



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105377920 B

(45)授权公告日 2018.09.07

(21)申请号 201480039316.X

(22)申请日 2014.07.10

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105377920 A

(43)申请公布日 2016.03.02

(30)优先权数据  
13176235.3 2013.07.12 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.01.08

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2014/064779 2014.07.10

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/004219 EN 2015.01.15

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司  
地址 德国路德维希港

(72)发明人 T·加特 M·温克鲍尔  
H·格拉斯尔 M·希纳贝克  
N·S·希尔斯海姆  
A·格拉菲特斯泰特

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 王媛 钟守期

(51)Int.Cl.  
C08F 220/28(2006.01)  
C04B 24/24(2006.01)  
C04B 24/14(2006.01)  
C11D 3/06(2006.01)

(56)对比文件  
CN 101128495 A,2008.02.20,  
JP 特开2007-153637 A,2007.06.21,

审查员 何红艳

权利要求书2页 说明书11页

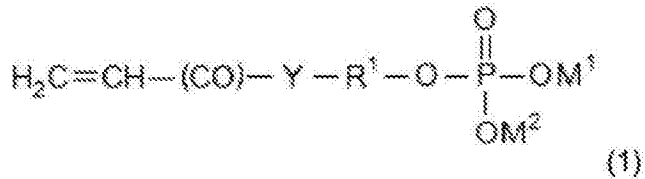
(54)发明名称

聚合物分散剂

(57)摘要

本发明涉及一种包含可通过单体的共聚而获得的聚合物的分散剂,所述单体包括5至80mol%的丙烯酸羟烷基酯磷酸酯和/或羟烷基丙烯酰胺磷酸酯(单体1),0至20mol%的二(丙烯酸羟烷基酯)磷酸酯和/或二(羟烷基丙烯酰胺)磷酸酯(单体2)和1至80mol%的包含烯烃基团的含有聚亚烷基二醇的大分子单体(单体3)。还公开了用于制备本发明的聚合物的方法及其在包含硫酸钙的组合物中作为分散剂的用途。本发明的另一方面为用于制备包含本发明分散剂的成形石膏体的方法,以及包含本发明分散剂的成形石膏体,更特别是包含本发明分散剂的石膏板和自动流平砂浆。

1. 包含可通过使以下单体共聚而获得的聚合物的分散剂,所述单体包括  
5至80mol%的至少一种由下式(1)表示的单体1,  
0至20重量%的至少一种由下式(2)表示的单体2;以及  
1至80mol%的至少一种由下式(3)表示的单体3:



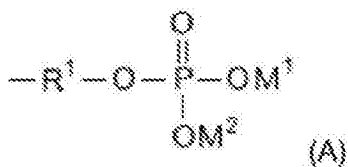
其中

R<sup>1</sup>为具有2至8个碳原子的亚烷基,

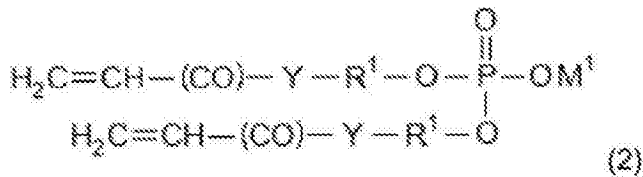
Y为NR<sup>2</sup>,

R<sup>2</sup>为选自氢、具有1至8个碳原子的烷基以及式(A)的基团,

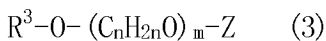
其中R<sup>1</sup>、M<sup>1</sup>和M<sup>2</sup>具有式(1)所述的定义,



M<sup>1</sup>和M<sup>2</sup>各自彼此独立地为氢、铵化合物以及一价、二价或三价金属;



其中R<sup>1</sup>、Y和M<sup>1</sup>具有式(1)所述的定义,



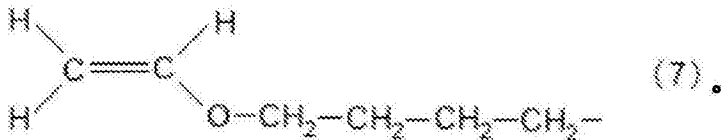
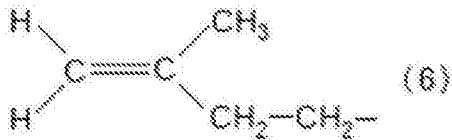
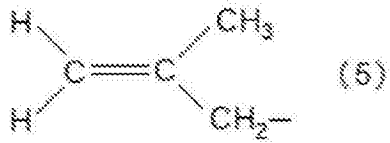
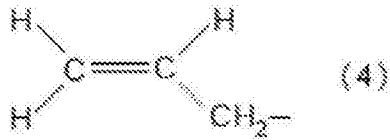
其中

R<sup>3</sup>为氢、具有1至16个C原子的脂族烃基团、具有5至12个C原子的环脂族烃基团或具有6至14个C原子的芳基基团,所述芳基基团可具有其他取代基,

n为相同或不同的且在每种情况下为2至4的整数,

m为20至160的整数,

Z为由下式(4)、(5)、(6)和(7)表示的至少一个基团4、5、6和7:



