(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119486984 A
(43)申请公布日 2025.02.18

(21)申请号 202380050777.6
(22)申请日 2023.06.08
(30)优先权数据
22184464.0 2022.07.12 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/065376 2023.06.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/012776 EN 2024.01.18
(71)申请人 SIKA技术股份公司
地址 瑞士
(72)发明人 J·歌劳斯 J·韦德曼 J·齐默尔曼
(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 夏正东
(51)Int.Cl.
C04B 24/26(2006.01)
C04B 28/04(2006.01)
C04B 103/40(2006.01)

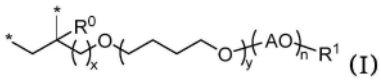
权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

包含羧酸盐和不同长度的聚醚侧链的聚醚的共聚物及其在矿物粘结剂组合物中的用途

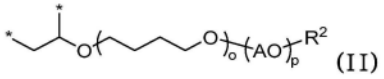
(57)摘要

本发明涉及共聚物,特别地用于矿物粘结剂的分散剂,包含如下单体单元或由如下单体单元组成:(i)通式(I)的单体单元A



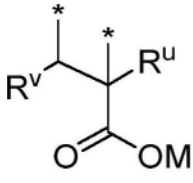
(I)

(ii)通式(II)的单体单元B



(II)

以及(iii)通式(III)的单体单元C



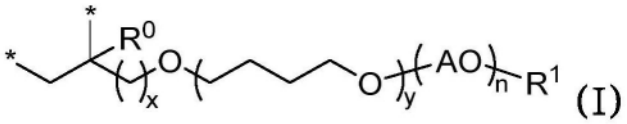
(III)。

本发明还涉及上述共聚物作为增塑剂用于矿物粘结剂组合物的用途。特别地,已经发现本发明的共聚物产生矿物粘结剂组合物的高初始坍落扩展度并且在长时间内保持其高坍落扩展度。

CN 119486984 A

1.一种共聚物,特别地用于矿物粘结剂的分散剂,其包含如下单体单元或由如下单体单元组成:

(i)通式(I)的单体单元A



(I)

其中

R^0是H或甲基,R^1是H、C1-C20烷基、芳烷基或芳基,

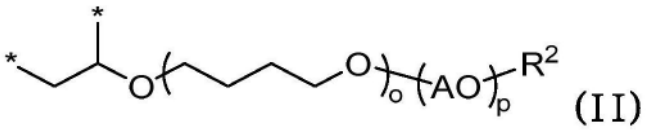
A是具有2-4个C原子的亚烷基基团,

x＝0、1或2,

y＝0或1,以及

n＝20-60,优选40-60;

(ii)通式(II)的单体单元B



(II)

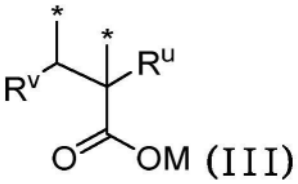
其中R^2是H、C1-C20烷基、芳烷基或芳基,

A是具有2-4个C原子的亚烷基基团,

o＝0或1,以及

p＝65-150,优选120-140;以及

(iii)通式(III)的单体单元C



(III)

其中,彼此独立地,

R^u是H或甲基,

R^v是H或COOM,

M选自H、碱金属、碱土金属、铵或有机铵基团,

以及其中结构式(I)、(I)和(III)中的*描述了进入聚合物链的结合位点。

2.根据权利要求1所述的共聚物,其特征在于在通式结构(I)至(III)中,R^0是甲基,R^1和R^2是H,A是亚乙基;R^u是H或甲基,R^v是H或COOM,M选自H、碱金属、碱土金属或有机铵基团,x＝1,y＝0,n＝40-60,o＝0或1,并且p＝65-140。

3.根据权利要求1所述的共聚物,其特征在于在通式结构(I)至(III)中,R^0,R^1和R^2是H,A是亚乙基;R^u是H或甲基,R^v是H或COOM,M选自H、碱金属、碱土金属或有机铵基团,x＝0,y＝0或1,n＝40-60,o＝0或1,并且p＝65-140。

4.根据权利要求1所述的共聚物,其中通式(I)和(II)中亚烷基A至少66mol％、优选至少75mol％、更优选至少90mol％、尤其至少99mol％是亚乙基。

5.根据前述权利要求中任一项所述的共聚物,其特征在于所述单体单元a:b:c的摩尔比在0.01-0.9:0.9-0.01:1的范围内,优选在0.04-0.5:0.5-0.06:1的范围内,尤其在0.03-0.08:0.09-0.12:1的范围内。

6.根据前述权利要求中任一项所述的共聚物,其特征在于所述共聚物另外包含衍生自选自以下的单体的单元:(甲基)丙烯酸的酯,尤其是(甲基)丙烯酸的羟烷基酯例如丙烯酸2-羟乙酯或丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酰胺及其烷基酰胺、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸、磷酸亚烷基酯或膦酸亚烷基酯、尤其是磷酸乙烯酯、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、(甲代)烯丙醇、羟基乙烯基乙基醚、羟基乙烯基丙基醚、羟基乙烯基丁基醚、3-甲基-3-丁烯-1-醇、苯乙烯和/或丁二烯。

