

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610006327.5

[51] Int. Cl.

C04B 24/22 (2006.01)

C04B 28/00 (2006.01)

C04B 103/40 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年7月15日

[11] 授权公告号 CN 100513344C

[22] 申请日 2006.1.16

[21] 申请号 200610006327.5

[30] 优先权

[32] 2005.1.31 [33] JP [31] 023965/2005

[73] 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 倭富士樱 藤田修一

[56] 参考文献

US20030224119A1 2003.12.4

US5206336A 1993.4.27

US20040028876A1 2004.2.12

US3954677A 1976.5.4

US6362275B1 2002.3.26

US6774146B2 2004.8.10

审查员 李 阳

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 陈建全

权利要求书2页 说明书9页

[54] 发明名称

萘磺酸甲醛缩合物的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种能够容易地制造未反应的甲醛量减少了的萘磺酸甲醛缩合物水溶性盐的方法，其中在使萘磺酸和甲醛进行缩合反应来制造萘磺酸甲醛缩合物时，在缩合反应结束后向反应体系中添加亚硫酸盐。在得到水泥分散剂组合物时，设有缩合物的中和工序。

1. 一种萘磺酸甲醛缩合物的制造方法，其包含下述工序：使萘磺酸和甲醛进行缩合反应的缩合反应工序（I）、向含有该缩合反应工序（I）中所得到的缩合物的反应体系中添加亚硫酸盐的工序（II）、以及从该工序（II）的反应体系中除去水不溶物的工序（III）。

2. 如权利要求 1 所述的萘磺酸甲醛缩合物的制造方法，其中，亚硫酸盐为二价金属盐。

3. 如权利要求 1 所述的萘磺酸甲醛缩合物的制造方法，其中，相对于 1 摩尔未反应的甲醛，添加 0.5~5 摩尔的亚硫酸盐。

4. 一种萘磺酸甲醛缩合物的水溶性盐的制造方法，其包含下述工序：使萘磺酸和甲醛进行缩合反应的缩合反应工序（I）、向含有该缩合反应工序（I）中所得到的缩合物的反应体系中添加亚硫酸盐的工序（II）、以及从该工序（II）的反应体系中除去水不溶物的工序（III），并在所述缩合反应工序（I）之后进行缩合物的中和。

5. 如权利要求 4 所述的萘磺酸甲醛缩合物的水溶性盐的制造方法，其中，亚硫酸盐为二价金属盐。

6. 如权利要求 4 所述的萘磺酸甲醛缩合物的水溶性盐的制造方法，其中，相对于 1 摩尔未反应的甲醛，添加 0.5~5 摩尔的亚硫酸盐。

7. 一种可通过权利要求 1 所述的制造方法得到的萘磺酸甲醛缩合物。

8. 一种可通过权利要求 4 所述的制造方法得到的萘磺酸甲醛缩合物的水溶性盐。

9. 一种含有权利要求 7 所述的萘磺酸甲醛缩合物的水泥分散剂。

10. 权利要求 9 所述的水泥分散剂, 其中, 甲醛为 110mg/kg 以下、重均分子量为 10000 以上。

11. 一种含有权利要求 8 所述的萘磺酸甲醛缩合物的水溶性盐的水泥分散剂。

12. 权利要求 11 所述的水泥分散剂, 其中, 甲醛为 110mg/kg 以下、重均分子量为 10000 以上。

13. 一种水泥组合物, 其含有水泥、水以及权利要求 9~12 中任一项所述的水泥分散剂。

14. 一种水泥分散剂的制造方法, 其包含下述工序: 使萘磺酸和甲醛进行缩合反应的缩合反应工序 (I)、向含有该缩合反应工序 (I) 中所得到的缩合物的反应体系中添加亚硫酸盐的工序 (II)、以及从该工序 (II) 的反应体系中除去水不溶物的工序 (III), 并在所述缩合反应工序 (I) 之后进行缩合物的中和。

萘磺酸甲醛缩合物的制造方法

技术领域

本发明涉及萘磺酸甲醛缩合物的制造方法、由该制造方法可得到的萘磺酸甲醛缩合物或其水溶性盐、含有该萘磺酸甲醛缩合物或其水溶性盐的水泥分散剂、以及添加有该水泥分散剂的水泥组合物。