2. 权利要求1的分散剂,其特征在于所述聚合物由单体1、任选的单体2以及单体3组成。

3. 权利要求1或2的分散剂,其特征在于单体1和单体2中的基团 $R^1$ 均为亚乙基。

4. 权利要求1或2的分散剂,其特征在于所述聚合物具有15,000至60,000g/mol的平均分子量,所述分子量通过凝胶渗透色谱法以相对于PEG标准物来测定。

5. 用于制备聚合物的方法,其包括至少一种由式(1)表示的权利要求1的单体1、任选的至少一种由式(2)表示的权利要求1的单体2以及至少一种由式(3)表示的权利要求1的单体3的共聚,其特征在于聚合在水溶液中进行。

6. 权利要求5的方法,其特征在于将反应溶液的温度设置在5至100°C以及pH设置在0.5至8。

7. 权利要求1至4中任一项的分散剂在基于硫酸钙的粘合剂体系中的用途。

8. 用于制备成形石膏体的方法,其中使用权利要求1至4中任一项的分散剂。

9. 权利要求8的方法,其特征在于所述成形石膏体为石膏板。

10. 权利要求8的方法,其特征在于所述成形石膏体为包含硫酸钙的自动流平砂浆。

11. 包含权利要求1至4中任一项的分散剂的成形石膏体。

12. 权利要求11的成形石膏体,其特征在于其为石膏板。

13. 权利要求11的成形石膏体,其特征在于其为包含硫酸钙的自动流平砂浆。

## 聚合物分散剂

[0001] 本发明涉及一种基于可通过特定单体的共聚合而获得的聚合物的分散剂。

[0002] 为了赋予无机固体悬浮液改进的可加工性,即捏合性、铺展性、喷涂性、泵送性或流动性,通常向其加入分散剂或增塑剂形式的掺和剂。建筑业中的该类无机固体通常包括无机粘合剂,例如基于波特兰水泥的水泥(EN 197)、具有特定性质的水泥(DIN 1164)、白水泥、铝酸钙水泥或高铝水泥(EN 14647)、硫铝酸钙水泥、特种水泥、硫酸钙 $n$ 水合物( $n=0$ 至 $2$ )、石灰或建筑石灰(EN 459)以及火山灰和潜伏水硬性粘合剂如粉煤灰、偏高岭土、二氧化硅粉尘和炉渣砂。无机固体悬浮液通常还包含填料,更特别是由例如碳酸钙、石英或各种颗粒大小和颗粒形状的其他天然矿物组成的骨料,以及其他的用于有针对性地影响在建筑中所使用的化学产品的性质(例如水合动力学、流变学或空气含量)的无机和/或有机添加剂(掺和剂)。此外,还可存在有机粘合剂例如乳胶粉末。

[0003] 为了将建筑材料混合物,更特别是基于无机粘合剂的建筑材料混合物,转换成可加工的即用型形式,所需混合水的量通常基本上大于随后的水合或硬化过程所必须的混合水的量。建筑元件中的空隙度——其由过量水形成,其随后蒸发——导致机械强度、稳定性和粘着耐久性明显受损。

[0004] 在特定的水/粘合剂比的情况下,为了降低用于特定工作稠度的该过量水分数和/或为了改进可加工性,使用了掺和剂,其通常在建筑化学中被称为减水剂或增塑剂。已知的此类掺和剂特别包括基于萘磺酸或烷基萘磺酸和/或基于包含磺酸基团的三聚氰胺-甲醛树脂的缩聚产物。

[0005] 建筑业中添加分散剂的目的在于提高粘合剂体系的可塑性或降低相同工作条件下所需的水量。

[0006] 已经发现,基于木素磺酸盐、三聚氰胺磺酸盐和聚萘磺酸盐的分散剂在其活性方面明显差于包含聚环氧烷烃的弱阴离子共聚物。这些共聚物还称为聚羧酸醚(PCE)。聚羧酸醚不仅通过存在于主链上的静电荷——源于阴离子基团(羧酸根基团、磺酸根基团)——使无机颗粒分散,而且还通过源于聚环氧烷烃侧链的位阻效应来使分散的颗粒稳定,其通过吸收水分子而在颗粒周围形成稳定的保护层。

[0007] 这使得与常规分散剂相比可降低建立特定稠度所需的水量,或可通过添加所述聚羧酸醚而使湿建筑材料混合物的可塑性降低到可用低的水/水泥比来制备自压实混凝土或自压实灰浆的程度。聚羧酸醚的使用还允许制备可长时间保持泵送的预拌混凝土或预拌灰浆,或通过设置低的水/水泥比来制备高强度水泥或高强度灰浆。

[0008] 除所述聚羧酸醚之外,还公开了一系列的具有改性的活性特征(profile)的衍生物。因此,例如W02010076093记载了一种共聚物,其包含i) 3至40mol%的结构单元 $\alpha$ 的异戊二烯醇聚醚衍生物,ii) 3至40mol%的聚醚-乙烯氧基结构单元 $\beta$ ,以及iii) 35至93mol%的包含酸的结构单元 $\gamma$ ,其中所述酸还可为磷酸酯,同时共聚物中的结构单元 $\beta$ 具有比结构单元 $\alpha$ 更长的侧链。

[0009] EP1975136记载了用于水硬性粘合剂的分散剂,所述水硬性粘合剂包含可通过至少四个单体结构单元的共聚而获得的聚合物,各单体结构单元均包含不饱和基团。其为包

