



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114929644 A

(43) 申请公布日 2022.08.19

(21) 申请号 202180007753.3

(22) 申请日 2021.01.19

(30) 优先权数据

20153474.0 2020.01.23 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.06.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/050979 2021.01.19

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2021/148365 DE 2021.07.29

(71) 申请人 SIKA技术股份公司

地址 瑞士巴尔

(72) 发明人 D·慕斯-柯恩 R·萨希纳基克

C·汉佩尔 J·齐默尔曼

N·贾吉尔斯基

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 冯奕

(51) Int.Cl.

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 28/10 (2006.01)

C04B 28/14 (2006.01)

C04B 28/16 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 103/40 (2006.01)

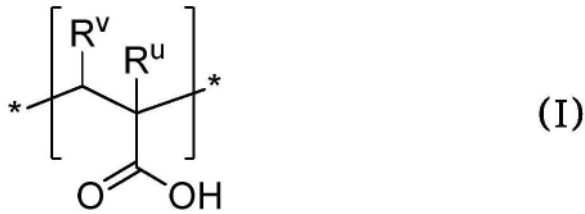
权利要求书3页 说明书14页

(54) 发明名称

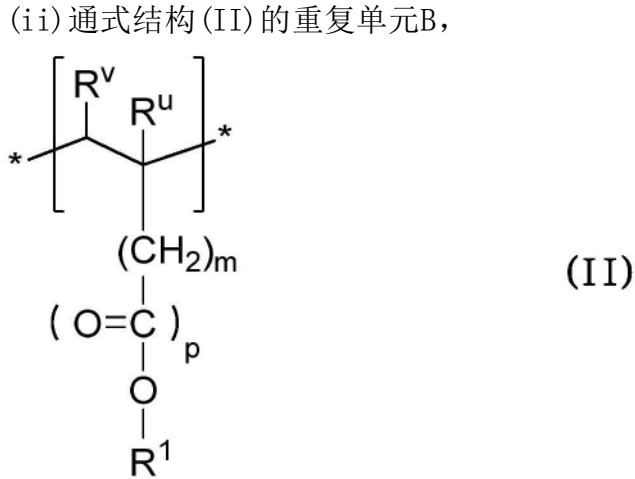
用于制备固体形式的分散剂的方法及其在
矿物粘结剂组合物中的用途

(57) 摘要

本发明涉及用于制备粉状分散剂的方法,所述分散剂包含至少90重量%的至少一种聚羧酸酯醚类型的共聚物CP。所述粉状分散剂易于分散在水中。本发明还涉及所述粉状分散剂在矿物粘结剂组合物(特别是干砂浆、混凝土或石膏制剂)中的用途。



和



其中

R^u 、 R^v 、 m 、 p 和 R^1 以及摩尔比A:B如权利要求1中所定义，

其特征在于，所述方法由以下步骤组成：

a) 制备共聚物CP、至少一种碱和水的混合物，其中碱与共聚物CP的摩尔比选择为使得中和度为至少55%、优选至少75%、更优选至少95%、特别优选至少100%、特别是至少110%，

b) 干燥来自步骤a)的经中和的水性制剂，和

c) 粉碎步骤b)中获得的材料。

3. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，所述一种或多种共聚物CP有至少34mol%、优选至少50mol%、更优选至少75mol%、特别优选至少90mol%、特别是100mol%由重复单元A和B组成。

4. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法，其特征在于，步骤a)的混合物中水的份数为10-90重量%、优选10-60重量%、特别优选10-40重量%、特别是10重量%，分别基于混合物的总重量计。

5. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法，其特征在于，所述碱选自碱金属和碱土金属的氧化物、氢氧化物、碳酸氢盐和/或碳酸盐，特别是选自： LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 NaHCO_3 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 CaO 、 MgO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 或其混合物。

6. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法，其特征在于，在步骤b)中将经中和的水性制剂在20-180°C的温度下干燥。

7. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法，其特征在于，在步骤b)中将经中和的水性制剂在常压下干燥。

8. 根据权利要求1-6中至少一项所述的方法，其特征在于，在步骤b)中将经中和的水性制剂在900mbar或更低，优选500mbar或更低的压力下干燥。

9. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其特征在于,固体分散剂为粉末。

10. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其特征在于,固体分散剂的粒径分布为D90值<300 μm 、优选<270 μm 、特别是<255 μm ,D10值<60 μm 、优选<50 μm 、特别是<45 μm ,并且D50值在70-130 μm 、优选75-120 μm 、特别是80-110 μm 之间。

11. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其特征在于,固体分散剂还包含选自杀生物剂、抗氧化剂和/或抗结块剂的其它物质。

12. 通过根据权利要求1-11中至少一项所述的方法获得的固体分散剂。

13. 根据权利要求12所述的固体分散剂在矿物粘结剂组合物中的用途。

14. 矿物粘结剂组合物,包含:

a) 5-60重量%、优选10-45重量%、特别优选12-30重量%的一种或多种选自如下的矿物粘结剂:波特兰水泥、铝酸盐水泥、硫铝酸钙水泥、硫酸钙二水合物、 α -硫酸钙半水合物、 β -硫酸钙半水合物、硬石膏、石灰、矿渣、粉煤灰、微硅粉、偏高岭土、凝灰岩、浮石凝灰岩、火山灰和煅烧油页岩,

b) 0.01-10重量%、优选0.05-5重量%、特别优选0.1-2重量%、特别是0.15-0.8重量%的至少一种根据权利要求12所述的固体分散剂,

c) 30-90重量%、优选40-80重量%、特别是40-75重量%的至少一种选自如下的掺加料:石灰石、石英粉、砂、砾和颜料。

15. 矿物粘结剂组合物,包含:

a) 30-99.9重量%、优选50-99重量%、特别是60-95重量%的一种或多种选自如下的矿物粘结剂:硫酸钙二水合物、 α -硫酸钙半水合物、 β -硫酸钙半水合物和硬石膏,

b) 0.01-10重量%、优选0.05-5重量%、特别优选0.1-2重量%、特别是0.15-0.8重量%的至少一种根据权利要求12所述的固体分散剂,

c) 任选0.5-25重量%、优选1-15重量%、特别是1-5重量%的一种或多种选自如下的矿物粘结剂:波特兰水泥、铝酸盐水泥、硫铝酸钙水泥、石灰、矿渣、粉煤灰、微硅粉、偏高岭土、凝灰岩、浮石凝灰岩、火山灰和煅烧油页岩,

d) 任选的,选自如下的掺加料:石灰石、石英粉、砂、砾和颜料。

用于制备固体形式的分散剂的方法及其在矿物粘结剂组合物中的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备粉状分散剂的方法,所述粉状分散剂包含至少一种聚羧酸酯醚(Polycarboxylatether)类型的共聚物CP。粉状分散剂可以容易地分散在水中。本发明还涉及这种粉状分散剂在矿物粘结剂组合物中的用途。

