



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101952332 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 19

(21) 申请号 200980104950. 6

代理人 王媛 钟守期

(22) 申请日 2009. 01. 12

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

*C08F 220/06* (2006. 01)

08101596. 8 2008. 02. 13 EP

*C08F 290/06* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 08. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/050263 2009. 01. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02009/100958 DE 2009. 08. 20

(71) 申请人 建筑研究和技术有限公司

地址 德国特洛斯特贝格

(72) 发明人 K·劳伦斯 G·阿尔布雷克特

S·弗来库斯 A·克劳斯 H·马克

P·瓦格纳 B·维莫 C·斯考兹

A·哈特尔 M·温克鲍尔

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

包含具有聚醚侧链的共聚物的水溶液

(57) 摘要

本发明涉及一种制备包含 30 至 95 重量%水和 5 至 70 重量%溶于所述水中的共聚物的水溶液的方法, 通过用一种丙烯酸衍生物对一种异戊二烯醇聚醚衍生物进行自由基溶液聚合而进行, 从而使得该共聚物包含 20 至 45mol% 的异戊二烯醇聚醚衍生物结构单元和 55 至 80mol% 的丙烯酸衍生物结构单元。该水溶液适合用作水硬性粘合剂的流动相。

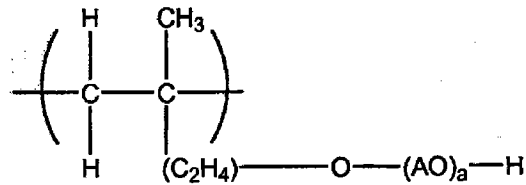
1. 一种制备包含 30 至 95 重量%水和 5 至 70 重量%溶于所述水中的共聚物的水溶液的方法,通过用一种丙烯酸衍生物对一种异戊二烯醇聚醚衍生物进行自由基溶液聚合进行,从而使得该共聚物包含

i) 20 至 45mol%的异戊二烯醇聚醚衍生物结构单元  $\alpha$ ), 和

ii) 55 至 80mol%的丙烯酸衍生物结构单元  $\beta$ ),

所述异戊二烯醇聚醚衍生物结构单元  $\alpha$  由以下通式 (Ia) 表示

(Ia)



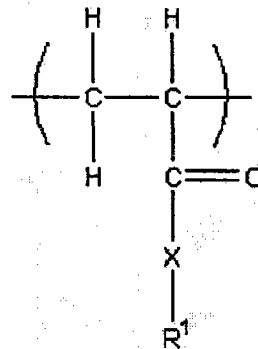
其中

A 相同或不同,且代表  $\text{C}_x\text{H}_{2x}$  表示的亚烷基,其中  $x = 2, 3, 4$  或  $5$ ,

a 相同或不同,且代表 11 至 34 之间的一个整数,

所述丙烯酸衍生物结构单元  $\beta$  由以下通式 (IIa) 和 / 或 (IIb) 表示

(IIa)

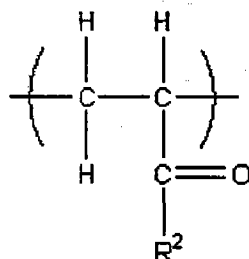


其中

X 相同或不同,且代表  $\text{NH}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ , 其中  $n = 1, 2, 3$  或  $4$ ; 或者代表  $\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ , 其中  $n = 1, 2, 3$  或  $4$ ;

$\text{R}^1$  相同或不同,且代表  $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{OPO}_3\text{H}_2$  和 / 或  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---SO}_3\text{H}$

(IIb)



其中

$\text{R}^2$  相同或不同,且代表  $\text{OH}$ 、 $\text{OM}$ , 其中  $\text{M} = \text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ca}$  和 / 或  $\text{ONH}_4$ 。

2. 权利要求 1 的方法,其特征在于,该水溶液包含 45 至 65 重量%水和 35 至 55 重量%溶于所述水中的共聚物。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,该共聚物含有 25 至 40mol% 的异戊二烯醇聚醚衍生物结构单元  $\alpha$ )。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法,其特征在于,该共聚物含有 60 至 75mol% 的丙烯酸衍生物结构单元  $\beta$ )。

5. 权利要求 1 至 4 中任一项的方法,其特征在于,  $a = 16$  至 28。

6. 权利要求 1 至 5 中任一项的方法,其特征在于,代表异戊二烯醇聚醚衍生物结构单元  $\alpha$ ) 的通式 (Ia) 中,  $x$  代表 2 和 / 或 3, 优选 2。

