



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101268028 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200680034148. 0

(22) 申请日 2006. 08. 10

(30) 优先权数据

102005037777. 7 2005. 08. 10 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 03. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/007935 2006. 08. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02007/017286 DE 2007. 02. 15

(73) 专利权人 建筑研究和科技有限公司

地址 德国特罗斯特贝格

(72) 发明人 P·加贝尔雷 M·席纳贝克

S·弗莱德里奇 U·霍兰德

M·艾伯温 P·维斯 M·舒贝克

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 刘明海

(51) Int. Cl.

C08L 5/00 (2006. 01)

C04B 40/00 (2006. 01)

C04B 24/16 (2006. 01)

C04B 24/38 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4218262 , 1980. 08. 19, 全文 .

CN 1523048 A, 2004. 08. 25, 全文 .

US 5432215 A, 1995. 07. 11, 全文 .

EP 530768 B1, 1992. 09. 02, 全文 .

DE 2200163 A1, 1973. 07. 19, 全文 .

审查员 季茂源

权利要求书 9 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

用于建筑化学应用的添加剂

(57) 摘要

本发明提出一种用于建筑化学应用的添加剂,其包含具有流变增强性能的有机和/或无机芯组分A)和充当涂层的利用物理和/或化学相互作用施加到其上的壳组分B)。组分A)应该是在最终应用中具有增粘性的非纤维素型水溶性和/或水溶胀性和/或吸水性化合物。壳组分B)应该优选为能在建筑化学应用的过程中以延时方式释放组分A)的成膜聚合物,例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯和聚乙二醇。组分B)可以由几层构成并包含至少一层反应性层。该新型添加剂可用作在漆中具有延时起始的作用以及在基于无机粘结剂的建筑材料体系中用于时间上控制粘度增加或流变性发展的添加剂。

1. 用于建筑化学应用的添加剂,其包含具有流变增强性能的有机和/或无机芯组分A)和充当涂层的利用物理和/或化学相互作用施加到其上的壳组分B),其中组分A)由选自寡糖、多糖、含磺基的共聚物、基于丙烯酰胺的共聚物和其它能形成水胶体或形成水凝胶的物质的至少一种化合物构成,其中所述能形成水胶体或形成水凝胶的物质是基于丙烯酸或丙烯酰胺衍生物的含有阳离子和/或阴离子电荷的聚电解质,并且其中壳组分B)形成化学和/或物理交联。

2. 根据权利要求1的添加剂,其特征在于所述多糖是淀粉醚、文莱胶、定优胶、黄原胶、壳聚糖或瓜耳胶衍生物。

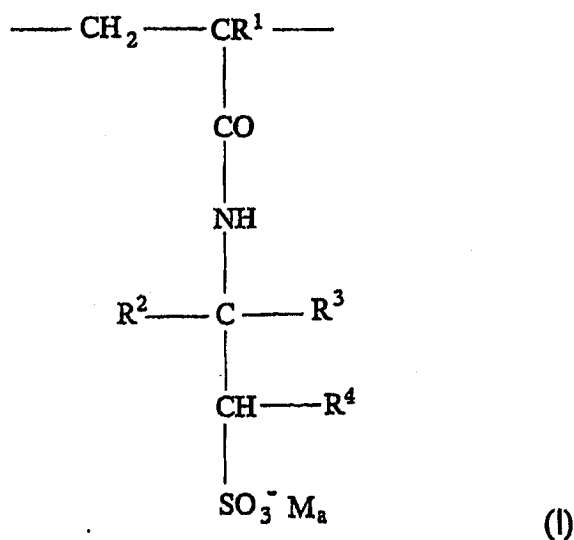
3. 根据权利要求1的添加剂,其特征在于组分A)具有至少一种下列性质:塑性和/或动态粘度、流动极限、震凝性、触变性。

4. 根据权利要求1的添加剂,其特征在于组分A)在最终应用中具有增粘性。

5. 根据权利要求1的添加剂,其特征在于所述含磺基的共聚物由最多至4种结构基团构成。

6. 根据权利要求5的添加剂,其特征在于该添加剂是水溶性或水溶胀性含磺基的共聚物,其含有

a) 3至96摩尔%的式I的结构基团



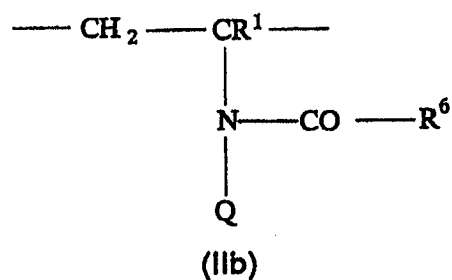
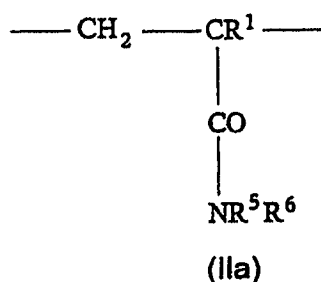
其中

R^1 = 氢或甲基

R^2 、 R^3 、 R^4 = 氢、具有1至6个碳原子的脂族烃基、任选被甲基取代的苯基和M氢、一价或二价金属阳离子、铵或有机胺残基,

$a = 1/2$ 或 1,

b) 3至96摩尔%的结构式IIa和/或IIb的结构基团



其中

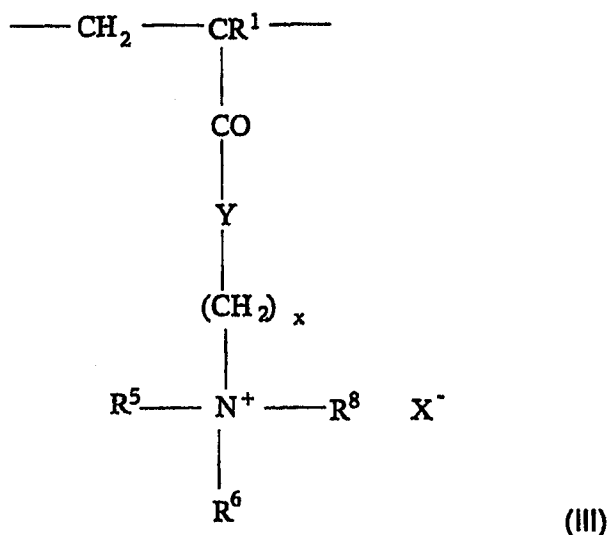
R^5 和 R^6 = 氢、具有 1 至 20 个碳原子的任选取代的脂族烃基、具有 5 至 8 个碳原子的脂环族烃基、具有 6 至 14 个碳原子的芳基, 且

Q = 氢和 $-\text{CHR}^5\text{R}^7$

且如果 $\text{Q} \neq \text{H}$, 则 IIb 中的 R^5 和 R^6 一起形成 $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_y-$ 亚甲基, 其中 $y = 1$ 至 4 ,

R^7 = 氢、具有 1 至 4 个碳原子的脂族烃基、 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{COOM}_a$, 且 R^1 、 M 和 a 具有上文所述含义,

c) 0.05 至 75 摩尔%的式 III 的结构基团



其中 $\text{Y} = \text{O}$ 、 NH 或 NR^5

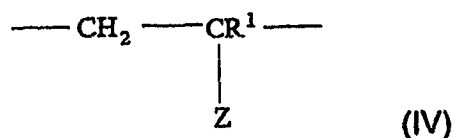
$\text{R}^8 = \text{R}^5$ 或 R^6

X = 卤素、 C_1 至 C_4 烷基硫酸酯或 C_1 至 C_4 烷基磺酸酯

$x = 1$ 至 6

且 R^1 、 R^5 和 R^6 具有上文所述含义,

d) 0.01 至 50 摩尔%式 IV 的结构基团



其中

$\text{Z} = -\text{COO}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^5$ 、 $-(\text{CH}_2)_p-\text{O}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^5$

