



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105271893 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201510697737. 8

(22) 申请日 2015. 10. 23

(71) 申请人 上海三瑞高分子材料股份有限公司
地址 200232 上海市徐汇区喜泰路 237 号 17
号楼

(72) 发明人 王绍华 冯中军 傅乐峰

(74) 专利代理机构 上海蓝迪专利商标事务所
(普通合伙) 31215

代理人 徐筱梅

(51) Int. Cl.

C04B 24/26(2006. 01)

C04B 24/32(2006. 01)

C08F 283/06(2006. 01)

C08F 230/02(2006. 01)

C08F 220/28(2006. 01)

C08F 222/16(2006. 01)

C08F 222/14(2006. 01)

C08F 220/60(2006. 01)

C04B 103/30(2006. 01)

权利要求书3页 说明书6页

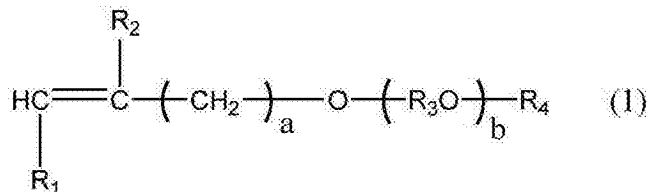
(54) 发明名称

一种保坍型减水剂及其制备方法

(57) 摘要

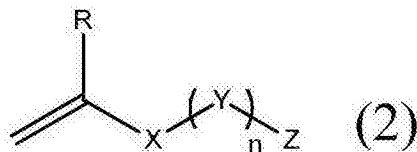
本发明公开了一种保坍型减水剂及其制备方法,该减水剂是通过不饱和聚醚大单体 A 和不饱和烯基含磷单体 B 或者加入不饱和羧酸酯类单体 C 在引发剂和链转移剂存在的条件下,在 20°C -110°C 的水溶液中共聚得到。本发明公开的减水剂坍落度保持能力高、绿色环保,性能优良。

1. 一种保坍型减水剂,其特征在于该减水剂是基于不饱和聚醚大单体 A 和不饱和烯基含磷单体 B 的共聚物;其中:不饱和聚醚大单体 A 由结构通式 (1) 所示:

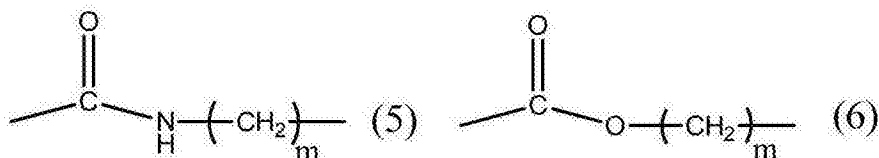


通式 (1) 中,a 为 0、1、2 或 3;b 为 1-180 的任意整数;R₁表示氢或甲基;R₂为氢、1-6 个碳原子的烷基或其混合物;R₃O 为 2-8 个碳原子的氧化烯基及其混合物,为均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物;R₄为氢、1-6 个碳原子的烷基或其混合物;

不饱和烯基含磷单体 B 由结构通式 (2) 所示:



其中:R 表示氢或 C₁-C₆烷基;X 选自式 (3)、式 (4)、式 (5) 或式 (6) 的结构单元:

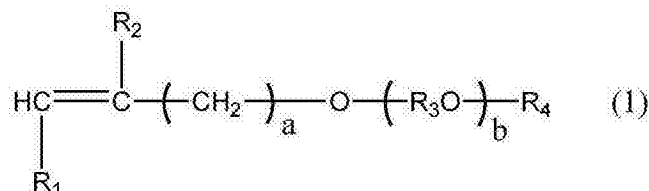


其中 m 是对于 (3)、(4)、(5) 或 (6) 式中彼此独立的表示 0-12 的整数;Y 为 C₁-C₂₀(杂)亚烷基,或含有 O- 或 N- 的(杂)亚烷基,其是线性或分支的,或者是苯基、苄基;Z 为 -N(CH₂-PO₃M₂)₂、-CH(PO₃M₂)₂、-OPO₃M₂或 -PO₃M₂,M 为阳离子;n 为 0 或者 1。

