



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108025971 B

(45) 授权公告日 2021.04.02

(21) 申请号 201680054776.9

(72) 发明人 J·维德曼 L·弗伦兹

(22) 申请日 2016.09.22

J·吉莫曼 P·朱兰德

(65) 同一申请的已公布的文献号

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

申请公布号 CN 108025971 A

代理人 冯奕

(43) 申请公布日 2018.05.11

(51) Int.CI.

15186754.6 2015.09.24 EP

C04B 24/16 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C04B 24/24 (2006.01)

2018.03.21

C04B 24/26 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C04B 28/02 (2006.01)

PCT/EP2016/072551 2016.09.22

C04B 28/04 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C04B 28/08 (2006.01)

W02017/050902 DE 2017.03.30

C08F 293/00 (2006.01)

审查员 阳雅丽

(73) 专利权人 SIKA技术股份公司

权利要求书4页 说明书15页

地址 瑞士巴尔

(54) 发明名称

作为碱活化粘结剂的分散剂的嵌段共聚物

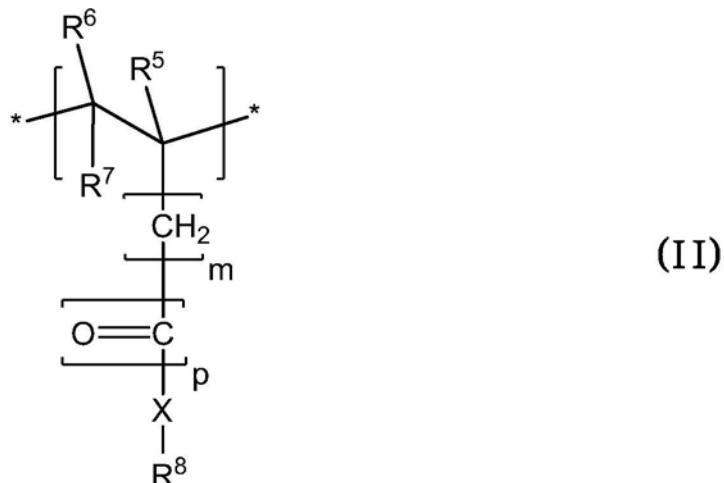
(57) 摘要

本发明涉及用作矿物粘结剂组合物的分散剂的嵌段共聚物，所述矿物粘结剂组合物包含碱性活化剂，其中所述嵌段共聚物包含至少一个第一嵌段A和至少一个第二嵌段B，所述第一嵌段A包含单体单元M1和所述第二嵌段B包含单体单元M2。其中，任选存在在第一嵌段A中的单体单元M1计小于25摩尔%，特别是小于或等于10摩尔%，以及任选存在在第二嵌段B中的单体单元M1的比例相对于所述第二嵌段B中的所有单体单元M2计小于25摩尔%，特别是小于或等于10摩尔%。

1. 嵌段共聚物P用作粘结剂组合物中的分散剂的用途,所述粘结剂组合物包含至少一种矿物粘结剂和碱性活化剂,其中所述碱性活化剂的份额是基于所述粘结剂的重量0.001-10重量%,和所述嵌段共聚物P包含至少一个第一嵌段A和至少一个第二嵌段B,所述第一嵌段A具有式I的单体单元M1,



并且所述第二嵌段B包含式II的单体单元M2



其中

R¹在每种情况下彼此独立地是-COOM, -SO₂-OM, -O-PO(OM)₂和/或-PO(OM)₂,

R², R³, R⁴和R⁶在每种情况下彼此独立地是H或具有1至5个碳原子的烷基,

R⁴和R⁷在每种情况下彼此独立地是H, -COOM或具有1至5个碳原子的烷基,

或者其中R¹与R⁴形成环以得到-CO-O-CO-,

M彼此独立地是H⁺, 碱金属离子, 二价或三价金属离子, 铵离子或有机铵基团;

m是0, 1或2,

p是0或1,

X在每种情况下彼此独立地是-O-或-NH-,

R⁸是式-[AO]_n-R^a的基团,

其中A是C₂-至C₄-亚烷基, R^a是H、C₁-至C₂₀-烷基或-烷基芳基,

或环己基,

以及n是2-250;

以及其中任选存在于第一嵌段A中的单体单元M2的份额小于25摩尔%, 基于所述第一嵌段A中的所有单体单元M1计, 和其中任选存在于第二嵌段B中的单体单元M1的份额小于25摩尔%, 基于所述第二嵌段B中的所有单体单元M2计。

2. 根据权利要求1所述的用途, 特征在于M彼此独立地是碱土金属离子。

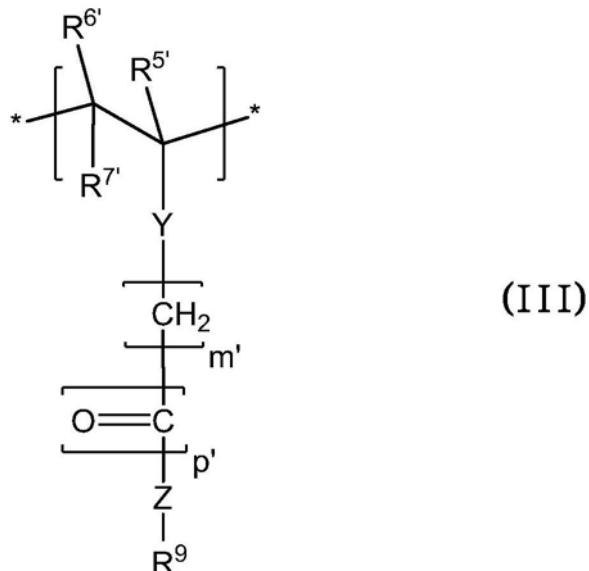
3. 根据权利要求1所述的用途, 特征在于n是10-200。
4. 根据权利要求1所述的用途, 特征在于任选存在于第一嵌段A中的单体单元M2的份额小于或等于10摩尔%。
5. 根据权利要求1所述的用途, 特征在于任选存在于第二嵌段B中的单体单元M1的份额小于或等于10摩尔%。
6. 根据权利要求1至5任一项所述的用途, 特征在于所述嵌段共聚物P的至少一个第一嵌段A包含5-70个单体单元M1和/或所述嵌段共聚物P的至少一个第二嵌段B包含5-70个单体单元M2。
7. 根据权利要求6所述的用途, 特征在于所述嵌段共聚物P的至少一个第一嵌段A包含7-40个单体单元M1。
8. 根据权利要求6所述的用途, 特征在于所述嵌段共聚物P的至少一个第一嵌段A包含10-25个单体单元M1。
9. 根据权利要求6所述的用途, 特征在于所述嵌段共聚物P的至少一个第二嵌段B包含7-40个单体单元M2。
10. 根据权利要求6所述的用途, 特征在于所述嵌段共聚物P的至少一个第二嵌段B包含10-25个单体单元M2。
11. 根据权利要求1至5任一项所述的用途, 特征在于所述嵌段共聚物P的第一嵌段A包含25-35个单体单元M1和/或所述嵌段共聚物P的至少一个第二嵌段B包含10-20个单体单元M2。
12. 根据权利要求1至5任一项所述的用途, 特征在于所述嵌段共聚物P的单体单元M1与单体单元M2的摩尔比在0.5-6的范围内。
13. 根据权利要求1至5任一项所述的用途, 特征在于所述嵌段共聚物P的单体单元M1与单体单元M2的摩尔比在0.7-4的范围内。
14. 根据权利要求1至5任一项所述的用途, 特征在于所述嵌段共聚物P的单体单元M1与单体单元M2的摩尔比在0.9-3.8的范围内。
15. 根据权利要求1至5任一项所述的用途, 特征在于所述嵌段共聚物P的单体单元M1与单体单元M2的摩尔比在1.0-3.7的范围内。
16. 根据权利要求1至5任一项所述的用途, 特征在于所述嵌段共聚物P的单体单元M1与单体单元M2的摩尔比在2.0-3.5的范围内。
17. 根据权利要求1至5任一项所述的用途, 特征在于所述嵌段共聚物P的第一嵌段A基于所述第一嵌段A中的所有单体单元计有至少20摩尔%由式I的单体单元M1组成, 和/或所述至少一个嵌段共聚物P的第二嵌段B基于所述第二嵌段B中的所有单体单元计有至少20摩尔%由式II的单体单元M2组成。
18. 根据权利要求17所述的用途, 特征在于所述嵌段共聚物P的第一嵌段A基于所述第一嵌段A中的所有单体单元计有至少50摩尔%由式I的单体单元M1组成。
19. 根据权利要求17所述的用途, 特征在于所述嵌段共聚物P的第一嵌段A基于所述第一嵌段A中的所有单体单元计有至少75摩尔%由式I的单体单元M1组成。
20. 根据权利要求17所述的用途, 特征在于所述嵌段共聚物P的第一嵌段A基于所述第一嵌段A中的所有单体单元计有至少90摩尔%由式I的单体单元M1组成。