$m = 2$ 至 4

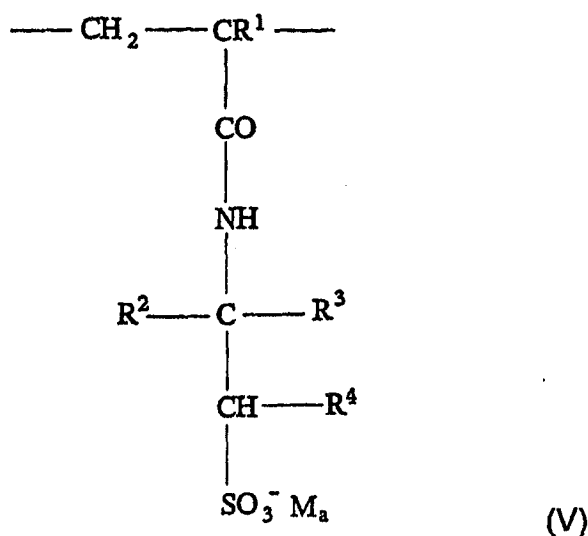
$n = 0$ 至 200

$p = 0$ 至 20

且 R^1 具有上文所述含义。

7. 根据权利要求 5 的添加剂, 其特征在于该添加剂是水溶性或水溶胀性含磺基的共聚物, 其包含

a) 3 至 96 摩尔%的式 V 的结构基团



其中

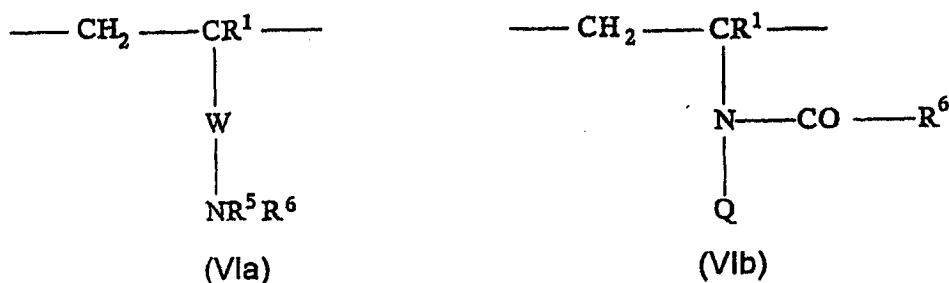
R^1 = 氢或甲基

R^2, R^3, R^4 = 氢、具有 1 至 6 个碳原子的脂族烃基、任选被甲基取代的苯基

M = 氢、一价或二价金属阳离子、铵或有机胺残基,

$a = 1/2$ 或 1,

b) 3 至 96 摩尔%的结构式 VIa 和 / 或 VIb 的结构基团



其中

$W = \text{---CO---}, \text{---CO---O---(CH}_2\text{)}_x\text{---}, \text{---CO---NR}^2\text{---(CH}_2\text{)}_x\text{---}$

$x = 1$ 至 6

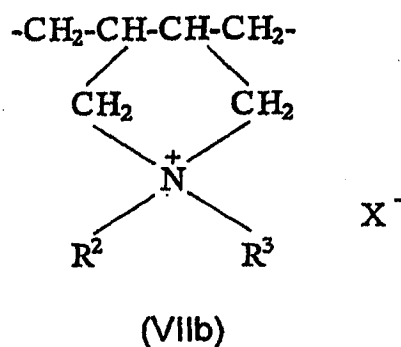
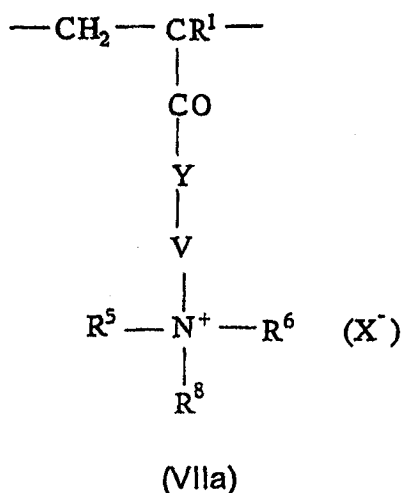
R^5 和 R^6 = 氢、具有 1 至 20 个碳原子的任选取代的脂族烃基、具有 5 至 8 个碳原子的脂族烃基, 具有 6 至 14 个碳原子的芳基, 且

Q = 氢和 $\text{---CHR}^5\text{R}^7$, 且如果 $Q \neq \text{H}$, 则 VIb 中的 R^5 和 R^6 一起形成 $\text{---CH}_2\text{---(CH}_2\text{)}_y\text{---}$ 亚甲基, 其中 $y = 1$ 至 4,

R^7 = 氢、具有 1 至 4 个碳原子的脂族烃基、 ---COOH 或 $\text{---COO}^-\text{M}_a$, 且

R^1, R^2, M 和 a 具有上文所述含义,

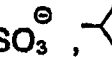
c) 0.05 至 75 摩尔%的式 VIIa 和 / 或 VIIb 的结构基团



其中

Y = O、NH 或 NR⁵,

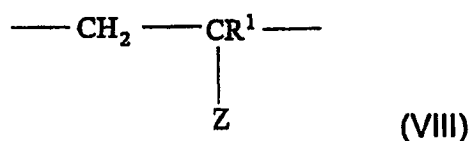
V = -(CH₂)_x-, , ,

R⁸ = R⁵ 或 R⁶, -(CH₂)_x-SO₃[⊖] (M),  SO₃[⊖],  SO₃[⊖]

X = 卤素、C₁ 至 C₄ 烷基硫酸酯或 C₁ 至 C₄ 烷基磺酸酯

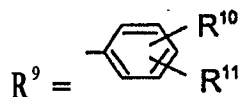
且 R¹、R²、R³、R⁵、R⁶ 和 x 具有上文所述含义,

d) 0.01 至 30 摩尔%式 VIII 的结构基团



其中

Z = -COO(C_mH_{2m}O)_n-R⁹、-(CH₂)_p-O(C_mH_{2m}O)_n-R⁹



和具有 22 至 40 个碳原子的饱和或不饱和的直链或支链的脂族烃基

R¹⁰ = H、C₁-C₄ 烷基、苯基、苄基、C₁-C₄ 烷氧基、卤素、氰基、-COOH、-COOR⁵、-CO-NH₂、-OCOR⁵

R¹¹ = 具有 C₁-C₁₂ 烷基和 C₆-C₁₄ 芳基的芳基烷基

m = 2 至 4

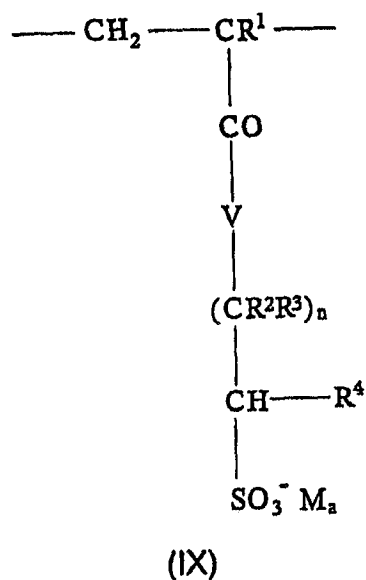
n = 0 至 200

p = 0 至 20

且 R¹ 和 R⁵ 具有上文所述含义。

8. 根据权利要求 5 的添加剂, 其特征在于该添加剂是数均分子量为 50,000 至 20,000,000 克/摩尔的水溶性含磺基的共聚物和三元共聚物, 其包含

a) 3 至 96 摩尔%的式 IX 的结构基团



其中

R^1 = 氢或甲基

R^2 、 R^3 、 R^4 = 氢、具有 1 至 6 个碳原子的脂族烃基、任选被甲基取代的苯基

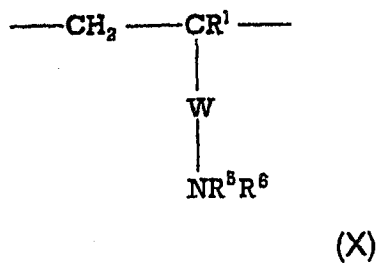
V = NH 或氧

M = 氢、一价或二价金属阳离子、铵或有机胺残基，

n = 1 至 5

a = 1/2 或 1，

b) 3 至 96 摩尔%的结构式 X 的结构基团



其中

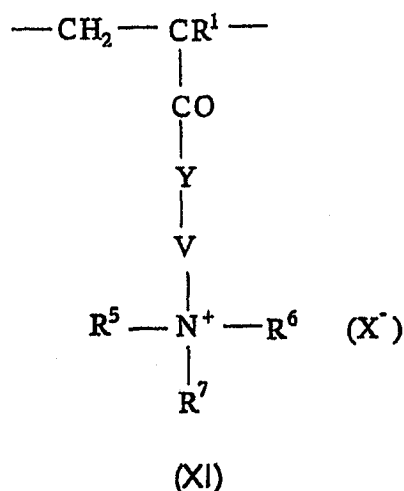
W = $-\text{CO}(\text{O})-(\text{CH}_2)_x-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_x-$

x = 1 至 6

R^5 和 R^6 = 氢、具有 1 至 20 个碳原子的任选取代的脂族烃基、具有 5 至 8 个碳原子的脂族烃基、具有 6 至 14 个碳原子的芳基，且

R^1 具有上文所述含义，和 / 或

c) 0.05 至 75 摩尔%的式 XI 的结构基团



其中

$\text{Y} = \text{O}$ 、 NH 或 NR^5

$\text{V} = \text{---}(\text{CH}_2)_x\text{---}$, , 

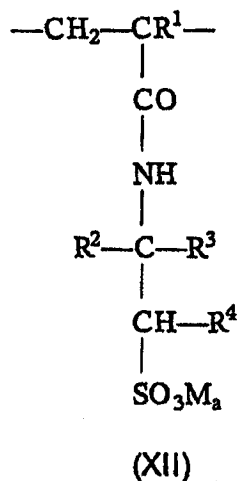
$\text{R}^7 = \text{R}^5$ 或 R^6 , $\text{---}(\text{CH}_2)_x\text{---SO}_3^\ominus \text{M}_a$,  $\text{SO}_3^\ominus \text{M}_a$,  $\text{SO}_3^\ominus \text{M}_a$

