



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104703941 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201380049465.X

M·D·韦斯特梅耶

(22)申请日 2013.09.13

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104703941 A

代理人 陈哲锋 江磊

(43)申请公布日 2015.06.10

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C04B 24/26(2006.01)

61/707037 2012.09.28 US

C04B 28/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.03.23

C04B 28/06(2006.01)

C04B 40/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C08L 51/00(2006.01)

PCT/US2013/059573 2013.09.13

C08L 31/04(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

(56)对比文件

W02014/052034 EN 2014.04.03

CN 101177516 A,2008.05.14,

CN 102076632 A,2011.05.25,

(73)专利权人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

专利权人 陶氏环球技术有限公司

CN 101070421 A,2007.11.14,

CN 101627088 A,2010.01.13,

US 6660806 B1,2003.12.09,

审查员 王楠

(72)发明人 L·吉姆-哈伯梅尔

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

及(e)硫酸钙。

适用于具有改进特性的干式混合配制品的
可再分散聚合物粉末混合物

(57)摘要

一种混合物,含有:(a)丙烯酸类核-壳型可再分散聚合物粉末,其中核心聚合物为玻璃转化温度在-40到50摄氏度范围内的丙烯酸类聚合物并且外壳聚合物为碱溶性的并且含有比所述核心聚合物多的羧基-官能团,并且所述丙烯酸类核-壳型可再分散聚合物粉末含有沸点为150-500摄氏度并且水溶性为3.5重量%或更小的成核剂;以及(b)第二可再分散聚合物粉末,选自乙酸酯乙烯共聚物可再分散聚合物粉末和乙酸酯乙烯共聚物与叔碳酸乙烯酯共聚物的掺合物的聚合物粉末;其中(a)的浓度是大于20重量%并且小于100重量%的(a)和(b)的总组合重量。所述混合物可以进一步含有:(c)波特兰水泥(Portland cement);(d)富含氧化铝的水泥;以

CN 104703941 B

1. 一种混合物,包含:

a. 丙烯酸类核-壳型可再分散聚合物粉末,包含与内部核心聚合物缔合的外部外壳聚合物,其中所述核心聚合物是玻璃转化温度在-40到50摄氏度范围内的丙烯酸类聚合物并且所述外壳聚合物是含有比所述核心聚合物多的羧基-官能团的碱溶性聚合物,所述丙烯酸类核-壳型可再分散粉末进一步包含沸点在150-500摄氏度范围内并且水溶性为3.5重量%或更小的成核剂;以及

b. 第二可再分散聚合物粉末,选自乙酸乙烯酯乙烯共聚物可再分散聚合物粉末和乙酸乙烯酯乙烯共聚物与叔碳酸乙烯酯共聚物的掺合物的聚合物粉末;

其中所述丙烯酸类可再分散聚合物粉末(a)的浓度是大于20重量%并且小于100重量%的可再分散粉末(a)和(b)的总组合重量。

2. 根据权利要求1所述的混合物,其特征进一步在于所述丙烯酸类核-壳型可再分散聚合物粉末进一步包含胶体稳定剂。

3. 根据任一前述权利要求所述的混合物,其特征进一步在于所述外壳共聚物所含单体选自以在5-40重量%的总外壳共聚物重量范围内的浓度共聚合到所述外壳共聚物中的酸单体和酸酐单体。

4. 根据权利要求1所述的混合物,其特征进一步在于所述核心共聚物是碱不溶性的。

5. 根据权利要求1所述的混合物,其特征进一步在于相对于外壳共聚物和核心共聚物的总组合重量,所述外壳共聚物以5重量%或更大的浓度存在。

6. 根据权利要求1所述的混合物,其特征进一步在于相对于所述丙烯酸类核-壳型可再分散聚合物粉末的总重量,所述成核剂以小于5重量%的浓度存在。

7. 根据权利要求1所述的混合物,其特征进一步在于以核-壳型可再分散聚合物粉末和第二可再分散聚合物粉末的总重量计,所述丙烯酸类核-壳型可再分散聚合物粉末以40重量%或更大并且小于100重量%的浓度存在。

8. 根据权利要求1所述的混合物,其特征进一步在于以核-壳型可再分散聚合物粉末和第二可再分散聚合物粉末的总重量计,所述核-壳型可再分散聚合物粉末以小于50重量%的浓度存在。

9. 根据权利要求1所述的混合物,其特征进一步在于所述核心聚合物的玻璃转化温度在15到20摄氏度范围内。

10. 根据权利要求1所述的混合物,进一步包含波特兰水泥(Portland cement);以富含氧化铝的水泥的重量计,氧化铝含量大于30重量%的富含氧化铝的水泥;以及硫酸钙。

11. 根据权利要求10所述的混合物,其中所述混合物中的唯一RDP是在权利要求1所述的RDP混合物。

12. 根据权利要求10所述的混合物,其特征进一步在于以总干式混合配制品重量计,以水泥重量百分比计,富含氧化铝的水泥的浓度在0.5到10重量%范围内并且波特兰水泥的浓度在25-40重量%范围内。

13. 根据权利要求12所述的混合物,其中所述混合物中的唯一RDP是在权利要求1所述的RDP混合物。

适用于具有改进特性的干式混合配制品的可再分散聚合物粉末混合物

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于干式混合水泥配制品,并且特别是含有富含氧化铝的水泥和可再分散聚合物粉末的干式混合配制品的可再分散聚合物粉末混合物。本发明进一步包含可再分散聚合物粉末以及用于形成干式混合配制品的其它组分的混合物。

背景技术

[0002] 干式混合水泥配制品(或简称“干式混合配制品”或“干式混合物”)对于以即混即用状态输送并储存水泥组合物很有价值。一般来讲,从干式混合配制品制备灰泥仅仅需要添加水并且混合。干式混合配制品通常包含可再分散聚合物粉末(RDP)添加剂以改进通过混合干式混合配制品与水制备的灰泥的特性。干式混合配制品中所用的常见RDP添加剂是乙酸乙烯酯乙烯(VAE)共聚物和VAE与叔碳酸乙烯酯(VeoVA)共聚物(VAE/VeoVA共聚物)的掺合物的可再分散粒子。这些类型的聚合物添加剂适用于增强干式混合物的操作特性,因为在灰泥应用的情况下,所述干式混合物被分散在水中,形成了灰泥,和/或通过所得灰泥内形成聚合物网状物提高所得灰泥的强度和弹性。

[0003] 含有富含氧化铝的水泥的干式混合配制品尤其受到关注。富含氧化铝的水泥所提供的凝结时间相对于波特兰水泥(Portland cement)较快。富含氧化铝的水泥配制品尤其希望适用于优质水泥瓷砖粘合剂(CTA),并且还希望适用于防水膜、薄泥浆以及自流平衬垫。以富含氧化铝的水泥的总重量计,富含氧化铝的水泥所含氧化铝(Al_2O_3)含量是大于30重量%(wt%),优选地40wt%或更大,更优选地55wt%或更大并且最优选地70wt%或更大。

[0004] 在干式混合配制品行业中持续需要改进灰泥特性并且增强灰泥的最终使用性能。举例来说,希望提高水浸剪切强度。水浸剪切强度是老化灰泥在浸没在水中之后的剪切强度的度量。进一步希望减少灰泥的凝结时间。更短的凝结时间允许工人在建造期间更快速地从灰泥的施用移动到建造中的后续阶段,这改进了产率。又进一步希望降低干式混合配制品的所需水负载。所需水负载揭示为了获得最佳灰泥特性,需要多少水与干式混合物组合。

[0005] 同时,希望保持干式混合配制品尽可能地接近当前广为接受的配制品。希望这样做是为了降低成本并且避免显著改变当前的行业惯例,显著改变当前的行业惯例会需要大量测试和资格证明来证实仍然满足行业标准。举例来说,干式混合水泥配制品的当前主要RDP技术是基于VAE和VAE/VeoVa共聚物。

