



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104479068 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 01

(21) 申请号 201410835982. 6

C04B 35/634(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 12. 26

(71) 申请人 中科院广州化学有限公司

地址 510000 广东省广州市天河区兴科路  
368 号

(72) 发明人 王斌 谢义鹏 黄月文 方天勇  
梁彩珍

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有  
限公司 44245

代理人 张燕玲

(51) Int. Cl.

C08F 220/38(2006. 01)

C08F 220/06(2006. 01)

C08F 2/38(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种聚羧酸型陶瓷分散剂及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明属于陶瓷分散剂制备技术领域,公开了一种聚羧酸型陶瓷分散剂及其制备方法与应用。该制备方法按照以下步骤:将 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐、丙烯酸、中和剂和链转移剂在搅拌下混合,加热到 60 ~ 90℃,得到混合液 I;将引发剂溶液逐滴滴加到混合液 I 中,加热,得到混合液 II;在混合液 II 中加入链终止剂,停止加热,搅拌下冷却至室温,即得到聚羧酸型陶瓷分散剂。本发明产品对陶瓷素坯具有明显的增强效果。本发明制备的聚羧酸型陶瓷分散剂的加入,可以减少增强剂的使用。本发明在聚羧酸主链上引入季铵盐阳离子,增加了聚羧酸型分散剂的水化能力和热稳定性;本发明反应条件温和,合成工艺简单,易于实现工业化生产。

1. 一种聚羧酸型陶瓷分散剂的制备方法,其特征在于:该制备方法按照以下操作步骤:

(1) 将单体 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐、丙烯酸、中和剂和链转移剂在搅拌下混合,加热到 60 ~ 90℃,得到混合液 I;

(2) 将引发剂溶液逐滴滴加到混合液 I 中,加热 2 ~ 6 小时,得到混合液 II;

(3) 在混合液 II 中加入链终止剂,停止加热,搅拌下冷却至室温,即得到聚羧酸型陶瓷分散剂。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述丙烯酸与 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐的质量比为(1.0 ~ 8.0):1;

所述中和剂的用量为调混合液 I 的 pH 值至 7 ~ 8;

所述链转移剂的质量为 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐和丙烯酸质量总和的 5% ~ 10%。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述中和剂为氢氧化钠溶液,其中的有效成分氢氧化钠与丙烯酸的质量比为 0.556:1;所述链转移剂为无机盐类。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于:所述链转移剂为次亚磷酸钠、次亚磷酸钾中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)所述引发剂溶液中引发剂的质量为丙烯酸和 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐质量总和的 0.05% ~ 4%;引发剂溶液为质量百分比为 1.0 ~ 3.0% 的过硫酸盐水溶液。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于:所述引发剂溶液为过硫酸铵水溶液。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)所述逐滴滴加的速度为 5 ~ 10s/滴;所述加热的条件为在 60 ~ 90℃ 下加热 2 ~ 6 小时。

8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:步骤(3)所述链终止剂为次亚磷酸钠和次亚磷酸钾中的至少一种;链终止剂的质量为丙烯酸和 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐质量总和的 1.0% ~ 5.0%;所述室温为 15 ~ 30℃。

9. 一种由权利要求 1 ~ 8 任一项所述制备方法得到的聚羧酸型陶瓷分散剂。

10. 根据权利要求 9 所述的聚羧酸型陶瓷分散剂在制备陶瓷中的应用。

## 一种聚羧酸型陶瓷分散剂及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于陶瓷分散剂制备技术领域,具体涉及一种聚羧酸型陶瓷分散剂及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 陶瓷分散剂是陶瓷添加剂的一种,又称稀释剂或解凝剂,主要功能是提高系统的电动电位从而改善浆料的流动性,使其在水分含量减少的情况下,又可以保持适当的流动性与适当的粘度;同时降低了生坯的含水量,降低陶瓷干燥与烧结的能耗,降低了生产成本。因此,使用优良的陶瓷分散剂,能促进陶瓷生产向高效益、高质量、低能耗的方向发展。

[0003] 根据陶瓷分散剂的组成的不同,可将现行生产中常用陶瓷分散剂分为无机盐分散剂、有机小分子分散剂和高分子分散剂。

[0004] 无机分散剂,一般是含有钠离子的无机盐,如硅酸钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、碳酸钠等。无机分散剂在水中可以电离,起调节电荷的作用。无机陶瓷分散剂存在掺加大、分散效率低和制得的泥浆稳定性差等缺点。国内多采用无机类分散剂,虽然能在一定程度上改善泥浆性能,但是用量较大,解凝范围窄,效果不稳定。

