



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104797651 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201380049508. 4

(22) 申请日 2013. 09. 13

(30) 优先权数据

61/707026 2012. 09. 28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 03. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/059571 2013. 09. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/052033 EN 2014. 04. 03

(71) 申请人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

申请人 陶氏环球技术有限公司

(72) 发明人 L·吉姆-哈伯梅尔

M·D·韦斯特梅耶 L·陈 L·洪

M·拉迪卡

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 陈哲锋 江磊

(51) Int. Cl.

C08L 23/08(2006. 01)

C08L 25/08(2006. 01)

C04B 40/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

适用于干式混合配制品的可再分散聚合物粉末混合物

(57) 摘要

一种第一和第二可再分散聚合物粉末的混合物,其中所述第一可再分散聚合物粉末具有玻璃转化温度为60摄氏度或更高并且酸水平如通过电位滴定根据ASTM D664所测定在0.1重量%到8重量%范围内的共聚物;并且所述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,所述混合物适用作干式混合配制品中的组分,所述干式混合配制品进一步含有波特兰水泥(Portland cement)、富含氧化铝的水泥以及硫酸钙。

1. 一种混合物,包含第一和第二可再分散聚合物粉末,其中:
 - a. 所述第一可再分散聚合物粉末包含聚合物粒子,主要包含玻璃转化温度为 60 摄氏度或更高并且酸水平如通过电位滴定根据 ASTM D664 所测定在 0.1 重量%到 8 重量%范围内的共聚物;以及
 - b. 所述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。
2. 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)、富含氧化铝的水泥以及硫酸钙以便形成干式混合配制品。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的混合物,其特征进一步在于以第一和第二可再分散聚合物粉末的总重量计,所述第一可再分散聚合物粉末浓度是 10 重量%或更大并且 30 重量%或更小。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的干混合物,其特征进一步在于所述第一可再分散聚合物粉末主要包含含有共聚合的苯乙烯和衣康酸 (itaconic acid) 的共聚物。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的混合物,其特征进一步在于所述第一可再分散聚合物粉末的酸水平如通过电位滴定根据 ASTM D664 所测定在 0.5 重量%到 1.5 重量%范围内。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的混合物,其特征进一步在于所述第一可再分散聚合物粉末不含胶体稳定剂。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的混合物,其特征进一步在于所述第一可再分散聚合物粉末所含的粒子主要包含玻璃转化温度为 80 摄氏度或更高的共聚物。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的混合物,其特征进一步在于所述第一可再分散聚合物粉末的体积平均粒度在 350 纳米到 800 纳米范围内。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的混合物,其中所述第二可再分散聚合物粉末是乙酸乙烯酯乙烯共聚物可再分散聚合物粉末。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的混合物,其特征进一步在于不含核-壳型可再分散聚合物粉末。

适用于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] 本发明涉及可再分散聚合物粉末的混合物和含有所述可再分散聚合物粉末的水泥的干式混合配制品,特别是含有富含氧化铝的水泥的干式混合配制品。

背景技术

[0002] 干式混合水泥配制品(或简称“干式混合配制品”)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。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/或通过在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,希望具有更长的快速开放时间以便增加灰泥的操作时间。还希望降低灰泥的凝结时间以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所需的水负载,所述水负载对应于为了获得最佳灰泥特性需要多少水。一般还希望使伴随RDP添加剂进入干式混合配制品中的胶体稳定剂减到最少,因为胶体稳定剂会干扰RDP在增强灰泥特性方面的性能。

[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。还希望用较低浓度的富含氧化铝的水泥获得富含氧化铝的水泥的益处。

发明内容

[0006] 本发明提供一种可再分散聚合物粉末(RDP)的混合物,所述可再分散聚合物粉末尤其适用于形成产生具有一种或一种以上的灰泥的干式混合配制品,并且可以提供上文所阐述的所有所要特征。也就是说,所述RDP混合物所提供的干式混合配制品具有优于含有仅VAE或VAE/VeoVA共聚物RDP的干式混合配制品的以下一或多种改进:快速开放时间更