2. 根据权利要求 1 所述的保坍型减水剂,其特征在于基于不饱和聚醚大单体 A 和不饱和烯基含磷单体 B 的共聚物中或者含有基于不饱和羧酸酯类单体 C 的组成部分;其中,不饱和羧酸酯类单体 C 为丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、丙烯酸二乙氨基乙酯、丙烯酸 N,N-二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸 N,N-二乙基氨基乙酯、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸二甲基、马来酸二乙酯中的一种或几种混合。

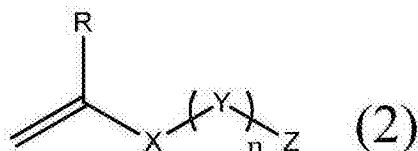
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的保坍型减水剂,其特征在于其重均分子量为 10000-200000。

4. 一种权利要求 1 或 2 所述保坍型减水剂的制备方法,其特征在于该方法是将不饱和聚醚大单体 A 和不饱和烯基含磷单体 B 或者加入不饱和羧酸酯类单体 C 在引发剂和链转移剂存在的条件下,在 20℃ -110℃ 的水溶液中共聚得到;其中:不饱和聚醚大单体 A 由结构通式 (1) 所示:

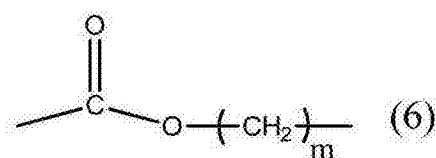
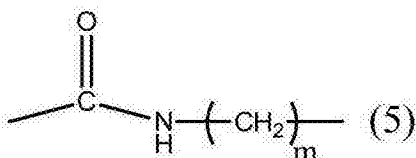
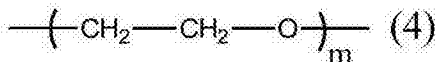


通式 (1) 中, a 为 0、1、2 或 3; b 为 1-180 的任意整数; R₁ 表示氢或甲基; R₂ 为氢、1-6 个碳原子的烷基或其混合物; R₃O 为 2-8 个碳原子的氧化烷基及其混合物, 为均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物; R₄ 为氢、1-6 个碳原子的烷基或其混合物;

不饱和烯基含磷单体 B 由结构通式 (2) 所示:



其中: R 表示氢或 C₁-C₆ 烷基; X 选自式 (3)、式 (4)、式 (5) 或式 (6) 的结构单元:



其中 m 是对于 (3)、(4)、(5) 或 (6) 式中彼此独立的表示 0-12 的整数; Y 为 C₁-C₂₀ (杂) 亚烷基, 或含有 O- 或 N- 的 (杂) 亚烷基, 其是线性或分支的, 或者是苯基、苄基; Z 为 -N(CH₂-PO₃M₂)₂、-CH(PO₃M₂)₂、-OPO₃M₂ 或 -PO₃M₂, M 为阳离子; n 为 0 或者 1;

不饱和羧酸酯类单体 C 为: 丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、丙烯酸二乙氨基乙酯、丙烯酸 N,N-二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸 N,N-二乙基氨基乙酯、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸二甲基、马来酸二乙酯中的一种或几种混合。其中: 不饱和聚醚大单体 A 用量为单体总质量的 60% -95%, 不饱和烯基含磷单体 B 用量为单体总质量的 0.5% -30%, 不饱和羧酸酯类单体 C 用量为单体总质量的 0% -15%。

5. 根据权利要求 4 所述保坍型减水剂的制备方法, 其特征在于所述的引发剂为热分解引发剂或氧化还原引发剂; 热分解引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠、双氧水、叔丁基过氧化氢或者水溶性偶氮类引发剂的一种或几种混合; 氧化还原引发剂是采用热分解引发剂和还原剂共同组成, 其中热分解引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠、双氧水、叔丁基过氧化氢、水溶性偶氮类引发剂的一种或几种混合, 还原剂为亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、硫酸亚铁、焦亚硫酸钠、次磷酸、次磷酸钠、次磷酸钾、吊白块、抗坏血酸和抗坏血酸钠中的一种或几种混合。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述保坍型减水剂的制备方法, 其特征在于加入到反应体系中的热分解引发剂用量为单体总质量的 0.1% -10.0%, 加入到反应体系中的还原剂用量为单体总质量的 0% -8%。

