



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117203175 A

(43) 申请公布日 2023.12.08

(21) 申请号 202280029024.2

(22) 申请日 2022.04.13

(30) 优先权数据

21170159.4 2021.04.23 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/059923 2022.04.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/223410 EN 2022.10.27

(71) 申请人 SIKA技术股份公司

地址 瑞士巴尔

(72) 发明人 D·卢滕斯 L·豪格尔

M·利亚尔

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 张博媛

(51) Int.Cl.

C04B 28/02 (2006.01)

权利要求书3页 说明书14页

(54) 发明名称

用于无机粘合剂组合物的水性掺合物

(57) 摘要

本发明涉及用于无机粘合剂组合物例如混凝土或砂浆的水性掺合物,包含:a) 12-55、优选15-50重量%、尤其20-45重量%的至少一种选自以下的阴离子聚合物:用于无机粘合剂的增塑剂、减水剂、超增塑剂和加工性保持剂,b) 15-35重量%、优选20-30重量%的至少一种不溶于水的液体消泡剂,和c) 任选的1-10重量%、优选2-5重量%的至少一种延迟剂,基于100重量%的水性组合物。尤其是,本发明的掺合物可用在增材制造领域。

1. 水性组合物, 优选水性乳液, 包含:

a) 12-55、优选15-50重量%、尤其20-45重量%的至少一种选自以下的阴离子聚合物: 用于无机粘合剂的增塑剂、减水剂、超增塑剂和加工性保持剂,

b) 15-35重量%、优选20-30重量%的至少一种不溶于水的液体消泡剂, 和

c) 任选的1-10重量%、优选2-5重量%的至少一种延迟剂,

基于100重量%的水性组合物。

2. 根据权利要求1所述的水性组合物, 特征在于至少一种阴离子聚合物是具有聚合物主链和与其连接的侧链的共聚物, 该共聚物包含至少一种可电离单体单元M1和至少一种带有侧链的单体单元M2。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的水性组合物, 特征在于不溶于水的液体消泡剂选自矿物油, 植物油, 或白油, 其可以包含蜡和/或疏水二氧化硅, 有机硅, 其可通过烷氧基化作用或氟化作用改性, 磷酸或磷酸的烷基酯, 尤其是磷酸三异丁酯或磷酸三丁酯、烷氧基化多元醇, 尤其是乙氧基化二元醇、基于脂肪酸的消泡剂, 尤其是脂肪酸的甘油单酯和甘油二酯, 和烷氧基化脂肪醇。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的水性组合物, 特征在于至少一种延迟剂选自糖酸、糖、糖醇和羟基羧酸。

5. 根据权利要求2-4中任一项所述的水性组合物, 特征在于至少一种阴离子聚合物具有单体单元M1和/或单体单元M2在沿着聚合物主链的方向上的非无规分布。

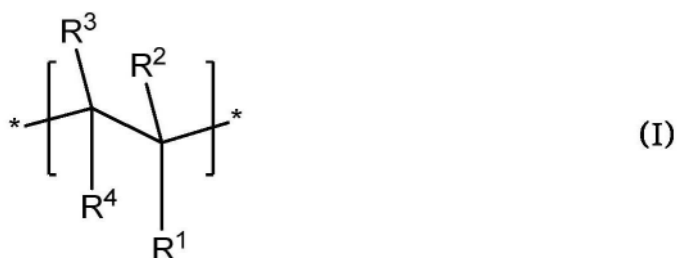
6. 根据权利要求1、3、4和5中任一项所述的水性组合物, 特征在于其包含第一和第二阴离子聚合物, 每种阴离子聚合物是具有聚合物主链和与其连接的侧链的共聚物, 每种共聚物包含至少一种可电离单体单元M1和至少一种带有侧链的单体单元M2, 其中第一阴离子聚合物具有单体单元M1和/或单体单元M2在沿着聚合物主链方向上的无规分布,

并且其中第二阴离子聚合物具有单体单元M1和/或单体单元M2在沿着聚合物主链方向上的非无规分布。

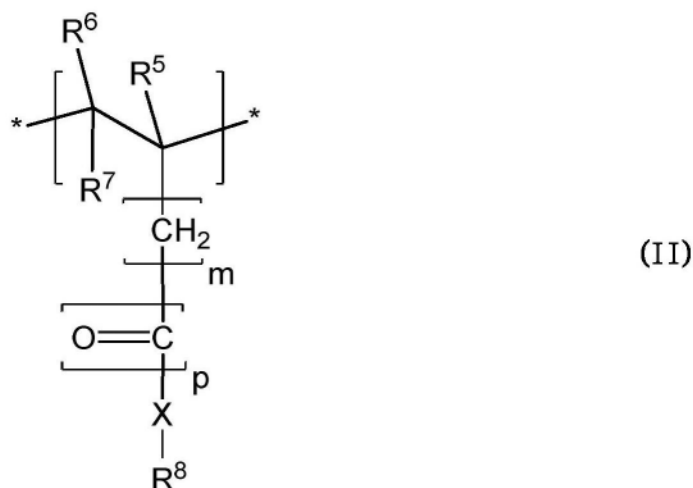
7. 根据权利要求5和6中任一项所述的水性组合物, 特征在于共聚物中的单体M1和M2的非无规分布为嵌段形式, 其中可电离单体单元M1基本上存在于至少一个第一嵌段A中和带有侧链的单体单元M2基本上存在于至少一个第二嵌段B中。

8. 根据权利要求5和6中任一项所述的水性组合物, 特征在于共聚物中的单体M1和M2的非无规分布是在沿着聚合物主链的方向上至少一段AA中关于可电离单体单元M1与带有侧链的单体单元M2的摩尔比的梯度形式。

9. 根据权利要求2和5-8中任一项所述的水性组合物, 特征在于共聚物中可电离单体单元M1具有式I的结构



和带有侧链的单体单元M2具有式II的结构



其中

R^1 在每种情况下独立地为 $-COOM$ 、 $-SO_2-OM$ 、 $-O-P(OM)_2$ 和/或 $-P(OM)_2$,

R^2 、 R^3 、 R^5 和 R^6 在每种情况下独立地为H或具有1-5个碳原子的烷基基团,

R^4 和 R^7 在每种情况下独立地为H、 $-COOM$ 或具有1-5个碳原子的烷基基团,

或者其中 R^1 与 R^4 一起形成环从而产生 $-CO-O-CO-$,

M 彼此独立地表示 H^+ 、碱金属离子、碱土金属离子、二价或三价金属离子、铵离子或有机铵基团;

$m=0$ 、1或2,

$p=0$ 或1,

X 在每种情况下独立地为 $-O-$ 或 $-NH-$,

R^8 是式 $-[AO]_n-R^a$ 的基团

其中 $A=C_2-C_4$ -亚烷基, R^a 是 H 、 C_1-C_{20} -烷基基团、-环烷基基团或-烷芳基基团,

和 $n=2-250$ 、尤其是10-200。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的水性组合物,特征在于其额外包含5-15重量%、优选8-12重量%的阳离子线性多元胺,基于100重量%的水性组合物。

