200906954

（申請日期及申請案號由本局於收文時黏貼條碼）

854316

發明專利說明書

（本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：97118143

※申請日期：97年05月16日　　※IPC分類：C08L33/14 (2006.01)
C08F20/34 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 包括無機粒子，水及至少一種聚合型添加劑的分散液

(英) Dispersion comprising inorganic particles, water and at least one polymeric additive

二、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：(中) 贏創羅恩有限責任公司
(英) EVONIK ROHM GMBH
代表人：(中) 1.史特凡　雷特佐2.沙賓娜　華納
(英) 1.RETZOW, STEFAN　2.WERNER, SABRINA
地　址：(中) 德國達木士塔柯斯甘利
(英) Kirschenallee, D-64293 Darmstadt, Germany
國籍：(中英) 德國　GERMANY

三、發明人：(共 4 人)

1.姓　名：(中) 派翠克　貝克
(英) BECKER, PATRICK
國　籍：(中) 德國
(英) GERMANY

2.姓　名：(中) 葛羅德　舒密特
(英) SCHMITT, GEROLD
國　籍：(中) 德國
(英) GERMANY

3.姓　名：(中) 張正風
(英) ZHANG, ZHENGFENG
國　籍：(中) 德國
(英) GERMANY

4.姓　名：(中) 薛麗娜

（英）XUE, LINA

國　籍：（中）德國

（英）GERMANY

四、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

1.德國　　；2007/05/21；102007023813.6 ☑有主張優先權

（英）XUE, LINA

國　籍：（中）德國

（英）GERMANY

四、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

1.德國　　；2007/05/21；102007023813.6 ☑有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種包括無機粒子、水及至少一種聚合性添加劑之分散液。本發明亦描述製造混凝土之方法及聚合物於提高製造混凝土用分散液之加工時間之用途。

【先前技術】

相當長時間以來，已經知道包含無機粒子之用以改良分散液之加工性的聚合性添加劑。它們特別有助於降低水含量並維持非常高的流動性。

減少水的組成物被廣泛用於類似於水泥的組成物(如，混凝土)以降低水含量(及改良強度)並維持流動行爲或“流動度(slump)”(使得組成物容易流動，例如環繞複雜的模板)。典型之減少水的物劑是“超塑化劑”，如β-萘磺酸酯-甲醛(“BSN”)縮合物和以聚羧酸酯爲基礎的眾多材料。存在於減少水的物劑(特別是前述聚羧酸酯)的問題之一爲將過量體積的空氣引至類似於水泥的組成物中。一些空氣存在無害且甚至有利，但引入過量空氣則會導致強度下降。改良的聚碳酸酯特別述於文獻 DE 44 20 444。特別地，這些聚合物包含羧酸基和衍生自聚氧伸烷基的基團。但是，另包含陽離子基團的聚合物未述於此文獻中。

此外，文獻 WO 01/58579描述前述類型的分散液，其包含具有陽離子基團和陰離子基團的聚合物。此外，這些聚合物具有包含聚氧伸烷基的重覆單元。此處的陽離子基

團可由含有胺基的單體於低 pH 形成。此外，用以製備此聚合物之包含聚氧伸烷基團的單體具有的分子量範圍寬廣。並未指出何種含有聚氧伸烷基且分子量至少3000克/莫耳的單體爲較佳者。

前述文獻中所述的添加劑展現良好的性質。所發生的大問題是(特別是在混凝土分散液的情況中)分散液的加工時間。流動性通常在短時間之後就降低，使得分散液必須在非常短時間內加工。但在非常大量混凝土的情況中，此造成一個大問題。然而，前述文獻未提出改良此加工時間的任何線索。

就以前技術觀之，本發明的目的係提供前述具有特別良好性質之通用類型的分散液。特別地，此分散液必須得以於非常長時間加工。此處，分散液的流動性(流動度)長時間維持安定是欲改良的特別性質。

