



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012140482/04, 25.01.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.01.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

24.02.2010 FR 1051302;

26.02.2010 US 61/308,631

(43) Дата публикации заявки: 27.03.2014 Бюл. № 9

(45) Опубликовано: 10.06.2016 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 1218427 B1, 12.10.2005. JP 06-321596
A, 22.11.1994. US 6756471 B1, 29.06.2004. US
2007255032 A1, 01.11.2007. WO 2009/024499 A1,
26.02.2009. RU 2187479 C2, 20.08.2002.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 24.09.2012(86) Заявка РСТ:
IB 2011/000107 (25.01.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/104590 (01.09.2011)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

СЮО Жан-Марк (FR),

ПЛАТЕЛЬ Давид (FR)

(73) Патентообладатель(и):

КОАТЕКС С.А.С. (FR)

(54) ВОДНЫЙ РАСТВОР (МЕТ)АКРИЛОВЫХ ТЕКУЧИХ ГРЕБНЕОБРАЗНО-РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЙСЯ УРОВНЕМ СОДЕРЖАНИЯ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА, БОЛЬШИМ, ЧЕМ 60 %, СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к водному раствору гребнеобразно-разветвленных полимеров, имеющих (мет)акриловую основную цепь, функционализированную боковыми цепями, содержащими гидрофильные алкокси- или гидроксиполиалкиленгликолевые функциональности как указано в формуле. Изобретение также относится к способу

получения таких растворов, также к их использованию в качестве пластифицирующей добавки и к содержащим их композициям на основе гидравлического связующего. Технический результат - упомянутый раствор остается стабильным и перерабатываемым при уровнях содержания сухого твердого вещества, больших чем 60% от его массы. 5 н. и 10 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 586 972** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C04B 24/26 (2006.01)

C08F 220/26 (2006.01)

C04B 28/28 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2012140482/04, 25.01.2011**

(24) Effective date for property rights:
25.01.2011

Priority:

(30) Convention priority:

24.02.2010 FR 1051302;

26.02.2010 US 61/308,631

(43) Application published: **27.03.2014** Bull. № 9

(45) Date of publication: **10.06.2016** Bull. № 16

(85) Commencement of national phase: **24.09.2012**

(86) PCT application:

IB 2011/000107 (25.01.2011)

(87) PCT publication:

WO 2011/104590 (01.09.2011)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "JUrIdicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

SYUO ZHan-Mark (FR),

PLATEL David (FR)

(73) Proprietor(s):

KOATEKS S.A.S. (FR)

(54) **AQUEOUS SOLUTION OF (METH) ACRYLIC FLUID COMB-BRANCHED POLYMERS HAVING SOLIDS CONTENT GREATER THAN 60%, METHOD OF MANUFACTURE AND USE AS PLASTICISERS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an aqueous solution of comb-branched polymers having a (meth) acrylic backbone chain, functionalised side chains containing hydrophilic alkoxy- or hydroxypolyalkylene glycol functionality as indicated in formula. Invention also relates to a method of producing said solutions, as

well as to use thereof as plasticising additive and compositions containing same, based on hydraulic binder.

EFFECT: said solution remains stable and is recycled at levels of content of dry solid substance, higher than 60 % of its weight.

15 cl, 2 tbl

Настоящее изобретение относится к области добавок, которые используются в водных рецептурах на основе гидравлического связующего, таких как цементы, бетон, строительные растворы или суспензии сульфата кальция, предназначенные для изготовления штукатурки, в целях улучшения их рабочих характеристик. Наиболее эффективными в числе данных добавок в настоящее время являются полимеры, обладающие гребнеобразной структурой, которые имеют (мет)акриловую основную цепь, функционализированную боковыми цепями, содержащими гидрофильные алкокси- или гидроксиполиалкиленгликолевые функциональные группы.

Соответствующие продукты, в настоящее время доступные на рынке, относятся к двум типам: в форме твердого порошка, хотя в данном случае им свойственны недостатки порошка (опасность, порошкообразная природа, низкая перерабатываемость и, в частности, перекачиваемость), или в форме стабильной и перерабатываемой жидкости, но у которой уровень содержания активного твердого вещества не превышает 60%. Однако в настоящем изобретении описывается оригинальный способ синтеза данных полимеров, который может привести к получению продукта, уровень содержания твердого вещества у которого является большим чем 80% от ее массы, при одновременном сохранении его текучести, что означает его безупречную перерабатываемость и, в частности, перекачиваемость.