21. 根据权利要求17所述的用途, 特征在于所述至少一个嵌段共聚物P的第二嵌段B基于所述第二嵌段B中的所有单体单元计有至少50摩尔%由式II的单体单元M2组成。

22. 根据权利要求17所述的用途, 特征在于所述至少一个嵌段共聚物P的第二嵌段B基于所述第二嵌段B中的所有单体单元计有至少75摩尔%由式II的单体单元M2组成。

23. 根据权利要求17所述的用途, 特征在于所述至少一个嵌段共聚物P的第二嵌段B基于所述第二嵌段B中的所有单体单元计有至少90摩尔%由式II的单体单元M2组成。

24. 根据权利要求1至5任一项所述的用途, 特征在于所述嵌段共聚物P包含至少一种另外的单体单元MS, 其是式III的单体单元:



其中

$R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}, m'$ 和 p' 如权利要求1中的 R^5, R^6, R^7, m 和 p 定义;

Y在每种情况下彼此独立地是化学键或 $-O-$;

Z在每种情况下彼此独立地是化学键, $-O-$ 或 $-NH-$;

R^9 在每种情况下彼此独立地是在每种情况下具有1-20个碳原子的烷基, 环烷基, 烷基芳基, 芳基, 羟基烷基或乙酰氧基烷基。

25. 根据权利要求1至5任一项所述的用途, 特征在于在所述嵌段共聚物P中, R^1 是 $-COOM$; R^2 和 R^5 彼此独立地是H、 $-CH_3$ 或其混合; R^3 和 R^6 彼此独立地是H或 $-CH_3$; R^4 和 R^7 彼此独立地是H或 $-COOM$; 以及其中在所有单体单元M2中的至少75摩尔%的X是 $-O-$ 。

26. 根据权利要求25所述的用途, 特征在于 R^3 和 R^6 彼此独立地是H。

27. 根据权利要求25所述的用途, 特征在于 R^4 和 R^7 彼此独立地是H。

28. 根据权利要求25所述的用途, 特征在于在所有单体单元M2中的至少90摩尔%的X是 $-O-$ 。

29. 根据权利要求25所述的用途, 特征在于在所有单体单元M2中的至少99摩尔%的X是 $-O-$ 。

30. 根据权利要求1至5任一项所述的用途, 特征在于在所述嵌段共聚物P中, n是10-150。

31. 根据权利要求30所述的用途, 特征在于在所述嵌段共聚物P中, n是15-100。

32. 根据权利要求30所述的用途, 特征在于在所述嵌段共聚物P中, n是17-70。

33. 根据权利要求30所述的用途,特征在于在所述嵌段共聚物P中,n是19-45。
34. 根据权利要求1至5任一项所述的用途,特征在于所述嵌段共聚物P是由嵌段A和嵌段B组成的二嵌段共聚物。
35. 根据权利要求1至5任一项所述的用途,特征在于所述矿物粘结剂包含潜在水硬性和/或凝硬性粘结剂或者由它们组成。
36. 根据权利要求35所述的用途,特征在于所述粘结剂组合物具有5-95重量%的潜在水硬性和/或凝硬性粘结剂,以及5-95重量%的水硬性粘结剂。
37. 根据权利要求36所述的用途,特征在于所述粘结剂组合物具有15-50重量%的潜在水硬性和/或凝硬性粘结剂。
38. 根据权利要求36所述的用途,特征在于所述粘结剂组合物具有20-40重量%的潜在水硬性和/或凝硬性粘结剂。
39. 根据权利要求36所述的用途,特征在于所述粘结剂组合物具有60-80重量%的水硬性粘结剂。
40. 根据权利要求36所述的用途,特征在于所述水硬性粘结剂是水泥。
41. 根据权利要求1至5任一项所述的用途,特征在于所述活化剂包含碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐和/或碱金属硫酸盐。
42. 根据权利要求41所述的用途,特征在于所述活化剂包含NaOH、KOH、Na₂CO₃和/或Na₂SO₄。
43. 粘结剂组合物,其包含至少一种矿物粘结剂,碱性活化剂和如前述权利要求中任一项所定义的嵌段共聚物P,其中所述碱性活化剂的份额是基于所述粘结剂的重量0.001-10重量%。
44. 制备根据权利要求43所述的粘结剂组合物的方法,其中将矿物粘结剂与如前述权利要求中任一项所定义的嵌段共聚物P以及与碱性活化剂混合。
45. 成型体,其通过在加入水之后使根据权利要求44所述的粘结剂组合物固化而获得。
46. 根据权利要求45所述的成型体,其是建筑物的组成部分。

作为碱活化粘结剂的分散剂的嵌段共聚物

技术领域

[0001] 本发明涉及嵌段共聚物用作包含碱性活化剂的粘结剂组合物中的分散剂的用途。本发明还涉及粘结剂组合物及其生产方法。本发明的另一方面涉及可由所述粘结剂组合物获得的成型制品。

现有技术

[0002] 由于其生产过程,水泥造成大量CO₂排放。为了减少这些排放,粘结剂组合物正在越来越多地部分地用潜在水硬性和/或凝硬性 (puzzolanische) 水泥添加剂替代水泥,所述水泥添加剂例如飞灰,矿渣或二氧化硅粉尘,它们作为工业生产中的副产品获得并因此对CO₂平衡起着积极作用。使用这样的添加剂造成的一个问题是,这些添加剂的凝固需要比水硬性水泥的凝固显著更长的时间,这特别是对高的早期强度有不利影响。为了解决这个问题,潜在水硬性和凝硬性添加剂可以通过添加合适的活化剂(例如通过碱性活化剂)来活化。

[0003] 此外,为了改进矿物粘结剂组合物的可操作性,同时使水/粘结剂比例最小化,通常使用所谓的分散剂作为增塑剂(Verflüssiger),从而以有利的方式不仅改变粘结剂组合物在操作过程中的稠度,而且还改变完全固化状态下的性质。已知的特别有效的分散剂的实例是基于聚羧酸(Polycarboxylat-)的梳型聚合物。这样的梳形聚合物具有聚合物主链和连接至其上的侧链。例如在EP 1 138 697 A1 (Sika AG) 中描述了相应的聚合物。

[0004] 同样被认为是混凝土掺加料的是例如在EP 1 110 981 A2 (Kao) 中提及的那种共聚物混合物。所述共聚物混合物通过烯属不饱和单体在自由基聚合反应中反应制备,其中在聚合过程中两种单体的摩尔比至少改变一次。

[0005] 然而,正如已经显示的那样,基于聚羧酸的梳形聚合物通常对升高的碱性条件极其敏感。结果,这样的分散剂与碱性活化剂一起即使在短时间后也会失去它们的作用。

[0006] 因此,非常需要即使在碱活化粘结剂组合物中也可使用的有效分散剂。

发明概述

[0008] 因此,本发明的目的是提供改进的分散剂,使用该分散剂克服了上述缺点。所述分散剂能够用于特别是碱活化的粘结剂组合物中,同时尽可能长时间地保持起作用,从而允许组合物的有效增塑和高可操作性。