[0005] 有机小分子分散剂,主要是低分子有机电解质类分散剂和表面活性剂分散剂,如腐植酸钠、柠檬酸钠、乙二胺四乙酸钠(EDTA)。此类分散剂的分散效果比无机分散剂好,但是价格相对较高、稳定性不是太好,并且会对环境造成污染。

[0006] 高分子分散剂主要为水溶性高分子,包括高分子聚电解质和非离子型高分子。高分子陶瓷分散剂由于疏水基、亲水基的位置、大小及数量可调,分子结构可呈梳状、多支链化等,因此高分子陶瓷分散剂对分散微粒表面覆盖及包封效果要更好、分散体系更稳定、分散体系适应性更加广泛。因此,高分子陶瓷分散剂将成为陶瓷分散剂的发展趋势,其合成及应用也将逐渐成为本领域研究的热点。例如 Davies 等以分子量为 3500 的聚丙烯酸铵作为氧化铝的分散剂,适当添加量的情况下可以使 83wt% 的氧化铝料浆的粘度降至  $400\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$  左右,降粘效果受浓度影响较大。Bouhamed 等用 RAFT 聚合合成 AMPS-MPEG 共聚物分散剂,并将其与无规的分散剂进行了对比,结果发现嵌段共聚物的吸附还与嵌段的长度有关,同时加入嵌段共聚物的料浆的 Zeta 电位值越负,更容易达到平衡稳定的状态;嵌段共聚物体系的分散效率更高,同时受介质离子强度的影响也越大。但由于工业生产成本较高,聚羧酸系高分子陶瓷分散剂主要处于研究阶段。

### 发明内容

[0007] 为了克服现有技术陶瓷料浆中分散不稳定、高含水率的缺点与不足,达到陶瓷行业节能减排降耗、提高陶瓷浆料均匀性的目标,本发明的首要目的在于提供一种合成工艺简单、性能稳定、节约能源的聚羧酸型陶瓷分散剂的制备方法。

[0008] 本发明的另一目的在于提供通过上述制备方法制备的聚羧酸型陶瓷分散剂。

[0009] 本发明的再一目的在于提供上述聚羧酸型陶瓷分散剂在制备陶瓷中的应用。

[0010] 本发明的目的通过以下技术方案实现：

[0011] 一种聚羧酸型陶瓷分散剂的制备方法，该制备方法按照以下操作步骤：

[0012] (1) 将单体 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐 (DMAPS)、丙烯酸、中和剂和链转移剂在搅拌下混合，加热到 60 ~ 90℃，得到混合液 I；

[0013] (2) 将引发剂溶液逐滴滴加到混合液 I 中，加热 2 ~ 6 小时，得到混合液 II；

[0014] (3) 在混合液 II 中加入链终止剂，停止加热，搅拌下冷却至室温，即得到聚羧酸型陶瓷分散剂。

[0015] 步骤 (1) 所述丙烯酸与 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐 (DMAPS) 的质量比为 (1.0 ~ 8.0) : 1；

[0016] 所述中和剂的用量为调混合液 I 的 pH 值至 7 ~ 8；

[0017] 所述链转移剂的质量为 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐和丙烯酸质量总和的 5% ~ 10%。

[0018] 步骤 (1) 所述中和剂为氢氧化钠溶液，其中的有效成分氢氧化钠与丙烯酸的质量比为 0.556:1；所述链转移剂为无机盐类，优选为次亚磷酸钠、次亚磷酸钾中的至少一种。

[0019] 步骤 (2) 所述引发剂溶液中引发剂的质量为丙烯酸和 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐质量总和的 0.05% ~ 4%；引发剂溶液为质量百分比为 1.0 ~ 3.0% 的过硫酸盐水溶液。所述引发剂溶液优选为过硫酸铵水溶液。

[0020] 步骤 (2) 所述逐滴滴加的速度为 5 ~ 10s/滴；所述加热的条件为在 60 ~ 90℃ 下加热 2 ~ 6 小时。

[0021] 步骤 (3) 所述链终止剂为次亚磷酸钠和次亚磷酸钾中的至少一种；链终止剂的质量为丙烯酸和 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)丙磺酸盐质量总和的 1.0% ~ 5.0%；所述室温为 15 ~ 30℃。