7.根据权利要求1-6中任一项所述的共聚物,其特征在于所述共聚物为粉末形式。

8.根据权利要求1-6中任一项所述的共聚物,其特征在于所述共聚物为在液体、优选水中的分散体或溶液的形式。

9.根据前述权利要求中任一项所述的共聚物,其特征在于单体单元c相对于构成所述共聚物的所有单体的比率为50-99mol%,优选为66-99mol%,尤其为75-99mol%。

10.如前述权利要求中任一项所述的共聚物,其特征在于单体单元a与单体单元b的摩尔比大于0.1,优选大于0.5,更优选大于1,尤其大于3。

11.根据权利要求1-10中任一项所述的共聚物作为矿物粘结剂组合物中掺合物的用途。

12.一种矿物粘结剂组合物,其包含至少一种矿物粘结剂和相对于所述矿物粘结剂的总重量为0.01重量%至10重量%、优选0.1重量%至2重量%的根据权利要求1至10中任一项所述的共聚物。

13.根据权利要求12所述的矿物粘结剂组合物,其特征在于所述矿物粘结剂组合物另外包含骨料、填料、添加剂和水中的至少一种。

14.根据权利要求12-13中任一项所述的矿物粘结剂组合物作为混凝土、砂浆、找平层、抹灰、灰泥、水泥浆、粘合剂、防水膜、垫层或水塞的用途。

包含羧酸盐和不同长度的聚醚侧链的聚醚的共聚物及其在矿物粘结剂组合物中的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及至少包含两种不同链长的聚醚以及羧酸盐的结构部分的共聚物。本发明还涉及此类共聚物作为用于矿物粘结剂组合物的增塑剂的用途。特别地,已经发现本发明的共聚物产生矿物粘结剂组合物的高初始坍落扩展度(high initial slump flow)并且在较长时间段内保持其高坍落扩展度。

背景技术

[0002] 多年来已知聚羧酸和烷氧基化烯属不饱和醇的共聚物作为用于水性分散体的分散助剂,特别用于矿物粘结剂的水性分散体的分散助剂。这种共聚物通常被称为聚羧酸酯(聚羧酸盐)醚(PCE)。PCE充当超增塑剂并减少实现给定未固化矿物粘结剂组合物的一定水平的流动性所需的水。矿物粘结剂组合物中,特别是水泥组合物中的水的减少是期望的,因为它导致未固化组合物中固体组分的较少分离和导致固化组合物的增加的抗压强度。

[0003] WO2016/074984(BASF SE)公开了PCE,其是具有不同长度聚醚侧链的共聚物,其中一个侧链短(5-35个环氧烷重复单元),另一个侧链显著更长(45-150个环氧烷重复单元)。特别地,WO2016/074984涉及衍生自烷氧基化羟基丁基乙烯基醚单体的共聚物。

[0004] CN103483504(四川同舟化工科技有限公司)公开了包含两种不同的烯基聚醚的共聚物的PCE及其制备,所述共聚物衍生自乙氧基化甲代烯丙醇和乙氧基化异戊二烯醇的混合物。另外,该共聚物侧链的重复单元的数量可以是:当存在衍生自乙氧基化甲代烯丙醇的单元时为32-44,并且当存在衍生自乙氧基化异戊二烯醇的单元时为52-62。

[0005] 现有技术中公开的PCE型共聚物并非在所有情况下都是作为矿物粘结剂组合物的增塑剂的最佳选择。一个原因是矿物粘结剂组合物在可能的组分上具有大的变化。使用的不同矿物粘结剂、使用的不同骨料、组分的不同混合比等可能需要不同的共聚物作为增塑剂。在更广泛使用制造砂和高碱混凝土的情况下尤其如此。另一个原因是许多PCE型共聚物导致固化的矿物粘结剂组合物的抗压强度发展降低,甚至导致较低的最终抗压强度。通常不期望较低的抗压强度。因此,一直需要改进的PCE型共聚物以影响矿物粘结剂组合物的需水量和/或流变性。

