

## (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2017年7月6日 (06.07.2017)



(10) 国际公布号  
WO 2017/113990 A1

- (51) 国际专利分类号:  
C08F 283/06 (2006.01) C04B 24/24 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/104952
- (22) 国际申请日: 2016年11月7日 (07.11.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201511028479.0 2015年12月31日 (31.12.2015) CN
- (71) 申请人: 江苏苏博特新材料股份有限公司 (SOB-UTE NEW MATERIALS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省南京市江宁区醴泉路118号, Jiangsu 211100 (CN)。 博特新材料泰州有限公司 (BOTE NEW MATERIALS TAIZHOU JIANGYAN CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省南京市江宁区醴泉路118号, Jiangsu 211100 (CN)。
- (72) 发明人: 冉千平 (RAN, Qianping); 中国江苏省南京市江宁区醴泉路118号, Jiangsu 211100 (CN)。 王涛 (WANG, Tao); 中国江苏省南京市江宁区醴泉路118号, Jiangsu 211100 (CN)。 刘加平 (LIU, Jiaping); 中国江苏省南京市江宁区醴泉路118号, Jiangsu 211100 (CN)。 马建峰 (MA, Jianfeng); 中国江苏省南京市江宁区醴泉路118号, Jiangsu 211100 (CN)。 元帅 (YUAN, Shuai); 中国江苏省南京市江宁区醴泉路118号, Jiangsu 211100 (CN)。 范士敏 (FAN, Shimin); 中国江苏省南京市江宁区醴泉路118号, Jiangsu 211100 (CN)。 杨勇 (YANG, Yong); 中国江苏省南京市江宁区醴泉路118号, Jiangsu 211100 (CN)。
- (74) 代理人: 南京天翼专利代理有限责任公司 (NANJING TIANYI PATENT AGENT CO., LTD.); 中国江苏省南京市玄武区成贤街118号8号门206室, 奚铭, Jiangsu 210018 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

### 根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

### 本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CONCRETE SUPERPLASTICIZER HAVING PHOSPHOROUS ACID GROUP AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂的制备方法和应用

(57) Abstract: A method for preparing a concrete superplasticizer having a phosphorous acid group and use thereof. The concrete superplasticizer is prepared by free radical copolymerization of a phosphorus-containing monomer A and a polyether macromonomer B. The concrete superplasticizer can effectively improve the fluidity of the concrete and can maintain excellent working performances of the concrete.

(57) 摘要: 具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂的制备及其方法, 其中由含磷单体 A、聚醚大单体 B 进行自由基共聚反应得到该混凝土超塑化剂, 该混凝土超塑化剂可有效改善混凝土的流动性, 且可以保持混凝土的良好工作性能。



WO 2017/113990 A1

## 说明书

# 具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂的制备方法和应用

### 技术领域

本发明属于混凝土外加剂技术领域，涉及一种具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂及其制备方法。

### 背景技术

随着我国经济的快速发展，现代建筑物呈现出超大跨度、超高层的发展趋势，对混凝土的强度和耐久性等性能提出了更高的要求。混凝土掺加高性能聚合物分散剂是降低水泥用量、提高工业废渣利用率、实现混凝土高耐久性和性能提升最有效、最经济、最简便的技术途径。

就目前而言，高性能聚合物分散剂主要是聚羧酸聚合物超塑化剂。这些聚羧酸聚合物可以增加水泥的流动性，进而减少用水量，使混凝土材料具有更高的机械强度，这种聚羧酸聚合物也通常被称为聚羧酸减水剂。

在过去的十年里发展了一系列基于聚羧酸减水剂的技术（CN200910045437，CN200910154139，CN201110001233，CN201110109261，CN201110297153，CN201110377946，CN201110448681，CN201110460995，CN201210104362，CN201210528905）。

然而理论研究和工程应用表明聚羧酸减水剂与混凝土材料存在相容性问题。这些相容性问题主要表现在混凝土坍落度损失快，出现异常凝结，强度增加较慢，收缩增加、易开裂等现象。

为了解决混凝土相容性问题，工程技术人员和研究者基于上述研究理论从减水剂分子构筑的层面上，引入具有高吸附性的磷酸基团。一方面提高减水剂本身在水泥浆体系中对钙离子的容忍度，另一方面磷酸基本身较羧基有更强的电荷吸引力。目前已有多篇专利公开了相关具有磷酸基团的减水剂的制备方法。

专利文献 CN102439063B 公开了一种含有直链聚甘油的具有至少一个磷酸末端的化合物。这种化合物用作减水剂可以有效地保持混凝土的坍落扩展度，然而这种减水剂制备成本较高，且能够引起凝固延迟，且凝固延迟随着添加剂的用量的增加而延长。

专利文献 CN103596993A 公开了一种具有偕双磷酸酯基的共聚物，该类聚合物相对于聚羧酸减水剂而言对水泥中的粘土和碱性硫化物具有低的敏感性。然而该方法用  $\text{PCl}_3$  作为反应原料， $\text{PCl}_3$  是一种易水解和氧化的物质，不易暴露在空气中，难以储存。所以该方法生产的磷酸盐减水剂难以大规模的工业化生产。