背景技术

萘磺酸甲醛缩合物的水溶性盐（以下也称为萘系缩合物盐）是通过甲醛的缩合反应而被高分子化的物质，一直以来多被用于水泥分散剂用途（JP-B 41-11737、水泥技术年报 1964 “关于水泥分散剂的研究”（200~204 页））。当将萘系缩合物盐作为水泥分散剂而添加到水泥组合物中时，则使该组合物的流动性增大。结果可知，显示了水泥组合物的水/水泥比减少、混凝土强度增大等优选的效果。

JP-A 4-211046 和 JP-A 5-320120 公开了在萘磺酸甲醛缩合物的制造中，游离或未反应的福尔马林减少。

近年来，以甲醛为起因的不健康建筑物（sick house）症候群成为问题，关于萘系缩合物盐，今后可以预测残存的未反应的甲醛也会成为问题。期待着含有这样萘系缩合物盐的水泥分散剂、含有该水泥分散剂的水泥组合物能够作为品质稳定、减少了从固化体中被释放的甲醛并且对环境造成的负担小的制品来利用。

发明内容

本发明涉及一种萘磺酸甲醛缩合物的制造方法，其包含下述工序：使萘磺酸和甲醛进行缩合反应的缩合反应工序（I）；向含有该缩合反应工序（I）中所得到的缩合物的反应体系中添加亚硫酸盐的工序（II）；

以及从该工序（II）的反应体系中除去水不溶物的工序（III）。

另外，本发明涉及一种萘磺酸甲醛缩合物的水溶性盐的制造方法，其包含上述工序（I）~（III），并在上述缩合反应工序（I）之后进行缩合物的中和。

另外，本发明还涉及通过上述本发明的制造方法可得到的萘磺酸甲醛缩合物或其水溶性盐、含有该萘磺酸甲醛缩合物水溶性盐的水泥分散剂、以及含有水泥、水和该水泥分散剂的水泥组合物。

而且，本发明还涉及一种水泥分散剂的制造方法，其包含下述工序：使萘磺酸和甲醛进行缩合反应的缩合反应工序（I）、向含有该缩合反应工序（I）中所得到的缩合物的反应体系中添加亚硫酸盐的工序（II）、以及从该工序（II）的反应体系中除去水不溶物的工序（III），并在上述缩合反应工序（I）之后进行缩合物的中和。

并且，本发明为一种水泥分散剂，其含有甲醛为 110mg/kg 或以下或者 110ppm 或以下、且重均分子量为 10000 或以上的萘磺酸甲醛缩合物或其水溶性盐。

具体实施方式

作为减少萘系的未反应甲醛量的方法，据认为有：在萘磺酸和甲醛的缩合反应中，（1）减少加入的甲醛量的比例；（2）提高反应温度、从而提高甲醛的反应率等。

但是，（1）的方法不仅妨碍了高分子化，而且为达到规定分子量必须大幅度地延长缩合时间。另外，由于一般来说在萘缩合物的制造中，缩合反应是在水体系中进行，因此（2）的方法不能达到 100~105℃或更高的高温。总之，为了得到作为水泥分散剂的分子量，利用（1）、（2）的方法都难以高分子化、无法获得规定的分散性能，而且为了进行高分子化必须大幅度地延长缩合时间。

本发明的目的在于提供一种能够容易地制造未反应的甲醛量减少、品质稳定、对环境造成的负担小、且适合作为水泥分散剂的萘磺酸甲醛

缩合物水溶性盐的方法。

通过本发明，可以提供能够容易地制造未反应的甲醛量减少、品质稳定、对环境造成的负担小、且适合作为水泥分散剂的萘磺酸甲醛缩合物的水溶性盐的方法。因此，能够提供未反应的甲醛量减少、品质稳定且对环境造成的负担小的萘磺酸甲醛缩合物水溶性盐、含有该水溶性盐的水泥分散剂以及含有该分散剂的水泥组合物。