发明内容

[0006] 本发明的一个目的是提供适合作为矿物粘结剂组合物,特别是水泥粘结剂组合物的超增塑剂的PCE型共聚物。具体地,PCE型共聚物

[0007] (i)应在与水的给定混合比下实现矿物粘结剂组合物的高初始坍落扩展度,和/或

[0008] (ii)应实现与水混合的给定矿物粘结剂组合物随时间推移的最小坍落扩展度损失,和/或

[0009] (iii)与具有现有技术的PCE型共聚物的相同矿物粘结剂组合物相比,应导致固化的矿物粘结剂组合物的更高抗压强度。

[0010] 已经令人惊讶地发现,如权利要求1所述的共聚物可以解决这些目的中的一个或多个。

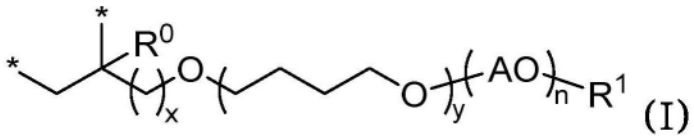
[0011] 特别地,已经发现衍生自具有中链长度(20-60个环氧烷重复单元)的烷氧基化的烯属不饱和醇和具有长链长度(65-150个环氧烷重复单元)的烷氧基化的烯属不饱和醇的组合的共聚物导致高初始坍落扩展度、坍落扩展度随时间的良好保持以及增加的抗压强度。特别是这种情况,其中具有中等烷氧基化度(20-60个重复单元)的烯属不饱和醇选自乙烯醇、乙烯基-4-羟基丁醇、(甲代)烯丙醇或异戊二烯醇,并且其中具有高烷氧基化度(65-150个重复单元)的烯属不饱和醇选自乙烯醇或乙烯基-4-羟基丁醇。

[0012] 本发明的其他方面是其他独立权利要求的主题。本发明的优选实施方案是从属权利要求的主题。

[0013] 本发明的具体实施方式

[0014] 在第一方面,本发明涉及共聚物,特别是用于矿物粘结剂的分散剂,其包含如下单体单元或由如下单体单元组成:

[0015] (i)通式(I)的单体单元A

[0016] 

(I)

[0017] 其中

[0018] R^0是H或甲基,R^1是H、C1-C20烷基、芳烷基或芳基,

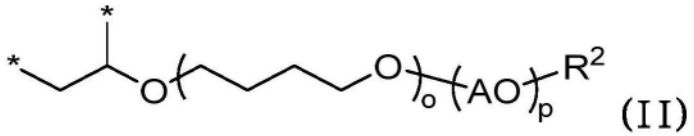
[0019] A是具有2-4个C原子的亚烷基基团,

[0020] x=0、1或2,

[0021] y=0或1,以及

[0022] n=20-60,优选40-60;

[0023] (ii)通式(II)的单体单元B

[0024] 

(II)

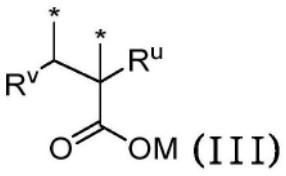
[0025] 其中R^2是H、C1-C20烷基、芳烷基或芳基,

[0026] A是具有2-4个C原子的亚烷基基团,

[0027] o=0或1,以及

[0028] p=65-150,优选120-140;以及

[0029] (iii)通式(III)的单体单元C

[0030] 

(III)

[0031] 其中,彼此独立地,

[0032] R^u是H或甲基,

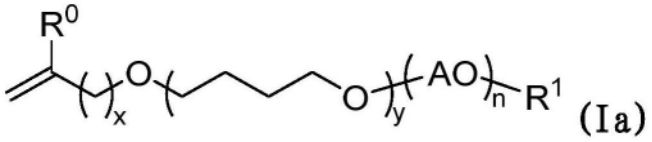
[0033] R^v是H或COOM,

[0034] M选自H、碱金属、碱土金属、铵或有机铵基团，

[0035] 以及其中结构式(I)、(I)和(III)中的*描述了进入聚合物链的结合位点。

[0036] 本发明的共聚物可以通过如下单体的共聚获得：

[0037] (i)通式(Ia)的单体Aa

[0038] 

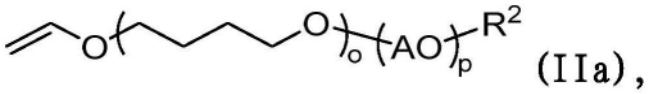
(Ia)

[0039] R^0是H或甲基，R^1是H、C1-C20烷基、芳烷基或芳基，

[0040] A是具有2-4个C原子的亚烷基基团，

[0041] x＝0、1或2，y＝0或1，并且n＝20-60，优选40-60；

[0042] (ii)通式(IIa)的单体Bb

[0043] 

(IIa)，

[0044] 其中

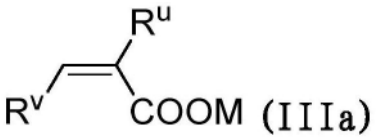
[0045] R^2是H、C1-C20烷基、芳烷基或芳基，

[0046] A是具有2-4个C原子的亚烷基基团，

[0047] o＝0或1，并且

[0048] p＝65-150，优选120-140；以及

[0049] (iii)通式(IIIa)的单体Cc

[0050] 

(IIIa)

