可再分散的分散体粉末。

[0050] 无机粘合剂通常为粉末状，并特别地由至少以下组分制成：a) 一种水凝固粘合剂，特别是水泥，b) 一种潜在的水硬性粘合剂，特别是酸性高炉渣、火山灰和 / 或偏高岭土，和 / 或 c) 一种在空气和水影响下发生反应的非水硬性粘合剂，特别是氢氧化钙和 / 或氧化钙。

[0051] 作为水凝固粘合剂水泥，特别是例如依照 EN 196CEM I, II, III, IV 和 V 的卜特兰水泥，优选 α -和 / 或 β -半水合和 / 或无水形式的硫酸钙和 / 或高氧化铝水泥。作为潜在的水硬性粘合剂，可使用火山灰如偏高岭土、偏硅酸钙和 / 或火山渣、火山凝灰岩、粗面凝灰岩、飘尘、高炉渣和 / 或硅石粉尘，其与钙源如氢氧化钙和 / 或水泥一起发生水硬反应。特别是石灰，大多数为氢氧化钙和 / 或氧化钙形式，可用作在空气和水的影响下发生反应的非水硬性粘合剂。特别优选基于纯卜特兰水泥的建筑材料，或者卜特兰水泥、高氧化铝水泥和硫酸钙的混合物，此时如果需要如此则可以将潜在的水硬性和 / 或非水硬性粘合剂加入到两种体系中。

[0052] 集料（也经常称作填料）的实例是石英岩质和 / 或碳酸盐质的沙砾和 / 或粉尘，例如石英砂和 / 或石灰石粉尘、碳酸盐、硅酸盐、白垩、层状硅酸盐和 / 或沉淀硅石。此外，可使用轻质填料如中空玻璃微球，聚合物如聚苯乙烯球，铝硅酸盐，氧化硅，氧化铝硅，水合硅酸钙，硅酸铝，硅酸镁，水合硅酸铝，硅酸钙铝，水合硅酸钙，二氧化硅和 / 或硅酸铝铁镁，以及粘土如斑脱土，此时填料和 / 或轻质填料还可具有天然或合成所获得的颜色。

[0053] 本发明混合物优选用于水凝固物料，特别是用于混凝土和干灰浆中。除了本发明混合物外，这些干灰浆配制剂特别地包含至少一种无机粘合剂以及通常包含可用于所述配制剂的其它灰浆组分，例如填料如沙砾，硅酸盐和 / 或碳酸盐，有机粘合剂如分散体粉末和 / 或聚乙烯醇，流变控制添加剂如聚糖醚、酪蛋白，超塑化剂和 / 或增稠剂，消泡剂和 / 或控制水化的添加剂如促凝剂和 / 或缓凝剂。

[0054] 本发明混合物通常作为粉末或颗粒使用。因此可以特备容易和经济的方式将它们加工成相应的干灰浆、干灰泥和 / 或用于混凝土如水泥，特别是改性水泥的干预混合料。这

使特别良好的定量给料成为可能,并使混合物在建筑材料中和因此在随后制造的砖块、建筑部件中以及在由此获得的结构体中非常均匀地分布。可在加入规定量的水下将这些干混合物原位简单地混合,并随后对其进行处理。

[0055] 然而,在建筑材料的制备中还可将本发明混合物作为单独组分混合。在该实施方案的情形中,当将建筑材料组分与所需量的水混合或捏合时通常是有利的,其中正好在加入水之前、加入水期间和 / 或之后加入所述混合物。然而,还可首先将混合水加入到混合物中,并以这种方式将其加入到在混合器中的干物料或已润湿的物料中。

[0056] 包含至少一种粘合剂和至少一种本发明混合物的干灰浆配制剂也是本发明的主题,此时可将所述干灰浆配制剂配制成例如绝热灰浆、密封化合物、石膏和 / 或石灰石和 / 或水泥灰泥、修补灰浆、砖瓦薄浆、瓷砖粘合剂、胶合板灰浆、用于无机粘合剂的灰浆、水泥底漆、混凝土用粘结涂料、基于水泥的镶木地板粘合剂、均涂和 / 或镉涂化合物。可在户外和室内使用本发明的干灰浆配制剂。此外,根据本发明的粉末和颗粒以及未干燥的混合物可用作混凝土添加剂和 / 或用于混凝土涂料的添加剂。

