

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C04B 24/04

C04B 28/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97126255.1

[45] 授权公告日 2002 年 7 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1088047C

[22] 申请日 1997. 12. 24

[21] 申请号 97126255.1

[30] 优先权

[32] 1996. 12. 24 [33] DE [31] 19654429.7

[73] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 H·J·拉斯 M·布拉姆 J·马扎内克

H·科贝尔 M·舍恩菲尔德

D·克内费尔 K·-G·波特格尔

A·雷恩施米特

[56] 参考文献

JP-8-183646 1996. 7. 16 C04B28/02

JP-8-217516 1996. 8. 27 C04B28/02

审查员 苗 强

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 作为混凝土添加剂的非离子、水分散的聚异氰酸酯

[57] 摘要

本发明涉及通过在混合操作以前或期间,将具有如下组成的水分散聚异氰酸酯掺入灰浆/混凝土组合物中,制备灰浆/混凝土组合物的方法,所述组成为: a) 具有平均异氰酸酯官能度为 1.8-4.0, b) 包含 4.0-25.0% (重量) 的脂族和/或环脂族键合的异氰酸酯基(以 NCO 计算,分子量=42)和, c) 含有 5-80% (重量) 的在聚醚链中的环氧乙烷单元(以 C₂H₄O 计算,分子量=44),其中, d) 所述聚醚链含有平均 5-50 环氧乙烷单元。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种混合无机粘合剂、集料、水和可选的其它添加剂制备灰浆/混凝土组合物的方法, 其特征在于, 在混合操作以前或期间, 将具有如下组成的水分散聚异氰酸酯掺入灰浆/混凝土组合物中, 所述组成为:

a) 具有平均异氰酸酯官能度为 1.8-4.0,

b) 包含 4.0-25.0% (重量) 的脂族和/或环脂族键合的异氰酸酯基(以 NCO 计算, 分子量=42)和

c) 含有 5-80% (重量) 的在聚醚链中的环氧乙烷单元(以 C_2H_4O 计算, 分子量=44), 其中

d) 所述聚醚链含有平均 5-50 环氧乙烷单元。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述水分散的聚异氰酸酯

a) 具有平均异氰酸酯官能度为 1.8-3.5,

b) 包含 6.0-21.5% (重量) 的脂族键合的异氰酸酯基(以 NCO 计算, 分子量=42)和

c) 含有 5-75% (重量) 的在聚醚链中的环氧乙烷单元(以 C_2H_4O 计算, 分子量=44), 其中

d) 所述聚醚链含有平均 5-25 环氧乙烷单元。

3. 权利要求 2 的方法, 其中所述水分散的聚异氰酸酯是通过使由 1,6-二异氰酸根合己烷制备的聚异氰酸酯与含有平均 5-25 环氧乙烷单元的聚乙二醇单甲醚反应制备的, 其中所述聚异氰酸酯具有的异氰酸酯基含量为 19-24% (重量) 和 1,6-二异氰酸根合己烷单体的含量低于 0.5% (重量) 并包含异氰脲酸酯基和可选的 uretdione 基和/或脲基甲酸酯基。

4. 权利要求 2 的方法, 其中所述水分散的聚异氰酸酯是通过使 1,6-二异氰酸根合己烷与含有平均 5-25 个环氧乙烷单元的聚乙二醇单甲

醚, 以 NCO/OH 当量比为 6:1-50:1, 在可加速脲基甲酸酯基和可选异氰酸酯基和/或 uretdione 基形成的化合物存在下反应, 并分离未反应的 1,6-二异氰酸根合己烷单体, 直到所述残留单体含量低于 0.5% (重量)为止来制备的。

5 5.权利要求 1 的方法, 其中所述水分散的聚异氰酸酯

a)具有平均异氰酸酯官能度为 1.8-3.5,

b)包含 4.0-13.0% (重量)的环脂族键合的异氰酸酯基(以 NCO 计算, 分子量=42)和

10 c)含有 10-70% (重量)的在聚醚链中的环氧乙烷单元(以 C_2H_4O 计算, 分子量=44), 其中

d)所述聚醚链含有平均 5-25 环氧乙烷单元。

6.权利要求 5 的方法, 其中所述水分散聚异氰酸酯是通过使 4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷与含有平均 5-25 环氧乙烷单元的聚乙二醇单甲醚, 以 NCO/OH 当量比为 6:1-50:1, 在可加速脲基甲酸酯基和可选异氰酸酯基和/或 uretdione 基形成的化合物存在下反应, 并分离未反应的 4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷单体, 直到所述残留单体含量低于 0.5% (重量)为止来制备的。