Данное техническое преимущество, в частности, проявляется при проведении сопоставления при равенстве уровней содержания твердого вещества между вязкостями Brookfield™ (при 25°C и при 10 оборотах в минуту) у продуктов изобретения и продуктов предшествующего уровня техники. Как продемонстрировано в испытаниях, проведенных заявителем, полимеры изобретения демонстрируют намного более текучую природу в сопоставлении с полимерами предшествующего уровня техники при идентичном уровне содержания активных ингредиентов. Очень выгодно то, что в то время, как ни один из продуктов предшествующего уровня техники не является жидкостью при уровне содержания сухого твердого вещества, большего чем 60%, продукты изобретения сохраняют свою текучесть, что делает их безупречно перерабатываемыми. В некоторых случаях сохранение уровня текучести, который является совершенно приемлемым, достигается даже для уровня содержания сухого твердого вещества, большего чем 80%, даже иногда большего чем 95%. Кроме того, такие продукты демонстрируют уровни эксплуатационных характеристик, которые полностью эквивалентны тому, что имеет место для гребнеобразно-разветвленных полимеров предшествующего уровня техники.

Уменьшение количества воды в рецептурах, содержащих гидравлические связующие, хотя и без изменения их текучести, является существенным моментом: это в результате приводит к улучшению их механических свойств. Для осуществления этого специалисты в соответствующей области техники в течение нескольких лет разрабатывали добавки, известные под наименованием «водопонижающих добавок», также известных под обозначением выражениями «пластифицирующие добавки», «пластификаторы» и «суперпластификаторы».

Исторически первые из них представляли собой лигносульфаты, описанные в документе US 3772045. После этого использовали поликонденсаты формальдегида и нафталин- или меламинсульфонатов, как это проиллюстрировано в документах US 3359225 и US 4258790.

Сразу после адсорбирования на поверхности частиц цемента данные отрицательно заряженные полимеры вызывают возникновение явления электростатического отталкивания, которое представляет собой причину механизма диспергирования частиц цемента; в частности, за консультацией можно обратиться к документу «Superplasticizers

for extending workability» (International Conference on superplasticizers and other chemical additives in concrete, Sorrento Italy, October 29-November 1, 2006, supplementary paper, Publ. Malhotra, American Concrete Institute, pp. 263-277).

После этого появилось новое, демонстрирующее лучшие эксплуатационные характеристики семейство водопонижающих добавок: семейство карбоксильных гребнеобразно-разветвленных полимеров, имеющих каркас, который в общем случае является (мет)акриловым по своей природе, на который привиты боковые цепи, имеющие концевые гидрофильные группы. Молекулярная масса данных добавок варьируется в диапазоне приблизительно от 10000 до 100000 г/моль, при этом молекулярная масса боковой оксиалкилированной группы находится в диапазоне от 1000 до 10000 г/моль: в данных доменах получают добавки, демонстрирующие лучшие эксплуатационные характеристики в том, что касается пластификаторов.

Данная улучшенная водопонижающая способность объясняется существованием механизма стерического отталкивания, связанного с присутствием боковых цепей, в комбинации с явлением электростатического отталкивания, обусловленным анионными карбоксильными группами. В настоящее время существуют 2 типа технологий, делающих данные полимеры доступными, которые, соответственно, приводят к получению конечного продукта в жидкой или твердой формах.

Твердые продукты представляют собой порошки, полученные в результате адсорбирования/высушивания гребнеобразно-разветвленного полимера на поверхности твердых подложек, таких как частицы кремния (смотрите документ EP 1636280), в результате синтеза основной цепи, высушивания, а после этого функционализации ее расплавленными макромономерами (см. документы FR 2900930 и FR 2926558) или просто в результате высушивания упомянутого гребнеобразно-разветвленного полимера (см. документы EP 1052232 и WO 00/17263). Помимо того, что стадия высушивания является очень энергоемкой, сухая и порошкообразная форма данных продуктов затрудняет их переработку и, в частности, перепускание их из одного контейнера в другой (по определению данные продукты невозможно перекачивать). Продукты Mighty™ 21 PSN и Melflux™ 1641 F представляют собой примеры таких полимеров, продаваемых в форме порошков соответственно компаниями Kao Chemicals™ и BASF™.