[0022] 一种由上述制备方法得到的聚羧酸型陶瓷分散剂。

[0023] 上述的聚羧酸型陶瓷分散剂在制备陶瓷中的应用。

[0024] 本发明的机理是：

[0025] 在水—固分散系统中，由于纳米离子表面电荷的存在，在静电引力的作用下，必然要吸引等电量的相反电荷离子（或反离子）环绕在固体周围，而溶液中的反离子因热运动呈扩散状态分布在溶液中，不能整齐地排列在一个平面上，从而形成所谓的双电层结构（紧靠颗粒的吸附层和吸附层外的扩散层）和 Zeta 电位。所谓双电层结构是由吸附层与扩散层构成，即内层紧靠粒子表面整齐排列着一层反离子，称为吸附层；外层为扩散层，即反离子既受静电引力作用向界面靠近，又受无规则热运动的影响而向介质扩散。吸附层与扩散层相接触的面称为滑动面，而滑动面处电位与溶液内部电位之差称为 zeta 电位。这两层电荷厚度增加，粒子间排斥力增大，粒子容易相对滑动，不易因碰撞而黏结聚沉，这样就能提高纳米粒子悬浮液的稳定性和流动性。

[0026] 另一方面空间位阻斥力是由包覆在陶瓷颗粒表面的表面活性剂之间产生的，当陶瓷颗粒相互接近时，吸附在其表面上的两性离子型聚电解质分散剂之间会产生空间阻碍作用，使颗粒间相互聚集变得困难，使分散体系趋于稳定。

[0027] 本发明新型两性离子型聚电解质分散剂，一方面分子链上还有大量的磺酸根离子

与羧酸根粒子,增加了 zeta 电位和粘土粒子间的排斥作用;另一方面本发明分子链为高分子分子链,吸附在粘土粒子上,不同粘土粒子间由于高分子链的存在,增大了粘土粒子间的相互阻碍的空间位阻作用。因此本发明分散剂相对于无机盐效果更加高效。

[0028] 本发明在聚羧酸主链上引入季铵盐阳离子,因其化学性和热稳定性好、水化能力强且不易受溶液 pH 值影响的等优点水化能力强且不易受溶液 pH 值影响的等优点。

[0029] 本发明相对于现有技术,具有如下的优点及效果

[0030] (1) 在添加量和其他条件相同时,本发明相对于无机盐类陶瓷分散剂和其它聚羧酸系分散剂,具有更高的分散效果。

[0031] (2) 本发明制备的聚羧酸型陶瓷分散剂对陶瓷素坯具有明显的增强效果。本发明制备的聚羧酸型陶瓷分散剂的加入,可以减少增强剂的使用。

[0032] (3) 本发明在聚羧酸主链上引入季铵盐阳离子,增加了聚羧酸型分散剂的水化能力和热稳定性。

[0033] (4) 本发明反应条件温和,合成工艺简单,易于实现工业化生产。

## 具体实施方式

[0034] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0035] 实施例 1

[0036] (1) 称取丙烯酸 20g, 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲氨基)丙磺酸盐 20g, 加入到三口烧瓶中;称取 11.12g 氢氧化钠,搅拌下溶解于 30.00g 水中,得到氢氧化钠水溶液;称取次亚磷酸钠 4g,溶解于 10.00g 水中,得到次亚磷酸钠水溶液;将上述氢氧化钠水溶液与次亚磷酸钠水溶液同时加入到上述三口烧瓶中,得到混合液 I,混合液 I 的 pH 值为 7,搅拌并加热混合液 I 至 90℃。

[0037] (2) 将 0.16g 过硫酸铵溶解到 16.00g 水中,并将该过硫酸铵水溶液逐滴滴加到混合液 I 中,引发反应,90℃反应 6 小时,得到混合液 II。

[0038] (3) 将 4.00g 10wt% 的次亚磷酸钠水溶液加入到混合液 II 中,在搅拌下冷却至室温,即得聚羧酸型陶瓷分散剂。

[0039] 性能测试:聚羧酸型陶瓷分散剂的使用按常规方法。

[0040] 梳形聚羧酸型高效陶瓷减水剂的分散性能分别以陶瓷料浆静置 0 和 0.5 小时后,料浆在注满的涂-4 杯中流完所需流动时间表示。本测试所用坯料为佛山地区标准配方土,分散剂的添加量为陶瓷坯料的 0.3wt%,高速时间为 10min,得到的料浆含水率为 30wt%。初始料浆流动时间为 30.57s,放置 0.5 小时后料浆流动时间 59.24s。

[0041] 实施例 2

[0042] (1) 称取丙烯酸 20g, 3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲氨基)丙磺酸盐 2.5g, 加入到三口烧瓶中;称取 11.12g 氢氧化钠,搅拌下溶解于 20.00g 水中,得到氢氧化钠水溶液;称取次亚磷酸钠 1.12g,溶解于 10.00g 水中,得到次亚磷酸钠水溶液;将上述氢氧化钠水溶液与次亚磷酸钠水溶液同时加入到上述三口烧瓶中,得到混合液 I,混合液 I 的 pH 值为 8,搅拌并加热混合液 I 至 60℃。