7.根据权利要求 1 的方法, 其中所述水分散的聚异氰酸酯的含量为基于所述灰浆/混凝土组合物的粘合剂含量的多至 10% (重量)。

20 8.根据权利要求 2 的方法, 其中所述水分散的聚异氰酸酯的含量为基于所述灰浆/混凝土组合物的粘合剂含量的多至 10% (重量)。

9. 根据权利要求 3 的方法, 其中所述水分散的聚异氰酸酯的含量为基于所述灰浆/混凝土组合物的粘合剂含量的多至 10% (重量)。

25 10.根据权利要求 4 的方法, 其中所述水分散的聚异氰酸酯的含量为基于所述灰浆/混凝土组合物的粘合剂含量的多至 10% (重量)。

11.根据权利要求 5 的方法, 其中所述水分散的聚异氰酸酯的含量为基于所述灰浆/混凝土组合物的粘合剂含量的多至 10% (重量)。

12. 根据权利要求 6 的方法, 其中所述水分散的聚异氰酸酯的含

量为基于所述灰浆/混凝土组合物的粘合剂含量的多至 10% (重量).

说明书

作为混凝土添加剂的非离子、水分散的聚异氰酸酯

5 本发明涉及在生产高密度/高强度的灰浆或混凝土组合物中,作为无机粘合剂的调节剂的,具有脂族和/或环脂族键合的异氰酸酯基的,非离子改性、水分散的聚异氰酸酯的用途。

10 常规的混凝土/灰浆组合物包含无机粘合剂例如水泥;集料例如石子或砂子;水;也可选其它的调节剂和/或添加剂。在本文中,混凝土和灰浆在建筑材料用语中的唯一差异是所用集料的最大粒度。当其最大粒度高至4毫米时,该混合物一般称为灰浆,而使用较粗的集料时,该混合物一般称为混凝土。因而,在本发明中,术语“混凝土”和“灰浆”不做进一步的区分,而这两个术语同样代表基于无机粘合剂的任何无机建筑材料。

15 现在,塑料不断增加地用作调节剂,以改善混凝土的加工性能和适用性能,例如增加强度或耐化学剂性。例如, H. Schorn, Betone mit Kunststoffen 在[Concretes Containing Plastics](Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften, Berlin 1991, 25 页)中综述了已经尝试用作使混凝土改性的各种聚合物。

20 也已经提出聚异氰酸酯作为可能的混凝土调节剂。在 DE-A 1924468 中,介绍了作为水泥混合物合适的的调节剂的芳族聚异氰酸酯例如二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)或它们的衍生物。用于此目的的脂族六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的缩二脲和聚氨酯已经被公开。当在制备地板覆盖材料中,使这些聚异氰酸酯(单独或
25 与其它异氰酸酯反应活性聚合物混合)与混凝土组合物混合时,据说加速完全硬化导致该地板覆盖材料很快就可以在其上面行走。EP-A 23579 也公开了在加入少量的有机、优选芳族聚异氰酸酯后,使混凝

土/灰浆组合物更迅速完全硬化的作用。

在这两篇文献中，仅仅使用了疏水的聚异氰酸酯，它们与水完全不相容，并且甚至共同使用大量的有机溶剂时也不能将其均匀地拌入无机粘合剂中。然而，所述聚异氰酸酯成分在粘合剂混合物中近可能均匀的分布是在无机粘合剂母体中形成均匀的聚合物骨架并进而达到混凝土中的最佳的最终性质的基本先决条件。

EP-A 181261 公开聚异氰酸酯的微细的含水分散体用于混凝土内部碳酸化的用途。其中，唯一使用的聚异氰酸酯是疏水 MDI，使用高速搅拌器将它以油包水乳液的形式(即按 4:1-2:1 的重量比预先与水混合)加入混凝土组合物中。尽管使用高剪切力得到的 MDI 包水乳液在离析中显示有限的稳定性，可以证明当将后者乳液拌入过量的含水体系例如混凝土混合物中时，立即发生相分离，得不到微细的水包油乳液。根据 EP-A 181261 的方法，也不可能将聚异氰酸酯以充分均匀的方式掺入混凝土或灰浆组合物中。