发明内容

[0006] 本发明提供一种适用于干式混合配制品混合物的可再分散聚合物粉末混合物,用于产生相比于包含选自VAE和VAE/VeoVA共聚物的RDP作为配制品中的唯一RDP的相当干式混合水泥,具有更高水浸剪切强度、更短凝结时间以及更低水负载的灰泥。出人意料地,本发明混合物含有选自VAE和VAE/VeoVA的共聚物以及另一RDP的RDP混合物作为在形成干式

混合配制品时的仅VAE或VAE/VeoVa RDP的简易替代者。

[0007] 出人意料地,丙烯酸类RDP与VAE或VAE/VeoVA共聚物的RDP的掺合物所产生的RDP混合物在用于干式混合配制品时,产生了相比于包含仅VAE或VAE/VeoVA共聚物的可再分散聚合物粉末的相当干式混合配制品(除了可再分散聚合物粉末的组成之外相同的配制品),具有更高水浸剪切强度和更短快速凝结时间的灰泥。

[0008] 甚至更出人意料地,RDP混合物可以是50wt%或更多的选自VAE和VAE/VeoVA共聚物的RDP,由此避免显著改变使用选自VAE和VAE/VeoVA共聚物的RDP的当前干式混合配制品的成本,同时仍然受益于更高水浸剪切强度、更短快速凝结时间以及更低水负载。

[0009] 然而更出人意料的是当掺合丙烯酸类RDP与例如苯乙烯-丁二烯RDP的其它RDP时,未观察到干式混合配制品中来自丙烯酸类RDP与选自VAE和VAE/VeoVA共聚物的RDP的掺合的此协同效益宽度,表明丙烯酸类RDP与选自VAE和VAE/VeoVA共聚物的RDP之间的有利协同关系不是通用的。

[0010] 第一方面,本发明是一种混合物,包含:(a)丙烯酸类核-壳型可再分散聚合物粉末,包含与内部核心聚合物缔合的外部外壳聚合物,其中核心聚合物是玻璃转化温度在-40到50摄氏度范围内的丙烯酸类聚合物并且外壳聚合物是含有比核心聚合物多的羧基-官能团的碱溶性聚合物,所述丙烯酸类核-壳型可再分散粉末进一步包含沸点在150-500摄氏度范围内并且水溶性为3.5重量%或更小的成核剂;以及(b)第二可再分散聚合物粉末,选自乙酸乙烯酯乙烯共聚物可再分散聚合物粉末和乙酸乙烯酯乙烯共聚物与叔碳酸乙烯酯共聚物的掺合物的聚合物粉末;其中丙烯酸类可再分散聚合物粉末(a)的浓度是大于20重量%并且小于100重量%的可再分散粉末(a)和(b)的总组合重量。

[0011] 理想地,第一方面的混合物进一步包含:波特兰水泥;以富含氧化铝的水泥的重量计,氧化铝含量大于30重量%的富含氧化铝的水泥;以及硫酸钙。

[0012] 本发明混合物适用于制备适用作例如水泥瓷砖粘合剂、薄泥浆、防水膜、裂纹隔离膜、修补灰泥以及自流平衬垫的灰泥。

具体实施方式

[0013] “ASTM”是指ASTM国际标准组织并且用于通过如由ASTM公开的编号命名试验方法。“ANSI”是指美国国家标准协会。“ISO”是指国际标准化组织并且用于鉴别ISO试验方法编号。除非用日期另外说明(例如,在测试编号之后使用用连字符连接的后缀),否则试验编号是指在本文档的优先权日之前公开的最近试验。“多个”意指两个或更多个。“和/或”意指“和,或作为一个替代方案”。除非另外指示,否则所有范围都包括端点。当鉴别有机化合物时,带有数字下标的“C”的说明是指有机化合物中的碳原子数目。可再分散聚合物粉末或RDP是指可以分散到去离子水中,理想地达到粒子充分分散而不是聚集的程度的聚合物粉末,从而形成相当于用于制备RDP的分散液中的粒子大小的粒子。“配制品”是指根据具体配方制备的混合物。

[0014] 本发明的丙烯酸类核-壳型RDP包含围绕内部核心聚合物并且与内部核心聚合物“缔合”的外壳聚合物。“缔合”意指由于物理或化学约束彼此接近。举例来说,外壳聚合物可以物理涵盖核心聚合物,由此通过物理约束与核心聚合物缔合。外壳聚合物还可以或可替代地键结(例如,通过图共聚)到核心聚合物,由此通过化学约束缔合。外壳聚合物“围绕”核

心聚合物,这意指外壳聚合物比核心聚合物接近核-壳型RDP粒子的外表面定位。理想地,外壳聚合物暴露于核-壳型RDP粒子的外表面上并且一般包围核心聚合物。

[0015] 核心聚合物是丙烯酸类聚合物。以共聚合以形成丙烯酸类聚合物的总单体重量计,丙烯酸类聚合物含有大于50wt%共聚合(甲基)丙烯酸类单体。(甲基)丙烯酸类单体包括(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺以及(甲基)丙烯酸。在本文中为了方便起见,一个词的前缀“(甲基)”是指包括“甲基”的词和不含“甲基”的词两者。因此,“(甲基)丙烯酸类”是指甲基丙烯酸类和丙烯酸类两者。为了避免疑问,“丙烯酸类聚合物”可以包含大于50wt%丙烯酸类单体、甲基丙烯酸类单体或丙烯酸类单体和甲基丙烯酸类单体的组合。适用于制备核心聚合物的(甲基)丙烯酸类单体的实例包括选自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基甲基丙烯酰胺以及(甲基)丙烯酸羟乙酯中的任一种或一种以上的组合。

[0016] 核心聚合物的玻璃转化温度(T_g)是-40摄氏度($^{\circ}\text{C}$)或更高,优选地-10 $^{\circ}\text{C}$ 或更高并且更优选地15 $^{\circ}\text{C}$ 或更高。同时,核心聚合物的玻璃转化温度是50 $^{\circ}\text{C}$ 或更低,优选地25 $^{\circ}\text{C}$ 或更低并且更优选地20 $^{\circ}\text{C}$ 或更低。这个 T_g 范围允许核心聚合物在由干式混合配制品制成的灰泥内形成强化型聚合物膜。通过制备单独的核心聚合物确定核心聚合物的 T_g 并且测量核心聚合物的 T_g 。根据ASTM D7426-08,使用10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的加热和冷却速率测量聚合物的 T_g 。

[0017] 理想地,核心聚合物是“碱不溶性的”。相比之下,外壳聚合物是“碱溶性的”。通过制备单独的聚合物并且然后在23 $^{\circ}\text{C}$ 下与体积为聚合物体积的十倍的pH 8.0的水溶液混合以形成混合物来确定特定聚合物是碱溶性的还是碱不溶性的。剧烈振荡混合物并且使其凝结24小时。如果聚合物在24小时之后保持可见,那么它是碱不溶性的。如果聚合物溶解,如通过不再可见所证明,那么所述聚合物是碱溶性的。彼此独立地试验外壳聚合物和核心聚合物以确定它们是碱不溶性的还是碱溶性的。

[0018] 外壳聚合物含有羧基-官能团。核心聚合物也可以含有羧基-官能团,或不含羧基-官能团。无论核心聚合物是否含有羧基-官能团,外壳聚合物总是含有比核心聚合物多的羧基-官能团。理想地,外壳聚合物的羧化水平是0.1%或更大,优选地1%或更大,并且更优选地2%或更大。同时,外壳聚合物的羧化水平理想地是20%或更低,优选地10%或更低并且更优选地5%或更低并且再更优选地3.5%或更低。根据ASTM D664,通过电位滴定测定羧化水平(即,羧化的量或“酸含量”或“酸水平”)。

[0019] 外壳聚合物理想地含有选自酸单体和酸酐单体的共聚合单体,包括酸单体和酸酐单体。合适的酸单体的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸(itaconic acid)、顺丁烯二酸、反丁烯二酸。合适的酸酐单体的实例包括丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐、顺丁烯二酸酐/反丁烯二酸/伊康酸的半酯、顺丁烯二酸酐以及伊康酸酐。