7. 根据权利要求 4 所述保坍型减水剂的制备方法,其特征在于所用的链转移剂为异丙醇、巯基乙醇、巯基乙酸、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸和十二硫醇中的一种或几种混合,链转移剂用量占单体总质量的 0.2% -8.0%。

8. 根据权利要求 4 所述保坍型减水剂的制备方法,其特征在于所述共聚反应时间为 2-10 小时。

一种保坍型减水剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于建筑外加剂技术领域,涉及到一种基于水泥、石膏基材料的保坍型减水剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 当前基于水泥材料的建筑外加剂,使用最多的为聚羧酸减水剂,其作用机理主要是基于两个方面。一是通过聚合物主链上带负电荷的羧酸基团吸附到水泥颗粒表面,使水泥粒子带上电荷,形成“静电排斥”作用;另一方面则是不带电荷的聚合物侧链不被吸附,形成空间排斥效应,这种空间排斥效应受主链上侧链的数量和侧链的长度影响。

[0003] 基于上述机理方面的认识,过去几十年来聚羧酸类减水剂发展迅猛,通过调整共聚物的侧链长度和侧链密度,制备了各种保坍型减水剂,但这种减水剂一直未脱离以羧酸基团为主链吸附基团的结构。

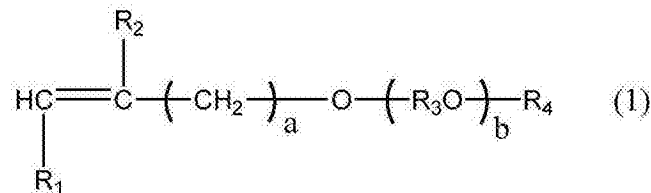
发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有技术的不足而提供的一种以磷酸基团为主链吸附基团的保坍型减水剂及其制备方法,该减水剂坍落度保持能力高、绿色环保,性能优良。

[0005] 本发明的目的是这样实现的:

[0006] 一种保坍型减水剂,该减水剂是通过不饱和聚醚大单体 A 和不饱和烯基含磷单体 B 或者加入不饱和羧酸酯类单体 C 在引发剂和链转移剂存在的条件下,在 20℃ -110℃ 的水溶液中共聚得到。其中:不饱和聚醚大单体 A 由结构通式 (1) 所示:

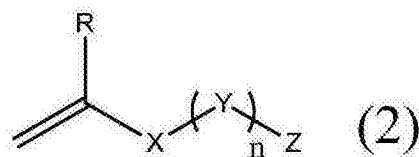
[0007]



[0008] 通式 (1) 中, a 为 0、1、2 或 3; b 为 1-180 的任意整数; R₁ 表示氢或甲基; R₂ 为氢、1-6 个碳原子的烷基或其混合物; R₃O 为 2-8 个碳原子的氧化烯基及其混合物,他们可以是均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物; R₄ 为氢、1-6 个碳原子的烷基或其混合物;

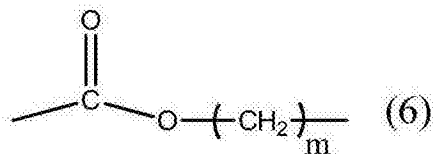
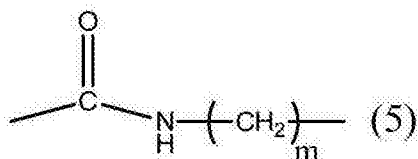
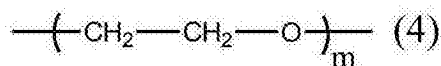
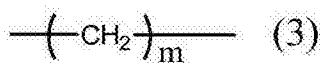
[0009] 不饱和烯基含磷单体 B 由结构通式 (2) 所示:

[0010]



[0011] 其中: R 表示氢或 C₁-C₆ 烷基; X 选自式 (3)、式 (4)、式 (5) 或式 (6) 的结构单元:

[0012]