Жидкие продукты получают в результате проведения прямой сополимеризации мономеров преимущественно в водной среде в соответствии со способами, описанными в документах JP 08-217505, GB 2319522, EP 1136507, EP 1179517, EP 1218427 и EP 1789462. Тем самым получают полимеры в растворе в воде, приоритетом для которых является получение текучести. Заявитель использует термин «текучесть» для обозначения способности продукта перерабатываться и, в частности, перекачиваться. Данная способность непосредственно может быть измерена значением вязкости Brookfield™ полученного полимерного раствора согласно измерению при 25°C и при 100 оборотах в минуту (Bk 100) для заданного уровня содержания твердого вещества (SC), выраженного в % сухой массы полимера по отношению к совокупной массе упомянутого раствора. Для заданного уровня содержания твердого вещества продукт будет тем более текучим, чем меньшим будет значение вязкости Brookfield™.

Однако жидкие продукты, в настоящее время доступные на рынке и демонстрирующие уровни содержания твердого вещества в диапазоне от 25% до 60%, в частности, включают:

- Norcco™ SPC-100 (SC=40%, Bk100=400 мПа·сек) от компании NORCCO™;
- Norcoflow™ WR-400S (SC=50%, Bk100=300 мПа·сек) от той же самой компании;
- Norcoflow™ WR-460 (SC=50%, Bk100=600 мПа·сек) от той же самой компании;

- линия продуктов CP-WRM, CP-WB, CP-RS, CP-ST, CP-HR (SC=40%, Bk100<300 мПа·сек) от компании LG Chem™;

- линия продуктов Powerflow™ (SC=45%, Bk100=500 мПа·сек) от компании KG Chemicals™;

5 все данные характеристики приведены по информационным бюллетеням для упомянутых продуктов, которые сами доступны на страницах интернета соответствующих компаний.

В дополнение к этому, синтезы жидких гребнеобразно-разветвленных полимеров, описанных в литературе, всегда подразумевают количество воды такое, что конечный
10 уровень содержания твердого вещества в продуктах не может превышать 60% от их совокупной массы. Данный уровень содержания твердого вещества может быть увеличен искусственно при использовании добавок к рецептуре, таких как поверхностно-активные вещества или растворители, функция которых заключается в улучшении растворимости упомянутого гребнеобразно-разветвленного полимера в воде. С другой стороны,
15 использование таких добавок формирует дополнительную стадию изготовления и усложняет получающуюся в результате рецептуру. В дополнение к этому, некоторые из них (в частности, включающие растворители) представляют опасность для разработчика рецептур и окружающей среды. В заключение, данные добавки не играют никакой роли в пластифицирующей способности конечного продукта.

20 В настоящее время неизвестно, как изготавливать растворы гребнеобразно-разветвленных полимеров, которые являются достаточно текучими для перерабатываемости при заданных коммерчески очень выгодных уровнях содержания твердого вещества, в частности при тех, которые превышают 60%, или даже 80%, или даже 95% от их совокупной массы, либо без использования, либо при значительном
25 уменьшении количества поверхностно-активных веществ или растворителей. Уменьшенное количество относится к значению % (масс.) растворителей или поверхностно-активных веществ, меньшему чем 5%, более предпочтительно 2%, наиболее предпочтительно 1%, от совокупной массы рецептуры гребнеобразно-разветвленного полимера.

30 С учетом этого заявитель разработал использование в способе изготовления водного раствора (мет)акрилового гребнеобразно-разветвленного полимера, функционализованного боковыми цепями, относящимися к алкокси- или гидроксиполиалкиленгликолевому типу, и в качестве добавки, обладающей функцией улучшения текучести упомянутого раствора, по меньшей мере, одного алкокси- или
35 гидроксиполиалкиленгликолевого полимера, описывающегося формулой (I):

R-(EO)-(PO)-R' (I)

- EO и PO соответственно обозначают этиленоксид и пропиленоксид,

- R обозначает полимеризуемую ненасыщенную функциональность,

- R' представляет собой водород или алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов
40 углерода, а более предпочтительно водород,

при этом упомянутый макромономер характеризуется:

- тем, что он демонстрирует молекулярную массу в диапазоне от 1000 г/моль до 10000 г/моль, более предпочтительно от 2000 до 6000 г/моль,

- и тем, что значение % (масс.) для группы PO в сопоставлении с группами EO
45 находится в диапазоне от 15% до 95%, более предпочтительно от 20% до 90%, более предпочтительно от 50% до 90%.