[0009] 令人惊奇地已经发现,该目的可通过使用如权利要求1所述的嵌段共聚物P来实现。嵌段共聚物P的特征尤其在于,其包含至少一个第一嵌段A和至少一个第二嵌段B,其中第一嵌段A具有式I(如下文所定义的)的单体单元M1,并且第二嵌段B包含式II(如下文所定义的)的单体单元M2,并且其中任选存在于第一嵌段A中的单体单元M2的份额小于25摩尔%、更特别地小于或等于10摩尔%,基于所述第一嵌段A中的所有单体单元M1计,并且其中任选存在于第二嵌段B中的单体单元 M1的份额小于25摩尔%、更特别是小于或等于10摩尔%,基于所述第二嵌段B中的所有单体单元M2计。

[0010] 如已经表明的那样,根据本发明使用的嵌段共聚物P令人惊讶地对碱性条件(例如

主要存在于具有潜在水硬性和/或凝硬性粘结剂的碱活化粘结剂组合物中的那些)不敏感，并因此与使用已知的分散剂相比，特别是与具有无规分布单体的梳形聚合物相比，允许非常好的可操作性和高的减水率。

[0011] 这尤其体现在，含有和不含有碱活化剂的拌和的含梳形聚合物的粘结剂组合物的流动性差异相对较小。

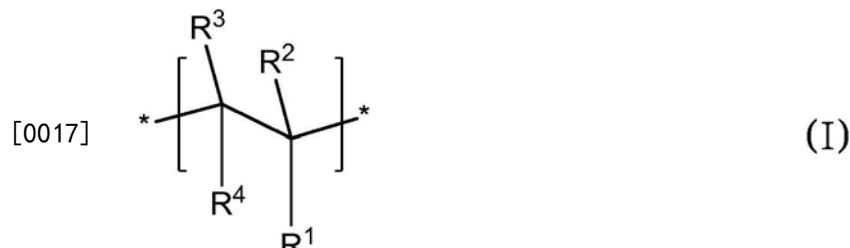
[0012] 因此，本发明的嵌段共聚物即使在碱活化的粘结剂组合物中作为分散剂或增塑剂也在相对长的时间内保持起作用，并且能实现高可操作性和低的水灰比。

[0013] 因此，本发明的嵌段共聚物可以有利地特别用于增塑包含碱性活化剂的矿物粘结剂组合物，用于减少所述组合物的水需求和/或用于改进所述组合物的可加工性。

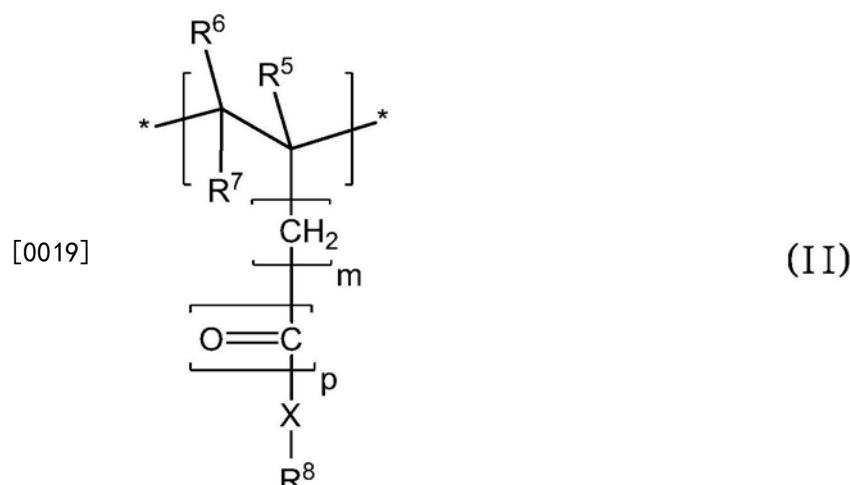
[0014] 本发明的其他方面是其他独立权利要求的主题。本发明的特别优选的实施方案是从属权利要求的主题。

[0015] 发明详述

[0016] 本发明的第一方面涉及嵌段共聚物P用作粘结剂组合物中的分散剂的用途，所述粘结剂组合物包含至少一种矿物粘结剂和碱性活化剂，其中所述嵌段共聚物P包含至少一个第一嵌段A和至少一个第二嵌段B，所述第一嵌段A具有式I的单体单元M1，



[0018] 并且所述第二嵌段B包含式II的单体单元M2



[0020] 其中

[0021] R¹在每种情况下彼此独立地是-COOM, -SO₂-OM, -O-P(O⁺M⁻)₂和/或 -PO(O⁺M⁻)₂,

[0022] R², R³, R⁵和R⁶在每种情况下彼此独立地是H或具有1至5个碳原子的烷基,

[0023] R⁴和R⁷在每种情况下彼此独立地是H, -COOM或具有1至5个碳原子的烷基,

[0024] 或者其中R¹与R⁴形成环以得到-CO-O-CO-,

[0025] M彼此独立地是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;

- [0026] m是0,1或2,
- [0027] p是0或1,
- [0028] X在每种情况下彼此独立地是-0-或-NH-,
- [0029] R⁸是式-[AO]_n-R^a的基团,
- [0030] 其中A是C₂-至C₄-亚烷基,R^a是H、C₁-至C₂₀-烷基、-环己基或-烷基芳基,
- [0031] 以及n是2-250,更特别地10-200;
- [0032] 以及其中任选存在于第一嵌段A中的单体单元M2的份额小于25摩尔%、更特别地小于或等于10摩尔%,基于所述第一嵌段A中的所有单体单元M1计,以及其中任选存在于第二嵌段B中的单体单元M1的份额小于25摩尔%、更特别地小于或等于10摩尔%,基于所述第二嵌段B中的所有单体单元M2计。
- [0033] 在嵌段共聚物P中,可以存在多种式I的不同单体单元M1和/或多种式II的不同单体单元M2。
- [0034] 第一嵌段A中的单体单元M1和任何另外的单体单元特别地以统计学或无规分布存在。类似地,第二嵌段B中的单体单元M2和任何另外的单体单元特别地以统计学或无规分布存在。
- [0035] 换言之,至少一个嵌段A和/或至少一个嵌段B优选各自采取具有无规单体分布的部分聚合物的形式。
- [0036] 所述至少一个第一嵌段A有利地包含5-70个、更特别地7-40个、优选10-25个单体单元M1和/或所述至少一个第二嵌段B包含5-70个、更特别地7-50个、优选520-40个单体单元M2。
- [0037] 根据另一优选的实施方案,所述第一嵌段A包含25-35个单体单元 M1和/或所述至少一个第二嵌段B包含20-40个单体单元M2。
- [0038] 整个嵌段共聚物P具有特别是在10000-150000g/mol、有利地 12000-80000g/mol、尤其是12000-50000g/mol的范围内的重均分子量 M_w。在本文中,通过凝胶渗透色谱法(GPC)以聚乙二醇(PEG)作为标准物测定分子量,例如重均分子量M_w。该技术本身对于本领域技术人员而言是已知的。
- [0039] 特别是可以通过核磁共振谱(NMR谱)分析和确定嵌段共聚物的结构。通过¹H-和¹³C-NMR谱可以特别地并以常规方式基于嵌段共聚物中的邻近基团效应并借助统计学评价来确定嵌段共聚物中单体单元的序列。
- [0040] 任选存在于所述第一嵌段A中的单体单元M2的份额优选小于15摩尔%,更特别地小于10摩尔%,尤其是小于5摩尔%或小于1摩尔%,基于所述第一嵌段A中的所有单体单元M1计。此外,任选存在于所述第二嵌段B中的单体单元M1的份额有利地小于15摩尔%,更特别地小于 10摩尔%,尤其是小于5摩尔%或小于1摩尔%,基于所述第二嵌段B 中的所有单体单元M2计。有利地,两个条件同时地得到满足。
- [0041] 尤其有利地,例如,任选存在于所述第一嵌段A中的单体单元M2的份额小于15摩尔%(基于所述第一嵌段A中的所有单体单元M1计)并且任选存在于所述第二嵌段B中的单体单元M1的份额小于10摩尔%(基于所述第二嵌段B中的所有单体单元M2计)。
- [0042] 因此,单体单元M1和M2基本上是空间上分开的,这有利于嵌段共聚物的分散效果,并且有利于延迟问题。