11. 根据前述权利要求中任一项的水性组合物在无机粘合剂组合物,特别是包含水泥的粘合剂组合物的制备中的用途。

12. 无机粘合剂组合物,包含

a) 无机粘合剂,优选至少一种水泥,

b) 至少一种骨料,优选砂,

c) 任选的至少一种另外的添加剂,

d) 任选的水,和

e) 以0.5-10重量%、优选1-5重量%的量的如在权利要求1-10中任一项所述的水性组合物,基于无机粘合剂组合物的总干重量。

13. 制备如权利要求12中所述的无机粘合剂组合物的方法,特征在于其包括以下步骤

1) 提供干混物,所述干混物包含无机粘合剂,优选至少一种水泥、至少一种骨料,优选的砂和任选的至少一种另外的添加剂,

2) 任选地混合所述干混物与水,

3) 将干混物或干混物和水的混合物与如权利要求1-10中任一项所述的水性组合物混合。

14. 根据权利要求13所述的方法, 特征在于在连续混合装置中进行步骤3) 中的混合。

15. 根据权利要求13或14中任一项所述的方法, 特征在于其是增材制造, 优选打印3D制品的方法的一部分。

16. 成型体, 通过固化权利要求12的无机粘合剂组合物获得。

用于无机粘合剂组合物的水性掺合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于无机粘合剂组合物例如混凝土或砂浆的水性掺合物领域。尤其是,本发明的掺合物可用在增材制造领域。

[0002] 发明背景

[0003] 用于无机粘合剂组合物如混凝土或砂浆的掺合物广泛用于改进新鲜和硬化材料的品质,例如改进某些目标性质例如强度、流动、水密性、化学耐受性等。掺合物通常包含多于一种,例如两种、三种、或四种不同的化学品,其每个起到改进目标性质中的至少一种的功能。大部分目前可得的掺合物作为水溶液或分散体使用。

[0004] 在混合无机粘合剂组合物的领域中,通常有必要使用各种不同的添加剂来调整无机粘合剂组合物的性质。例如无机粘合剂组合物是水泥基组合物例如混凝土或砂浆就是这种情况。尤其是在无机粘合剂组合物的增材制造(包括3D打印)的领域中,必须使用各种添加剂。增材制造方法中典型的要求在于无机粘合剂组合物必须长距离泵送,以高速分层分配,并快速固化以支持它们自己的重量和顶部施加的后来层的重量。当增材制造方法中没有使用模板时尤其是后一种情况。需要各种添加剂来实现和促进这些要求。各种添加剂例如分散剂、流变改性剂和强度增强剂的定量给料对设备提出额外的要求。例如,将有必要包括几个定量给料单元,具有泵、阀、计量装置、混合单元等。因此通常期望将几种添加剂结合成一种掺合物。

[0005] 包含水泥分散剂和消泡剂的掺合物例如在W02020/016072中公开。

[0006] 适合于在水泥基材料的增材制造中使用的掺合物例如在W02020/187740中公开。

[0007] 供选择地,将有必要将全部添加剂添加到无机粘合剂组合物的干燥预混物中。然而,这限制了可使用的添加剂的类型,因为它们必须处于干燥状态并且在储存期间它们必须与无机粘合剂组合物的其他成分相容。另外,当添加剂形成干燥预混物的一部分时,无法根据具体应用的需要来容易地调整它们的用量。

[0008] 因此,一直需要改进的掺合物,并尤其对于适合于使用无机粘合剂组合物的增材制造的改进的掺合物。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明的目的是提供可用于无机粘合剂组合物,具体地用于增材制造应用的掺合物。特别地,本发明的掺合物应提供以下优势中的一种或多种:

[0011] (i) 减少无机粘合剂组合物需要的混合水的量,

[0012] (ii) 增加无机粘合剂组合物的开放时间,

[0013] (iii) 减少无机粘合剂组合物的收缩,

[0014] (iv) 促进无机粘合剂组合物与促进剂,尤其与基于硫酸铝的液体促进剂的混合,

[0015] (v) 减少和/或稳定无机粘合剂组合物的粘度

[0016] (vi) 减少无机粘合剂组合物的含气量,

[0017] (vii) 增加无机粘合剂组合物的机械强度,

[0018] (viii) 促进使用无机粘合剂组合物的增材制造的方法,

[0019] (ix) 具有增加的稳定性。

[0020] 令人惊讶地,以上限定的目的至少部分地,在优选实施方案中完全地,通过如在权利要求1中限定的水性组合物得以实现。

[0021] 本发明另外的方面是另外的独立权利要求的主题。特别优选的实施方案是从属权利要求的主题。

[0022] 发明详述

[0023] 在第一方面,本发明涉及水性组合物,优选水性乳液,包含:

[0024] a) 12-55、优选15-50重量%、尤其20-45重量%的至少一种选自以下的阴离子聚合物:用于无机粘合剂的增塑剂、减水剂、超增塑剂和加工性保持剂,

[0025] b) 15-35重量%、优选20-30重量%的至少一种不溶于水的液体消泡剂,和

[0026] c) 任选的1-10重量%、优选2-5重量%的至少一种延迟剂,

[0027] 基于100重量%的水性组合物。

[0028] 水可以以总和达到100重量%的量存在。

[0029] 本发明的水性组合物优选是水性乳液。水性乳液可为水包油(o/w)乳液或油包水(w/o)乳液或由分散在介质中的分散相组成的乳液例如水包油包水(w/o/w)乳液。优选地,本发明的水性乳液的连续相是水。

[0030] 本发明的水性组合物(优选乳液)优选是液体。优选地,水性组合物(优选乳液)因此不是糊料的形式。本发明的水性组合物(优选乳液)的粘度当在20℃下以 0.1s^{-1} 的剪切速率测量时优选在1和10000mPa·s之间。

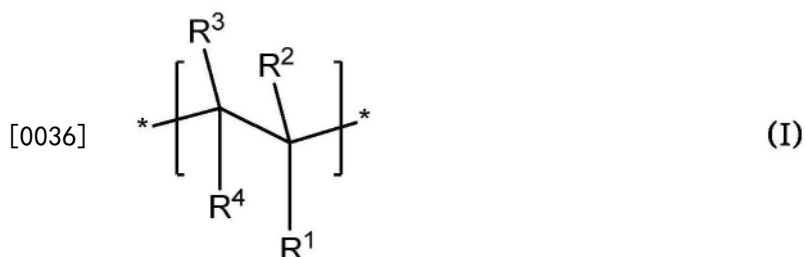
[0031] 本发明的水性组合物包含至少一种选自以下的阴离子聚合物:用于无机粘合剂的增塑剂、减水剂、超增塑剂和加工性保持剂。用于无机粘合剂的增塑剂、减水剂、超增塑剂和加工性保持剂是本领域技术人员已知的。示例性阴离子聚合物是木质素磺酸盐、磺化萘甲醛缩合物、磺化三聚氰胺甲醛缩合物、磺化乙烯基共聚物、包含磷酸酯/盐基团的聚亚烷基二醇、包含磷酸酯/盐基团的聚亚烷基二醇、聚羧酸酯/盐或包含聚亚烷基二醇侧链的阴离子梳型聚合物。