[0051] 其中，彼此独立地，

[0052] R^u是H或甲基，

[0053] R^v是H或COOM，

[0054] M选自H、碱金属、碱土金属、铵或有机铵基团。

[0055] 通过共聚制备本发明共聚物的合适方法是本领域技术人员已知的。特别地，共聚是不同单体的自由基聚合方法。自由基聚合方法的合适条件例如公开于EP 1103570(Nippon Shokubai Chem Ind)的实施例1-1或WO 2012/084954(Sika Technology AG)的实施例1中。然而，自由基聚合的其它方法同样是合适的。

[0056] 根据一些实施方案，共聚在用于自由基聚合的引发剂存在下在10℃至50℃，优选15℃至35℃的反应温度下进行。本文件中的术语“用于自由基聚合的引发剂”或“自由基引发剂”被定义为如在CD Rompp Chemie Lexikon，第9次编辑，第1.0版，Georg Thieme Verlag，Stuttgart 1995中作为引发剂描述的化合物，其适用于自由基聚合。特别地，共聚在硫酸铁(II)、次磷酸盐、过氧化氢和羟基甲烷次硫酸氢钠的混合物的存在下进行。

[0057] 本发明的共聚物可以是统计共聚物或具有单体的嵌段或梯度排列。

[0058] 通式(I)的单体单元A优选衍生自乙氧基化、丙氧基化和/或丁氧基化的乙烯醇、烯丙醇、甲代烯丙醇、异戊二烯醇和4-羟基丁基乙烯基醚。通式(I)的单体单元可能仅带有环

氧乙烷基团,或仅带有环氧丙烷基团,或仅带有环氧丁烷基团。同样可能的是通式(I)的单体单元A带有环氧乙烷基团、环氧丙烷基团和/或环氧丁烷基团的混合物,例如环氧乙烷和环氧丙烷基团的混合物或环氧乙烷和环氧丁烷基团的混合物。

[0059] 通式(II)的合适单体单元B优选衍生自乙氧基化、丙氧基化和/或丁氧基化的乙烯醇和4-羟基丁基乙烯基醚。通式(II)的单体单元B可能仅带有环氧乙烷基团,或仅带有环氧丙烷基团,或仅带有环氧丁烷基团。同样可能的是通式(II)的单体单元B带有环氧乙烷基团、环氧丙烷基团和/或环氧丁烷基团的混合物,例如环氧乙烷和环氧丙烷基团的混合物或环氧乙烷和环氧丁烷基团的混合物。

[0060] 根据优选的实施方案,在本发明的共聚物中,通式(I)和(II)中至少66mol%、优选至少75mol%、更优选至少90mol%、尤其至少99mol%的亚烷基A为亚乙基基团。

[0061] 特别优选地,在本文中,通式(I)的单体单元A衍生自乙氧基化度为40-60的乙氧基化乙烯醇或乙氧基化甲代烯丙醇。

[0062] 特别优选地,在本文中,通式(II)的单体单元B衍生自乙氧基化度为120-140的乙氧基化乙烯醇或乙氧基化4-羟基丁基乙烯基醚。

[0063] 通式(III)的合适的单体单元C衍生自丙烯酸和甲基丙烯酸及其碱金属、碱土金属、铵或有机铵基团的盐。

[0064] 因此,根据实施方案,合适的单体Aa是乙氧基化、丙氧基化和/或丁氧基化的乙烯醇、烯丙醇、甲代烯丙醇、异戊二烯醇和4-羟基丁基乙烯基醚,合适的单体Bb是乙氧基化、丙氧基化和/或丁氧基化的乙烯醇和4-羟基丁基乙烯基醚,合适的单体Cc是丙烯酸、甲基丙烯酸和/或马来酸及其碱金属、碱土金属、铵或有机铵基团的盐。当然,也可以使用两种或更多种不同酸的混合物作为单体Cc。根据实施方案,单体Cc为丙烯酸。根据其他的实施方案,单体Cc为甲基丙烯酸。根据其他的实施方案,单体Cc为马来酸。根据其他的实施方案,单体Cc是丙烯酸和甲基丙烯酸的混合物。根据其他的实施方案,单体Cc是丙烯酸和马来酸的混合物。根据其他的实施方案,单体Cc是甲基丙烯酸和马来酸的混合物。根据其他的实施方案,单体Cc是丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸的混合物。

[0065] 根据其他实施方案,本发明的共聚物的特征在于在通式结构(I)至(III)中,R^0是甲基,R^1和R^2是H,A是亚乙基;R^u是H或甲基,R^v是H或COOM,M选自H、碱金属、碱土金属或有机铵基团,x=1,y=0,n=20-40,o=0或1,并且p=65-140。

[0066] 根据实施方案,本发明的共聚物的特征在于在通式结构(I)至(III)中,R^0是甲基,R^1和R^2是H,A是亚乙基;R^u是H或甲基,R^v是H或COOM,M选自H、碱金属、碱土金属或有机铵基团,x=1,y=0,n=40-60,o=0或1,并且p=65-140。