[0043] 基于所述第一嵌段A中的所有单体单元计,第一嵌段A特别地有至少20摩尔%,更特别地至少50摩尔%,尤其是至少75摩尔%或至少90摩尔%由式I的单体单元M1组成。基于所述第二嵌段B中的所有单体单元计,第二嵌段B有利地有至少20摩尔%,更特别地至少50摩尔%,尤其是至少75摩尔%或至少90摩尔%由式II的单体单元M2组成。

[0044] 在嵌段共聚物P中,单体单元M1与单体单元M2的摩尔比特别地处于0.5-6,更特别地0.7-4,优选0.9-3.8,更优选1.0-3.7或2-3.5的范围内。由此,实现了矿物粘结剂组合物中的最佳分散效果。

[0045] 特别地,在单体单元M1与单体单元M2的摩尔比在1.5-6,优选1.8-5或2-3.5的范围内的情况下,在矿物粘结剂组合物中实现的分散效果良好并且同时特别持久。

[0046] 然而,对于特定的应用,不同的摩尔比也可以是有利的。

[0047] 尤其有利的嵌段共聚物P是如下这些,其中: $R^1=-COOM$; R^2 和 R^5 在每种情况下彼此独立地是H,-CH₃或其混合物; R^3 和 R^6 在每种情况下彼此独立地是H或-CH₃,优选H; R^4 和 R^7 在每种情况下彼此独立地是H或-COOM,优选H。

[0048] 特别是 $R^1=-COOM$, $R^2=H$ 或-CH₃,并且 $R^3=R^4=H$ 。因此,嵌段共聚物可以基于丙烯酸或甲基丙烯酸单体制备,这从经济观点来看是令人感兴趣的。此外,在本文中,使用这种嵌段共聚物P,存在良好的分散效果以及很小的凝固时间延迟。

[0049] 同样有利的是可以是这样的嵌段共聚物P,其中 $R^1=-COOM$, $R^2=H$, $R^3=H$ 和 $R^4=-COOM$ 。这种聚合物可以基于马来酸单体制备。

[0050] 有利地,在所有单体单元M2中的至少75摩尔%、更特别地至少90摩尔%、尤其是至少95摩尔%或至少99摩尔%中,单体单元M2中的基团X为-0-(=氧原子)。

[0051] 有利地, $R^5=H$ 或-CH₃, $R^6=R^7=H$,并且X=-0-。这种嵌段共聚物P可以例如从(甲基)丙烯酸酯,乙烯基醚,(甲基)烯丙基醚或异戊二烯醇醚开始制备。

[0052] 在一种特别有利的实施方案的情况下, R^2 和 R^5 各自为40-60摩尔%H 和40-60摩尔%-CH₃的混合物。

[0053] 根据另一有利的实施方案, $R^1=-COOM$, $R^2=H$, $R^5=-CH_3$,并且 $R^3=R^4=R^6=R^7=H$ 。

[0054] 在另一有利的实施方案中, $R^1=-COOM$, $R^2=R^5=H$ 或-CH₃,并且 $R^3=R^4=R^6=R^7=H$ 。

[0055] 基于嵌段共聚物P中的所有基团R⁸计,单体单元M2中的基团R⁸特别地有至少50摩尔%、更特别地至少75摩尔%、优选至少95摩尔%或至少99摩尔%由聚氧乙烯组成。基于嵌段共聚物P中所有氧化烯单元计,氧乙烯单元的份额特别是大于75摩尔%,更特别地大于90摩尔%,优选大于95摩尔%,以及尤其是100摩尔%。

[0056] 特别是,R⁸基本上不具有疏水基团,更特别地不具有含三个或更多个碳原子的氧化烯。因此这特别意味着,基于所有氧化烯计,具有三个或更多个碳原子的氧化烯的份额小于5摩尔%,特别地小于2摩尔%,优选小于1摩尔%或小于0.1摩尔%。特别是,不存在具有三个或更多个碳原子的氧化烯,或者其份额为0摩尔%。

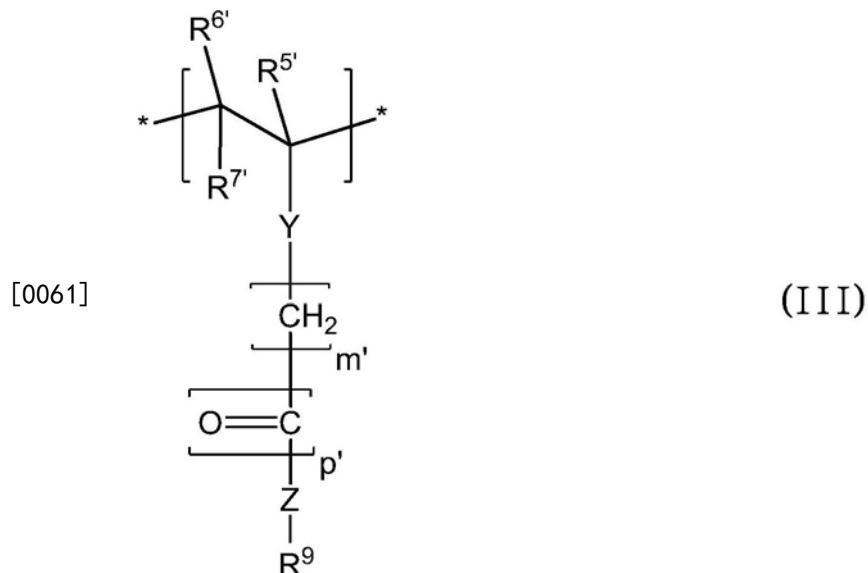
[0057] R^a有利地为H和/或甲基。特别有利的是,A=C₂-亚烷基并且R^a是H 或甲基。

[0058] 特别是参数n=10-150,优选n=15-100,更优选n=17-70,尤其是n=19-45或n=20-25。特别是在所述优选范围内,由此获得优异的分散效果。

[0059] 此外,可以是有利的是,嵌段共聚物P包含至少一个另外的单体单元MS,其特别是化学上不同于单体单元M1和M2的。特别是,可以存在多种不同的另外的单体单元MS。由此,

嵌段共聚物P的性质可以进一步修改并适应于例如特定应用。

[0060] 特别有利的是,至少一种另外的单体单元MS是式III的单体单元:



[0062] 其中

[0063] R^5', R^6', R^7', m' 和 p' 如 R^5, R^6, R^7, m 和 p 定义;

[0064] Y 在每种情况下彼此独立地是化学键或 $-O-$;

[0065] Z 在每种情况下彼此独立地是化学键, $-O-$ 或 $-NH-$;

[0066] R^9 在每种情况下彼此独立地是在每种情况下具有1-20个碳原子的烷基, 环烷基, 烷基芳基, 芳基, 羟基烷基或乙酰氧基烷基。

[0067] 例如,有利的是这样的单体单元MS,其中 $m' = 0, p' = 0, Z$ 和 Y 是化学键,以及 R^9 是具有6-10个碳原子的烷基芳基。

[0068] 特别是在这样的单体单元MS的情况下也是合适的,其中 $m' = 0, p' = 1, Y$ 是 $-O-$, Z 是化学键,以及 R^9 是具有1-4个C原子的烷基。

[0069] 另外合适的是这样的单体单元MS,其中 m' 是0, p' 是1, Y 是化学键, Z 是 $-O-$,以及 R^9 是具有1-6个碳原子的烷基和/或羟基烷基。