根据 DE-A 2300206 的介绍，通过将疏水聚异氰酸酯与水溶性聚合物例如纤维素衍生物、聚乙烯醇或聚醚醇混合，也可选包括其它乳化剂，可以明显改善疏水聚异氰酸酯与水泥组合物的相容性。然而，甚至共同使用有机溶剂，也只能使所形成的含水的水泥混合物保持其可加工性为不实用的短短几分钟。此外，加入该粘合剂中的大量的水溶性聚合物提供永久的亲水性，它使混凝土具有不需要的高的水吸附性。

US-P 4143014 公开用于将疏水聚异氰酸酯掺入含水体系中的高度专一性的方法。根据该方法，在聚氨酯化反应开始后，但是仍在其终止以前的短时间内，可以拌入水溶性聚醚二醇与根据当量过量的 MDI 的混合物，形成水中澄清、稳定的溶液。根据 US-P 4228053，据说该溶液也适用于改善混凝土的强度和耐性。由 MDI 和聚醚醇制备的反应混合物显示几分钟的充分与水混合的准确时刻取决于所用聚醚二醇的类型，并且只能够通过费力的预实验来确定。因而，该方法不能

用于工业化操作。

通过加入聚异氰酸酯使混凝土改性的所有先有方法或者需要使用其它的有机化合物例如溶剂或特定的水溶性聚合物(它引起生态学上的问题)或者它们需要特殊的混合设备例如高速搅拌器,以便使所述疏水性聚异氰酸酯成分与无机粘合剂混合,甚至较低程度的混合。

已经做出尝试,通过使用作为无机粘合剂调节剂的自分散聚异氰酸酯[通过掺入离子基已经使其亲水性改性(DE-A 2359611)],来避免上述缺点。可以将所述含有盐基的聚异氰酸酯以非常微细的方式拌入含水体系中,而不需要高剪切力,然而,它们在储存中的稳定性是非常差的。甚至在室温下,离子基的已知催化活性也可以引起异氰酸酯基的聚合,例如,经三聚合成为聚异氰脲酸酯或伴随形成 α -尼龙结构,它导致所述产物胶凝(一般在几天内)。

本发明的目的是提供新的异氰酸酯-官能化的调节剂,以便改善混凝土的加工性和适用性能,它不具有现有技术调节剂的缺点。这些新的调节剂应该在储存中稳定,不含有机溶剂,应该容易拌入含水体系中,而不需要特殊的混合设备,及应该提供具有可能最小粒度的和最大稳定性的分散体。在这些分散体中,所述异氰酸酯/水的反应应该进行得近可能地慢,以保证所述混凝土组合物留有足够的加工时间。

通过使用作为无机粘合剂调节剂的已知的水分散聚异氰酸酯可以达到本目的。在下文中将详细介绍的本发明是基于如下惊人的发现,即:甚至只将非常少量的水分散聚异氰酸酯共混物(已使用非离子基使其具有亲水性)加入普通混凝土或灰浆组合物中,可引起其机械性能例如压缩性、拉伸强度和弹性的显著改善。特别令人惊奇的是,尽管在异氰酸酯-水反应中,混凝土组合物中产生二氧化碳和其后不可避免地发生内部碳酸化过程,但是对其强度和耐性没有可察觉的副作用。

本发明涉及通过在混合操作以前或期间,将具有如下组成的水分散聚异氰酸酯掺入灰浆/混凝土组合物中,制备灰浆/混凝土组合物的方

法, 所述组成为:

a)具有平均异氰酸酯官能度为 1.8-4.0,

b)包含 4.0-25.0% (重量)的脂族和/或环脂族键合的异氰酸酯基(以 NCO 计算, 分子量=42)和

5 c)含有 5-80% (重量)的在聚醚链中的环氧乙烷单元(以 C_2H_4O 计算, 分子量=44), 其中

d)所述聚醚链含有平均 5-50 环氧乙烷单元.

10 根据本发明所用的混凝土调节剂为已知的水分散聚异氰酸酯, 它们具有脂族和/或环脂族键合的异氰酸酯基, 用包含非离子基的聚醚醇使其具有亲水性.