$\text{X} = \text{卤素}$ 、 C_1 至 C_4 烷基硫酸酯或 C_1 至 C_4 烷基磺酸酯且

R^1 、 R^5 、 R^6 、 M 、 a 和 x 具有上文所述含义。

9. 根据权利要求 5 的添加剂, 其特征在于该添加剂是水溶性含磺基的共聚物, 其由如下结构基团构成:

a) 3 至 96 摩尔%的式 XII



其中

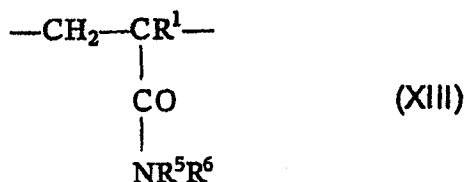
$\text{R}^1 = \text{氢}$ 或 甲基

R^2 、 R^3 、 $\text{R}^4 = \text{氢}$ 、具有 1 至 6 个碳原子的脂族烃基、任选被甲基取代的苯基和

$\text{M} = \text{氢}$ 、一价或二价金属阳离子、铵或有机胺残基, 且

$a = 1/2$ 或 1 ,

b) 3 至 96 摩尔%的式 XIII



其中

R^1 具有上文所述含义

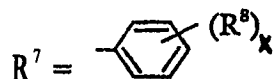
R^5 和 R^6 = 彼此独立地代表氢、具有 1 至 20 个碳原子的脂族烃基、具有 5 至 8 个碳原子的脂环族烃基, 或具有 6 至 14 个碳原子的芳基,

c) 0.001 至 10 摩尔% 的式 XIV 的结构基团



其中

$\text{Y} = -\text{COO}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p-\text{R}^7$ 、 $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p-\text{R}^7$



以及具有 10 至 40 个碳原子的不饱和或饱和的、直链或支链脂族烷基,

$\text{R}^8 = \text{H}$ 、 C_1 至 C_6 烷基、具有 C_1 至 C_{12} 烷基和 C_6 至 C_{14} 芳基的芳基烷基,

$n = 2$ 至 4

$p = 0$ 至 200

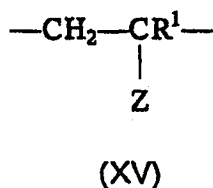
$q = 0$ 至 20

$x = 0$ 至 3 且

R^1 具有上文所述含义

和 / 或

d) 0.1 至 30 摩尔% 式 (XV) 的结构基团



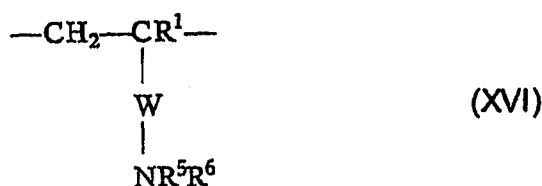
其中

$\text{Z} = -(\text{CH}_2)_q-\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p-\text{R}^9$

$\text{R}^9 = \text{H}$ 、 C_1 至 C_4 烷基, 且

R^1 、 n 、 p 和 q 具有上文所述含义。

10. 根据权利要求 9 的添加剂, 其特征在于由结构基团 a)、b)、c) 和 d) 构成的共聚物以及由结构基团 a)、b) 和 / 或 d) 构成的共聚物另外含有基于结构基团 a)、b)、d) 或 c) 总量计最多至 50 摩尔% 的式 (XVI) 的另一种结构基团 e)



其中

$W = -\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-, -\text{CO}-\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_m-$

$m = 1$ 至 6 , 且

R^1 、 R^2 、 R^5 和 R^6 具有上文所述含义。

11. 根据权利要求 10 的添加剂, 其特征在于, 由结构基团 a)、b)、c) 和 d) 构成的共聚物以及由结构基团 a)、b) 和 / 或 d) 构成的共聚物另外含有基于结构基团 a)、b)、d) 或 c) 总量计最多至 20 摩尔%的式 (XVI) 的另一种结构基团 e)。

12. 根据权利要求 1 的添加剂, 其特征在于所述聚丙烯酰胺具有非离子、阴离子、阳离子或两性性质, 其中该聚丙烯酰胺为丙烯酰胺的均聚物和 / 或丙烯酰胺与单体丙烯酸、丙烯酰氨基丙磺酸、季化二甲基氨基丙基丙烯酰胺或季化丙烯酸二甲基氨基乙酯的共聚物。

13. 根据权利要求 1 的添加剂, 其特征在于组分 A) 是交联的。

14. 根据权利要求 1 的添加剂, 其特征在于组分 A) 是部分交联的。

15. 根据权利要求 1 的添加剂, 其特征在于无机组分 A) 源自硼砂、硫酸铝或沸石。

16. 根据权利要求 1 的添加剂, 其特征在于组分 A) 具有 ≤ 500 微米的平均粒度范围。

17. 根据权利要求 1 的添加剂, 其特征在于组分 A) 具有 ≤ 250 微米的平均粒度范围。

18. 根据权利要求 1 的添加剂, 其特征在于壳组分 B) 是成膜聚合物, 其在建筑化学应用的过程中以延时方式释放组分 A), 其中组分 B) 为聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙二醇、具有 1 个或 2 个疏水端基的聚乙二醇、改性聚丙二醇、聚乙二醇与聚丙二醇的共聚物、聚乙烯基吡咯烷、聚偏二氯乙烯、藻酸盐、纤维素衍生物、淀粉衍生物、明胶、蜡, 以及它们的任何混合物。

19. 根据权利要求 1 的添加剂, 其特征在于壳组分 B) 是与芯组分 A) 形成化学和 / 或物理交联的化合物。

20. 根据权利要求 19 的添加剂, 其特征在于壳组分 B) 选自二醛、二异氰酸酯、二醇、二羧酸及其衍生物和它们的任何混合物。

21. 根据权利要求 20 的添加剂, 其特征在于所述二醛是乙二醛。

22. 根据权利要求 19 的添加剂, 其特征在于壳组分 B) 是与芯组分 A) 形成可逆交联的化合物。

23. 根据权利要求 1 的添加剂, 其特征在于组分 B) 含有另外的工艺添加剂, 该工艺添加剂选自增塑剂, 抗结块剂, 或消泡剂。

24. 根据权利要求 23 的添加剂, 其特征在于所述增塑剂是邻苯二甲酸酯和聚乙二醇, 抗结块剂是柠檬酸三乙酯、聚山梨醇酯 80、硬脂酸、十二烷基硫酸钠和滑石。

25. 根据权利要求 1 的添加剂, 其特征在于组分 B) 由多层构成, 其中至少一层是反应性层。

26. 根据权利要求 1 的添加剂, 其特征在于组分 B) 借助组分 C) 施加到组分 A) 上, 其中组分 C) 以二醛、二异氰酸酯、二醇、二羧酸及其衍生物和它们的任何混合物形式导致组分 B) 的化学交联。

27. 根据权利要求 26 的添加剂, 其特征在于所述二醛是乙二醛。

28. 根据权利要求 26 的添加剂, 其特征在于组分 C) 以液体形式。

29. 根据权利要求 1 的添加剂, 其特征在于该添加剂具有 ≤ 2000 微米的平均粒度范围。

30. 根据权利要求 1 的添加剂,其特征在于该添加剂具有 ≤ 1000 微米的平均粒度范围。
31. 根据权利要求 1 至 30 之一的添加剂作为具有延时起始的的作用的添加剂的用途。
32. 根据权利要求 31 的用途,用在漆中。
33. 根据权利要求 31 的用途,用在分散漆和油墨中,在清漆中,在颜料制剂和颜料浓缩物中。
34. 根据权利要求 31 的用途,用于在时间上控制填充的含水体系中的粘度提高和 / 或流变性发展。
35. 根据权利要求 34 的用途,与纤维素醚和 / 或纤维素醚替代物组合使用。
36. 根据权利要求 35 的用途,其特征在于纤维素醚替代物是选自寡糖、多糖、含磺基的共聚物、基于丙烯酰胺的共聚物或其它能形成水胶体或形成水凝胶的物质的至少一种化合物,其中所述能形成水胶体或形成水凝胶的物质是基于丙烯酸或丙烯酰胺衍生物的含有阳离子和 / 或阴离子电荷的聚电解质。
37. 根据权利要求 36 的用途,其特征在于所述多糖是淀粉醚、文莱胶、定优胶、黄原胶、壳聚糖或瓜耳胶衍生物。
38. 根据权利要求 34 的用途,其特征在于填充的含水体系为基于无机粘结剂的建筑材料体系。
39. 根据权利要求 38 的用途,其特征在于无机粘结剂是矿物型粘结剂。
40. 根据权利要求 38 的用途,其特征在于无机粘结剂是水泥、石膏或石灰。
41. 根据权利要求 38 的用途,其特征在于无机粘结剂是硬石膏。
42. 根据权利要求 38 的用途,其特征在于建筑材料体系是瓷砖粘合剂。
43. 根据权利要求 38 的用途,其特征在于建筑材料体系是灰泥。
44. 根据权利要求 38 的用途,其特征在于建筑材料体系是凝固性化合物。
45. 根据权利要求 38 的用途,其特征在于建筑材料体系是接缝填料。
46. 根据权利要求 38 的用途,其特征在于建筑材料体系是墙灰浆。
47. 根据权利要求 38 的用途,其特征在于建筑材料体系是修补灰浆。
48. 根据权利要求 38 的用途,其特征在于建筑材料体系是接缝灰浆。
49. 根据权利要求 38 的用途,其特征在于建筑材料体系适合于机械施加。
50. 根据权利要求 38 的用途,其特征在于建筑材料体系适合于机械搅拌。
51. 根据权利要求 49 或 50 的用途,其特征在于建筑材料体系是非常稳定地调质过的干灰浆。
52. 根据权利要求 49 或 50 的用途,其特征在于建筑材料体系是非常稳定地增稠过的干灰浆。
53. 根据权利要求 51 的用途,其特征在于干灰浆是灰泥。
54. 根据权利要求 51 的用途,其特征在于干灰浆是瓷砖粘合剂。
55. 根据权利要求 52 的用途,其特征在于干灰浆是灰泥。
56. 根据权利要求 52 的用途,其特征在于干灰浆是瓷砖粘合剂。