背景技术

[0002] 聚羧酸酯和聚亚烷基二醇的共聚物,所谓的聚羧酸酯醚(PCE),多年来已知作为水性分散体(特别是矿物粘结剂的水性分散体)的分散剂。PCE充当流动剂,减少为使给定未固化矿物粘结剂组合物实现给定流动性所需的水量。降低矿物粘结剂组合物(特别是水泥组合物)中的水含量是希望的,因为这会导致未固化组合物中固体成分的分离减少且经固化组合物的抗压强度增加。

[0003] PCE通常以水溶液形式制得或以聚合物水溶液的形式出现。这些水溶液的缺点是运输成本高,因为还必须同时运输高比例的溶剂。此外,水溶液对霜冻敏感,这意味着它们一方面会冻结,而另一方面在低温储存条件下会结晶出固体。这需要特殊的储存条件。使PCE以固体形式(例如粉末形式)存在可以克服这些缺点。对于各种用途,还希望PCE以粉末形式存在。例如,使用粉状PCE会明显简化干砂浆的制备。

[0004] WO 2003/080714(Sika(瑞士))描述了通过粉碎冷却的聚合物熔体来制备聚羧酸酯醚型的固体聚合物。所获得的聚合物粉末的缺点是它们具有相当低的熔点或软化点,因此在升高的温度下,例如在储存或运输过程中,可能会发生不希望的熔化过程或软化过程和例如结块。

[0005] CN 101824125(Jiangsu Dingda)描述了一种通过喷雾干燥将PCE转化为粉末形式的方法。然而,喷雾干燥方法的缺点是干燥过程中聚合物受到的高热负荷,这会导致不希望的分解反应。此外,喷淋塔中还存在粉尘爆炸的风险,这导致生产运行中的安全措施支出增加。

[0006] WO 2006/129883(Nippon Shokubai)公开了基于聚羧酸酯醚的粉状分散剂,其可以例如以薄膜干燥法制得。聚羧酸酯醚可以有至多50%被中和。就PCE在水中的溶解度以及PCE对矿物粘结剂组合物的可加工性的影响而言,聚合物较高的中和度被描述为不利的。

[0007] 因此,需要可以将基于聚羧酸酯醚的聚合物分散剂转化为固体粉末并且克服上述缺点的方法。

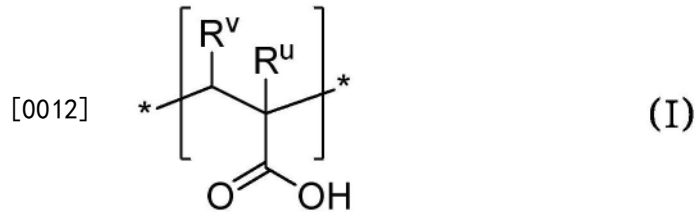
发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种改进的方法,通过该方法可以获得固体形式的分散剂,其中所述分散剂包含基于聚羧酸醚和/或聚羧酸酯的共聚物或由其组成。特别地,固体形式的共聚物应具有特别高的熔点或软化点以避免储存和运输过程中的困难。

[0009] 出人意料地发现,根据权利要求1所述的方法实现所述目的。

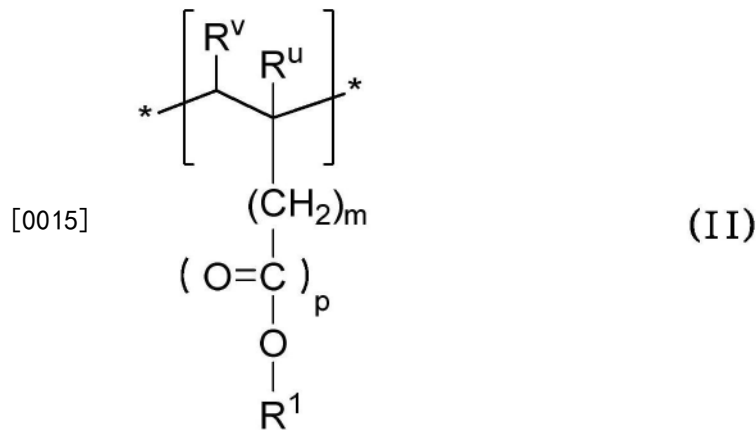
[0010] 因此,本发明的主题是用于制备固体形式的分散剂的方法,其中所述分散剂包含至少90重量%、优选至少95重量%、特别是至少98.5重量%的共聚物CP,所述共聚物CP包含

[0011] (i) 通式结构(I)的重复单元A,



[0013] 和

[0014] (ii) 通式结构(II)的重复单元B,



[0016] 其中

[0017] 每个R^u彼此独立地表示氢或甲基,

[0018] 每个R^v彼此独立地表示氢或COOM,其中M彼此独立地是H、碱金属或碱土金属,

[0019] m=0、1、2或3,

[0020] p=0或1,

[0021] 每个R¹彼此独立地表示-[YO]_n-R⁴,其中Y表示C2至C4亚烷基并且R⁴表示H、C1至C20的烷基、环己基或烷芳基,并且n=2-350,并且

[0022] 共聚物CP中的重复单元A和B的摩尔比A:B为10:90-90:10,其特征在于,所述方法包括以下步骤或由以下步骤组成:

[0023] a) 制备至少一种共聚物CP、至少一种碱和水的混合物,其中碱与共聚物CP的摩尔比选择为使得中和度为至少55%、优选至少75%、更优选至少95%,特别优选至少100%,特别是至少110%,

[0024] b) 任选地干燥来自步骤a)的经中和的水性制剂,和

[0025] c) 任选地粉碎步骤b)中获得的材料。

[0026] 已经发现,在根据本发明的方法中通过中和共聚物CP获得固体形式的分散剂,所述分散剂具有>50℃、优选>100℃、特别优选>180℃、特别是>220℃的熔点或软化点。具有如此高熔点或软化点的固体聚合物的优点是它们在储存和运输过程中不再熔化,因此结块较少。

[0027] 还发现,共聚物CP的塑化效果在低中和度时首先降低,并且只有在较高中和度时才再次增加。这意味着,例如,包含中和共聚物CP的石膏混合物只有在共聚物CP的中和度>

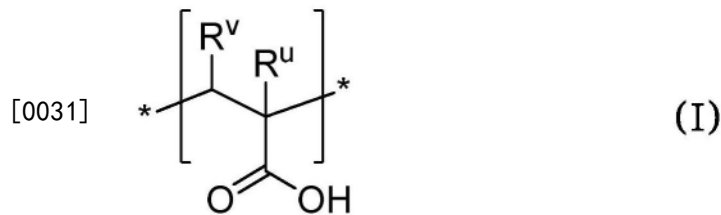
100%时才能显示出与包含未中和形式的相同共聚物CP的相同石膏混合物相同的流动行为。高塑化效果是令人期望的。