含聚氧亚烷基基团的单体、包含磷酸单酯的单体、包含磷酸二酯的单体和包含羧酸基团的单体。

[0010] 在现有技术中,有一系列的其他已知的基于共聚物的分散剂,所述共聚物包含含有聚亚烷基二醇侧链的不饱和单体以及具有磷酸根基团的不饱和单体。在此方面,更具体而言,可以提及EP1767504、EP1972643、EP1743877、W02010109335和US8058377。

[0011] 此外,已知具有沿着聚合物骨架的聚乙二醇侧链和羧酸单元的梳型聚合物为非常有计量加入效率(metering-efficient)的用于石膏悬浮液的增塑剂。这些增塑剂的明显缺点为在石膏水合作用中的不可小视的延迟。这在石膏板的制备过程中导致了相当大的问题。因此,例如,必须计量加入不可小视的量的石膏悬浮液形式的水合促进剂,从而确保足够快速的水合。由于促进剂悬浮液管道的堵塞,所述计量加入尤其经常地导致石膏板的制备中断。

[0012] 从JP 2000-327386已知,基于具有磷酸根基团的不饱和单体(例如甲基丙烯酸2-羟乙酯磷酸酯(HEMA磷酸酯))与通过单醚或单酯键而带有聚亚烷基二醇侧链的不饱和单体的共聚物分散剂在水硬性粘合剂(特别包括含有石膏的悬浮液)中导致有效的塑化和几乎无延迟。

[0013] 然而,问题仍然存在,即所公开的共聚物比较昂贵且必须以较大量使用。

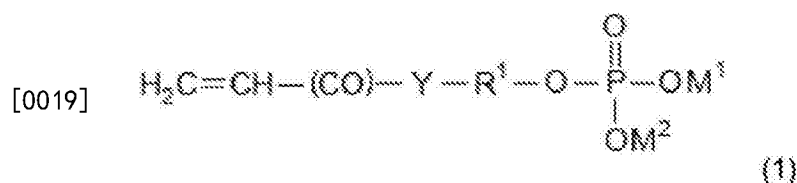
[0014] 因此,目的在于提供分散剂,更具体而言为用于含有石膏的悬浮液的分散剂,所述分散剂实现非常低的延迟和高计量加入效率。

[0015] 该目的已通过包含可通过使以下单体共聚而获得的聚合物的分散剂实现,所述单体包括

[0016] 5至80mol%,更特别是10至60mol%,非常优选15至50mol%的至少一种由下式(1)表示的单体1,

[0017] 0至20mol%,更特别是1至15mol%,非常优选2至10mol%的至少一种由下式(2)表示的单体2以及

[0018] 1至80mol%,更特别是5至60mol%,非常优选10至50mol%的至少一种由下式(3)表示的单体3:

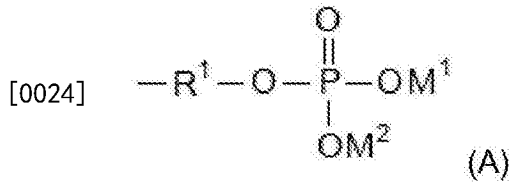


[0020] 其中

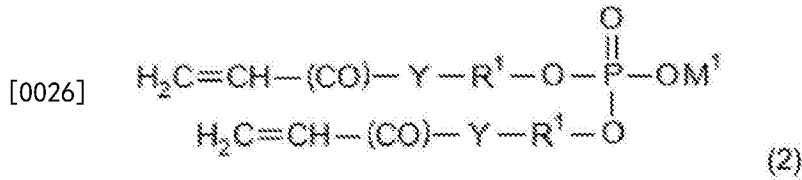
[0021]  $\text{R}^1$ 为具有2至8个碳原子的亚烷基,

[0022]  $\text{Y}$ 为O或 $\text{NR}^2$ ,

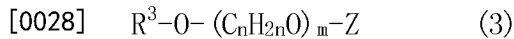
[0023]  $\text{R}^2$ 为选自氢、具有1至8个碳原子的烷基以及式(A)的基团,其中 $\text{R}^1$ 、 $\text{M}^1$ 和 $\text{M}^2$ 具有式(1)所述的定义,



[0025]  $\text{M}^1$ 和 $\text{M}^2$ 各自彼此独立地为氢、铵化合物以及一价、二价或三价金属,优选钠或氢;



[0027] 其中 $\text{R}^1$ 、 $\text{Y}$ 和 $\text{M}^1$ 具有式(1)所述的定义,



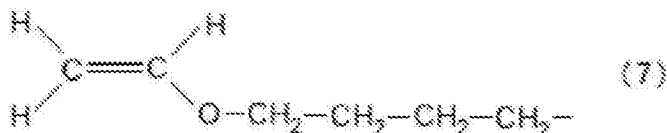
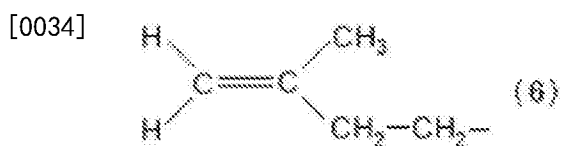
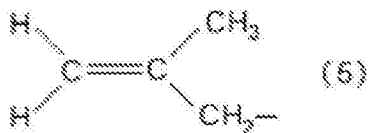
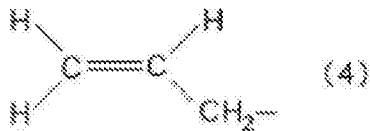
[0029] 其中