К удивлению на современном уровне техники не было ни описано, ни предложено то, что конкретный выбор уровня содержания пропиленоксидных звеньев приводит к

получению растворов гребнеобразно-разветвленных полимеров, которые характеризуются улучшенными перекачиваемостью и перерабатываемостью в сопоставлении с растворами гребнеобразно-разветвленных полимеров предшествующего уровня техники. Говоря конкретно, для заданной молекулярной массы мономера, описывающегося формулой (I), доказана полная выгода выбора уровня содержания пропиленоксида в вышеупомянутом диапазоне.

Для значительных массовых доз пропиленоксида и для определенных молекулярных масс мономера, описывающегося формулой (I), может быть даже достигнуто изготовление водных растворов, у которых уровень содержания твердого вещества является большим чем 95% от их массы, при одновременном сохранении полностью приемлемой перерабатываемости (согласно измерению по их вязкости Brookfield™ при 25°C и 100 оборотах в минуту). Кроме того, пластифицирующая способность таких продуктов не изменяется.

В дополнение к этому, первая задача изобретения заключается в использовании в способе изготовления водного раствора (мет)акрилового гребнеобразно-разветвленного полимера, функционализованного боковыми цепями, относящимися к алкокси- или гидроксиполиалкиленгликолевому типу, и в качестве добавки, обладающей функцией улучшения текучести упомянутого раствора, по меньшей мере, одного алкокси- или гидроксиполиалкиленгликолевого макромономера, описывающегося формулой (I):

R-(EO)-(PO)-R' (I)

- EO и PO соответственно обозначают этиленоксид и пропиленоксид,
- R обозначает полимеризуемую ненасыщенную функциональность,
- R' представляет собой водород или алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, а более предпочтительно водород,

при этом упомянутый макромономер характеризуется:

- тем, что он демонстрирует молекулярную массу в диапазоне от 1000 г/моль до 10000 г/моль, более предпочтительно от 2000 до 6000 г/моль,
- и тем, что значение % (масс.) для группы PO в сопоставлении с группами EO находится в диапазоне от 15% до 95%, более предпочтительно от 20% до 90%, более предпочтительно от 50% до 90%.

Как указывается, структуры EO и PO обозначают как статистическое, так и блочное распределение.

Данное использование в способе изготовления водного раствора гребнеобразно-разветвленного полимера дополнительно характеризуется тем, что упомянутый способ использует реакцию между (мет)акриловой кислотой и, по меньшей мере, одним мономером, описывающимся вышеупомянутой формулой (I).

Данное использование в способе изготовления водного раствора гребнеобразно-разветвленного полимера дополнительно характеризуется тем, что вышеупомянутая реакция протекает в соответствии с непрерывным, периодическим или полупериодическим способом (данные способы конкретно проиллюстрированы в документе EP 1218427).

В соответствии с первым вариантом реакция протекает в присутствии менее чем 40%, более предпочтительно 30%, а наиболее предпочтительно 20% и исключительно более предпочтительно 10% (масс.) воды по отношению к совокупной массе воды и полимера.

В соответствии со вторым вариантом реакция протекает в присутствии более чем 60% массы воды по отношению к совокупной массе воды и полимера, и за реакцией следует стадия отбрасывания воды с учетом получения уровня содержания твердого

вещества, большего чем 60%, более предпочтительно 70%, наиболее предпочтительно 80%, а исключительно более предпочтительно 90%, исходя из сухой массы гребнеобразно-разветвленного полимера.

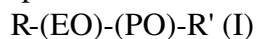
Данное использование дополнительно характеризуется тем, что вышеупомянутая реакция использует в качестве значения % массы каждого из мономеров по отношению к сумме масс 2 мономеров величину в диапазоне от 5% до 30%, более предпочтительно от 15% до 25%, для (мет)акриловой кислоты и величину в диапазоне от 70% до 90%, более предпочтительно от 75% до 85%, для макромономера, описывающегося формулой (I).

Данное использование в способе изготовления водного раствора гребнеобразно-разветвленного полимера дополнительно характеризуется тем, что упомянутый способ включает стадию добавления в водный раствор гребнеобразно-разветвленного полимера растворителя (растворителей) и/или поверхностно-активного вещества (веществ), при этом количество упомянутого растворителя (растворителей) и/или поверхностно-активного вещества (веществ) не превышает 5%, более предпочтительно 2%, а наиболее предпочтительно 1% (масс.) в расчете на совокупную массу упомянутого раствора.