专利文献 CN101128495A 公开了一种含磷的乙烯基聚合物的水泥分散剂。这种磷酸减水剂是由乙烯基聚（氧化亚烷基）化合物和含有磷酸盐的不饱和单体通过水性自由基聚合而成。这种磷酸类减水剂不延缓混凝土的凝结时间并可保持较好的初始减水能力。然而该磷酸减水剂所用单体主要为磷酸酯基单体，该类单体在水泥的碱性环境条件下会产生水解反应。且这种磷酸酯单体制备工艺复杂，也不利于工业化的应用。

专利文献 CN101061151A 公开了一种基于芳族或杂环芳族化合物的缩聚磷酸酯聚合物的制备方法和水泥分散的应用。该类缩聚物是由芳香族磷酸酯化合物、醛和带有烷氧基聚醚的芳香族化合物在酸的条件条件下缩聚而成。该缩聚物具有较好的减水效果。然而该缩聚物减水剂水溶液中含有大量的游离甲醛，造成环境的污染。另外该聚合物主链主要是疏水的芳香环，该减水剂有强烈的引气作用。当减水剂引气量较高时，非常不利于混凝土强度的发展。

上诉专利公开了不同的类型磷酸基减水剂，从一定程度上改善了混凝土的相容性，提高了超塑化剂对粘土和碱性硫化物的抗性。

## 发明内容

现有混凝土高效聚羧酸减水剂存在与混凝土相容性问题，而现有磷酸基团相关的减水剂的制备工艺又存在诸多不足，针对上述问题，本发明提供一种具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂及其制备方法。本发明所述具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂可有效地改善混凝土的流动性，且可以保持混凝土的良好工作性能；所述方法简单经济有效，尤其是可以工业化生产；同时所获得的亚磷酸基团的混凝土超塑化剂含气量稳定。

本发明所述的具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂，是一种梳型聚合物的水分散液，所述梳型聚合物的主链为亚磷酸吸附基团，侧链为聚醚。

本发明所述的具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂的制备方法，由含磷单体 A、聚醚大单体 B 进行自由基共聚反应得到，其中：



体 A。

本发明通式 (2) 所述的单体 B 为醚类不饱和聚醚大单体, 为本领域常用物质, 其选自: 乙烯基聚乙二醇醚、烯丙基聚乙二醇醚、3-丁烯-1-醇基聚乙二醇醚、甲代烯丙基聚乙二醇醚、3-甲基-3-丁烯-1-醇基聚乙二醇醚的任意一种以上以任意比例混合。

本领域的技术人员可以根据单体的聚合活性及目标产物的分子量, 结合现有技术选择具体的自由基聚合反应条件。同时为了尽可能形成**单体 A 所成链段和单体 B 所成链段在聚合物中更均匀分布** (通常认为这样的产品性能更优), 非常建议采用下述反应物添加方式, 亦即本发明所述具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂的制备方法, 其具体工艺如下:

单体 B 和氧化剂则在反应开始前加入到反应容器中, 从而提高单体 B 的转化率和共聚活性; 单体 A、链转移剂和还原剂的水溶液在反应开始后以滴加的形式加入到反应容器中。

所述氧化剂和还原剂为水溶性, 构成氧化还原引发剂体系; 氧化剂为质量浓度不高于 30% 的过氧化氢, 还原剂选自亚硫酸氢钠、焦亚硫酸氢钠、连二磷酸钠、莫尔盐、L-抗坏血酸、异抗坏血酸或甲醛次硫酸氢钠中的任意一种,

所述的链转移剂为巯基乙醇、巯基乙酸、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸的一种或者两种以上任意比例的混合物。

氧化剂、还原剂、链转移剂的用量分别为单体 (A+B) 总摩尔数的 2~10%、0.5~5%、0.5~5%。

在实施本发明时, 控制聚合浓度为 30~60wt% 和聚合温度为 30~60°C 下进行, 单体和还原剂溶液滴加时间控制在 2~6h。滴加结束后, 聚合反应时间控制在 4~8h。在这里, 所述的聚合浓度为混合溶液中所有单体的质量百分比浓度之和。

聚合反应结束后, 反应产物可直接用作水泥分散剂的主要使用成分, 更优选的是用碱性化合物中和后使用, 以增强产品储存的稳定性。这为本领域的公知技术。碱性物质的用量以调节反应产物的 pH 值为 6~8 为宜。中和后, 上述结构通式中所含亚磷酸基会部分或全部转化为亚磷酸盐。由于中和对所述具有亚磷酸基团的超塑化剂的分子量影响很小, 本发明对之进行忽略。

在本发明的另一方面, 还提供了具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂的作为水泥分散剂的应用。

本发明所述的具有具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂的常规掺量(纯固体掺量)为水泥混凝土胶材总质量的 0.05%~0.3%，其最佳用量必须根据工程的实际需要进行现场混凝土拌制实验进行验证。