长的灰泥、凝结时间减少的灰泥、最佳特性所需的所需水负载降低的干式混合以及含有 RDP 不含胶体稳定剂的干式混合物。出人意料地,本发明的干式混合配制品含有选自 VAE 和 VAE/VeoVA 的共聚物 RDP 以及另一种 RDP 作为仅 VAE 或 VAE/VeoVA RDP 的简易替代者。

[0007] 出人意料地,玻璃转化温度和羧化水平特别高的 RDP 与 VAE 或 VAE/VeoVA 共聚物 RDP 的 RDP 混合物当被包括在干式混合配制品中时,产生了一种干式混合物,所述干式混合物产生的灰泥具有优于含有仅 VAE 或单独的 VAE/VeoVA 共聚物的 RDP 的干式混合物的上述所要改进中的一或多种。

[0008] 第一方面,本发明是一种包含第一和第二可再分散聚合物粉末的混合物,其中:(a) 第一可再分散聚合物粉末包含聚合物粒子,主要包含玻璃转化温度为 60 摄氏度或更高并且酸水平如通过电位滴定根据 ASTM D664 所测定在 0.1 重量%到 8 重量%范围内的共聚物;并且(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。所述混合物可以呈进一步包含波特兰水泥、富含氧化铝的水泥以及硫酸钙的干式混合配制品形式。

[0009] 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

[0010] “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。“聚合物”包括均聚物和共聚物两者。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。

[0011] 本发明包含第一 RDP,它所含的聚合物粒子主要包含玻璃转化温度(T_g)为 60 摄氏度($^{\circ}\text{C}$)或更高,优选地 80 $^{\circ}\text{C}$ 或更高并且更优选地 100 $^{\circ}\text{C}$ 或更高的共聚物。关于第一可再分散聚合物粉末主要共聚物的 T_g ,尚不知晓技术上限。然而,共聚物的 T_g 通常是 200 $^{\circ}\text{C}$ 或更低。通过制备单独的共聚物确定共聚物的 T_g 并且测量共聚物的 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 。

[0012] 第一 RDP“主要”包含具有上述 T_g 的共聚物(即,“高 T_g 共聚物”)。那就是说,在第一可再分散聚合物粉末中超过 50 重量%(wt%),优选地 60wt%或更大,更优选地 70wt%或更大,再更优选地 80wt%或更大,又更优选地 90wt%或更大并且可以想象地 100wt%的聚合物是高 T_g 共聚物。

[0013] 第一 RDP 的高 T_g 共聚物的酸水平(也称作“羧化水平”或羧化量)是 0.1wt%或更大,优选地 0.5wt%或更大并且同时是 8wt%或更小,优选地 5wt%或更小并且更优选地 3wt%或更小并且再更优选地 1.5wt%或更小。酸水平是指共聚合到共聚物中的羧酸部分相对于共聚合以形成共聚物的单体的总重量的重量百分比。通过电位滴定根据 ASTM D664 测

定酸水平。用溶剂溶胀粒子并且用强碱（例如氢氧化钠）中和所存在的所有酸基团。然后使用电位滴定法滴定粒子。

[0014] 通过使酸单体和 / 或酸酐单体共聚合成共聚物，将羧酸部分引入到高 T_g 共聚物中。高 T_g 共聚物中合适的酸单体包括衣康酸 (itaconic acid)、丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸。合适的酸酐单体包括伊康酸酐、丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐以及顺丁烯二酸酐。理想地，高 T_g 共聚物包含共聚合的衣康酸并且可以包含衣康酸作为唯一共聚合的酸单体。相比于其它酸，衣康酸有助于将更多酸官能团定位在粒子表面上。