[0070] 特别有利的是,至少一种另外的单体单元MS由聚合入的乙酸乙烯酯,苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸羟烷基酯,更特别地丙烯酸羟乙酯组成。

[0071] 所述至少一种另外的单体单元MS可以是第一嵌段A和/或第二嵌段B的组成部分。所述至少一种另外的单体单元MS也可以是嵌段共聚物P的另外嵌段的组成部分。特别地,在不同的嵌段中,可以存在不同的单体单元MS。

[0072] 如果存在于第一嵌段A中,则第一嵌段A中的至少一种另外的单体单元MS有利地具有0.001-80摩尔%,优选20-75摩尔%,特别是30-70摩尔%的份额,基于所述第一嵌段A中的所有单体单元计。

[0073] 如果存在于第二嵌段B中,则第二嵌段B中的至少一种另外的单体单元MS特别是具有0.001-80摩尔%,优选20-75摩尔%,尤其是30-70摩尔%或50-70摩尔%的份额,基于所述第二嵌段B中的所有单体单元计。

[0074] 根据一种有利的实施方案,在第一嵌段A和/或第二嵌段B中,至少一种另外的单体单元MS以20-75摩尔%、尤其是30-70摩尔%的份额存在,基于各自嵌段中的所有单体单元

计。

[0075] 根据另一有利的实施方案,在第一嵌段A和第二嵌段B之间布置至少一个另外的嵌段C,并且该嵌段C在化学上和/或结构上与第一嵌段和第二嵌段不同。

[0076] 所述至少一个另外的嵌段C有利地包含如上所述的单体单元MS,或由这样的单元组成。然而,作为单体单元MS的补充或替代,还可以存在另外的单体单元。

[0077] 更特别地,所述至少一个另外的嵌段C有至少50摩尔%,更特别地至少75摩尔%,优选至少90摩尔%或至少95摩尔%由如上所述的单体单元MS组成。

[0078] 根据一种特别有利的实施方案,嵌段共聚物P是由嵌段A和嵌段B 组成的二嵌段共聚物。

[0079] 同样适用于本发明用途的是这样的嵌段共聚物P,其包含第一嵌段 A的至少两个嵌段和/或第二嵌段B的至少两个嵌段。特别地,这些是包含第一嵌段A两次和第二嵌段B一次的嵌段共聚物P,或者是包含第一嵌段A一次和第二嵌段B两次的嵌段共聚物P。这种嵌段共聚物更特别地采取三嵌段共聚物,四嵌段共聚物或五嵌段共聚物,优选三嵌段共聚物的形式。在四嵌段共聚物和五嵌段共聚物的情况下存在一个或两个另外的嵌段,例如如上所述的那些的嵌段C型的嵌段。

[0080] 一种特别有利的嵌段共聚物P具有以下特征中的至少一个或多个:

[0081] (i) 嵌段A具有7-40个,更特别地10-25或25-35个单体单元M1 并且嵌段B具有7-50个,更特别地20-40个单体单元M2;

[0082] (ii) 基于第一嵌段A中的所有单体单元计,第一嵌段A有至少75 摩尔%,优选至少90摩尔%由式I的单体单元M1组成;

[0083] (iii) 基于第二嵌段B中的所有单体单元计,第二嵌段B有至少 75摩尔%,优选至少90摩尔%的式II的单体单元M2组成;

[0084] (iv) 嵌段共聚物中单体单元M1与单体单元M2的摩尔比为0.5-6,优选0.8-3.5;

[0085] (v) R¹是COOM;

[0086] (vi) R²和R⁵是H或CH₃,优选CH₃;

[0087] (vii) R³=R⁴=R⁶=R⁷=H;

[0088] (viii) m=0且p=1;

[0089] (ix) X=-O-

[0090] (x) A=C₂-亚烷基且n=10-150,优选15-50;

[0091] (xi) R^a=H或-CH₃,优选-CH₃。

[0092] 特别优选的是由嵌段A和B组成的二嵌段共聚物P,其至少具有所有特征(i)-(iv)。在此进一步优选的是具有所有特征(i)-(xi)的二嵌段共聚物P。甚至更优选的是二嵌段共聚物P,其在每种情况下优选的实施方案中实现所有特征(i)-(xi)。

[0093] 同样有利的是由嵌段A、B和C组成的三嵌段共聚物P,更特别地按顺序A-C-B,其中三嵌段共聚物P至少具有所有特征(i)-(iv)。在此进一步优选的是具有所有特征(i)-(xi)的三嵌段共聚物P。甚至更优选的是三嵌段共聚物P,其在每种情况下优选的实施方案中实现所有特征 (i)-(xi)。在这种情况下,嵌段C有利地包含如上所述的单体单元MS,或嵌段C由这样的单元组成。

[0094] 此外,在一个特定的实施方案中,在这些二嵌段共聚物P或三嵌段共聚物P中,另外

在嵌段A和B中存在如上文所述的另外的单体单元 MS,更特别地式III的另外的单体单元 MS。

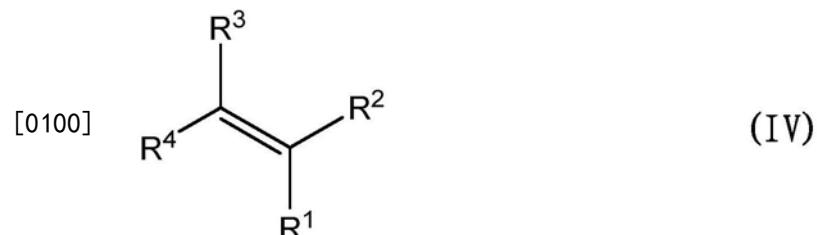
[0095] 所述嵌段共聚物特别是具有基本上线性结构的聚合物。这特别意味着所述嵌段共聚物的所有单体单元排列在单个和/或非支化的聚合物链中。具体地,所述嵌段共聚物不具有星形结构,和/或所述嵌段共聚物不是支化聚合物的组成部分。更特别地,所述嵌段共聚物不是这样的聚合物的组成部分:在所述聚合物中存在多个,更特别是三个或更多个沿不同方向延伸的聚合物链连接在中心分子上。

[0096] 嵌段共聚物可以以液体或固体形式存在。特别优选嵌段共聚物作为溶液或分散体的成分存在,其中嵌段共聚物的份额特别是10–90重量%,优选25–65重量%。以这种方式,嵌段共聚物例如可以非常有效地加入到粘结剂组合物中。此外,如果嵌段共聚物在溶液中制备,尤其是在水溶液中,则不需要进一步处理。

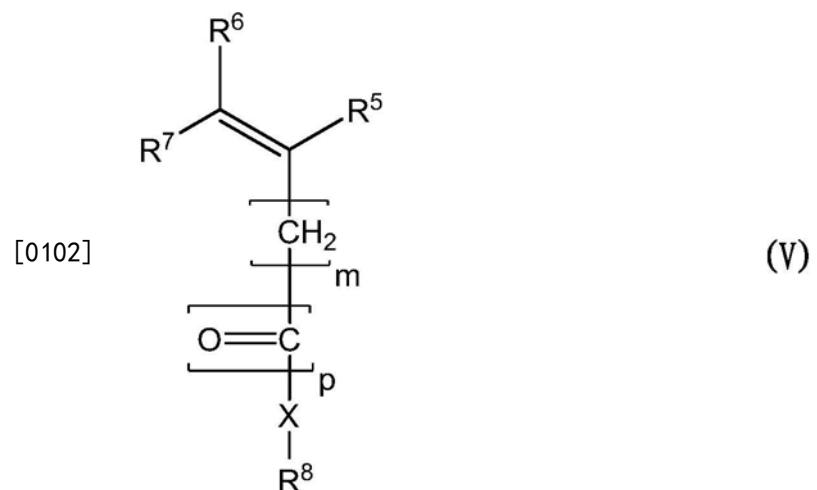
[0097] 根据另一有利的实施方案,嵌段共聚物以固体聚集体状态,更特别地以粉末形式,以粒料和/或小片的形式存在。这使得特别容易运输嵌段共聚物。借助例如喷雾干燥可以将嵌段共聚物的溶液或分散体转化为固体聚集体状态。