[0028] 最后发现,中和度较高的共聚物CP比中和度较低的同共聚物CP对石膏混合物的凝固具有更强的延缓作用。为了确保石膏混合物足够的加工时间,更强的缓凝效果可能是有利的。

具体实施方式

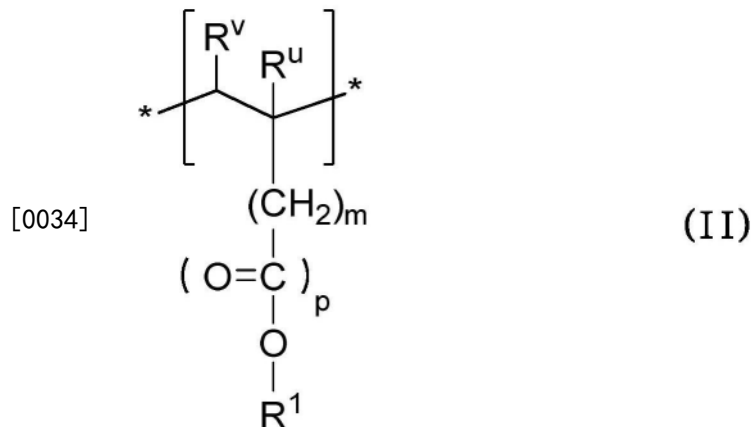
[0029] 在第一方面,本发明涉及用于制备固体形式的分散剂的方法,其中分别基于分散剂的总重量计,所述分散剂包含至少90重量%、优选至少95重量%、特别是至少98.5重量%的至少一种共聚物CP,其中共聚物CP包含以下成分:

[0030] (i) 通式结构(I)的重复单元A,



[0032] 和

[0033] (ii) 通式结构(II)的重复单元B,



[0035] 其中

[0036] 每个R^u彼此独立地表示氢或甲基,

[0037] 每个R^v彼此独立地表示氢或COOM,其中M彼此独立地是H、碱金属或碱土金属,

[0038] m=0、1、2或3,

[0039] p=0或1,

[0040] 每个R¹彼此独立地表示-[YO]_n-R⁴,其中Y表示C2至C4亚烷基并且R⁴表示H、C1至C20的烷基、环己基或烷芳基,并且n=2-350,并且

[0041] 其中共聚物CP中的重复单元A和B的摩尔比A:B为10:90-90:10,

[0042] 其特征在于,所述方法包括以下步骤:

[0043] a) 制备至少一种共聚物CP、至少一种碱和水的混合物,其中碱与共聚物CP的摩尔比选择为使得中和度为至少55%、优选至少75%、更优选至少95%,特别优选至少100%,特别是至少110%,

[0044] b) 任选地干燥来自步骤a) 的经中和的水性制剂, 和

[0045] c) 任选地粉碎步骤b) 中获得的材料。

[0046] 因此, 本发明范围内的分散剂是包含至少90重量%、优选至少95重量%、特别是至少98.5重量%的至少一种如上所述的共聚物CP的聚合物或聚合物混合物。分散剂因此特别是聚羧酸醚或聚羧酸酯或聚羧酸醚和/或聚羧酸酯的混合物。

[0047] 在一个优选的实施方案中, 根据本发明的分散剂仅包含一种共聚物CP。

[0048] 就本发明而言, 分散剂优选用于矿物粘结剂组合物中。本发明的分散剂特别导致矿物粘结剂组合物的需水量降低。这意味着与不含分散剂的相同组合物相比, 当该组合物包含分散剂时, 为矿物粘结剂组合物建立给定流动行为所需的水更少。这相当于塑化效果。该性能通常通过确定扩展度(Ausbreitmass)来测量, 例如根据标准EN 12350-5。

[0049] 术语“固体形式的分散剂”在本发明的范围内被理解为包含至少90重量%, 优选至少95重量%, 特别是至少98.5重量%的如上所述的共聚物CP的聚合物或聚合物混合物, 其在23°C和1bar的压力下以固体聚集态存在。固体形式的分散剂可以特别以粉末、鳞片、丸粒或板片的形式存在。在一个特别优选的实施方案中, 固体分散剂在根据本发明的方法中以粉末形式获得。

[0050] 由根据本发明的方法获得的固体分散剂, 特别是粉状分散剂的粒径分布优选为D90值<300μm、优选<270μm、特别是<255μm, D10值<60μm、优选<50μm、特别是<45μm, 并且D50值在70-130μm、优选75-120μm、特别是80-110μm之间。

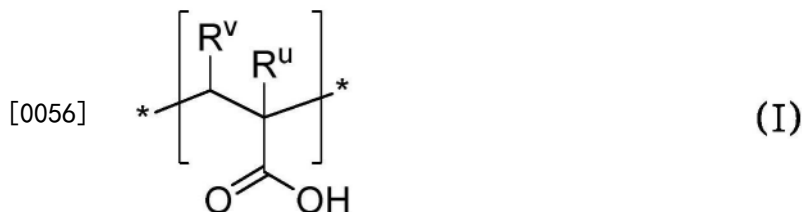
[0051] 在本发明范围内“粒径分布”是将存在的颗粒的相对量与其尺寸相关联的分布函数。粒径分布可以用不同的D值来描述。例如, D10值对应于给定分布中所有颗粒的10%小于且给定分布中所有颗粒的90%大于该值下的颗粒直径。相反, D90值对应于给定分布中所有颗粒的90%小于该值下的直径。除非另有说明, 术语“粒径”对于本发明的目的而言表示固体粒径分布的平均值。该平均值表示为给定粒径分布的D50值, 表示给定分布中所有颗粒的50%小于且给定分布中所有颗粒的50%大于该值下的颗粒直径值。因此, D50值为中值。非球形或不规则颗粒的粒径优选通过等体积球体的等效球形直径表示。

[0052] 粒径分布和各个D值以及上文定义的粒径可以通过激光散射确定, 优选根据标准ISO 13320:2009确定。特别地, 为此目的可以使用Malvern Instruments GmbH(德国)的带有Hydro 2000G分散单元和Mastersizer 2000软件的Mastersizer 2000仪器。