此外，類似於水泥的組成物必須具有高流動度但未過度引入空氣。再者，因此，本發明的目的係提供用以製造混凝土之分散液，其於固化之後，成爲具有極佳機械性質的混凝土。

未明確指出但可由此處以引言方式討論的關係推衍或推斷的這些目的和其他目的藉具有申請專利範圍第1項之所有特徵的分散液達成。本發明之分散液的有利修飾受到附屬申請專利項之保護。至於製造混凝土之方法和以水溶性聚合物延長加工時間之使用，申請專利範圍第21和22項提供問題的解答。

【發明內容】

據此，本發明提供一種包括無機粒子、水及至少一種水溶性聚合物之分散液，其特徵在於水溶性聚合物包含衍生自具有至少一個四級銨基之單體的重覆單元、衍生自具有至少一個羧基之單體的重覆單元和衍生自含有聚烷氧伸烷基之酯單體且數均分子量在3000克/莫耳至10,000克/莫耳的範圍內的重覆單元。

【實施方式】

此可以無法預料的方式提供前述具有特別良好性質之通用類型的分散液。令人訝異地，此分散液可以非常長時間加工。特別地，較佳分散液之特徵在於，分散液的流動性(流動度)於長時間維持相當穩定。

此外，此類似於水泥的組成物展現高流動度但未過度引入空氣。此外，令人訝異地，根據本發明之方式得以提供用以製造混凝土之分散液，其於固化之後，成爲具有極佳機械性質的混凝土。

本發明之分散液包含無機粒子。這些粒子爲嫻於此技術者習知且特別包含用以製造類似於水泥的組成物之已知構份，例如，用以製造混凝土的水泥、砂、碎石和熔渣殘餘物之構份。

根據本發明之分散液的無機粒子含量以70重量%至98.99重量%爲佳，80至95重量%較佳。

分散液中所用的水可爲慣用品質，因此加工水滿足大多數目的。但是，飲用水亦可用以製造此分散液。水的比例可選自寬廣範圍，分散液以包含1重量%至30重量%的水爲佳，包含5至15重量%的水更佳。

根據本發明之分散液包含至少一種水溶性聚合物作爲主要構份，此水溶性聚合物包含衍生自具有至少一個四級銨基之單體的重覆單元、衍生自具有至少一個羧基之單體的重覆單元和衍生自含有聚烷氧伸烷基之酯單體且數均分子量在3000克/莫耳至10,000克/莫耳的範圍內的重覆單元。

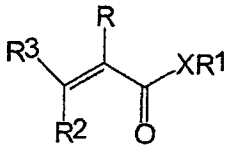
所謂“重覆單元”爲嫻於此技術者習知者。此水溶性聚合物以經由單體的自由基聚合反應得到爲佳。此處，碳-碳雙鍵開啓而形成共價鍵。重覆單元可以此方式得自用於製備的單體。

具有四級銨基的單體爲嫻於此技者習知者。這樣的單體通常可藉自由基機構聚合並具有碳-碳雙鍵。用於本目的，四級銨基是式$-R^a-NR^bR^cR^{d+}$的基團，其中基團R^a、R^b、R^c和R^d每一者彼此獨立地爲具有1至30個碳原子的基團且可爲直鏈或支鏈。這些基團可爲脂族或芳族。基團R^a以具有1至10(2至6較佳)個碳原子的伸烷基爲佳，且較佳地，基團R^b、R^c和R^d每一者彼此獨立地爲具有1至6(1至4特別佳)個碳原子的烷基。

特別地，較佳烷基包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基。具有1至10個碳原子的伸烷基包括伸甲基、伸

乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基和伸己基。烷基和伸烷基可包含雜原子，例如氧、氮或硫原子。

具有四級銨鹽的單體以式(I)化合物爲佳



(I),

其中 R 是氫或甲基，X 是氧或式-NR*基團，其中 R*是氫或具1至4個碳原子的烷基，R^1是具4至30(以5至15爲佳)個碳原子且具有至少一個四級銨基的基團，R^2和 R^3每一者彼此獨立地爲氫或式-COOR'基團，其中 R'是氫或具4至30(以5至15爲佳)個碳原子且具有至少一個四級銨基的基團。