与以前提出的上述(1)、(2)的方法不同，本发明提出了用亚硫酸盐将未反应的甲醛作为水不溶物而除去的方法。

即，本发明为一种萘磺酸甲醛缩合物的制造方法，其包含下述工序：使萘磺酸和甲醛进行缩合反应的缩合反应工序(I)、向含有该缩合反应工序(I)中所得到的缩合物的反应体系中添加亚硫酸盐的工序(II)、以及从该工序(II)的反应体系中除去水不溶物的工序(III)。或者，本发明为一种萘磺酸甲醛缩合物的水溶性盐的制造方法，其包含下述工序：使萘磺酸和甲醛进行缩合反应的缩合反应工序(I)、向含有该缩合反应工序(I)中所得到的缩合物的反应体系中添加亚硫酸盐的工序(II)、以及从该工序(II)的反应体系中除去水不溶物的工序(III)，并在前述缩合反应工序(I)之后进行缩合物的中和。这样，在萘磺酸和甲醛的缩合反应结束后，向反应体系中添加亚硫酸盐，从而将未反应的甲醛作为水不溶物而除去。

本发明中所选定的亚硫酸盐，在甲醛的水不溶物的形成能力上优异、且能够达到充分的除去效果。用其它的无机盐则无法充分地得到这种效果。因此，可以不必延长缩合反应的条件或缩合时间，而减少未反应甲醛的量。本发明的制造方法由于能够得到溶解有萘磺酸甲醛缩合物水溶性盐的水溶液，因此能够直接供给于各种用途，优选用于水泥分散剂。

能够得到甲醛含量为 110mg/kg 或以下的萘磺酸甲醛缩合物的水溶性盐。

本发明中使用的亚硫酸盐优选为钠盐等一价金属盐，钙盐、镁盐等

二价金属盐，而从将甲醛作为水不溶物而除去的方面考虑，优选钙盐。

另外，从反应效率、在过滤工序中的负担、减少未反应的甲醛量的观点考虑，亚硫酸盐的添加量优选的是，相对于缩合反应后的反应体系中所存在的未反应的甲醛 1 摩尔，亚硫酸盐优选为 0.5~5 摩尔，更优选为 0.8~3 摩尔，进一步优选为 1~3 摩尔。

并且，在制造萘磺酸甲醛缩合物的水溶性盐时，从防止容器腐蚀等的观点考虑，优选在缩合反应工序（I）之后进行缩合物的中和。中和优选在工序（III）之前进行，另外优选在工序（II）中将中和剂与亚硫酸盐一起添加，从而进行未反应的甲醛的水不溶物的形成和中和。从抑制保存容器的腐蚀的观点考虑，中和优选在反应体系的 pH 达到 20℃ 时为 4~12 的范围时进行。作为中和剂，可以使用氢氧化钙、氢氧化钠、碳酸钙等，从发挥亚硫酸盐的添加效果（将未反应的甲醛变为水不溶物的效果）的观点考虑，优选碳酸钙。中和剂相对于萘磺酸和未反应的硫酸，优选分别添加 1.0~1.1 摩尔倍。即，中和剂相对于萘磺酸，优选添加 1.0~1.1 摩尔倍；中和剂相对于未反应的硫酸，优选添加 1.0~1.1 摩尔倍。这样的水溶性盐通常是作为溶解有该水溶性盐的水溶液而获得。

下面简单地说明一例作为水泥分散剂的萘磺酸甲醛缩合物水溶性盐的制造方法。

首先，为了得到萘磺酸，相对于 1 摩尔的萘，使用 1.2~1.4 摩尔比的硫酸，并在 150~165℃ 下反应 2~5 小时，得到磺化物。接着，在 85~95℃ 下、3~6 个小时内滴加福尔马林，使得甲醛相对于 1 摩尔的所述磺化物达到 0.95~0.99 摩尔，在 95~105℃ 下进行缩合反应[工序（I）]。向缩合物中加入水、中和剂（例如碳酸钙）和亚硫酸盐，在 80~95℃ 下进行中和工序，同时将未反应的醛变成水不溶物[工序（II）和中和]。中和剂相对于萘磺酸和未反应的硫酸，优选分别添加 1.0~1.1 摩尔倍。另外，亚硫酸盐相对于 1 摩尔的未反应甲醛，优选添加 0.5~5 摩尔。反应体系中的未反应甲醛的量可以通过后述的实施例的方法来测定。之后，通过常用方法来除去水不溶物的工序，优选通过过滤进行分离[工序（III）]、

从而得到萘磺酸甲醛缩合物水溶性盐的水溶液。该水溶液可以直接、或者适当添加其它成分来作为水泥分散剂组合物使用。该水溶液的固形分量浓度也取决于用途，作为水泥分散剂用，优选 30~45 重量%。而且，根据需要，可以干燥该水溶液，使粉末化，从而得到粉末状的萘磺酸甲醛缩合物水溶性盐，也可以将其用于粉末状的水泥分散剂。干燥、粉末化可以通过喷雾干燥、滚筒式干燥、冻结干燥等来进行。