[0067] 根据其他实施方案,本发明的共聚物的特征在于在通式结构(I)至(III)中,R^0,R^1和R^2是H,A是亚乙基;R^u是H或甲基,R^v是H或COOM,M选自H、碱金属、碱土金属或有机铵基团,x=0,y=0或1,n=20-40,o=0或1,并且p=65-140。

[0068] 根据其他实施方案,本发明的共聚物的特征在于在通式结构(I)至(III)中,R^0,R^1和R^2是H,A是亚乙基;R^u是H或甲基,R^v是H或COOM,M选自H、碱金属、碱土金属或有机铵基团,x=0,y=0或1,n=40-60,o=0或1,并且p=65-140。

[0069] 本发明的共聚物中的结构式(I)、(II)、和(III)的单体单元的摩尔比可以表示为摩尔比a:b:c。其中,a应意指结构式(I)的单体单元A的摩尔分数,b应意指结构式(II)的单

体单元B的摩尔分数,并且c应意指结构式(III)的单体单元C的摩尔分数。

[0070] 根据实施方案,本发明的共聚物的特征在于摩尔比a:b:c在0.01-0.9:0.9-0.01:1的范围内,优选在0.04-0.5:0.5-0.06:1的范围内,尤其在0.03-0.08:0.09-0.12:1的范围内。

[0071] 通常优选单体单元C的摩尔比高于单体单元A和/或单体单元B的摩尔比。根据某些实施方案,本发明的共聚物的特征在于单体单元C相对于构成共聚物的所有单体单元的比例为50-99mol%,优选为66-99mol%,尤其为75-99mol%。

[0072] 根据实施方案,在本发明的共聚物中,单体单元A与单体单元B的摩尔比大于0.1,优选大于0.5,更优选大于1,尤其大于3。

[0073] 本发明的共聚物的分子量M_w可以通过使用PEG作为标准物的GPC测量并且可以在5000-200000g/mol,优选10000-150000g/mol的范围内。

[0074] 任选本发明共聚物可以包含不同于单体单元A,B或者C的其他单体单元。根据实施方案,本发明的共聚物可另外包含衍生自选自以下的单体的单体单元:(甲基)丙烯酸的酯,尤其是(甲基)丙烯酸的羟烷基酯如丙烯酸2-羟乙酯或丙烯酸3-羟丙酯,(甲基)丙烯酰胺及其烷基酰胺,2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸,磷酸亚烷基酯或膦酸亚烷基酯,尤其是磷酸乙烯酯,N-乙烯基甲酰胺,N-乙烯基乙酰胺,N-乙烯基吡咯烷酮,N-乙烯基己内酰胺,(甲代)烯丙醇((meth)alyyl alcohol),羟基乙烯基乙基醚,羟基乙烯基丙基醚,羟基乙烯基丁基醚,3-甲基-3-丁烯-1-醇,苯乙烯,和/或丁二烯。

[0075] 在存在上述其他单体单元的情况下,相对于共聚物的所有单体单元,上述其他单体单元的摩尔比优选不高于33mol%,更优选不高于25mol%。通常优选的是,本发明的共聚物基本上不含除单体单元A、B和C之外的任何其他单体单元。特别优选的是,本发明的共聚物由单体单元A、B和C组成。

[0076] 根据实施方案,本发明的共聚物是在液体中、优选在水中的分散体或溶液的形式。这种在液体中、优选在水中的分散体或溶液可以通过将相应的单体直接在液体中、优选直接在水中共聚来获得。还可以将本发明的共聚物分散或溶解在液体中、优选在水中,以获得共聚物分散体或溶液。

[0077] 根据其他实施方案,本发明的共聚物在25℃和1023毫巴下为固态。固态优选是自由流动的粉末或薄片。固态的共聚物可以是特别有用的,其中上述共聚物将与其他干成分混合以形成干混凝土或干砂浆。如果本发明的共聚物以固体形式用于其中,则可以改善这种干混凝土或干砂浆的储存寿命。

[0078] 制备固体形式的本发明共聚物的方法没有特别限制,并且是本领域技术人员本身已知的。这样的方法包括在液体中共聚物的分散体或溶液的喷雾干燥、烘箱干燥、薄片化等。

[0079] 在第二方面,本发明涉及如上所述的共聚物作为矿物粘结剂组合物中的掺合物的用途。

[0080] 如上所述的所有实施方案也适用于该方面。

[0081] 本文中的矿物粘结剂组合物是包含至少一种矿物粘结剂的组合物。矿物粘结剂尤其是水硬性粘结剂(例如水泥或水硬性石灰)、潜在水硬性粘结剂(例如炉渣)、火山灰粘结剂(例如飞灰、粘土)或非水硬性粘结剂(例如石膏灰泥或熟石灰)。

