



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03807878.3

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1305945C

[22] 申请日 2003.3.4 [21] 申请号 03807878.3

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 7 [33] US [31] 10/094,572

[32] 2002. 10. 21 [33] US [31] 10/278,214

[86] 国际申请 PCT/US2003/006914 2003. 3. 4

[87] 国际公布 WO2003/076502 英 2003. 9. 18

[85] 进入国家阶段日期 2004. 10. 8

[73] 专利权人 新型建筑及建材公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 戴维·S·索恩

克里斯托弗·D·塔吉

雅各布·弗里亚斯·波洛克

[56] 参考文献

CN1244185A 2002. 2. 9

US3878278A 1975. 4. 15

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 4 页 说明书 27 页 附图 5 页

[54] 发明名称

聚合物增强的复合粘结建筑材料的制备方法  
及其组成

[57] 摘要

本发明描述了一种有机-无机复合粘结建筑材料的制备方法和组成。这种复合材料的微结构包括孔隙。在一个实施方式中，交联组分与高分子量的增强组分和无机粘结材料相混合。将混合物加入水中在水合的复合粘结建筑材料中形成交联分子网络。在干燥和硬化的过程中或作为加入泡沫稳定剂或发泡剂的结果，形成了孔隙。这种复合粘结建筑材料表现出增强的抗弯强度和提高了的拔钉阻力，使其相比于其它已知方法制备的粘结建筑材料，重量会减轻。

1. 一种建筑用墙板，其包含：具有高分子量的有机增强组分、交联组分和水合无机粘结材料，其中所述有机增强组分通过所述的交联组分相互交联，并与水合无机粘结材料形成交联的分子网络，从而与没有添加用交联组分交联的有机增强组分的具有相同密度的墙板相比，所述墙板的拔钉阻力得到了明显改善。

2. 如权利要求 1 所述的墙板，其中所述增强组分粘附在所述水合无机粘结材料上。

3. 如权利要求 1 和 2 任一所述的墙板，其中所述有机增强组分和交联组分是相同大分子的不同部分，并且所述有机增强组分和交联组分在与水合无机粘结材料混合之后，通过发生原位交联与水合无机粘结材料形成交联的分子网络。

4. 如权利要求 3 所述的墙板，其中所述大分子选自乙烯基吡咯烷酮和苯乙烯磺酸酯的共聚物、乙烯基己内酰胺和乙烯基磺酸酯的共聚物、乙烯基吡啶和丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的共聚物、丙烯酰胺和丙烯酸共聚物、和它们的混合物。

5. 如权利要求 1 所述的墙板，其中所述有机增强组分选自：聚丙烯酰胺、聚(丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)、聚(乙烯基己内酰胺)、聚(2-乙基-2-噁唑啉)、聚(乙烯基吡啶)、聚(乙烯基咪唑)、丙烯酰胺共聚物、2-乙基-2-噁唑啉共聚物、乙烯基己内酰胺共聚物、乙烯基吡啶共聚物、乙烯基咪唑共聚物、和它们的混合物。

6. 如权利要求 1 所述的墙板，其中所述有机增强组分是分子量至少为 100,000 的聚(乙烯基吡咯烷酮)，有机交联组分被用来交联所述聚(乙烯基吡咯烷酮)。

7. 如权利要求 6 所述的墙板，其中所述有机交联组分的分子量至少为 100,000。

8. 如权利要求 6 所述的墙板，其中所述有机交联组分通过缠结与聚(乙烯基吡咯烷酮)发生物理交联。

9. 如权利要求 6 所述的墙板，其中所述有机交联组分与聚(乙烯基吡咯烷酮)发生化学交联。

10. 如权利要求 9 所述的墙板，其中所述有机交联组分是聚(4-苯乙烯磺酸钠)。

11. 如权利要求 1 和 10 任一所述的墙板，其中所述水合无机粘结材料是水合的半水合物或水合石膏。

12. 如权利要求 5 所述的墙板，其中所述有机交联组分选自：聚乙烯醇、聚丙烯酸、丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯磺酸共聚物、包含苯乙烯磺酸盐的共聚物、丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸共聚物、和它们的混合物。

13. 如权利要求 1 所述的墙板，其中所述交联组分是一种引发所述增强组分的聚合物链间的共价键的形成的催化剂。

14. 如权利要求 6 和 7 任一所述的墙板，其中所述有机交联组分是聚磺酸盐、聚羧酸盐和聚磷酸盐中的至少一种。

15. 如权利要求 1 和 10 任一所述的墙板，其中所述水合无机粘结材料是水合石膏。

16. 如权利要求 1 和 10 任一所述的墙板，其中所述水合无机粘结材料是水合半水石膏。

17. 一种复合材料，其包含一种选自聚(乙烯基吡咯烷酮)、乙烯基吡咯烷酮共聚物、乙烯基己内酰胺共聚物、和它们的混合物的增强组分；聚(4-苯乙烯磺酸钠)和水合无机粘结材料，其中在增强组分与无机粘结材料混合后通过聚(4-苯乙烯磺酸钠)将增强组分交联起来；其中所述增强组分的分子量至少为 100,000，聚(4-苯乙烯磺酸钠)的分子量至少为 70,000。

18. 一种粘结建筑材料，其包含高分子量的水分散性的有机增强组分、分子量至少为 70,000 的有机交联组分和水合无机粘结材料，其中所述有机交联组分被用来交联所述的有机增强组分，交联的有机增强组分对无机粘结材料有亲和力，在水合无机粘结材料干燥后会形成交联的分子网络，该交联的分子网络与水合无机粘结材料相互连接，从而显著地强化所述粘结建筑材料。

19. 如权利要求 18 所述的粘结建筑材料，其中所述粘结建筑材料的形状是板状的，并且板的表面上没有覆盖纸。

20. 如权利要求 19 所述的粘结建筑材料，其还包含一种表面改性剂，该表面改性剂在所述板的至少一面上离析成层状层。

21. 如权利要求 20 所述的粘结建筑材料，其中所述表面改性剂是不同于增强组分或交联组分的物质。

22 如权利要求 21 所述的粘结建筑材料，其中所述表面改性剂是聚氨酯分散剂。

23. 一种制备复合粘结建筑材料的方法，其包括：

将高分子量的有机增强组分和有机交联组分相混合，其中有机增强组分的用量不大于无机粘结材料的 2 重量%；

将通过上述混合步骤制得的混合物加入到无机粘结材料和水；

搅拌水、无机粘结材料和混合步骤制备的混合物以形成浆料，其中所述有机增强组分被有机交联组分交联起来，使有机增强组分在浆料内形成凝胶；

将浆料成型；然后干燥浆料。

24. 如权利要求 23 所述的方法，其还包括：添加至少一种离析到所述平板的表面的表面改性剂，其中，所述至少一种表面改性剂在平板的至少一面上形成至少一个层状层。

25. 如权利要求 24 所述的方法，其中所述表面改性剂是聚氨酯分散剂。

26. 一种复合材料，其包含：聚(乙烯基吡咯烷酮)；一种交联组分；和一种无机粘结材料，其中所述聚(乙烯基吡咯烷酮)通过交联组分原位交联起来，并与无机粘结材料形成分子交联网络，从而与不含用交联组分交联的聚(乙烯基吡咯烷酮)的复合材料相比，所述复合材料的拔钉阻力得到了明显改善。

27. 如权利要求 26 所述的复合材料，其中所述交联组分是一种包含过氧化氢的水溶液。

28. 如权利要求 27 所述的复合材料，其中所述水溶液还包含氯化铜(II)。

29. 一种模制品，其包含：分子量至少为 100,000 的聚(乙烯基吡咯烷酮)；分子量至少为 70,000 的聚(4-苯乙烯磺酸钠)；一种水合无机粘结材料，其中聚(4-苯乙烯磺酸钠)将聚(乙烯基吡咯烷酮)原位交联起来；交联的聚(乙烯基吡咯烷酮)与水合无机粘结材料形成交联的分子网络。

30. 一种建筑用水泥，其包含：分子量至少为 100,000 的聚(乙烯基吡咯烷酮)；一种交联组分；一种无机粘结材料，其中当与水混合时，所述交联组分交联聚(乙烯基吡咯烷酮)。

31. 如权利要求 30 所述的水泥，其中所选的交联组分对温度敏感；引起聚(乙烯基吡咯烷酮)交联的反应发生在所需的温度范围内。

32. 一种包含如权利要求 30 所述水泥的混凝土。

33. 一种包含如权利要求 17 所述复合材料的粘结剂。

34. 如权利要求 10 所述的墙板，其中所述水合无机粘结材料是水合石膏。

35. 如权利要求 17 所述的复合材料，其中所述增强组分是乙烯基吡咯烷酮共聚物。

36. 如权利要求 17 所述的复合材料，其中所述增强组分是乙烯基己内酰胺共聚物。

## 聚合物增强的复合粘结建筑材料的制备方法及其组成

### 技术领域

本发明涉及一种聚合物增强的复合粘结建筑材料（例如轻质混凝土、钢筋混凝土、预制混凝土、石膏墙板、增强的石膏复合板、灰泥、可加工的粘结材料、连接处理化合物和隔声板等）的制备方法和组成。所述方法和组成也适用于轻质、坚实、可模压的粘结性产品，例如矫形用的石膏模型和牙齿模型。

### 发明背景

粘结建筑材料，如水泥和石膏产品，一般通过将脱水的无机材料和水混合，然后将得到的浆料铸成模型、模板或薄片，在铸模中发生水合作用，硬化，然后变干。例如，含石膏的物品是将煅烧的石膏粉（半水石膏和/或硬石膏）和水（通常还有各种各样的低百分比的添加剂）混合，然后将混合物浇注到具有所需形状的模具中或表面上。接着发生水合反应形成相互联结的石膏晶体（二水硫酸钙）基体。通常随后进行适度加热以去除残留的自由（未反应的）水来得到干燥的产品。