[0053] 本发明的共聚物CP为聚羧酸醚和/或聚羧酸酯。

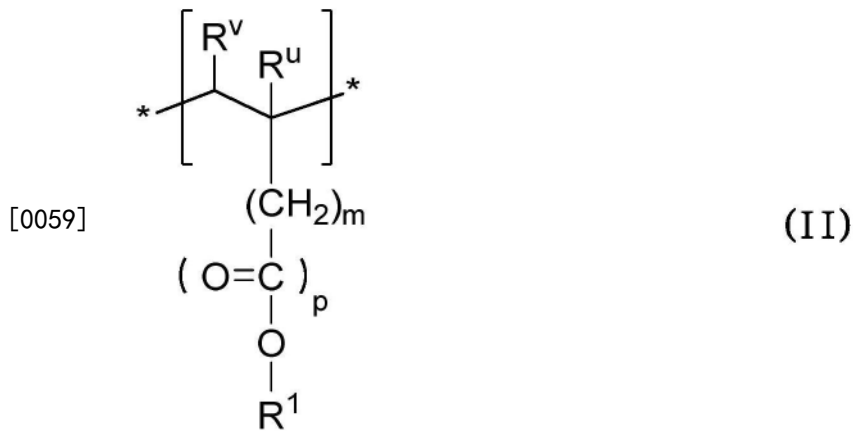
[0054] 本发明的共聚物CP包含

[0055] (i) 通式结构(I)的重复单元A,



[0057] 和

[0058] (ii) 通式结构(II)的重复单元B,



[0060] 其中

[0061] 每个 R^u 彼此独立地表示氢或甲基，

[0062] 每个 R^v 彼此独立地表示氢或 COOM ，其中 M 彼此独立地是 H 、碱金属或碱土金属，

[0063] $m=0, 1, 2$ 或 3 ，

[0064] $p=0$ 或 1 ，

[0065] 每个 R^1 彼此独立地表示 $-\text{[YO]}_n-\text{R}^4$ ，其中 Y 表示 $\text{C}2$ 至 $\text{C}4$ 亚烷基并且 R^4 表示 H 、 $\text{C}1$ 至 $\text{C}20$ 的烷基、环己基或烷芳基，并且 $n=2-350$ ，并且

[0066] 其中共聚物 CP 中的重复单元 A 和 B 的摩尔比 $\text{A}:\text{B}$ 为 $10:90-90:10$ 。

[0067] 在一个优选实施方案中， $n=10-250$ 、更优选 $30-200$ 、特别优选 $35-200$ 、特别是 $40-110$ 。

[0068] 在一个特别优选的实施方案中，共聚物 CP 包含通式结构(I)的重复单元 A 以及通式结构(II)的重复单元 B ，其中 A 与 B 的摩尔比为 $20:80-80:20$ 、更优选 $30:70-80:20$ 、特别是 $35:65-75:25$ 。

[0069] 共聚物 CP 优选具有 $1000-1000000$ 、特别优选 $1500-500000$ 、非常特别优选 $2000-100000$ 、特别是 $3000-75000$ 或 $3000-50000\text{g/mol}$ 的平均摩尔质量 M_w 。在本文中通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用聚乙二醇(PEG)作为标样确定摩尔质量 M_w 。所述技术是本领域技术人员已知的。

[0070] 根据本发明的共聚物 CP 可以是无规或非无规共聚物。非无规共聚物特别是交替共聚物或嵌段或梯度共聚物或其混合物。

[0071] 根据具体实施方案，共聚物 CP 中重复单元 A 和 B 的参数 R^u 、 R^v 、 R^1 、 m 和 p 如下选择：

[0072] R^u 彼此独立地为氢或甲基，

[0073] R^v 为氢

[0074] $m=1$ 或 2

[0075] $p=0$

[0076] 每个 R^1 彼此独立地表示 $-\text{[YO]}_n-\text{R}^4$ ，其中 Y 表示 $\text{C}2$ 至 $\text{C}4$ 亚烷基并且 R^4 表示 H 、 $\text{C}1$ 至 $\text{C}20$ 的烷基、环己基或烷芳基，并且 $n=2-350$ 。

[0077] 根据另一个具体实施方案，共聚物 CP 中重复单元 A 和 B 的参数 R^u 、 R^v 、 R^1 、 m 和 p 如下选择：

[0078] R^u 彼此独立地为氢或甲基，

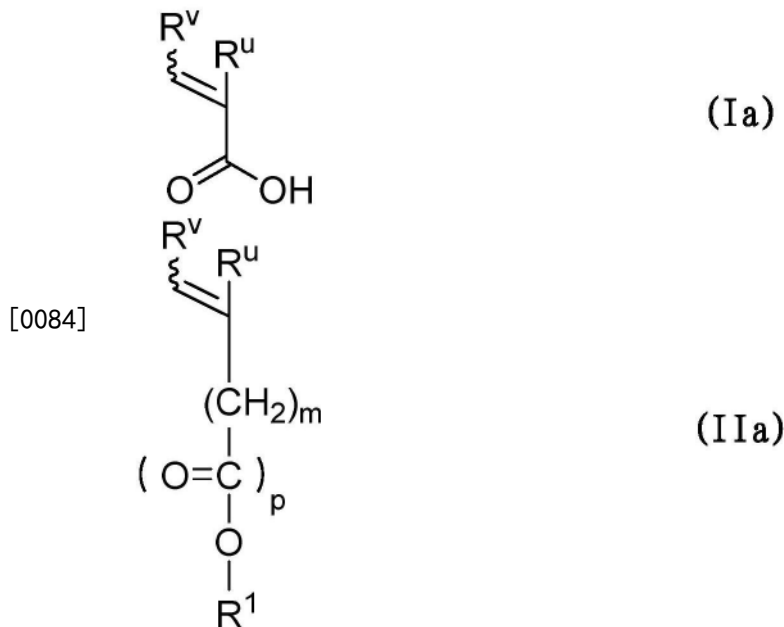
[0079] R^v 为氢

[0080] $m=0$

[0081] $p=1$

[0082] 每个 R^1 彼此独立地表示 $-[YO]_n-R^4$,其中Y表示C2至C4亚烷基并且 R^4 表示H、C1至C20的烷基、环己基或烷芳基,并且 $n=2-350$ 。

[0083] 根据本发明的呈无规共聚物的共聚物CP可以通过包含至少一种通式结构(Ia)的烯属不饱和羧酸单体以及至少一种通式结构(IIa)的烯属不饱和单体的混合物的自由基聚合来制备,



[0085] 其中 R^u 、 R^v 、 m 、 p 、 R^1 和 n 具有上述含义,并且波浪键表示顺式和反式双键异构体或其混合物。

[0086] 进行自由基聚合的合适条件本身是本领域技术人员已知的并且例如描述于EP 1 103570 (Nippon Shokubai) 中。

[0087] 根据本发明的呈非无规共聚物、特别是嵌段共聚物或梯度共聚物的共聚物CP可优选通过活性自由基聚合制备。活性自由基聚合的技术特别是氮氧化物介导的聚合(NMP)、原子转移自由基聚合(ATRP)或可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)。活性自由基聚合基本上在不存在可逆转移反应或终止反应的情况下进行。聚合过程中的活性链端的数目较少且基本上保持恒定。例如在RAFT-聚合的情况下,这通过使用RAFT-试剂和少量引发剂而实现。因此能够实现基本上同时且在整个聚合过程中持续的链生长。这使得可以通过该方法制备嵌段聚合物或梯度共聚物,并且相应地获得聚合物的窄的分子量分布或多分散性。对于常规的“自由基聚合”或以非活性方式进行的自由基聚合,这是不可能的。特别有利地,通过RAFT聚合制备本发明的非无规共聚物。有利的RAFT剂是二硫酯、二硫代氨基甲酸酯、三硫代碳酸酯或黄原酸酯。有利的引发剂是偶氮二异丁腈(AIBN)、 α, α' -偶氮二异丁脒二盐酸盐(AAPH)或偶氮二异丁脒(AIBA)。