15 用于制备水分散的聚异氰酸酯的原料化合物选自具有分子量为 140-400 并包含脂族和/或环脂族键合异氰酸酯基的二异氰酸酯, 它们可以通过光气化或通过无光气方法例如通过相应聚氨酯的分解来制备. 其实例包括 1,4-丁烷二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、1,5-二异氰酸根合-2,2-二甲基戊烷、2,2,4-或 2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、1,10-二异氰酸根合癸烷、1,3-和 1,4-二异氰酸根合环己烷、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基-环己烷(异氟尔酮二异氰酸酯 IPDI)、4,4'-二异氰酸根合环己基甲烷、1,3-二异氰酸根合-2(4)-甲基环己烷和它们的混合物. 也适用的是通过掺入
20 uretdione、异氰脲酸酯、聚氨酯、脲基甲酸酯、缩二脲、亚氨基噁二嗪二酮和/或噁二嗪三酮基使已有的二异氰酸酯改性制备的聚异氰酸酯, 它们在例如 DE-A1670666、DE-A3700209 和 DE-A3900053 或在 EP-A336205 和 EP-A339396 中被介绍.

25 优选的原料化合物为 HDI、IPDI、4,4'-二异氰酸根合-二环己基-甲烷、其混合物和由这些二异氰酸酯制备的聚异氰酸酯的衍生物.

适合于制备所述水分散聚异氰酸酯的亲水性聚醚醇是每个分子具有平均 5-50 环氧乙烷单元的单羟基或多羟基聚亚烷基氧化物聚醚醇, 它们是以已知方式, 通过适合的起动分子(starter molecule)的烷氧

化制备的。合适的起动分子包括具有分子量为 32-300 的单羟基或多羟基醇。其实例包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、戊醇异构体、己醇、辛醇和壬醇、正癸醇、正十二醇、正十四醇、正十六醇、正十八醇、环己醇、甲基环己醇异构体、羟甲基环己烷、3-methyl-3-hydroxymethyloxetane、1,2-乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、丁二醇异构体、戊二醇、己二醇、庚二醇和辛二醇、1,2-和 1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、4,4'-(1-甲基亚乙基)-二环己醇、1,2,3-丙三醇、1,1,1-羟甲基乙烷、1,2,6-己三醇、1,1,1-三羟甲基丙烷、2,2-双(羟甲基)-1,3-丙二醇和 1,3,5-三(2-羟乙基)异氰脲酸酯。

环氧乙烷和环氧丙烷是优选用于所述烷氧化反应的亚烷基氧化物，并可以以任何顺序或以混合物用于该烷氧化反应中。聚醚醇的实例为纯的聚环氧乙烷聚醚醇或其中亚烷基氧化物单元含有至少 70% (摩尔)，优选 80% (摩尔)的环氧乙烷单元的聚亚烷基氧化物聚醚。

优选的聚亚烷基氧化物聚醚醇为那些由作为起动分子的具有分子量为 32-150 的一元醇制备的化合物。更优选包含平均 5-50，最优选 5-25 个环氧乙烷单元的纯的聚乙二醇单甲基醚醇。

根据本发明作为混凝土调节剂使用的水分散聚异氰酸酯的制备是公知的，并可以根据 EP-A 206059、EP-A 540985 或 US-P5200489(在此结合到本发明中作为参考)中所述方法进行，即通过使具有脂族和/或环脂族键合异氰酸酯基的聚异氰酸酯与前述亲水单官能团的聚醚醇反应来制备。

在 EP-A 486881 中介绍的无水聚异氰酸酯组合物也适用于作为混凝土调节剂，它是通过使单官能聚醚醇与简单的二异氰酸酯反应，然后将所生成的聚醚聚氨酯与脂族和/或环脂族聚异氰酸酯混合制备的。

含有脲基甲酸酯基和可选异氰脲酸酯基和/或 uredione 基的水分散聚异氰酸酯作为混凝土调节剂也是适合的。例如根据 EP-A 524500、EP-A 566037、EP-A 682012 或 US-P 5086175(在此结合到本发明中作

为参考), 通过可加速脲基甲酸酯基形成和可选异氰酸酯基三聚合和/或二聚合的化合物的存在下, 以 NCO/OH 当量比为 5:1-50:1 下, 使单体脂族和/或环脂族二异氰酸酯与聚醚醇反应, 然后分离未反应的二异氰酸酯单体, 直到其残留量低于 0.5%(重量)为止, 可以得到上述聚异氰酸酯。