用于建筑化学应用的添加剂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于建筑化学应用的新型添加剂,其由芯组分 A) 和施加到其上的壳组分 B) 构成。

背景技术

[0002] 基于无机粘结剂构成的现代建筑材料,例如瓷砖粘合剂、灰泥、流平组合物、墙灰浆等通常必须具有有机添加物以满足对它们提出的要求。在此情况下本领域普通技术人员熟知的是,有机改性的类型对这些建筑化学制剂的最重要性质的影响大于无机基础组分的选择和组成。这些性质的实例可提及瓷砖粘合剂和油灰 (Spachtel) 组合物的保水能力或稳定性以及这类建筑材料的一般流变特性。

[0003] 所谓的改性纤维素醚在这类有机改性的情况下起到几乎最重要的作用,在此该术语可包括多种多样的多物质体系。这类纤维素醚的使用能够使许多建筑材料性质具体适应于相应的应用情况。

[0004] 在欧洲专利 EP 053 768 B1 中详细描述了所述组分的组成及其对相应建筑材料体系的粘合倾向的影响。在此使用由水溶性纤维素醚及其衍生物、聚丙烯酰胺、交联并任选另外用淀粉接枝的聚丙烯酸酯的碱金属盐或铵盐 (其通常被称作高吸水剂 (SAB)) 构成的添加剂组合;任选地,淀粉醚,以及萘磺酸或酚磺酸与甲醛或与磺酸改性的三聚氰胺 / 甲醛的缩聚产物的缩合产物的碱金属盐、碱土金属盐或铵盐添加剂也是合适的。后面提及的产品通过其导致含水建筑材料混合物的降低的粘合倾向来尤其改进含水建筑材料混合物的加工性能。根据 EP 530768 A1,这种多组分添加剂含有与水溶性混合取代的纤维素醚 (其除了羟乙基取代基外还含有在烷氧基中具有 2 至 6 个碳原子的 3- 烷氧基 -2- 羟丙基) 掺混的淀粉醚以及作为合成聚合物形式的聚丙烯酰胺。与淀粉醚和合成聚合物掺混的水溶性混合取代的纤维素醚的选择和使用对于力图的改进具有决定性的重要意义。在这方面,纤维素醚衍生物是优选的,其除了羟乙基取代外还具有至少一个 3- 烷氧基 -2- 羟丙基,其带有 2 至 6 个碳原子的直链烷氧基。

[0005] DE 39 135 18 A1 也教导了适当改性的纤维素醚体系的组成。特别地,其描述了除了羟乙基取代基外还含有在烷氧基中具有 2 至 8 个碳原子的 3- 烷氧基 -2- 羟丙基并与淀粉醚和阴离子聚丙烯酰胺组合使用的特殊的混合取代的纤维素醚变体的特殊作用。

[0006] US 4,487,764 B1 保护常用纤维素醚与可溶胀和非絮凝性有机聚合物的特殊组合,该有机聚合物以交联聚丙烯酸酯的形式,即作为高吸水剂形式存在,并应该确保特别有利的加工性能。

[0007] 也从 US 5,432,215 B1 中获知特殊的增粘效果,其中在这方面使用纤维素醚与高吸水剂的组合。

[0008] DE 39 200 25 C2 描述了灰泥体系在机器中的加工性能方面的显著改进。在此特别地,意于通过相应的剪切力降低初始形成的糊料结构的破坏。

[0009] 最近,越来越多地使用基于更合适的多糖或合成和任选水溶胀性含磺基的共聚物

的纤维素醚替代物。例如在 DE 198 06 482 A1、DE 10037 629 A1、WO 2005/035603 和 DE 10 2004 032 304.6 中描述了这类化合物,其中它们用作其它情况下使用的纤维素醚的完全或部分替代物。

[0010] 从 DE 26 12 101 A1 和 DE 26 07 757 A1 中均获知用于涂布聚丙烯酰胺的含有机组分的组合物。但是,所述有机组分不是聚合物,它们也丝毫没有表现出成膜。但是,它们适用于避免成块。在这些公开文献中没有描述可以承受住甚至极端剪切条件和搅拌条件并可能发挥延迟作用的聚合物。

[0011] 一般可以断定,使用所述添加剂可以制造满足甚至较高技术要求的高品质建筑材料。但是,进一步改进含有这类添加剂的相应建筑材料体系的加工性能所需的成本和复杂性变得越来越大。因此,主要注意力集中于已经与调合 (Anmach) 水最终搅拌的建筑材料的加工,其中特别地,搅拌以干试剂形式提供的建筑材料所需的力量起到同样重要的作用。搅拌建筑材料体系所需的能量越小,雇员也越不疲惫,所用工业搅拌体系的磨损越少且它们的易受干扰性越低。

[0012] 从 WO 92/20727 中获知经涂布的水溶性或水溶胀性聚合物粒子。使用结晶物质,例如硫酸钠或碳酸钠作为涂料,其中优选将饱和盐溶液在混合器中喷射到聚合物粒子上。由此涂布的粒子在水溶液中具有改进的分散能力;但是,在困难条件下的溶解特性仍然不令人满意。此外,涂布剂的高含量是不希望的重量压载。

[0013] DE 103 16 476 A1 也描述了涂布的水溶性聚合物,其中涂层含有水玻璃。这样涂布的聚合物粒子据称具有甚至在困难的溶解条件下特别起作用的优异的分散和溶解特性。极大抑制了聚合物粒子在水溶液中的附聚。

发明内容

[0014] 在已知现有技术的进一步开发意义上,本发明的目的是开发用于广义建筑化学体系、分散体和漆 (Farb) 制剂的添加剂,其中尤其以改进的这些添加剂的掺入性为主要目的。这些新型添加剂应该主要至少确保建筑化学体系的所述已知的良好性能,如果可能,还赋予添加了这些添加剂的各体系以额外的有利性能。

[0015] 借助一种用于建筑化学应用的添加剂实现了该目的,该添加剂包含具有流变增强性能的有机和 / 或无机芯组分 A) 和充当涂层的利用物理和 / 或化学相互作用施加到其上的壳组分 B)。

[0016] 采用本发明的添加剂令人惊讶地表明,不仅通过改进可拌入性,特别是积极影响湿灰浆性质满足了具体的目的,还在这些添加剂用在增稠剂体系的情况下添加时间可以起到积极作用。例如,相应地在制剂中作为本发明的添加剂使用的基于阴离子聚丙烯酰胺的增稠剂的延迟添加可有力改进可拌入性,在此同时可以在对湿灰浆性质没有不利影响的情况下显著降低添加剂的用量。此外,本发明的添加剂由于其出乎意料的性能而不仅可用在含有水硬粘结剂的建筑化学体系中,还可用在明显超出根据本发明的目的设想的应用领域的其它体系如漆和清漆中。总体而言,不能预测对本发明的添加剂发现的所有积极作用。

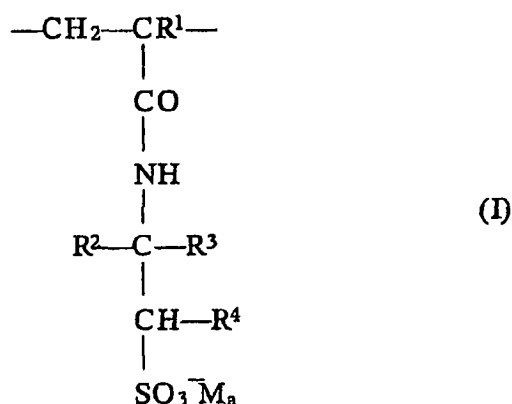
[0017] 对于本发明必要的组分 A) 方面,本发明考虑具有本领域技术人员称为塑性和 / 或动态粘度、流动极限、震凝性和触变性的性质的变体。非纤维素型水溶性和 / 或水溶胀性和 / 或吸水性化合物经证实特别适合作为组分 A),其中这些预计在最终应用中具有增粘性。