[0032] 根据实施方案,本发明的水性组合物包含仅一种阴离子聚合物。根据另外的实施方案,本发明的水性组合物包含两种阴离子聚合物。根据又另外的实施方案,本发明的水性组合物包含三种或更多种阴离子聚合物。

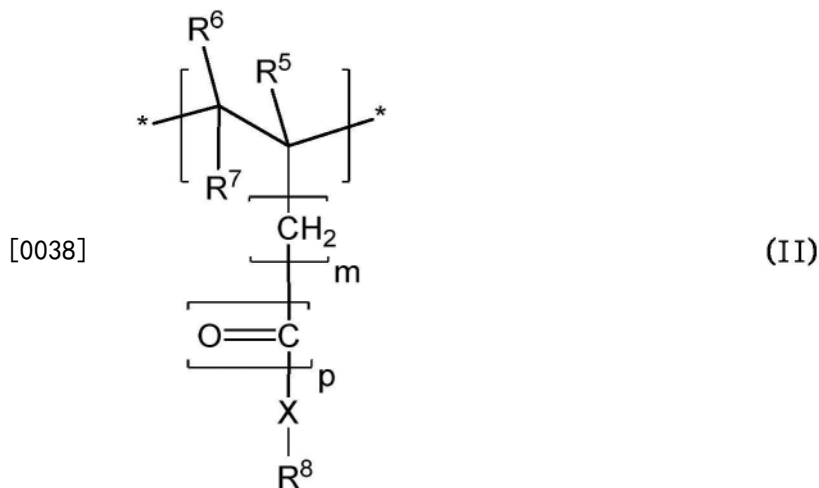
[0033] 阴离子聚合物优选包含至少一种选自以下的阴离子基团: $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{O}^-$ 、 $-\text{O}-\text{P}(\text{O}^-)_2$ 和 $-\text{P}(\text{O}^-)_2$ -基团,在每种情况下具有对离子M,其可以选自 H^+ 、碱金属离子、碱土金属离子、二价或三价金属离子、铵离子或有机铵基团,优选 H^+ 和/或碱金属离子。

[0034] 根据尤其优选的实施方案,至少一种阴离子聚合物是具有聚合物主链和与其连接的侧链的共聚物,该共聚物包含至少一种可电离单体单元M1和至少一种带有侧链的单体单元M2。

[0035] 共聚物中可电离单体单元M1优选具有式I的结构



[0037] 和带有侧链的单体单元M2优选具有式II的结构



[0039] 其中

[0040] R^1 在每种情况下独立地为 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_2-\text{OM}$ 、 $-\text{O}-\text{PO}(\text{OM})_2$ 和/或 $-\text{PO}(\text{OM})_2$,

[0041] R^2 、 R^3 、 R^5 和 R^6 在每种情况下独立地为H或具有1至5个碳原子的烷基基团,

[0042] R^4 和 R^7 在每种情况下独立地为H、 $-\text{COOM}$ 或具有1至5个碳原子的烷基基团,

[0043] 或者其中 R^1 与 R^4 一起形成环从而产生 $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$,

[0044] M彼此独立地表示 H^+ 、碱金属离子、碱土金属离子、二价或三价金属离子、铵离子或有机铵基团;

[0045] $m=0$ 、1或2,

[0046] $p=0$ 或1,

[0047] X在每种情况下独立地为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$,

[0048] R^8 是式 $-\text{[AO]}_n-\text{R}^a$ 的基团

[0049] 其中 $\text{A}=\text{C}_2-\text{C}_4$ -亚烷基, R^a 是H、 C_1-C_{20} -烷基基团、-环烷基基团或-烷基芳基基团,

[0050] 和 $n=2-250$,尤其是10-200。

[0051] 本发明的共聚物的尤其优选的实例是聚羧酸醚(polycarboxylate ether)或聚羧酸酯(polycarboxylate ester) (PCE)。

[0052] 单体单元M1与单体单元M2的摩尔比有利地在0.5-6、尤其0.7-4、优选0.9-3.8、进一步优选1.0-3.7或2-3.5的范围内。

[0053] 更特别地, $R^1=\text{COOM}$ 、 $R^2=\text{H}$ 或 CH_3 、 $R^3=R^4=\text{H}$ 。因此可在丙烯酸类或甲基丙烯酸类单体的基础上制备共聚物,这从经济的观点来看是令人感兴趣的。此外,本文中这类的共聚物导致特别好的分散效果。

[0054] 同样有利地, $R^1=\text{COOM}$ 、 $R^2=\text{H}$ 、 $R^3=\text{H}$ 和 $R^4=\text{COOM}$ 。可在马来酸单体的基础上制备对应的共聚物。

[0055] 可电离单体单元M2中的X基团,有利地所有单体单元M2的至少75mol %中、特别地至少90mol %中、尤其至少95mol %中或至少99mol %中的X基团,是-O- (=氧原子)。

[0056] 有利地, $R^5=H$ 或 CH_3 , $R^6=R^7=H$ 和 $X=-O-$ 。因此可以例如由(甲基)丙烯酸酯、乙烯基醚、(甲基)烯丙基醚或异戊二烯醇醚来制备共聚物。

[0057] 在特别有利的实施方案中, R^2 和 R^5 每个是40-60mol %的H和40-60mol %的 $-CH_3$ 的混合物。

[0058] 在另外有利的实施方案中, $R^1=COOM$, $R^2=H$, $R^5=-CH_3$ 和 $R^3=R^4=R^6=R^7=H$ 。

[0059] 在另一有利的实施方案中, $R^1=COOM$, $R^2=R^5=H$ 或 $-CH_3$ 和 $R^3=R^4=R^6=R^7=H$ 。

[0060] 尤其合适的共聚物是其中 $R^1=COOM$; R^2 和 R^5 每个独立地为H、 $-CH_3$ 或它们的混合物; R^3 和 R^6 每个独立地为H或 $-CH_3$,优选H; R^4 和 R^7 每个独立地为H或 $-COOM$,优选H的那些。

[0061] 带有侧链的单体单元M2中的 R^8 基团,基于单体单元中所有 R^8 基团,由聚亚乙基氧化物,尤其以至少50mol %、尤其至少75mol %、优选至少95mol %或至少99mol %的程度组成。

[0062] 基于共聚物中所有亚烷基氧化物单元,亚乙基氧化物单元的比例尤其大于75mol %、尤其大于90mol %、优选大于95mol %并特定地为100mol %。

[0063] 更特别地, R^8 基本上没有疏水基团,尤其没有具有三个或更多个碳原子的亚烷基氧化物。这尤其是指基于所有亚烷基氧化物,具有三个或更多个碳原子的亚烷基氧化物的比例小于5mol %、尤其小于2mol %、优选小于1mol %或小于0.1mol %。具体地,没有具有三个或更多个碳原子的亚烷基氧化物,或它的比例为0mol %。