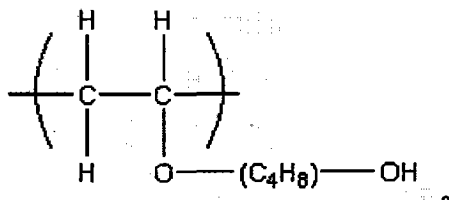
7. 权利要求 1 至 6 中任一项的方法,其特征在于,所用丙烯酸衍生物为丙烯酸本身。

8. 权利要求 1 至 7 中任一项的方法,其特征在于,该共聚物的重均分子量为 10 000 至 100 000。

9. 权利要求 1 至 7 中任一项的方法,其特征在于,除了异戊二烯醇聚醚衍生物结构单元  $\alpha$ ) 和丙烯酸衍生物结构单元  $\beta$ ) 外,该溶解的共聚物还具有至少一种另外的结构单元。

10. 权利要求 9 的方法,其特征在于,羟丁基乙烯基醚用作共聚单体,以使得溶解的共聚物具有至少 1mol% 的羟丁基乙烯基醚结构单元  $\mu$ , 其由通式 (IIIa) 表示

(IIIa)



11. 权利要求 1 至 10 中任一项的方法,其特征在于,所述自由基溶液聚合在 0 至 40°C 的温度范围以内于氧化还原引发剂的存在下实施。

12. 权利要求 1 至 11 中任一项的方法,其特征在于,该水溶液与水硬性粘合剂和 / 或潜在的水硬性粘合剂一起混合。

13. 权利要求 12 的方法,其特征在于,所述水硬性粘合剂以水泥、石灰、石膏形式存在,优选以水泥形式存在。

14. 权利要求 12 的方法,其特征在于,所述潜在的水硬性粘合剂以飘尘、粗面凝灰岩或高炉矿渣形式存在。

15. 一种可根据权利要求 1 至 14 中任一项的方法制得的水溶液。

## 包含具有聚醚侧链的共聚物的水溶液

[0001] 本发明涉及一种制备水溶液的方法以及该水溶液。

[0002] 已知常将分散剂形式的混合物加入粉状无机或有机物质——如粘土、硅酸盐粉末、白垩、炭黑、碎石和水硬性粘合剂——的含水浆体中，以改进其加工性能，即捏合性、覆盖性、喷涂性、可泵性或流动性。所述混合物能够防止形成固体凝聚物、分散已存在的颗粒和通过水合而新形成的颗粒，并如此改进加工性能。该效果还可有目的地特别用在制备这样的建筑材料混合物中，所述混合物包含水硬性粘合剂，如水泥、石灰、石膏、半水合石膏或无水石膏。

[0003] 为将这些基于所述粘合剂的建筑材料混合物转化为即用、适于加工的形式，一般需要比随后水合或硬化过程所需要的多得多的混合水。因随后蒸发的混凝土体中的过量水而形成的空腔部分导致机械强度和稳定性显著降低。

[0004] 为在特定的加工稠度下降低水过量的比例，和 / 或在特定的水 / 粘合剂比下改进加工性能，使用通常被称为减水剂或超增塑剂的混合物。实践中用作此类试剂的特别是通过酸单体和 / 或酸衍生物单体与聚醚大分子单体的自由基共聚而制备的共聚物。该共聚有利地以水溶液聚合形式实施，包含该共聚物的水溶液用作减水剂或超增塑剂。

[0005] WO 2005/075529 记载了除了酸单体结构单元外，还含有乙烯氧基亚丁基聚（乙二醇）结构单元作为聚醚大分子单体结构单元的共聚物。含有此类共聚物的水溶液因为具有出色的性能特性而被广泛用作高性能超增塑剂。在本文中，应特别选出使用不同水泥、不同混合方法和不同使用温度时的稳健性或普遍性。包含这些高性能超增塑剂的混凝土通常具有特别好的加工性能这一特点。