[0030]  $\text{R}^3$ 为氢、具有1至16个C原子的脂族烃基团、具有5至12个C原子的环脂族烃基团或具有6至14个C原子的芳基基团,所述芳基基团可具有其他取代基,

[0031]  $n$ 为相同或不同的且在每种情况下为2至4的整数,

[0032]  $m$ 为20至160的整数,尤其为50至140的整数,

[0033]  $\text{Z}$ 为由下式(4)、(5)、(6)和(7)表示的至少一个基团4、5、6和7:



[0035] 出人意料地发现,本发明的分散剂在含有石膏的悬浮液中导致极低的延迟和优异的计量加入效率。

[0036] 另外还优选单体1和单体2中的基团 $\text{R}^1$ 均为亚乙基。更特别地,单体1可为丙烯酸2-羟乙酯磷酸酯、丙烯酸3-羟丙酯磷酸酯、2-羟乙基丙烯酰胺磷酸酯或3-羟丙基丙烯酰胺磷酸酯。单体2可优选为双[丙烯酸2-羟乙酯]磷酸酯、双[丙烯酸3-羟丙酯]磷酸酯、双[2-羟乙

基丙烯酸胺]磷酸酯或双[3-羟丙基丙烯酸胺]磷酸酯。

[0037] 单体3可非常优选为至少一种选自以下系列的化合物：具有1000至3000g/mol的摩尔质量的3-甲基丁-3-烯-1-醇-聚乙二醇、具有1000至3000g/mol的摩尔质量的3-甲基丁-3-烯-1-醇-聚丙二醇、具有1000至3000g/mol的摩尔质量的甲基烯丙基-聚乙二醇、具有1000至7000g/mol的摩尔质量的乙烯氧基丁基聚乙二醇、具有1000至7000g/mol的摩尔质量的乙烯氧基丁基聚丙二醇、具有1000至3000g/mol的摩尔质量的烯丙基聚乙二醇以及具有1000至3000g/mol的摩尔质量的烯丙基聚丙二醇。

[0038] 除对于本发明至关重要的单体1至3之外，原则上还可有其他单体存在于本发明的聚合物中。在本上下文中，更特别合适的是所有可自由基聚合的单体。本发明的聚合物可包含例如至少一种选自以下单体的其他单体：

[0039] 一芳基烯炔和杂芳基烯炔，其任选地被取代，例如：苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基吡啶、4-乙烯基苯磺酸、4-乙烯基苯甲酸、4-乙烯基邻苯二甲酸及其盐

[0040] 一烯丙基和甲基烯丙基化合物，例如：烯丙醇、烯丙基磺酸、甲基烯丙醇、甲基烯丙基磺酸、3-烯丙氧基-1,2-丙二醇，3-烯丙氧基-1,2-丙二醇(聚烷氧基)醚、3-甲基烯丙氧基-1,2-丙二醇、3-甲基烯丙氧基-1,2-丙二醇(聚烷氧基)醚、异戊二烯醇，异戊二烯醇烷基醚

[0041] 一乙烯基醚，例如1-丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、氨基丙基乙烯基醚、乙二醇单乙烯基醚、4-羟基丁基单乙烯基醚、乙烯基醚烷氧化物，

[0042] 一乙烯基酯，例如乙酸乙烯基酯、氨基甲酸乙烯基酯

[0043] 一乙烯基醛和乙烯基酮，例如丙烯醛、甲基丙烯醛

[0044] 一乙烯基-1,3-二氧戊环、巴豆醛、3-氧代-1-丁烯

[0045] 一丙烯酸和甲基丙烯酸、其盐和其酯，例如丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸(甲基)-聚氧烷基酯、甲基丙烯酸(甲基)-聚氧烷基酯、(甲基)丙烯酸2,3-羟丙酯

[0046] 一丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，其任选地被取代，例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰基甘氨酸、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵

[0047] 一丙烯腈和甲基丙烯腈

[0048] 一不饱和的多羧酸及其衍生物，例如：马来酸、马来酸酐、马来酸单酯和马来酸二酯，例如：马来酸二甲酯、马来酸单甲酯、马来酸二乙酯、马来酸乙酯、马来酸二丁酯、聚(氧亚烷基单甲基醚)单马来酸酯、聚(氧亚烷基单甲基醚)二马来酸酯、(膦酰基氧亚烷基)单马来酸酯、(膦酰基氧亚烷基)二马来酸酯，

[0049] 一马来酰亚胺，例如马来磺胺、聚(氧亚烷基单甲基醚)马来酰胺、聚(氧亚烷基)马来酰胺、(膦酰基氧亚烷基)马来单酰胺、(膦酰基氧亚烷基)马来二酰胺，

[0050] 一马来酰单苯胺、马来酰亚胺，例如马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、衣康酸和衣康酸酐、衣康酸单(二)酯，例如：衣康酸二甲酯、衣康酸单甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸单乙酯、单聚(氧亚烷基单甲基醚)衣康酸酯、二-聚(氧亚烷基单甲基醚)衣康酸酯、衣康酰胺，例如：单-甲基-聚氧亚烷基衣康酰胺、2,4-己二烯酸