[0057] 本发明的其它主题由含有至少一种粘合剂和至少一种本发明混合物的灰浆或混凝土形成,其中钢筋混凝土,多孔混凝土,加气混凝土,泡沫混凝土,由混凝土、灰浆、灰泥、接缝封闭剂制成的预制组件,由石灰砂岩制成的组件部件,渣块,砖,多孔砖瓦和 Dutch 砖瓦,赤陶土,天然石头,纤维化水泥,准条,粘土制品,砖结构,建筑物立面,屋顶,以及建筑物如桥梁、码头、居住建筑物、工业建筑物和公用建筑物如停车库、车站或学校,以及预制部件如铁路轨枕或 L- 石头特别适合作为混凝土。

[0058] 除了本发明混合物外,本发明干灰浆配制剂、灰浆和 / 或混凝土有利地含有约 0.5- 约 50 重量%,特别约 1.0- 约 30 重量%比例的粘合剂,约 30-99 重量%,特别约 50-98 重量%比例的集料,约 0-30 重量%,特别约 20 重量%比例的可在水中再分散的成膜聚合物粉末(经常也称作分散体粉末),约 0-2.0 重量%,特别约 1.0 重量%比例的多糖醚,以及约 0-25 重量%的其它组分如氢氧化钙和 / 或氧化钙,其中当使用时,后者优选以至多约 10 重量%,特别至多约 5 重量%的量使用,其中所述量在每种情况下均基于所述配制剂的固体内容物。

[0059] 通常对有机季铵化合物或包含有机季铵化合物的混合物的用量进行选择,从而使风化的降低最佳。这是指用肉眼不再可观察到任何风化。然而,由于建筑材料可例如在组成、应用层厚和 / 或气候环境方面彼此非常不同,因此当用量与相应建筑材料匹配时是有利的。惊人地发现对本发明季铵化合物的用途和本发明混合物而言,最小量就已足以明显降低材料的风化特性或者将其完全消除。优选地,用量为至少约 0.0001 重量%,特别至少约 0.001 重量%,非常尤其优选至少约 0.005 重量%,和 / 或最多约 5 重量%,特别最多 2 重量%,非常尤其优选最多约 1 重量%,基于建筑材料、干灰浆配制剂、灰浆和 / 或混凝土的干固体。

[0060] 待用于依据本发明的应用中的有机季铵化合物和本发明混合物非常易于与建筑材料,特别是与含有与水搅拌的无机凝固组分的建筑材料相溶混。当有机季铵化合物和 / 或本发明混合物以粉末或颗粒形式存在时,它们通常具有非常好的可润湿性。此外,溶解性和可再分散性分别非常好,从而已与水接触几秒钟内,在任何情形中通过轻微搅拌,所述混合物完全溶解或再分散。此外,通常仅需要最少量的有机季铵化合物,这通常是非常有利

的。

[0061] 参考以下实施例解释本发明。

[0062] 粉末的制备

[0063] 实施例 1 :粉末 1 的制备

[0064] 在灰浆研磨器中将 87.5g 商购碳酸钙 / 镁 (Dolomit DR80C) 与 12.5g 苯扎氯铵 (Merck) 完全混合。结果是易于定量给料的均匀粉末状混合物。

[0065] 实施例 2 :粉末 2 的制备

[0066] 在 500ml 具有螺旋桨搅拌器的玻璃容器中、在 1,000rpm 搅拌和室温下,向 292g 皂化程度为 88 摩尔%和作为 4%溶液时的 **Höppler** 粘度为 4mPas 的 24% 聚乙烯醇溶液中加入 30g 苯扎氯铵 (Merck),在所述过程中苯扎氯铵完全溶解。将所得溶液用水稀释至 500-1,000mPas 的 Brookfield 粘度 (在 23°C 和 20rpm 下),随后在没有其它添加剂的情况下在入口温度为 120°C 下通过常规喷雾干燥将其干燥成浅黄色的易溶于水的粉末,在所述过程中没有在喷雾塔中观察到值得提及的结垢,且收率在正常范围内。

[0067] 实施例 3 :粉末 3 的制备

[0068] 将 90g 商购碳酸钙 / 镁 (Dolomit DR80C) 与 10g 粉末 2 (来自实施例 2) 混合。

[0069] B) 使用水泥基材料的应用特异性实验。

[0070] 实施例 4 :