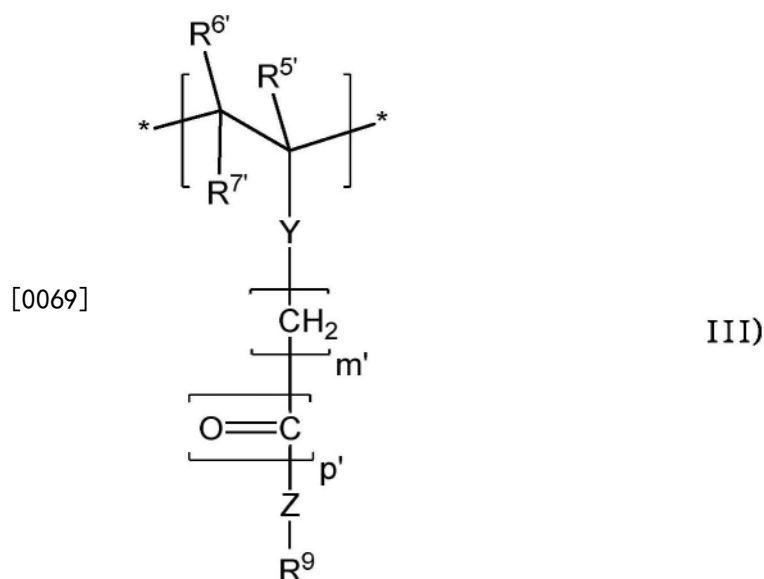
[0064] R^a 有利地为H和/或甲基基团。特别有利地, $A=C_2$ -亚烷基和 R^a 是H或甲基基团。

[0065] 更特别地,参数 $n=10-150$ 、尤其是 $n=15-100$ 、优选 $n=17-70$ 、特定地 $n=19-45$ 或 $n=20-25$ 。具体地,这在规定的优选范围内实现了优异的分散效果。

[0066] 特别优选以下共聚物,其中 $R^1=COOM$; R^2 和 R^5 彼此独立地为H、 $-CH_3$ 或它们的混合物; R^3 和 R^6 彼此独立地为H或 $-CH_3$,优选H; R^4 和 R^7 彼此独立地为H或 $-COOM$,优选H;并且其中所有单体单元M2的至少75mol %中、特别地至少90mol %中、尤其至少99mol %中的X是-O-。

[0067] 还可以有利的是共聚物包含至少一种另外的单体单元MS,其化学上不同于单体单元M1和M2。特别地,可以存在多种不同的另外的单体单元MS。以这种方式,可以进一步改性共聚物的性质并例如针对具体的应用调节它们。

[0068] 特别有利地,至少一种另外的单体单元MS是式III的单体单元:



[0070] 其中

[0071] $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 m' 和 p' 与如以上在共聚物的上下文中描述的 R^5 、 R^6 、 R^7 、 m 和 p 的限定相同；

[0072] Y在每种情况下独立地为化学键或-O-；

[0073] Z在每种情况下独立地为化学键、-O-或-NH-；

[0074] R^9 在每种情况下独立地为烷基基团、环烷基基团、烷芳基基团、芳基基团、羟烷基基团或乙酰氧基烷基基团，每个具有1-20个碳原子。

[0075] 本发明的共聚物的质量平均分子量(M_w) (使用SEC针对聚乙二醇标准物使用pH 12下的0.1N NaNO_3 作为淋洗液来测量) 优选为5,000至200,000g/mol、更优选8,000至150,000g/mol、尤其优选10,000至130,000g/mol、特别地12,000至80,000g/mol。

[0076] 本发明的共聚物可通过单体M1和M2和任选的MS的自由基共聚来制备。示例性聚合物例如在EP2522680中描述。

[0077] 还可以通过聚合物类似酯化作用和/或包含羧酸基团的聚合物与在一端包含羟基或氨基基团的至少一种聚亚烷基二醇的酰胺化作用制备本发明的共聚物。示例性聚合物例如在EP1138697中描述。

[0078] 根据实施方案，本发明的水性组合物包含至少一种阴离子聚合物，其具有单体单元M1和/或单体单元M2在沿着聚合物主链的方向上的非无规分布。“非无规分布”在本发明情况下理解为意指单体单元M1和/或单体单元M2的非统计学分布。这意味着可电离单体单元M1和/或带有侧链的单体单元M2例如以交替的或嵌段类型的方式和/或以梯度结构布置在共聚物中。

[0079] 可例如通过核自旋共振光谱法(NMR光谱法)分析和测定共聚物的结构。特别通过 ^{13}C 和 ^1H NMR光谱法，可以以本身已知的方式以共聚物中邻近基团效应为基础和使用统计学评价来确定共聚物中单体单元的顺序。

[0080] 根据实施方案，本发明的共聚物特征为共聚物中的单体M1和M2以嵌段形式的非无规分布，其中可电离单体单元M1基本上存在于至少一个第一嵌段A中和带有侧链的单体单元M2基本上存在于至少一个第二嵌段B中。

[0081] 更特别地，第一嵌段A中存在的单体单元M2的任何比例小于25mol%，尤其是不大

于10mol%，基于第一嵌段A中所有单体单元M1，和第二嵌段B中存在的单体单元M1的任何比例小于25mol%，尤其是不大于10mol%，基于第二嵌段B中所有单体单元M2。

[0082] 至少一种第一嵌段A有利地包含5-70、尤其是7-40、优选10-25个单体单元M1和/或至少一种第二嵌段B包含5-70、尤其是7-50、优选20-40个单体单元M2。

[0083] 根据另外的实施方案，本发明的共聚物特征为共聚物中的单体M1和M2在沿着聚合物主链的方向上至少一段AA中关于可电离单体单元M1与带有侧链的单体单元M2的摩尔比以梯度结构形式的非无规分布。

[0084] 在本发明情况下术语“梯度结构”或“浓度梯度”尤其描述在沿着共聚物主链的方向上至少一段中单体单元的局部浓度的连续改变。

[0085] 浓度梯度可以例如基本上恒定。这对应于在共聚物主链的方向上至少一段AA中各自单体单元的局部浓度的线性降低或提高。然而，还可能的是浓度梯度在共聚物主链的方向上改变。在这种情况下，在各自单体单元的局部浓度中存在非线性降低或提高。浓度梯度尤其在共聚物的至少10个，尤其至少14个，优选至少20个或至少40个单体单元上延伸。相比之下，例如在嵌段共聚物的情况下发生的单体浓度的突然或急剧改变不被称作浓度梯度。

[0086] 本文中表述“局部浓度”是指聚合物主链中给定点处特定单体的浓度。实际上，可通过在共聚物的制备期间测定单体转化率来确定局部浓度或局部浓度的平均值。在这种情况下，可确定特定时段内转化的单体。平均局部浓度尤其对应于讨论的时间段内转化的特定单体的摩尔分数与讨论的时间段内转化的单体的总摩尔量之比。

[0087] 可以本身已知的方式例如借助于液相色谱法尤其是高性能液相色谱法 (HPLC)，并考虑使用的单体量确定单体的转化率。还可通过¹³C和¹H NMR光谱法如以上阐述来确定共聚物的结构。

[0088] 示例性嵌段或梯度共聚物例如在W02017/050902和W02017/050907中描述。

[0089] 根据优选的实施方案，本发明的水性组合物包含两种阴离子聚合物，尤其是两种具有聚合物主链和与其连接的侧链的共聚物，该共聚物包含至少一种可电离单体单元M1和至少一种带有侧链的单体单元M2。两种阴离子聚合物，尤其是两种共聚物，在它们的化学组成和/或聚合物结构方面不同。