[0006] 用作这些共聚物的单体前体的乙烯氧基亚丁基聚（乙二醇）通过 4-羟基丁基乙烯基醚的乙氧基化得到。4-羟基丁基乙烯基醚是乙炔的工业副产物。由于基于乙炔的化学过程（雷帕化学过程）已基本被基于乙烯的化学过程代替，4-羟基丁基乙烯基醚的工业制备仅在仍进行雷帕化学过程的很少工业区中。通常还可认为 4-羟基丁基乙烯基醚不能或将不能作为雷帕化学过程的产物特别经济地制备，特别是从安全角度来看，雷帕化学过程很复杂。因此，以上所提及的还影响乙烯氧基亚丁基聚（乙二醇）和相应共聚物或共聚物水溶液的可获得性和成本。

[0007] 因此，本发明的目的是提供一种制备经济的水硬性粘合剂用分散剂的方法，所述分散剂特别适用作混凝土用超增塑剂 / 减水剂。

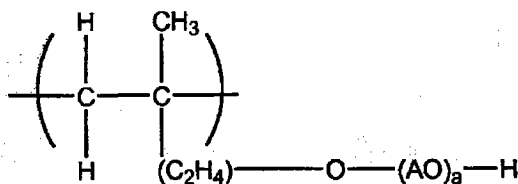
[0008] 该目的通过一种制备包含 30 至 95 重量%水和 5 至 70 重量%溶于所述水中的共聚物的水溶液的方法实现，通过用一种丙烯酸衍生物对一种异戊二烯醇（isoprenol）聚醚衍生物进行自由基溶液聚合而进行，从而使得该共聚物包含

[0009] i) 20 至 45mol% 的异戊二烯醇聚醚衍生物结构单元  $\alpha$ ），和

[0010] ii) 55 至 80mol% 的丙烯酸衍生物结构单元  $\beta$ ），

[0011] 所述异戊二烯醇聚醚衍生物结构单元  $\alpha$  由以下通式 (Ia) 表示

[0012]

**(Ia)**

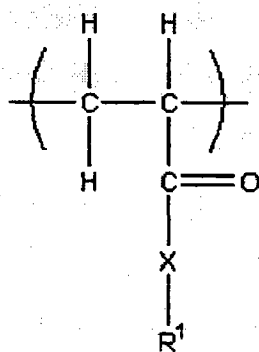
[0013] 其中

[0014] A 相同或不同,且代表  $\text{C}_x\text{H}_{2x}$  表示的亚烷基,其中  $x = 2, 3, 4$  或  $5$ ,

[0015] a 相同或不同,且代表 11 至 34 之间的一个整数,

[0016] 所述丙烯酸衍生物结构单元  $\beta$  由以下通式 (IIa) 和 / 或 (IIb) 表示

[0017]

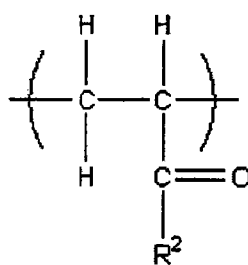
**(IIa)**

[0018] 其中

[0019] X 相同或不同,且代表  $\text{NH}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ , 其中  $n = 1, 2, 3$  或  $4$ ; 或者代表  $\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ , 其中  $n = 1, 2, 3$  或  $4$ ;

[0020]  $\text{R}^1$  相同或不同,且代表  $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{OPO}_3\text{H}_2$  和 / 或  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$

[0021]

**(IIb)**

[0022] 其中

[0023]  $\text{R}^2$  相同或不同,且代表  $\text{OH}$ 、 $\text{OM}$ , 其中  $\text{M} = \text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ca}$  和 / 或  $\text{ONH}_4$ 。

[0024] 通式 (Ia) 的异戊二烯醇聚醚衍生物结构单元  $\alpha$  中的 a (烷氧基数) 的确定基于所谓的 MALDI-TOF-MS 测量 (MALDI-TOF-MS 是基质辅助激光解吸 / 电离时间飞行质谱的缩写) 实现。本文中进行的 MALDI-TOF-MS 测量是在装有 337nm 氮激光器的“Bruker Reflex III”上进行。加速电压为 20kV, 阳离子谱的检测以反射器模式实现。二羟基苯甲酸 (DHB) 用作基质, 从 Merck KGaA 得到的氯化钾用作盐。样品以固体形式制备。为此目的, 将少量相应样品分别溶于 THF。然后在研钵中研磨一小部分溶解的样品与少量 DHB 和少量氯化钾。