[0088] 根据一个特别优选的实施方案,自由基聚合以溶液聚合的形式进行,特别是在含水溶剂中进行。非常特别优选在纯水中进行聚合。优选地,基于存在的单体的总的物质量,用于制备根据本发明的共聚物CP的自由基聚合进行至转化率达到至少75%、优选至少

80%、更优选至少90%、非常特别优选至少95%、尤其是至少98%或更多。

[0089] 根据本发明的共聚物CP也可以通过聚合相似转变反应制备。特别地,根据本发明的共聚物CP可以通过包含通式结构(I)的重复单元的均聚物或共聚物与通式结构(III)的聚亚烷基二醇的酯化来制备, HOR^1 (III),

[0090] 其中 R^1 具有上述含义。

[0091] 通过酯化制备根据本发明的共聚物CP的合适方法本身是本领域技术人员已知的并且例如描述于EP 1138697 (Sika AG) 中。

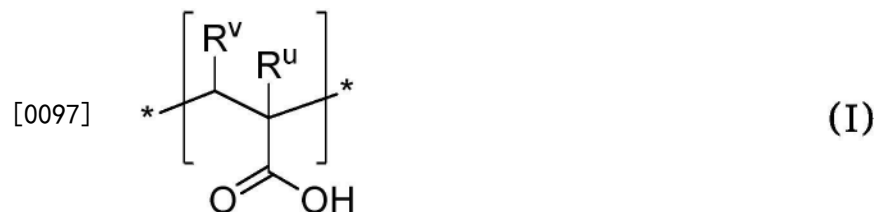
[0092] 在一个特别优选的实施方案中,根据本发明的共聚物CP在通过聚合物相似转变酯化的制备方法中以熔体形式产生,并且在根据本发明的用于制备固体分散剂的方法的步骤a) 中直接以熔体形式使用。

[0093] 除了至少一种通式结构(Ia)的烯属不饱和羧酸单体和至少一种通式结构(IIa)的烯属不饱和大分子单体之外,根据本发明的共聚物CP可以包含一种或多种其它单体M。这些其它单体M可以选自苯乙烯、乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、异戊二烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、丙烯腈、N-乙烯基吡咯烷酮和/或羟烷基(甲基)丙烯酸酯。

[0094] 优选地,基于形成共聚物CP的所有单体计,一种或多种其它单体M的摩尔份数等于或小于66mol%、优选等于或小于50mol%、更优选等于或小于25mol%、特别优选等于或小于10mol%、特别是等于或小于5mol%。在一个非常特别优选的实施方案中,共聚物CP基本上不含其它单体单元M。因此,根据本发明的共聚物CP有至少34mol%、优选至少50mol%、更优选至少75mol%,特别优选至少90mol%,特别是100mol%由重复单元A和B组成。

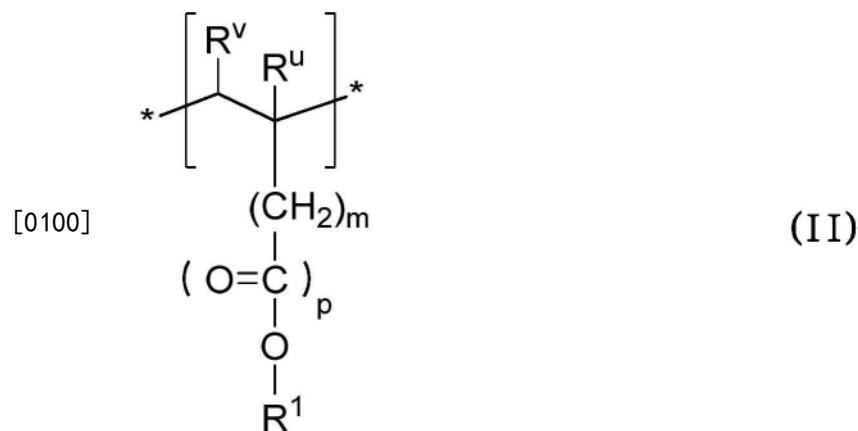
[0095] 在一个非常特别优选的实施方案中,本发明的共聚物CP因此由以下组成

[0096] (i) 通式结构(I)的重复单元A,



[0098] 和

[0099] (ii) 通式结构(II)的重复单元B,



[0101] 其中

[0102] 每个 R^u 彼此独立地表示氢或甲基,

[0103] 每个 R^v 彼此独立地表示氢或 $COOM$,其中 M 彼此独立地是H、碱金属或碱土金属,

[0104] $m=0、1、2$ 或3,

[0105] $p=0$ 或1,

[0106] 每个 R^1 彼此独立地表示 $-[YO]_n-R^4$,其中 Y 表示C2至C4亚烷基并且 R^4 表示H、C1至C20的烷基、环己基或烷芳基,并且 $n=2-350$,

[0107] 其中共聚物CP中的重复单元A和B的摩尔比A:B为10:90-90:10。

[0108] 除了共聚物CP之外,根据本发明的分散剂还可以包含选自杀生物剂、抗氧化剂和/或抗结块剂的其它物质。这些物质在根据本发明的分散剂中的存在量不超过10重量%,优选不超过5重量%,特别是不超过1.5重量%,分别基于分散剂的总重量计。将这些物质添加到根据本发明的分散剂中特别是为了改善稳定性和/或有效性。可以在共聚物CP的制备之前或过程中添加这些物质。然而,也可以在根据本发明方法的任何步骤a) -d) 中添加。

[0109] 合适的抗氧化剂的示例例如描述于W0 00/17263并且包括烷基化酚、烷基化氢醌和亚烷基双酚。抗结块剂的示例是粉末形式的纤维素、硬脂酸镁、碳酸钙、白云石、粘土、高岭土、蛭石、斑脱石、滑石、矿渣、粉煤灰、硅酸盐或铝硅酸盐和二氧化硅,特别是热解二氧化硅或沉淀二氧化硅形式的。

[0110] 在一个具体实施方案中,本发明涉及用于制备固体形式的分散剂的方法,其中分别基于分散剂的总重量计,所述分散剂包含至少90重量%,优选至少95重量%,特别是至少98.5重量%的共聚物CP。

[0111] 在另一个具体实施方案中,本发明涉及用于制备固体形式的分散剂的方法,其中所述分散剂基本上由共聚物CP组成。

[0112] 根据本发明的用于制备固体形式的分散剂的方法包括以下步骤:

[0113] a) 制备至少一种共聚物CP、至少一种碱和水的混合物,其中碱与共聚物CP的摩尔比选择为使得中和度为至少55%、优选至少75%、更优选至少95%,特别优选至少100%,特别是至少110%,