“具5至30個碳原子的基團”一詞定出具有5至30個碳原子的有機化合物基團之特徵。其含括芳基和雜芳基及脂基和雜脂基，如，烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、環烷硫基和烯基。所述基團可分支或未分支。

用於本發明之目的，芳基是單環或多環的芳族化合物之基團，其以具有6至20個碳原子爲佳，特別是具有6至12個碳原子。

雜芳基是至少一個 CH 基團經 N 替代和/或至少兩個相鄰的 CH 基團經 S、NH 或 O 替代的芳基。

用於本發明之目的，較佳的芳基和雜芳基衍生自苯、萘、聯苯、二苯醚、二苯基甲烷、二苯基二甲基甲烷、二

苯酮、二苯碸、噻吩、呋喃、吡咯、噻唑、噁唑、咪唑、異噻唑、異噁唑、吡唑、1,3,4-噁二唑、2,5-二苯基-1,3,4-噁二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,4-三唑、2,5-二苯基-1,3,4-三唑、1,2,5-三苯基-1,3,4-三唑、1,2,4-噁二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,4-三唑、1,2,3-三唑、1,2,3,4-四唑、苯並[b]噻唑、苯並[b]呋喃、吲哚、苯並[c]噻吩、苯並[c]呋喃、異吲哚、苯並噁唑、苯並噻唑、苯並咪唑、苯並異噁唑、苯並異噻唑、苯並吡喃、苯並噻二唑、苯並三唑、二苯並呋喃、二苯並噻吩、咔唑、吡啶、二吡啶、噠嗪、噠唑、嘧啶、嗪嗪、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,4,5-三嗪、四嗪、喹啉、異喹啉、喹噁啉、喹唑啉、噌啉、1,8-萘啶、1,5-萘啶、1,6-萘啶、1,7-萘啶、酞嗪、吡啶基嘧啶、嘌呤、喋啶或喹啉嗪、4H-喹啉嗪、二苯醚、蒽、苯並吡咯、苯並噁噻二唑、苯並噁二唑、苯並吡啶、苯並噠嗪、苯並吡嗪啶、苯並嘧啶、苯並三嗪、吲哚嗪、吡啶並吡啶、咪、咪唑並嘧啶、噠嗪並嘧啶、咔唑、吖啶、苯嗪、苯並喹啉、吩噁嗪、吩噻嗪、吖啶嗪、苯並喋啶、菲繞啉和菲，有須要時，其亦可經取代。

較佳烷基包括甲基、乙基、丙基、異丙基、1-丁基、2-丁基、2-甲基丙基、第三丁基、戊基、2-甲基丁基、1,1-二甲基丙基、己基、庚基、辛基、1,1,3,3-四甲基丁基、壬基、1-癸基、2-癸基、十一碳烷基、十二碳烷基、十五碳烷基和二十碳烷基。

較佳環烷基包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、

環庚基和環辛基，有須要時，其可經直鏈或支鏈烷基取代。

較佳烯基包括乙烯基、烯丙基、2-甲基-2-丙烯基、2-丁烯基、2-戊烯基、2-癸烯基和2-二十碳烯基。

較佳的雜脂基包括前述較佳烷基和環烷基之至少一個碳單元經O、S或NR*或NR*R**基取代者，其中R*和R**每一者彼此獨立地爲具1至6個碳原子的烷基、具1至6個碳原子的烷氧基或芳基。

此具有四級銨基的單體以(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯醯胺爲佳。(甲基)丙烯酸酯含括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯及此二者之混合物。

此四級銨鹽具正電荷。作爲平衡離子，此具有四級銨基的單體通常具有任何陰離子，較佳者是鹵素、硫酸、磺酸離子。此單體以在水中具有高溶解度者爲佳，因此可藉此限制陰離子之選擇。