粘结材料因为易注模性、高耐压强度和耐火性等令人满意的性质而被普遍地主要应用于建筑业。粘结产品包括混凝土、轻质混凝土、钢筋混凝土、混凝土板、石膏板、增强复合石膏板、灰泥、可机加工的材料、连接处理材料、隔音砖、石膏模型和牙科模型。用粘结材料制造的产品最显著的缺点是重量太重，这导致较高的生产、安装和建造成本。因为指定组成的材料强度与它的密度成正比，为了达到所需的性能要求，现在的粘结建筑材料必须具有较高的密度。材料密度以

及产品的总重量可以通过将气孔或膨胀的填料引入无机材料而降低，但是损失的强度与重量减少超出简单的正比关系。

所有上述描述的粘结产品都可以得益于提高的强度-重量比，这将使它们在使用中更能承受压力，同时减轻重量和建造成本。墙板，体积最大的石膏产品，尤其会显著地从这种改进中受益。墙板一般由覆盖纸板和夹在中间的石膏核芯组成。在减轻产品重量时，制造者总是通过掺入气孔或轻质的填料来增加石膏核芯的孔隙率。因而核芯不结实，并且现在的墙板强度大部分都靠定向的纤维、多层面纸来提供。到目前为止，纸是墙板制造中最贵的组分，约占制造成本的40%以上。而且，墙板的纸面受模塑的影响（消耗纤维素材料），降低板的机械完整性，并且产生难闻的气味和有毒的化学物质。

人们在不断地努力用低密度材料（如膨胀珍珠岩或气孔）替代部分凝固的石膏基体的方法，使含石膏的产品更轻。在这样的组成中，因为在低密度产品中减少了提供强度的凝固的石膏物质，所以需要把凝固的石膏强度提高到正常水平之上以保持总的产品强度。

一些添加剂，例如纤维素颗粒和纤维，已经被加入来进一步改进粘结产品的力学性能。在一些高耐火要求的应用中，更贵的玻璃纤维被用来替代木材。然而，通常的纤维，尤其是玻璃，不能很好地粘附在石膏基体上，而且降低了石膏浆料的可成形性，因此限制了板的改进。玻璃纤维还容易碎，在板的装卸、安装、或拆除的时候很容易脱离，产生对皮肤和肺部的刺激。

最近，人们对掺入合成聚合物来改进建筑材料的强度和耐磨性产生了越来越多的兴趣。通过在粘结材料中添加橡胶或其它增强聚合物，获得了强度-重量比有少量提高的包含水分散性的聚合物的复合粘结材料。然而，迄今为止由于一些特定的要求，聚合物增强的粘结产品的商业化仍只限于相对昂贵的壁龛产品。

美国专利 6,402, 832 (“’832 专利”) 描述了添加剂在快速干燥的接合剂中的使用。在一个例子中, 一种水溶性的具有氮或磺酸酯基的功能聚合物 (例如分子量在 20,000 和 40,000 (本申请中所以分子量的单位均为道尔顿) 之间的聚(乙烷基吡咯烷酮) (PVP)) 与粉末状固体双酚 A 基环氧树脂 (例如 Shell EPON™1002F (Epoxy)) 相组合, 获得的抗裂强度比只用 PVP 时的稍微高一些, 干燥速度也比只用 PVP 时的稍微要快一些。

但是, 美国专利 6,402, 832 中的 PVP 和 Epoxy, 无论单独或共同添加, 减少了由水从浆料中蒸发所产生的孔隙 (美国专利 6,402, 832, 第 4 栏, 行 46-54)。根据美国专利 6,402, 832, 接合剂中孔隙的减少是增强抗裂性能 (根据在两块墙板之间的结合处开始产生裂纹所需的负载来评价) 的主要机理。

在另一个例子中, 美国专利 6,402, 832 讲到分子量在 40,000 和 80,000 之间的 PVP 与更高分子量的 PVP 相比, 会明显提高抗裂性能 (第 6 栏, 第 3-5 行)。在这种分子量时, 3-6 重量%的 PVP 与 2-4 重量%的 Epoxy 浓度被公开为获得最佳抗裂性和干燥时间的最优的、最低的浓度范围,

聚合物的成本一般是无机材料 (尤其对于石膏产品) 的几百倍, 而且增强聚合物的添加量通常限制在混合物中占很小的百分比 (例如, 在墙板的应用中小于灰泥重量的 1%) 以在市场上取得成功。但是, 因为高强度的聚合物通常与无机材料的粘结性低, 而且在水溶液中往往凝结, 所以需要大量的聚合物 (或增容剂, 如表面活性剂) 来提高复合物的强度-重量比。

换句话说, 亲水聚合物能与石膏晶体很好的粘结, 但是往往会: (1) 本征的膜强度低; (2) 与石膏晶体粘合太好, 以至于严重影响水合作用和晶体生长, 从而影响复合物强度; 或(3) 它与水有比无机材料



更好的亲和力，随蒸发的湿气迁移到样品的边缘，导致核芯没有得到强化从而不坚固。

在2002年3月7日提交的美国专利申请10/094,572（“’572申请”，在此引作参考）中，用聚合物包覆无机填料颗粒，提供了颗粒之间的粘附力和整个核芯复合物的内聚力（力学/尺寸稳定性）。除了桥接颗粒，聚合物粘合剂还提供了粘弹阻尼（声学能的吸收），导致优良的噪声降低性能。整个系统重量轻，并且对火焰具有与通用石膏板相似的阻燃性。而且，大的气孔比例使材料具有高的绝热效果，可防止框架结构(2"x 4"板墙筋)在实际火灾事件中过热。用’572申请的低密度核芯制造的石膏墙板的强化主要归因于面纸或其它在墙板表面形成的更高密度的层，芯本身的重量得到了减小。

在工业中，对大量提高粘结材料（包括水泥和墙板产品）的强度-重量比，来制造轻质的产品或更强的耐磨产品存在着长期的要求。另外，去除或减少其它添加物（例如墙板的面纸和玻璃纤维）可以减少板和建造的成本、减少环境劣化和对人体健康的危害。而且，对于高强度粘结建筑材料还有提高对热和声音的隔离性能的要求。

## 发明概述

本发明的一个实施方式是制造一种聚合物增强的复合粘结建筑材料的方法。另一个实施方式是一种包含聚合物增强的复合粘结建筑材料（在复合建筑材料中形成孔隙）的复合材料。

一种调节微观结构的系统方法可产生一种具有可控微观结构的建筑材料，它具有提高的强度-重量比与优良的隔音和隔热性能。所述微观结构包括形态可控的有机和无机组分。孔隙或气孔分散在微观结构中，与有机组分结合在一起，有助于阻尼声波震动和改进隔热性能。而且，孔隙降低了建筑材料的密度。无机组分提供了抗压强度，提供了防火性和阻燃性，它可以是如球形、不规则形状、多面体形、

纤维状、针状、或薄片状。通过加入常用的阻燃材料（例如氢氧化铝、氧化锑、硫酸铝、氧化铋、氧化锡、氧化铁、氧化钼、碳酸铋、硼酸、硼酸钠（硼砂）和磷酸盐），可以提高材料的阻燃性。

孔隙可以与有机和无机组分缠结在一起的相互连续的、弯曲的状态，或分散的气孔聚集体的形式存在。所述孔隙可以用来提供振动/声波传输的阻抗失配，对投射或(和)反射波进行破坏性干扰，使声音衰减。特别是，微观分散的尺度为 100 纳米的区域有利于削弱可听声波。孔隙可以通过加入泡沫或在水合时由水的蒸发而形成，如快速搅拌、或掺入表面活性的起泡剂、或加入能释放气体（如氮气或二氧化碳）的成分，例如发泡剂或分解反应。多孔的微观结构如图 5 所示，具有被孔隙贯通的包覆的无机颗粒的渗透网络。在一个优选的实施方式中，加入两个或两个以上的组分来形成孔隙，例如乳化剂（表面活性剂）和膨胀剂（挥发剂）。乳化剂是具有疏水和亲水性的两性分子化合物。乳化剂的例子包括人们熟知的低分子量的聚乙烯醇、嵌段共聚物、Span、Tween、AOT 和 WetAid。它们的选择部分依靠经验，部分依靠被称为亲水亲油平衡（HLB）原理的准则。乳化剂系统稳定孔隙的微观结构，提供水包油或油包水的分散，固相可以是其中的一相或两相。起泡剂可以是，例如物理性试剂，如戊烷、异戊烷、环戊烷、己烷异构体、环己烷、庚烷异构体；和/或化学性试剂，例如碳酸氢钠、二亚硝基五亚甲基四胺、磺酸基酰肼、偶氮二酰胺、p-甲苯磺酰氨基脒、5-苯基四唑、二异丙基联亚氨基二羧酸酯、5-苯基-3,6-二氢-1,3,4-噁二嗪-2-酮、硼氢化钠。例如在加热的时候，物理性试剂挥发；化学性试剂分解。

换句话说，可以将膨胀的或可膨胀的填料加入复合材料中来引入孔隙或微球，例如可加入诸如 Expacel 的可膨胀的微球，来确保将封闭的蜂窝状孔隙引入复合建筑材料。

有机物相可以是一种粘结剂，如聚合物粘结剂。例如，可以使用自然存在的材料（如沥青和柏油）和/或人工合成物质（如热塑性和/或热固性聚合物）。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(塑料) (ABS)、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、纤维素树脂、尼龙、聚碳酸酯、聚烯烃、乙烯基聚合物、苯乙烯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、聚酯、聚氨酯和含硅聚合物都是一些例子，但是本发明并不限于这些粘结剂。聚合物粘结剂可以是在将所有复合建筑材料的组分混合之前已经聚合的，或是原位发生聚合，例如形成交联网络。例如，环氧树脂、聚酮/二胺、聚氨酯、聚苯乙烯磺酸钠和聚(马来酸酐-交替-1-十八烯)/二胺。