[0090] 根据尤其优选的实施方案，本发明的水性组合物包含第一和第二阴离子聚合物，每种阴离子聚合物是具有聚合物主链和与其连接的侧链的共聚物，每种共聚物包含至少一种可电离单体单元M1和至少一种带有侧链的单体单元M2，其中第一阴离子聚合物具有单体单元M1和/或单体单元M2在沿着聚合物主链方向上的无规分布，

[0091] 并且其中第二阴离子聚合物具有单体单元M1和/或单体单元M2在沿着聚合物主链方向上的非无规分布。

[0092] 本发明的水性组合物包含至少一种不溶于水的液体消泡剂。在本文件中术语“不溶于水”是指当20℃下添加有大于0.6g至100g的蒸馏水时没有完全溶解的物质的性质。可以有利的是不溶于水的液体消泡剂在其添加至水性组合物之前与非离子乳化剂混合。优选的是80至99.5份的不溶的消泡剂与0.5至20份的非离子乳化剂的重量比从而产生100份的预混物。这可以进一步改进水性组合物的稳定性。

[0093] 根据实施方案，不溶于水的消泡剂选自矿物油，植物油，或白油，其可以包含蜡和/或疏水二氧化硅，有机硅，其可通过烷氧基化作用或氟化作用改性，磷酸或磷酸的烷基酯，

尤其是磷酸三异丁酯或磷酸三丁酯,烷氧基化多元醇,尤其是乙氧基化二元醇,基于脂肪酸的消泡剂,尤其是脂肪酸的甘油单酯和甘油二酯,和烷氧基化脂肪醇。

[0094] 本发明的水性组合物任选包含至少一种延迟剂。本发明上下文中的延迟剂是用于无机粘合剂组合物的添加剂,其与没有添加任何这样延迟剂的参照物相比在添加混合水之后延迟所述无机粘合剂组合物的水合反应。在标准EN 934-2:2012-08表8中更详细地描述了凝固延迟剂。

[0095] 根据实施方案,至少一种延迟剂选自糖酸、糖、糖醇和羟基羧酸。

[0096] 在本发明的上下文中“糖酸”是具有羧基基团的单糖。它可以属于任何类别的醛糖酸、酮糖酸(ulosonic acid)、糖醛酸或醛糖二酸。优选地,其为醛糖酸。可用于本发明上下文的糖酸的实例包括但不限于甘油酸、木糖酸、葡萄糖酸、抗坏血酸、神经氨酸、葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸、艾杜糖醛酸、酒石酸、粘酸和葡萄糖二酸。糖酸可以以游离酸的形式或作为盐存在。根据实施方案,糖酸的盐可为与元素周期表的第Ia、IIa、Ib、IIb、IVb、VIIIb族金属的盐。糖酸的优选的盐是碱金属和碱土金属、铁、钴、铜或锌的盐。尤其优选的是与一价金属例如锂、钠和钾的盐。

[0097] 在本发明的上下文中“糖”是带有醛基基团的碳水化合物。在特别优选的实施方案中,糖属于单糖或二糖的组。糖的实例包括但不限于甘油醛、苏糖、赤藓糖、木糖、来苏糖、核糖、阿拉伯糖、阿洛糖、阿卓糖、葡萄糖、甘露糖、古洛糖、艾杜糖、半乳糖、塔罗糖、果糖、山梨糖、乳糖、麦芽糖、蔗糖、乳果糖、海藻糖、纤维二糖、壳二糖、异麦芽糖、帕拉金糖、甘露二糖、棉子糖和木二糖。

[0098] 在本发明的上下文中“糖醇”是可通过氧化还原反应从糖衍生的多元醇。糖醇因此属于醛醇的类别。糖醇的实例包括但不限于乙二醇、甘油、双甘油、苏糖醇、赤藓糖醇、季戊四醇、二季戊四醇、木糖醇、核糖醇、阿糖醇、山梨糖醇、脱水山梨糖醇、异山梨醇、甘露糖醇、卫矛醇、岩藻糖醇、艾杜糖醇、肌醇、庚七醇、乳糖醇、麦芽糖醇、异麦芽酮糖醇、麦芽三糖醇、麦芽四糖醇和聚葡萄糖醇(polyglycitol)。

[0099] 本发明的上下文中“羟基羧酸”是在同一分子内额外包含OH-结构部分的羧酸。羟基羧酸的实例包括但不限于苹果酸、柠檬酸、异柠檬酸、丙醇二酸、扁桃酸、水杨酸、酒石酸和乳酸。羟基羧酸可以以游离酸的形式或作为盐存在。根据实施方案,羟基羧酸的盐可为与铵或与元素周期表的第Ia、IIa、Ib、IIb、IVb、VIIIb族金属的盐。羟基羧酸的优选的盐是碱金属盐、碱土金属盐或铵盐。

[0100] 优选的延迟剂是柠檬酸、酒石酸、乳酸和葡萄糖酸和它们的盐。尤其优选的延迟剂是葡萄糖酸钠。

[0101] 本发明的水性组合物可以额外包含另外的成分。另外的成分可以选自表面活性剂、促进剂、减缩剂、着色剂、流变改性剂、泵送剂、杀生物剂和腐蚀抑制剂。有利地,水性组合物额外包含足以避免细菌和/或真菌生长的量的杀生物剂。

[0102] 根据一些实施方案,本发明的水性组合物额外包含5-15重量%、优选8-12重量%的阳离子线性多元胺,基于100重量%的水性组合物。这样的阳离子线性多元胺可从SNF公司以商品名FloquatTM得到。

[0103] 根据实施方案,水性组合物包含:

[0104] a) 12-55、优选15-50重量%、尤其20-45重量%的至少一种阴离子聚合物,其为具

有聚合物主链和与其连接的侧链的共聚物,该共聚物包含至少一种可电离单体单元M1和至少一种带有侧链的单体单元M2,

[0105] b) 15-35重量%、优选20-30重量%的至少一种选自以下的不溶于水的液体消泡剂:矿物油,植物油,或白油,其可以包含蜡和/或疏水二氧化硅,有机硅,其可通过烷氧基化作用或氟化作用改性,磷酸或磷酸的烷基酯,尤其是磷酸三异丁酯或磷酸三丁酯、烷氧基化多元醇,尤其是乙氧基化二元醇,基于脂肪酸的消泡剂,尤其是脂肪酸的甘油单酯和甘油二酯,和烷氧基化脂肪醇,和

[0106] c) 任选的1-10重量%、优选2-5重量%的至少一种选自以下的延迟剂:糖酸、糖、糖醇和羟基羧酸,

[0107] 基于100重量%的水性组合物。

[0108] 在以上实施方案中,水可以以总和达到100重量%的量存在。

[0109] 根据实施方案,水性组合物由以下组成:

[0110] a) 12-55、优选15-50重量%、尤其20-45重量%的至少一种阴离子聚合物,其为具有聚合物主链和与其连接的侧链的共聚物,该共聚物包含至少一种可电离单体单元M1和至少一种带有侧链的单体单元M2,