具有四級銨基的單體的例子包括

N,N,N-三甲基-N-(2-甲基丙烯醯氧基乙基)氯化銨

$[CH_2=C(CH_3)COO-CH_2CH_2-N^+(CH_3)_3Cl^-]$,

甲基硫酸N-(2-甲基丙烯醯氧基)乙基-N,N,N-三甲基銨

$[CH_2=C(CH_3)COO-CH_2CH_2-N^+(CH_3)_3CH_3SO_4]$,

乙基硫酸N-(2-甲基丙烯醯氧基)乙基-N,N-二甲基-N-乙基銨

$[CH_2=C(CH_3)COO-CH_2CH_2-N^+(CH_3)_2(C_2H_5)C_2H_5SO4]$,

對-甲苯磺酸N-(2-甲基丙烯醯氧基)乙基-N,N,N-三甲銨

$[CH_2=C(CH_3)COO-CH_2CH_2-N^+(CH_3)_3CH_3C_6H_4SO_3]$,

N,N,N-三甲基-N-(2-甲基丙烯醯氧基乙基)氯化銨 [$CH_2=C(CH_3)COO-CH_2CH_2-N^+(C_2H_5)_3Cl^-$],

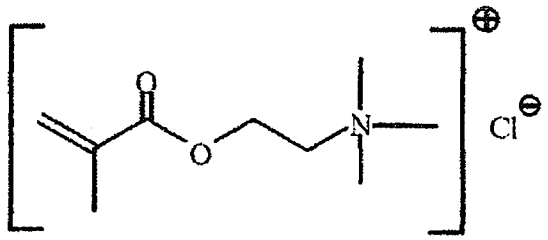
N,N,N-三甲基-N-(2-甲基丙烯氧醯基乙基)氯化銨 [$CH_2=C(CH_3)COO-CH_2CH_2-N^+(C_3H_7)_3Cl^-$],

N,N,N-三甲基-N-(2-甲基丙烯醯氧基丙基)氯化銨 [$CH_2=C(CH_3)COO-CH_2CH_2CH_2-N^+(CH_3)_3Cl^-$] 或 [$CH_2=C(CH_3)COO-CHCH_3CH_2-N^+(CH_3)_3Cl^-$],

N,N,N-三甲基-N-(2-甲基丙烯醯氧基丁基)氯化銨 [$CH_2=C(CH_3)COO-(C_4H_8)-N^+(CH_3)_3Cl^-$],

，和 N,N,N-三乙基-N-(2-甲基丙烯醯氧基丁基)氯化銨 [$CH_2=C(CH_3)COO-(C_4H_8)-N^+(C_2H_5)_3Cl^-$] 。

此處，特別佳者是其式如下的氯化甲基丙烯酸2-三甲基銨乙酯(TMAEMC)

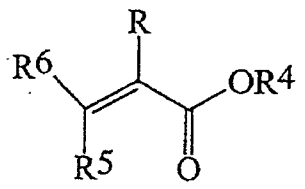


以水溶性聚合物總重計，此水溶性聚合物所具有之衍生自具有至少一個四級銨基的單體之重覆單元的量以1重量%至15重量%爲佳，2重量%至8重量%較佳，4重量%至6重量%特別佳。

除了衍生自具有至少一個四級銨基的單體之重覆單元

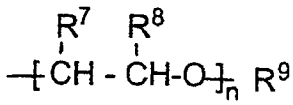
，根據本發明使用的水溶性聚合物包含衍生自含有聚氧伸烷基的酯單體之重覆單元。聚氧伸烷基通常藉環氧化物之聚合反應得到。特別地，可用以製造聚氧伸烷基之較佳環氧化物包括環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、環氧戊烷和環氧己烷，特別佳者是環氧乙烷和環氧丙烷。此處，也可以使用二、三或更多種不同的環氧化物，並可得到嵌段共聚物或無規聚合物。

含有聚烷氧伸烷基的酯單體以式(III)化合物爲佳，



(II),

其中 R 是氫或甲基，R^4是式(III)之烷氧化的基團



(III),

其中 R^7和 R^8每一者彼此獨立地爲氫或甲基，R^9是氫或具1至20個碳原子的烷基而 n 是65至230的整數，R^5和R^6每一者彼此獨立地爲氫或式-COOR''''基團，其中 R''''是氫或前述式(III)之烷氧化的基團。