在一个具体实施方式中，在存在增强组分和交联轴分的协同作用时，煅烧的石膏的水合作用使通过水合作用制得的凝固的石膏在抗拔性、抗弯强度和其它性能方面得到惊人的、意想不到的提高，满足了长期没有解决的对高性价比、轻质建筑材料的需求。

在所述方法的一个实施方式中，该方法可制造具有复合粘结材料微观结构形态的建筑材料。复合粘结材料相比于已知的建筑材料，提供了优良的材料性能，包括抗弯强度、抗拔性、硬度、隔热/隔音性、耐湿/菌/微生物导致的退化，和减少了不利于人体健康的环境影响，同时相比于其它制造建筑材料的方法还减少了总的建筑成本。

例如，本发明的一个实施方式中的复合材料包括一种有机的、水分散性的聚合物增强组分和一种能产生将无机粘结基体相互连接的分子交联网络的交联组分。无机基体可提供力学和尺寸稳定性，还对火焰具有阻燃性。在具体实施方式中，增强组分和交联组分在很低浓度的情况下协同作用，也能发挥效能。

在可选择的实施方式中，特定的组成可促进石膏水合和晶体生长，在无机粘结材料和交联的有机增强组分之间提供了优良的粘附作用。发明人认为，不以任何方式限制本发明，优良的粘附作用导致复合材料的强度-重量比获得惊人的、意想不到的提高，因为有机的、

水分散性的增强聚合物的交联使增强聚合物发生凝胶化，这会阻止增强聚合物迁移到复合材料的表面，否则就会出现以往在干燥过程中观察到的情况。因此，与已知的方法相比，一个贯通的有机聚合物网络 and 无机基体材料能给粘结建筑材料提供更好的强度。因而，采用这种复合材料制成的产品可以具有更轻的重量和/或更高的强度。

在可选的实施方式中，增强组分和交联组分的成本高于由其它增强试剂的减少或去除所节省的成本。在一个具体的可选实施方式中，可以减少或去除纸面的层数和/或厚度。在另一个具体的可选实施方式中，通过加入孔隙（气孔），该复合材料相比于已知的具有同样强度、尺寸、厚度的复合材料，重量要减轻。孔隙的加入明显增强了粘结建筑材料的隔绝性能（如，隔热值和高频声波的衰减）。

本发明的聚合物增强的复合粘结建筑材料理想地适用于轻质建筑材料，包括用于通常使用的水泥、高强度水泥、增强水泥、水泥板、墙板、夹衬板、石膏玻璃垫板、无纸墙板、天花板、灰泥、可加工的粘结材料、墙板连接处理材料、修墙或修补材料、隔音砖。另外，本发明方法还可用于制备轻质的和/或高强度的石膏模型和牙科模型。而且，本发明的高强和/或轻质的聚合物增强的复合粘结建筑材料对装饰砖、瓦、卫生洁具、厨房工作台都有益处。

在本发明的另一个可选实施方式中，聚合物增强的复合粘结建筑材料可以填充在任何两个表面之间，例如薄木板、纤维增强的聚合物板（来产生防火性），来制造防火的轻质板和其它结构，例如门。与通常已知的建筑材料相比，使用本发明的聚合物增强的复合粘结建筑材料制造的建筑材料的低密度和高强度还可协同降低周围结构的成本、运输成本、安装所需要的时间和人力，减少了总的建筑成本。

附图说明

为了说明本发明，将代表性的实施方式显示在附图中，要明白这并非是要将本发明限制在所示的具体排列和方法中。图 1-4 中讨论的数据均得自无纸的样品。

图 1 说明了碘染色法通过颜色的深浅显示了增强组分 PVP 在粘性复合材料中的位置，其中，标有 PVP 的图形没有使用交联组分；而标有 PVP+PSS 的图形使用聚(4-苯乙烯磺酸钠) (PSS) 作为交联组分。

图 2 显示的是包含与 PSS 结合的 PVP 的本发明样品的密度与实际抗拔载荷之间的关系（正方形），以及没有加入任何增强或交联轴分的样品拔钉阻力与密度的关系（带三角形的实线）。

图 3 显示的是几个仅含 PVP（带有圆圈的虚线）、仅含 PSS（带有三角形的点线）、及含有与分子量在 1 百万的 PSS 结合的 PVP（带有方形的实线）的实施方式的拔钉阻力的提高百分比与 PVP 分子量的函数关系（仅有 PSS 的例外，它是拔钉阻力与 PSS 分子量的函数关系）。

图 4 显示的是几个仅含 PVP（带有圆圈的点线）和包含与 PSS 结合的 PVP（带有方形的实线）的实施方式的抗弯强度与 PVP 分子量的归一化的函数关系。

图 5 说明的是包含有机粘结剂、无机颗粒和孔隙（由气孔表示）的膨胀的泡沫复合建筑材料的微观结构。

### 优选实施方式的详细说明

现在通过本发明的具体实施方式来详细说明本发明。这些实施方式只是用来作为说明性实例，本发明并不受它们的限制。

在一个实施方式中，聚合物增强的复合粘结建筑材料包含：一种粘结材料，如石膏或水泥；一种由增强组分和交联组分结合形成的聚合物组合物。据认为（在任何情况下都没有限制本发明的意思），交

联组分与增强组分作用使增强组分在原位被交联，使增强组分获得优良的分布，并在增强组分和无机颗粒之间建立了紧密的相互作用。

在一个实施方式中，相比于通常的只添加聚合物而没有交联组分的协同的材料，仅添加有少量的与交联组分协同作用的增强聚合物的聚合物增强的复合粘结建筑材料在强度-重量比方面获得了惊人的、意想不到的提高。而且，发明人认为（在任何情况下都没有限制本发明的意思），高分子量组分形成一种扩展的贯通粘结建筑材料的分子网络。与通常使用的低分子量聚合物相比，该网络明显改进了材料的性能。

在一个具体实施方式中，增强组分是水分散性的含氮聚合物。例如，水溶性的高极性聚合物在增强组分和无机基体颗粒之间提供强的相互作用，有助于粘结颗粒和强化复合粘结建筑材料。

据认为，交联的聚合物网络也使二水硫酸钙晶体的形状发生改变。一个实施方式的样品的微观结构显微照片表明该晶体比用已知文献制备的样品晶体要显得更长和更厚。这个结果取决于制备聚合物增强粘结材料的混合、水合、成型和干燥等工艺的影响。

另外，据认为，交联的分子网络作为粘结剂促进了晶体之间的粘合，增强了复合材料的强度。如图 1 所示，分子交联的聚合物网络不会凝结、团聚、或迁移到表面。相反地，它与无机晶体具有很高的亲和力，可能以细层将它们包覆。因此，与已知增强添加剂相比，即使在低的聚合物含量和低成本的情况下，强度依然可以得到增强。而且，低的聚合物含量允许使用分子量高很多的聚合物用作增强组分，而不会导致不希望出现的浆料粘度的增加，否则，会带来加工困难。

图 1 显示的是将作为交联组分的 PSS 加入到作为增强组分的 PVP 中，充分减少了水溶性 PVP 向浆料表面的迁移，否则在干燥过程中将会发生迁移。水分散性的聚合物和添加剂（如淀粉和硼砂）的迁移是本领域所周知的，即干燥过程中蒸发的水将水分散性、水溶性组分

携带到表面。使用碘染技术，图 1 显示了没有交联组分时，PVP 迁移到表面；然而添加很少量的交联组分，例如 PVP 与 PSS 的比例为 1:4 时，就会充分减小干燥过程中增强组分往表面的迁移。

增强组分往样品表面的迁移增加了表面层（承受最高的弯曲应力）增强组分的浓度。这可以产生增强的抗弯强度，但是使样品核芯缺少增强组分。通过防止增强组分的迁移，即使使用很少量的交联组分也能协同增强材料对钉子的拔钉阻力。弱的拔钉阻力是已知的密度减小的粘结建筑材料（如轻质墙板）的主要缺点。常规的低密度粘结建筑材料的低密度核芯因为增强组分迁移至轻质墙板的表面而变脆弱，容易在受力时出现问题，如粉碎、密度增大、或变形，这使得只有表面层来阻止钉子的拔出。作为对比，在本发明的一个实施方式中，少量添加可以减少干燥过程中增强组分向表面迁移的交联组分，极大地增强了核芯区域的拔钉阻力。因此，墙板总的拔钉阻力与常规轻质墙板相比得到明显地增强。

图 4 中的实线显示的是拔钉阻力（单位：lbs）与未经增强的对比样品的密度（单位：g/cc）的关系曲线，其是基于试验对比样品（黑三角形）和已知的强度-密度关系计算得到的。点 A 和 B 说明本发明可以使重量在拔钉阻力同为 50 lbs 的情况下减少 20% 以上。

在图 2 中，通过用相同密度的未增强样品的拔钉阻力来除以增强样品的拔钉阻力所得的归一化的百分比来表示增强样品拔钉阻力的提高。相同密度的未增强样品的拔钉阻力由图 4 显示的拔钉阻力和密度的关系来得到。图 3 中抗弯强度的提高用相似的方法来计算，使用已知的未增强样品的抗弯强度与密度的关系来归一化抗弯强度数据。因此，图 2 中拔钉阻力提高为 0% 表示拔钉阻力与相同测试密度的对比样品的预期拔钉阻力相同；图 3 中抗弯强度的提高为 0% 表示抗弯强度与相同密度的对比样品的相同。提高为 100% 说明这个值是相同密度的对比样品的预期值的两倍。

在一个具体实施方式中，增强组分包含一种乙烯基吡咯烷酮，其中所述乙烯基吡咯烷酮包括均聚物、共聚物或两者兼有。所述增强组分与能够交联乙烯基吡咯烷酮的交联组分结合使用。结果表明相比于对比样品（如表 I 和图 2-4 所示），复合粘结建筑材料的拔钉阻力和抗弯强度有惊人的提高。从图 4 中的对比样品可以看出，样品密度的降低往往会导致样品抗弯强度和拔钉阻力的降低。这正如从相对强度和硬度与相对密度的关系中所预计的，如《*Cellular Solids Structure and Properties*》，第二版（L. Gibson 和 M. Ashby，剑桥大学出版社，纽约，1997）第 192-198 页所示的。在根据本发明的一些具体实施方式中这种趋势得到了克服。