[0111] b) 15-35重量%、优选20-30重量%的一种选自以下的不溶于水的液体消泡剂:矿物油,植物油或白油,其可以包含蜡和/或疏水二氧化硅,有机硅,其可通过烷氧基化作用或氟化作用改性,磷酸或磷酸的烷基酯,尤其是磷酸三异丁酯或磷酸三丁酯,烷氧基化多元醇,尤其是乙氧基化二元醇,基于脂肪酸的消泡剂,尤其是脂肪酸的甘油单酯和甘油二酯,和烷氧基化脂肪醇,和

[0112] c) 1-10重量%、优选2-5重量%的一种选自以下的延迟剂:糖酸、糖、糖醇和羟基羧酸,

[0113] d) 任选的5-15重量%、优选8-12重量%的阳离子线性多元胺,

[0114] 基于100重量%的水性组合物。

[0115] 在以上实施方案中,水可以以总和达到100重量%的量存在。

[0116] 根据实施方案,水性组合物是水包油乳液,包含:

[0117] a) 12-55、优选15-50重量%、尤其20-45重量%的两种阴离子聚合物,该两种阴离子聚合物是化学上和/或结构上不同的,其中两种阴离子聚合物中的至少一种,优选两种,是具有聚合物主链和与其连接的侧链的共聚物,该共聚物包含至少一种可电离单体单元M1和至少一种带有侧链的单体单元M2,

[0118] b) 15-35重量%、优选20-30重量%的至少一种选自以下的不溶于水的液体消泡剂:矿物油、植物油或白油,其可以包含蜡和/或疏水二氧化硅,有机硅,其可通过烷氧基化作用或氟化作用改性,磷酸或磷酸的烷基酯,尤其是磷酸三异丁酯或磷酸三丁酯,烷氧基化多元醇,尤其是乙氧基化二元醇,基于脂肪酸的消泡剂,尤其是脂肪酸的甘油单酯和甘油二酯,和烷氧基化脂肪醇,和

[0119] c) 任选的1-10重量%、优选2-5重量%的至少一种选自以下的延迟剂:糖酸、糖、糖醇和羟基羧酸,

[0120] 基于100重量%的水性组合物。

[0121] 在以上实施方案中,水可以以总和达到100重量%的量存在。

[0122] 根据实施方案,水性组合物由以下组成:

[0123] a) 12-55、优选15-50重量%、尤其20-45重量%的第一和第二阴离子聚合物,每种阴离子聚合物是具有聚合物主链和与其连接的侧链的共聚物,每种共聚物包含至少一种可电离单体单元M1和至少一种带有侧链的单体单元M2,其中第一阴离子聚合物具有单体单元M1和/或单体单元M2在沿着聚合物主链方向上的无规分布,

[0124] 并且其中第二阴离子聚合物具有单体单元M1和/或单体单元M2在沿着聚合物主链方向上的非无规分布,

[0125] b) 15-35重量%、优选20-30重量%的一种选自以下的不溶于水的液体消泡剂:矿物油,植物油,或白油,其可以包含蜡和/或疏水二氧化硅,有机硅,其可通过烷氧基化作用或氟化作用改性,磷酸或磷酸的烷基酯,尤其是磷酸三异丁酯或磷酸三丁酯,烷氧基化多元醇,尤其是乙氧基化二元醇,基于脂肪酸的消泡剂,尤其是脂肪酸的甘油单酯和甘油二酯,和烷氧基化脂肪醇,和

[0126] c) 1-10重量%、优选2-5重量%的一种延迟剂,其为葡糖酸钠,

[0127] d) 任选的5-15重量%、优选8-12重量%的阳离子线性多元胺,

[0128] 基于100重量%的水性组合物。

[0129] 在以上实施方案中,水可以以总和达到100重量%的量存在。

[0130] 可通过简单地混合所有组分直至获得均相组合物,优选均相乳液来制备本发明的水性组合物。然而,优选的是通过以下步骤来制备本发明的水性组合物

[0131] a) 混合至少一种延迟剂,尤其是葡糖酸钠,与水,

[0132] b) 将至少一种阴离子聚合物掺合至步骤a)中获得的混合物,

[0133] c) 将至少一种不溶于水的消泡剂掺合至步骤b)中获得的混合物。

[0134] 优选地,使用高速混合器或间隙均质器(gap homogenizer)来进行步骤b)和c)。

[0135] 任选地,可在步骤b)中以水溶液的形式掺合至少一种阴离子聚合物掺合。

[0136] 通过按照如以上描述的步骤a)-c),获得特别稳定的水性组合物,尤其是乳液。

[0137] 应理解,以上描述为优选的所有实施方案也适合水性组合物(优选乳液)的制备。

[0138] 优选在+5℃和+60℃之间的温度下制备、处理和储存本发明的水性组合物,优选乳液。这个温度范围外存在含有的水结冰或蒸发的风险。

[0139] 本发明的水性组合物,尤其是乳液,在延长的时间段内特别稳定。延长的时段在该上下文中涉及几周和几个月,例如多至3个月,优选多至6个月,更优选多至12个月。稳定的意为本发明的水性组合物没有显示相分离的可见信号。可见信号可为例如液滴形成、乳状液分层或相的沉积。已经令人惊讶地发现,本发明的至少一种阴离子聚合物稳定至少一种不溶于水的液体消泡剂的水性组合物,尤其是水性乳液。因此,本发明的至少一种阴离子聚合物可用于稳定至少一种不溶于水的液体消泡剂的水性组合物,尤其是水性乳液。在沉积、奥斯特瓦尔德成熟或相分离发生的情况下,可以回收并随后简单地通过搅拌或剧烈振荡来使用本发明的水性组合物,尤其是乳液。

[0140] 在第二方面,本发明涉及如以上描述的水性组合物在无机粘合剂组合物,特别是包含水泥的粘合剂组合物的制备中的用途。

[0141] 本发明上下文内的无机粘合剂组合物是包含至少一种无机粘合剂的组合物。优选地,无机粘合剂组合物额外包含至少一种骨料。

[0142] 根据尤其优选的实施方案,无机粘合剂选自以下:水泥、石膏、石灰、潜在水硬性粘合剂、火山灰和地质聚合物。水泥特别是如在标准EN 197-1中描述的波特兰水泥、如在标准EN 14647中描述的铝酸钙水泥和/或硫铝酸钙水泥。术语“石膏”意为涵盖各种形式的 CaSO_4 ,特别是无水 CaSO_4 、 $\text{CaSO}_4\alpha$ -和 β -半水合物和 CaSO_4 二水合物。术语“石灰”意为涵盖天然水硬性石灰、配制石灰、水硬性石灰和气硬性石灰(air lime),如在标准EN 459-1:2015中描述。火山灰和潜在水硬性材料优选选自以下:炉渣、粘土、煅烧粘土,尤其是偏高岭土、窑灰、微细二氧化硅、飞灰、沸石、稻壳灰、锻油页岩和天然火山灰例如浮石和火山岩。地质聚合物是铝硅聚合物。地质聚合物的一种特定实例是用水玻璃活化的炉渣。