[0098] 本发明的另一方面涉及制备嵌段共聚物的方法,其包括:

[0099] a) 聚合式IV的单体m1的步骤



[0101] 和b) 聚合式V的单体m2的步骤



[0103] 其中R¹,R²,R³,R⁴,R⁵,R⁶,R⁷,R⁸,m,p和X如上文所定义,以及其中

[0104] 在步骤a) 中,存在的单体m2的份额小于25摩尔%,更特别地小于或等于10摩尔%,基于单体m1;

[0105] 并且在步骤b) 中,任选存在的单体m1的份额小于25摩尔%,更特别地小于或等于10摩尔%,基于单体m2计;

[0106] 并且其中步骤a) 和b) 以任何顺序在时间上连续进行。

[0107] 特别是,进行步骤a) 中的聚合,直到原始引入的单体m1的75–95 摩尔%,优选85–95摩尔%,更特别地86–92摩尔%已经经历反应或聚合。

[0108] 特别是,相应地,进行步骤b) 中的聚合,直到原始引入的单体m2 的75–95摩尔%,更特别地80–92摩尔%已经经历反应或聚合。

[0109] 单体m1和m2的转化或步骤a) 和b) 中聚合的进程可以借助例如液相色谱法,尤其是高效液相色谱法(HPLC)以本身已知的方式监控。

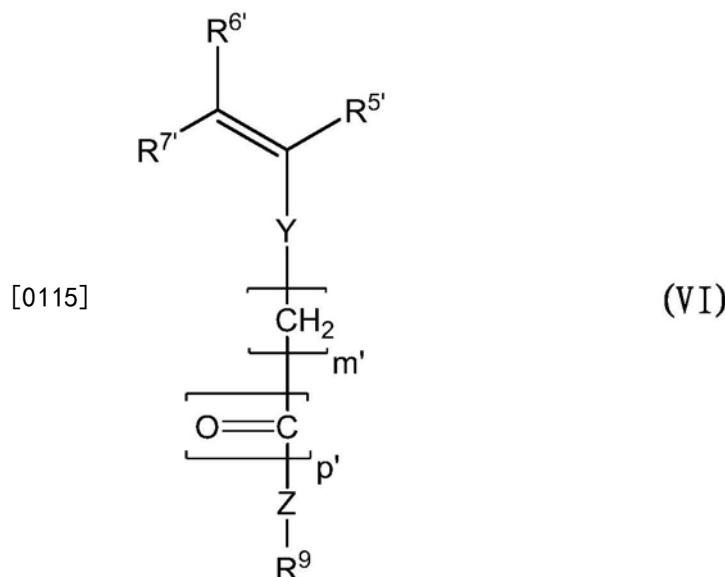
[0110] 如已经显示的那样,有利的是,在步骤a) 和b) 中使单体m1和m2 反应直到已经达到上文指定的转化率。此外,有利的是,不管选择的顺序如何,紧接着彼此相继地进行步骤a) 和b) 。通过这种方式可以理想地保持步骤a) 和b) 中的聚合反应。

[0111] 该方法例如可以如下进行,通过在步骤a) 中将单体m1预置入溶剂(例如水)中,然后将它们聚合以形成第一嵌段A。一旦已经达到所需的单体m1的转化率(例如75–95摩尔%,更特别地80–92摩尔%;参见上文),就在没有任何时间延迟的情况下,在步骤b) 中加入单体m2并继续聚合。在此,将单体m2特别地加入到已经形成的嵌段A上,由此形成第二嵌段B。有利地再继续聚合,直至已经达到所需的单体m2的转化率(例如75–95摩尔%,更特别地80–92摩尔%;参见上文)。由此产生例如包含第一嵌段A和与其连接的第二嵌段B的二嵌段共聚物。

[0112] 根据另一有利的实施方案,在步骤a) 中和/或在步骤b) 中,存在至少一种其他可聚合的单体ms。在这种情况下,所述至少一种其他可聚合单体ms特别地与单体m1和/或单体m2一起聚合。

[0113] 然而,除了步骤a) 和步骤b) 之外,还可以提供聚合所述至少一种其他可聚合单体ms的另一步骤c)。由此可以制备具有另外的嵌段C的嵌段共聚物。特别是,从时间上看,步骤c) 在步骤a) 和步骤b) 之间进行。因此,另外的嵌段C空间上布置在嵌段A和B之间。

[0114] 与其如何整合到嵌段共聚物中无关,所述至少一种其它可聚合单体 ms特别地是式VI的单体



[0116] 其中

[0117] R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}, R⁹, m', p', Y和Z如上文定义。

[0118] 单体m1、m2、ms和可能的其他单体的有利的份额、比例和构造对应于上文已经结合

单体单元M1、M2和MS描述的份额、比例和构造。

[0119] 特别有利的是,所述至少一种其他单体ms选自乙酸乙烯酯,苯乙烯,N-乙烯基吡咯烷酮和/或(甲基)丙烯酸羟烷基酯,特别地是丙烯酸羟乙酯。

[0120] 步骤a)中和/或步骤b)中的聚合优选在水溶液中进行。特别地,步骤a)和b)二者中的聚合反应都在水溶液中进行。相应地,步骤c)也是如此,只要进行这样的步骤。如已经表明的那样,这对嵌段共聚物的分散效果具有积极的影响。

[0121] 然而,也可以提供其他溶剂,例如乙醇。

[0122] 步骤a)和/或b)中的聚合有利地通过自由基聚合,优选通过活性自由基聚合,特别地通过可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)进行。相应地,对于步骤c)也是如此,只要进行这样的步骤。

[0123] 自由基聚合可以分为三个步骤:引发、增长和终止。在自由基聚合中,如例如EP 1 110 981 A2 (Kao) 中所述的,所有三个步骤平行进行。活性生长链的寿命在每种情况下都非常短,并且在链的链增长期间单体浓度基本上保持不变。以这种方式形成的聚合物链不具有适合于加合其他单体的任何活性中心。因此,该机制不允许任何对聚合物结构的控制。因此,通常不可能通过常规的自由基聚合来制备嵌段结构。

[0124] 与此相反,受控的自由基聚合或活性自由基聚合的特征在于完全不存在终止或转移反应或者特征在于可逆的终止或转移反应。因此,在引发之后,活性中心在整个反应中保留。所有的聚合物链同时形成(引发),并且它们在整个时间内连续生长。理想地,即使在待被聚合的单体完全转化后,活性中心的自由基官能度仍得以保留。受控聚合的这种特定的性质使得可以通过顺序加入不同的单体来制备明确限定的结构,例如嵌段聚合物(参见例如“Polymere:Synthese,Synthese und Eigenschaften”;作者:Koltzenburg,Maskos,Nuyken;出版商:Springer Spektrum;ISBN:97-3-642-34772-6,以及“Fundamentals of Controlled/living Radical Polymerization”;出版商:Royal Society of Chemistry;编者:Tsarevsky,Sumerlin;ISBN: 978-1-84973-425-7)。

[0125] 用作聚合反应的引发剂特别是自由基引发剂,优选偶氮化合物和/或过氧化物。合适的过氧化物选自例如过氧化二苯甲酰(DBPO),二叔丁基过氧化物和过氧化二乙酰。

[0126] 特别有利的引发剂是例如偶氮化合物,例如偶氮二异丁腈(AIBN), α,α' -偶氮二异丁脒二盐酸盐(AAPH)和/或偶氮双异脒(AIBA)。然而,在某些情况下,也可以使用其它自由基引发剂,例如过硫酸钠或二叔丁基连二次硝酸酯(盐)。