[0015] 第一可再分散聚合物粉末的高 T_g 共聚物理想地是苯乙烯类共聚物。也就是说，高 T_g 共聚物理想地含有共聚合的苯乙烯类单体。理想地，苯乙烯类单体是苯乙烯。优选地，苯乙烯类单体是苯乙烯。理想地，高 T_g 共聚物是苯乙烯与羧酸单体的共聚物，所述羧酸单体优选地包含或甚至其组成为衣康酸。

[0016] 第一可再分散聚合物粉末的高 T_g 共聚物还可以或可替代地包含丙烯酸类单体，例如甲基丙烯酸甲酯和 / 或甲基丙烯酸叔丁酯。举例来说，高 T_g 共聚物可以包含苯乙烯类和丙烯酸类单体两者、苯乙烯类单体和无丙烯酸类单体或丙烯酸类单体和无苯乙烯类单体。

[0017] 针对高 T_g 共聚物所选的单体的比率使得所得共聚物的 T_g 和酸水平落在上述 T_g 和酸水平的范围内。

[0018] 第一 RDP 的平均粒度理想地在 300 到 5,000 纳米 (nm) 范围内。理想地，第一 RDP 的平均粒度是 350nm 或更大，优选地 400nm 或更大，并且同时理想地是 800nm 或更小并且优选地 500nm 或更小。通过向十毫升水中添加 0.1 克 RDP 并且涡旋混合一分钟将 RDP 分散在去离子水中来确定 RDP 的平均粒度，并且然后根据 ISO13320-2009，使用贝克曼库尔特 (Beckman Coulter) LS 13 320 系列激光衍射粒度分析仪，通过激光衍射测定平均粒度。除非另外说明，否则“平均粒度”是指体积平均粒度。

[0019] 第一 RDP 可以通过首先形成聚合物粒子于水性介质中的分散液并且然后喷雾干燥分散液将聚合物粒子分离成 RDP 来制备。有趣并且有利的是，第一 RDP 可以通过不包括胶体稳定剂（例如聚乙烯醇 (PVOH)）的喷雾干燥来分离，因为 T_g 高到足以排除聚合物粒子的阻挡和不可逆结块。因此，第一 RDP 可以不含胶体稳定剂，例如 PVOH。然而，胶体稳定剂对于再分散 RDP 可能仍然是有利的，并且因此以第一 RDP 的总重量计，一般以 0-30wt%、优选地 0-5wt% 的浓度存在。

[0020] 第二 RDP 选自乙酸乙烯酯乙烯共聚物 (VAE) RDP 和乙酸乙烯酯乙烯共聚物与叔碳酸乙烯酯共聚物 (VAE/VeoVA) RDP 的掺合物的聚合物粉末。优选地，第二 RDP 选自 VAE RDP。

[0021] 本发明混合物可以不含核-壳型 RDP。核-壳型 RDP 包含围绕核心聚合物并且与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。本发明的 RDP 通常包含单一聚合物。

[0022] 以混合物中的第一和第二 RDP 的总重量计，第一 RDP 的量一般是 10wt% 或更大，

优选地 20wt% 或更大, 再更优选地 25wt% 或更大并且可以是 30wt% 或更大。同时, 以混合物中的第一和第二 RDP 的总重量计, 第一 RDP 的浓度一般是 60wt% 或更小并且优选地是 40wt% 或更小, 更优选地 30wt% 或更小并且可以是 20wt% 或更小。

[0023] 以总混合物重量计, 混合物中所存在的 RDP 的总量理想地是 2wt% 或更大, 优选地 5wt% 或更大并且可以是 10wt% 或更大、20wt% 或更大、30wt% 或更大并且甚至是 40wt% 或更大。同时, 以总混合物重量计, 所存在的 RDP 的总量一般是 50wt% 或更小并且可以是 40wt% 或更小、30wt% 或更小、20wt% 或更小或甚至是 10wt% 或更小。h 当混合物是干式混合瓷砖胶粘剂配制品时, 以总混合物重量计, RDP 的总量一般是 2-10wt%。当混合物是干式混合水泥质防水膜时, RDP 的总量一般是 10-50wt% 的总混合物重量。