[0051] 一乙烯基硫化物

- [0052] 一烷基乙烯基砷
- [0053] 一乙烯基砷
- [0054] 一烯炔磺酸,例如:2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、乙烯基苯磺酸、乙烯基磺酸、丙烯酸3-磺基丙酯
- [0055] 一甲基丙烯酸乙基硫酸盐、[2-(丙烯酰基氧基)乙基]三甲基甲硫酸铵
- [0056] 一N-乙烯基酰胺,例如:1-乙烯基-2-吡咯烷酮、1-乙烯基-2-哌啶、1-乙烯基-2-己内酰胺、5-乙烯基咪唑、2-甲基-5-乙烯基吡啶、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基甲酰胺,
- [0057] 一烯炔及其衍生物:2-丁烯-1,4-二醇(及其聚氧烷基化物)、3,4-二羟基-1-丁烯(及其聚氧烷基化物)、二甲基乙烯基甲醇(及其聚氧烷基化物)、异戊烯醇(及其聚氧烷基化物)、3-甲基-3-丁烯-2-醇(及其聚氧烷基化物)
- [0058] 对于所有具有阴离子基团的单体,其选自二价和三价金属的盐以及铵化合物也是合适的。
- [0059] 本发明的分散剂更特别地包含1至39mol%,更优选2至25mol%的至少一种选自甲基烯丙基磺酸盐、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、乙烯基苯磺酸、马来酸、聚(氧亚烷基单甲基醚)单马来酸酯、丙烯酸、甲基丙烯酸以及乙酸乙烯酯的其他单体。
- [0060] 在一个特别优选的实施方案中,本发明的聚合物由单体1、任选的单体2以及单体3组成。
- [0061] 本发明的聚合物优选具有15,000至60,000g/mol,尤其优选20,000至45,000g/mol以及非常优选20,000至30,000g/mol的平均分子量,分子量通过凝胶渗透色谱法以相对于PEG标准物来测定。
- [0062] 本发明的分散剂可以本发明的聚合的水溶液的形式存在。本发明的分散剂优选包含
- [0063] (i) 1至70重量%的包含单体1、任选的单体2以及单体3的本发明聚合物,以及
- [0064] (ii) 30至99重量%的水。
- [0065] 已经证明,尤其优选的本发明的聚合物的分数为10至50重量%,基于本发明的分散剂计。
- [0066] 或者,本发明的分散剂可以固体骨料状态存在。固体骨料状态在本发明意义上意指,特别是粉末、薄片、丸粒、颗粒或板,其以该形式可方便地被运输和储存。
- [0067] 本发明的另一方面为一种方法,其包括至少一种由式(1)表示的权利要求1的单体1、任选的至少一种由式(2)表示的权利要求1的单体2以及至少一种由式(3)表示的权利要求1的单体3的共聚,其中聚合在水溶液中进行。优选将反应溶液的温度设置在5至100℃以及pH设置在0.5至8。
- [0068] 在另一实施方案中,本发明的方法在无溶剂存在的条件下进行。
- [0069] 当制备本发明的共聚物时,特别合适的溶剂是水。但是,也可使用水和有机溶剂的混合物,在该情况下,该溶剂在其对于自由基聚合反应的性质方面应该是基本惰性的。
- [0070] 聚合反应在大气压以及高压或减压下均可进行。聚合还可任选在惰性气体气氛(优选在氮气)中进行。
- [0071] 为了引发聚合,可使用高能电磁辐射、机械能、电能或化学聚合引发剂如有机过氧化物,实例为过氧化苯甲酰、叔丁基氢过氧化物、过氧化甲基乙基酮、过氧化异丙苯、过氧化

二月桂酰,或偶氮引发剂,实例为偶氮二异丁腈、偶氮双酰胺基丙基盐酸盐和2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)。同样合适的是无机过氧化物,例如过氧二硫酸铵、过氧二硫酸钾或过氧化氢,任选与还原剂(例如亚硫酸氢钠、抗坏血酸、连二亚硫酸钠、亚磺酸、硫酸铁(II))或氧化还原体系相结合。

[0072] 特别优选的是至少一种亚磺酸与至少一种铁(II)盐的混合物和/或抗坏血酸与至少一种铁(II)盐的混合物。

[0073] 用于调节分子量的链转移剂为常规化合物。合适的已知链转移剂为例如醇类,例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇和戊醇,醛类,酮类,烷基硫醇,例如十二烷基硫醇和叔十二烷基硫醇,巯基乙酸,巯基乙酸异辛酯,2-巯基乙醇,2-巯基丙酸,3-巯基丙酸和某些卤素化合物,例如四氯化碳、氯仿和二氯甲烷。

[0074] 本发明还涉及本发明的分散剂用于无机粘合剂体系的用途。根据本发明的分散剂的聚合物分数,其优选用量为0.01至10重量%,基于矿物粘合剂的重量计,以产生无机粘合剂体系的期望效果。

[0075] 所述粘合剂可尤其为水硬性粘合剂和/或潜伏水硬性粘合剂。本发明的另一方面为本发明的分散剂在基于硫酸钙的粘合剂体系中的用途。如已保持的,本发明的分散剂可特别有利地用于该体系,因为其在凝结时能够实现极低水平的延迟和高计量加入效率。