本发明所述具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂可以单独使用，也可以与至少一种选自现有技术中已知氨基磺酸系减水剂、木质素系普通减水剂以及现有聚羧酸盐减水剂相混合使用，以提高现有技术减水剂产品的坍落度保持能力。另外，除上面提到的已知混凝土减水剂外，其中也可以根据实际需要加入引气剂、膨胀剂、缓凝剂、早强剂、增粘剂、减缩剂和消泡剂等功能型外加剂等。

本发明所述具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂可有效地改善混凝土的流动性、保持混凝土的良好工作性能，同时折固掺量在较低。所述制备方法简单有效，可以工业化生产。

## 具体实施方案

下面通过实例详细地描述本发明，这些实例仅仅是说明性的，不代表限制本发明的适用范围，根据本文的公开，本领域技术人员能在本发明范围内对试剂、催化剂和反应工艺条件进行改变。凡根据本发明精神实质所做的等效变化或者修改，都应涵盖在本发明的保护范围之内。

本发明实施例中，聚合物的数均分子量采用 Wyatt technology corporation 凝胶渗透色谱仪测定。(凝胶柱：Shodex SB806+803 两根色谱柱串联；洗提液：0.1M NaNO<sub>3</sub> 溶液；流动相速度：0.8ml/min；注射：20 $\mu$ l 10.5% 水溶液；检测器：Shodex RI-71 型示差折光检测器；标准物：聚乙二醇 GPC 标样 (Sigma-Aldrich, 分子量 1010000, 478000, 263000, 118000, 44700, 18600, 6690, 1960, 628, 232)

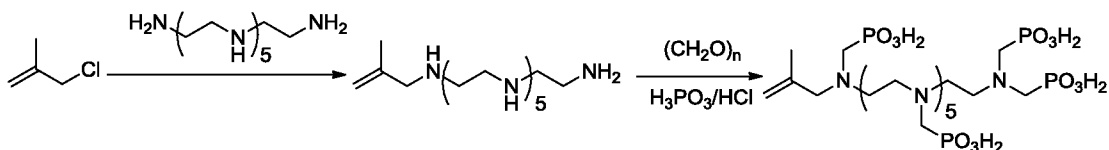
本发明应用实施例中，除特别说明，所采用的水泥均为基准水泥 (P.042.5)，砂为细度模数  $M_x=2.6$  的中砂，石子为粒径为 5 ~ 20mm 连续级配的碎石。含气量、减水率试验方法参照 GB8076-2008《混凝土外加剂》的相关规定执行。坍落度及坍落度损失参照 JC473-2001《混凝土泵送剂》相关规定执行。

本发明合成例中所述的单体 A 的化合物代号及其对应结构式如下所示：



物冷却至室温,在室温条件下加入 6molHCl,随后升温至 80℃,在加入 8mol 的 H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> 固体和 8mol 甲醛水溶液 (37%) 后,升温至 110℃反应 12 小时。反应结束后,将亚磷酸单体通过加入过量的热甲醇沉淀,在分离后,将产物用水重结晶可得到纯品不饱和亚磷酸单体 A-2。产率 54%。

合成例 3: 制备单体 A-6



1000mL 的三颈瓶中,在其顶设置有冷凝器并用氮气惰化,且设置在恒温的油浴,在进行磁力搅拌的同时加入 1mol 甲基烯丙基氯,1mol 六乙烯七胺和 500mL 水。将混合物在搅拌的同时加热至 100℃。反应 12 小时后,溶液形成均相。将混合物冷却至室温,在室温条件下加入 7molHCl,随后升温至 80℃,在加入 8mol 的 H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> 固体和 8mol 甲醛水溶液 (37%) 后,升温至 110℃反应 12 小时。反应结束后,将亚磷酸单体通过加入过量的热甲醇沉淀,在分离后,将产物用水重结晶可得到纯品不饱和亚磷酸单体 A-6。产率 87%。

表 1 实施例单体 B 化合物代号:

单体 B	通式 (2)	B-1	乙烯基聚乙二醇 (分子量 1000)
		B-2	烯丙基聚乙二醇 (分子量 2000)
		B-3	甲基烯丙基聚乙二醇 (分子量 3000)
		B-4	3-甲基-3-丁烯-1-醇基聚乙二醇 (分子量 4000)

#### 实施例 1

在装有温度计、搅拌器、滴液漏斗和氮气导入管的玻璃反应器中,加入 40g 去离子水,同时加入 20g B-2(0.01mol),边搅拌边用氮气吹扫反应容器,并升温至 30℃溶解,后加入过氧化氢 (质量浓度为 30%) 0.091g,搅拌均匀。然后将 11.07gA-1(0.03mol)、0.184g 巯基乙酸、水 15g 相混,搅拌制成均匀的单体水溶液,将其滴加入反应器,滴加时间为 2h,并同时滴加 15g 含有 0.035g L-抗坏血酸的水溶液,滴加时间约 2h,滴加完毕后保温反应 2h,冷却至室温,加碱中和到 pH 值 6.8,得到固含量为 30.7%的黄色透明液体,分子量为 30,000。