[0020] 共聚合到外壳聚合物中的酸和酸酐单体的组合浓度理想地是5wt%或更大,优选地10wt%或更大并且更优选地15wt%或更大的总外壳聚合物重量。同时,以总外壳聚合物重量计,共聚合于外壳聚合物中的酸和酸酐单体的组合浓度理想地是40wt%或更小并且可以是35wt%或更小。

[0021] 一种理想的外壳聚合物包含,甚至其组成为甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯的共聚物。在这种共聚物中,相对于总共聚物重量,共聚合的甲基丙烯酸的浓度理想地是5wt%或更大,优选地10wt%或更大,再更优选地15wt%或更大并且甚至更优选地20wt%或更大,而

同时理想地是60wt%或更小,优选地50wt%或更小并且通常是40wt%或更小。共聚物的其余部分是共聚合的甲基丙烯酸甲酯。

[0022] 以共聚合用于形成外壳聚合物的总单体的重量百分比计,一种理想的外壳聚合物是5wt%到40wt%的选自羧酸和酸酐的单体、30wt%到95wt%的选自丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸烷酯以及苯乙烯的单体以及0到30wt%的羧酸的羟基烷基酯或丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的共聚物。

[0023] 外壳聚合物的重量平均分子量理想地是2,500克/摩尔(g/mol)或更大,优选地5,000g/mol或更大并且同时重量平均分子量理想地是500,000g/mol或更小一般来讲250,000g/mol或更小并且通常是100,000g/mol或更小。通过凝胶渗透色谱法测定外壳聚合物的重量平均分子量。

[0024] 理想地,外壳聚合物的T_g是80℃或更高,优选地85℃或更高,再更优选地90℃或更高,又更优选地95℃或更高。外壳聚合物T_g的技术上限未知。一般来讲,外壳聚合物的T_g是200℃或更低并且同时它可以具有T_g下限中的任一个。

[0025] 外壳聚合物的浓度理想地是5wt%或更大并且优选地是10wt%或更大,更优选地15wt%或更大,再更优选地20wt%或更大,又更优选地25wt%或更大并且可以是30wt%或更大、40wt%或更大并且甚至是50wt%或更大的外壳聚合物和核心聚合物的总重量。除了外壳聚合物必须是小于100wt%并且一般来讲是70wt%或更小或60wt%或更小的外壳聚合物和核心聚合物的组合重量之外,尚不知晓技术上限。

[0026] 本发明的丙烯酸类核-壳型RDP通常在逆两步法中制成核-壳型分散液形式,其中首先制备外壳聚合物并且然后在外壳聚合物内制备核心聚合物。然后通过喷雾干燥分散液分离核-壳型粒子,获得丙烯酸类核-壳型RDP。然而,用于制备本发明的丙烯酸类核-壳型RDP的逆两步法的独特之处在于,它使用成核剂来形成晶种粒子,并且由此减少并且甚至可以消除在核-壳型分散液的制备中包括表面活性剂的需求。在核-壳型分散液的制备中减少和/或消除表面活性剂是重要的,因为表面活性剂会引起核-壳型粒子在喷雾干燥期间聚集,由此抑制了核-壳型粒子在分离之后的再分散性。

[0027] 为了制备核-壳型分散液,将含有外壳聚合物单体的反应性混合物馈入到水性连续相中同时混合。同时,在添加外壳聚合物的反应性混合物之前,或在此之前和在此同时,将成核剂馈入到连续的水相中同时混合。外壳聚合物围绕成核剂形成,产生了围绕成核剂的外壳聚合物于水相中的分散液。不受理论束缚,相信成核剂通过提供疏水性材料小液滴,在外壳相的聚合期间促进了小液滴形成,外壳聚合物将围绕所述小液滴迁移,因此外壳聚合物疏水性部分可以与成核剂对准并且外壳聚合物亲水性部分可以保持暴露于水相。在这种作用中,成核剂促成了分散相的形成并且减少或消除了对用于诱导分散相形成的额外表面活性剂的需求。在外壳聚合物聚合之后,将含有核心聚合物单体的反应性混合物馈入到分散液中。核心聚合物一般以在核心聚合物内的成核剂结束。在核心聚合物已经聚合之后,可以对所得分散液进行喷雾干燥,从而分离分散相粒子。在喷雾干燥工艺期间通常包括胶体稳定剂,尤其是在外壳聚合物的浓度低于核心聚合物的情况下,以便增强RDP的再分散性。外壳聚合物可以单独充当稳定剂,因此随着RDP中的外壳聚合物的浓度增加,对额外胶体稳定剂的需求降低到不需要额外胶体稳定剂的程度。

[0028] 作为此制造方法的结果,丙烯酸类核-壳型RDP一般含有比在不存在成核剂的情况

下制备的RDP少的表面活性剂,并且可以不含表面活性剂。此外,丙烯酸类核-壳型RDP一般含有成核剂。

[0029] 为了恰当地起作用,成核剂需要避免在核-壳型分散液形成期间挥发并且因此沸点应该高于核-壳型分散液形成期间水相的温度。合适的成核剂的沸点是150℃或更高,优选地200℃或更高并且同时是500℃或更低。根据ASTM D6352测定成核剂的沸点。

[0030] 合适的成核剂还具有3.5wt%或更小的水溶性并且可以具有3.0wt%或更小、2.5wt%或更小、2.0wt%或更小、1.5wt%或更小、1.0wt%或更小并且甚至0.5wt%或更小的水溶性。水溶性是指在23℃下明显地溶解在水中的指定材料的最大量,用相对于水重量的重量百分比表示。举例来说,如果最多5克材料明显地溶解在100克水中,那么所述材料的水溶性是5wt%。根据ASTM E1148测定水溶性。

[0031] 可以作为合适的成核剂的材料实例包括选自以下各者中的任一种或一种以上材料的组合:C₃到C₁₀烷基乙二醇醚;苯基乙二醇醚,例如乙二醇苯基醚;C₃到C₁₀烷基二乙二醇醚,例如二丙二醇正丁基醚;C₃到C₁₀烷基芳基乙二醇醚,例如乙二醇辛基苯基醚;C₃到C₁₀烷基芳基二乙二醇醚,例如二丙二醇丁基苯基醚;C₃到C₉烷酸的C₃到C₁₀烷基酯,例如丁二酸丁酯;C₃到C₉烷酸的C₃到C₁₀烷基二酯,例如丙酸2,2-二甲基-1-甲基乙基-1,3-丙烷二基双2-甲酯;以及C₃到C₁₀烷二酸的C₃到C₁₀二烷基酯,例如戊二酸二异丁酯、丁二酸二异丁酯、己二酸二异丁酯。理想的成核剂包含或其组成为异丁酸烷酯和/或异丁酸支链烷酯。

[0032] 按相对于丙烯酸类核-壳型RDP的总重量的浓度计,成核剂通常以小于5wt%、优选地3wt%或更小、更优选地2wt%或更小并且更优选地1wt%或更小的浓度存在,而同时以大于0wt%的浓度存在。

[0033] 丙烯酸类核-壳型RDP可以进一步包含胶体稳定剂。胶体稳定剂适用于防止RDP粒子在分离和储存时不可逆聚集并且由此促进粒子的再分散。合适的胶体稳定剂包括聚乙烯醇、聚(乙烯基吡咯烷酮)、芳基磺酸-甲醛缩合物以及聚丙烯酰胺。聚乙烯醇是特别理想的胶体稳定剂。以丙烯酸类核-壳型RDP重量的重量百分比计,当存在时,胶体稳定剂通常以0.1wt%或更大、优选地1wt%或更大并且同时通常是15wt%或更小、优选地10wt%或更小并且更优选地4wt%或更小的浓度存在。当外壳聚合物以小于20wt%或更大的外壳聚合物和核心聚合物的总重量的浓度存在时,希望包括胶体稳定剂。当外壳聚合物和核心聚合物的总重量是20wt%或更大时,胶体稳定剂是任选的。