选自寡糖和多糖,优选淀粉醚、文莱 (Welan) 胶、定优 (Diutan) 胶、黄原胶、壳聚糖或瓜耳胶衍生物和 / 或含磺基的共聚物和 / 或基于丙烯酰胺的共聚物和 / 或其它可形成水胶体或形成水凝胶的物质的也可以任何所需混合物形式使用的化合物经证实是特别合适的组分 A)。当然也可以考虑如可通过物理和 / 或化学法,例如醚化和酯化法获得的其衍生物。典型的化学衍生物是羧基、羧烷基和羟烷基型的代表。根据本发明,合成的水溶性聚合物可以由可用于形成非离子型、阳离子型、阴离子型或两性聚合物的水溶性和烯属不饱和单体构成。

[0018] 上述含磺基的共聚物意于指如下的代表:根据 DE 100 37 629 A1、DE 198 06 482 A1、WO 2005/035603 和 DE 10 2004 032 304.6 (尚未公开) 的共聚物和三元共聚物由最多至 4 种结构基团构成。这四篇文献的公开内容是本申请的实质性组成部分。由至少三种结构基团 a)、b)、c) 和 / 或 d) 构成的水溶性含磺基的共聚物特别合适。

[0019] 第一结构基团通常是式 (I) 的含磺基的取代丙烯酰基或甲基丙烯酰基衍生物:

[0020]



[0021] 其中

[0022] R^1 = 氢或甲基,

[0023] R^2 、 R^3 、 R^4 = 氢、具有 1 至 6 个碳原子的脂族烃基、任选被甲基取代的苯基和

[0024] M^+ = 氢、一价或二价金属阳离子、铵或有机胺残基,且

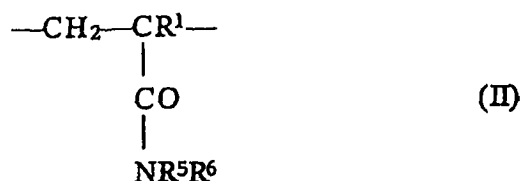
[0025] $a = 1/2$ 或 1。

[0026] 优选使用钠、钾、钙或镁离子作为一价或二价金属阳离子。优选使用衍生自伯、仲或叔 C_1 至 C_{20} 烷基胺、 C_1 至 C_{20} 链烷醇胺、 C_5 至 C_8 环烷基胺和 C_6 至 C_{14} 芳胺的取代铵基团作为有机胺残基。相应胺的实例是以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、环己胺、二环己胺、苯胺和二苯胺。

[0027] A) 的结构基团 a) 衍生自单体,如 2- 丙烯酰氨基 -2- 甲基丙磺酸、2- 甲基丙烯酰氨基 -2- 甲基丙磺酸、2- 丙烯酰氨基丁磺酸、3- 丙烯酰氨基 -3- 甲基丁磺酸、2- 丙烯酰氨基 -2,4,4- 三甲基戊磺酸。2- 丙烯酰氨基 -2- 甲基丙磺酸特别优选。

[0028] 第二结构基团 b) 对应于式 (II):

[0029]



[0030] 其中

[0031] R^1 具有上文所述含义。

[0032] R^5 和 R^6 彼此独立地代表氢、具有 1 至 20 个碳原子的脂族烃基、具有 5 至 8 个碳原子的脂环族烃基或具有 6 至 14 个碳原子的芳基。

[0033] 优选考虑下列化合物作为形成结构 (II) 的单体：丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-苄基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺等。

[0034] 第三结构基团 c) 对应于式 (III)

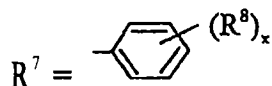
[0035]



[0036] 其中

[0037] $\text{Y} = -\text{COO}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p-\text{R}^7$ 、 $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p-\text{R}^7$

[0038]



[0039] 以及具有 10 至 41 个碳原子的不饱和或饱和的、直链或支链脂族烷基

[0040] $\text{R}^8 = \text{H}$ 、 C_1 至 C_6 烷基、具有 C_1 至 C_{12} 烷基和 C_6 至 C_{14} 芳基的芳基烷基

[0041] $n = 2$ 至 4

[0042] $p = 0$ 至 200

[0043] $q = 0$ 至 20

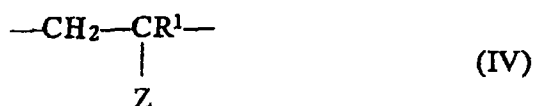
[0044] $x = 0$ 至 3, 且

[0045] R^1 具有上文所述含义。

[0046] 优选的形成结构 (III) 的单体是三苯乙基酚-聚乙二醇-1100-甲基丙烯酸酯、山萘基聚乙二醇-1100-甲基丙烯酸酯、硬脂基聚乙二醇-1100-甲基丙烯酸酯、三苯乙基酚-聚乙二醇-1100-丙烯酸酯、三苯乙基酚-聚乙二醇-1100-单乙基醚、山萘基聚乙二醇-1100-单乙基醚、硬脂基聚乙二醇-1100-单乙基醚、三苯乙基酚-聚乙二醇-1100-乙烯氧基丁基醚、山萘基聚乙二醇-1100-乙烯氧基丁基醚、三苯乙基酚-聚乙二醇-嵌段-丙二醇烯丙基醚、山萘基聚乙二醇-嵌段-丙二醇烯丙基醚、硬脂基聚乙二醇-嵌段-丙二醇烯丙基醚等。

[0047] 第四结构基团 d) 对应于式 (IV)

[0048]



[0049] 其中

[0050] $\text{Z} = -(\text{CH}_2)_q-\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p-\text{R}^9$

[0051] R^9 是指 H 、 C_1 至 C_4 烷基, 且

[0052] R^1 、 n 、 p 和 q 具有上文所述含义。

[0053] 形成结构 (IV) 的优选单体是烯丙基聚乙二醇-(350 至 2000)、甲基聚乙二醇-(350 至 2000)-单乙基醚、聚乙二醇-(500 至 5000)-乙烯氧基-丁基醚、聚乙二醇-嵌

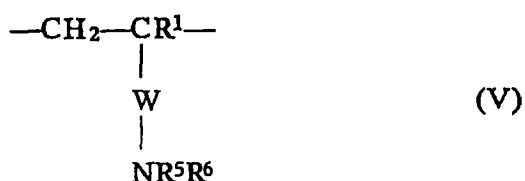
段-丙二醇-(500至5000)-乙烯氧基-丁基醚、甲基聚乙二醇-嵌段-丙二醇烯丙基醚等。

[0054] 视为优选的是,共聚物形式的组分 A) 由 3 至 96 摩尔%结构基团 a)、3 至 96 摩尔%结构基团 b)、0.01 至 10 摩尔%结构基团 c) 和 / 或 0.1 至 30 摩尔%结构基团 d) 构成。优选使用的聚合物含有 30 至 80 摩尔% a)、5 至 50 摩尔% b)、0.1 至 5 摩尔% c) 和 / 或 0.2 至 15 摩尔% d)。

[0055] 在下文中,由结构基团 a)、b) 和 c) 构成的共聚物被称作类型 A,由结构基团 a)、b)、c) 和 d) 构成的共聚物被称作类型 B,和由结构基团 a)、b) 和 d) 构成的共聚物被称作类型 C。

[0056] 在本发明的范围内还可能的,类型 B 和 C 的根据本发明的共聚物另外含有基于结构基团 a)、b)、c) 和 d) 总量计最多至 50 摩尔%,特别是最多至 20 摩尔%的式 (V) 的另-结构基团 e)

[0057]



[0058] 其中

[0059] $\text{W} = \text{---CO---O---(CH}_2\text{)}_m\text{---}$ 、 $\text{---CO---NR}^2\text{---(CH}_2\text{)}_m\text{---}$

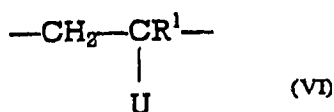
[0060] $m = 1$ 至 6, 且

[0061] R^1 、 R^2 、 R^5 和 R^6 具有上文所述含义。

[0062] 优选考虑下列化合物作为形成结构 (V) 的单体:[3-(甲基丙烯酰基氨基)-丙基]-二甲胺、[3-(丙烯酰基氨基)-丙基]-二甲胺、[2-(甲基丙烯酰基氧基)-乙基]-二甲胺、[2-(丙烯酰基氧基)-乙基]-二甲胺、[2-(甲基丙烯酰基氧基)-乙基]-二乙胺、[2-(丙烯酰基氧基)-乙基]-二乙胺等。

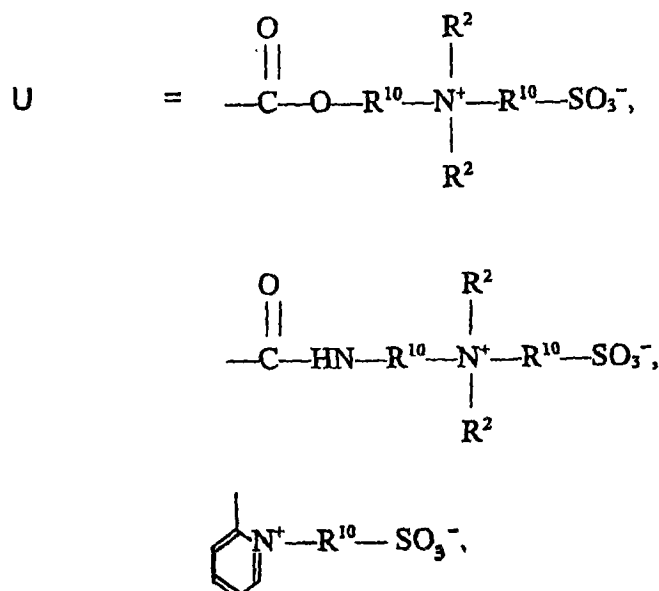
[0063] 在本发明的范围内,另外可以在共聚物组分 A) 中将最多至 50% 的结构基团 a) 替换成式 (VI) 的含磺酸的甜菜碱单体。