Данное использование в способе изготовления водного раствора гребнеобразно-разветвленного полимера дополнительно характеризуется тем, что упомянутый способ включает стадию полной или частичной нейтрализации полимера одной или несколькими добавками, выбираемыми из числа гидроксида аммония, или из числа гидроксидов и/или оксидов кальция или магния, или из числа гидроксидов натрия, калия или лития, или из числа стеариламина, этаноламинов (моно-, ди-, триэтаноламина), моно- и диэтиламина, циклогексиламина, метилциклогексиламина, аминометилпропанола, морфолина, а более предпочтительно тем, что нейтрализующая добавка представляет собой гидроксид натрия.

Данное использование макромономера в способе изготовления гребнеобразно-разветвленного полимера дополнительно характеризуется тем, что упомянутый способ включает стадию разделения полимера на несколько фаз при использовании статических или динамических способов под действием одного или нескольких полярных растворителей, более предпочтительно принадлежащих к группе, образованной из воды, метанола, этанола, пропанола, изопропанола, бутанолов, ацетона, тетрагидрофурана и их смесей.

Еще одна задача настоящего изобретения заключается в водном растворе, характеризующемся уровнем содержания твердого вещества, большим чем 60%, более предпочтительно 70%, наиболее предпочтительно 80%, а исключительно более предпочтительно 90%, исходя из сухой массы гребнеобразно-разветвленного полимера, образованного из (мет)акриловой кислоты и алкокси- или гидроксиполиалкиленгликолевого макромономера, описывающегося формулой (I):



- EO и PO соответственно обозначают этиленоксид и пропиленоксид,

- R обозначает полимеризуемую ненасыщенную функциональность,

- R' представляет собой водород или алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, а более предпочтительно водород,

при этом упомянутый макромономер характеризуется:

- тем, что он демонстрирует молекулярную массу в диапазоне от 1000 г/моль до 10000 г/моль, более предпочтительно от 2000 до 6000 г/моль,

- и тем, что значение % (масс.) для группы PO в сопоставлении с группами EO находится в диапазоне от 15% до 95%, более предпочтительно от 20% до 90%, более

предпочтительно от 50% до 90%.

Данный раствор дополнительно характеризуется тем, что полимер, который он содержит, составляют в качестве значения % массы каждого из мономеров по отношению к сумме масс 2 мономеров величина в диапазоне от 5% до 30%, более
5 предпочтительно от 15% до 25%, для (мет)акриловой кислоты и величина в диапазоне от 70% до 90%, более предпочтительно от 75% до 85%, для макромономера, описывающегося формулой (I).

Данный раствор дополнительно характеризуется тем, что он может содержать вплоть до 5%, более предпочтительно 2%, а более предпочтительно 1% (масс.) растворителя
10 (растворителей) и/или поверхностно-активных веществ по отношению к его совокупной массе.

Данный раствор дополнительно характеризуется тем, что гребнеобразно-разветвленный полимер, который он содержит, может быть полностью или частично нейтрализован одной или несколькими добавками, выбираемыми из числа гидроксида
15 аммония, или из числа гидроксидов и/или оксидов кальция или магния, или из числа гидроксидов натрия, калия или лития, или из числа стеариламина, этаноламинов (моно-, ди-, триэтанолamina), моно- и диэтиламина, циклогексиламина, метилциклогексиламина, аминометилпропанола, морфолина, а более предпочтительно тем, что нейтрализующая добавка представляет собой гидроксид натрия.

Еще одна задача изобретения заключается в использовании вышеупомянутого водного раствора гребнеобразно-разветвленных полимеров в качестве
20 пластифицирующей добавки в композиции на основе гидравлического связующего.

Последняя цель изобретения заключается в композиции на основе гидравлического связующего, содержащей указанный вышеупомянутый водный раствор гребнеобразно-
25 разветвленных полимеров.

ПРИМЕРЫ

Пример 1

Данный пример иллюстрирует водные растворы гребнеобразно-разветвленных полимеров, соответствующих изобретению и современному уровню техники.