图 2 显示单独添加一种特定交联组分（PSS）会降低拔钉阻力的值。但是，按照本发明的实施方式中的方法，一种或多种特定的增强组分和一种或多种交联组分的结合可以对复合粘结建筑材料的强度-重量比产生惊人的、意想不到的协同效应，如图 2 至 4 所示。特别是图 2 显示了将 PVP 与作为交联组分的 PSS 结合会使拔钉阻力得到协同的提高。

对墙板来说，拔钉阻力是一个关键的力学性能。通常将墙板固定在支撑物(stud)上的方法是使钉子或螺丝穿透墙板并进入墙中的支撑物内。轻质墙板较难满足拔钉阻力的标准，尤其是在核芯密度因为加入孔隙而减小时。通过使用水分散性的增强组分与交联组分一起作为石膏墙板的添加剂，本发明的实施方式在充分减少标准尺寸墙板重量的同时可满足或超过拔钉阻力标准，从而解决了这个长期以来悬而未决的问题。

如图 2 和 3 所示，即使在没有交联组分的情况下，增加增强组分的分子量也可以适当地强化复合材料。例如，如表 I 所示，将 PVP 以 2g/100g 的浓度加入无机粘结粉末中。此时，PVP 适当地增强了复合材料的拔钉阻力和抗弯强度。对分子量大于约 100,000 的 PVP 来说，



加入交联组分会产生协同效应，这超过了仅靠添加更多增强组分所能达到的效果。通过在轻质产品中添加少量的（如1%或更低）增强组分来获得惊人的结果，解决了长期以来有效增加粘结建筑材料的强度-重量比的成本问题，只需加入非常少量的高分子量的交联组分来与PVP发生交联，所获得的轻质产品就可满足或超过建筑工业中使用的标准。

实际上，包含作为增强组分的PVP和作为交联组分的PSS（与仅包含PVP的样品相比，聚合物含量更低）的复合材料的拔钉阻力大大超过了只含PVP（没有交联组分）的样品，如表I和图2和3所示。图2说明在分子量约为100,000或更大时，本发明的复合材料的拔钉阻力会得到充分提高。在这里，“充分提高”指的是拔钉阻力的提高至少为10%。这里之所以用“约100,000”是因为不同的处理参数和不同增强组分和交联组分的选择会使令拔钉阻力产生充分提高的分子量发生变化。在分子量大于100,000时，归一化的抗弯强度也会增加。因此高分子量增强组分定义为分子量至少为约100,000的增强组分。

对于一些组成，充分提高的拔钉阻力会在分子量为80,000的情况时出现。其它组成则在分子量达到120,000时才能获得拔钉阻力的充分提高。因此，“约100,000”是指 $\pm 20\%$ 的相对变化，这取决于如由增强组分和交联组分的特定处理条件或特定组成所引起的制备偏差。优选增强组分的分子量至少为约100,000。更优选增强组分的分子量至少为约100,000，但是低于1300,000。图2和3的结果显示，在1300,000以上时，增大的分子量不再增加拔钉阻力，反而减少了抗弯强度的提高。

增强组分的具体实例包括乙烯基吡咯烷酮聚合物，包含但不限于聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(乙烯基吡咯烷酮-共-乙烯基己内酰胺)、聚(乙烯基吡咯烷酮-共-二乙基氨基丙烯酸酯)、聚(乙烯基吡咯烷酮-共-醋酸

乙烯酯)、聚(乙烯基吡咯烷酮-共-苯乙烯)、聚(乙烯基吡咯烷酮-共-咪唑)、聚(乙烯基吡咯烷酮-共-乙烯基己内酰胺-共-二乙基氨基丙烯酸酯)、聚(乙烯基吡咯烷酮-共-乙烯基己内酰胺-共-醋酸乙烯酯)以及它们的混合物。

本发明人认为(但并不局限于以下情况), 高分子量增强组分是理想的, 因为通过添加交联组分形成的凝胶将增强组分束缚住, 阻止了增强组分在干燥过程中因为水的蒸发而向复合材料的表面发生迁移。本发明人认为, 本发明的实施方式形成了与无机基体相相互连接的交联分子网络。

例如, 交联分子可以通过离子相互作用、氢键结合、共价键结合、或物理相互作用, 以及它们的联合作用将增强组分束缚住。在一个优选的实施方式中, 发明人认为交联组分通过离子相互作用、氢键结合、或两者的共同作用, 将增强组分束缚住。

在一个具体实施方式中, 交联组分是不同于增强组分的物质, 例如一种不同于增强组分的聚合物。在可选的实施方式中, 增强组分和交联组分也可以是同一聚合物大分子上的部分, 如包含能通过离子结合或氢键结合相互作用形成交联网络的侧基的嵌段共聚物或无规共聚物。在另一个实施方式中, 交联组分是一种催化剂, 其引发增强组分的聚合物链之间的共价键结合的形成, 从而形成交联网络。

在一个可选的实施方式中, 发明人认为(并非对本发明的限制), 交联组分与增强组分之间存在物理的相互作用, 而不是化学的相互作用。例如, 交联组分包含可在水中形成凝胶的添加物, 这在物理上限制了增强组分的迁移, 和/或有助于增强组分聚合物链的物理缠结。

在一个可选的实施方式中, 相比于对比样品和添加有水分散性的增强组分但不含交联组分的试样, 其它的高分子量、水分散性的、含氮的均聚物、共聚物、以及均聚物与共聚物混合物的混合物与交联组分的协同作用, 可以提高复合粘结建筑材料的强度-重量比。尽管实

验结果太多以至于无法在这里一一列出，一些可选实施方式的实例包括，但不限制于：聚丙烯酰胺、聚(丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)、聚(乙烷基己内酰胺)、聚(2-乙基-2-噁唑啉)、聚(乙烷基吡啶)、聚(乙烷基咪唑)、丙烯酸共聚物、2-乙基-2-噁唑啉共聚物、乙烷基己内酰胺共聚物、乙烷基吡啶共聚物、乙烷基咪唑共聚物、和它们的混合物。在为高分子量增强组分时，通过与用来交联（不管是物理的 或化学的交联）增强组分的组分一起使用，这些具体实施方式往往表现出协同效应。

离子交联组分的实例包括：聚磺酸盐、聚羧酸盐和聚磷酸盐。例如，在与一些特定的增强组分一起使用时，首选聚磺酸盐。聚磺酸盐的例子包括聚(苯乙烯磺酸)、聚(乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸)的金属盐（例如，碱金属和碱土金属阳离子）和铵盐；萘磺酸盐缩聚物；三聚氰胺磺酸盐缩聚物；木质素磺酸盐；包含苯乙烯磺酸、乙烯磺酸、丙磺酸和 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸的盐的共聚物；以及它们的混合物。已发现可以与增强组分协同作用的离子聚合物还包括聚磷酸盐（如聚磷酸铵）、聚膦酸盐、聚羧酸盐（如丙烯酸共聚物的盐）。

强度-重量比的提高不仅取决于特定交联组分的选择，而且也取决于这种交联组分的分子量，尤其在交联组分是离子交联组分的时候。例如，与分子量约 1300,000 的 PVP 结合的 PSS 对石膏复合材料的强度-重量比的影响随着分子量的增大而稳步增加。优选将分子量至少为 70,000，更优选分子量至少为约 100,000，再更优选分子量至少为约 1,000,000 的 PSS 用于本发明的具体实施方式中（在这里，“约”仍然表示偏差 $\pm 20\%$ ）。

在可选实施方式的具体实例中，具有适合与 PVP 氢键结合的侧基的聚合物表现出增大的强度-重量比。这些聚合物包括，但不限制于：聚乙烯醇、聚丙烯酸、丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸共聚物、苯乙

烯磺酸的共聚物、包含苯乙烯磺酸盐的共聚物、2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸的共聚物、以及它们的共聚物和混合物。

对提高的强度-重量比而言，分子量的最低值随着交联组分的结构而变化，最佳范围必须分别测定。归因于交联组分的强度-重量比的增加取决于分子量。例如，在墙板制造中常用的分散剂（如 Daxad，（萘磺酸盐的缩聚物，分子量在 7000 至 10,000 之间））与 PVP（即使分子量很大）结合使用时，只有很少或没有协同作用。在一些情况下，根据加工条件，分子量约 50,000 或更大的有机交联组分就足够了，而通常更优选分子量至少为约 100,000。更优选的是选用分子量至少为 70,000 的有机离子交联剂。

在可选实施方式的具体实例中，增强组分和交联组分还可以是相同聚合物大分子的不同部位。所述大分子包括，但不限制于：乙烯基吡咯烷酮和苯乙烯磺酸盐的无规或嵌段共聚物、乙烯基己内酰胺和乙烯基磺酸盐的无规或嵌段共聚物、乙烯基吡咯烷酮和丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的无规或嵌段共聚物、丙烯酰胺和丙烯酸（或其盐）的无规或嵌段共聚物，以及它们的混合物。

在一个具体实施方式中，使用一种催化交联组分，高分子量增强组分在水中发生自交联。在这种情况下，因为高分子量增强组分是自交联的，所以催化交联组分的分子量不是关键的。作为一种制造方法的实例，将增强组分（聚(乙烯基吡咯烷酮)）与含水过氧化氢和氯化铜(II)的组合物（此组合物是交联组分）一同加热，使 PVP 发生共价交联形成凝胶，然后迅速与无机粘结材料（例如石膏）结合。在可选的实施方式中，在将无机粘结材料、增强组分和交联组分混合后，通过加热引发交联反应。在所有情况下，都观察到了所期望的强度。

相比之下，将以不溶于水的颗粒形式提供的市场上可买到的轻微交联的聚(乙烯基吡咯烷酮)(PVPP)加入石膏浆料，对得到的复合材料的强度有负面作用。发明人认为（并非对本发明的限制），本发明的