[0034] 丙烯酸类核-壳型RDP可以任选地进一步包含一种或一种以上其它常规添加剂,例如消泡剂(以RDP重量计,浓度一般是1.5wt%或更小)、盐(例如氯化镁和/或氯化钙)、乳化剂、表面活性剂、单糖、双糖以及防结块剂或防粘连剂(例如高岭粘土,或分散剂或超塑化剂),其浓度为以RDP重量计30wt%或更小、优选地15wt%或更小并且一般是3wt%或更大。

[0035] 本发明混合物进一步包含选自VAE共聚物RDP和VAE/VeoVA共聚物RDP的第二RDP。

[0036] 以丙烯酸类核-壳型RDP和第二RDP重量的组合重量计,干式混合配制品中丙烯酸类核-壳型RDP的浓度理想地是大于20wt%、优选地30wt%或更大、再更优选地40wt%或更大并且可以是50wt%或更大、60wt%或更大并且甚至是70wt%或更大。除了丙烯酸类核-壳型RDP浓度小于100wt%的丙烯酸类核-壳型RDP和第二RDP的组合重量的实际限制之外,技术上,丙烯酸类核-壳型RDP的浓度在不存在上限。那就是说,以丙烯酸类核-壳型RDP和第二RDP的总重量计,丙烯酸类核-壳型RDP的浓度可以是80wt%或更小、70wt%或更小、60wt%

或更小、甚至50wt%或更小,并且甚至是40wt%或更小。

[0037] 希望使第二RDP重量达到最大以便使混合物的成本降到最低并且保持RDP最类似于常用于形成干式混合配制品的RDP。出人意料地,本发明的RDP可以是大于50wt%的标准VAE共聚物RDP或VAE/VeoVA共聚物RDP并且仍然产生相比于所含RDP是纯VAE共聚物RDP或VAE/VeoVA共聚物RDP的干式混合配制品,获得更高水浸剪切强度、更短快速凝结时间以及更低水负载的干式混合配制品。本发明的RDP混合物是当前干式混合配制品中当前VAE共聚物RDP或VAE/VeoVA共聚物RDP的简易替代者。

[0038] 本发明混合物可以进一步包含波特兰水泥、富含氧化铝的水泥以及硫酸钙以形成干式混合配制品。在这种干式混合配制品中,以干式混合配制品中的水泥的总重量计,RDP的总量理想地是2wt%或更大,并且可以是3wt%或更大、4wt%或更大并且甚至5wt%或更大。同时,以干式混合配制品中的水泥的总重量计,干式混合配制品中的RDP的总量常见是20wt%或更小、优选地16wt%或更小并且可以是12wt%或更小、10wt%或更小、8wt%或更小或甚至6wt%或更小。

[0039] 适用于本发明中的波特兰水泥是任何普通波特兰水泥。以富含氧化铝的水泥的总重量计,适用于本发明中的富含氧化铝的水泥所具有的氧化铝(Al_2O_3)含量是大于30wt%,优选地40wt%或更大,更优选地55wt%或更大,再更优选地70wt%或更大。富含氧化铝的水泥可以例如选自铝酸钙水泥(CAC)和硫铝酸钙水泥(CSA)。

[0040] 以混合物的总重量计,干式混合配制品混合物中的波特兰水泥的量理想地是25wt%或更大,并且可以是30wt%或更大、甚至40wt%或更大并且同时一般是45wt%或更小,优选地40wt%或更小。

[0041] 无论所存在的波特兰水泥的量如何,以形成干式混合配制品的混合物的总重量计,在本发明的干式混合配制品形式中的富含氧化铝的水泥的量理想地是0.5wt%或更大,通常是1wt%或更大,优选地2.5wt%或更大,并且同时通常是10wt%或更小,理想地8wt%或更小并且优选地5.5wt%或更小。

[0042] 形成干式混合配制品的混合物进一步包含硫酸钙,以富含氧化铝的水泥的总重量计,浓度通常为40wt%或更大并且60wt%或更小。

[0043] 干式混合配制品可以并且一般确实含有常规量的填料和其它常规添加剂,例如碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物,选自由氧化锌、氢氧化锌和氢氧化锌碳酸盐组成的群组;加速剂,例如碳酸锂、酒石酸;一或多种增稠剂,例如纤维素醚,例如羟甲基纤维素;消泡剂和液化剂、分散剂或超塑化剂,例如水溶性共聚物分散剂,例如MELFLUX™2651F,一种改性聚羧酸盐(MELFLUX是巴斯夫建造聚合物公司(BASF Construction Polymers GMBH)的商标)。填料的实例包括例如砂,例如硅砂和石英砂、石英粉、碳酸钙、白云石、硅酸铝、滑石或云母,或轻质填料,例如浮石、泡沫玻璃、加气混凝土、珍珠岩或蛭石。还可以包括填料混合物。

[0044] 形成干式混合配制品的本发明混合物适用于水合以形成灰泥。干式混合配制品的水合一般通过向干式混合配制品中添加水同时混合来发生。本发明的干式混合配制品优于其它干式混合配制品(特别是仅含有选自VAE和VAE/VeoVA共聚物RDP的RDP的那些)的一个优点是它具有更低的水负载。也就是说,为了同时获得最佳稠度、压缩性以及剪切特性(统称为“最佳特性”),本发明的干式混合配制品所需的水少于其它干式混合配制品。“最佳特

性”在此情形下是指三种特征的最佳值,试验方法如下:稠度(在赫里蒂奇-沃夫(Heritage-Wolff)棒试验下,97.5%额定值)、压缩性(在压缩性试验中,>90%润湿)以及粘度(在灰泥粘度试验中,400,000-600,000厘泊)。

[0045] 赫里蒂奇-沃夫棒试验

[0046] 将100克干式混合物放到塑料容器中并且添加已知量的水以形成灰泥(约20克)。用木棒(压舌板)均匀地搅拌灰泥30秒。通过将整个灰泥组合物放在木棒顶部上同时使所述棒保持在水平位置来评估灰泥的稠度。根据以下表征量表,通过表征灰泥在棒上如何移动或下垂来评估稠度:100%=无移动;97.5%=几乎紧密的,轻微移动;95%=轻微并且连续的移动;92.5%=快速并且连续的移动。

[0047] 压缩性试验

[0048] 通过向干式混合物中添加已知量的水同时混合来制备均匀灰泥。沿着丙烯酸类瓷砖的长度用泥刀均匀地涂抹灰泥。使灰泥静置10分钟。将玻璃板放在灰泥的顶部上并且立即在玻璃板上施加2.2千克重量并且允许静置30秒。去除重量并且在玻璃位置上放置塑料薄片,所述塑料薄片的上面标记有10.16厘米×10.16厘米(4英寸×4英寸)网格,分成400个同样大小的正方形。测定被灰泥润湿的玻璃的百分比。大于90%的玻璃润湿是最佳的。

[0049] 灰泥粘度试验

[0050] 通过向干式混合物中添加已知量的水同时混合来制备均匀灰泥。在25摄氏度(°C)下,使用轴T-F,用布洛克菲尔德圣克罗-莱曲瑞克(Brookfield Synchronetric)粘度计(型号RVT)以及布洛克菲尔德升降支架(Brookfield Helipath stand)测量灰泥的粘度。为了测量粘度,将灰泥放在密度杯中并且将其定位成使得轴仅接触灰泥的表面。使轴以5转/分钟(rpm)旋转两分钟。随着轴旋转,粘度计上下移动,以使得旋转轴建立贯穿样品的螺旋路径。在轴已经浸没之后在完成全部旋转之后进行第一粘度测量。随着粘度计沿着每个方向移动记录四个粘度测量结果并且记录测量结果的平均值。在形成灰泥之后立即进行粘度测量。在400,000到600,000厘泊(cp)范围内的粘度是最佳的。