[0076] 基于硫酸钙的粘合剂可以不同水合物状态存在。本发明优选的粘合剂为 $\alpha$ -硫酸钙半水合物、 $\beta$ -硫酸钙半水合物以及硬石膏(其不含结晶水)或所述粘合剂的混合物。特别优选的是 $\beta$ -硫酸钙半水合物,以及尤其优选的是包含硬石膏的 $\beta$ -硫酸钙半水合物,更特别是硬石膏III。还可使用硬石膏粉(细磨硬石膏),其反应相对较慢并仅产生局部凝结。

[0077] 包含矿物粘合剂的混合物优选包含至少30重量%,尤其优选至少50重量%,最优选至少70重量%的基于硫酸钙的粘合剂,更特别是硫酸钙 $\beta$ -半水合物,基于矿物粘合剂的总重量计。所述矿物粘合剂可包括其他矿物粘合剂,实例为水凝物质,例如水泥,更特别是波特兰水泥或熔融氧化铝水泥,以及其分别与粉煤灰、二氧化硅粉尘、炉渣、炉渣砂和石灰岩或煅石灰的混合物。所述混合物还可包含其他的添加剂,例如纤维,以及常规作为添加剂的成分,例如其他分散剂,实例为木素磺酸盐、磺化萘-甲醛缩合物、磺化三聚氰胺-甲醛缩合物或聚羧酸醚(PCE)、促进剂、延迟剂、淀粉、糖、硅酮、减缩剂、消泡剂或泡沫形成剂。

[0078] 在另一方面,本发明涉及本发明的分散剂用于制备成形石膏体的用途。术语“成形体”指的是任何具有三维程度的固化物。成形体的固化通过在烘箱中或在空气中干燥来完成。本发明的成形体可为可移动的物体,例如石膏板或雕塑。或者,本发明的成形体可为填料或涂料,例如粉刷石膏、地面覆盖物或砂浆,或任何通过将填料化合物铺展并固化而形成的产物,例如空腔或连接处的填料。

[0079] 设想特别优选用于本发明的是以包含本发明分散剂的石膏板的形式存在的成形石膏体。还包含了使用本发明分散剂来制备石膏板的方法。在石膏建筑板材,更特别是石膏板的制备中,至关重要是凝结过程的速度。在目前世界范围内,每年生产大于80亿 $m^2$ 的石膏板。石膏板的生产早已建立。其记载于例如美国专利4,009,062中。所使用的可凝结石膏浆料——由硫酸钙半水合物和水组成——通常在高速旋转的流动混合器中制备,其连续被施加到纸板片并用另一纸板覆盖。两纸板片被称为前板和后板。然后,纸板的线沿着所谓的凝结带移动,且在凝结带的终点时,必须进行可凝结硫酸钙相到形成硫酸钙二水合物的几

乎完全的转化。在该硬化后,将片单一化成板,以及在加热的多级干燥机中将仍存在于板中的水除去。

[0080] 此种石膏板在很大程度上用于天花板和墙壁的室内装饰。

[0081] 为了满足不断增长的需求以及使生产成本最小化,一直在不断努力以改进生产方法。用于制造石膏建筑板材的现代设备可达到最高达180米/分钟的制造速度。设备产能的最大可能利用率仅在使用高效促进剂时是可能的。在此,硫酸钙半水合物的凝结时间决定了直到石膏板可被切割的时间,并因此决定了传送带的长度和速度,并从而决定了生产速率。此外,水合必须在将板在干燥器中暴露于高温之前完成。否则,粘合剂的强度潜力无法被充分利用,并且出现了由于湿气进入的后水合而引起的体积膨胀的危险。

[0082] 因此,在凝结过程中通过使用分散剂使延迟最小化存在着相当可观的经济利益。因此,本发明还包含用于制备使用本发明分散剂的石膏板的方法。在此,可以与迄今为止已知的分散剂相同的方式使用本发明的粘合剂,因此无需对生产操作做出进一步改变。

[0083] 在其他优选实施方案中,本发明的成形石膏体可为含硫酸钙的自动流平砂浆。还包含用于制备使用本发明分散剂的含硫酸钙的自动流平砂浆的方法。

[0084] 下面的实施例说明了本发明的优点。

## 实施例

[0085] 凝胶渗透色谱法(GPC)

[0086] 通过将共聚物溶液溶于GPC洗脱液中来进行用于测定摩尔质量的样品的制备,得到在GPC洗脱液中的聚合物浓度为0.5重量%。然后,通过具有聚醚砜膜且孔径为0.45 $\mu$ m的注射过滤器将该溶液过滤。该滤液的注射体积为50-100 $\mu$ l。

[0087] 平均分子量通过购自Waters的带有UV检测器(Waters 2487)和RI检测器(Waters 2410)的GPC装置(型号名称Alliance 2690)进行测定。

[0088] 色谱柱:用于SB-800HQ系列的Shodex SB-G保护柱

[0089] Shodex OHpak SB 804HQ和802.5HQ

[0090] (PHM凝胶、8x 300mm、pH 4.0至7.5)

[0091] 洗脱液:0.05M的甲酸铵水溶液/甲醇混合物=80:20(体积份)