[0024] 本发明混合物可以进一步包含波特兰水泥和富含氧化铝的水泥两者的组合以形成干式混合水泥配制品。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, 富含氧化铝的水泥的氧化铝 (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)。

[0025] 以干式混合配制品的总重量计, 本发明混合物的干式混合配制品形式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, 甚至是 40wt% 或更大并且同时一般是 45wt% 或更小, 优选地 40wt% 或更小。

[0026] 以本发明混合物的干的干式混合配制品形式的总重量计, 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。

[0027] 本发明混合物的干式混合配制品形式进一步包含硫酸钙, 以富含氧化铝的水泥的总重量计, 浓度通常是 40wt% 或更大并且 60wt% 或更小。

[0028] 所述混合物可以并且一般当所述混合物是干式混合配制品时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。

[0029] 本发明混合物的干式混合配制品形式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)。

[0030] 赫里蒂奇-沃夫棒试验

[0031] 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。

[0032] 压缩性试验

[0033] 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。

[0034] 灰泥粘度试验

[0035] 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（℃）下，使用轴 T-F，用布洛克菲尔德圣克罗-莱曲瑞克（Brookfield Synchro-lectric）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。

[0036] 本发明的另一个益处是它提供了与灰泥的水合，所述灰泥同时具有最佳特性，并且相对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 的那些干式混合配制品，快速开放时间更长，凝结时间减少，或快速开放时间更长并且凝结时间减少。

[0037] 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。

[0038] 根据以下程序测定快速开放时间：将 100 克干式混合物放到 200 毫升烧杯中，添加如针对特定灰泥所指出的水，搅拌一分钟，使灰泥凝结三分钟，再混合一分钟，将灰泥涂抹到纤维强化水泥板（EtaplanN，40 厘米 × 20 厘米）上，使用 4 × 4 毫米锯齿状泥刀以 60° 的角度梳理灰泥。在抹平之后，在以下时间间隔中的每一个，将陶质瓷砖（5cm × 5cm，根据 EN 159，吸水能力是 15+/-3%）放到灰泥中并且在它的上面放 3 千克重量，持续 30 秒：5 分钟、10 分钟、15 分钟、20 分钟、25 分钟、30 分钟。40 分钟后，移出所有瓷砖并且把它们翻转过来，暴露出与灰泥接触的表面。通过测定被灰泥覆盖的瓷砖的百分比，评估灰泥有多广泛地润湿每块瓷砖。为了有助于测定，在瓷砖上放 10 × 10 正方形网格，每个的大小是 25 平方毫米，并且测定每平方内用灰泥覆盖的瓷砖的百分比。把表面积百分比四舍五入成最接近 5% 值。在特定时间凝结到灰泥中的瓷砖上的更高表面积百分比揭示了，灰泥比从所述相同

的特定时间具有更低表面积百分比的瓷砖更“开放”所述时间。

[0039] 特性方面的这些改进是明显的,即使当干式混合配制品所包含的胶体稳定剂和/或富含氧化铝的水泥少于其它相当干式混合配制品时,仍然是明显的。举例来说,即使当第一 RDP 具有 5wt% 或更少胶体稳定剂时,即使当第一 RDP 不具有胶体稳定剂时,这些改进仍然可以是明显的。

[0040] 以下实例说明本发明的实施例。

[0041] 实例

[0042] 以下组分用于制备实例 (Ex) 和比较实例 (Comp Ex) :

[0043]

组分	描述
450 SPP	由 99 wt% 苯乙烯和 1 wt% 衣康酸组成的共聚物的可再分散聚合物粉末, 平均粒度为 450 纳米。(如下所述制备)。
225 SPP	由 98 wt% 苯乙烯和 2 wt% 衣康酸组成的共聚物的可再分散聚合物粉末, 平均粒度为 225 纳米。(如下所述制备)。
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)。
波特兰水泥	1 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