[0082] 根据实施方案,矿物粘结剂组合物包含水硬性粘结剂,优选水泥。特别优选具有≥35重量%的水泥熟料含量的水泥。特别地,水泥是根据标准EN 197-1的CEM I、II、III、IV或V型水泥或根据标准EN 14647:2006-01的铝酸钙水泥或硫铝酸钙水泥或其混合物。在总矿物粘结剂中水硬性粘结剂的比例有利地为至少5重量%,特别是至少20重量%,优选至少35重量%,尤其是至少65重量%。在另一个有利的实施方案中,矿物粘结剂包含至少95重量%的水硬性粘结剂,特别是水泥熟料。

[0083] 在一个有利的实施方案中,水泥另外含有至多40w%,优选至多35w%,特别是至多20w%的硫酸钙,各自基于水泥的总干重。硫酸钙可以以硫酸钙半水合物、硫酸钙二水合物和/或硬石膏的形式存在。

[0084] 根据另外的实施方案,矿物粘结剂组合物包含除了水硬性粘结剂之外或代替水硬性粘结剂的其他粘结剂。这些特别是潜在水硬性粘结剂和/或火山灰粘结剂。合适的潜在水硬性和/或火山灰粘结剂是例如炉渣、粘土、尤其是煅烧粘土、飞灰、二氧化硅粉尘、硅粉、稻壳页岩、烧页岩、火山灰和浮石。在有利的实施方案中,相对于矿物粘结剂的总干重,矿物粘结剂含有5-95重量%,特别是5-65重量%,尤其是15-35重量%的潜在水硬性和/或火山灰型粘结剂。

[0085] 本发明的矿物粘结剂组合物还可以基于硫酸钙和/或石灰作为矿物粘结剂。硫酸钙意指涵盖硬石膏、α-和β-硫酸钙半水合物和/或硫酸钙二水合物中的任一种。石灰意指涵盖水硬性石灰、空气石灰和/或天然水硬性石灰中的任一种。

[0086] 相对于矿物粘结剂的总重量,本发明的共聚物以0.01w%-10w%,优选0.1-2w%的量用于矿物粘结剂组合物中。

[0087] 因此,在另一方面,本发明还涉及矿物粘结剂组合物,其包含至少一种矿物粘结剂和相对于矿物粘结剂的总重量0.01重量%至10重量%,优选0.1重量%至2重量%的如上所述的共聚物。

[0088] 本发明的矿物粘结剂组合物还可包含其他成分。优选地,所述其他成分选自骨料、填料、添加剂和水中的至少一种。

[0089] 在本发明的上下文中使用的术语骨料是指在矿物粘结剂的水合反应中为非反应性的矿物材料。

[0090] 骨料可以是通常用于诸如混凝土、砂浆、找平层、抹灰、水泥浆、涂料、油灰等之类水泥质材料的任何骨料。典型的骨料是例如岩石、碎石、砾石、石灰石、砂、再生混凝土、珍珠岩或蛭石。

[0091] 在本发明的上下文中,填料是不具有水泥质性质的低粒度的矿物添加剂。典型的填料是精细研磨的碳酸钙。

[0092] 添加剂可以是混凝土或砂浆工业中通常使用的任何添加剂。典型的添加剂包括增塑剂、增稠剂、缓凝剂、加气剂、脱气剂、腐蚀抑制剂、纤维、膨胀产生添加剂、颜料、强度增强剂、防水添加剂、碱-骨料反应抑制剂、铬酸盐还原剂和/或抗微生物剂。

[0093] 根据实施方案,本发明的矿物粘结剂组合物的特征在于,其另外包含骨料、填料、添加剂和水中的至少一种。

[0094] 本发明的共聚物具有增加初始坍落扩展度和/或长时间保持矿物粘结剂组合物的坍落扩展度的效果。坍落扩展度可以根据标准EN 12350-5测量。

[0095] 特别地,与相同但包含不是根据本发明的聚羧酸盐醚型共聚物的矿物粘结剂组合物相比,包含本发明共聚物的矿物粘结剂组合物的坍落扩展度初始增加和/或在更长的时间段内保持。因此,本发明的共聚物用作矿物粘结剂组合物的掺合物以增加初始坍落扩展度和/或增加坍落扩展度随时间的保持。

[0096] 因此,本发明还涉及一种提高矿物粘结剂组合物的坍落扩展度的方法,所述方法包括以下步骤:

[0097] (i)提供矿物粘结剂或矿物粘结剂组合物,

[0098] (ii)提供如上所述的共聚物,和

[0099] (iii)将所述共聚物与矿物粘结剂或矿物粘结剂组合物混合。

[0100] 本发明的矿物粘结剂组合物的用途没有特别限制。通常,本发明的矿物粘结剂组合物可以用作混凝土、砂浆、找平层、抹灰、灰泥、水泥浆、粘合剂、防水膜、垫层或水塞(water plug)。