在 US-P 5373050 (在此结合到本发明中作为参考)或 JP 95/113005 中所述的水分散的聚异氰酸酯也可以根据本发明用作混凝土调节剂, 它除了亲水性聚环氧乙烷聚醚外也包含疏水性成分例如脂肪醇或羟基官能化的脂肪酸酯。

除了所述的且只包含脂族和/或环脂族键合的异氰酸酯基的水分散聚异氰酸酯外, 也可以使用也具有芳族键合异氰酸酯基, 优选基于游离异氰酸酯基总量为不足用量的水分散聚异氰酸酯, 只要这些芳族聚异氰酸酯满足 a)-d)下的特定条件即可。该混合的脂族/芳族聚异氰酸酯也是公知的, 并可以根据例如 EP-A680983, 通过使聚环氧乙烷聚醚与基于 HDI 的聚异氰酸酯和基于 2,4(6)-二异氰酸根合甲苯(甲苯二异氰酸酯 TDI)的聚异氰酸酯的混合物反应来制备。

不管其所选的制备方法如何, 水分散聚异氰酸酯可用作生产灰浆组合物或混凝土中无机粘合剂的调节剂, 它们具有平均异氰酸酯官能度为 1.8-4.0, 优选 1.8-3.5 及包含 4.0-25.0%(重量)的脂族和/或环脂族键合的异氰酸酯基和 5-80% (重量)的在聚醚链中键合的环氧乙烷单元, 其中所述聚醚链含有平均 5-50, 优选 5-25 环氧乙烷单元。更优选所述聚异氰酸酯包含 6.0-21.5% (重量)的脂族键合的异氰酸酯基和 5-75% (重量)的环氧乙烷在聚醚链中键合的单元或它们包含 4.0-13.0% (重量)的环脂族键合的异氰酸酯基和 10-70% (重量)的环氧乙烷在聚醚链中键合的单元。

特别优选的混凝土调节剂为通过使基本上包含异氰脲酸酯基和可选 uretdione 基和/或脲基甲酸酯基及具有异氰酸酯的含量为 19-24% (重量)和游离 HDI 单体含量低于 0.5% (重量) 的 HDI 基聚异氰酸酯与

具有平均 5-25 环氧乙烷单元的聚乙二醇单甲醚反应制备的水分散聚异氰酸酯或通过可加速脲基甲酸酯基形成和可选异氰酸酯基三聚合和/或二聚合的化合物的存在下,以 NCO/OH 当量比为 6:1-50:1 下,使 HDI 或 4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷与这些聚醚反应,然后分离未反应的二异氰酸酯单体,直到其残留量低于 0.5%(重量)为止制备的水分散聚异氰酸酯。

根据本发明,将所述水分散聚异氰酸酯加入任何混凝土或灰浆混合物中,以改善其加工性和适用性能。已知由无机粘合剂、集料、水和可选其它的调节剂和添加剂制备混凝土,例如参见 Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie,第 4 版,第 8 卷,Verlag Chemie, Weinheim, 314-326 页。

术语“无机粘合剂”一般用于描述矿物质,作为物理和/或化学过程的结果,它们在吸收水分后,完全硬化像石头一样。其实例包括卜特兰水泥、卜特兰冶金水泥、卜特兰粉煤灰水泥、卜特兰石灰石水泥、卜特兰粉煤灰冶金水泥、矿渣水泥、特殊水泥(例如具有高耐硫酸盐性、低的水合热或低碱含量的水泥)、合成无水石膏、石膏或生石灰。

可以用作集料的特别是天然或合成的、密实的或多孔的石头,例如沙、石子、粉碎的石头、碎石块、粉碎的石质细集料、泡沫熔岩、粉碎的熔渣、花岗石、玄武石、浮石、粘土、粘土页岩、页岩、粉煤灰或蛭石,及在具体情况下也包括金属或有机集料。

其它为了影响新的或硬化的混凝土性质,以所需方式加入的调节剂和添加剂可选用在混凝土的生产中。术语“混凝土调节剂”指的是以 5%(重量)或以下的用量(因而,从体积上考虑是微不足道的)加入混凝土中的物质。其实例包括用于预应力混凝土的混凝土稀释剂(fluidifiers)、加气剂、混凝土防水剂、缓凝剂或加速剂和注入助剂。

将“混凝土添加剂”以比所述调节剂大得多的用量加入混凝土中。这些“混凝土添加剂”的实例包括尤其矿物质,例如石粉、粉煤灰、高炉矿渣或粗面凝灰岩,也包括塑料或颜料/水泥着色剂。