[0013] 其中 m 是对于 (3)、(4)、(5) 或 (6) 式中彼此独立的表示 0-12 的整数； Y 为 C_1 - C_{20} (杂) 亚烷基, 或含有 O- 或 N- 的 (杂) 亚烷基, 其是线性或分支的, 也可以是苯基、苄基； Z 为 $-\text{N}(\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{M}_2)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{PO}_3\text{M}_2)_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{M}_2$ 或 $-\text{PO}_3\text{M}_2$, M 为阳离子, 优选 H、Na、K、铵或有机胺； n 为 0 或者 1。

[0014] 所述不饱和羧酸酯类单体 C 为丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、丙烯酸二乙氨基乙酯、丙烯酸 N, N- 二乙氨基乙酯、甲基丙烯酸 N, N- 二乙氨基乙酯、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸二甲基、马来酸二乙酯中的一种或几种混合。

[0015] 所述的保坍型减水剂制备方法, 其不饱和聚醚大单体 A 用量为单体总质量的 60% -95%, 不饱和烯基含磷单体 B 用量为单体总质量的 0.5% -30%, 不饱和羧酸酯类单体 C 用量为单体总质量的 0% -15%。

[0016] 所述的保坍型减水剂制备方法, 其引发剂为热分解引发剂或氧化还原引发剂。热分解引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠、双氧水、叔丁基过氧化氢或者水溶性偶氮类引发剂的一种或几种混合；氧化还原引发剂是采用热分解引发剂和还原剂共同组成, 其中热分解引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠、双氧水、叔丁基过氧化氢、水溶性偶氮类引发剂的一种或几种混合, 还原剂为亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、硫酸亚铁、焦亚硫酸钠、次磷酸、次磷酸钠、次磷酸钾、吊白块、抗坏血酸和抗坏血酸钠中的一种或几种混合。

[0017] 所述的保坍型减水剂制备方法, 其加入到反应体系中的热分解引发剂用量为单体总质量的 0.1% -10.0%, 加入到反应体系中的还原剂用量为单体总质量的 0% -8%。

[0018] 所述的保坍型减水剂制备方法, 其所用的链转移剂为异丙醇、巯基乙醇、巯基乙酸、2- 巯基丙酸、3- 巯基丙酸和十二硫醇中的一种或几种混合, 链转移剂用量占单体总质量的 0.2% -8.0%。

[0019] 所述的保坍型减水剂制备方法, 其不饱和聚醚大单体 A 可以是一种或几种混合。

[0020] 所述的保坍型减水剂制备方法是在 20°C -110°C 的水溶液中共聚得到, 共聚反应时间为 2-10 小时。

[0021] 所述的保坍型减水剂, 其重均分子量为 10000-200000。

[0022] 本发明公开的减水剂是以磷酸基团作为主链吸附基团, 不同于传统的聚羧酸减水剂, 本发明公开的减水剂坍落度保持能力高、绿色环保, 性能优良。

[0023] 具体实施案例

[0024] 以下参考具体实施例, 对发明做进一步说明, 但不发明造成任何限制。

[0025] 实施例中用到以下所列缩写：

[0026] 不饱和聚醚大单体 A1 : 异丁烯醇聚氧乙烯基醚 (乙氧基平均加成摩尔数 54)

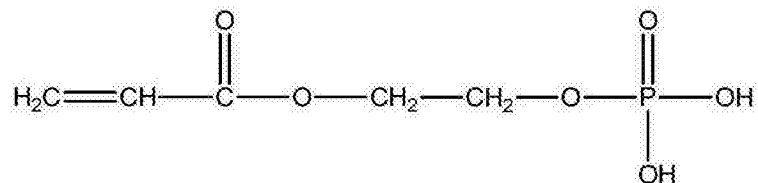
[0027] 不饱和聚醚大单体 A2 : 异戊烯醇聚氧乙烯基醚 (乙氧基平均加成摩尔数 54)

[0028] 不饱和聚醚大单体 A3 : 异戊烯醇聚氧乙烯基醚 (乙氧基平均加成摩尔数 23)

[0029] 不饱和烯基含磷单体 B1 : 乙烯基膦酸

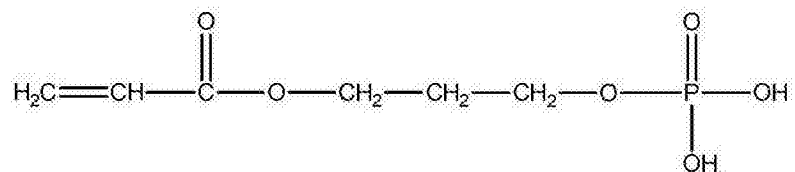
[0030] 不饱和烯基含磷单体 B2 为 :