[0051] 本发明的干式混合物的另一个益处是提供了具有最佳特性的灰泥,它相比于其它干式混合配制品,尤其是含有仅仅选自VAE和VAE/VeoVA共聚物RDP的RDP的那些干式混合配制品,具有更高的水浸剪切强度和更短的凝结时间。

[0052] 根据ANSI试验标准118.4,第5.2.3部分测定水浸剪切强度。一般来说,通过掺合水与干式混合物来制备均匀灰泥并且然后使用所述灰泥将两块不透水的陶瓷锦砖粘合在一起来进行水浸剪切强度试验。使所粘合的瓷砖在21-25°C范围内的恒定温度和45-55%相对湿度范围内的恒定湿度下老化七天。然后将所粘合的瓷砖浸没在水下,再持续七天。根据所引用的试验标准方法,测定从一块瓷砖移走另一块瓷砖所需的剪切力。

[0053] 根据ASTM C191,通过将通过混合已知量的水与干式混合物以形成具有最佳特性的均匀组合物所形成的灰泥放到环状凝结时间模具中并且用一层塑料制品覆盖灰泥,用橡皮筋固定就位来测定凝结时间。通过测量维卡特针(Vicat needle)可以穿透到灰泥中的距离来表征初始凝结时间与最终凝结时间。

[0054] 以下实例说明本发明的实施例。

[0055] 实例

[0056] 以下组分用于制备实例(Ex)和比较实例(Comp Ex):

组分	描述
丙烯酸类 RDP	(参看下文合成描述)
SB RDP	(参看下文合成描述)
VAE RDP	乙酸乙烯酯/乙烯共聚物的可再分散聚合物粉末, 残留水分含量为 2 wt% 或更小, 容积密度为 0.375-0.525 克/毫升并且玻璃转化温度为约 17°C (例如可自陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company) 获得的 DLP 2000 可再分散聚合物粉末)。
VAE/VeoVA RDP	按乙酸乙烯酯/乙烯聚合物 (T _g 6°C) 和乙酸乙烯酯/VeoVA 聚合物 (T _g 22°C) 的重量计为 1:1 掺合物的可再分散聚合物粉末 (例如, 可自陶氏化学公司获得的 DLP 212)
[0057] 波特兰水泥	I 型波特兰水泥
富含氧化铝的水泥	含有 68.7-70.5 wt% 氧化铝的铝酸钙水泥 (例如, TERNAL™ W 铝酸钙水泥; TERNAL 是凯诺斯公司 (Kerneos Corporation) 的商标)。
硫酸钙	至少 98.7 wt% 硫酸钙组合物 (例如, SNOW WHITE™ 硫酸钙填料; SNOW WHITE 是美国石膏公司 (United States Gypsum Company) 的商标)
纤维素醚	羟乙基甲基纤维素, 呈 2 wt% 水溶液形式, 中性 pH 并且根据哈克回转式 (Haake Rotovisko) RV 100, 粘度为 40,000-60,000 毫帕*秒, 在 20°C 下的剪切速率为 2.55 s ⁻¹ (例如, WALOCEL™ MKX 60000 PF 01 羟乙基甲基纤维素; WALOCEL 是陶氏化学公司的商标)。
砂	硅砂 (例如, 由美国硅公司 (U.S. Silica) 以 F-80 形式出售的未碾磨的硅砂)。

[0058] 丙烯酸类 RDP A 合成

[0059] 如下制备包含外部碱溶性共聚物外壳和低 T_g 共聚物核心的丙烯酸类核-壳型 RDP:

[0060] 制备包含以下各者的第一单体乳液: 1525 克水、0.183 克乙二胺四乙酸钠盐 (EDTA)、4.77 克十二烷基苯磺酸钠、125.1 克辛基酚乙氧基化物 (例如, TRITON™ X-15 表面活性剂, TRITON 是陶氏化学公司的商标)、981.0 克甲基丙烯酸甲酯、19.06 克甲基丙烯酸烯丙酯、250.2 克甲基丙烯酸以及 43.69 克巯基丙酸甲酯。通过将上述组分混合在一起直到获得均匀溶液为止来制备乳液。

[0061] 向配备有机械搅拌器、热电偶、冷凝器以及不锈钢进料口的 18.9 升 (5 加仑) 反应器中添加 1933 克去离子水并且升温到 85°C。向反应器中馈入单体乳液同时使用 FMI 泵搅拌十五分钟时间。然后再添加 159 克去离子水并且使其冷却到 50°C。通过迅速添加 (shot addition) (快速添加) 按以下顺序一个接一个地添加三种水溶液: (1) 15.89 克甲醛次硫酸钠于 151 克去离子水中的溶液; (2) 24.62 克叔丁基氢过氧化物于 115 克水中的溶液; 以及 (3) 在 61 克水中的 0.095 克七水合硫酸亚铁。增加反应混合物的温度, 在约 20 分钟之后达到约 88°C 的峰值。在温度峰值之后, 通过迅速添加按以下顺序再添加两种水溶液: (1) 在 9 克去离子水中的 1.79 克甲醛次硫酸钠; 和 (2) 在 60 克水中的 2.58 克叔丁基氢过氧化物。十分钟后, 用 616 克去离子水、150.9 克氢氧化钠 (50% 水溶液) 以及 71.5 克氢氧化钙的中和剂溶液处理所得乳胶。

[0062] 15 分钟后, 通过迅速添加添加 9.13 克过硫酸铵于 115 克去离子水中的引发剂溶液。在引发剂溶液之后的是第二单体乳液共进料与共进料引发剂溶液。共进料引发剂溶液由 42.89 克过硫酸铵和 723 克去离子水组成。第二单体乳液由 1973 克去离子水、1131.4 克 20wt% 聚乙烯醇溶液 (MOWIOL™ 4-88, MOWIOL 是波利塞斯公司 (Polysciences, Inc.) 的商标)、50.0 克月桂基硫酸钠、3415.5 克丙烯酸丁酯以及 3415.5 克甲基丙烯酸甲酯组成。通过将所述组分混合在一起以获得均匀溶液来制备第二乳液。以 57.5 克/分钟的速率添加第二

单体乳液并且以4.1克/分钟的速率添加共进料引发剂溶液,持续十分钟。十分钟后,将进料速率分别提高到117.6和9.1克/分钟。总进料时间是90分钟。维持反应温度在84℃与86℃之间。

[0063] 向反应器中添加159克去离子水以冲洗第二单体乳液并且向反应器中添加20克去离子水以冲洗共进料引发剂溶液。将反应器冷却到75℃同时添加冲洗水。向乳胶中以1.4克/分钟馈入叔丁基氢过氧化物(16wt%)水溶液30分钟并且同时以3.7克/分钟馈入甲醛次硫酸钠盐(4wt%)30分钟,同时冷却到50℃。在50℃下,经10分钟添加107克ROCIMA™ BT2S杀生物剂水溶液,25wt%活性(ROCIMA是罗门哈斯公司(Rohm and Haas Company)的商标)。

[0064] 通过喷雾干燥将所得丙烯酸类核-壳型乳胶粒子分离成RDP。在23℃下,用6.25克氢氧化钙于365克水中的浆料水溶液处理1000克乳胶(约48重量%固体)。所得中和乳胶的pH是10-11并且固体含量是约35wt%。使用配备有喷嘴(SU4,喷雾系统公司(Spray systems, Inc.))的移动小型实验室型喷雾干燥器(Mobile Minor laboratory spray dryer),使用170-180℃的入口温度,62-64℃的出口温度,6.0-6.2千克/平方米的气流速率,55-65克/分钟的乳胶乳液流速以及2.9-3.5克/分钟的高岭粘土抗结块助剂流速,喷雾干燥经中和的乳胶乳液。以RDP粒子重量计,所得丙烯酸类核-壳型RDP是15wt%外壳聚合物。外壳聚合物的T_g是约95℃并且核心聚合物的T_g是约17℃。RDP的平均粒度是16-20微米,如根据ISO13320-2009,使用贝克曼库尔特(Beckman Coulter)LS 13320系列激光衍射粒度分析仪,通过激光衍射所测定。除非另外说明,否则“平均粒度”是指体积平均粒度。以丙烯酸类RDP重量计,丙烯酸类RDP含有2.59wt%水分。以丙烯酸类RDP重量计,丙烯酸类RDP包含12.41wt%高岭粘土作为抗结块剂。