[0092] 流速:0.5ml/min

[0093] 温度:50 $^{\circ}$ C

[0094] 注射量:50至100 $\mu$ l

[0095] 检测:RI和UV

[0096] 测定共聚物相对于购自公司PSS Polymer Standards Service GmbH的聚乙二醇标准物的分子量。通过光散射测定聚乙二醇标准物的分子量分布曲线。聚乙二醇标准物的质量为682,000g/mol、164,000g/mol、114,000g/mol、57,100g/mol、40,000g/mol、26,100g/mol、22,100g/mol、12,300g/mol、6240g/mol、3120g/mol、2010g/mol、970g/mol、430g/mol、194g/mol和106g/mol。

[0097] 丙烯酸2-羟乙酯磷酸酯(HEA-P)和2-羟乙基丙烯酰胺磷酸酯(HEAA-P)的合成

[0098] 向玻璃反应器装入116g的丙烯酸2-羟乙酯,添加80g的多磷酸,并且使这些组分在40 $^{\circ}$ C下反应。在搅拌下反应2小时后,将混合物在室温下再放置24小时。对于2-羟乙基丙烯

酰胺的磷酸化,按照类似的步骤,且使各成分以相同的摩尔比反应。

[0099] 本发明分散剂的合成

[0100] 实施例1

[0101] 向装配有搅拌器、pH电极、温度计、氧化还原电极和N<sub>2</sub>入口的玻璃反应器中装入108.7g的去离子水和112.5g的乙烯氧基丁基聚乙二醇5800 (VOBPEG 5800) 并冷却至聚合起始温度为15°C (初始装料)。

[0102] 在一个单独的进料容器中,将22.12g的丙烯酸2-羟乙酯磷酸酯(HEA-P)与199.08g的去离子水和9.7g的浓度为50%的NaOH均匀混合(溶液A)。同时,制备浓度为6%的亚硫酸钠、2-羟基-2-亚磺酰乙酸的二钠盐和2-羟基-2-磺酰乙酸的二钠盐(购自Bruggemann GmbH的Bruggolit FF6)的混合物于水中的溶液(溶液B)。在搅拌和冷却下,首先向初始装料中加入109.53g的溶液A,然后向剩余的溶液A中加入0.77g的3-巯基丙酸(MPA)。其后,连续地向初始装料溶液中引入0.14g的3-巯基丙酸和0.089g的硫酸铁II七水合物(FeSO<sub>4</sub>)。随后用NaOH(浓度为50%)将该溶液调节至初始pH为5.3。

[0103] 通过向初始装料混合物中加入0.75g的过氧化氢(浓度为30%的水溶液),反应开始。同时,开始向搅拌的初始装料中加入溶液A和溶液B。用30分钟加入溶液A。同时,以13.5ml/h的恒定计量加入速率加入溶液B直到溶液中不可再检测到过氧化物为止。然后,将所得的聚合物溶液用浓度为50%的氢氧化钠溶液调整至pH为6.5。

[0104] 所得共聚物以溶液获得,其具有29.3重量%的固含量。共聚物的平均摩尔质量为40,400g/mol、多分散性1.6。

[0105] 表1:用于合成本发明的分散剂的用量

[0106]

实施例	初始装料	
	VOBPEG[g]	去离子水[g]
1	112.5	108.7
2	112.5	108.7
3	112.5	108.7
4	97.0	93.8
5	90.0	87.0
6	112.5	108.7

[0107]

实 施 例	溶液 A				初始分数 单体溶液 [ml]	MPA (添加 至溶液 A)	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MPA
	HEA- P [g]	HEAA- P [g]	H <sub>2</sub> O [g]	NaOH (浓度 为 50%) [g]					
1	22.12		199.1	9.7	109.53	0.70	0.089	0.75	0.08
2	22.12		199.1	9.7	109.53	0.77	0.089	0.75	0.14
3	22.12		199.1	9.7	109.53	0.88	0.089	0.75	0.22
4	22.13		199.1	11.2	65.70	0.37	0.223	1.88	0.08
5	20.53		184.8	10.4	101.65	0.48	0.138	1.16	0.07
6		18.92	170.3	6.1	18.50	0.88	0.133	1.13	0.14

[0108] [g] = 克

[0109] [ml] = 毫升

[0110] HEAA-P = 2-羟乙基丙烯酰胺磷酸酯

[0111] MPA = 3-巯基丙酸

[0112] 表2: 分析数据的概览

[0113]

实施例	Mw g/mol	PD
1	40,400	1.6
2	26,900	1.3
3	26,300	1.2
4	22,300	1.4
5	25,600	1.4
6	32,800	1.3

[0114] 实施例7

[0115] 实验装置由500ml双壁反应器、恒温器、带有桨式搅拌器的搅拌电机、温度和pH探头以及三个进料容器组成。向反应器装入60g的水和73.72g的3-甲基丁-3-烯-1-醇-聚乙二醇2200。在搅拌下,将反应器的内容物加热到55℃,并维持该温度。

[0116] 然后,用2小时计量加入由100g的水、39.82g的丙烯酸2-羟乙酯磷酸酯(HEA-P)和0.30g的2-巯基乙醇组成的进料A,以及用2小时30分钟计量加入由23g的水和2g的Wako VA-044(2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐)组成的进料B。在计量加入进料A和B的期间,用由9.8g的氢氧化钠和39.2g的水组成的进料C调节反应器内容物的pH。对计量加