通过本发明的制造方法可得到的萘磺酸甲醛缩合物或其水溶性盐，优选重均分子量为 10000 或以上，更优选为 10000~15000。该分子量是通过液相色谱法（标准物质为聚苯乙烯磺酸钠）来测定的。

另外，关于萘磺酸甲醛缩合物水溶性盐，所谓的水溶性是指能够制造固形分量浓度为 10 重量%或以上的水溶液的物质。

将萘磺酸甲醛缩合物作为水泥分散剂使用时，相对于 100 重量份的水泥，优选为 0.05~3 重量份、更优选为 0.1~2 重量份，进一步优选为 0.2~1 重量份。

通过混合本发明的水泥分散剂、水泥和水，可以得到水泥组合物。水/水泥重量比（W/C）优选为 20~60%，更优选为 25~50%，进一步优选为 30~45%。

作为水泥，可以是普通硅酸盐水泥、二钙硅酸盐水泥、中热水泥、快硬水泥、超快硬水泥、耐硫酸水泥等水泥，还可以是向这些水泥中添加了高炉炉渣、飘尘、硅粉、石粉（碳酸钙粉末）等的水泥。

并且，水泥组合物中还可以含有骨料。作为骨料，可以列举出砂和砂砾。此时，水硬性组合物可以作为砂浆或混凝土使用。

本发明的水泥组合物，除了可以用于生混凝土、混凝土振动制品领域外，还可以用于自流平用、耐火物用、石膏用、石膏浆用、轻质或重质混凝土用、AE 用、修补用、预包装用、混凝土导管用、水泥灌浆用、地基改良用、寒冬用等各种混凝土中。

实施例

以下的实施例就本发明的实施进行说明。实施例是就本发明的示例进行说明，并不用来限定本发明。

通过以下的比较例和实施例来制造萘系缩合物盐，并进行作为水泥分散剂的性能评价。结果示于表 1。

（未反应甲醛量的测定方法）

反应体系中的未反应甲醛的量，是使用将 1g 含有萘系缩合物盐的反应生成物（固形分量浓度为 40 重量%）溶解在 100ml 蒸馏水中后，对该水溶液进行 2, 4-二硝基苯腈衍生化处理的液相色谱来进行定量。标准物质使用甲醛的 2, 4-二硝基苯腈衍生物。液相色谱法的测定条件如下所示。

柱型：L-Column-ODS(4.6 ϕ \times 150 mm)

洗脱液：水/乙腈=1/1

流速：1.0 ml/min

检测器：UV 360nm

（萘系缩合物盐的分子量）

萘系缩合物盐的分子量是调整为 0.2%的水溶液，并用液相色谱法来测定，用重均分子量来表示。标准物质使用聚苯乙烯磺酸钠。液相色谱法的测定条件如下所示。

柱型：G4000SW_{XL}+G2000SW_{XL} (7.8 ϕ \times 300 mm)

洗脱液：30 mM 醋酸钠水溶液/乙腈=6/4

流速：0.7 ml/min

检测器：UV 280nm

（作为水泥分散剂的性能评价）

对萘系缩合物盐作为水泥分散剂的性能进行了评价。将在 300g 水中溶解有 1000g 普通硅酸盐水泥（太平洋水泥社制）和相对于水泥为 1 重量%（固形分量换算）的萘系缩合物盐而得到的物质，根据 JIS-R5201，

用砂浆混合机以低速 1 分钟、高速 2 分钟进行混合后，填充至维卡特针锥体中。将锥体表面弄平滑，测定拉起后的展宽（mm）。

比较例 1

在 1 摩尔萘中使 1.28 摩尔硫酸在 150℃~160℃下反应 3 小时而得到的磺化物中加入 44g 水，并于 90℃、在 3 个小时内滴加 0.98 摩尔的福尔马林（37%）（作为甲醛，以下相同）。滴加后，在 98℃~102℃下进行 10 小时的缩合反应。向缩合物中加入水和中和量的碳酸钙进行中和。中和后的 pH 约为 6。之后过滤，将萘系缩合物的钙盐（以下表示为 Ca 盐）浓度调整为 40 重量%固形分量。此时未反应的甲醛量为 660ppm（mg/kg），Ca 盐的分子量为 13200。使用所得到的水溶液进行作为水泥分散剂的性能评价。