根据本发明，将所述水分散聚异氰酸酯以基于所述粘合剂重量的多至10% (重量)，优选0.5-5% (重量)的用量加入灰浆或混凝土组合物中。可将其在混合操作之前或期间的任何时刻加入，可直接加入或以全部或部分与水混合的所述聚异氰酸酯的含水分散体的形式加入。

5 所述水分散聚异氰酸酯一般以无溶剂的形式使用。然而，它们可选以对异氰酸酯基为惰性的合适溶剂中的溶液形式(尽管不优选)加入。合适溶剂的实例包括乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单甲醚乙酸酯或乙二醇单乙醚乙酸酯、1-甲氧基丙基-2-乙酸酯、2-丁酮、4-甲基-2-戊酮、环己酮、甲苯和它们的混合物。也适用的溶剂还有丙二醇二乙酸酯、二甘醇二甲醚、二甘醇乙醚乙酸酯、二甘醇丁醚乙酸酯、N-甲基吡咯烷酮 N-甲基己内酰胺，及这些溶剂和/或上述溶剂的混合物。

10 由于所述水分散聚异氰酸酯的优越的乳化性，也可将其以非常细的和完全均匀的形式拌入混凝土或灰浆组合物中，而不需要特殊的混合设备例如高速搅拌器。甚至只加入少量也使所述粘合剂混合物的加工性和适用性能得到显著的改善。作为新的灰浆组成显著改善流动性的结果，与未改性的样品相比，根据本发明改性的灰浆中，水/水泥比(w/c)显著降低。因为只需要混入较少的水，完全硬化的聚异氰酸酯改性灰浆具有更高的密度。这表明在机械性质方面显著的改善，其中，例如增加抗压强度和拉伸弯曲强度、改善抗冻熔循环性和抗化学侵蚀性。

20 在含水体系中，根据本发明作为调节剂使用的水分散聚异氰酸酯形成稳定的、微细乳液或溶液，其中异氰酸酯基与水的反应进行得很慢。因而，所述混凝土或灰浆组合物供加工的时期是不受使用本发明的聚异氰酸酯的限制。

25 加入具有脂族和/或环脂族键合的异氰酸酯基的水分散聚异氰酸酯混合物制备的混凝土或灰浆组合物可以用于一般使用普通建筑材料的建筑工程的各个方面。它们特别适合用于要求高机械强度和化学耐性的用途，例如用在建筑工程和土木工程中，用作地板覆盖材料、筑

路或用于不渗透的工业用表面。

下列实施例用来进一步解释本发明。除非另外指明，所有的百分比按重量计算。

5 实施例

制备原料化合物

水分散聚异氰酸酯混合物 Z 1)

10 将 25 份(重量)具有数均分子量为 350 的，用甲醇引发的单官能团的聚环氧乙烷聚醚于室温，搅拌下加入 75 份(重量)包含异氰酸酯基和具有 NCO 含量为 21.5%，平均 NCO 官能度约为 3.8，在 23 °C 下的粘度为 3000mPa.s 及游离单体含量为 0.1% HDI 单体的 HDI 基聚异氰酸酯中，然后加热到 100 °C，3 小时。在冷却到室温后，得到具有下列性质的实际上无色、澄清的聚异氰酸酯：

NCO 含量:	13.1%
HDI 单体:	0.07%
粘度(23 °C)	3400 mPa.s
环氧乙烷单元含量(计算值):	22.7%
NCO 官能度(计算值):	约 3.1

15 水分散聚异氰酸酯 Z 2)

20 将新制备的 0.2 份(重量)的辛酸锡(II)在 0.6 份(重量)具有数均分子量为 350 并用甲醇引发的单官能聚环氧乙烷聚醚中的催化剂溶液于室温，搅拌下加入 70 份(重量)的 HDI 中，然后加热到 85-90 °C。在该温度下，再滴加 29.4 份(重量)同样的聚醚。由于放热反应的结果，该混合物的温度升到 110 °C。当加毕后继续在 90-95 °C 搅拌约 30 分钟，直到 NCO 含量达到 27.8% 为止。通过加入 0.1 份(重量)的磷酸二丁酯终止反应，并在薄膜蒸发仪中，于 130 °C 和 0.1 mbar 压力下分离出未反应的 HDI 单体。得到具有下列性质的，实际上无色、澄清的包含脲基