В стеклянный реактор объемом 1 л, снабженный механическим перемешиванием,
30 системой терморегуляции и термометром, добавляют следующее далее:

- 740 граммов мономера, молярная масса которого равна 3000 г/моль и который описывается формулой (I), в которой R представляет собой метакрилатную функциональность, R' представляет собой водород, значение % для этиленоксида
35 составляет 70% (масс.) по отношению к совокупной массе этиленоксида и пропиленоксида;

- 70 граммов водного раствора метакриловой кислоты (90% (масс.)).

Смесь нагревают до 54°C при одновременном перемешивании и в раствор выливают следующее далее:

- 40 - 3,75 грамма DMDO;
- раствор, образованный из 3,2 грамма персульфата аммония и 6 граммов воды.

Температура среды постепенно увеличивается до 73°C в течение 20 минут.

Среду варят в течение 3 часов при 65°C, а после этого все в совокупности охлаждают до 25°C.

45 Данный синтез соответствует получению продукта в соответствии с испытанием № 7.

Тем же самым образом проводят синтезы всех продуктов в соответствии с испытаниями 1, от 3 до 14, от 15 до 17.

Испытание № 2 соответствует коммерческому продукту Melflux™ 2500, продаваемому в компании BASF™.

Испытание №15 соответствует коммерческому продукту Mighty™ 21 ES, продаваемому в компании КАО™.

5 В таблице 1 указаны все характеристики синтезов, в частности:

- использующаяся каталитическая система (DMDO = диметилдиоксиран, AZDN = азобисизобутиронитрил, PerNH₄ = персульфат аммония, при этом цифры указывают на значение % (масс.) каждого катализатора по отношению к совокупной массе задействованных мономеров);

10 - «% АМА» обозначает % (масс.) метакриловой кислоты;

- «Mw полимера» обозначает молекулярную массу изготовленного полимера;

«Mw моно (I)» обозначает молекулярную массу используемого мономера, описывающегося формулой (I);

- «R' моно (I)» имеет значение, приведенное в указанной формуле (I);

15 - «% РО моно (I)» обозначает % биомассы пропиленоксида по отношению к совокупной массе этиленоксида и пропиленоксида, содержащихся в мономере, описываемом формулой (I).

Таблица 2 указывает для каждого испытания (IN - для изобретения, а ОI для всего того, что не заявлено в изобретении) значение вязкости Brookfield™ согласно измерению 20 при 100 оборотах в минуту при 25°C для каждого полимерного раствора в зависимости от содержимого его ячейки, которое заставляют изменяться в результате упаривания воды («μ60» обозначает, например, упомянутую вязкость в мПа·сек, соответствующую уровню содержания твердого вещества 60% (масс.) активного ингредиента).

Поэтому согласно наблюдению для заданной молекулярной массы мономера, 25 формула которого представляет собой (I), конкретный выбор заявленного уровня содержания пропиленоксидных звеньев представляет собой то, что приводит к получению наиболее хорошо перерабатываемых растворов.

Таблица 1

№ испытания	Катализатор	% АМА	Mw полимера	Mw моно (I)	R' моно (I)	% РО моно (I)
1	DMDO-AZDN 1,6-1,1	10	30000	2000	CH ₃	0
3	DMDO-AZDN 1,6-1,1	10	30000	2000	CH ₃	30
4	DMDO-AZDN 1,6-0,85	10	60000	3000	H	0
5	DMDO-AZDN 1,6-0,85	10	60000	3000	H	10
6	DMDO-AZDN 1,6-0,85	10	60000	3000	H	20
7	DMDO-PerNH ₄ 1,2-0,75	12,8	60000	3000	H	30
8	DMDO-AZDN 1,6-1,1	10	60000	3000	H	40
9	DMDO-AZDN 1,6-1,1	12,5	60000	3000	H	50
10	DMDO-AZDN 1,6-0,85	12,5	60000	3000	H	70
11	DMDO-AZDN 1,6-1,1	10	80000	4000	H	0
12	DMDO-AZDN 1,6-1,1	10	80000	4000	H	80
13	DMDO-AZDN 1,6-1,1	12,5	80000	4000	H	100
14	DMDO-PerNH ₄ 1,6-0,85	10	30000	5000	H	0
16	DMDO-PerNH ₄ 1,6-0,85	12,5	28000	5000	H	30
17	DMDO-AZDN 1,3-1,1	12,5	33000	6000	H	30
18	DMDO-AZDN 1,3-1,1	12,5	34000	6000	H	100