入进料C的速率的选择是使反应器内容物的pH为4.5。

[0117] 在计量加入结束后,将反应器内容物在55℃下再搅拌30分钟。其后,将反应器内容物冷却至25℃并中和至pH为6。所得无色轻微浑浊的产物具有36%的固含量。聚合物的平均摩尔质量为29,000g/mol。

[0118] 实施例8

[0119] 实验装置由500ml双壁反应器、恒温器、带有桨式搅拌器的搅拌电机、温度和pH探头以及三个进料容器组成。向反应器装入55g的水和57g的甲基烯丙基-聚乙二醇2200。在搅拌下,将反应器的内容物加热到60℃,并维持该温度。当达到该温度时,用2小时计量加入由60g的水、30.79g的丙烯酸2-羟乙酯磷酸酯(HEA-P)和0.30g的3-巯基丙酸组成的进料A,以及用2小时计量加入由8.4g的水和1.6g的Wako VA-044(2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐)组成的进料B。在计量加入进料A和B的期间,用由5.2g的氢氧化钠和20.8g的水组成的进料C调节反应器内容物的pH。对计量加入进料C的速率的选择是使反应器内容物的pH为2.5。

[0120] 在计量加入结束后,将反应器内容物在60℃下再搅拌60分钟。其后,将反应器内容物冷却至25℃并中和至pH为6。所得无色轻微浑浊的产物具有39%的固含量。聚合物的平均摩尔质量为28,800g/mol。

[0121] 实施例9

[0122] 实验装置由500ml双壁反应器、恒温器、带有桨式搅拌器的搅拌电机、温度和pH探头以及三个进料容器组成。向反应器装入60g的水和81.78g的3-甲基丁-3-烯-1-醇-聚乙二醇2200。在搅拌下,将反应器的内容物加热到55℃,并维持该温度。

[0123] 当达到该温度时,用2小时计量加入由100g的水、27.61g的丙烯酸2-羟乙酯磷酸酯(HEA-P)和0.30g的2-巯基乙醇组成的进料A,以及用2小时计量加入由23g的水和2g的Wako VA-044(2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐)组成的进料B。

[0124] 在计量加入结束后,将反应器内容物在55℃下再搅拌60分钟。

[0125] 其后,将反应器内容物冷却至25℃并中和至pH为6。所得无色轻微浑浊的产物具有35%的固含量。聚合物的平均摩尔质量为24,000g/mol。

[0126] 现有技术的分散剂

[0127] 实施例10

[0128] 以类似于JP-2000-327386(Taiheiyo Cement Corp)的方法来制备现有技术的基于甲基丙烯酸2-羟乙酯磷酸酯的分散剂。

[0129] 引入94g的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯(具有23个EO单元的MPEGMA)作为初始装料。向其中加入8.8g的甲基烯丙基磺酸钠和180g的水。

[0130] 向初始装料中加入24g的甲基丙烯酸2-羟乙酯磷酸酯(HEMA-P)。

[0131] 然后,用浓度为30%的氢氧化钠溶液将所得溶液调节至pH为8.5。在已用惰性气体吹扫反应容器后,缓慢加入9g的过硫酸铵并搅拌。随后将反应混合物在60℃下搅拌4小时。所得无色轻微浑浊的产物具有41.4%的固含量。聚合物的平均摩尔质量为32,300g/mol。

[0132] 用途实施例:

[0133] 在合适的测试体系中对来自合成实施例的分散剂作为石膏增塑剂的性质进行研究。

[0134] 首先,将300g的 $\beta$ -半水合物与作为促进剂的细磨的硫酸钙二水合物(石膏)预均化,并分散到188g的水中。将分散剂事先混合到混合水中。然后,将该批料放置15秒。

[0135] 然后,用Hobart混合器在水平II(285转/分钟)下再搅拌15秒。在将圆筒(高=10cm、直径=5cm)填满并在60秒后抬离之后,确定塌落度(slump)。使用已知的刀切法(根据DIN EN 13279-2)测定凝结时间。

[0136] 表3:水/石膏比为0.63的用途实施例

[0137]

分散剂	SM%	CSA[g]	塌落度[cm]	刀切[分/秒]
实施例 10	0.130	0.05	19.3	2: 30
实施例 1	0.055	0.030	19.4	2: 15
实施例 2	0.060	0.030	19.4	2: 10
实施例 3	0.060	0.030	19.0	2: 15
实施例 4	0.058	0.035	19.1	2: 15
实施例 5	0.048	0.035	19.4	2: 15
实施例 6	0.100	0.040	20.1	2: 20
实施例 7	0.045	0.035	19.4	2: 20
实施例 8	0.055	0.040	19.3	2: 15

[0138] SM%=所使用的分散剂(固体)的量,基于 $\beta$ -半水合物的量计(质量百分比)

[0139] CSA=用作促进剂的硫酸钙二水合物(石膏)的量

[0140] 从为了获得与现有技术的基于甲基丙烯酸酯的聚磷酸酯醚(实施例10)相比的相同的塌落度而计量加入的低含量分散剂可以明显看出,本发明的分散剂表现了出非常好的塑化效果。