使用刮刀将一部分所述混合物涂覆于样品靶。用由下列肽 (Pepmix) 构成的外部标准物进行标定: 10pm/μl 舒缓激肽 (Bradikinin)、10pm/μl 血管紧张肽 I、10pm/μl 血管紧张肽 II、10pm/μl 神经紧张肽和 10pm/μl ACTH。将所述肽溶于 20 重量% 乙腈、79.9 重量% H<sub>2</sub>O 和 0.1 重量% 甲酸的混合物中。Pepmix 用 H<sub>2</sub>O 另外稀释。为进行标定, 使 1μl Pepmix 与 1μl DHB 溶液在靶的一点上混合。比例为 1:1 的甲醇-水混合物用作 DHB 溶液的溶剂。浓度为 10mg/ml。

[0025] 所述异戊二烯醇聚醚衍生物结构单元 α 无疑会关联所述溶解的共聚物的分散效果。相应单体起始化合物的前体是异戊二烯醇 (3-甲基-3-丁烯-1-醇)。异戊二烯醇是烯烃化学过程的产物, 其例如作为柠檬醛合成的中间体大量获得。通常, 可以说异戊二烯醇被认为是可大量得到的经济的化学工业中间体。这意味着, 相应地, 将异戊二烯醇作为特别重要的原料的本发明的共聚物溶液具有较高的经济吸引力。重要的还有本发明的共聚物具有上述高性能超增塑剂的出色性能特性。

[0026] 最后, 关于共聚物水溶液的制备 (聚合方法), 应该说就工艺而言, 烷氧基化的异戊二烯醇更易于处理, 因为与乙烯氧基亚丁基聚 (乙二醇) 相比, 其对酸性水解耐受性更高。

[0027] 该水溶液优选包含 45 至 65 重量% 水和 35 至 55 重量% 溶于所述水中的共聚物。这在整体考虑了溶液的稳定性和成本效益 (储存成本和运输成本的最小化) 的情况下是最佳量。

[0028] 通常, 该共聚物含有 25 至 40mol% 的异戊二烯醇聚醚衍生物结构单元 α)。

[0029] 一般, 该共聚物含有 60 至 75mol% 的丙烯酸衍生物结构单元 β)。

[0030] 常常, 代表异戊二烯醇聚醚衍生物的结构单元 α 的通式 (Ia) 中情况是, a = 16 至 28。

[0031] 常常, 代表异戊二烯醇聚醚衍生物的结构单元 α) 的通式 (Ia) 中, x 代表 2 和 / 或 3, 优选 2。

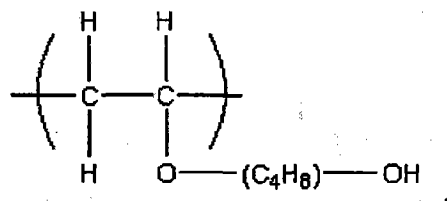
[0032] 在本发明的一个优选实施方案中, 丙烯酸本身用作丙烯酸衍生物。

[0033] 常常, 该共聚物的重均分子量为 10 000 至 100 000。

[0034] 除了异戊二烯醇聚醚衍生物结构单元 α) 和丙烯酸衍生物结构单元 β) 外, 该溶解的共聚物还可具有至少一种另外的结构单元。于是, 例如, 羟丁基乙烯基醚用作共聚单体, 以使得溶解的共聚物具有至少 1mol% 的羟丁基乙烯基醚结构单元 μ, 其由通式 (IIIa) 表示

[0035] (IIIa)

[0036]