[0064]

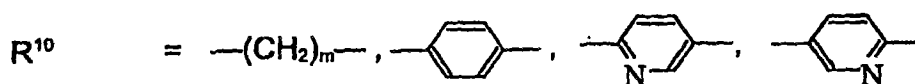


[0065] 其中

[0066]



[0067]



[0068] 且

[0069] R^1 、 R^2 和 m 具有上文所述含义。

[0070] 优选考虑下列化合物作为形成结构 (VI) 的单体: N-(3-磺基丙基)-N-甲基丙烯酰氧基乙基-N'-N-二甲基铵甜菜碱、N-(3-磺基丙基)-N-甲基丙烯酰氨基丙基-N,N-二甲基-铵甜菜碱和 1-(3-磺基丙基)-2-乙烯基-吡啶甜菜碱。尽管这些单体还含有阳离子结构基团, 其对相应的建筑化学应用没有不利影响。

[0071] 所述共聚物可任选另外通过掺入少量交联剂而获得轻微支化或交联的结构。这类交联剂组分的实例是三烯丙基胺、三烯丙基甲基氯化铵、四烯丙基氯化铵、N, N'-亚甲基-双丙烯酰胺、三乙二醇-双甲基丙烯酸酯、三乙二醇-双丙烯酸酯、聚乙二醇(400)-双甲基丙烯酸酯和聚乙二醇(400)-双丙烯酸酯。这些化合物只可以使得总是仍然获得水溶性共聚物的量的使用。通常, 浓度很少高于基于结构基团 a)、b)、c)、d)、e) 和 f) 总量计的 0.1 摩尔%; 但是本领域技术人员可容易地确定最大可使用的交联剂组分的量。

[0072] 按自身已知的方式, 通过自由基、离子或配位型本体、溶液、凝胶、乳液、分散或悬浮聚合连接能形成结构 a) 至 d) 的单体, 制备所述共聚物。由于本发明的产品是水溶性共聚物, 所以优选在水相中的聚合、在反转乳液中的聚合或在反转悬浮液中的聚合。在特别优选的实施方案中, 反应作为在水相中的凝胶聚合形式进行。

[0073] 如果作为本发明的添加剂中的组分 A) 尤其存在聚丙烯酰胺, 则它们应该优选具有非离子、阴离子、阳离子或两性性质, 在此其应该特别优选为丙烯酰胺的均聚物和 / 或丙烯酰胺与单体丙烯酸、丙烯酰氨基丙磺酸、季化二甲基氨基丙基丙烯酰胺或季化丙烯酸二甲基氨基乙酯的共聚物。聚丙烯酰胺应该被理解为主要是指含有丙烯酰胺作为单体组分的水溶性均聚物或共聚物。除了已经提到的单体单元外, 也可以考虑甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、甲代烯丙基磺酸、马来酸、富马酸和衣康酸作为阴离子共聚单体。所有这些列举的酸可以作为游离酸、作为盐或作为它们的混合物形式聚合。完全水溶性或具有有限水溶性的单体可以用作用于聚丙烯酰胺的非离子共聚单体, 例如 (甲基) 丙烯腈、N, N-二甲基丙烯酰

胺、乙烯基吡啶、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酰胺、含羟基的酯、可聚合的酸、丙烯酸和甲基丙烯酸的二羟乙基和二羟丙基酯、含氨基的酯和可聚合酸的酰胺,例如二烷基氨基酯或酰胺,例如二甲基氨基丙基丙烯酰胺。

[0074] 例如(甲基)丙烯酸的阳离子化酯、(甲基)丙烯酸的阳离子化酰胺和具有 C_{1-6} 烷基的阳离子化 N -烷基单酰胺和二酰胺形式的共聚单体适合用于阳离子聚丙烯酰胺。

[0075] 在能形成水胶体或形成水凝胶的物质作为组分 A) 的情况下,本发明提出优选基于丙烯酸或丙烯酰胺衍生物或其它烯属不饱和单体结构单元的含有阳离子和 / 或阴离子电荷的聚电解质。

[0076] 含有交联或至少部分交联形式的组分 A) 的添加剂经证实特别合适。

[0077] 对于某些应用情况,本发明的添加剂可以含有选自硼砂、硫酸铝或沸石中的一种作为无机组分 A)。

[0078] 总体而言,组分 A) 仅在其对本发明而言必要的性质,即流变性增强方面受到限制。但是,一般而言,所有有机和 / 或无机化合物都可以考虑作为组分 A),其中对粒度也没有任何主要限制。但是,本发明考虑下述优选变体—其中组分 A) 具有 ≤ 500 微米和优选 < 250 微米的平均粒度范围。在所提出的粒度范围内,粒度分布可以是均匀或不均匀的,即可以根据各自的应用情况主要包括较大的粒子或较小的粒子,它们也可以接近各自的极值和 / 或唯一地覆盖这些极值。

[0079] 对于充当涂层或壳的添加剂的组分 B),根据本发明应该优选为成膜聚合物,其初始完全包围组分 A) 并在建筑化学应用的过程中以延时方式释放。下面这些尤其适用于此:聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、具有 1 个或 2 个疏水端基的聚乙二醇、改性聚丙二醇、聚乙二醇与聚丙二醇的共聚物、聚乙烯基吡咯烷、聚偏二氯乙烯、藻酸盐、纤维素衍生物、淀粉衍生物、明胶、蜡,以及所述代表物的任何混合物。

[0080] 原则上,壳组分 B) 应该是由物理和 / 或化学相互作用而能够施加到芯组分 A) 上的化合物,其中它形成化学和 / 或物理的并优选可逆的交联。二醛,例如乙二醛,二异氰酸酯、二醇、羧酸及其衍生物和任何混合物被认为是特别优选的。

[0081] 在注意所需性能的条件下,组分 B) 的优选所述代表物系列可以任意扩展。含有至少两个官能团并能够与组分 A) 的官能团,主要是酸基或羟基反应的代表物被考虑作为合适的化合物。上文已经提到对其合适的官能团:羟基、氨基、环氧基、异氰酸酯基、酯基、酰氨基或氮丙啶基。这种典型代表物为乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、甘油、聚甘油、三乙醇胺、丙二醇、聚丙二醇、环氧乙烷与环氧丙烷的嵌段共聚物、乙醇胺、失水山梨糖醇脂肪酸酯、乙氧基化失水山梨糖醇脂肪酸酯、三羟甲基丙烷、季戊四醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、聚乙烯醇、山梨糖醇、淀粉、聚缩水甘油醚、聚氮丙啶化合物、1,6-亚己基二亚乙基脲、二苯基甲烷-双-4,4'- N,N' -二亚乙基脲、卤素环氧化合物,例如表氯醇和 α -甲基表氯醇,多异氰酸酯,碳酸亚烷基酯,双噁唑啉和噁唑烷酮,多酰氨基胺和它们与表氯醇的反应产物。最后,也考虑下列:聚季胺,例如,二甲胺与表氯醇的缩合产物,二烯丙基二甲基氯化铵的均聚物和共聚物,以及(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯的均聚物和共聚物,它们任选也可以被甲基氯季化。

[0082] 最后,多官能碱也适合作为合适的组分 B),其同样必须能够形成离子交联,为此,多胺或其季化盐特别合适。

[0083] 作为组分 B) 的另外的变体, 本发明设想其含有另外的工艺添加剂, 该工艺添加剂优选选自增塑剂, 例如邻苯二甲酸酯和聚乙二醇, 抗结块剂, 例如柠檬酸三乙酯、聚山梨醇酯 80、硬脂酸、十二烷基硫酸钠、滑石或消泡剂。

[0084] 本发明考虑到, 作为组分 B) 的另外的变体, 其可以由多层构成, 在此其优选包括至少一层反应性层。根据定义所述“反应性层”是指该组分通常在聚合过程中与组分 A) 直接相互作用。这意味着, 在双层结构的情况下, 面向组分 A) 的层以及最外层可以作为反应性层存在并已经与组分 A) 反应。但是, 也可以想到所有其它变体, 其中例如只有最内层是反应性层并例如已与组分 A) 相互作用, 或只有最外层。最后, 当组分 B) 由至少三层构成时, 最内层和最外层可以都不是反应性层, 且反应性仅限于位于最内层和最外层之间的层。在这种情况下, 其尤其是以延迟方式显示其相应的反应性的层, 即直到朝外在其上放置的层已经通过磨损和 / 或溶解过程与添加剂分离时才显示反应性。一般而言, 应该说明的是, 在至少一个反应性层参与的情况下组分 B) 与组分 A) 反应, 或其它组分与已经施加到组分 A) 上的组分 B) 反应。由此方式, 可以针对各自的应用介质和芯层 A) 的所需释放特性, 通过选择合适的壳组分而有目的地给出和控制本发明添加剂的对本发明而言必要的性质, 即其流变增强作用。