#### 实施例 2

在装有温度计、搅拌器、滴液漏斗和氮气导入管的玻璃反应器中，加入 50g 去离子水，同时加入 30g B-3(0.01mol)，边搅拌边用氮气吹扫反应容器，并升温至 45℃ 溶解，后加入过氧化氢（质量浓度为 30%）0.31g，搅拌均匀。然后将 41.54g A-2(0.08mol)、0.212g 2-巯基丙酸、0.190g 巯基乙酸、水 20g 相混，搅拌制成均匀的单体水溶液，将其滴加入反应器，滴加时间为 6h，并同时滴加 20g 含有 0.053g 甲醛次硫酸钠的水溶液，滴加时间约 6h，滴加完毕后保温反应 2h，冷却至室温，加碱中和到 pH 值 7.2，得到固体含量为 44.4% 的黄色透明液体，分子量为 38,000。

### 实施例 3

在装有温度计、搅拌器、滴液漏斗和氮气导入管的玻璃反应器中，加入 50g 去离子水，同时加入 40g B-4(0.01mol) 边搅拌边用氮气吹扫反应容器，并升温 50℃ 溶解，后加入过氧化氢（质量浓度为 30%）0.23g，搅拌均匀。然后将 35.60g A-3(0.04mol)、0.184g 巯基乙酸、水 20g 相混，搅拌制成均匀的单体水溶液，将其滴加入反应器，滴加时间为 4h，并同时滴加 20g 含有 0.18g L-抗坏血酸的水溶液，滴加时间约 4h，滴加完毕后保温反应 2h，冷却至室温，加碱中和到 pH 值 7.0，得到固含量为 45.8% 的黄色透明液体，分子量为 71,000。

### 实施例 4

在装有温度计、搅拌器、滴液漏斗和氮气导入管的玻璃反应器中，加入 30g 去离子水，同时加入 10g B-1(0.01mol)，边搅拌边用氮气吹扫反应容器，并升温至 60℃ 溶解，后加入过氧化氢（质量浓度为 30%）0.34g，搅拌均匀。然后将 39.67g A-4(0.05mol)、0.223g 3-巯基丙酸、水 10g 相混，搅拌制成均匀的单体水溶液，将其滴加入反应器，滴加时间为 5h，并同时滴加 10g 含有 0.22g 甲醛次硫酸钠的水溶液，滴加时间约 5h，滴加完毕后保温反应 2h，冷却至室温，加碱中和到 pH 值 6.5，得到固含量为 50.2% 的黄色透明液体，分子量为 42,000。

### 实施例 5

在装有温度计、搅拌器、滴液漏斗和氮气导入管的玻璃反应器中，加入 40g 去离子水，同时加入 20g B-2(0.01mol)，边搅拌边用氮气吹扫反应容器，并升温至 60℃ 溶解，后加入过氧化氢（质量浓度为 30%）0.47g，搅拌均匀。然后将 56.67g A-5(0.06mol)、0.193g 巯基乙酸、水 10g 相混，搅拌制成均匀的单体水溶液，将其滴加入反应器，滴加时间为 4h，并同时滴加 10g 含有 0.29g 甲醛次硫酸钠的水

溶液，滴加时间约 4h，滴加完毕后保温反应 2h，冷却至室温，加碱中和到 pH 值 7.1，得到固含量为 54.5% 的黄色透明液体，分子量为 22,000。

#### 实施例 6

在装有温度计、搅拌器、滴液漏斗和氮气导入管的玻璃反应器中，加入 50g 去离子水，同时加入 30g B-3(0.01mol)，边搅拌边用氮气吹扫反应容器，并升温至 40℃ 溶解，后加入过氧化氢（质量浓度为 30%）0.63g，搅拌均匀。然后将 75.71g A-6(0.07mol)、0.170g 2-巯基丙酸、水 20g 相混，搅拌制成均匀的单体水溶液，将其滴加入反应器，滴加时间为 3h，并同时滴加 10g 含有 0.63g L-抗坏血酸的水溶液，滴加时间约 3h，滴加完毕后保温反应 2h，冷却至室温，加碱中和到 pH 值 7.4，得到固含量为 57.25% 的黄色透明液体，分子量为 69,000。

#### 实施例 7

在装有温度计、搅拌器、滴液漏斗和氮气导入管的玻璃反应器中，加入 50g 去离子水，同时加入 40g B-4(0.01mol)，边搅拌边用氮气吹扫反应容器，并升温至 40℃ 溶解，后加入过氧化氢（质量浓度为 30%）0.54g，搅拌均匀。然后将 19.8g A-1(0.05mol)、0.064g 3-巯基丙酸、水 20g 相混，搅拌制成均匀的单体水溶液，将其滴加入反应器，滴加时间为 5h，并同时滴加 15g 含有 0.42g L-抗坏血酸的水溶液，滴加时间约 5h，滴加完毕后保温反应 2h，冷却至室温，加碱中和到 pH 值 7.5，得到固含量为 41.7% 的黄色透明液体，分子量为 55,000。