[0071] 将 35.0 份白卜兰特水泥、19.2 份石英砂 (0.08-0.2mm)、41.0 份碳酸钙 Durcal 65、0.3 份纤维素醚 (作为 2% 水溶液时的粘度 :3,200mPas)、2.0 份颜料 Bayferrox 110 和 1.0 份建筑石灰充分混合,并将其用作基础干灰浆配方。向这些不同粉末加入来自表 1 的如下各种量,所述粉末可易于搅拌到灰浆基质中而不需要其它特殊混合工艺。在每种情形中均用 60mm 螺旋桨式搅拌器以 950rpm 速率将所述配方与 32 份水 (基于 100 份干配制剂) 混合 60 秒,其中搅拌下加入所示量的混合水。在 3 分钟陈化时间后,再次手动简单搅拌该灰浆,并用慢刀将其以 6mm 厚度应用于无釉瓷砖上至 (196mm×50mm) 大小,其中正好在之前用水饱和瓷砖。在每种情形中制备两个不同的样品,其中借助于垫板以 2.0mm 的层厚应用所述灰浆。

[0072] 接着,在冷却至 7°C 的环境室中直接将样品安装在具有恒定加热到 20°C 的水的容器内。构建所述容器从而使样品位于水面上方至少 5cm 且具有 45° 角的倾斜。覆盖和包覆未被样品覆盖的区域,从而使水蒸气穿过载体材料进入并穿过样品。在 7 天的贮存期后,在光学上就风化对所述表面进行评估 (眼睛和显微镜)。

[0073] 表 1 :用于风化评估的层厚为 2.0mm 的基于染色水泥基慢涂物料的应用特异性实施例。在所有实验中灰浆可加工性良好,并且在每种情形中灰浆稠度与参照例相当。

[0074]

实验编号	基础配方 [重量份]	粉末 编号	粉末含量 [重量份]	QAC- 含量 ^{a)} [重量%]	风化
1-a	98.5	N/A	0	0	非常明显

1-b	98.5	1	0.4	0.05	无
1-c	98.5	1	0.2	0.025	无
1-d	98.5 ^{b)}	1	0.2	0.025	无
1-e	100	c)	0.1	0.1	无
1-f	100	d)	d)	0.1	无

[0075] a) QAC 代表季铵化合物。

[0076] b) 向 98.5 重量份 (pbw) 基础配方另外加入 3pbw 商购的乙烯-乙酸乙烯酯分散体粉末。

[0077] c) 所用粉末是 Centrolex FSB (纯卵磷脂, 来自 Central Soya European Lecithins GmbH & Co KG ; Hamburg)。

[0078] d) 使用十六烷基三甲基氯化铵 (Dehyquart A CA, 来自 Cognis) 的水溶液代替粉末。

[0079] 结果清楚表明所述样品, 甚至在它们含有非常少量的季铵化合物时, 如此明显地降低了风化或甚至将其完全消除, 甚至在显微镜下也不可能观察到。在另一方面, 参照样品显示出非常明显的风化。

[0080] 实施例 5 :

[0081] 将 28.0 份白卜兰特水泥、25.0 份 0.1-0.3mm 的石英砂、8.0 份 0.7-1.2mm 的沙砾、35.0 份 1.5-2.2mm 的沙砾、0.05 份纤维素醚 (作为 2% 水溶液时的粘度 : 15,000mPas) 和 2.0 份颜料 Bayferrox 110 充分混合, 并将其用作基础干灰浆配方。在每种情形中将所述配方与 17 份水 (基于 100 份干配制剂) 混合, 并以与实施例 4 类似的方式进行测试。

[0082] 表 2 : 用于风化评估的层厚为 2.2mm 的基于装饰性有色灰泥的应用特异性实施例。在所有实验中灰浆可加工性良好, 并且在每种情形中灰浆稠度与参照例相当。

[0083]

实验编号	基础配方 [重量份]	粉末 编号	粉末含量 [重量份]	QAC-含量 ^{a)} [重量%]	风化
2-a	100	N/A	0	0	非常明显
2-b	100	1	0.4	0.05	无
2-c	100	2	0.16	0.05	无
2-d	100	2	0.05	0.006	无
2-e	100	3	1.6	0.05	无

2-f	100	3	0.8	0.025	无
2-g	100	3	0.4	0.012	无
2-h	100	2	0.32	0.1	无

[0084] a) 见表 1

[0085] 所列结果表明甚至非常少量（例如仅 0.006 重量%，基于干固体）的季铵化合物也在装饰性有色灰泥中引起了非常明显的风化降低，从而没有肉眼可识别出的变色。此外，其它灰浆性能没有改变或者仅发生完全可忽略的改变，为其是新鲜灰浆或在凝固状态。