[0114] b) 任选地干燥来自步骤a) 的经中和的水性制剂,和

[0115] c) 任选地粉碎步骤b) 中获得的材料。

[0116] 在一个优选的实施方案中,根据本发明的用于制备固体形式的分散剂的方法由以下步骤组成:

[0117] a) 制备至少一种共聚物CP、至少一种碱和水的混合物,其中碱与共聚物CP的摩尔比选择为使得中和度为至少55%、优选至少75%、更优选至少95%,特别优选至少100%,特别是至少110%,

[0118] b) 干燥来自步骤a) 的经中和的水性制剂,和

[0119] c) 任选地粉碎步骤b) 中获得的材料。

[0120] 在一个非常特别优选的实施方案中,根据本发明的用于制备固体形式的分散剂的方法由以下步骤组成:

[0121] a) 制备共聚物CP、至少一种碱和水的混合物,其中碱与共聚物CP的摩尔比选择为使得中和度为至少55%、优选至少75%、更优选至少95%,特别优选至少100%,特别是至少110%,

[0122] b) 干燥来自步骤a) 的经中和的水性制剂,和

[0123] c) 粉碎步骤b) 中获得的材料。

[0124] 已经证明特别有利的是, 步骤a) 的混合物中水的份数为10-90重量%、优选10-60重量%、特别优选10-40重量%、特别是10重量%, 分别基于混合物的总重量计。在5重量%的水份数下难以中和, 并且无法实现熔点或软化点的提高。

[0125] 在一个特别优选的实施方案中, 步骤a) 中的水性制剂因此有10-90重量%、优选10-60重量%、特别优选10-40重量%、特别是10重量%由水组成和补足100重量%的剩余部分由一种或多种共聚物CP以及至少一种碱组成, 分别基于水性制剂的总重量计。

[0126] 步骤a) 中的混合物可以由本领域技术人员以本身已知的方式制备。特别地, 可以预置至少一种共聚物CP并加入水, 以产生至少一种共聚物CP在水中的溶液或分散体。可以有利地以熔体形式预置共聚物CP。然后将所需量的碱加入到该溶液或分散体中。碱可以以本体形式(特别是以固体、溶液或悬浮液的形式)存在。根据一个优选的实施方案, 将碱以固体形式添加到至少一种共聚物CP的水溶液或悬浮液中。

[0127] 然而, 也可以将碱悬浮或溶解在水中。然后在根据本发明的方法中将碱的水溶液或悬浮液添加到至少一种共聚物CP中。至少一种共聚物CP可以以本体或溶液或分散体的形式存在。当至少一种共聚物CP以本体形式存在时, 可能有利的是, 预置熔体形式的共聚物CP, 然后将碱添加到熔体中。当共聚物CP以溶液或分散体的形式存在时, 其特别是在水中的溶液或分散体。

[0128] 在根据本发明的方法的一个特别有利的实施方案中, 根据步骤a) 制备混合物因此以如下方式进行:

[0129] (i) 预置至少一种熔体形式的共聚物CP,

[0130] (ii) 将至少一种碱溶解或悬浮在水中,

[0131] (iii) 将至少一种碱的水溶液或悬浮体加入到共聚物CP的熔体中。

[0132] 步骤a) 的混合物包含至少一种碱。合适的碱特别是碱金属和碱土金属的氧化物、氢氧化物和碳酸(氢)盐。 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 NaHCO_3 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 CaO 、 MgO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 及其混合物被证明是特别合适的。在一个特别优选的实施方案中, 步骤a) 中的至少一种碱选自碱土金属氧化物或氢氧化物, 特别是 CaO 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

[0133] 在本文中, 中和度对应于在含水介质中由至少一种碱形成的氢氧根离子与共聚物CP的羧酸基团-COOH的摩尔比, 以%表示。因此, 55%的中和度意味着形成的 OH^- 离子与羧酸基团的摩尔比为0.55:1。100%的中和度意味着形成的 OH^- 离子与羧酸基团的摩尔比为1:1。110%的中和度意味着形成的 OH^- 离子与羧酸基团的摩尔比为1.1:1。在后一种情况下, OH^- 离子以化学计量过量存在。在本文中, 特别可以通过假设所用碱在水性介质中完全解离并形成化学计量的 OH^- 离子来计算中和度。

[0134] 已经发现, 至少55%、优选至少75%、更优选至少95%、特别优选至少100%、特别是至少110%的中和度是有利的, 因为由此可以制备具有特别高熔点或软化点的固体分散剂。然而, 大于150%的中和度通常不再有利。

[0135] 中和优选在20-80°C的温度和常压下伴随持续搅拌进行。

[0136] 可以以本领域技术人员本身已知的方式干燥经中和的水性制剂, 例如在滚筒干燥机或带式干燥机中干燥。然而优选的是, 经中和的水性制剂不以喷雾干燥的方法干燥, 因为如前所述, 在所述方法中聚合物分散剂受到的热负荷极高, 并且还增加了粉尘爆炸的风险。

[0137] 分别基于混合物的总重量计,当混合物中的水含量大于或等于13重量%、特别是大于或等于15重量%时,根据本发明的方法特别包括干燥步骤a)中获得的中和混合物的步骤。如果整个混合物中水的份数小于13重量%、特别是份数为10重量%时,则经中和的共聚物CP即使不干燥也可以凝固成固体分散剂。但是通常优选的是,根据本发明的方法包括用于干燥的步骤b)。

[0138] 在一个优选的实施方案中,经中和的水性制剂在步骤b)中在20-180°C的温度下干燥。此处的压力可以是常压。然而,也可以在减压下干燥,例如在900mbar或更低,优选500mbar或更低的压力下。较低的压力能够实现较快的干燥过程和/或降低干燥温度。较快的干燥过程产生粘性降低的固体分散剂。因此特别优选在20-180°C和最大100mbar的压力下进行干燥过程。经干燥的分散剂具有 $\leq 5\%$,优选 $\leq 4\%$ 的残余水分,分别基于经干燥分散剂的总重量计。

[0139] 经干燥分散剂可以特别通过压碎和/或碾磨而被粉碎。合适的磨机例如是锤磨机、胶体磨机、刚玉磨机、球磨机、行星磨机、冲击磨机、管磨机、转子磨机、盘式磨机、切割磨机、振动磨机、喷射磨机、针磨机、鼓式磨机、立式磨机、旋风磨机或辊磨机。在低温研磨过程中进行粉碎可能是特别有利的。粉碎(特别是研磨)因此可以在-196°C和+80°C之间的温度进行。

[0140] 获得的固体形式的分散剂的粒径分布为D90值 $< 300\mu\text{m}$ 、优选 $< 270\mu\text{m}$ 、特别是 $< 255\mu\text{m}$,D10值 $< 60\mu\text{m}$ 、优选 $< 50\mu\text{m}$ 、特别是 $< 45\mu\text{m}$,并且D50值在70-130 μm 、优选75-120 μm 、特别是80-110 μm 之间。