#### 实施例 8

在装有温度计、搅拌器、滴液漏斗和氮气导入管的玻璃反应器中，加入 40g 去离子水，同时加入 10g B-1(0.01mol)，边搅拌边用氮气吹扫反应容器，并升温至 40℃ 溶解，后加入过氧化氢（质量浓度为 30%）0.56g，搅拌均匀。然后将 20.77g A-2(0.04mol)、0.027g 3-巯基丙酸、水 10g 相混，搅拌制成均匀的单体水溶液，将其滴加入反应器，滴加时间为 5h，并同时滴加 10g 含有 0.44g L-抗坏血酸的水溶液，滴加时间约 5h，滴加完毕后保温反应 2h，冷却至室温，加碱中和到 pH 值 7.5，得到固含量为 34.63% 的黄色透明液体，分子量为 21,000。

#### 对比例 1

在装有温度计、搅拌器、滴液漏斗和氮气导入管的玻璃反应器中，加入 30g 去离子水，同时加入 40g B-4(0.01mol)，边搅拌边用氮气吹扫反应容器，并升温至 40℃ 溶解，后加入过氧化氢（质量浓度为 30%）0.54g，搅拌均匀。然后将

7.92gA-1(0.02mol)、0.223g 3-巯基丙酸、水 20g 相混，搅拌制成均匀的单体水溶液，将其滴加入反应器，滴加时间为 5h，并同时滴加 15g 含有 0.37g L-抗坏血酸的水溶液，滴加时间约 5h，滴加完毕后保温反应 2h，冷却至室温，加碱中和到 pH 值 7.5，得到固含量为 42.9% 的黄色透明液体，分子量为 43,000。

#### 对比例 2

在装有温度计、搅拌器、滴液漏斗和氮气导入管的玻璃反应器中，加入 50g 去离子水，同时加入 30g B-3(0.01mol)，边搅拌边用氮气吹扫反应容器，并升温至 45℃ 溶解，后加入过氧化氢（质量浓度为 30%）0.17g，搅拌均匀。然后将 46.73gA-2(0.09mol)、0.0368g 巯基乙酸、水 20g 相混，搅拌制成均匀的单体水溶液，将其滴加入反应器，滴加时间为 6h，并同时滴加 20g 含有 0.047g 甲醛次硫酸钠的水溶液，滴加时间约 6h，滴加完毕后保温反应 2h，冷却至室温，加碱中和到 pH 值 7.2，得到固体含量为 46.1% 的黄色透明液体，分子量为 52,000。

#### 对比例 3

在装有温度计、搅拌器、滴液漏斗和氮气导入管的玻璃反应器中，加入 200g 去离子水，同时加入 30g B-3(0.01mol)43.26gA-6(0.04mol)，边搅拌边用氮气吹扫反应容器，并升温至 30℃ 溶解，后加入过氧化氢（质量浓度为 30%）0.28g，搅拌均匀。然后将 43.26gA-6(0.04mol)、0.16g 3-巯基丙酸、水 40g 相混，搅拌制成均匀的单体水溶液，将其滴加入反应器，滴加时间为 3h，并同时滴加 40g 含有 0.352g L-抗坏血酸的水溶液，滴加时间约 3h，滴加完毕后保温反应 2h，加碱中和到 pH 值 6.8，得到固含量为 20.89% 的黄色透明液体，分子量为 18,000。

#### 应用实施例 1

凝结时间、含气量及坍落度测试：参照 GB8076-2008《混凝土外加剂》的相关试验方法进行了含气量的测定；参照 JC473-2001《混凝土泵送剂》相关方法测定了本发明产品和两种市售高性能保坍剂配制的新拌混凝土的坍落度及 30min 的经时坍落度变化，共聚物的掺量固定为水泥用量的 0.12%，实验结果见表 2。

表 2 混凝土试验

编号	折固掺量 (%)	含气量 (%)	凝结时间 (h:min)		混凝土坍落度和扩展度	
			初凝	终凝	0 min	30 min
实施例 1	0.12	3.7	7:45	9:38	22.5/54	18.5/42

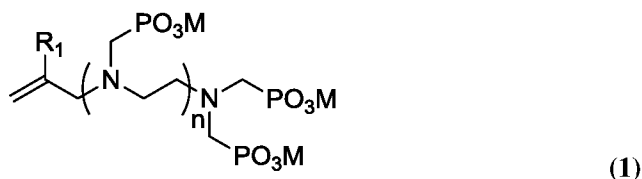
实施例 2	0.12	3.8	7:10	9:24	24.0/54	17.0/38
实施例 3	0.12	4.1	7:25	9:40	25.5/61	17.5/36
实施例 4	0.12	4.0	7:13	9:05	24.5/56	15.0/33
实施例 5	0.12	4.2	7:15	9:18	25.5/58	15.5/34
实施例 6	0.12	4.7	7:55	9:56	25.0/57	16.5/35
实施例 7	0.12	4.5	7:36	9:26	24.5/55	18.0/41
实施例 8	0.12	4.2	7:19	9:15	23.4/55	17.5/39
对比例 1	0.14	4.0	7:23	9:12	19.5/40	13.5/-
对比例 2	0.14	5.1	7:26	9:14	20.1/41	11.5/-
对比例 3	0.14	4.0	7:34	9:18	19.5/40	12.5/-