[0044]

	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)。

[0045] 450 SPP RDP 的制备

[0046] 向 4 颈 5 升圆底烧瓶中添加 785 克去离子水、反应缓冲液 (1.2 克碳酸钠于 30 克去离子水中的溶液) 以及 23.3 克衣康酸。使 5 升圆底烧瓶装配机械搅拌器、热电偶、冷凝器以及不锈钢汲取管。将圆底烧瓶中的溶液升温到 95°C 同时以 125 转 / 分钟混合。向 95°C 溶液中快速地 (在一分钟内) 添加预先形成的品种溶液。预先形成的品种溶液是 56.6 克粒度为 103 的丙烯酸乳胶 (例如, RHOPLEX™ AC-2612 丙烯酸乳液, RHOPLEX 是陶氏化学公司的商标) 和 30 克去离子水。然后使用 FMI Q 泵以 11.7 克 / 分钟的速率向所述溶液中馈入单体乳液并且使用科尔 - 帕尔默 (Cole-Palmer) 双重注射泵以 0.76 克 / 分钟馈入共进料催化剂。单体乳液含有 490 克去离子水、11.9 克烷基二苯醚二磺酸盐 (DOWFAX™ 2A1 表面活性剂, DOWFAX 是陶氏化学公司的商标) 以及 2308.4 克苯乙烯。共进料催化剂含有 7.6 克过硫酸钠于 220 克去离子水中。单体乳液的添加耗时四小时并且共进料催化剂的添加耗

时五小时。在添加完成之后,用 35 克去离子水冲洗单体乳液管线进入溶液中并且用 10 克去离子水冲洗共进料催化剂管线进入溶液中。在单体乳液和共进料催化剂的添加期间,维持溶液温度在 87-89°C 下并且以 225 转 / 分钟连续搅拌。

[0047] 将所得乳液冷却到 80°C 并且然后迅速地添加 0.13 克硫酸亚铁于 38 克去离子水中的水溶液。然后使用双重注射泵经 30 分钟馈入 65 克 1.2wt% 叔丁基氢过氧化物溶液和 65 克 2.6wt% 甲醛次硫酸钠溶液,同时冷却到 50°C。然后经十分钟添加 34 克 25wt% 氢氧化钠水溶液。分离乳胶。所得乳胶是 55.42wt% 固体,平均粒度为 458 纳米 (BI90 plus),粘度为 53 厘泊 (LV#2,60rpm),pH 7.94 并且具有 1614ppm 苯乙烯。

[0048] 为了获得 RDP,使用 MOBILE MINOR™ 2000 H 型喷雾干燥器 (MOBILE MINOR 是丹麦尼罗有限责任公司 (NIRO A/S Limited Liability Company, Denmark) 的商标) 上所配备的双流体喷嘴雾化器喷雾干燥所得乳胶。以 50% 流速向喷嘴使用 1 巴气压,相当于 6.0 千克 / 小时的气流。在氮气环境中进行喷雾干燥,其中通过调整分散液的进料速率 (进料速率为 20-30 毫升 / 分钟),入口温度固定在 140°C 下并且出口温度定在 50°C 下。在喷雾之前,使用 1M 氢氧化钠溶液将乳胶的 pH 调整到约 10。使乳胶与 MOWIOL™ 488PVOH 溶液 (MOWIOL 是赫斯特股份公司 (Hoechst Aktiengesellschaft) 的商标) 混合,达到以乳胶固体重量计 5wt% 的浓度。通过乳液进料泵将混合物泵送到已加热的室中同时以乳液中的约 10wt% 固体重量的浓度向室中馈入高岭粘土粉末 (Kamin™ HG-90, Kamin 是卡明有限责任公司 (Kamin LLC) 的商标) 作为抗结块剂。