[0085] 上述内容也包括将组分 B) 借助组分 C) 施加到组分 A) 上的添加剂变化。在这种情况下, 已经证实, 当液体形式或作为物理混合物的组分 C) 导致组分 B) 在组分 A) 上的化学交联时, 特别有利。组分 C) 的特别合适的代表物是二醛, 例如乙二醛, 二异氰酸酯、二醇、二羧酸及其衍生物, 和它们的任何混合物。但是, 原则上, 也可用作组分 B) 的所有类型的化合物均可以被考虑作为合适的组分 C)。

[0086] 从实际角度和考虑到非常宽的应用潜力, 本发明的添加剂不应该具有过大的粒度。因此, 本发明设想由组分 A) 和 B) 构成的添加剂的平均粒度范围为 ≤ 2000 微米, 优选 ≤ 1000 微米。

[0087] 除了添加剂本身外, 本发明还要求该添加剂尤其作为具有延时起始的的作用的添加剂的用途。这种延时主要由组分 B), 即如上所述可以由不同数目的层, 特别是反应性层构成的壳组分导致。在这方面, 本发明的添加剂尤其适用在漆中, 并在这种情况下, 尤其适用在分散漆和油墨中、在清漆中、在颜料制剂和颜料浓缩物中, 这也包括在本发明内。

[0088] 在延时方面, 还有一种特殊的用途变体, 其中在时间上控制填充的含水体系中的粘度提高和 / 或流变性发展。这优选与纤维素醚和 / 或纤维素醚替代材料结合进行。如上所述, 这些纤维素醚替代材料选自寡糖和多糖, 优选淀粉醚、文莱胶、定优胶、黄原胶、壳聚糖或瓜耳胶衍生物和 / 或含磺基的共聚物和 / 或基于丙烯酰胺的共聚物和 / 或其它能形成水胶体或形成水凝胶的物质, 如上文对组分 A) 所详述的那些。

[0089] 填充的含水体系优选为基于无机, 特别是矿物型粘结剂, 特别优选水泥、石膏、石灰、硬石膏或其它硫酸钙基粘结剂的建筑材料体系。

[0090] 瓷砖粘合剂、灰泥、凝固性 (Setting) 化合物、接缝填料、墙灰浆、修补灰浆和接缝灰浆是这类建筑材料体系的特别合适的代表, 其根据本发明优选适合机械搅拌和 / 或机械施加, 并在这方面, 它们特别是非常稳定地调质过 (vergütete) 和 / 或增稠过的干灰浆, 例如灰泥或瓷砖粘合剂。

[0091] 总体而言, 本发明的用于建筑化学应用的添加剂与目前为止已知的现有技术相比

能够获得显著改进,这是由于它们的时间上可控的流变增强性能,这特别也涉及在添加剂中作为组分 A) 或组分 B) 存在的与现有技术不同的化合物。

具体实施方式

[0092] 下列实施例阐释了与所提出的添加剂有关的优点。

[0093] 实施例

[0094] 实施例 1

[0095] 用聚乙烯醇涂布的聚丙烯酰胺的制备

[0096] 首先在得自 Glatt Ingenieurtechnik GmbH 的流化床粒化器中装入 300 克具有 20 至 50% 电荷 (Ladung) 市售阴离子聚丙烯酰胺。由加热至 65°C 的输入空气流 (70 立方米 / 小时) 在流化床中加热该材料。这产生 55°C 的床温度。经由得自 Schlick 公司的双料喷嘴以大约 3.2 克 / 分钟的计量速率将 300 克 Mowiol 10 至 98 (聚乙烯醇 10% 溶液) 涂布到颗粒上。改变涂料量并以基于具有 20 至 50% 电荷的市售阴离子聚丙烯酰胺计的涂料重量百分比表示。制备含有 1%、2%、3%、5% 和 10% Mowiol 的涂布的样品。

[0097] 实施例 2

[0098] 用聚乙酸乙烯酯涂布的聚丙烯酰胺的制备

[0099] 将 100 克具有平均链长的聚乙酸乙烯酯 (PVAc) (Aldrich) 溶解在 2 升丙酮中。在 250 毫升圆底烧瓶中与得自 SNF (UK) Ltd. 公司的 50 克具有 20 至 50% 电荷的磨细市售阴离子聚丙烯酰胺一起加入 100 克这种 5% PVAc 溶液,并充分混合。通过旋转蒸发器在大约 50°C 的水浴温度和在轻微真空下将溶剂蒸发至干。所得粉末在研钵中小心粉碎并检查其应用技术性质。

[0100] 实施例 3

[0101] 采用乙二醛表面交联的聚丙烯酰胺的制备

[0102] 首先在流化床粒化器中装入 300 克具有 20 至 50% 电荷的阴离子聚丙烯酰胺,并由加热至 80°C 的输入空气流 (70 立方米 / 小时) 在流化床中加热。这产生 70°C 的床温度。将 300 克 1% 乙二醛水溶液以大约 3.2 克 / 分钟的计量速率经喷嘴喷到聚丙烯酰胺上。改变乙二醛的量并以基于市售阴离子聚丙烯酰胺计的 1、2 和 3 重量%的量施加。

[0103] 实施例 4

[0104] 用乙二醛后交联的聚乙烯醇涂布聚丙烯酰胺

[0105] 将与实施例 1 类似制成的并涂有 3 重量%聚乙烯醇的聚丙烯酰胺在流化床中在 60°C 流化床温度下用 300 克 1% 乙二醛溶液 (计量速率 3 克 / 分钟) 喷涂,由此将聚乙烯醇后交联。改变乙二醛的量并调节至基于已涂布的聚丙烯酰胺计的 1、2 和 3 重量%。

[0106] 实施例 5

[0107] 用聚乙烯醇和乙二醛的混合物涂布聚丙烯酰胺

[0108] 首先根据实施例 1 在流化床粒化器中装入 300 克具有 20 至 50% 电荷的阴离子聚丙烯酰胺,并由加热至 65°C 的输入空气流 (70 立方米 / 小时) 在流化床中加热。这产生 55°C 的床温度。将 330 克由 Mowiol 10 至 98 与乙二醛形成的混合物以大约 3.2 克 / 分钟的计量速率涂布到颗粒上。该混合物含有 10 重量% Mowiol 10 至 98 和 1 重量%乙二醛。改变涂料量并调节至 1、2、3、5 和 10 重量%涂料 (以涂料基于聚丙烯酰胺计的重量百分比

表示的数据)。

[0109] 实施例 6

[0110] 用低分子量纤维素醚和乙二醛的混合物涂布聚丙烯酰胺

[0111] 首先根据实施例 1 在流化床粒化器中装入 300 克具有 20 至 50% 电荷的阴离子聚丙烯酰胺,并由加热至 65℃ 的输入空气流 (70 立方米 / 小时) 在流化床中加热。这产生 55℃ 的床温度。将 330 克由 Pharmacoat606 (得自 Syntapharm 公司的 Hypromellose) 与乙二醛形成的混合物以大约 3.2 克 / 分钟的计量速率涂布到颗粒上。该混合物含有 10 重量 % Pharmacoat 和 2 重量 % 乙二醛。改变涂料量并以 1、2、5 和 10 重量 % 涂料制备 (以涂料基于所用聚丙烯酰胺的重量百分比表示的数据)。

[0112] 测试根据实施例 1 至 5 涂布的聚丙烯酰胺 (见表) 在混合物 1 的瓷砖粘合剂制剂中的相关性质:

[0113] 用商业钻机 (1000W, 800rpm) 和螺旋搅拌器搅拌 1 千克瓷砖粘合剂灰浆。每 1000 克干灰浆添加 340 克调合水。

[0114] 混合物 1

[0115]

组分	重量%
石英砂 0 至 0.5 毫米	47.24
波特兰水泥 CEM I 52.5 R	36.60
偏高岭土	7.20
分散粉末 (基于乙酸乙烯酯/乙烯的共聚物)	3.00
纤维素醚 Culminal MHPC 20000p	0.60
促进剂 (甲酸钙)	0.60
羟丙基淀粉醚	0.06
石灰石粉	4.10
纤维素纤维	0.60
水	360 克 / 千克粉末

[0116] 试验方法

[0117] 稳定性的测定 (滑动试验)

[0118] 为进行滑动试验,将瓷砖 (15×25 厘米,重量 1.9 千克) 放入瓷砖粘合剂制剂中并加负荷 5 千克重物 30 秒,在瓷砖上部边缘上施加标记,并垂直放置样品装置。随后观察瓷砖是否滑动和在多大程度上滑动。1 至 10 毫米的滑动被评价为稳定的。