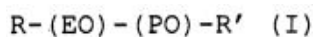
Таблица 2

№ испытания	OI IN	Mw моно (I)	% РО моно (I)	μ 60	μ 70	μ 80	μ 90	μ 95	μ 99
1	OI	2000	0	10000	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество
2	OI	2000	0	9800	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество

5	3	IN	2000	30	1800	10000	15000	25000	45000	65000
	4	OI	3000	0	4500	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество
	5	OI	3000	10	3200	36000	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество
	6	OI	3000	20	2400	32000	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество
	7	IN	3000	30	2100	21000	50000	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество
10	8	IN	3000	40	не измеряли	не измеряли	не измеряли	78000	твердое вещество	твердое вещество
	9	IN	3000	50	2000	4100	17000	69000	не измеряли	96000
	10	IN	3000	70	2100	5100	11000	26000	50000	105000
	11	OI	4000	0	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество
	12	IN	4000	80	не измеряли	12000	не измеряли	95000	твердое вещество	твердое вещество
15	13	OI	4000	100	не измеряли	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество
	14	OI	5000	0	9800	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество
	15	OI	5000	0	9600	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество
	16	IN	5000	30	2400	9200	27000	63000	130000	твердое вещество
	17	IN	6000	30	4500	23000	64000	110000	152000	344000
20	18	OI	6000	100	65000	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество	твердое вещество

Формула изобретения

1. Способ получения водного раствора (мет)акрилового гребнеобразно-разветвленного полимера, включающий взаимодействие воды, (мет)акриловой кислоты и, по меньшей мере, одного алкокси- или гидроксиполиалкиленгликолевого макромономера формулы (I):



где

- EO и PO соответственно обозначают одну или несколько групп этиленоксида и одну или несколько групп пропиленоксида, расположенных или статистически, или блоками,

- R обозначает полимеризуемую ненасыщенную функциональность,

- R' представляет собой водород или алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, при этом упомянутый макромономер

- имеет молекулярную массу в диапазоне между 1000 г/моль и 10000 г/моль, более предпочтительно между 2000 и 6000 г/моль,

- и значение % (масс.) для группы PO в сопоставлении с группами EO и PO составляет 15%-95%, причем

реакция протекает в соответствии с непрерывным, периодическим или полупериодическим способом, и при этом

реакция протекает в присутствии менее чем 40%, более предпочтительно 30%, а очень более предпочтительно 20% и исключительно более предпочтительно 10%, (масс.) воды по отношению к совокупной массе воды и полимера.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в вышеупомянутой реакции используют в качестве значения % массы каждого из мономеров по отношению к сумме масс 2 мономеров величину в диапазоне от 15% до 25% для (мет)акриловой кислоты и величину в диапазоне от 75% до 85% для макромономера, описывающегося формулой (I).

3. Способ по одному из пп. 1 или 2, отличающийся тем, что включает стадию

добавления в водный раствор гребнеобразно-разветвленного полимера растворителя (растворителей) и/или поверхностно-активного вещества (веществ), при этом количество упомянутого растворителя (растворителей) и/или поверхностно-активного вещества (веществ) не превышает 5%, более предпочтительно 2%, а очень более предпочтительно 1% (масс.) в расчете на совокупную массу упомянутого раствора.

4. Способ по одному из пп. 1 или 2, отличающийся тем, что упомянутый способ включает стадию полной или частичной нейтрализации полимера одной или несколькими добавками, выбираемыми из числа гидроксида аммония, или из числа гидроксидов и/или оксидов кальция или магния, или из числа гидроксидов натрия, калия или лития, или из числа стеариламина, этаноламинов (моно-, ди-, триэаноламина), моно- и диэтиламина, циклогексиламина, метилциклогексиламина, аминометилпропанола, морфолина, а более предпочтительно тем, что нейтрализующая добавка представляет собой гидроксид натрия.

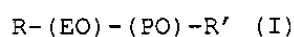
5. Способ по п. 3, отличающийся тем, что упомянутый способ включает стадию полной или частичной нейтрализации полимера одной или несколькими добавками, выбираемыми из числа гидроксида аммония, или из числа гидроксидов и/или оксидов кальция или магния, или из числа гидроксидов натрия, калия или лития, или из числа стеариламина, этаноламинов (моно-, ди-, триэаноламина), моно- и диэтиламина, циклогексиламина, метилциклогексиламина, аминометилпропанола, морфолина, а более предпочтительно тем, что нейтрализующая добавка представляет собой гидроксид натрия.