[0049] 所得 RDP 的平均粒度是 10-20 微米,如使用配备有龙卷风 (Tornado) 干燥粉末系统的贝克曼库尔特 LS 13 320 激光衍射粒度分析仪所测定。RDP 以乳胶粒度再分散于水中,如通过以下所测定:将 RDP 以 1wt% 的浓度分散到去离子水中,涡旋混合 30 秒两次并且然后用配备有通用液体模块 (Universal Liquid Module) 的贝克曼库尔特 LS 13 320 激光衍射粒度分析仪测定粒度。所用方法是国际标准 ISO 13320-1:1999 粒度分析 - 激光衍射法。

[0050] 225 SPP RDP 的制备

[0051] 除了使用 113.2 克执行品种代替 59.6 克之外,以与 450 SPP RDP 类似的方式制备 225SPP RDP。

[0052] 比较实例 A 和实例 1 到 3

[0053] 实例和比较实例混合物是 RDP 混合物和含有 RDP 混合物的混合物的全部干式混合物形式,描述在表 1 中,接着是干式混合物和所得灰泥在指定水负载下的特征。浓度用相对于干式混合物的总重量的 wt% 表示。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,接着调节 (使其静置以平衡) 24 小时,制备实例和比较实例的干式混合物。

[0054] 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。

[0055] 表 1

[0056]

	比较实例 A	实例 1	实例 2	实例 3
波特兰水泥	31	31	31	31
富钙水泥	4.00	4.00	4.00	4.00
砂	56.38	56.38	56.38	56.38
碳酸锂	0.1	0.1	0.1	0.1
酒石酸	0.2	0.2	0.2	0.2
硫酸钙	2	2	2	2
VAE RDP	6	5.10	5.10	4.2
225 SPP	0	0.9	0	0
450 SPP	0	0	0.9	1.8
纤维素醚	0.32	0.32	0.32	0.32
水负载 ¹	0.215	0.200	0.200	0.200

[0057]

灰泥粘度 ² (cp)	511,000	600,000	592,000	524,000
凝结时间 (小时-初始/最终)	10.7/24.5	8.8/30.5	10.8/20.6	6.8/12.7
快速开放时间 (瓷砖覆盖的百分比)				
5 分钟	97	97	97	98
10 分钟	93	80	90	85
15 分钟	90	55	90	81
20 分钟	50	50	50	50
25 分钟	35	43	45	45
30 分钟	12	20	40	40
总胶体稳定剂 ³ (相对于总 RDP 重量的 wt%)	11	9.95	9.95	8.9

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] ³胶体稳定剂是 PVOH。以总 RDP 重量计，DLP2000 含有约 11wt% PVOH。以总 RDP 重量计，450 SPP 和 225 SPP 各自含有约 4wt% PVOH。

[0061] 比较实例 A 是实例 1 到 3 的参考标准并且代表仅仅包含 VAE RDP 的干式混合物。实例是类似的干式混合配制品但是某一部分的 RDP 包含高 T_g 共聚物 RDP。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：

[0062] 1. 包含高 T_g 共聚物 RDP 的干式混合配制品需要更低的水负载。比较实例 A 需要 0.215 的重量比而实例需要仅仅 0.200 的重量比。

[0063] 2. 在包含高 T_g 共聚物 RDP 的 RDP 的情况下，初始和最终凝结时间缩短。这在实例 3 中最明显，所述实例展示了初始和最终凝结时间相对于比较实例 A 有所减少。实例 1 和 2 还揭示了在初始或最终凝结时间方面相对于比较实例 A 更短的凝结时间。

[0064] 3. 在包含高 T_g 共聚物 RDP 的 RDP 的情况下，快速开放时间延长。更高百分比的瓷

砖覆盖率对应于更长的快速开放时间。本发明的优点在 25 和 30 分钟评估中最明显,其中在抹平之后 30 分钟,在凝结到灰泥中的瓷砖上仍然获得了 40%的瓷砖覆盖率。

[0065] 4. 更少胶体稳定剂改进了性能。实例展示出上述改进同时进一步包含比比较实例少的胶体稳定剂。