[0031]



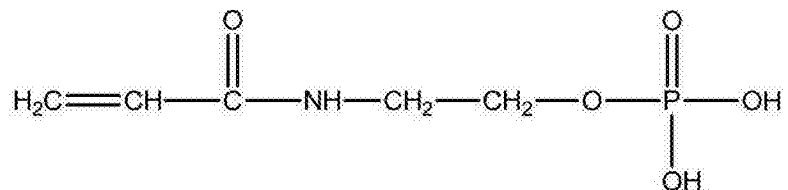
[0032] 不饱和烯基含磷单体 B3 为 :

[0033]



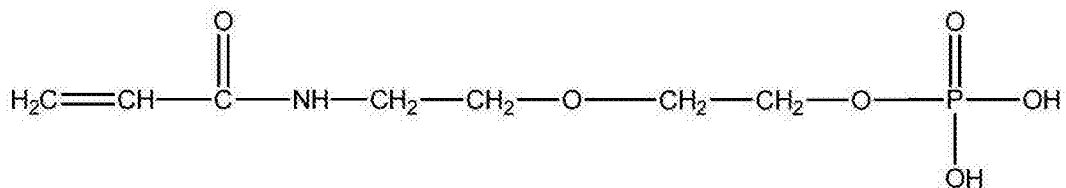
[0034] 不饱和烯基含磷单体 B4 为 :

[0035]



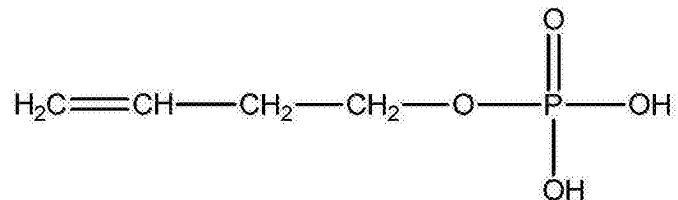
[0036] 不饱和烯基含磷单体 B5 为 :

[0037]



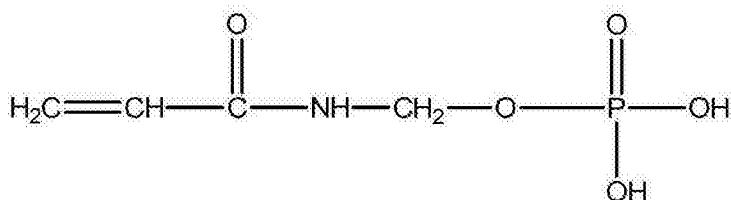
[0038] 不饱和烯基含磷单体 B6 为 :

[0039]



[0040] 不饱和烯基含磷单体 B7 为 :

[0041]



[0042] 不饱和羧酸酯类单体 C1 为：丙烯酸羟乙酯

[0043] 不饱和羧酸酯类单体 C2 为：马来酸单乙酯

[0044] 不饱和羧酸酯类单体 C3 为：马来酸二甲酯

[0045] 不饱和羧酸酯类单体 C4 为：丙烯酸羟丙酯

[0046] 不饱和羧酸酯类单体 C5 为：丙烯酰胺二乙氨基乙酯

[0047] 实施例 1

[0048] 在配有搅拌器、温度计、恒温加热装置和冷凝器的 2000ml 四口烧瓶中，加入 453g 不饱和聚醚大单体 A1 和 311g 水，搅拌并升温至 60℃，温度达到后加入 3g 30wt% 的双氧水，并开始滴加 63g 引发剂水溶液（由 1g 抗坏血酸钠、2g 3-巯基丙酸溶于 60g 水中获得）和 90g 单体水溶液（由 40.8g 不饱和烯基含磷单体 B1 溶于 49.2g 水中获得），单体水溶液滴加 180min，引发剂水溶液滴加 210min，滴加结束后保温反应 60min 使聚合反应完全，然后降温至 50℃ 以下，加入 80g 30wt% 的氢氧化钠溶液，得到 pH 值在 6-8 左右的保坍型减水剂 WR-1，固含量 50.9%。