[0065] SB RDP合成

[0066] 通过混合以下各者制备SB RDP:(a)形成羧酸酯苯乙烯丁二烯(SB)乳胶的水不溶性膜,以总共聚单体重量计,所述乳胶具有62重量份苯乙烯、35重量份丁二烯以及3重量份衣康酸(3wt%的羧化)的共聚单体含量并且具有1500埃的平均粒度和8℃的T_g;和(b)10重量%的聚乙烯醇(例如MOWIOL™ 4-88,MOWIOL是可乐丽欧洲公司(Kuraray Europe GMBH)的商标,MOWIOL 4-88的粘度DIN 53015是4±0.8mPa*s(4wt%水溶液,在20℃下),水解度是87.7±1.0mol-%,酯值DIN 53401是140±10毫克氢氧化钾/克,残留乙酰基含量是10.8±0.8w/w%,并且最大灰分含量是0.5%(按Na₂O计算))。以混合物重量计,混合物的固体含量是35重量%。将混合物泵送到配备在移动小型喷雾干燥器上的双流体喷嘴雾化器。将喷嘴气压固定在1巴,流速为50%,这相当于6千克/小时的气流。在氮气环境中,在入口温度固定在140℃下的情况下进行喷雾干燥,并且通过调整混合物的进料速率使出口温度定在50℃±1℃。并行地,向喷雾干燥室中添加高岭土粉末(卡明(KaMin)HG90)作为抗结块剂,其中以所得干粉末重量计,所述量控制在10wt%。

[0067] 实例(Ex)1和2以及比较实例(Comp Ex)A-E混合物

[0068] 实例和比较实例混合物描述在表1中,值用重量份表示,接着是干式混合物和所得灰泥在指定水负载下的特征。关于实例,仅丙烯酸类核-壳型RDP和VAE和/或VAE/VeoVA RDP的组合是本发明的RDP混合物的实例并且全部混合物组合物是呈干式混合配制品形式的本发明混合物的实例。以相对于干式混合配制品(“干式混合物”)的总重量的wt%形式提供所有组分浓度的混合物。通过在塑料袋中将水泥、砂、碳酸锂、酒石酸、硫酸钙以及RDP组分

合在一起并且手动混合两分钟,接着通过使混合物在23°C下在50%相对湿度下静置24小时进行调节,制备实例和比较实例的干式混合物。

[0069] 关于表征灰泥,用量为获得如水负载试验所述的最佳特性所需的最少量的水进行水合并且然后遵循表征测试中的每一个的程序。

[0070] 表1中所述的实例和比较实例揭示了出人意料并且理想的本发明益处。表1中的数据至少揭示了以下内容:

[0071] 1. 含有丙烯酸类RDP以及VAE共聚物RDP的干式混合物优于使用仅选自VAE和VAE/VeoVA共聚物的RDP,水负载降低,凝结时间缩短并且水浸剪切强度增加。比较实例A仅含有VAE RDP。实例1和2含有丙烯酸类RDP和VAE RDP的掺合物。实例1和2相比于比较实例A,各自相伴具有更低的水负载、更短的凝结时间以及更大的水浸剪切强度。

[0072] 2. 当掺合丙烯酸类RDP与SB RDP时,未观察到缩短的凝结时间和伴随增加的水浸剪切强度的趋势。比较实例C仅含有SB RDP而比较实例D和E含有SB RDP与丙烯酸类RDP的掺合物。相比于掺合丙烯酸类RDP与VAE共聚物RDP所观察到的趋势,掺合丙烯酸类RDP与SB RDP不产生水浸剪切强度的伴随性增加和凝结时间的降低。实际上,似乎存在沿相反方向的可能趋势:凝结时间增加并且水浸剪切强度降低。这揭示了丙烯酸类RDP与另一种RDP的掺合效果是不可预测的。

[0073] 3. 比较实例B展示了单独的丙烯酸类RDP提供了最短的凝结时间和最高的水浸剪切强度。然而,上文关于VAE RDP和SB RDP提到的两个观察结果揭示了,不可能预测丙烯酸类RDP在与另一种类型的RDP掺合时会如何表现。本发明起因于以下发现:掺合丙烯酸类RDP与VAE RDP和VAE/VeoVA RDP存在益处,尽管在掺合丙烯酸类RDP与另一种类型的RDP(例如SB RDP)时结果是缺乏益处(并且可能是有害的)。

[0074] 在本发明的范围内,从其它丙烯酸类RDP与选自VAE和VAE/VeoVA RDP的RDP的掺合物预计类似趋势。

[0075] 表1

	比较实例 A	实例 1	实例 2	比较实例 B	比较实例 C	比较实例 D	比较实例 E	比较实例 F
波特兰水泥	31	31	31	31	31	31	31	31
富钙水泥	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
砂	56.38	56.38	56.38	56.38	56.38	56.38	56.38	56.38
碳酸锂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
酒石酸	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硫酸钙	2	2	2	2	2	2	2	2
VAE RDP	6	4.8	3.6	0	0	0	0	0
丙烯酸类 RDP A	0	1.2	2.4	6	0	1.2	2.4	0
SB RDP	0	0	0	0	6	4.8	3.6	0
VAE/VeoV A RDP	0	0	0	0	0	0	0	6
纤维素醚	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
水负载 ¹	0.215	0.210	0.205	0.205	0.225	0.225	0.215	0.210
灰泥粘度 ² (cp)	490k	505k	542k	640k	606.25k	518.75k	572.5k	501.25k
水浸剪切强度 (兆帕和 (磅/平方英寸))	1.34 (194.8)	1.43 (208.2)	1.67 (242.2)	2.25 (326.5)	1.71 (248.0)	1.64 (237.3)	1.62 (235.5)	1.32 (192.0)
凝结时间 (小时)	21.05	21.02	17.10	14.15	13.75	16.65	12.68	18.55

[0078] ¹水负载对应于经测定以提供所得灰泥的最佳特性(如本文中先前所述的最佳稠度、压缩性以及粘度)的水与干式混合物的最低重量比。

[0079] ²灰泥粘度如通过本文中先前所述的灰泥粘度试验测定。值用数千厘泊表示。举例来说,490k cp=490,000cp。

[0080] 实例3和4以及比较实例G:丙烯酸类RDP和VAE/VeoVA RDP混合物

[0081] 实例3和4以及比较实例G描述在表2中,值用重量份表示,接着是干式混合物和所得灰泥在指定水负载下的特征。比较实例G是在比较实例G之后数月进行的比较实例F的重复。关于实例3和4,仅丙烯酸类核-壳型RDP和VAE/VeoVARDP的组合是本发明的RDP混合物的实例并且全部混合物组合物是呈干式混合配制品形式的本发明混合物的实例。以相对于干式混合配制品(“干式混合物”)的总重量的wt%形式提供所有组分浓度的混合物。通过在塑料袋中将水泥、砂、碳酸锂、酒石酸、硫酸钙以及RDP组分组合在一起并且手动混合两分钟,接着通过使混合物在23°C下在50%相对湿度下静置24小时进行调节,制备实例和比较实例的干式混合物。

[0082] 关于表征灰泥,用量为获得如水负载试验所述的最佳特性所需的最少量的水进行水合并且然后遵循表征测试中的每一个的程序。

[0083] 表2

	比较实例 G	实例 3	实例 4
波特兰水泥	31	31	31
富钙水泥	4.00	4.00	4.00
砂	56.38	56.38	56.38
碳酸锂	0.1	0.1	0.1
酒石酸	0.2	0.2	0.2
硫酸钙	2	2	2
VAE RDP	0	0	0
[0084] 丙烯酸类 RDP A	0	1.2	2.4
SB RDP	0		
VAE/VeoVA RDP	6	4.8	3.6
纤维素醚	0.32	0.32	0.32
水负载 ¹	0.210	0.195	0.195
灰泥粘度 ² (cp)	476.25k	501.25k	577.50k
水浸剪切强度(兆帕和(磅/平方英寸))	1.19 (173.3)	1.51 (219.5)	1.69 (244.8)
凝结时间(小时)	19.47	12.56	11.53