6. Способ по одному из пп. 1, 2 или 5, отличающийся тем, что упомянутый способ дополнительно включает стадию разделения полимера на несколько фаз при использовании статических или динамических способов под действием одного или нескольких полярных растворителей, более предпочтительно принадлежащих к группе, образованной из воды, метанола, этанола, пропанола, изопропанола, бутанолов, ацетона, тетрагидрофурана и их смесей.

7. Способ по п. 3, отличающийся тем, что упомянутый способ дополнительно включает стадию разделения полимера на несколько фаз при использовании статических или динамических способов под действием одного или нескольких полярных растворителей, более предпочтительно принадлежащих к группе, образованной из воды, метанола, этанола, пропанола, изопропанола, бутанолов, ацетона, тетрагидрофурана и их смесей.

8. Применение макромономера формулы (I) в качестве добавки, обладающей функцией улучшения текучести водного раствора гребнеобразно-разветвленного полимера, полученного в способе по одному из пп. 1-7.

9. Водный раствор (мет)акрилового гребнеобразно-разветвленного полимера, полученного согласно способу по любому из пп. 1-7, для использования в композиции на основе гидравлического связующего, характеризующийся уровнем содержания твердого вещества, большим чем 60%, более предпочтительно 70%, очень более предпочтительно 80%, а исключительно более предпочтительно 90%, исходя из сухой массы гребнеобразно-разветвленного полимера, образованного из (мет)акриловой кислоты и алкокси- или гидроксиполиалкиленгликолевого макромономера формулы (I):



где

- EO и PO соответственно обозначают одну или несколько групп этиленоксида и одну или несколько групп пропиленоксида, расположенных или статистически, или

блоками,

- R обозначает полимеризуемую ненасыщенную функциональность,

R' представляет собой водород или алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, при этом упомянутый макромономер

5 - имеет молекулярную массу в диапазоне между 1000 г/моль и 10000 г/моль, более предпочтительно между 2000 и 6000 г/моль,

- и значение % (масс.) для группы РО в сопоставлении с группами ЕО и РО составляет 15%-95%.

10. Раствор по п. 9, отличающийся тем, что полимер, содержащийся в растворе, включает в качестве значения % массы каждого из мономеров по отношению к сумме масс 2 мономеров от 15% до 25% для (мет)акриловой кислоты и от 75% до 85% макромономера, описывающегося формулой (I).

11. Раствор по одному из пп. 9 или 10, отличающийся тем, что он может содержать вплоть до 5%, более предпочтительно 2%, а более предпочтительно 1% (масс.) растворителя (растворителей) и/или поверхностно-активных веществ по отношению к его совокупной массе.

12. Раствор по одному из пп. 9-10, отличающийся тем, что упомянутый способ включает стадию полной или частичной нейтрализации гребнеобразно-разветвленного полимера одной или несколькими добавками, выбираемыми из числа гидроксида аммония, или из числа гидроксидов и/или оксидов кальция или магния, или из числа гидроксидов натрия, калия или лития, или из числа стеариламина, этаноламинов (моно-, ди-, триэтаноламина), моно- и диэтиламина, циклогексиламина, метилциклогексиламина, аминометилпропанола, морфолина, а более предпочтительно тем, что нейтрализующая добавка представляет собой гидроксид натрия.

13. Раствор по п. 11, отличающийся тем, что упомянутый способ включает стадию полной или частичной нейтрализации гребнеобразно-разветвленного полимера одной или несколькими добавками, выбираемыми из числа гидроксида аммония, или из числа гидроксидов и/или оксидов кальция или магния, или из числа гидроксидов натрия, калия или лития, или из числа стеариламина, этаноламинов (моно-, ди-, триэтаноламина), моно- и диэтиламина, циклогексиламина, метилциклогексиламина, аминометилпропанола, морфолина, а более предпочтительно тем, что нейтрализующая добавка представляет собой гидроксид натрия.

14. Применение водного раствора гребнеобразно-разветвленного полимера по одному из пп. 9-13 в качестве пластифицирующей добавки в композиции на основе гидравлического связующего.

15. Композиция на основе гидравлического связующего для изготовления строительных растворов, содержащая упомянутый водный раствор гребнеобразно-разветвленных полимеров по одному из пп. 9-13.

40

45