上述实验表明,本发明的具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂在较低掺量下可以获得优异的混凝土工作性能。超出本发明范围的对比例 1~3 则存在掺量提高,混凝土保坍性能不足等不利因素。

## 权利要求书

1.一种具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂的制备方法，其特征在于，由含磷单体 A、聚醚大单体 B 进行自由基共聚反应得到，

单体 A 对应的结构如下述通式 1 所示：



通式 (1) 中， $R_1$  为 H 或者  $CH_3$ ， $n$  为 0 到 6 的整数， $M$  为氢原子、碱金属离子、碱土金属离子、铵离子或有机胺基团；

单体 B 用通式 (2) 表示：



通式 (2) 中， $R_2$  代表 H 或者  $CH_3$ ； $X=O$ 、 $CH_2O$ 、 $CH_2CH_2O$ ； $p$  为环氧乙烷的平均加成摩尔数，其为 20~90 的整数；

单体 A：单体 B 的摩尔比为 3~8：1。

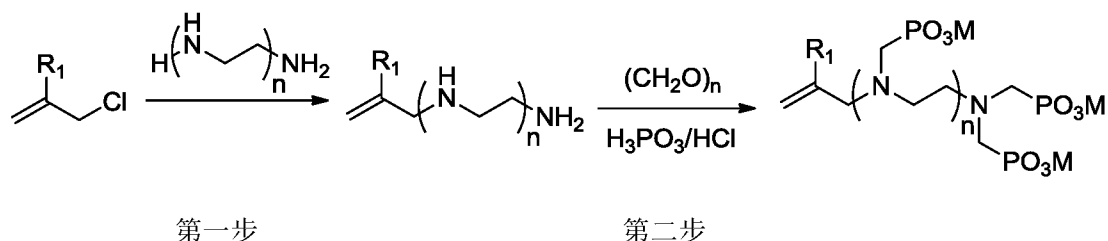
2.根据权利要求 1 所述方法，其特征在于，所述的具有亚磷酸混凝土超塑化剂的重均分子量 ( $M_w$ ) 为 20000~80000。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述单体 A 是由氯代烯烃和胺类化合物在水相反应中得到；

其中所述的氯代烯烃选自烯丙基氯和/或甲基烯丙基氯；

所述的胺类化合物包括氨水、乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺，六乙烯七胺，多乙烯多胺中的任意一种。

4.根据权利要求 3 所述方法，其特征在于，单体 A 的合成路线如下所示：



其中第一步为经典的亲核取代反应；

第二步为氨基的亚磷酸化反应，所述的氨基为连接有 H 原子的所有氨基，包括

伯氨基和仲胺基。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述的单体 B 为醚类不饱和聚醚大单体，选自：乙烯基聚乙二醇醚、烯丙基聚乙二醇醚、3-丁烯-1-醇基聚乙二醇醚、甲代烯丙基聚乙二醇醚、3-甲基-3-丁烯-1-醇基聚乙二醇醚的任意一种以上以任意比例混合。

6. 根据权利要求 1-5 中的任一项所述的方法，其特征在于，具体包括下述步骤：

单体 B 和氧化剂则在反应开始前加入到反应容器中，单体 A、链转移剂和还原剂的水溶液在反应开始后以滴加的形式加入到反应容器中；

所述氧化剂和还原剂为水溶性，构成氧化还原引发剂体系；氧化剂为质量浓度不高于 30% 的过氧化氢，还原剂选自亚硫酸氢钠、焦亚硫酸氢钠、连二磷酸钠、莫尔盐、L-抗坏血酸、异抗坏血酸或甲醛次硫酸氢钠中的任意一种；

所述的链转移剂为巯基乙醇、巯基乙酸、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸的一种或者两种以上任意比例的混合物；

氧化剂、还原剂、链转移剂的用量分别为单体（A+B）总摩尔数的 2~10%、0.5~5%、0.5~5%；

控制聚合浓度为 30~60wt% 和聚合温度为 30~60℃ 下进行，单体和还原剂溶液滴加时间控制在 2~6h；所述的聚合浓度为混合溶液中所有单体的质量百分比浓度之和；

滴加结束后，聚合反应时间控制在 4~8h；

聚合反应结束后，即得所述具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂。

7. 权利要求 1-5 中的任一项所述的方法所得具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂的应用，其特征在于，以纯固体掺量为基准，具有亚磷酸基团的混凝土超塑化剂的掺量为水泥混凝土胶材总质量的 0.05%~0.3%。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2016/104952**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 283/06 (2006.01) i; C04B 24/24 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F; C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, STN, CNKI, VEN: phosphorous acid, oxyalkylene, cement, concrete, superplasticizer, phosphorous, polyether, polyoxyalkylat+, alkylene oxide, macromolecule monomer