甲酸酯基的聚异氰酸酯:

NCO 含量:	10.4%
HDI 单体:	0.2%
粘度(23 °C)	240 mPa.s
环氧乙烷单元含量(计算值):	47.2%
NCO 官能度(计算值):	2.0

5

水分散聚异氰酸酯 Z 3)

10 将新制备的 0.1 份(重量)的乙酰丙酮锌在 0.3 份(重量)具有数均分子量为 350 并用甲醇引发的单官能团的聚环氧乙烷聚醚中的催化剂溶液于室温, 搅拌下加入 80 份(重量)的 4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷中, 然后加热到 90-95 °C. 然后, 再滴加 19.7 份(重量)的所述聚醚. 由于放热反应的结果, 该混合物的温度升到约 105 °C. 当加毕后继续在 100 °C 搅拌 2-3 小时, 直到 NCO 含量达到 20.8% 为止. 通过加入 0.1 份(重量)的间苯二酰氯终止反应, 并在薄膜蒸发仪中, 于 170 °C 和 0.1 mbar 压力下分离出未反应的二异氰酸酯单体. 得到具有下列性质的,

15 浅黄色、澄清的包含脲基甲酸酯基的聚异氰酸酯:

NCO 含量:	7.6%
4,4'-异氰酸根合二环己基甲烷单体:	0.3%
粘度(23 °C)	8200mPa.s
环氧乙烷单元含量(计算值):	41.5%
NCO 官能度(计算值):	2.0

水分散聚异氰酸酯 Z 4)

将 3 份(重量)的正丁醇于 50 °C 加入由 52 份(重量)的包含 uretdione

基和异氰脲酸酯基，具有的 NCO 含量为 21.8%，平均 NCO 官能度为约 2.5，在 23 °C 下的粘度为 170mPa.s 及单体含量为 0.2% 的 HDI 单体的 HDI 基聚异氰酸酯，及 23 份(重量)的 2,4-二异氰酸根合甲苯(TDI)制备的混合物中，然后搅拌直到 NCO 含量降到 26.1%为止。使该产物冷却到 40 °C，加入 0.075 份(重量)的三聚催化剂(在 40%乙酸丁酯中的基于苯酚/二甲胺的 Mannich 碱)，使其混合物保持在原有温度下达 72 小时，直到 NCO 含量为 18.5%为止。通过加入 0.05 份(重量)的对甲基苯磺酸甲酯终止三聚作用。将 22 份(重量)用甲醇引发的及具有数均分子量为 550 的单官能环氧乙烷聚醚加入所生成的聚异氰酸酯中，于 50 °C 搅拌，直到 NCO 含量达到 12.7%为止。冷却到室温后，得到具有下列性质的，实际上无色、澄清的聚异氰酸酯：

NCO 含量:	12.7%
脂族键合 NCO 含量(计算值):	7.1%最小值
芳族键合 NCO 含量(计算值):	5.6%最大值
粘度(23 °C):	8000 mPa.s
TDI 单体:	0.08%
HDI 单体:	< 0.03%
环氧乙烷单元含量(计算值):	20.7%
NCO 官能度(计算值):	约 2.3

聚异氰酸酯乳液的制备

在所有情况下，将 100 份(重量)的水加入在烧杯中的 10 份(重量)的聚异氰酸酯 Z1)-Z4)中，人工搅拌 2 分钟。就聚异氰酸酯 Z1)和 Z4)而言，形成微细的、带蓝色的乳液，而就聚异氰酸酯 Z2)和 Z3)而言，形成实际上澄清的溶液。在于 23 °C 下，放置 180 分钟后，所有乳液和溶液均稳定；在任何一种情况下，均未观察到有任何沉淀、底沉淀物或二氧化碳产生。

为了进行比较，根据 EP-A 181261 的实施例 1，将 5 份(重量)的

水加入在搅拌下的烧杯中的包含 65%的 2,4'-和 35%的 4,4'-MDI，具有的 NCO 含量为 32.0%及于 23 °C 下的粘度为 30 mPa.s 的 20 份(重量)的液体蒸馏后的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)中。用高速搅拌器，以 2000 rpm 将该混合物预混合，形成乳状棕色的乳液。然后，将 97.5 份(重量)的水加入在第二个烧杯中的一半量[12.5 份(重量)]的后一油包水乳液中，如前所述，人工搅拌 2 分钟。得不到均匀的乳液。而是，加入水后，立即发生析相作用。放置 15 分钟后，由于二氧化碳的产生，在两个烧杯中的 MDI-水混合物都显示明显的泡沫。