[0143] 对于无机粘合剂组合物而言可尤其优选包含多于一种无机粘合剂。例如,本发明的无机粘合剂组合物可以包含波特兰水泥与铝酸钙水泥和/或硫铝酸钙水泥的混合物。另一实例是波特兰水泥与石膏,和与铝酸钙水泥和/或硫铝酸钙水泥的混合物。另一实例是波特兰水泥、炉渣和硫铝酸钙水泥的混合物。

[0144] 本发明的无机粘合剂组合物优选额外包含骨料。骨料可为在无机粘合剂的硬化反应中,尤其在水合反应中不反应的任何材料。骨料可为通常用于建筑材料的任何骨料。典型的骨料是例如岩石、碎石、砾石、砂,尤其是石英砂、河砂和/或人工砂、炉渣、回收混凝土、玻璃、膨胀玻璃、中空玻璃珠、玻璃陶瓷、火山岩、浮石、珍珠岩、蛭石、采石场废料、未加工的、烧制的或熔制的土或粘土、瓷、电熔或烧结的磨料、烧制载体、二氧化硅干凝胶。骨料还可以为细骨料或填料例如磨碎的石灰石、磨碎的白云石和/或磨碎的氧化铝。可用于本发明的骨料可具有对于这样的骨料通常遇到的任何形状和尺寸。尤其优选的骨料是砂。砂是由细碎的岩石或矿物颗粒构成的天然存在的粒状材料。它可以各种形式和尺寸获得。合适的砂的实例是石英砂、石灰石砂、河砂或碎骨料。合适的砂例如在标准ASTM C778或EN 196-1中描述。

[0145] 任选地,本发明的无机粘合剂组合物额外包含建筑行业中常见的另外的添加剂。另外的添加剂是例如表面活性剂、减水剂、可分散的聚合物粉末、纤维、促进剂、延迟剂、减缩剂、着色剂、流变改性剂、泵送剂、杀生物剂和腐蚀抑制剂。优选地,另外的添加剂不包含本发明的水性组合物成分中的任一种。

[0146] 无机粘合剂组合物还可以包含水。

[0147] 无机粘合剂组合物因此可以是干组合物,例如干砂浆或干混凝土。在这种背景下术语“干”是指不大于5重量%、更优选不大于2重量%、尤其不大于1重量%的水含量。

[0148] 无机粘合剂组合物还可以处于湿润状态。通常,湿的无机粘合剂组合物处于在水中的淤浆形式。湿无机粘合剂组合物优选具有在0.1-0.8、优选0.25-0.6、尤其是0.3-0.5之间的水:无机粘合剂的质量比。

[0149] 在第三方面,本发明涉及无机粘合剂组合物,包含

[0150] a) 至少一种无机粘合剂,优选至少一种水泥,

[0151] b) 至少一种骨料,优选砂,

[0152] c) 任选的至少一种另外的添加剂,

[0153] d) 任选的水,和

[0154] e) 以0.5-10重量%、优选1-5重量%的量的如以上描述的水性组合物,基于无机粘合剂组合物的总干重量。

[0155] 应理解如以上描述的所有实施方案也适用于本发明的无机粘合剂组合物。

[0156] 可特别优选的是无机粘合剂组合物额外包含促进剂。特别优选的促进剂是基于硫酸铝的水性组合物。这样的组合物例如在EP1878713中描述。

[0157] 根据实施方案,无机粘合剂组合物包含以下或由以下组成(每个基于无机粘合剂组合物的总重量):

[0158] a) 至少一种选自以下的无机粘合剂:波特兰水泥、铝酸钙水泥、硫铝酸钙水泥、石膏、石灰或它们的混合物,以10-66重量%、优选15-50重量%、尤其是20-45重量%的量,

[0159] b) 骨料,优选砂,以30-80重量%、优选40-70重量%的量,

[0160] c) 细填料,优选碳酸钙,以1-25重量%、优选2-15重量%的量,

[0161] d) 任选的火山灰和/或潜在水硬性材料,以1-25重量%、优选2-10重量%的量,

[0162] e) 如以上描述的水性组合物,以0.5-10重量%、优选1-5重量%的量,基于无机粘合剂组合物的总干重量。

[0163] 在第四方面,本发明涉及制备如以上描述的无机粘合剂组合物的方法,特征在于其包括以下步骤:

[0164] 1) 提供干混物,其包含无机粘合剂,优选至少一种水泥、至少一种骨料,优选砂,和任选的至少一种另外的添加剂,

[0165] 2) 任选地混合所述干混物与水,

[0166] 3) 将干混物或干混物和水的混合物与如以上描述的水性组合物混合。

[0167] 用于混合的合适装置没有特别限制,并且是本领域技术人员已知的。优选的是半连续或连续地进行混合。尤其优选的,在连续混合装置中,尤其在动态混合器中进行步骤3)中的混合。

[0168] 根据特别优选的实施方案,如以上描述的方法是增材制造,优选打印3D制品的方法的一部分。用于无机粘合剂组合物的3D打印的系统和方法例如在W02019/030328中描述。其中描述的实施方案在本发明的上下文内也是合适的。

[0169] 在增材制造(优选3D打印)的方法中,优选借助于泵和运送管线,(特别是软管)将如以上描述的无机粘合剂组合物送入连续混合器。优选地,无机粘合剂组合物是湿组合物。这意味着优选存在如以上描述的方法的步骤2)。这样的湿组合物可更容易运送。良好的运送能力对于增材制造并且尤其对于3D打印是重要的,因为这是均匀施涂的先决条件。在运送期间,高压,尤其在软管中,是不利的,因为它使材料受到很大的应力,如果过载可能发生爆裂。具有良好的运送能力的组合物能够防止压力的过度累积。

[0170] 根据实施方案,在连续混合装置之前不久或在连续混合装置中将本发明的水性组合物添加至干混物或干混物 and 水的混合物。优选地,将水性组合物直接添加至连续混合装置中。

[0171] 连续混合器优选安装在可移动的印刷头上。

[0172] 印刷头优选包含逐层施加无机粘合剂组合物的递送喷嘴。连续混合器安装在优选与这个递送喷嘴直接相关联的可移动的印刷头上。

[0173] 连续混合器的尺寸和重量优选适合于印刷头的尺寸。因此,有利的是,用于相对小的成型零件的印刷设施中的混合器也小于用于大的成型零件例如房屋零件或墙的印刷设施中的混合器。

[0174] 使用连续混合器时,本发明的水性组合物非常快速、有效并均匀地混合至干混物中或干混物与水的混合物中。这是重要的,使得逐层施加时无机粘合剂组合物是均匀的并且均匀且快速地固化。

[0175] 混合区域中干混物或干混物和水混合物与水性组合物的混合优选以500至3000转/分钟、更优选650至2500转/分钟、再更优选800至2000转/分钟、最优选1000至1500转/分钟的搅拌轴速进行。

[0176] 高速下混合产生干混物或干混物和水混合物与水性组合物的快速且有效混合。

[0177] 无机粘合剂组合物在混合器中的停留时间优选小于10s、更优选小于7s、非常优选小于4s。混合装置中无机粘合剂组合物的停留时间是颗粒在混合装置中从入口到出停留的平均时间段。

[0178] 优选通过可移动的印刷头方式来施加本发明的无机粘合剂组合物。印刷头特别具有至少一个递送孔,其可以与连续混合器的出口相同,可通过该递送孔递送可固化材料。