對於具有聚烷氧伸烷基的(甲基)丙烯酸酯特別感興趣。特別地，這些化合物包括一(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、

一(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、一(甲基)丙烯酸聚丁二醇酯、一(甲基)丙烯酸聚乙二醇-聚丙二醇酯、一(甲基)丙烯酸聚乙二醇-聚丁二醇酯、一(甲基)丙烯酸聚丙二醇-聚丁二醇酯、一(甲基)丙烯酸聚乙二醇-聚丙二醇-聚丁二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸聚丁二醇酯、(甲基)丙烯酸聚丁二醇酯、一(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇-聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇-聚丁二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚丙二醇-聚丁二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇-聚丙二醇-聚丁二醇酯、(甲基)丙烯酸乙氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸乙氧基聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸乙氧基聚丁二醇酯、(甲基)丙烯酸乙氧基聚乙二醇-聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸乙氧基聚乙二醇-聚丁二醇酯、(甲基)丙烯酸乙氧基聚丙二醇-聚丁二醇酯和(甲基)丙烯酸乙氧基聚乙二醇-聚丙二醇-聚丁二醇酯。這些化合物可以單獨使用或以混合物使用於製造水溶性聚合物。特別佳地，此水溶性聚合物具有衍生自甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯的重覆單元。

對於含有聚烷氧伸烷基且數均分子量在4000克/莫耳至6000克/莫耳範圍內的酯單元特別感興趣。特別地，數均分子量 M_n 可藉凝膠穿透層析法(GPC)測定。

根據本發明的特別觀點，此水溶性聚合物可以使用含有聚烷氧伸烷基且多分散性指數 M_w/M_n 在1.5至5.0的範圍內(在1.8至3.0的範圍內特別佳)的酯單體製得。重均分子

量 Mw 可藉，例如，凝膠穿透層析法(GPC)測定。

以水溶性聚合物總重計，此水溶性聚合物所含之衍生自含有聚烷氧伸烷基之酯單體之重覆單元的含量以50重量%至98重量%爲佳，60重量%至85重量%較佳，且70重量%至80重量%特別佳。

此外，根據本發明使用之水溶性聚合物具有衍生自具有至少一羧基的單體之重覆單元。此化合物爲嫻於此技術者習知者。特別地，適當的例子含括不飽和單羧酸，特別是丙烯酸、甲基丙烯酸和它們的一價金屬鹽、二價金屬鹽、銨鹽和有機胺鹽，及不飽和的二羧酸，如，順-丁烯二酸、反-丁烯二酸、檸康酸..等，或這些酸與具1至20個碳原子的脂族醇的酯類及它們的一價金屬鹽、二價金屬鹽、銨鹽和有機胺鹽。這些單體可以單獨或以混合物使用。

這些單體中，特別佳者是甲基丙烯酸(2-甲基丙烯酸)和甲基丙烯酸(2-甲基丙烯酸)的前述鹽類。

以水溶性聚合物總重計，此水溶性聚合物所含之衍生自具有至少一個羧基之單體之重覆單元的含量以5重量%至30重量%爲佳，10重量%至25重量%較佳，且15重量%至20重量%特別佳。

此外，此水溶性聚合物可具有衍生自共聚單體的重覆單元。共聚單體係可以與前述單體共聚的單體。

可以作爲共聚單體之適當化合物的例子包含具1至6個碳原子的脂族醇與(甲基)丙烯酸的酯類、不飽和二羧酸(如，順-丁烯二酸、反-丁烯二酸、檸康酸..等)與具1至20

個碳原子的脂族醇之二酯，不飽和醯胺(如，(甲基)丙烯醯胺和(甲基)丙烯醯烷醯胺)，乙烯酯(如，乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯)，和芳族乙烯物(如，苯乙烯)，不飽和磺酸酯(如，磺酸乙烯酯、(甲基)烯丙基磺酸、(甲基)丙烯酸磺乙酯、2-(甲基)丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸和苯乙烯磺酸酯)和它們的一價金屬鹽、二價金屬鹽、銨鹽和有機胺基鹽。這些化合物可以單獨或以混合物使用。