[0141] 在另一方面,本发明涉及通过上述方法获得的固体分散剂。

[0142] 在另一方面,本发明涉及通过上述方法获得的固体分散剂在矿物粘结剂组合物中的用途。

[0143] 在本文中,表述“矿物粘结剂”被理解为在水的存在下通过水合反应而反应形成固体水合物或水合物相的粘结剂。矿物粘结剂可以例如为水硬性粘结剂(例如水泥或水硬性石灰)、潜在水硬性粘结剂(例如炉渣)、火山灰型粘结剂(例如粉煤灰)或非水硬性粘结剂(石膏或生石灰)。

[0144] 矿物粘结剂组合物相应地是包含至少一种矿物粘结剂的组合物。

[0145] 矿物粘结剂组合物可以例如是干砂浆。矿物粘结剂组合物也可以是水拌和的砂浆或混凝土。矿物粘结剂组合物还可以是石膏混合物。

[0146] 矿物粘结剂特别可以包含水硬性粘结剂,优选水泥。特别优选水泥熟料份数 ≥ 35 重量%的水泥。特别地,水泥是根据标准EN 197-1的CEM I、CEM II、CEM III、CEM IV或CEM V类型的波特兰水泥,铝酸盐水泥,特别是根据DIN EN 14647的氧化铝水泥,硫铝酸钙水泥或上述水泥的混合物。

[0147] 根据一个具体实施方案,矿物粘结剂基本上由波特兰水泥组成。

[0148] 根据另一个具体实施方案,矿物粘结剂基本上由波特兰水泥和铝酸盐水泥或波特兰水泥和硫铝酸钙水泥的混合物组成,其中波特兰水泥与铝酸盐水泥或波特兰水泥与硫铝酸钙水泥的重量比为10:1至1:10。

[0149] 分别基于矿物粘结剂组合物的干重计,矿物粘结剂组合物优选包含至少5重量%,优选至少20重量%,特别优选至少35重量%,非常特别优选至少65重量%,特别是 ≥ 95 重

量%的至少一种水硬性粘结剂,特别是至少一种水泥。

[0150] 但是还可能有利的是,矿物粘结剂或矿物粘结剂组合物包含其它粘结剂或基本由其组成。其它粘结剂特别是潜在水硬性粘结剂和/或火山灰型粘结剂。合适的潜在水硬性粘结剂和/或火山灰型粘结剂例如是炉渣、粉煤灰、硅尘、微硅粉、偏高岭土、凝灰岩、浮石凝灰岩、火山土、沸石和/或煅烧油页岩。

[0151] 在一个实施方案中,分别基于矿物粘结剂的总干重,矿物粘结剂包含5-95重量%,特别是5-65重量%,特别优选15-35重量%的潜在水硬性粘结剂和/或火山灰型粘结剂。有利的潜在水硬性粘结剂和/或火山灰型粘结剂为炉渣和/或粉煤灰。

[0152] 在一个具体实施方案中,矿物粘结剂包含水硬性粘结剂(特别是水泥)和潜在水硬性粘结剂和/或火山灰型粘结剂(优选炉渣和/或粉煤灰)。分别基于矿物粘结剂的总干重,潜在水硬性粘结剂和/或火山灰型粘结剂的份数特别优选为5-65重量%,特别优选15-35重量%,同时至少35重量%,尤其是至少65重量%。

[0153] 在另一个实施方案中,矿物粘结剂可以包含硫酸钙二水合物、 α -硫酸钙半水合物、 β -硫酸钙半水合物、硬石膏和/或石灰或基本上由其组成。

[0154] 在一个具体实施方案中,矿物粘结剂是三元粘结剂。在该实施方案中,矿物粘结剂基本上由(i)波特兰水泥、(ii)铝酸盐水泥或硫铝酸钙水泥和(iii)一种或多种选自硫酸钙二水合物、 α -硫酸钙半水合物、 β -硫酸钙半水合物和硬石膏的硫酸钙载体组成。三种组分的重量比可以在很宽的范围内变化。

[0155] 根据优选的实施方案,矿物粘结剂因此选自水泥,特别是波特兰水泥,铝酸盐水泥和硫铝酸钙水泥,硫酸钙二水合物、 α -硫酸钙半水合物、 β -硫酸钙半水合物,硬石膏,石灰,工业和合成炉渣,特别是高炉渣,铸造砂,铸造砂粉,电热磷渣,铜渣和不锈钢渣,火山灰,特别是粉煤灰,硅微粉,偏高岭土,天然火山灰,特别是凝灰岩,浮石凝灰岩和火山土,天然和合成沸石,煅烧油页岩及其混合物。

[0156] 根据一个优选的实施方案,矿物粘结剂是基于硫酸钙的粘结剂并且选自 α -硫酸钙半水合物、 β -硫酸钙半水合物、硬石膏及其混合物。

[0157] 硫酸钙半水合物在全部矿物粘结剂中的份数有利地为至少80重量%,优选至少90重量%,特别优选至少95重量%,分别基于矿物粘结剂的总重量计。基于硫酸钙的矿物粘结剂不仅可以基于REA石膏、磷石膏,也可以基于天然石膏。它们特别以粉末形式使用。如上文所述,基于硫酸钙的粘结剂的粒径分布可以例如根据ISO 13320:2009通过激光衍射来确定。基于硫酸钙的根据本发明的矿物粘结剂的平均粒径D50优选低于100 μm ,优选低于60 μm ,并且高于0.5 μm ,即例如5 μm 至50 μm 。合适的基于硫酸钙的矿物粘结剂例如可以Saint-Gobain Formula GmbH的商品名Hartformgips、Knauf公司的商品名Alpha-Halbhydrat或Casea公司的商品名Raddichem获得。

[0158] 然而,本发明范围内的矿物粘结剂也可以是基于硫酸钙的粘结剂和至少一种如上定义的水泥的混合物。这种混合物的优点是结合了快速建立强度和低收缩的性能。

[0159] 矿物粘结剂组合物同样可以包含掺加料例如石灰石、石英粉、砂、砾和/或颜料。

[0160] 在另一方面,本发明涉及包含至少一种根据本发明方法制备的粉状分散剂的矿物粘结剂或矿物粘结剂组合物,特别是干砂浆。因此,本发明的主题是矿物粘结剂组合物,其包含

[0161] a) 5-60重量%、优选10-45重量%、特别优选12-30重量%的一种或多种选自如下的矿物粘结剂:波特兰水泥、铝酸盐水泥、硫铝酸钙水泥、硫酸钙二水合物、 α -硫酸钙半水合物、 β -硫酸钙半水合物、硬石膏、石灰、矿渣、粉煤灰、微硅粉、偏高岭土、凝灰岩、浮石凝灰岩、火山灰和煅烧油页岩,