一些实施方式通过 PVP 分子的扩散或迁移、分子交联、和/或石膏晶体生长与无机基体相形成相互连接的 PVP 交联分子网络，但是 PVPP 是不溶的颗粒物质，与建筑中常用的无机材料的亲合力很小。因此 PVPP 不能形成与无机材料相互连接的交联分子网络。

在一个优选的实施方式中，包含增强组分、交联组分和无机材料的混合物在加入水之前混合起来，形成被聚合物网络贯通的无机基体，从而在聚合物增强的粘结复合建筑材料干燥以后，显著地提高了材料的强度-重量比。

在一个可选的实施方式中，将各组分和无机材料分别与水混合。例如，分别以低浓度溶解增强聚合物和交联剂，形成各自的粘度轻微提高的溶液。在一个具体实施方式中，接着将这两种溶液混合形成比相同浓度的单独溶液粘度高得多的凝胶。然后将无机材料，例如煅烧的矿物（如半水石膏（stucco））加入凝胶化的溶液中形成浆料。在增加的聚合物浓度时，浆料分为水相和包含灰泥与聚合物凝胶的浆料相，这说明在水合的无机材料和交联的聚合物网络之间存在正的相互作用。

在另一个实施方式中，在与交联组分混合之前，将无机材料加入增强组分和水中形成浆料。交联组分可以固体形式或与水先混合之后加入浆料中。或者，交联组分可以是液体组分。

在另一个实施方式中，将无机材料加入交联组分和水中形成浆料，然后将增强组分以固体或液体的形式加入浆料中。

在另一个实施方式中，使交联组分与增强组分发生反应的化学反应对温度变化灵敏，而且其反应发生在优选的温度范围内。

样品铸型后，进行力学测试，将各种对比样品与本发明各种具体实施方式的抗弯强度和拔钉阻力进行比较。这些对比样品例如是不含除促凝剂以外的其它添加剂的样品、包含三偏磷酸钠（STMP）（一种市场上可买到的可抵抗永久变形的增强材料）的对比样。STMP 主

要用来改进抗下垂性。已知 STMP 可提高约 15% 的拔钉阻力，但是它不利地影响抗弯强度。为了进行这些测试，使用了  $\beta$ -半水石膏（stucco）和精细研磨的二水硫酸钙促凝剂。PVP 和乙烯基吡咯烷酮共聚物从 Aldrich 化学品公司、BASF 公司、和 ISP 公司获得。PSS 从 ALCO 化学品公司和 Aldrich 化学品公司获得。三偏磷酸钠(SMTP) 从 Aldrich 化学品公司获得。Daxad (羧酸盐缩聚物，分子量为 7,000 至 10,000) 从 Dow 化学品公司获得。木质素磺酸盐 (分子量为 10,000 至 20,000) 从 Borregaard 化学品公司获得。

各种组分的添加顺序对这种方法的成功并不重要，但是也许会限制用来进行各种加工步骤的处理时间和设备，它们会影响根据所选择的特定加工步骤制造的聚合物增强的复合材料的成本和/或品质。不过通过结合高分子量增强组分、交联组分、无机粘结材料和水制造的样品的力学性能都相似，只要材料充分混合并以浆料的形式凝固。发明人认为（并非对本发明的限制），该工艺需要足够的时间来形成与无机基体相互连接的交联分子网络。例如，必须在产生化学交联的化学反应结束之前，但在化学交联已经充分粘合增强组分以减少干燥过程中的扩散之后，使浆料凝固。

在用来制备测试样品的方法的一个具体实施方式中，将 150g 灰泥与 0.2g 促凝剂和增强组分（如 PVP）和交联组分（如 PSS）干法混合。然后，例如，在室温下将得到的干粉混合物加入 500 毫升的 Waring 搅切器中。搅切器中装有足够多的水（如自来水）来获得需要的水-灰泥比。水-灰泥比影响了样品的密度。或者，在干的成分加入水中之前，将液体添加剂或溶液中的添加剂先与水混合，例如在加入预混的干粉混合物之前，将液体或溶液形式的交联组分先加入水中。

然后，可选地，在搅拌前，将灰泥混合物浸透（例如几分钟）。在一个具体实施方式中，将韦林氏搅切器设置在低速开始搅拌。使用

高速设置来获得对比结果。或者可以通过快速搅拌，来将空气引入混合物或产生泡沫，这样可以降低最终产品的密度。韦林氏搅切器的低速设置会产生一些泡沫并减小密度，而与水/无机材料的比例（WR）和加入混合物中的增强组分和交联组分的数量无关。具有低的水/无机材料比例的样品与具有高的水/无机材料比例的样品之间的密度变化，大多数是由于水的蒸发随样品的水/无机材料比例的增加而增加。在这个具体实施方式中，低速混合持续 15 至 25 秒，但是混合的时间长短取决于批量的大小、用于搅拌的工艺类型、和粘度。通常搅拌一直持续下去，直到浆料充分混合但是石膏尚未开始凝固的时候。

而且，任选在混合期间用手摇动配料容器，通过摇动确保在容器中的混合均匀。混合之后，将得到的浆料浇入尺寸约为 2 英寸×7 英寸×0.5 英寸的矩形模具中。在复合材料硬化后（例如 15 到 30 分钟后），将样品从模具中取出，在一个 40°C 的对流加热炉中干燥直至烘干，例如直到样品在预定时间内（如一小时）保持重量恒定。通常具有上述尺寸的样品在 40°C 完全干燥需要至少 24 小时。干燥时间取决于构成组分和添加剂，也可用更高温度和/或多区烘箱来缩短干燥时间。

然后，将样品切成 2 英寸×5 英寸的矩形测试样品，并精确地测量尺寸和称重以确定密度。在装有数据采集软件的 Instron4466 型实验台力学测试系统上对样品进行力学测试。对每个样品进行三点弯曲抗弯强度和拔钉阻力的测试。

使用与 ASTM C473 方法 B 说明的抗弯强度测试相似的方法来进行抗弯强度测试。为了适应具有 0.125" 的标准尺寸支撑半径的样品尺寸，将支撑跨距减小到 4 英寸。因为石膏样品的硬度，将加载速率从 1 降到 0.1 英寸/分钟，以获得更精确的读数。

样品的拔钉阻力以与 ASTM C473 方法 B 的拔钉阻力测试相似的方法，使用抗弯强度测试中剩下的两半样品来测量得到。根据 ASTM

C473 的尺寸和形状标准来加工钉子。样品支承板的孔径从 3 减小到 1.375 英寸来适应样品尺寸。将得到的密度和机械强度数据按照样品组成成分编在一起。用从对照数据得到的幂函数来归一化实验数据，以便在不同密度样品之间进行快速比较。这些结果列在表 I 中。

增强组分和交联组分的协同相互作用显著地提高了仅添加有很少的聚合物的粘结复合材料的强度-重量比。同时，低的聚合物添加物重量比使浆料的粘度适合于聚合物增强的复合粘结建筑材料的制备工艺。

举例而言，在一个特别适于制造石膏产品（如墙板）的实施方式中，通过增加的气孔（孔隙）可将核芯密度降低 25%，而材料成本只增加了很少，而且没有影响墙板强度。

在一个可选的实施方式中，根据一种制造聚合物增强的粘结墙板方法的实施方式制得的墙板产品在不使用纸面的情况下保持了标准墙板的强度和重量。另一个实施方式用离析的聚合物薄层替代了在每个表面上的多层增强纸，与标准墙板相比，强度没有减小或重量没有增加。这些方法中纸的去除增加了墙板的抗劣化性，同时降低了制造成本。这种方法的变化在'572 申请（在此引作参考）中已被公开。在另一个实施方式中，除添加纸面外，还使用较致密的薄层在纸面和低密度核芯之间提供了更好的粘结。在这种情况下，这种薄层可以先加到纸或核芯表面，这取决于所选的复合墙板结构的制作工艺。

具有改进的强度-重量比的这些和其它的实施方式提供了更轻的建筑材料，使得安装更加容易，并降低了在墙板成本中占很大比例的运输成本、和/或去掉了其它对环境有负面影响的增强添加物，如易碎的纤维、粉尘、面纸（易受模型影响使墙板恶化，并对某些人有毒）等。而且，高分子量的离子聚合物能提供优良的粘纸性和发泡性能。

对于在 100g 灰泥中单独添加 2g 的 PVP 或 PSS（没有结合使用）的样品，在添加的 PVP 为低分子量 PVP（这里，“低分子量”定义



为小于约 100,000) 时, 不论 PSS 分子量为多大, 密度的降低 (例如由于气孔的引入) 都会导致实验样品 4-10 拔钉阻力的减小。对于高分子量 PVP (这里, “高分子量” 定义为约 100,000 或更高) 的添加, 归一化的拔钉阻力只有少量的提高。

例如表 I 中的这些结果表明与没添加 PVP 的对比样品相比, 添加高分子量的 PVP 会明显增加抗弯强度, 而添加低分子量的 PVP 会降低抗弯强度。仅加入交联组分 (如 PSS) (没有与增强组分结合) 会降低或轻微增加抗弯强度。图 2 和 3 表明高分子量 PVP 和 PSS 的协同作用会增强拔钉阻力和抗弯强度, 这种增强远超出人们预期的由高分子量 PVP 和 PSS 单独添加 (没有结合) 所产生的效果。在可选的实施方式中, 高分子量的交联组分与具有高分子量的增强组分结合, 可以增强抗弯强度和拔钉阻力, 和/或可使复合粘结建筑材料的重量减轻 (相比于未增强材料、单独添加增强组分或交联组分 (没有结合) 的材料、将低分子量增强组分与交联组分结合使用的材料)。

在一个优选实施方式中, 分子量约 400,000 的 PVP 与分子量约 70,000 的 PSS 结合, 获得优异的拔钉阻力和抗弯强度, 从分别对 PVP 和 PSS 进行测试实验所得的结果中很难预料协同作用能取得这样的效果。