特別佳地，此水溶性聚合物含有衍生自其醇基團具1至6個碳原子的(甲基)丙烯酸酯(特別佳者是甲基丙烯酸甲酯)之重覆單元作爲共聚單體。

以水溶性聚合物總重計，此水溶性聚合物所含之衍生自共聚單體之重覆單元的含量以0重量%至15重量%爲佳，1重量%至10重量%較佳，且3重量%至6重量%特別佳。

根據本發明使用之水溶性聚合物可使用已知的方法(如，溶液聚合法或整體聚合法)合成。

溶液聚合法可藉批次、半連續或連續法進行。可用溶劑包括水、醇(如，甲醇、乙醇和異丙醇)、芳族和脂族烴(如，苯、甲苯、二甲苯、環己烷和正己烷)和酮化合物(如，丙酮和丁酮)。欲達到單體和所形成的水溶性聚合物之溶解度，有利地使用選自水和具1至4個碳原子的低碳醇之至少一種溶劑。特別有用的醇是甲醇、乙醇和異丙醇。

若聚合法在含水液體中進行，則可使用水溶性聚合反應引發劑，如，過硫酸銨、過硫酸鈉、過氧化氫和偶氮基脒化合物(如，偶氮基雙-2-甲基丙醯胺氯化氫)。

加速劑(如，亞硫酸氫鈉)可以與這些引發劑一起使用。此外，聚合反應可以使用低碳醇、芳族烴、脂族烴、酯化合物或酮化合物作爲溶劑及過氧化物(如，苯醯化過氧和月桂醯化過氧)、過氧化氫(如，枯烯過氧化氫)和偶氮化合物(如，2,2'-偶氮基雙-異丁腈)作爲聚合反應引發劑地進行。此處，可以使用加速劑(如，胺基化合物)與前述引發劑。聚合反應溫度可以根據使用的溶劑和須要的聚合反應引發劑而選擇。此聚合反應通常在0℃至120℃的範圍內進行。

以製備水溶性聚合物所用的混合物總重計，聚合反應引發劑的比例以在0.01重量%至5重量%的範圍內爲佳，在0.1重量%至3重量%的範圍內更佳。

整體聚合反應可以，例如，使用過氧化物(如，苄醯過氧化物和月桂醯過氧化物)、過氧化氫(如，枯烯過氧化氫)和脂族偶氮化合物(如，2,2-偶氮基雙異丁腈)作爲聚合反應引發劑和在50至200℃的溫度範圍內進行。

欲控制分子量，鏈轉移劑亦可用於水溶性聚合物之製備中。

較佳鏈轉移劑包括，例如，巯基乙醇、硫代甘油、硫代乙醇酸、硫代乙醇酸酯，特別是硫代乙醇酸辛酯、丙酸巯基甲酯和正十二碳烷基硫醇，特別佳者是硫代乙醇酸和巯基乙醇。

以用以製備水溶性聚合物之混合物總重計，鏈轉移劑的比例以在0.01重量%至5重量%的範圍內爲佳，在0.1重量

%至3重量%的範圍內較佳，在0.5重量%至1.5重量%的範圍內特別佳。

根據本發明之特別的觀點，較佳地，使用可藉包含下列者之單體組成物之聚合反應得到之水溶性聚合物：

1重量%至15重量%，以2重量%至8重量%爲佳且4重量%至6重量%特別佳，的至少一種其醇基團具有至少一個四級銨基的單體，

50重量%至98重量%，以60重量%至85重量%爲佳且70重量%至80重量%特別佳，的至少一種含有聚烷氧伸烷基且數均分子量在3000克/莫耳至10,000克/莫耳範圍內的酯單體，