[0043] (2) 将 0.90g 过硫酸铵溶解到 30g 水中,并将该过硫酸铵水溶液逐滴滴加到混合液 I 中,引发反应,60℃反应 2 小时,得到混合液 II。

[0044] (3) 将 11.2g 10wt% 的次亚磷酸钠水溶液加入到混合液 II 中,在搅拌下冷却至室温,即得聚羧酸型陶瓷分散剂。

[0045] 性能测试:聚羧酸型陶瓷分散剂的使用按常规方法。

[0046] 梳形聚羧酸型高效陶瓷减水剂的分散性能分别以陶瓷料浆静置 0 和 0.5 小时后,料浆在注满的涂-4 杯中流完所需流动时间表示。本测试所用坯料为佛山地区标准配方土,分散剂剂的添加量为陶瓷坯料的 0.3wt%,高速时间为 10min,得到的料浆含水率为 30wt%。初始料浆流动时间为 36.33s,放置 0.5 小时后料浆流动时间 64.92s。

[0047] 实施例 3

[0048] (1) 称取丙烯酸 20g,3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲氨基)丙磺酸盐 10g,加入到三口烧瓶中;称取 11.12g 氢氧化钠,搅拌下溶解于 20.00g 水中,得到氢氧化钠水溶液;称取次亚磷酸钠 1.8g,溶解于 15.00g 水中,得到次亚磷酸钠水溶液;将上述氢氧化钠水溶液与次亚磷酸钠水溶液同时加入到上述三口烧瓶中,得到混合液 I,混合液 I 的 pH 值为 8,搅拌并加热混合液 I 至 80℃。

[0049] (2) 将 0.60g 过硫酸铵溶解到 30.00g 水中,并将该过硫酸铵水溶液逐滴滴加到混合液 I 中,引发反应,80℃ 反应 4 小时,得到混合液 II。

[0050] (3) 将 14g 10wt% 的次亚磷酸钠水溶液加入到混合液 II 中,在搅拌下冷却至室温,即得聚羧酸型陶瓷分散剂。

[0051] 性能测试:聚羧酸型陶瓷分散剂的使用按常规方法。

[0052] 梳形聚羧酸型高效陶瓷减水剂的分散性能分别以陶瓷料浆静置 0 和 0.5 小时后,料浆在注满的涂-4 杯中流完所需流动时间表示。本测试所用坯料为佛山地区标准配方土,分散剂剂的添加量为陶瓷坯料的 0.3wt%,高速时间为 10min,得到的料浆含水率为 30wt%,记为料浆 I。初始料浆流动时间为 46.80s,放置 0.5 小时后料浆流动时间 78.75s。

[0053] 实施例 4

[0054] (1) 称取丙烯酸 20g,3-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲氨基)丙磺酸盐 15g,加入到三口烧瓶中;称取 11.12g 氢氧化钠,搅拌下溶解于 20.00g 水中,得到氢氧化钠水溶液;称取次亚磷酸钠 2g,溶解于 10.00g 水中,得到次亚磷酸钾水溶液;将上述氢氧化钠水溶液与次亚磷酸钠水溶液同时加入到上述三口烧瓶中,得到混合液 I,混合液 I 的 pH 值为 7,搅拌并加热混合液 I 至 85℃。

[0055] (2) 将 0.72g 过硫酸铵溶解到 20.00g 水中,并将该过硫酸铵水溶液逐滴滴加到混合液 I 中,引发反应,85℃ 反应 4 小时,得到混合液 II。

[0056] (3) 将 8.00g 10wt% 的次亚磷酸钾水溶液加入到混合液 II 中,在搅拌下冷却至室温,即得聚羧酸型陶瓷分散剂。

[0057] 性能测试:聚羧酸型陶瓷分散剂的使用按常规方法。

[0058] 梳形聚羧酸型高效陶瓷减水剂的分散性能分别以陶瓷料浆静置 0 和 0.5 小时后,料浆在注满的涂-4 杯中流完所需流动时间表示。本测试所用坯料为佛山地区标准配方土,分散剂剂的添加量为陶瓷坯料的 0.3wt%,高速时间为 10min,得到的料浆含水率为 30wt%,记为料浆 I。初始料浆流动时间为 28.45s,放置 0.5 小时后料浆流动时间 59.55。

[0059] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,

---

均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。