[0127] 如果聚合在水溶液或水中进行,则有利地使用的引发剂是 α,α' -偶氮二异丁脒二盐酸盐(AAPH)。

[0128] 优选在步骤a)中和/或在步骤b)中存在一种或多种选自二硫代酯,二硫代氨基甲酸酯,三硫代碳酸酯和黄原酸酯的代表。这些都是所谓的“RAFT试剂”,它们使得可以控制聚合过程。相应地,对于步骤c)也是如此,只要进行该步骤。

[0129] 步骤a)、步骤b)和/或步骤c)中的聚合特别地在50–95°C,尤其是70–90°C的温度下进行。

[0130] 有利的是,在惰性气体气氛下操作,例如在氮气气氛下操作。

[0131] 在一种特别优选的方法中,步骤b)在步骤a)之前进行。

[0132] 根据有利的方法,步骤b)在步骤a)之前进行并且不再进行其他聚合步骤。以这种

方式,可以简单的方式获得二嵌段共聚物。

[0133] 根据本发明使用的嵌段共聚物特别可以通过上述方法获得或通过上述方法制备。就本发明的目的而言,“粘结剂组合物”特别是指包含至少一种矿物粘结剂的组合物。

[0134] 表述“矿物粘结剂”特别是指在水和任选的活化剂存在下反应形成固体水合物或水合物相的粘结剂。这可以是例如水硬性粘结剂(例如水泥或水硬性石灰),潜在水硬性粘结剂(例如矿渣),凝硬性粘结剂(例如飞灰)或非水硬性粘结剂(例如石膏或白石灰)。

[0135] 在本文中使用表述“潜在水硬性和/或凝硬性粘结剂”特别是指仅通过添加剂或活化剂的作用而硬化或水硬性凝固的粘结剂。这些特别是根据标准EN 1045-2的II型反应性掺加物。

[0136] 术语“碱性活化剂”目前特别是指碱性(basisch)或起碱性(alkalisch)作用的物质。这更特别地是指当加入到水溶液中时具有提高该溶液的pH的能力的物质。本文中的碱性活化剂具体是适用于活化潜在水硬性和/或凝硬性粘结剂的凝固或硬化的物质。

[0137] 粘结剂组合物特别是碱活化的粘结剂组合物,其除了粘结剂之外还包含碱性活化剂。更特别地,粘结剂组合物包含用于活化潜在水硬性和/或凝硬性粘结剂的碱性活化剂。在此,碱活化的粘结剂组合物特别具有比未被活化或不含碱性活化剂的类似粘结剂组合物更高的pH。碱性活化剂可以以游离形式或溶解形式存在,例如作为盐,和/或可以已经至少部分经历与粘结剂的反应。

[0138] 除了粘结剂之外还包含碱性活化剂的碱活化粘结剂组合物的pH特别是是这样的pH,所述pH比未被活化或不含碱性活化剂的类似粘结剂组合物的pH高至少0.1,特别是高至少0.5,尤其是高至少1.0,非常特别地高至少1.5。因此,活化剂特别以相应的比例存在,或者以相应的比例添加或使用,以实现这样的pH增加。

[0139] 粘结剂组合物优选包含潜在水硬性和/或凝硬性粘结剂或由其组成。可行的潜在水硬性和/或凝硬性粘结剂特别是矿渣,火山灰(Puzzolane),飞灰,二氧化硅粉尘,火山灰(Vulkanaschen),偏高岭土,谷壳,灼烧的页岩和/或煅烧粘土。优选的潜在水硬性和/或凝硬性粘结剂包含矿渣,火山灰(Puzzolane),飞灰和/或二氧化硅粉尘。目前特别优选的是矿渣和/或飞灰。

[0140] 粘结剂组合物特别是水泥基或含水泥的粘结剂组合物。粘结剂组合物中的水泥份额尤其是至少5重量%,特别是5重量%至95重量%,优选60重量%至80重量%。合适的水泥的实例是波特兰水泥。然而,也可以使用例如铝酸钙水泥,波特兰石灰石水泥和/或富含贝利特的硫铝酸盐水泥。

[0141] 在一个有利的实施方案中,粘结剂组合物具有5-95重量%、特别地15-50重量%、非常优选20-40重量%的潜在水硬性和/或凝硬性粘结剂,以及5-95重量%、优选60-80重量%的水硬性粘结剂。在此水硬性粘结剂有利地是水泥,特别地是波特兰水泥。

[0142] 作为上述组分的补充或替代,粘结剂组合物还可以例如包含其他水硬性粘结剂,例如水硬性石灰。类似地,粘结剂组合物还可以包含非水硬性粘结剂,例如石膏、无水石膏和/或白石灰。

[0143] 此外,粘结剂组合物可以包含惰性物质,例如颜料,石灰石和/或石英粉。它可以特别与潜在水硬性和/或凝硬性粘结剂组合使用。由此,一部分的潜在水硬性和/或凝硬性粘结剂可以被惰性物质例如石灰石替代。

[0144] 碱性活化剂有利地包含碱金属盐和/或碱土金属盐。特别地，这是碱金属氢氧化物，碱土金属氢氧化物，碱金属氧化物，碱土金属氧化物，碱金属碳酸盐，碱金属硫酸盐和/或碱金属硅酸盐。碱性活化剂特别地选自NaOH, Na₂CO₃, Na₂O, Na₂SO₄, 硅酸钠, KOH, 硅酸钾, CaO, Ca(OH)₂或其混合物。

[0145] 在硅酸钠的情况下，该物质特别地是偏硅酸钠或水玻璃，特别地具有式Na₂SiO₃。硅酸钾特别地是偏硅酸钾或水玻璃，特别地具有式 K₂SiO₃。

[0146] 根据一种优选的实施方案，活化剂包含碱金属氢氧化物，碱金属硫酸盐和/或碱金属硅酸盐，或者活化剂由其组成。特别是，该化合物是硫酸钠，硫酸钾，氢氧化钠，氢氧化钾，硅酸钠和/或硅酸钾。尤其优选的是硫酸钠，氢氧化钠和/或硅酸钠。

[0147] 特别优选活化剂包含碱金属盐或由碱金属盐组成。

[0148] 在另一优选的实施方案中，活化剂包括碱金属氢氧化物，碱金属碳酸盐和/或碱金属硫酸盐。优选的是NaOH, KOH, Na₂CO₃和/或Na₂SO₄。特别优选的是碱金属氢氧化物和/或碱金属碳酸盐。特别地，活化剂是 NaOH和/或Na₂CO₃，优选NaOH。

[0149] 这种活化剂引起潜在水硬性和/或凝硬性粘结剂的特别强的活化，并且也与本发明的嵌段共聚物P相容。然而，原则上也可以使用其他活化剂。

[0150] 有利的是，碱性活化剂的份额在每种情况下是0.001-10重量%，更特别是0.1-5重量%，非常优选0.2-1.5重量%或0.5-1.5重量%，基于所述粘结剂的重量。浓度特别基于所述粘结剂的总重量计。

[0151] 本发明的另一方面涉及这样的粘结剂组合物，其包含至少一种矿物粘结剂，碱性活化剂和如上所定义的嵌段共聚物P。碱性活化剂有利地是如上所述的碱性活化剂。这种类型的粘结剂组合物可以与集料例如砂，砾和/或石料颗粒一起使用，用于生产砂浆和/或混凝土。

[0152] 矿物粘结剂有利地包含潜在水硬性和/或凝硬性粘结剂或由其组成。

[0153] 粘结剂组合物特别是可加工和/或用水拌和的矿物粘结剂组合物。

[0154] 粘结剂组合物中水与粘结剂的重量比优选为0.25-0.7重量%，特别地0.26-0.65重量%，优选0.27-0.60重量%，尤其是0.28-0.55重量%。

[0155] 嵌段共聚物P有利地以0.01-10重量%、更特别地0.1-7重量%、尤其是0.2-5重量%的份额使用，基于所述粘结剂含量计。在这种情况下，嵌段共聚物P的份额基于嵌段共聚物P本身。因此，在溶液形式的嵌段共聚物P的情况下，固含量是关键的。