[0162] b) 0.01-10重量%、优选0.05-5重量%、特别优选0.1-2重量%、特别是0.15-0.8重量%的至少一种根据上述方法获得的固体分散剂,

[0163] c) 30-90重量%、优选40-80重量%、特别是40-75重量%的至少一种选自如下的掺加料:石灰石、石英粉、砂、砾和颜料。

[0164] 矿物粘结剂组合物可以以干燥粉状组合物的形式或液体或糊状组合物的形式存在,其中液体或糊状粘结剂组合物包含相应份数的水。矿物粘结剂组合物也可以是完全固化的矿物粘结剂组合物(例如成型体)的形式。

[0165] 干燥的矿物粘结剂组合物中的水量有利地为 ≤ 5 重量%、优选 ≤ 1 重量%、特别是 ≤ 0.3 重量%,分别基于干燥矿物粘结剂组合物的总重量计。在糊状矿物粘结剂组合物中水与矿物粘结剂的重量比有利地为0.2-0.8、优选0.25-0.6、特别是0.3-0.5。

[0166] 最后,本发明涉及包含至少一种根据本发明方法制备的粉状分散剂的石膏混合物。因此,本发明的主题还有矿物粘结剂组合物,其包含:

[0167] a) 30-99.9重量%、优选50-99重量%、特别是60-95重量%的一种或多种选自如下的矿物粘结剂:硫酸钙二水合物、 α -硫酸钙半水合物、 β -硫酸钙半水合物和硬石膏,

[0168] b) 0.01-10重量%、优选0.05-5重量%、特别优选0.1-2重量%、特别是0.15-0.8重量%的至少一种根据上述方法获得的固体分散剂,

[0169] c) 任选0.5-25重量%、优选1-15重量%、特别是1-5重量%的一种或多种选自如下的矿物粘结剂:波特兰水泥、铝酸盐水泥、硫铝酸钙水泥、石灰、矿渣、粉煤灰、微硅粉、偏高岭土、凝灰岩、浮石凝灰岩、火山灰和煅烧油页岩,

[0170] d) 任选自选自如下的掺加料:石灰石、石英粉、砂、砾和颜料。

[0171] 在以下实施例中描述了其它实施方式。这些实施例应该被认为是说明性的,而不是对本发明的限制。

[0172] 实施例

[0173] 实施例1-固体分散剂的制备

[0174] 将具有丙烯酸和甲基丙烯酸的主链(摩尔比1:1,主链 M_n :6000g/mol)和甲氧基封端的聚乙二醇侧链(侧链 M_n :5000g/mol)的共聚物CP(酸与侧链的摩尔比为12:1)加热至90 $^{\circ}$ C。向所得共聚物CP的熔体中加入 $Ca(OH)_2$ 的水悬浮体。

[0175] 对于实施例1-4的制备,将表1中所示量的 $Ca(OH)_2$ 悬浮在各个指定量的水中并添加到共聚物CP中。

[0176] 将所得混合物在高速搅拌器上在20 $^{\circ}$ C下搅拌2分钟,然后在60 $^{\circ}$ C的烘箱中干燥至残余水分 $< 5\%$,然后研磨。获得了具有表1所示的中和度和残余水分的根据本发明的粉状分散剂(实施例1-4)。

[0177] 如上所述制备非根据本发明的参照物1。然而,直接将 $Ca(OH)_2$ 添加到共聚物CP的熔体中,而不将其悬浮在水中。在冷却和研磨熔体之后获得参照物1。

[0178] 表1:聚合物粉末1-4的制备

实施例	Ca(OH) ₂ [mg/g 聚合物]	H ₂ O [mg/g 聚合物]	H ₂ O [重量%]*	中和度	残余水分
参照物 1	80	0	0	110	n. b.
[0179] 1	80	120	10	110	3.8
2	80	462	30	110	3.3
3	69	119	10	95	n. b.
4	40	116	10	55	n. b.

[0180] *基于混合物的总质量计

[0181] n. b. : 未确定

[0182] 实施例2-熔点或软化点的确定

[0183] 使用Büchi AG公司的熔点测量仪M-560测量熔点或软化点(测量范围:50-400℃, 加热速度:20℃/min, 将仪器相对于4-硝基甲苯、二苯乙酸、咖啡因和硝酸钾进行校准)。

[0184] 根据本发明的聚合物粉末1-4没有熔化, 而是软化然后分解。下表2显示了测量结果。

[0185] 非根据本发明的参照物2对应于参照物1, 不同之处在于参照物2中未添加Ca(OH)₂。

[0186] 表2: 聚合物粉末的熔点或软化点和分解点

实施例	熔点或软化点[℃]	分解点[℃]
参照物1	60	n. b.
参照物2	60	n. b.
1	261	311
2	n. b.	n. b.
3	225	282
4	176	279

[0187] n. b. : 未确定

[0188] 发现随着中和度的增加获得更高的熔点。参照物1清楚表明, 通过直接在熔体中中和不能提高熔点。未中和的参照物2显示出低熔点。

[0189] 实施例3-石膏混合物中聚合物粉末的测试

[0190] 将0.4g根据本发明的聚合物粉末1-4之一或非根据本发明的参照物2溶解在106g水中。向其中加入200g硫酸钙-β-半水合物和0.2g硫酸钙二水合物并将所得悬浮液静置15秒。然后手动剧烈搅拌30秒。

[0191] 用所得悬浮体填充直径为50mm且高度为51mm的小锥体, 并使其静置75秒。然后确定以毫米为单位的扩展度(ABM)。为此提起小锥体, 一旦不再观察到流动, 测量所形成的石膏饼的直径。结束混合过程和提起小锥体之间的时间间隔为2分钟。用mm表示的直径被称为扩展度。

[0192] 用根据DIN EN 13279-2:2014-03的刀切方法和指压方法确定初凝时间和终凝时

间。在刀切石膏饼之后切割边缘不再汇合之后达到初凝时间 (VB)。当用约5kg的压力进行指压不再从石膏饼中溢出水时,达到终凝时间 (VE)。或者,也可以使用维卡针仪器根据DIN EN 13279-2:2014-03确定初凝时间和终凝时间。

[0194] 下表3汇总了结果。非根据本发明的实施例参照物3是不添加聚合物粉末的石膏混合物。参照物3如上所述由200g硫酸钙-β-半水合物、0.2g硫酸钙二水合物和106g水制备,不添加聚合物粉末。

[0195] 表3:石膏混合物的结果

[0196]

实施例	扩展度 [mm]	VB [min]	VE [min]
参照物3	140	3.00	8.00
参照物2	184	4.00	10.00
1	188	3.66	9.75
2	188	3.58	9.92
3	175	3.50	9.33
4	167	3.42	9.25

[0197] 发现根据本发明的分散剂随着中和度的增加实现了改进的扩展度。在110%的中和度下 (实施例1和2),塑化效果大约相当于未中和的参照物2的塑化效果。

[0198] 另外发现,在低中和度下,最初缓凝效果没有添加未中和聚合物粉末的情况那么明显,但是随着中和度的增加,缓凝效果再次增加。