[0101] 因此,在另一方面,本发明还涉及如上所述的矿物粘结剂组合物作为混凝土、砂浆、找平层、抹灰、灰泥、水泥浆、粘合剂、防水膜、垫层或水塞的用途。

实施例

[0102] 共聚物CP-1的制备

[0103] 通过自由基聚合制备共聚物。因此,向具有温度计、搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝器的玻璃反应器中加入500g的甲代烯丙基聚乙二醇(OH封端,M_w=2400g/mol)、53g丙烯酸和500g水。加入1.25g的10%硫酸铁(II)*7H_2O水溶液和1.7g次磷酸钠。将该混合物加热至35℃,然后缓慢滴加8.5g的30%过氧化氢水溶液和3.5g的5%羟基甲烷次硫酸氢钠水溶液。添加完成后,将反应温度在40℃下保持120分钟。将所得混合物冷却至30℃以下并用NaOH中和。获得聚合物CP-1的透明粘性溶液。聚合物CP-1是对比聚合物,并且不是本发明所述的聚合物。

[0104] 共聚物CP-2的制备

[0105] 以与共聚物CP-1相同的方式制备共聚物CP-2,不同之处在于使用500g乙烯氧基丁基聚乙二醇(OH封端,M_w=6000g/mol)代替500g甲代烯丙基聚乙二醇(OH封端,M_w=2400g/mol)。得到聚合物CP-2的透明粘性溶液。聚合物CP-2是对比聚合物,并且不是本发明所述的聚合物。

[0106] 共聚物CP-3的制备

[0107] 以与共聚物CP-1相同的方式制备共聚物CP-3,不同之处在于使用38质量份乙烯氧基丁基聚乙二醇(OH封端,M_w=3000g/mol)的混合物与62质量份乙烯氧基丁基聚乙二醇(OH封端,M_w=600g/mol)的混合物210g代替500g的甲代烯丙基聚乙二醇(OH封端,M_w=2400g/mol)。得到聚合物CP-3的透明粘性溶液。聚合物CP-3是对比聚合物,并且不是本发明所述的聚合物。

[0108] 共聚物CP-4的制备

[0109] 以与共聚物CP-1相同的方式制备共聚物CP-4,不同之处在于使用736g乙烯氧基丁基聚乙二醇(OH封端,嵌段共聚物M_w=3000g/mol)代替500g甲代烯丙基聚乙二醇(OH封端,M_w=2400g/mol)。得到聚合物CP-4的透明粘性溶液。聚合物CP-4是对比聚合物,并且不是本发

明所述的聚合物。

[0110] 共聚物CP-5的制备

[0111] 共聚物CP-5以与共聚物CP-1相同的方式制备,不同之处在于使用20重量份乙烯氧基丁基聚乙二醇(OH封端,M_w=3000g/mol)和80重量份乙烯氧基丁基聚乙二醇(OH封端,分子量:M_w=6000g/mol)混合物500g代替500g甲代烯丙基聚乙二醇(OH封端,M_w=2400g/mol)。得到聚合物P-5的透明粘性溶液,聚合物P-5是对比聚合物,并且不是本发明所述的聚合物。

[0112] 共聚物P-1的制备

[0113] 以与共聚物CP-1相同的方式制备共聚物P-1,不同之处在于使用80重量份甲代烯丙基聚乙二醇(OH封端,M_w=2400g/mol)和20重量份乙烯氧基丁基聚乙二醇(OH封端,M_w=3000g/mol)的混合物500g代替500g甲代烯丙基聚乙二醇(OH封端,M_w=2400g/mol)。得到聚合物P-1的透明粘性溶液。聚合物P-1是本发明所述的聚合物。

[0114] 共聚物P-2的制备

[0115] 以与共聚物CP-1相同的方式制备共聚物P-2,不同之处在于使用50重量份甲代烯丙基聚乙二醇(OH封端,M_w=2400g/mol)和50重量份乙烯氧基丁基聚乙二醇(OH封端,M_w=3000g/mol)的混合物500g代替500g甲代烯丙基聚乙二醇(OH封端,M_w=2400g/mol)。得到聚合物P-2的透明粘性溶液。聚合物P-2是本发明所述的聚合物。

[0116] 共聚物P-3的制备

[0117] 共聚物P-3以与共聚物CP-1相同的方式制备,不同之处在于使用20重量份甲代烯丙基聚乙二醇(OH封端,M_w=2400g/mol)和80重量份乙烯氧基丁基聚乙二醇(OH封端,M_w=6000g/mol)的混合物500g代替500g甲代烯丙基聚乙二醇(OH封端,M_w=2400g/mol)。得到聚合物P-3的透明粘性溶液。聚合物P-3是本发明所述的聚合物。