[0049] 实施例 2

[0050] 在配有搅拌器、温度计、恒温加热装置和冷凝器的 2000ml 四口烧瓶中，加入 141g 不饱和聚醚大单体 A1、282g 不饱和聚醚大单体 A2 和 329g 水，搅拌并升温至 40℃，待单体完全溶解后加入 5g 过硫酸铵，并开始滴加 63g 引发剂水溶液（由 1.5g 抗坏血酸钠、2.25g 3-巯基丙酸溶于 59.25g 水中获得）和 90g 单体水溶液（由 47.6g 不饱和烯基含磷单体 B1 溶于 42.4g 水中获得），单体水溶液滴加 180min，引发剂水溶液滴加 210min，滴加结束后保温反应 60min 使聚合反应完全，然后加入 90g 30wt% 的氢氧化钠溶液，得到 pH 值在 6-8 左右的保坍型减水剂 WR-2，固含量 49.3%。

[0051] 实施例 3

[0052] 在配有搅拌器、温度计、恒温加热装置和冷凝器的 2000ml 四口烧瓶中，加入 421g 不饱和聚醚大单体 A2 和 292g 水，搅拌并升温至 60℃，待单体完全溶解后加入 3g 30wt% 的双氧水，并开始滴加 64g 引发剂水溶液（由 1.25g 抗坏血酸钠、2.25g 3-巯基丙酸溶于 60.5g 水中获得）和 150g 单体水溶液（由 68.8g 不饱和烯基含磷单体 B2 溶于 81.2g 水中获得），单体水溶液滴加 150min，引发剂水溶液滴加 180min，滴加结束后保温反应 60min 使聚合反应完全，然后降温至 50℃ 以下，加入 70g 30wt% 的氢氧化钠溶液，得到 pH 值在 6-8 左右的保坍型减水剂 WR-3，固含量 50.4%。

[0053] 实施例 4

[0054] 在配有搅拌器、温度计、恒温加热装置和冷凝器的 2000ml 四口烧瓶中，加入 368g 不饱和聚醚大单体 A3 和 340g 水，搅拌并升温至 60℃，待单体完全溶解后加入 3g 30wt% 的双氧水，并开始滴加 72g 引发剂水溶液（由 1.25g 抗坏血酸钠、2.5g 3-巯基丙酸溶于 68.25g 水中获得）和 147g 单体水溶液（由 64.4g 不饱和烯基含磷单体 B3、35.6g 不饱和羧酸酯类

单体 C1 溶于 47g 水中获得), 单体水溶液滴加 180min, 引发剂水溶液滴加 210min, 滴加结束后保温反应 60min 使聚合反应完全, 然后降温至 50℃ 以下, 加入 70g30wt% 的氢氧化钠溶液, 得到 pH 值在 6-8 左右的保坍型减水剂 WR-4, 固含量 48.2%。

[0055] 实施例 5

[0056] 在配有搅拌器、温度计、恒温加热装置和冷凝器的 2000ml 四口烧瓶中, 加入 423g 不饱和聚醚大单体 A2 和 364g 水, 搅拌并升温至 60℃, 待单体完全溶解后加入 3g30wt% 的双氧水, 并开始滴加 72g 引发剂水溶液 (由 1.25g 抗坏血酸钠、2.25g3- 巯基丙酸溶于 68.5g 水中获得) 和 96g 单体水溶液 (由 25.8g 不饱和烯基含磷单体 B4、19g 不饱和羧酸酯类单体 C2 溶于 51.2g 水中获得), 单体水溶液滴加 120min, 引发剂水溶液滴加 180min, 滴加结束后保温反应 60min 使聚合反应完全, 然后降温至 50℃ 以下, 加入 42g30wt% 的氢氧化钠溶液, 得到 pH 值在 6-8 左右的保坍型减水剂 WR-5, 固含量 47.7%。