[0156] 本发明的另一方面涉及成型体，具体地建筑物的组成部分，其可通过在加入水之后固化如上所述的粘结剂组合物而获得。

[0157] 建筑物可以是例如桥、房屋、隧道、道路或跑道。

[0158] 本发明的另一方面涉及生产粘结剂组合物的方法。在该方法中，将特别包含潜在水硬性和/或凝硬性粘结剂或由其组成的矿物粘结剂与如上所述的嵌段共聚物P和碱性活化剂混合。

[0159] 根据一种优选的方法，将用于粘结剂组合物的拌和水与活化剂预先混合，然后将嵌段共聚物P混合。在随后的步骤中，然后将含有嵌段共聚物P和任选的活化剂的拌和水与粘结剂混合。就粘结剂组合物中嵌段共聚物P的尽可能好的作用而言，这已被证明是有利的。

[0160] 然而,也可以首先将活化剂与矿物粘结剂混合,例如用一部分的拌和水混合,然后将嵌段共聚物P混入,例如用另一部分的拌和水混入。

[0161] 由下面的工作实施例得到本发明的其他有利的实施方案。

实施例

[0162] 1. 聚合物的制备实施例

[0163] 1.1 二嵌段共聚物P1

[0164] 为了通过RAFT聚合制备二嵌段共聚物P1,向装备有回流冷凝器、搅拌器、温度计和惰性气体入口管的圆底烧瓶中预置入57.4g的50%甲氧基-聚乙二醇1000-甲基丙烯酸酯(0.03mol)和24.9克去离子水。在剧烈搅拌下将反应混合物加热至80°C。在加热过程中以及在整个剩余的反应时间内,使缓和的惰性气体流通过溶液。然后向混合物中加入756 mg的4-氰基-4-(硫代苯甲酰基)戊酸(2.7mmol)。当物质已经完全溶解后,加入135mg的AIBN(0.82mmol)。从这此刻开始,通过HPLC定期确定转化率。

[0165] 一旦基于甲氧基-聚乙二醇-甲基丙烯酸酯的转化率大于80%,就向反应混合物中加入5.85g丙烯酸(0.08mol)。使该混合物再反应4小时,然后冷却。得到具有约40%固含量的澄清稍微偏红色的水溶液。

[0166] 1.2 二嵌段共聚物P2

[0167] 为了通过RAFT聚合制备二嵌段共聚物P2,向配备有回流冷凝器、搅拌器、温度计和惰性气体入口管的圆底烧瓶中加入347.21g的48%甲氧基-聚乙二醇2000-甲基丙烯酸酯(0.08mol)和112.2克去离子水。在剧烈搅拌下将反应混合物加热至80°C。在加热过程中以及在整个剩余的反应时间内,使缓和的惰性气体流通过溶液。然后向混合物中加入 2.27克4-氰基-4-(硫代苯甲酰基)戊酸(0.008摩尔)。当物质已经完全溶解后,加入404mg的AIBN(0.0024mol)。从此刻开始,通过HPLC 定期确定转化率。

[0168] 一旦基于甲氧基-聚乙二醇-甲基丙烯酸酯的转化率大于80%,就向反应混合物中加入23.78g丙烯酸(0.33mol)。使该混合物再反应4小时,然后冷却。得到具有约40%固含量的澄清稍微偏红色的水溶液。

[0169] 1.3 统计聚合物P3

[0170] 在装备有机械搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应容器中,加入 234g水,60g马来酸酐(0.6mol),520g烯丙基-聚乙二醇醚(0.47mol;平均分子量1100g/mol)

[0171] 2. 砂浆混合物

[0172] 2.1 制备

[0173] 用于测试目的的砂浆混合物具有表1中所述的干组成:

[0174] 表1:砂浆混合物的干组成

[0175]

组分	量 [g]
水泥 (CEM I 42.5 N; Normo 4; 可获自 Holcim (瑞士))	525 g
矿渣 (Lörungs)	225 g
石灰石填料	141 g
砂 0-1 mm	738 g
砂 1-4 mm	1107 g
砂 4-8 mm	1154 g

[0176] 为了拌和砂浆混合物,将砂、石灰石填料、水泥和矿渣在Hobart混合器中干混1分钟。在30秒的过程中,加入拌和水(水与水泥的比 $w/z=0.44$),并继续混合2.5分钟。在每种情况下总的湿混时间持续3分钟。

[0177] 预先在加入到砂浆混合物之前,将各个聚合物(份额:0.32重量%;基于聚合物的固体含量和基于水泥含量)以及在可能的情况下碱性活化剂(NaOH;1.25重量%基于粘结剂含量(水泥加矿渣))与调质水混合。在将聚合物和碱性活化剂混合的情况下,在加入聚合物之前将碱性活化剂加入到调质水中。

[0178] 2.2砂浆测试

[0179] 为了确定聚合物的分散效果,在各种情况下在不同时间测量拌和的砂浆混合物的扩展度(ABM)。根据EN 1015-3测定砂浆的扩展度(ABM)。

[0180] 此外,聚合物对矿物粘结剂组合物的水合行为的影响通过在已经用水拌和之后测量砂浆混合物随时间的温度发展曲线来确定。温度测量在绝热条件下,使用热电偶作为温度传感器以本身已知的方式进行。所有样品均在相同条件下测量。在本发明情况下,将从砂浆混合物的拌和开始直到到达在诱导期或静止期之后所出现的温度最大值所需的时间 [$t_{(TM)}$] 视作为凝固时间的度量。

[0181] 2.3砂浆测试的结果

[0182] 表2给出了所进行的砂浆测试和测试中获得的结果的概述。测试T1是在没有加入聚合物的情况下,为了对比目的而进行的空白测试。

[0183] 表2:砂浆测试结果

编 号	聚 合 物 ⁺	活 化 剂 [*]	ABM [#] [mm] 在以下时间之后				t (TM) [h]
			0 min	30 min	60 min	90 min	
[0184]	V1	-	-	< 120	n. m.	n. m.	n. m.
	V2	P3	-	232	187	161	142
	V3	P3	NaOH	187 (-19%)	150 (-20%)	139 (-14%)	130 (-9%)
	V4	P1	-	273	254	239	229
	V5	P1	NaOH	275 (+1%)	258 (+2%)	249 (+4%)	234 (+2%)
	V6	P2	-	263	252	249	226
	V7	P2	NaOH	263 (-0%)	229 (-9%)	208 (-17%)	176 (-22%)

[0185] n.m.=不可测量

[0186] ⁺聚合物含量=0.32wt %, 基于聚合物的固含量和水泥含量。

[0187] ^{*}活化剂含量=1.25重量%, 基于粘结剂含量。

[0188] [#]=根据EN 1015-3的扩展度。时间“0min”对应于砂浆样品拌和后立即进行的第一次测量。在使用NaOH测试的情况下括号中的百分比数值对应于以不含NaOH的相应测试的上列行中的扩展度计的扩展度百分比变化。

[0189] 测试清楚地显示,当使用嵌段共聚物P1-P2(参见测试V4-V7)时,至少在早期,由于加入NaOH而导致的扩展度百分比变化明显低于当使用对比聚合物P3(参见测试V2和V3)时的该百分比变化。此外显然的是,在相同加料剂量下从绝对值来看,本发明的嵌段共聚物具有明显更好的增塑效果,而且其还在较长时间内保持在相对较高的水平。

[0190] 因此,由所给出的结果可以推知,在各个方面,本发明的嵌段共聚物比已知的聚合物有利。特别是,使用本发明的聚合物,可以实现高的分散作用和增塑作用,并且还可以在相对长的时间内保持在对于实践而言令人感兴趣的水平上。此外,与常规聚合物相比,本发明的聚合物明显更不易受碱性活化剂的影响。

[0191] 然而,上文描述的实施方案应该仅被理解为说明性实例,可以在本发明的范围内

根据需要对其进行修改。