[0118] 共聚物P-4的制备

[0119] 以与共聚物CP-1相同的方式制备共聚物P-4,不同之处在于使用15重量份乙烯氧基丁基聚乙二醇(OH封端,M_w=6000g/mol)和85重量份异戊二烯基聚乙二醇(OH封端,M_w=2400g/mol)的混合物650g代替500g甲代烯丙基聚乙二醇(OH封端,M_w=2400g/mol)。得到聚合物P-4的透明粘性溶液。聚合物P-4是本发明所述的聚合物。

[0120] 共聚物P-5的制备

[0121] 共聚物P-5以与共聚物CP-1相同的方式制备,不同之处在于使用25重量份乙烯氧基丁基聚乙二醇(OH封端,M_w=3000g/mol)和75重量份异戊二烯基聚乙二醇(OH封端,M_w=2400g/mol)的混合物620g代替500g甲代烯丙基聚乙二醇(OH封端,M_w=2400g/mol)。得到聚合物P-5的透明粘性溶液。聚合物P-5是本发明所述的聚合物。

[0122] 测试砂浆的制备

[0123] 通过750g水泥(来自Vigier的CEM I 52.5R)、141g石灰石填料、738g砂(0-1mm)、1107g砂(1-4mm)和1154g砂(4-8mm)在Hobart混合器上在25℃下干燥混合1分钟来制备砂浆C1-C5和E1-E5。然后,在30秒内加入下表1中所示的相应共聚物和水。在所有情况下,加入的共聚物的量相对于水泥为1w%,其中1w%相对聚合物水溶液的干物质而言,即加入的相应共聚物的实际量。水的加入量使得水与水泥的重量比(w/c比)为0.39。与水性共聚物溶液一起加入的水的量也针对该w/c比计算。然后继续混合2.5分钟。砂浆组合物C1-C5是对比的而不是本发明所述的,而砂浆组合物E1-E5是本发明所述的。

[0124] 测试的共聚物具有不同比例的单体单元A、B和C(不同的摩尔比a:b:c)。然而,在所有情况下,测试的共聚物的电荷密度为1.3。共聚物的电荷密度由各自的摩尔比a:b:c以及作为每克聚合物的mol COOH基团的分子量计算。

[0125] 在表1中所示的时间之后,根据EN 12350-5测量各水泥浆料的坍落扩展度(表1中缩写为S.F.)。在测量之前将水泥浆再混合30秒。

[0126] 在下表1中所示的时间之后,根据EN 12190在4×4×16cm棱镜上测量抗压强度(表1中缩写为C.S.)。

[0127] 由累积热流曲线推导出凝固时间,所述累积热流曲线通过使用来自Calmetrix的仪器i-CAL 8000按照标准ASTM C1702-17中所述的等温过程中测量的热流曲线进行积分来确定。凝固时间是累积热流曲线达到平台的时间。

[0128] 下表1显示了结果。

[0129] 表1:测试结果

[0130]

实施例	C1	C2	C3	C4	C5	E1	E2	E3	E4	E5
共聚物	CP-1	CP-2	CP-3	CP-4	CP-5	P-1	P-2	P-3	P-4	P-6
S.F.@0min[mm]	208	187	145	175	216	238	207	216	214	222
S.F.@30min[mm]	205	212	n.m.	n.m.	231	241	217	213	n.m.	n.m.
S.F.@60min[mm]	195	197	n.m.	n.m.	224	229	204	205	n.m.	n.m.
△S.F.*	-6%	+5%	n.m.	n.m.	+4%	-4%	-1%	-5%	n.m.	n.m.
凝固时间[h]	10.5	n.m.	n.m.	n.m.	7.6	8.8	8.8	8.2	n.m.	n.m.
C.S.@8h[MPa]	2.6	12.5	2.1	6.7	8.0	4.6	4.5	7.5	5.8	7.1

[0131] n.m.:未测量

[0132] **△S.F.:随时间推移的坍落扩展度,计算如下:

[0133] [(“坍落扩展度0分钟”-“坍落扩展度60分钟”)/“坍落扩展度0分钟”)]*-100

[0134] 负值是坍落扩展度随时间损失

[0135] 正值是坍落扩展度随时间增加

[0136] 表1的结果表明,现有技术的聚合物导致令人满意的初始坍落扩展度,但显示出随时间的显著坍落度损失,并且还显示出相对低的抗压强度(参见实施例C1)。具有较长侧链的现有技术的聚合物可导致抗压强度增加,但也显示出降低的初始坍落扩展度(参见实施例C2和C4对比C1)。与现有技术的共聚物相比,本发明的共聚物能够增加初始坍落扩展度,同时保持相对高的抗压强度(参见实施例E1至E5)。同时,当使用本发明的共聚物时,坍落扩展度随时间的损失在实际应用中完全可接受的水平上,并且与现有技术的共聚物相比更低。对比共聚物CP-4显示坍落扩展度随时间增加,这通常是不希望的。短侧链不具有足够长度(例如CP-3中仅约13个EO单元)的共聚物不会导致令人满意的坍落扩展度和早期强度(参见实施例C3)。