[0179] 施加的层的高抗下垂性(sag resistance)使得在印刷头的递送孔处带有模板不必要。然而,在具体应用的情况下,可以有利的直接在递送孔处带有模板。

[0180] 在递送孔处优选存在使递送材料成型的递送喷嘴。对形状没有限制,尽管它应该适合于待递送材料的最大粒度。

[0181] 递送喷嘴优选具有矩形、方形或圆形形状。可以存在安装在递送喷嘴中的另外的成型元件。

[0182] 印刷头可在一个、两个或三个空间方向上移动。特别优选的是可在三个空间方向上移动的印刷头。这允许以特别简单的方式生产具有几乎任何期望形状的成型体。

[0183] 可以特别通过将印刷头安装在可在一个、两个或三个空间方向上移动的常规机械臂上来实现印刷头的移动。

[0184] 印刷头优选位于3轴门式机器人系统上。这允许甚至快速印刷大的成型体同时灵活的成型。

[0185] 另一可能是通过构建空间区域的相应移动从而实现在一个、两个或三个空间方向上的移动。构建空间区域在这种背景下是以下区域-例如表面-在其上构造成型体。

[0186] 在最后方面,本发明还涉及通过固化如以上要求保护的无机粘合剂组合物获得的成型体。特别地,在增材制造,尤其是3D打印的方法中制造成型制品。

[0187] 可通过逐层施加来令人惊讶地快速制备成型体。单个层的高度(通常在基本上垂直于由单个层形成的平面的方向上,更特别在垂直方向上测量)为优选1mm至200mm、更优选5mm至100mm、更特别地10mm至50mm。

[0188] 成型体的总高度,或者成型体的所有单个层合起来的厚度为优选0.01m至100m或更大、更优选0.1m至80m、再更优选0.3m至30m、更特别地0.5m至10m。

[0189] 在其仍然处于可加工状态的同时,可以使用合适的工具使成型体的表面光滑、修正或专门变形。这可以作为机械制造的一部分发生,或作为单独的步骤手动发生。表面还可以设置有功能性或装饰性涂层,如设置有例如漆。

[0190] 在其仍然处于可加工状态的同时,还可以使用合适的工具来切割成型体。因此,可以在成型体中形成孔洞,尤其窗开口、门开口、导管通道或其他切口,尤其用于之后的工作步骤。

[0191] 成型体可以具有几乎任何期望的形式。成型体例如是大建筑物、大建筑物的制造零件、建筑元件、砖石建筑、桥梁、柱、装饰元件如例如假山、礁石或雕塑、池塘、井或槽。这种情况下成型体可以表示实心形状或空心形状,具有或不具有基础。

[0192] 成型体可以直接现场生产并在施用之后不再移动。供选择地,成型体可以在另一位点,尤其在工厂中生产。这优选在成型体没有与其连接的基础上进行。在其固化之后,可将成型体运输至期望的位点。

实施例

[0193] 实施例1

[0194] 使用如表1中所示用量来制备水性组合物。组合物的制备如以下水性组合物A1所述。将制备的组合物在20℃下储存在透明塑料的紧密封闭容器中。在7天之后检查组合物的视觉外观。

[0195] 表1:实施例1-1至1-4(实施例1-2和1-3根据本发明,实施例1-1和1-4不是根据本发明)

	1-1	1-2	1-3	1-4
水 [g]	40	40	40	40
阴离子聚合物* [g]	20	20	20	20
不溶于水的消泡剂** [g]	50	25	19	12.5
7天之后的视觉外观	乳状液分层	均匀	均匀	相分离

[0197] * $M_n = 7000 \text{ g/mol}$ 的聚甲基丙烯酸盐主链, $M_n = 2500 \text{ g/mol}$ 的甲基封端的聚乙二醇侧链,羧酸盐/侧链比=3

[0198] **硅油和矿物油的混合物

[0199] 可从以上表1看出根据本发明的水性组合物具有更好的稳定性。

[0200] 实施例2

[0201] 无机粘合剂组合物C1

[0202] 通过混合30质量份的普通波特兰水泥(CEM I 52.5N)、50.5质量份的砂(0.1-0.3mm)、8质量份的细碳酸钙填料(平均粒度 $D_{50}: 0.8 \mu\text{m}$)、5质量份的粗碳酸钙填料(平均粒度 $D_{50}: 400 \mu\text{m}$)、6质量份的煅烧粘土和0.5质量份的半水合硫酸钙直至视觉上均匀来制备无机粘合剂组合物(C1)。

[0203] 水性组合物A1

[0204] 通过将3质量份的葡萄糖酸钠溶解在16质量份的水中来制备根据本发明的水性组合物A1。向该溶液添加40质量份的阴离子聚合物($M_n = 7,000 \text{ g/mol}$ 的聚甲基丙烯酸盐(polymethacrylate)主链, $M_n = 2,500 \text{ g/mol}$ 的甲基封端的聚乙二醇侧链,羧酸盐(carboxylate)/侧链比=3)的50%水溶液和10质量份的具有高电荷密度的阳离子线性多元胺的50%水溶液并使用高速混合器混合。接下来,使用高速混合器混合25质量份的不溶于水的消泡剂(硅油和矿物油的混合物)。

[0205] 水性组合物A2

[0206] 以与A1相同的方式,除了不存在葡萄糖酸钠,来制备根据本发明的水性组合物A2。

[0207] 水性组合物A3

[0208] 以与A1相同的方式,除了没有混合不溶于水的消泡剂,来制备不是根据本发明的水性组合物A3。

[0209] 组合物的测试

[0210] 以下表2显示C1分别与组合物A1-A3的混合方案。通过将以下表1中指出的量将各自组合物引入Hobart混合器,添加以下表1中指出的混合水的量,并在高速下在20℃下混合直至视觉上均匀来进行混合。记录并在以下表1中报道直至视觉上均匀需要的混合时间。混合材料直接用于测试。

[0211] 在Anton-Paar旋转流变仪上在20℃下以以下表1中表明的剪切速率测量粘度。

[0212] 使用在D Lootens等人,“Continuous strength measurements of cement pastes and concretes by the ultrasonic wave reflection method”,Construction and Building Materials第242卷,2020中描述方法来测量开放时间,为强度超过0.1MPa时的时间。

[0213] 根据EN 12617-4在40×40×160mm的棱柱上在混合之后16h内测量线性收缩率。

[0214] 根据标准DIN EN 1015-11测量抗弯强度和抗压强度。

[0215] 表2:实施例1-4 (实施例2-1和2-2根据本发明,实施例2-3和2-4不是根据本发明)

	2-1	2-2	2-3	2-4
C1[g]	100	100	100	100
水性组合物	3g A1	3g A2	3g A3	无
混合水[g]	13.5	13.5	13.5	30
混合时间[s]	30			n.m.
粘度,1s ⁻¹ [Pas]	80			300
粘度,10s ⁻¹ [Pas]	40			30
开放时间[h]	25	9.5		
收缩[μm/m]	530		1995	1985
抗弯强度,7d[MPa]	7.1			2.3
抗压强度,7d[MPa]	50.5			24.7

[0217] n.m.:不可混溶。