[0037] 自由基溶液聚合通常在 0 至 40°C 的温度范围内于氧化还原引发剂的存在下实施。

[0038] 当使用时, 该水溶液通常与水硬性粘合剂和 / 或潜在的水硬性粘合剂一起混合。

[0039] 通常, 所述水硬性粘合剂以水泥、石灰、石膏、半水合石膏或无水石膏或所述组分

的混合物形式存在,优选以水泥形式存在。所述潜在的水硬性粘合剂通常以飘尘、粗面凝灰岩或高炉矿渣形式存在。

[0040] 本发明最后还涉及一种可根据上述方法制备的水溶液。

[0041] 下面结合实施例更详细地描述本发明。

[0042] 对本发明的共聚物溶液(根据制备实施例 1 和 2)与已在实践中成功应用的共聚物溶液(根据比较例 1 和 2)的性能进行比较。

[0043] 制备实施例 1- 含有类型 1 共聚物的本发明溶液

[0044] 向装有多个供料途径、搅拌器和滴液漏斗的玻璃反应器中装入 143ml 水和 165g 大分子单体(通过用 22mol E0 对 3-甲基-3-丁烯-1-醇进行乙氧基化而制备)(溶液 A),并在 15.4°C 下恒温。将制备的由 61.05g 水和 23.5g 丙烯酸(90%)组成的部分中和的第二种溶液(溶液 B)中的一部分用 15 分钟加入所述玻璃反应器的溶液 A 中。此外,将 1.11g 3-巯基丙酸加入反应器中。制备由 3g 羟甲基亚磺酸钠二水合物和 47g 水组成的第三种溶液(溶液 C)。之后,将溶于数滴水的 46.5mg 七水合硫酸亚铁(II)、和 2.87g 浓度为 30%的过氧化氢溶液在 15.4°C 的温度下加入溶液 A。此外,将仍然剩余的溶液 B 用 45 分钟计量加入溶液 A 中,并将溶液 C 用 50 分钟计量加入溶液 A 中。最后,加入约 25ml 浓度为 20%的氢氧化钠溶液,得到 6.5 的 pH。

[0045] 得到平均分子量  $M_w = 35\ 400\text{g/mol}$ 、多分散度为 1.59 且固体含量为 42.1%的共聚物的水溶液。与未引入后面的聚合单元中的不饱和醇乙氧基化物相比,聚合物的收率为 92%(通过凝胶渗透色谱法测定,下称 GPC)。

[0046] 制备实施例 2- 含有类型 2 共聚物的本发明溶液

[0047] 向装有多个供料途径、搅拌器和滴液漏斗的玻璃反应器中装入 110ml 水和 165g 大分子单体(通过用 22mol E0 对 3-甲基-3-丁烯-1-醇进行乙氧基化而制备)(溶液 A),并在 14°C 下恒温。将制备的由 79g 水和 30.4g 丙烯酸(90%)组成的部分中和的第二种溶液(溶液 B)中的一部分用 15 分钟加入所述玻璃反应器的溶液 A 中。此外,将 1.31g 3-巯基丙酸加入反应器中。制备由 3g 羟甲基亚磺酸钠二水合物和 47g 水组成的第三种溶液(溶液 C)。之后,将溶于数滴水的 46.5mg 七水合硫酸亚铁(II)、和 2.87g 浓度为 30%的过氧化氢溶液在 14°C 的温度下加入溶液 A。此外,将仍然剩余的溶液 B 用 45 分钟计量加入溶液 A 中,并将溶液 C 用 75 分钟计量加入溶液 A 中。最后,加入约 31ml 浓度为 20%的氢氧化钠溶液,得到 6.5 的 pH。

[0048] 得到平均分子量  $M_w = 32\ 000\text{g/mol}$ 、多分散度为 1.65 且固体含量为 42.7%的共聚物的水溶液。与未引入后面的聚合单元中的不饱和醇乙氧基化物相比,聚合物的收率为 93%(通过 GPC 测定)。

[0049] 比较例 1- 对应于含有类型 1 共聚物的溶液

[0050] 基于乙烯氧基亚丁基聚(乙二醇)、烯键式不饱和羧酸和烯键式不饱和二元羧酸衍生物的共聚物的市售混凝土超增塑剂 Glenium®115(获自 BASF Construction Polymers GmbH),即比较例 1 的聚合物,具有与类型 1 共聚物极相似的聚合物结构。

[0051] 比较例 2- 对应于含有类型 2 共聚物的溶液

[0052] 基于乙烯氧基亚丁基聚(乙二醇)、烯键式不饱和羧酸和烯键式不饱和二元羧酸衍生物的共聚物的市售混凝土超增塑剂 Melflux®2320(获自 BASF Construction

Polymers GmbH), 即比较例 2 的聚合物, 具有与类型 2 共聚物极相似的聚合物结构。

[0053] 首先考查与得到的分子量分布和转化率相关的聚合性能。表 1 示出制备本发明的溶解的聚合物的转化率各自比制备比较溶解聚合物的转化率稍高。混凝土中具有良好性能的另一标准是溶解的聚合物的平均摩尔质量。

[0054] 表 1: 共聚物的摩尔质量和转化率

[0055]

聚合物	Mw [g/mol]	Pd	转化率 (%)
实施例 1	35 400	1.59	92
比较例 1	33 200	1.56	87
实施例 2	32 000	1.65	93
比较例 2	28 500	1.49	87