5重量%至30重量%，以10重量%至25重量%爲佳且15重量%至20重量%特別佳，的至少一種具有至少一個羧基的單體和

0重量%至15重量%，以1重量%至10重量%爲佳且3重量%至6重量%特別佳，的至少一種共聚單體，以上每一者以所用單體總重計。

特別感興趣的水溶性聚合物之重均分子量以在5000克/莫耳至100,000克/莫耳範圍內爲佳，由10,000至50,000克/莫耳特別佳。特別地，此重均分子量 M_w 可藉凝膠穿透層析法(GPC)測定。

根據本發明的一個特別的觀點，水溶性聚合物的多分散性指數 M_w/M_n 在1.5至5.0的範圍內，在1.8至3.0的範圍內特別佳。數均分子量 M_n 可藉，例如，凝膠穿透層析法

(GPC)測定。

此分散液的水溶性聚合物含量以0.01重量%至5重量%爲佳，0.02重量%至1重量%特別佳。

此水溶性聚合物之水溶液的 pH 以在1.8至4.5的範圍內爲佳，在2.1至4.0的範圍內特別佳，此 pH 可藉慣用添加劑(如，鹼，特別是，NaOH、KOH，或酸，特別是 HCl 或 H_2SO_4)調整。

此外，本發明之分散液可含有慣用添加劑，如，水泥分散劑、夾帶空氣劑、水泥潤濕劑、膨脹劑、疏水劑、阻礙劑、水溶性聚合物質、稠化劑、凝固劑、降低乾縮的物質、提高強度的物質和固化加速劑。

本發明之分散液可以，例如，含水力水泥(如，普特蘭水泥)、高礬土水泥和眾多混合的水泥或不同於水泥的水力材料(如，灰泥或 Paris)。

特別地，本發明之分散液可用以製造混凝土。用於此目的，此分散液可包含，例如，水泥(特別是普特蘭水泥)、熔渣殘餘物和碎石。

令人訝異地，根據本發明之分散液展現維持長時間穩定的高流動性。因此，較佳分散液之流動性(流動度)至少150毫米，至少200毫米特別佳且至少230毫米極佳，這些值能夠在製備分散液之後立即測定和製備分散液之後兩小時測定。據此，分散液於製備之後立即和製備之後2小時測定的流動性比值在1.5：1至1：1.5的範圍內，由1.2：1至1：1.2特別佳。流動性(流動度)可以根據 GB/T50080-

2002(中國國家標準)測定。

此外，可自本發明得到的無機材料展現極佳的機械性質，特別是高壓縮強度。

藉實例和比較例之助地說明本發明，但本發明不在此限。

實例1

300克的水先置於配備攪拌器的反應槽中，加熱至聚合溫度88℃並以氮滌氣。320克的單體混合物(包含71重量%之分子量約5000克/莫耳的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯(MPEGMA)、19重量%的甲基丙烯酸(MAA)、5重量%的甲基丙烯酸甲酯(MMA)和5重量%的氯化甲基丙烯酸三甲基銨乙酯(TMAEMC)，每一者皆以單體總重計)以4小時引至反應槽中。此單體混合物另含有以單體總重計爲1重量%的硫代乙醇酸。182克的過硫酸銨水溶液(以單體總重計，1.62克過硫酸銨=1重量%)以獨立進料流以5小時引入。

添加所有的引發劑之後，反應槽再於88℃攪拌一小時，以完成反應。反應混合物冷卻之後，以50%強度的NaOH溶液將pH值設定於約pH 6.7。

之後，在分散液中檢測以此方式得到的水溶性聚合物之性質。用於此目的，製得包含170重量份水、400重量份水泥(Lianhe PO 42.5)、70重量份熔渣殘餘物、740重量份砂、1030重量份碎石和1.0重量份水溶性聚合物之混合物。

此分散液於製得之後立即測得的流動性約245毫米，製得之後一小時測得約265毫米，製得之後二小時測得約245毫米。

固化28天之後，分散液提供混凝土，根據 GB 8076-1997(中國國家標準)，其壓縮強度爲75.7MPa。

比較例1

使用分子量約2000克/莫耳的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯(MPEGMA)，重覆實例1地製備水溶性聚合物。