比较例 2

在 1 摩尔萘中使 1.28 摩尔硫酸在 150℃~160℃下反应 3 小时而得到的磺化物中加入 44g 水，并于 80℃~90℃、在 3 个小时内滴加 0.95 摩尔的福尔马林（37%）。滴加后，在 98℃~102℃下进行 10 小时的缩合反应。向缩合物中加入水和中和量的碳酸钙进行中和。中和后的 pH 约为 6。之后过滤，将 Ca 盐浓度调整为 40 重量%固形分量。此时未反应的甲醛量为 450ppm（mg/kg），Ca 盐的分子量为 8500。使用所得到的水溶液进行作为水泥分散剂的性能评价。

比较例 3

在 1 摩尔萘中使 1.28 摩尔硫酸在 150℃~160℃下反应 3 小时而得到的磺化物中加入 44g 水，并于 90℃、在 3 个小时内滴加 0.95 摩尔的福尔马林（37%）。滴加后，在 98℃~102℃下进行 18 小时的缩合反应。向缩合物中加入水和中和量的碳酸钙进行中和。中和后的 pH 约为 6。之后过滤，将 Ca 盐浓度调整为 40 重量%固形分量。此时未反应的甲醛量

为 410ppm (mg/kg), Ca 盐的分子量为 11100。使用所得到的水溶液进行作为水泥分散剂的性能评价。

比较例 4

在 1 摩尔萘中使 1.28 摩尔硫酸在 150°C~160°C 下反应 3 小时而得到的磺化物中加入 44g 水, 并于 90°C、在 3 个小时内滴加 0.98 摩尔的福尔马林 (37%)。滴加后, 在 98°C~102°C 下进行 18 小时的缩合反应。向缩合物中加入水和中和量的碳酸钙进行中和。中和后的 pH 约为 6。之后过滤, 将 Ca 盐浓度调整为 40 重量%固形分量。此时未反应的甲醛量为 440ppm (mg/kg), Ca 盐的分子量为 16300。使用所得到的水溶液进行作为水泥分散剂的性能评价。

比较例 5

按照比较例 1 的合成方法进行缩合反应后, 向缩合物中加入水和中和量的碳酸钙以及与表 1 中所示的未反应甲醛量相对量的碳酸钠, 进行中和。中和后的 pH 约为 6。之后, 与比较例 1 同样, 进行过滤, 将 Ca 盐浓度调整为 40 重量%固形分量。此时未反应的甲醛量、分子量示于表 1。使用所得到的水溶液进行作为水泥分散剂的性能评价。

实施例 1~9

按照比较例 1 的合成方法进行缩合反应后, 向缩合物中加入水和中和量的碳酸钙以及表 1 中所示种类、与未反应甲醛量相对量的亚硫酸盐, 进行中和。中和后的 pH 约为 6。之后, 与比较例 1 同样, 进行过滤, 将 Ca 盐浓度调整为 40 重量%固形分量。此时未反应的甲醛量、分子量示于表 1。使用所得到的水溶液进行作为水泥分散剂的性能评价。

表 1

		未反应的甲醛量 (ppm 或 mg/kg)	缩合反应后的添加化合物		分子量	分散性能 (mm)
			种类	添加量 (摩尔)		
比 较 例	1	660	—	—	13200	253
	2	450	—	—	8500	194
	3	410	—	—	11100	223
	4	440	—	—	16300	245
	5	650	碳酸钠	1.0	13200	252
实 施 例	1	45	亚硫酸钙	0.8	13100	254
	2	18	亚硫酸钙	1.0	13400	251
	3	19	亚硫酸钙	1.5	13500	257
	4	18	亚硫酸钙	2.0	13200	253
	5	21	亚硫酸钙	3.0	13700	250
	6	23	亚硫酸钙	5.0	13100	258
	7	32	亚硫酸镁	1.0	13300	255
	8	105	亚硫酸钠	1.0	13200	252
	9	43	亚硫酸钠	1.5	13400	254

*表 1 中，亚硫酸盐的添加量为每 1 摩尔未反应甲醛的添加量（摩尔）。