[0056] 表 1 示出各自的  $M_w$  值和分散度 (Pd) 的值。本发明两种产物的平均摩尔质量都在比较聚合物范围内。分散度同样在比较聚合物的范围内。

[0057] 进行混凝土试验以进一步评价所述共聚物溶液。实验步骤记载于用途实施例 1 和 2 中。在本试验中, 意欲检测本发明的共聚物溶液是否具有良好性能, 即, 在相同的试验条件 (w/c 值、温度、粒料等) 和相同剂量下, 相同增塑作用和相同的随时间的坍落度。

[0058] 进行混凝土试验:

[0059] 将 280kg 卜特兰水泥 (CEM I 42.5R, Mergelstetten) 与组成为根据 Fuller 筛分曲线最大颗粒尺寸为 16mm 的球形粒料、80kg 石灰石粉末填充剂 Calcit MS 12 和 156.8kg 水一起搅拌, 水中包含溶解形式的本发明产物或比较例产物。制备所述混凝土混合物后, 立即在 60 分钟的时段内对坍落度及其随时间的变化进行测定。

[0060] 试验结果示于下表中。

[0061] 将 280kg 卜特兰水泥 (CEM I 42.5R, Karlstadt) 与组成为根据 Fuller 筛分曲线最大颗粒尺寸为 16mm 的球形粒料、80kg 石灰石粉末填充剂 Calcit MS 12 和 162.4kg 水一起搅拌, 水中包含溶解形式的本发明产物或比较例产物。制备所述混凝土混合物后, 立即在 60 分钟的时段内对坍落度及其随时间的变化进行测定。

[0062] 试验结果示于下表中。

[0063] 表 2:

[0064]

混合物	固体[重量%]	剂量[重量%]	坍落度 (cm)			
			0分 钟后	10分 钟后	30分 钟后	60分 钟后
实施例 1	30	0.14	63.5	57.5	51.5	48.5
比较例 1	30	0.14	63	57.5	51.5	47.5
实施例 2	30	0.13	62.5	57.5	51	47
比较例 2	30	0.13	62.5	59	53.5	47.5
<b>w/c = 0.56, 水泥: Mergelstetten</b>						

[0065] 表 2 示出使用 Mergelstetten 水泥的混凝土试验结果。对于两种实施例聚合物，在相同剂量下可观察到几乎相同的增塑作用。此外，在 60 分钟内的坍落度的发展情况与参照聚合物相当。使用 Karlstadt 水泥的试验也表现出实施例聚合物与其参照物几乎相同的行为（表 3）。

[0066] 表 3：

[0067]

混合物	固体[重量%]	剂量[重量%]	坍落度 (cm)			
			0分 钟后	10分 钟后	30分 钟后	60分 钟后
实施例 1	30	0.14	59.5	59.5	54.5	50.5
比较例 1	30	0.14	59	60	57.5	51.5
实施例 2	30	0.13	65.5	61.5	54.5	51.5
比较例 2	30	0.13	65	64	53.5	50.5
<b>w/c = 实施例 1 为 0.57, 实施例 2 为 0.58; 水泥: Karlstadt</b>						

[0068] 结果示出本发明的共聚物溶液具有与已知高性能超增塑剂在混凝土中的性能方面相当的特性。此外，本发明共聚物的稳健性 / 普遍性也通过使用不同水泥而得以证实。

[0069] 表 4：

[0070]

[0071]

混合物	固体[重量%]	剂量[重量%]	坍落流动度 (cm)			
			0分 钟后	10分 钟后	30分 钟后	60分 钟后
实施例 1	30	0.14	39	32	25.5	22.5
比较例 1	30	0.14	37.5	33.5	27.5	24
<b>w/c = 0.56, 水泥: Mergelstetten</b>						

[0072] 表 4 示出基于实施例 1 和相应比较聚合物的坍落流动度 (slump-flow) 的结果。使用相同的剂量, 此处也可观察到相当的性能。这进一步证实了本发明共聚物的加入导致混凝土具有相当的稠度和正如使用已成功使用的高性能超增塑剂参照物时一样好的加工性能。

[0073] 从比较实验结果得到的总体结论:

[0074] 以上实验示出基于本发明共聚物的超增塑剂的品质出色。所述性能与已在实践中证明了其价值的基于乙烯氧基亚丁基聚(乙二醇)的高性能聚合物相当。