[0085] ¹水负载对应于经测定以提供所得灰泥的最佳特性(如本文中先前所述的最佳稠度、压缩性以及粘度)的水与干式混合物的最低重量比。

[0086] ²灰泥粘度如通过本文中先前所述的灰泥粘度试验测定。值用数千厘泊表示。举例来说,490k cp=490,000cp。

[0087] 表2中所述的实例和比较实例揭示了出人意料并且理想的本发明益处。表2中的数据揭示了,含有丙烯酸类RDP以及VAE/VeoVA共聚物RDP的干式混合物优于仅使用VAE/VeoVA共聚物RDP,水负载降低,凝结时间缩短并且水浸剪切强度增加。

[0088] 实例5-10和比较实例H:含各种丙烯酸类RDP的混合物

[0089] 实例5-10和比较实例H探究VAE共聚物RDP与具有各种核心T_g值和外壳厚度的丙烯酸类RDP的混合物并且描述在表3中。实例5-10和比较实例H混合物描述在表3中,值用重量份表示,接着是干式混合物和所得灰泥在指定水负载下的特征。

[0090] 实例5-10使用不同于丙烯酸类RDPA(15wt%外壳,核心T_g为17°C)的丙烯酸类RDP。用于实例5-10的丙烯酸类RDP选自以下:

[0091] 丙烯酸类RDP B(10wt%外壳,核心T_g为17°C)。除了将反应规模降低到一加仑反应大小并且改变第一和第二单体乳液之间的比率之外,以与丙烯酸类RDPA类似的方式制备丙烯酸类RDP B。举例来说,用以下各者制备第一单体乳液:244克水、0.045克乙二胺四乙酸钠盐(EDTA)、0.76克十二烷基苯磺酸钠、20.0克辛基酚乙氧基化物(例如,TRITON™ X-15表面活性剂,TRITON是陶氏化学公司的商标)、157.0克甲基丙烯酸甲酯、3.05克甲基丙烯酸烯丙酯、40.0克甲基丙烯酸以及6.99克巯基丙酸甲酯。通过将上述组分混合在一起直到获得均匀溶液为止来制备乳液。

[0092] 向配备有机械搅拌器、热电偶、冷凝器以及不锈钢进料口的1升反应器中添加510克去离子水并且升温到85°C。向反应器中馈入单体乳液同时使用FMI泵搅拌十五分钟时间。然后再添加35克去离子水并且使其冷却到50°C。通过迅速添加(快速添加)按以下顺序一个接一个地添加三种水溶液:(1)2.54克甲醛次硫酸钠于30克去离子水中的溶液;(2)3.94克

叔丁基氢过氧化物于20克水中的溶液；以及(3)在10克水中的0.023克七水合硫酸亚铁。增加反应混合物的温度，在约20分钟之后达到约88℃的峰值。在温度峰值之后，通过迅速添加按以下顺序再添加两种水溶液：(1)在24克去离子水中的0.44克甲醛次硫酸钠；和(2)在10克水中的0.63克叔丁基氢过氧化物。十分钟后，用104克去离子水、24.2克氢氧化钠(50%水溶液)以及11.5克氢氧化钙的中和剂溶液处理所得乳胶。

[0093] 15分钟后，通过迅速添加添加2.23克过硫酸铵于30克去离子水中的引发剂溶液。在引发剂溶液之后的是第二单体乳液共进料与共进料引发剂溶液。共进料引发剂溶液由10.48克过硫酸铵和162克去离子水组成。第二单体乳液由488克去离子水、223.6克20wt%聚乙烯醇溶液(MOWIOL™ 4-88, MOWIOL是波利塞斯公司的商标)、12.2克月桂基硫酸钠、834.6克丙烯酸丁酯以及834.6克甲基丙烯酸甲酯组成。通过将所述组分混合在一起以获得均匀溶液来制备第二乳液。以14.0克/分钟的速率添加第二单体乳液并且以1.00克/分钟的速率添加共进料引发剂溶液，持续十分钟。十分钟后，将进料速率分别提高到28.7和2.22克/分钟。总进料时间是90分钟。维持反应温度在84℃与86℃之间。

[0094] 向反应器中添加35克去离子水以冲洗第二单体乳液并且向反应器中添加10克去离子水以冲洗共进料引发剂溶液。将反应器冷却到75℃同时添加冲洗水。向乳胶中以2.16克/分钟馈入叔丁基氢过氧化物(16wt%)水溶液30分钟并且同时以1.38克/分钟馈入甲醛次硫酸钠盐(4wt%)30分钟，同时冷却到50℃。在50℃下，经10分钟添加25.4克ROCIMA™ BT2S杀生物剂水溶液，25wt%活性(ROCIMA是罗门哈斯公司的商标)。

[0095] 丙烯酸类RDP C(30wt%外壳，核心T_g为17℃)。除了将反应规模降低到一加仑反应大小并且改变第一和第二单体乳液之间的比率之外，以与丙烯酸类RDPA类似的方式制备丙烯酸类RDP C。举例来说，用以下各者制备第一单体乳液：600克水、0.072克乙二胺四乙酸钠盐(EDTA)、1.88克十二烷基苯磺酸钠、49.2克辛基酚乙氧基化物(例如，TRITON™ X-15表面活性剂，TRITON是陶氏化学公司的商标)、386.0克甲基丙烯酸甲酯、7.50克甲基丙烯酸烯丙酯、98.5克甲基丙烯酸以及17.19克巯基丙酸甲酯。通过将上述组分混合在一起直到获得均匀溶液为止来制备乳液。

[0096] 向配备有机械搅拌器、热电偶、冷凝器以及不锈钢进料口的1升反应器中添加684克去离子水并且升温到85℃。向反应器中馈入单体乳液同时使用FMI泵搅拌十五分钟时间。然后再添加35克去离子水并且使其冷却到50℃。通过迅速添加(快速添加)按以下顺序一个接一个地添加三种水溶液：(1)6.25克甲醛次硫酸钠于62克去离子水中的溶液；(2)9.69克叔丁基氢过氧化物于48克水中的溶液；以及(3)在38克水中的0.038克七水合硫酸亚铁。增加反应混合物的温度，在约20分钟之后达到约88℃的峰值。在温度峰值之后，通过迅速添加按以下顺序再添加两种水溶液：(1)在16克去离子水中的0.70克甲醛次硫酸钠；和(2)在16克水中的1.02克叔丁基氢过氧化物。十分钟后，用221克去离子水、59.3克氢氧化钠(50%水溶液)以及28.1克氢氧化钙的中和剂溶液处理所得乳胶。

[0097] 15分钟后，通过迅速添加添加1.53克过硫酸铵于16克去离子水中的引发剂溶液。在引发剂溶液之后的是第二单体乳液共进料与共进料引发剂溶液。共进料引发剂溶液由7.21克过硫酸铵和111克去离子水组成。第二单体乳液由297克去离子水、190.2克20wt%聚乙烯醇溶液(MOWIOL™ 4-88, MOWIOL是波利塞斯公司的商标)、8.4克月桂基硫酸钠、574.0克丙烯酸丁酯以及574.0克甲基丙烯酸甲酯组成。通过将所述组分混合在一起以获得均匀溶

液来制备第二乳液。以9.7克/分钟的速率添加第二单体乳液并且以0.65克/分钟的速率添加共进料引发剂溶液,持续十分钟。十分钟后,将进料速率分别提高到19.3和1.31克/分钟。总进料时间是90分钟。维持反应温度在84℃与86℃之间。