在表 I 中 27 和 28 项所示的实施方式中, 每 100g 灰泥中只添加 1g 的结合物 (0.75g 高分子量的增强组分和 0.25g 高分子量的交联组分), 便可增大与通常市售墙板具有相同重量(1700 lb/1000ft<sup>2</sup>)的复合材料的抗弯强度和拔钉阻力。

表 I

样品	增强组分	g/100g 灰泥	交联组分	g/100g 灰泥	W/P 比 (g/g)	密度 (g/cc)	抗弯 强度 (psi)	拔钉阻 力 (lbs)	归一化 的抗弯 强度	归一化的 拔钉阻力
1	对比样品				1.5	0.629	242.43	46.31	1.07	1.01
2	对比样品				1.7	0.571	164.88	35.87	0.87	0.99
3	对比样品				2	0.490	147.84	25.10	1.04	1.00
4	PVP, MW 2M	2			1.5	0.471	198.55	31.57	1.51	1.39
5	PVP, MW 1.3M	2			1.5	0.492	275.01	35.21	1.92	1.32
6	PVP, MW 400k	2			1.3	0.529	304.03	36.32	1.85	1.21
7	PVP, MW 55k	2			1.5	0.430	165.64	19.19	1.50	1.06
8	PVP, MW 10k	2			1.5	0.448	146.07	19.89	1.22	0.99
9			PSS, MW 1M	2	1.5	0.536	227.54	23.14	1.35	0.74
10			PSS, MW 70k	2	1.5	0.522	212.15	24.94	1.33	0.86
	PVP, MW 1.3M	2	PSS, MW 1M	2	1.5	0.631	332.85	64.08	1.45	1.38
12	PVP, MW 1.3M	2	PSS, MW 1M	1	2	0.497	306.68	46.45	2.10	1.80
13	PVP, MW 1.3M	2	PSS, MW 1M	0.5	1.5	0.605	620.40	79.14	2.93	1.89
14	PVP, MW 400k	2	PSS, MW 1M	0.5	1.5	0.537	402.40	50.63	2.38	1.62
15	PVP, MW 1.3M	1.5	PSS, MW 1M	0.75	1.5	0.629	366.78	63.14	1.61	1.37
16	PVP, MW 1.3M	1	PSS, MW 1M	1	1.5	0.621	452.17	65.56	2.94	1.47
17	PVP, MW 1.3M	1	PSS, MW1M	1	2	0.495	310.41	44.43	2.15	1.73
18	PVP, MW 1.3M	1	PSS, MW 1M	0.5	1.5	0.550	234.28	45.08	1.33	1.36
19	PVP, MW 1.3M	1	PSS, MW 1M	0.25	1.5	0.569	298.70	53.13	1.59	1.48
20	PVP, MW 55k	1	PSS, MW 1M	1	1.5	0.626	248.16	42.34	1.10	0.93
21	PVP, MW 10k	1	PSS, MW 1M	1	1.3	0.525	210.40	25.72	1.30	0.87
22	PVP, MW 10k	1	PSS, MW 1M	1	1.5	0.452	188.56	20.35	1.55	0.99
23	PVP, MW 1.3M	1	PSS, MW 70k	1	1.5	0.566	236.45	41.72	1.27	1.17
24	PVP, MW 55k	1	PSS, MW 70k	1	1.3	0.482	199.92	25.61	1.45	1.07
25	PVP, MW 55k	1	PSS, MW 70k	1	1.5	0.540	212.20	30.58	1.24	0.97
26	PVP, MW 1.3M	1	木质素磺酸盐	1	1.5	0.507	204.02	30.21	1.35	1.11
27	PVP, MW 1.3M	1	Daxad	1	1.5	0.614	365.55	47.09	1.68	1.09
28	PVP, MW 2M	0.75	PSS, MW 1M	0.25	1.5	0.595	335.87	64.78	1.64	1.61
29	PVP, MW 1.3M	0.75	PSS, MW 1M	0.25	1.5	0.540	299.81	53.48	1.76	1.69
30	STMP	4			1.5	0.624	209.53	51.14	0.93	1.13
31	STMP	2			1.5	0.600	221.06	47.90	1.06	1.17
		0.5			1.5	0.624	209.53	51.14	0.94	1.14
		0.25			1.5	0.618	183.44	53.21	0.83	1.21

注: MW 指分子量。

在另一个实施方式中，在每 100g 灰泥中只添加 1g 的增强组分和交联组分的结合物，与通常市售墙板的重量(1700 lb/1000ft<sup>2</sup>)相比，便可将板重降低超过 25%(至 1250 lb/1000ft<sup>2</sup>)，而并不降低抗弯强度或拔钉阻力。

在再一个实施方式中，例如表 I 中的第 13 项，通过在每 100g 灰泥中添加 2.5g 的增强组分(高分子量, 2g)和交联组分(高分子量, 0.5g)的结合物，制得无纸复合墙板，其密度所对应的板重量约为 1600lb/1000ft<sup>2</sup>，它与目前市场上的多层纸面墙板表现出基本相同的抗弯强度和拔钉阻力。这里“约”和“基本”指的是，板重量、抗弯强度和拔钉阻力的测得值容易变化，例如由于原材料的产地和质量、研磨、搅拌和其它处理的变化以及制造偏差，这是墙板和其它建筑材料制造领域中的普通技术人员所熟知的。

而且，表 I 中的对比样品清楚地说明了结合高分子量增强组分和高分子量交联组分的实施方式相比于没有这种协同作用的样品，在抗弯强度和拔钉阻力性能上有惊人的、意想不到的提高。

本发明的复合材料的一个实施方式包含一种在水合无机粘结材料中的有机增强组分和有机交联组分的网络。在一个具体实施方式中，所述无机粘结材料是半水石膏。在可选的实施方式中，所述无机粘结材料是硬石膏。在另一个具体实施方式中，所述有机增强组分是 PVP；有机交联组分被用来与 PVP 发生化学或物理的交联。例如，在一个具体实施方式中，所述有机交联组分是 PSS。

本发明的粘结建筑材料的一个实施方式是一种在板状（如平板）的水合无机粘结材料中包含有机增强组分和有机交联组分的网络的复合材料。在一个具体实施方式中，这种粘结建筑材料是墙板，在可选的实施方式中，所述墙板还包含覆盖在板的至少一面上的至少一层纸。在另一个可选的实施方式中，所述墙板还可以包含一种添加剂，所述添加剂离析到板的至少一个表面上形成层状层。

复合墙板的一种实施方式包括一种层积结构，在 PVP/PSS 含量低的发泡石膏核芯表面形成具有高浓度的 PVP/PSS 的高密度石膏薄层。由此得到的复合材料使 PVP/PSS 对抗弯强度和对纸的粘结的贡献最大化，同时使成本最小。

复合墙板的另一个实施方式包括一个含有一定比例的表面改性剂的薄层（例如，聚氨酯分散剂），而在核芯却不含所述表面改性剂或者核芯的表面改性剂浓度比表面低得多。在复合墙板的加工和干燥过程中，这种表面改性剂（例如一种聚合物添加剂）可以离析到浆料的表面上形成层状层(stratified layer)。在一个实施方式中，所述表面改性剂在 PVP/PSS 增强的材料核芯中的浓度很低，所述表面改性剂在材料表面的浓度高于 PVP/PSS 在表面的浓度，但是其在核芯的浓度却低于 PVP/PSS 在核芯的浓度。

例如，这种层积结构可以使墙板和/或墙板表面具有高的力学强度，使所述复合墙板在不用面纸的情况下满足建筑构造标准。或者，所述层状结构可以减少满足建筑所需的拔钉阻力和抗弯强度标准所需的纸面层数，或者可以提高墙板吸收涂料的能力。例如，所述复合墙板可以不带面纸或覆盖单层纸面做装饰用。

在一个实施方式中，在复合墙板的一侧只有单层面板，另一侧（外露面）可以形成孔洞、裂缝、凹槽或凸纹等纹理来促进对声波的衰减和吸收。例如，进入纹理结构表面的声波的反射会减弱很多。而且，可以使用发生粘弹松弛（转变）的聚合物来消音，例如，在室温下吸收频率在 20 赫兹和 20k 赫兹之间声波。

另一个复合材料的实施方式包括一个包含高浓度纤维（如玻璃、木材或纤维素纤维）的表面层。它将 PVP/PSS 增强的核芯夹在中心。这样的复合材料适于制备夹衬板和/或需要高冲击强度的应用。

在另一个可选的实施方式中，通过改变 PVP 与 PSS 的相对比例和/或 PVP 组分的分子量可以获得渐变结构。通过相对于 PSS 使用更

高比例的 PVP，使得只有一部分 PVP 与 PSS 相互作用形成凝胶。剩余的 PVP 被蒸发水携带迁移至材料表面。结果得到具有增强的核芯的复合材料，在复合结构干燥表面附近具有更高的 PVP 百分比浓度。

在一个具体实施方式中，少量（定义为小于无机粘结材料质量的 2%）的增强组分与痕量（定义为增强组分质量的 1%）的交联组分相结合。在该具体实施方式中，在复合结构的干燥表面上形成具有较高浓度（相比于在核芯的浓度）的增强组分的表面层。

在一个可选的实施方式中，一种高活性的交联组分（例如催化交联组分）可与高分子量的、水溶性的增强组分（即使是痕量）一同使用，也可形成一种增强组分浓度分布比较均匀的复合结构。本领域的一般技术人员可以通过反复试验或通过计算形成交联网络的反应速率和反应程度来推测交联组分的活性。因此，对于复合结构的一个具体实施方式，可以确定可扩散到表面的增强组分的量。而且，在催化交联组分和增强组分之间的反应可以延缓，比如使用温度敏感的催化交联组分或使用市售的抑制剂。

在另一个具体实施方式中，增强组分的量与交联组分的量基本相同，此时交联组分和增强组分在与无机粘结材料的聚合物网络中都以交联的链的形式存在。

在可选的实施方式中，增强组分和交联组分的量可以在从 100:1 至 1:10 的比例中进行选择。对于物理交联，所述比例更优选在 10:1 和 1:2 之间。对于化学交联网络，5:1 和 1:1 之间的比例具有良好的效果。