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105713151 A (JIANGSU BOTE NEW MATERIALS CO., LTD. et al.), 29 June 2016 (29.06.2016) , the whole description	1-7
Y	US 2013231415 A1 (RIETGERS POLYMERS LTD.), 05 September 2013 (05.09.2013), description, paragraphs [0015]-[0030]	1-7
Y	GB 2157279 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 23 October 1985 (23.10.1985), description, page 2, lines 5-40	1-7
Y	CN 101346345 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED), 14 January 2009 (14.01.2009), description, pages 4-5	1-7
A	WO 9408913 A1 (CHRYSO SA et al.), 28 April 1994 (28.04.1994) , the whole description	1-7
A	CN 103641963 A (NANJING R&D HIGH TECHNOLOGY CO., LTD.), 19 March 2014 (19.03.2014) , the whole description	1-7
A	EP 0444542 A1 (BASF CORP.), 04 September 1991 (04.09.1991) , the whole description	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search  
02 February 2017 (02.02.2017)

Date of mailing of the international search report  
**14 February 2017 (14.02.2017)**

Name and mailing address of the ISA/CN:  
State Intellectual Property Office of the P. R. China  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao  
Haidian District, Beijing 100088, China  
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer  
**SHOU, Jianhong**  
Telephone No.: (86-10) **62084481**

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/CN2016/104952**

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105713151 A	29 June 2016	None	
US 2013231415 A1	05 September 2013	CA 2807994 A1	05 September 2013
GB 2157279 A	23 October 1985	GB 8409517 D0	23 May 1984
		FR 2563568 A1	31 October 1985
CN 101346345 A	14 January 2009	KR 20080078696 A	27 August 2008
		WO 2007074762 A1	05 July 2007
		IL 192151 A	30 August 2012
		IL 192151 D0	29 December 2008
		EP 1967509 B1	14 April 2010
		US 7652170 B2	26 January 2010
		BR PI0620609 A2	16 November 2011
		JP 2007169239 A	05 July 2007
		DE 602006013708 D1	27 May 2010
		EP 1967509 A4	25 February 2009
		CN 101346345 B	20 June 2012
		KR 101365286 B1	19 February 2014
		JP 4848762 B2	28 December 2011
		EP 1967509 A1	10 September 2008
WO 9408913 A1	28 April 1994	US 2009287023 A1	19 November 2009
		US 5879445 A	09 March 1999
		DE 69311731 D1	24 July 1997
		FR 2696736 A1	15 April 1994
		ES 2103495 T3	16 September 1997
		CA 2146863 C	09 January 2007
		EP 0663892 A1	26 July 1995
		AT 154576 T	15 July 1997
		DK 0663892 T3	26 January 1998
		AU 5179393 A	09 May 1994
		NO 314723 B1	12 May 2003
		JP H08505082 A	04 June 1996
		GR 3024719 T3	31 December 1997
		FR 2696736 B1	30 December 1994
		DE 69311731 T2	08 January 1998
		AU 677610 B2	01 May 1997
		EP 0663892 B1	18 June 1997
		CA 2146863 A1	28 April 1994
		BR 9307228 A	25 May 1999
		NO 951361 D0	06 April 1995
		NO 951361 A	06 April 1995
CN 103641963 A	19 March 2014	CN 103641963 B	02 March 2016
EP 0444542 A1	04 September 1991	DE 69100517 T2	31 March 1994
		NO 306338 B1	25 October 1999
		DE 69100517 D1	25 November 1993
		NO 910829 D0	01 March 1991
		NO 910829 A	03 September 1991
		EP 0444542 B1	20 October 1993