[0098] 向反应器中添加35克去离子水以冲洗第二单体乳液并且向反应器中添加10克去离子水以冲洗共进料引发剂溶液。将反应器冷却到75℃同时添加冲洗水。向乳胶中以2.16克/分钟馈入叔丁基氢过氧化物(16wt%)水溶液30分钟并且同时以1.38克/分钟馈入甲醛次硫酸钠盐(4wt%)30分钟,同时冷却到50℃。在50℃下,经10分钟添加25.4克ROCIMA™ BT2S杀生物剂水溶液,25wt%活性(ROCIMA是罗门哈斯公司的商标)。

[0099] 丙烯酸类RDP D(70wt%外壳,核心Tg为17℃)。除了将反应规模降低到一加仑反应大小并且改变第一和第二单体乳液之间的比率之外,以与丙烯酸类RDPA类似的方式制备丙烯酸类RDP D。举例来说,用以下各者制备第一单体乳液:600克水、0.072克乙二胺四乙酸钠盐(EDTA)、1.88克十二烷基苯磺酸钠、49.2克辛基酚乙氧基化物(例如,TRITON™ X-15表面活性剂,TRITON是陶氏化学公司的商标)、386.0克甲基丙烯酸甲酯、7.50克甲基丙烯酸烯丙酯、98.5克甲基丙烯酸以及17.19克巯基丙酸甲酯。通过将上述组分混合在一起直到获得均匀溶液为止来制备乳液。

[0100] 向配备有机械搅拌器、热电偶、冷凝器以及不锈钢进料口的1升反应器中添加684克去离子水并且升温到85℃。向反应器中馈入单体乳液同时使用FMI泵搅拌十五分钟时间。然后再添加35克去离子水并且使其冷却到50℃。通过迅速添加(快速添加)按以下顺序一个接一个地添加三种水溶液:(1)6.25克甲醛次硫酸钠于62克去离子水中的溶液;(2)9.69克叔丁基氢过氧化物于48克水中的溶液;以及(3)在38克水中的0.038克七水合硫酸亚铁。增加反应混合物的温度,在约20分钟之后达到约88℃的峰值。在温度峰值之后,通过迅速添加按以下顺序再添加两种水溶液:(1)在16克去离子水中的0.70克甲醛次硫酸钠;和(2)在16克水中的1.02克叔丁基氢过氧化物。十分钟后,用221克去离子水、59.3克氢氧化钠(50%水溶液)以及28.1克氢氧化钙的中和剂溶液处理所得乳胶。

[0101] 15分钟后,通过迅速添加添加1.53克过硫酸铵于16克去离子水中的引发剂溶液。在引发剂溶液之后的是第二单体乳液共进料与共进料引发剂溶液。共进料引发剂溶液由7.21克过硫酸铵和111克去离子水组成。第二单体乳液由297克去离子水、190.2克20wt%聚乙烯醇溶液(MOWIOL™ 4-88,MOWIOL是波利塞斯公司的商标)、8.4克月桂基硫酸钠、574.0克丙烯酸丁酯以及574.0克甲基丙烯酸甲酯组成。通过将所述组分混合在一起以获得均匀溶液来制备第二乳液。以9.7克/分钟的速率添加第二单体乳液并且以0.65克/分钟的速率添加共进料引发剂溶液,持续十分钟。十分钟后,将进料速率分别提高到19.3和1.31克/分钟。总进料时间是90分钟。维持反应温度在84℃与86℃之间。

[0102] 向反应器中添加35克去离子水以冲洗第二单体乳液并且向反应器中添加10克去离子水以冲洗共进料引发剂溶液。将反应器冷却到75℃同时添加冲洗水。向乳胶中以2.16克/分钟馈入叔丁基氢过氧化物(16wt%)水溶液30分钟并且同时以1.38克/分钟馈入甲醛次硫酸钠盐(4wt%)30分钟,同时冷却到50℃。在50℃下,经10分钟添加25.4克ROCIMA™ BT2S杀生物剂水溶液,25wt%活性(ROCIMA是罗门哈斯公司的商标)。

[0103] 丙烯酸类RDP E(30wt%外壳,核心Tg为-10℃)。除了将第二单体乳液中的丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯的重量改成834.0丙烯酸丁酯和314.0克甲基丙烯酸甲酯之外,以与

丙烯酸类RDP C类似的方式制备丙烯酸类RDP E。

[0104] 丙烯酸类RDP F(30wt%外壳,核心T_g为50°C).除了将第二单体乳液中的丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯的重量改成298.0丙烯酸丁酯和850.0克甲基丙烯酸甲酯之外,与丙烯酸类RDP C类似的方式制备丙烯酸类RDP F。

[0105] 表3中所述的实例和比较实例揭示了出人意料并且理想的本发明益处。表3中的数据揭示了,含有丙烯酸类RDP以及VAE共聚物RDP的干式混合物优于仅使用在宽范围丙烯酸类RDP外壳厚度和核心聚合物T_g内的VAE共聚物RDP,水负载降低,凝结时间缩短并且水浸剪切强度增加。

[0106] 表3

	比较实例 H	实例 5	实例 6	实例 7	实例 8	实例 9	实例 10
波特兰水泥	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0
富钙水泥	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
砂	56.4	56.4	56.4	56.4	56.4	56.4	56.4
碳酸锂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
酒石酸	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硫酸钙	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
VAE RDP	6.0	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	4.2
丙烯酸类 RDP B		2.4					
丙烯酸类 RDP C			2.4				1.8

丙烯酸类 RDP D				2.4			
丙烯酸类 RDP E					2.4		
丙烯酸类 RDP F						2.4	
纤维素醚	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
水负载 ¹	0.215	0.205	0.185	0.170	0.190	0.185	0.185
灰泥粘度 ² (cp)	480.0k	481.25k	510.0k	513.75k	498.75k	491.25k	472.50k
水浸剪切强度 (兆帕和 (磅/平方英寸))	1.33 (193.5)	1.48 (214.7)	2.09 (302.7)	2.37 (343.7)	2.14 (310.0)	2.29 (331.7)	2.10 (304.3)
凝结时间(小时)	21.48	20.47	16.48	19.38	24.55	16.62	17.55

[0109] ¹水负载对应于经测定以提供所得灰泥的最佳特性(如本文中先前所述的最佳稠度、压缩性以及粘度)的水与干式混合物的最低重量比。

[0110] ²灰泥粘度如通过本文中先前所述的灰泥粘度试验测定。值用数千厘泊表示。举例来说,490k cp=490,000cp。

[0111] 实例11和比较实例J:降低量的RDP

[0112] 除了RDP的量从6重量份降低到3重量份之外,实例11和比较实例J类似于实例1和2以及比较实例A。即使在更低的总重量份RDP下,当VAE RDP与丙烯酸类RDP混合时,水负载降低和水浸剪切强度增加仍然是明显的。表4提供实例11和比较实例J的特征,它展示了这个观察结果。描述了实例和比较实例混合物,值用重量份表示,接着是干式混合物和所得灰泥在指定水负载下的特征。

[0113] 表4

	比较实例 J	实例 II
波特兰水泥	31	31
富钙水泥	4.0	4.0
砂	59.4	59.4
碳酸锂	0.1	0.1
酒石酸	0.2	0.2
硫酸钙	2	2
[0114] VAE RDP	3.0	1.5
丙烯酸类 RDP A	0	1.5
纤维素醚	0.32	0.32
水负载 ¹	0.220	0.210
灰泥粘度 ² (cp)	547.50k	588.75k
水浸剪切强度 (兆帕和 (磅/平方英寸))	1.15 (166.3)	1.43 (206.7)
凝结时间 (小时)	23.50	24.43

[0115] ¹水负载对应于经测定以提供所得灰泥的最佳特性(如本文中先前所述的最佳稠度、压缩性以及粘度)的水与干式混合物的最低重量比。

[0116] ²灰泥粘度如通过本文中先前所述的灰泥粘度试验测定。值用数千厘泊表示。举例来说,490k cp=490,000cp。