然而，本发明并不将增强组分与交联组分的比例限制在任何特定的范围内，因为优选的比例取决于所用的增强组分、交联组分和交联的类型。实际上，可以使用宽范围的增强组分和交联组分来形成凝胶，生成具有长的交联的聚合物链的交联聚合物网络，由此产生了本申请描述和要求保护的协同增强机制。

所有用于普通粘结产品的添加剂均可用于本发明，包括无机填料（如珍珠岩、膨胀珍珠岩、云母、粘土、蛭石）、木材或玻璃纤维、淀粉、偏磷酸钠、表面活性剂、发泡剂、硼酸盐（如硼酸和硼酸钠）和沥青。而且，当低分子量的离子交联聚合物（如 Daxad）不是合适的交联组分时，可在本发明中也使用少量的实现不同功能（如分散剂或减水剂）的更低分子量的离子交联聚合物来获得期望的结果。

在本发明中还可以结合使用其它添加剂，以增强复合材料的抗湿性或进一步提高强度或抗裂性。这些添加剂的实例包括：蜡乳化液、聚(醋酸乙烯酯)乳化液、聚(乙烯醇)/硼酸交联体系、聚(醋酸乙烯酯)/硼酸交联体系、丙烯酸酯乳化液、聚氨酯乳化液、环氧树脂、和三聚氰胺。

本发明也可与单体或低聚体结合使用，以进一步发生原位反应。在这个实施方式中，增强组分和交联组分形成的网络可将添加的单体或低聚体限制在样品的核芯中，防止它们迁移。然后，单体或低聚体发生后聚合或链段延长，以得到进一步增强的网络。例如，在石膏浆料中，与聚(乙烯吡咯烷酮)和聚(苯乙烯磺酸)钠一起，加入环氧树脂分散剂和聚胺硬化剂。增强组分和交联组分的凝胶化将环氧树脂和硬化剂限制在样品的核芯内。接着在水挥发后环氧树脂硬化，得到进一步增强的复合材料。

在一个具体实施方式中，将精细研磨的、煅烧的石膏与水、链端为羧基官能团的氢化聚丁二烯、低分子量的聚丙烯酸（分子量小于 250,000）、乳化剂（WetAid）、次磷酸钠和环己烷混合。或者，加入回收的蒸煮过的纸纤维。将这些组分充分混合制成浆料，然后在挤压机中加热到华氏 350 度（通过时间约 1 分钟），接着送入间隙为 0.5 英寸的两个平行研光辊之间的进料区。从研光辊出来的输出物被夹在两片连续纸片之间，将发泡的核芯夹在中间。

在另一个具体实施方式中，将波特兰水泥混合物加入到马来酸取代的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（苯乙烯和丁二烯的比例约为50:50）、乙氧基化三甲氧基丙烷三丙烯酸酯(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate)、AIBN（发热剂）、甲基乙基酮、AOT、水和碳酸氢钠的混合物中。将这些组成充分混合形成浆料，在加压下通过一条加热管。出口安装了多孔喷嘴，膨胀的浆料经过后被分成小液滴（10至100微米），这些小液滴继续膨胀和固化。得到的发泡颗粒融合到泡沫层中。例如，发泡颗粒进一步与热的熔化的粘结剂混合，注入一个预制的门腔中，以起到增强、消音、隔热、阻燃的作用。

在另一个具体实施方式中，将煅烧的石膏在有水的情况下与氧化锶混合。再加入羧甲基纤维素(CMC)和聚丙烯酸。在一个可选的替代实施方式中，用二羟甲基二羟基乙撑脲（DMDHEU）代替聚丙烯酸。接着，将pH值调到4至5的范围。将预膨胀的Expanel（重量比10%）加入混合物中，从混合罐流入收集罐，接着将多孔的毡网（网幅）通过收集罐，通过将所述毡网一次或多次通过收集罐使其携带一定量的混合物。通过衬垫滚筒线（pad roller line）加热带有混合物的毡网，使浆料膨胀和硬化。接着，（例如在连续操作中）将该复合材料与一个或多个纸面板粘结起来。

在另一个具体实施方式中，对前面的实施方式进行改进：先将煅烧的石膏浸入乙二胺或聚乙烯亚胺(PEI)的水溶液中。接着将处理过的煅烧石膏与CMC和马来酸酐取代的聚丁二烯（得自Ricon）混合。用戊烷溶解后面的组分，并通过添加表面活性剂（如Tween和Span中的一种或两种）将其乳化。在干燥和硬化过程中戊烷挥发，产生孔隙。CMC的羧基与石膏上覆盖的胺形成强的化学键，产生了与图5所示相似的微观结构，其中石膏颗粒处在粘结互连的桥状网络中。

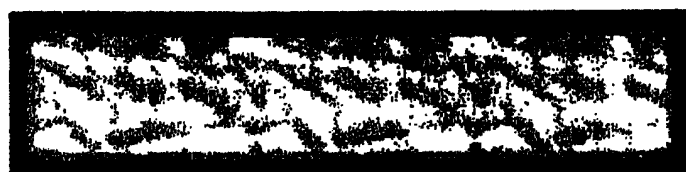
在另一个具体实施方式中，将煅烧的石膏与水的一种包含聚氨酯前体、发泡剂和表面活性剂的有机物相混合起来。所述聚氨酯由多元

醇（轻微分支，具有长链的构造）和一种二异氰酸酯（如甲苯二异氰酸酯）形成。发泡剂选自三氯一氟甲烷或二氯甲烷中的至少一种。通过强烈的搅拌和加入作为表面活性剂的 Tween/Span，得到具有乳膏粘度的浆料。通过加热（直到 100°C），石膏再水合，聚氨酯被三氯一氟甲烷或二氯甲烷中的至少一种吹起，与无机颗粒牢固地粘结起来，产生开腔的小气泡，如图 5 所示。发泡的混合物的一侧安放在连续的面板上，同时将另一侧用表面凸起的滚筒穿孔，以得到表面吸收可听声波的能力。

在另一个具体实施方式中，橡胶状乳胶由下列弹性材料中的至少一种形成：天然橡胶、SBR、丁腈橡胶、氯丁橡胶、氯硫化的聚苯乙烯-乙烯-丙烯三元聚合物、丁基橡胶、聚丙烯酸酯或它们的组合物。在橡胶状乳胶中加入一种可分解的发泡剂，例如碳酸氢钠、偶氮甲酰胺、二硝基五甲基四胺、2,2'-偶氮二异丁氰、和/或对氧双苯磺酰肼，它们可用 AOT 来稳定。这种混合物加入熟石膏浆料的比例为 1: 2。然后在加热的同时将混合物倒入胶合板，使混合物膨胀凝固为 1 英寸的层，该层夹在底层胶合板和另一个层（例如另一个胶合板层或装饰纸顶层）之间。