[0057] 实施例 6

[0058] 在配有搅拌器、温度计、恒温加热装置和冷凝器的 2000ml 四口烧瓶中, 加入 416g 不饱和聚醚大单体 A2 和 324g 水, 搅拌并升温至 60℃, 待单体完全溶解后加入 3g30wt% 的双氧水, 并开始滴加 72g 引发剂水溶液 (由 1.25g 抗坏血酸钠、2.25g3- 巯基丙酸溶于 68.5g 水中获得) 和 135g 单体水溶液 (由 62.1g 不饱和烯基含磷单体 B5、12.5g 不饱和羧酸酯类单体 C3 溶于 60.4g 水中获得), 单体水溶液滴加 180min, 引发剂水溶液滴加 240min, 滴加结束后保温反应 60min 使聚合反应完全, 然后降温至 50℃ 以下, 加入 50g30wt% 的氢氧化钠溶液, 得到 pH 值在 6-8 左右的保坍型减水剂 WR-6, 固含量 50.1%。

[0059] 实施例 7

[0060] 在配有搅拌器、温度计、恒温加热装置和冷凝器的 2000ml 四口烧瓶中, 加入 430g 不饱和聚醚大单体 A1 和 290g 水, 搅拌并升温至 60℃, 待单体完全溶解后加入 3g30wt% 的双氧水, 并开始滴加 72g 引发剂水溶液 (由 1.25g 抗坏血酸钠、2.5g3- 巯基丙酸溶于 68.25g 水中获得) 和 135g 单体水溶液 (由 47.3g 不饱和烯基含磷单体 B6、11.6g 不饱和羧酸酯类单体 C4 溶于 76.1g 水中获得), 单体水溶液滴加 180min, 引发剂水溶液滴加 240min, 滴加结束后保温反应 60min 使聚合反应完全, 然后降温至 50℃ 以下, 加入 70g30wt% 的氢氧化钠溶液, 得到 pH 值在 6-8 左右的保坍型减水剂 WR-7, 固含量 50.4%。

[0061] 实施例 8

[0062] 在配有搅拌器、温度计、恒温加热装置和冷凝器的 2000ml 四口烧瓶中, 加入 415g 不饱和聚醚大单体 A2 和 310g 水, 搅拌并升温至 60℃, 待单体完全溶解后加入 3g30wt% 的双氧水, 并开始滴加 72g 引发剂水溶液 (由 1.25g 抗坏血酸钠、2.25g3- 巯基丙酸溶于 68.5g 水中获得) 和 135g 单体水溶液 (由 60.7g 不饱和烯基含磷单体 B7、13.3g 不饱和羧酸酯类单体 C5 溶于 61g 水中获得), 单体水溶液滴加 180min, 引发剂水溶液滴加 240min, 滴加结束后保温反应 60min 使聚合反应完全, 然后降温至 50℃ 以下, 加入 65g30wt% 的氢氧化钠溶液, 得到 pH 值在 6-8 左右的保坍型减水剂 WR-8, 固含量 50.2%。

[0063] 应用例

[0064] 按照 GB8076-2008 《混凝土外加剂》标准中高性能减水剂的测试要求, 将实施案例中合成的样品与市售的某保坍型聚羧酸减水剂 (代号 PCE) 进行了性能对比, 采用水泥为南方 P.042.5, 河沙细度模数 2.7, 石子粒径为 5 ~ 25mm 连续级配碎石。实验结果见表 1。

[0065] 表 1 不同实施例混凝土实验结果

[0066]

样品	折固掺量	含气量 (%)	初始扩展度/mm	1h 后扩展度/mm
WR-1	0.20%	3.1	205/460*450	190/400*390
WR-2	0.20%	3.2	215/480*490	200/440*430
[0067]				
WR-3	0.20%	3.4	200/450*430	190/400*400
WR-4	0.20%	4.1	195/430*430	185/390*390
WR-5	0.20%	3.5	215/470*470	205/420*430
WR-6	0.20%	3.3	205/460*450	200/410*400
WR-7	0.20%	3.6	200/450*440	190/400*390
WR-8	0.20%	3.4	200/440*440	185/390*390
市售 PCE	0.20%	3.5	210/460*460	185/390*380

[0068] 从表 1 混凝土实验结果可以看出, 实施例的 8 个保坍型减水剂保塑性能均不劣于市售保坍型聚羧酸减水剂, 具有较好的坍落度保持能力, 性能优良。