[0119] 粘度测量

[0120] 使用刮刀将搅拌的新制灰浆尽可能无气泡地装入 250 克铁皮罐中。将该罐填充至上部边缘并用刮刀刮平。随后,借助升降台将该材料压实 (10 次提升,每秒大约 1 次提升),并盖上罐盖 (翻转)。从此时开始测量时间。首次粘度测量 (布鲁克菲尔德粘度计,型号 RV) 在 5 分钟后进行,第二次在 20 分钟后进行。使用 TF 心轴 (心轴 96 (TF), 标记在 3.2 厘米处) 在 2.5rpm 下通过将心轴浸在灰浆中直到标记处来测量。在每种情况下,标注最高指示值 (mPa*s 或 cP)。每次测量应该测定至少 3 个值 (测量值之间的偏差: +/-10%)

[0121] 表 1:

[0122]

聚丙烯酰胺 (PAM)		用量	粘度	双瓷砖稳定性
未涂布 PAM 0	对比	0.04%	1140000	5 毫米
涂布 PAM 1	实施例 1 1%涂层	0.04%	1200000	4 毫米
涂布 PAM 2	2%涂层	0.04%	1500000	3 毫米
涂布 PAM 3	3%涂层	0.04%	1700000	1 毫米
涂布 PAM 4	5%涂层	0.04%	2000000	n. ap.
涂布 PAM 5	10%涂层	0.04%	2400000	n. ap.
涂布 PAM 6	实施例 2 10%涂层	0.04%	2200000	n. ap.
涂布 PAM 7	实施例 3 含 1%乙二醛	0.04%	1700000	3 毫米
涂布 PAM 8	2%乙二醛	0.04%	2000000	1 毫米
涂布 PAM 9	3%乙二醛	0.04%	1100000*	5 毫米*
涂布 PAM 10	实施例 4 含 1%乙二醛	0.04%	2200000	n. ap.
涂布 PAM 11	2%乙二醛	0.04%	900000*	9 毫米*
涂布 PAM 12	3%乙二醛	0.04%	700000*	滑动*
涂布 PAM 13	实施例 5 含 1%涂层	0.04%	2200000	n. ap.
涂布 PAM 14	3%涂层	0.04%	900000*	9 毫米*
涂布 PAM 15	5%涂层	0.04%	800000*	滑动*
涂布 PAM 16	10%涂层	0.04%	700000*	滑动*
涂布 PAM 17	实施例 6 含 1%涂层	0.04%	1300000	4 毫米
涂布 PAM 18	2%涂层	0.04%	1700000	1 毫米
涂布 PAM 19	5%涂层	0.04%	2200000	n. ap.
涂布 PAM 20	10%涂层	0.04%	2500000	n. ap.

[0123] * 混合时间不足以完全发挥具有延迟溶解性的聚合物的作用。

[0124] 对于所有混合物通过等待和简短搅拌均可发现粘度的延时构建。延时为最多 2 小时。

[0125] n. ap. : “不再可施加”: 粘度如此高以致粘合剂不再可施加到混凝土板上; 因此不能检查稳定能力 (Standverm ö gen)。

[0126] 实施例 7 (对比)

[0127] 试验装置

[0128] 用商业钻机 (1000W, 2000rpm) 和 M17 型灰浆混合器搅拌 2000 克根据混合物 1 的

灰浆。每 1000 克干灰浆添加 340 克调合水。

[0129]

	实验 1 混合物中 PAM0	实验 2 PAM0 在 12 秒搅拌后加入
搅拌(直至均匀;按秒计)	20	<10
双瓷砖稳定性(1900 克)	非常快速地滑动	9 毫米
粘度, mPa*s	720000	1230000
结皮, 分钟	16	12
混合过程	20 秒搅拌 30 秒刮掉 15 秒搅拌 3 分钟熟化 5 秒搅拌	12 秒搅拌 PAM 加入 30 秒刮掉 15 秒搅拌 3 分钟熟化 5 秒搅拌

[0130] 实施例 8(对比)

[0131] 实验装置

[0132] 用商业钻机(1000W,2000rpm)和 M17 型灰浆混合器搅拌 2000 克根据混合物 1 的灰浆。每 1000 克干灰浆添加 340 克调合水。

[0133]

	实验 3 混合物中 PAM0	实验 4 30 秒后加入 PAM0	实验 5 50% PAM0 基于试验 3, 30 秒后加入
搅拌, 按秒计	大约 20	<10	<10
双瓷砖稳定性 (1900 克)	5 毫米	0 毫米	9 毫米
粘度, mPa*s	1140000	2380000	1010000
结皮, 分钟	11	未评价	12
混合过程	30 秒搅拌级 1 60 秒刮掉 60 秒搅拌级 1 3 分钟熟化 15 秒搅拌级 1	30 秒搅拌级 1 PAM 加入 60 秒刮掉 60 秒搅拌级 1 3 分钟熟化 15 秒搅拌级 1	30 秒搅拌级 1 PAM 加入 60 秒刮掉 60 秒搅拌级 1 3 分钟熟化 15 秒搅拌级 1

[0134] 实施例 9(本发明)

[0135] 实验装置

[0136] 根据 EN 196-1 的 4.4 搅拌 2000 克根据混合物 1 的灰浆。每 1000 克干灰浆添加 340 克调合水。根据表中“混合过程”的说明添加聚丙烯酰胺。

[0137]

	实验 6 在混合物中 “具有电荷密 度为 20%的聚 丙烯酰胺”	实验 7 “具有电荷密 度为 20%的聚 丙烯酰胺” 30 秒后加入	实验 8 在混合物中 “具有电荷密 度为 40%的聚 丙烯酰胺”	实验 9 “具有电荷密 度为 40%的聚 丙烯酰胺” 30 秒后加入	实验 10 50%的“具有电荷密 度为 40%的聚丙烯 酰胺”在 30 秒后加 入，基于实验 8
搅拌, 秒	大约 20	<10	大约 25	<10	<10
双瓷砖稳定性 (1900 克)	5 毫米	7 毫米	4 毫米	未评价	2 毫米
粘度, mPa*s	1010000	1370000	1140000	2400000	1200000
结皮, 分钟	13	11	12	未评价	13
混合过程	30 秒搅拌级 1 60 秒刮掉 60 秒搅拌级 1 3 分钟熟化 15 秒搅拌级 1	30 秒搅拌级 1 加入 PAM 60 秒刮掉 60 秒搅拌级 1 3 分钟熟化 15 秒搅拌级 1	30 秒搅拌级 1 60 秒刮掉 60 秒搅拌级 1 3 分钟熟化 15 秒搅拌级 1	30 秒搅拌级 1 加入 PAM 60 秒刮掉 60 秒搅拌级 1 3 分钟熟化 15 秒搅拌级 1	30 秒搅拌级 1 加入 PAM 60 秒刮掉 60 秒搅拌级 1 3 分钟熟化 15 秒搅拌级 1

[0138] 在该实施例中，聚丙烯酰胺的电荷密度越高，延迟添加的效果及其对流变性（粘度）的有利影响越强。

[0139] 实施例 10

[0140] 实验装置

[0141] 用商业钻机（1000W, 800rpm）和螺旋搅拌器搅拌 12 千克灰浆。每 1000 克干灰浆添加 340 克调合水。

[0142] 含磺基的聚合物是得自 Construction Research & Technology GmbH 的商品 SWR 308/4198。

[0143] 表 2

[0144]

	混合物 1	混合物 2	混合物 3	混合物 4
填料(石英砂)	60.00%	60.00%	60.00%	60.00%
粘结剂(CEM I 52.5 R)	35.00%	35.00%	35.00%	35.00%
分散粉末(基于乙酸乙烯酯/叔碳酸(versatat) 乙烯酯的共聚物)	3.60%	3.60%	3.80%	3.80%
纤维素醚 20,000	0.42%	0.42%	0.28%	0.28%
含磺基的共聚物		—	0.28%	0.28%
淀粉醚	0.16%	0.16%	0.10%	0.10%
聚丙烯酰胺对比物(PAM 0)	0.04%	—	0.04%	—
聚丙烯酰胺, 经涂布(PAM 5)		0.04%		0.03%
纤维素纤维	0.78%	0.78%	0.50%	0.50%
总量	100.00%	100.00%	100.00%	99.99%
H ₂ O [g/kg]	340	340	340	340
搅拌	非常好至好	优异	好	非常好
布鲁克菲尔德粘度 [mPa*s]	1350000	1240000	1260000	1320000

[0145] 由于作为本发明添加剂的延时活化的增稠剂,在混合物 2 和 4 的情况下实现优异的易搅拌特性。在没有粘度峰的情况下显示低粘度到最终粘度的粘度构建。所有四种混合物均表现出 1 至 4 毫米的稳定性。在混合物 4 的情况下,由于与含磺基的共聚物的协同作用,可以将涂布的聚丙烯酰胺的量降低 25%。在没有含磺基的聚合物的混合物(混合物 2)的情况下,由于稳定性的损失,这种量的降低不可行。

[0146] 通过用在搅拌干灰浆时,相应地从添加剂表面上缓慢溶解的材料涂布相应的添加剂,实现组分 A)(聚丙烯酰胺)从本发明的添加剂中延迟释放到干灰浆中,其中使用聚乙烯醇作为涂布剂。