实施例 1-4：聚异氰酸酯改性灰浆组合物的制备

根据 DIN EN 196 部分 1，由作为粘合剂的普通商品卜兰特水泥(DIN 1164-CEM I 42.5 R)和作为集料的 CEN 标准沙(DIN EN 196)制备新的和硬化的灰浆试样。为此，将所述粘合剂和混合水加入混合池中，并以低的搅拌速度预混合 30 秒钟(水平 1)。然后，以同样的搅拌速度，在 30 秒钟内，加入所述集料，然后，以高搅拌速度(水平 2)再混合 30 秒钟。在凝结(setting)90 秒钟后，以水平 2，将所述灰浆再搅拌 60 秒钟。在所有情况下，将用作调节剂的水分散聚异氰酸酯(Z1)-Z4)以基于所述混合物中粘合剂含量的 2%的用量加入混合水中，并用棒混合机(bar mixer)，以 12000 rpm，分散 20 秒钟。通过改变加入的水量，均匀地调节所述灰浆的坍落度(slump)到 170 ± 5 mm。

测定每一个所形成的新的灰浆组合物的水/水泥比(w/c)、空气含量和表观密度。其值列于表 1 中。为了进行比较，用类似的方法制备未改性的灰浆。

表 1：新灰浆的 w/c 比例、空气含量和表观密度

实施例	调节剂	W/c	空气含量 [vol.%]	新灰浆的表观密度 [kg/dm ³]
对比例	-	0.47	5.3	2.25
1	Z1)	0.35	5.8	2.24
2	Z2)	0.41	7.1	2.21
3	Z3)	0.33	5.2	2.33
4	Z4)	0.36	7.5	2.25

比较 w/c 比例显示所述水分散聚异氰酸酯对新灰浆组合物改善流动性的作用。

在水合作用 7 天和 28 天后,测定所述聚异氰酸酯改性灰浆的拉伸弯曲强度和抗压强度及弹性动态模量(E 模量),以说明所述硬化灰浆的性质。根据 DIN EN 196 部分 1,制备 40 x 40 x 160 mm 的棱柱体作为试样。根据加入聚异氰酸酯的类型,硬化后(制备后 1-3 天),使所述试样脱模。然后,将该标准棱柱在 20 °C 水下储存,直到制备后第 7 天为止,然后,将其在可控气候下[23 °C/50%相对空气湿度(DIN 50014)]储存,直到试验结束。

表 2 显示与相应的未改性样品相比改性灰浆的硬化灰浆性质。根据本发明制备的所有灰浆(实施例 1-4)具有显著高于未改性样品的强度。部分测定值显著高于对比样品。

尽管以上从说明的角度已经详细地介绍了本发明,然而,可以理解,该细节仅是为了说明,只要在权利要求书的范围内,不违背本发明的精神和范围,本领域的技术熟练人员可以做出改变。

表 2: 在 7 天和 28 天的水合作用后的弯曲拉伸强度和抗压强度及动态 E 模量

实施例	调节剂	[d]后脱模性	弯曲拉伸强度 [N/mm ²] ^{a)}		抗压强度 [N/mm ²] ^{a)}		动态 E 模量 [N/mm ²] ^{a)}	
			7 天	28 天	7 天	28 天	7 天	28 天
对比例	-	1	7.60 (100%)	9.55 (100%)	48.6 (100%)	61.5 (100%)	40150 (100%)	++37700 (100%)
1	Z1)	3	10.44 (137%)	13.33 (140%)	80.6 (166%)	101.6 (165%)	50050 (125%)	52050 (138%)
2	Z2)	3	9.68 (127%)	10.39 (109%)	61.8 (125%)	85.3 (139%)	43100 (107%)	45150 (120%)
3	Z3)	1	10.64 (140%)	14.55 (152%)	78.4 (161%)	98.3 (160%)	50950 (127%)	49950 (132%)
4	Z4)	1	7.75 (102%)	9.93 (104%)	61.7 (127%)	81.8 (133%)	49350 (123%)	49000 (130%)

a) 在所有情况下, 百分数指的是对比例灰浆的值。