<p>A. 主题的分类</p> <p>C08F 283/06(2006.01)i; C04B 24/24(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C08F; C04B</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS, CNTXT, STN, CNKI, VEN, 混凝土, 水泥, 超塑化剂, 亚磷酸, 聚醚, 氧化烯, 大(分子)单体, cement, concrete, superplasticizer, phosphorous, polyether, polyoxyalkylat+, alkylene oxide, macromolecule monomer</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105713151 A (江苏苏博特新材料股份有限公司等) 2016年 6月 29日 (2016 - 06 - 29) 说明书全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2013231415 A1 (RUETGERS POLYMERS LTD) 2013年 9月 5日 (2013 - 09 - 05) 说明书第[0015]-[0030]段</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>GB 2157279 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 1985年 10月 23日 (1985 - 10 - 23) 说明书第2页第5-40行</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101346345 A (住友化学株式会社) 2009年 1月 14日 (2009 - 01 - 14) 说明书第4-5页</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 9408913 A1 (CHRYSO SA等) 1994年 4月 28日 (1994 - 04 - 28) 说明书全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103641963 A (南京瑞迪高新技术有限公司) 2014年 3月 19日 (2014 - 03 - 19) 说明书全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 0444542 A1 (BASF CORP) 1991年 9月 4日 (1991 - 09 - 04) 说明书全文</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型:          “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件          “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利          “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)          “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件          “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件          “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件          “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性          “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性          “&amp;” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 105713151 A (江苏苏博特新材料股份有限公司等) 2016年 6月 29日 (2016 - 06 - 29) 说明书全文	1-7	Y	US 2013231415 A1 (RUETGERS POLYMERS LTD) 2013年 9月 5日 (2013 - 09 - 05) 说明书第[0015]-[0030]段	1-7	Y	GB 2157279 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 1985年 10月 23日 (1985 - 10 - 23) 说明书第2页第5-40行	1-7	Y	CN 101346345 A (住友化学株式会社) 2009年 1月 14日 (2009 - 01 - 14) 说明书第4-5页	1-7	A	WO 9408913 A1 (CHRYSO SA等) 1994年 4月 28日 (1994 - 04 - 28) 说明书全文	1-7	A	CN 103641963 A (南京瑞迪高新技术有限公司) 2014年 3月 19日 (2014 - 03 - 19) 说明书全文	1-7	A	EP 0444542 A1 (BASF CORP) 1991年 9月 4日 (1991 - 09 - 04) 说明书全文	1-7
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 105713151 A (江苏苏博特新材料股份有限公司等) 2016年 6月 29日 (2016 - 06 - 29) 说明书全文	1-7																								
Y	US 2013231415 A1 (RUETGERS POLYMERS LTD) 2013年 9月 5日 (2013 - 09 - 05) 说明书第[0015]-[0030]段	1-7																								
Y	GB 2157279 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 1985年 10月 23日 (1985 - 10 - 23) 说明书第2页第5-40行	1-7																								
Y	CN 101346345 A (住友化学株式会社) 2009年 1月 14日 (2009 - 01 - 14) 说明书第4-5页	1-7																								
A	WO 9408913 A1 (CHRYSO SA等) 1994年 4月 28日 (1994 - 04 - 28) 说明书全文	1-7																								
A	CN 103641963 A (南京瑞迪高新技术有限公司) 2014年 3月 19日 (2014 - 03 - 19) 说明书全文	1-7																								
A	EP 0444542 A1 (BASF CORP) 1991年 9月 4日 (1991 - 09 - 04) 说明书全文	1-7																								
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2017年 2月 2日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2017年 2月 14日</p>																									
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>	<p>授权官员</p> <p>寿建宏</p> <p>电话号码 (86-10)62084481</p>																									

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/104952

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105713151	A	2016年 6月 29日	无	
US	2013231415	A1	2013年 9月 5日	CA	2807994 A1 2013年 9月 5日
GB	2157279	A	1985年 10月 23日	GB	8409517 D0 1984年 5月 23日
				FR	2563568 A1 1985年 10月 31日
CN	101346345	A	2009年 1月 14日	KR	20080078696 A 2008年 8月 27日
				WO	2007074762 A1 2007年 7月 5日
				IL	192151 A 2012年 8月 30日
				IL	192151 D0 2008年 12月 29日
				EP	1967509 B1 2010年 4月 14日
				US	7652170 B2 2010年 1月 26日
				BR	PI0620609 A2 2011年 11月 16日
				JP	2007169239 A 2007年 7月 5日
				DE	602006013708 D1 2010年 5月 27日
				EP	1967509 A4 2009年 2月 25日
				CN	101346345 B 2012年 6月 20日
				KR	101365286 B1 2014年 2月 19日
				JP	4848762 B2 2011年 12月 28日
				EP	1967509 A1 2008年 9月 10日
				US	2009287023 A1 2009年 11月 19日
WO	9408913	A1	1994年 4月 28日	US	5879445 A 1999年 3月 9日
				DE	69311731 D1 1997年 7月 24日
				FR	2696736 A1 1994年 4月 15日
				ES	2103495 T3 1997年 9月 16日
				CA	2146863 C 2007年 1月 9日
				EP	0663892 A1 1995年 7月 26日
				AT	154576 T 1997年 7月 15日
				DK	0663892 T3 1998年 1月 26日
				AU	5179393 A 1994年 5月 9日
				NO	314723 B1 2003年 5月 12日
				JP	H08505082 A 1996年 6月 4日
				GR	3024719 T3 1997年 12月 31日
				FR	2696736 B1 1994年 12月 30日
				DE	69311731 T2 1998年 1月 8日
				AU	677610 B2 1997年 5月 1日
				EP	0663892 B1 1997年 6月 18日
				CA	2146863 A1 1994年 4月 28日
				BR	9307228 A 1999年 5月 25日
				NO	951361 D0 1995年 4月 6日
				NO	951361 A 1995年 4月 6日
CN	103641963	A	2014年 3月 19日	CN	103641963 B 2016年 3月 2日
EP	0444542	A1	1991年 9月 4日	DE	69100517 T2 1994年 3月 31日
				NO	306338 B1 1999年 10月 25日
				DE	69100517 D1 1993年 11月 25日
				NO	910829 D0 1991年 3月 1日
				NO	910829 A 1991年 9月 3日
				EP	0444542 B1 1993年 10月 20日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)