其它的变化和置换，包括混合和处理步骤、增强组分和交联组分的选择、常用添加剂的使用，都属于本领域的常用手段，并包含在本发明的范围内。





**PVP**



**PVP + PSS**

图1

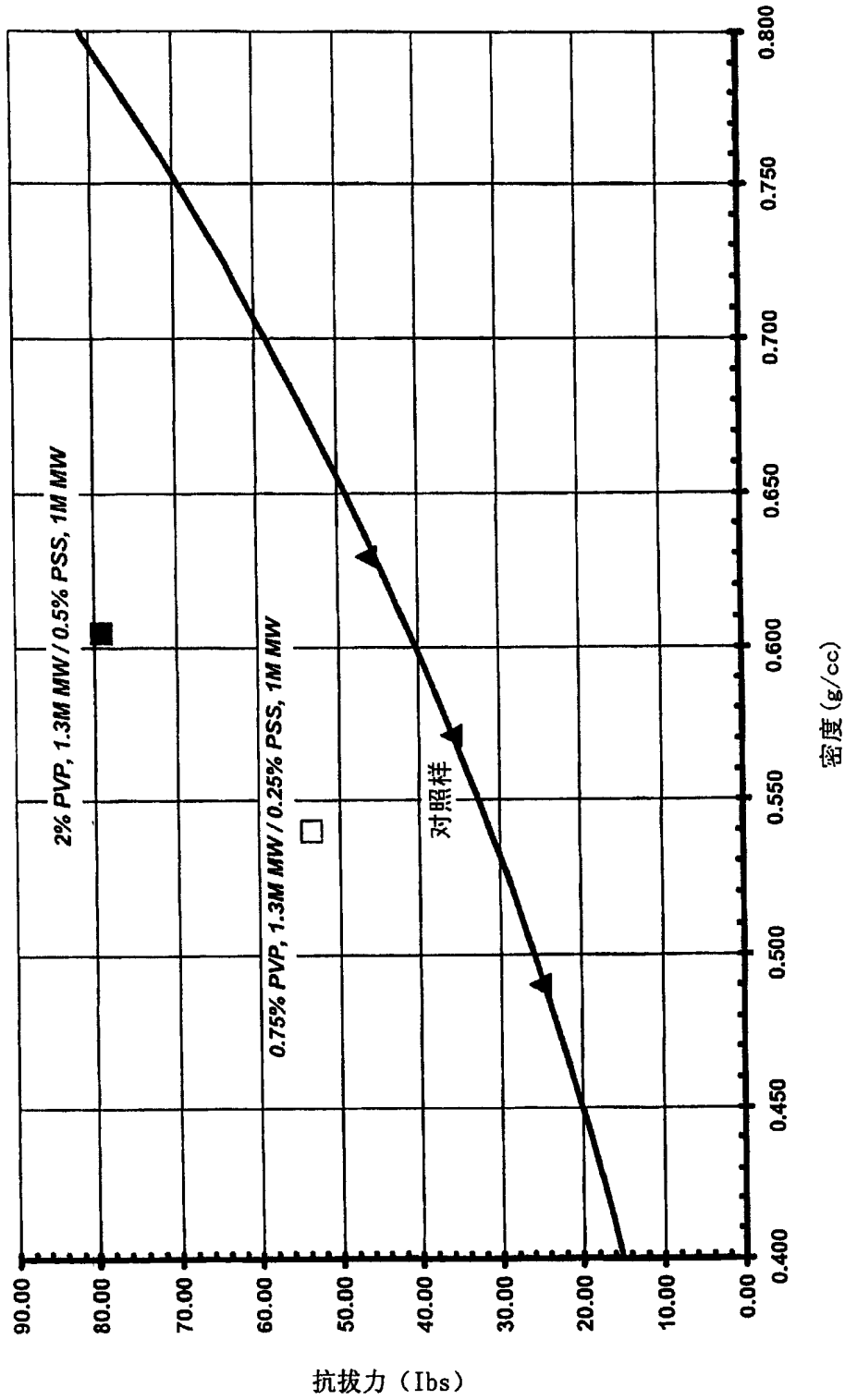
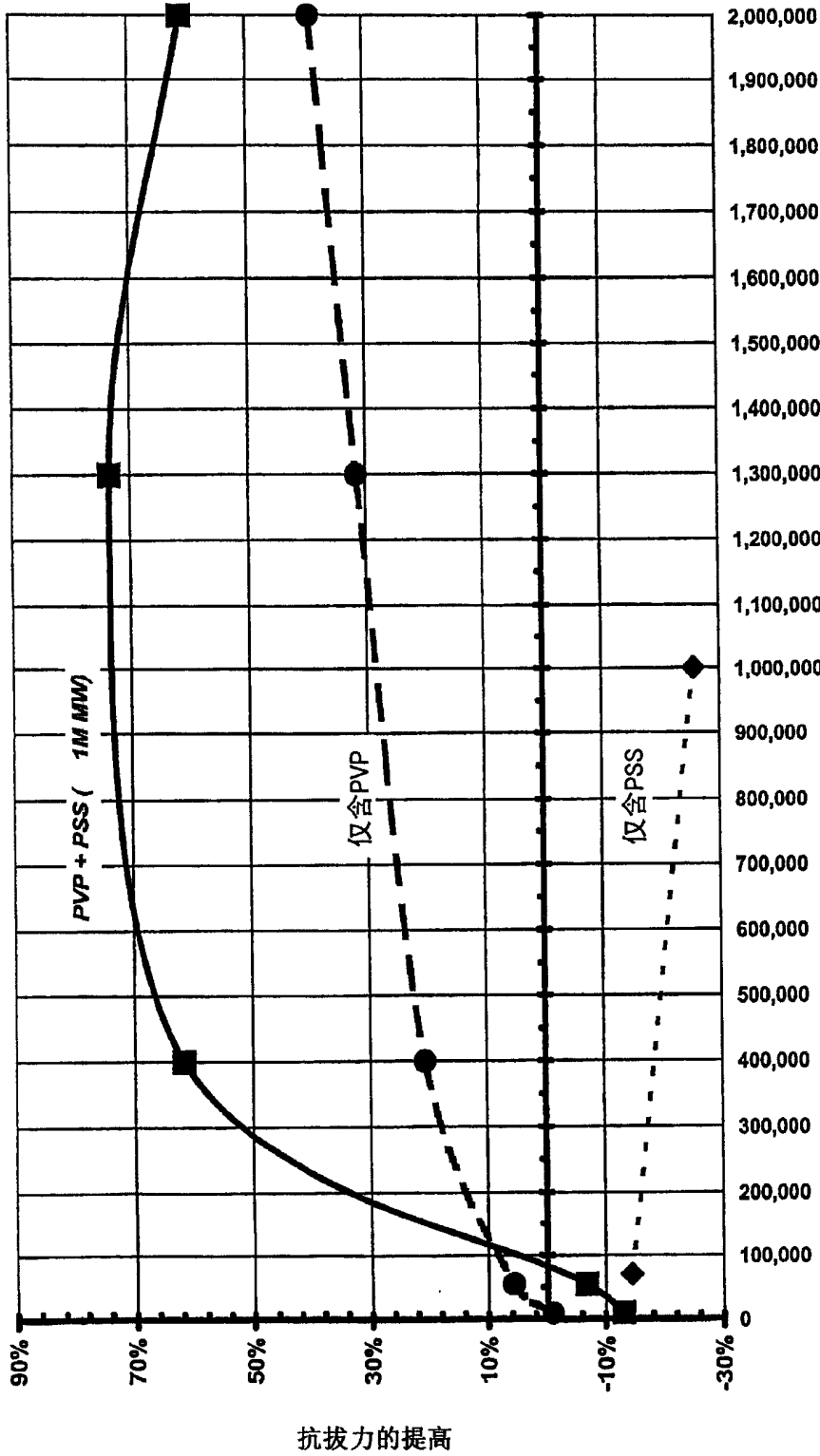
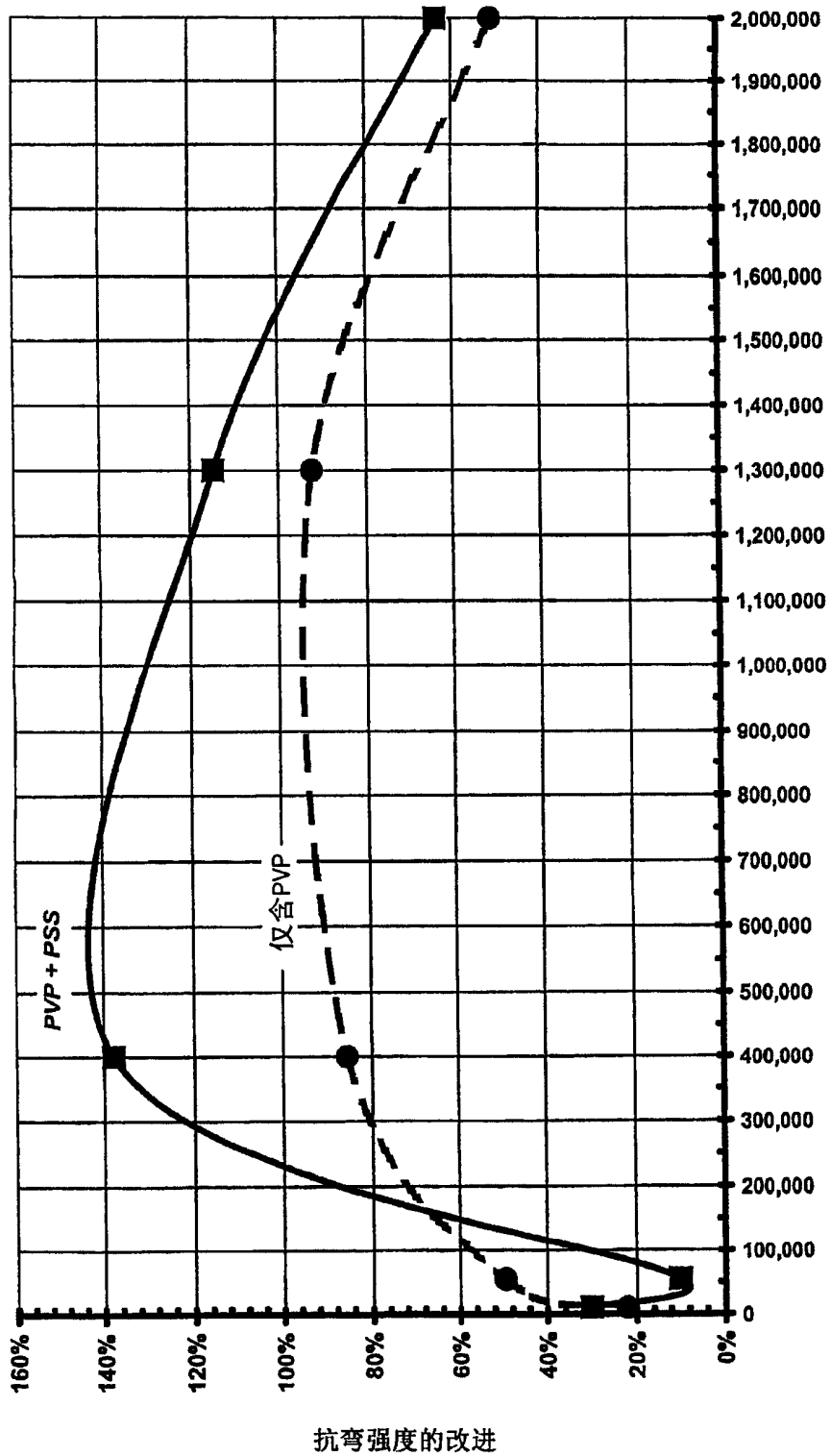


图2



分子量

图 3



分子量

图4

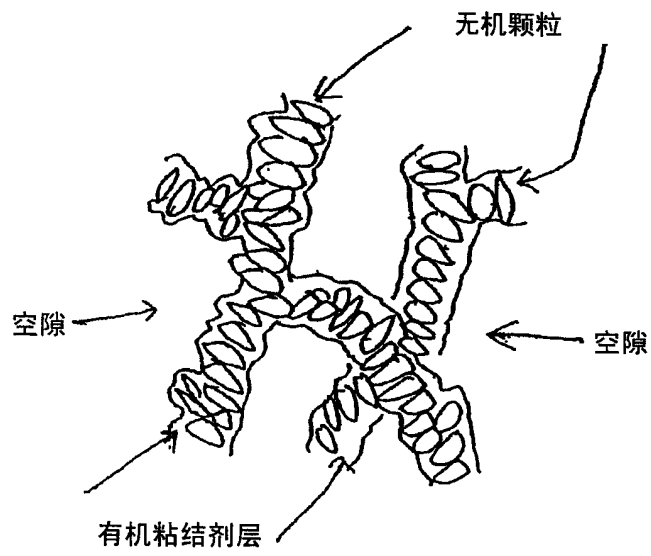


图5