此分散液於製得之後立即測得的流動性約265毫米，製得之後一小時測得約245毫米，製得之後二小時測得約210毫米。

比較例2

使用甲基丙烯酸二甲基胺乙酯(DMAEMA)代替氯化甲基丙烯酸三甲基銨乙酯(TMAEMC)，重覆實例1地製備水溶性聚合物。

此分散液於製得之後立即測得的流動性約255毫米，製得之後一小時測得約270毫米，製得之後二小時測得約195毫米。

五、中文發明摘要

發明之名稱：包括無機粒子，水及至少一種聚合型添加劑的分散液

本發明係關於一種包括無機粒子、水及至少一種水溶性聚合物之分散液，其中水溶性聚合物包含衍生自具有至少一個四級銨基之單體的重覆單元、衍生自具有至少一個羧基之單體的重覆單元和衍生自含有聚烷氧伸烷基之酯單體且數均分子量在3000克／莫耳至10,000克／莫耳的範圍內的重覆單元。

此分散液可以，特別地，用以製造混凝土且可加工非常長的時間。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

Dispersion comprising inorganic particles, water and at least one polymeric additive

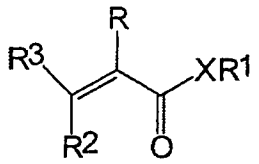
The present invention relates to a dispersion comprising inorganic particles, water and at least one water-soluble polymer, wherein the water-soluble polymer comprises repeating units derived from monomers having at least one quaternary ammonium group, repeating units derived from monomers having at least one carboxy group and repeating units derived from ester monomers which contain polyalkoxyalkylene groups and have a number average molecular weight in the range from 3000 g/mol to 10 000 g/mol.

The present dispersion can, in particular, be used for producing concrete and can be processed over a very long period of time.

十、申請專利範圍

1.一種包括無機粒子、水及至少一種水溶性聚合物之分散液，其特徵在於水溶性聚合物包含衍生自具有至少一個四級銨基之單體的重覆單元、衍生自具有至少一個羧基之單體的重覆單元和衍生自含有聚烷氧伸烷基之酯單體且數均分子量在3000克/莫耳至10,000克/莫耳的範圍內的重覆單元。

2.如申請專利範圍第1項之分散液，其中具有四級銨基的單體係式(I)化合物



(I),

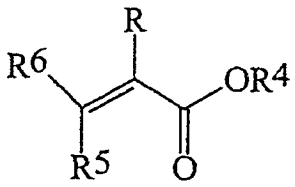
其中R是氫或甲基，X是氧或式-NR*基團，其中R*是氫或具1至4個碳原子的烷基，R^1是具4至30個碳原子且具有至少一個四級銨基的基團，R^2和R^3每一者彼此獨立地爲氫或式-COOR'基團，其中R'是氫或具4至30個碳原子且具有至少一個四級銨基的基團。

3.如申請專利範圍第2項之分散液，其中具有四級銨基的單體是(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯醯胺。

4.如申請專利範圍第3項之分散液，其中具有四級銨基的(甲基)丙烯酸酯是氯化甲基丙烯酸2-三甲基銨乙酯(TMAEMC)。

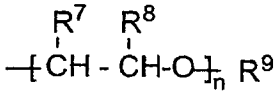
5.如申請專利範圍第1至4項中任一項之分散液，其中

含有聚烷氧伸烷基的酯單體是式(II)化合物



(II),

其中 R 是氫或甲基，R^4是式(III)之烷氧化的基團



(III),

其中 R^7和 R^8每一者彼此獨立地爲氫或甲基，R^9是氫或具1至20個碳原子的烷基而 n 是65至230的整數，R^5和R^6每一者彼此獨立地爲氫或式-COOR""基團，其中 R""是氫或前述式(III)之烷氧化的基團。

6.如申請專利範圍第5項之分散液，其中含有聚烷氧伸烷基的酯單體是(甲基)丙烯酸酯。

7.如申請專利範圍第6項之分散液，其中含有聚烷氧伸烷基的(甲基)丙烯酸酯是甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯。

8.如申請專利範圍第1至4項中任一項之分散液，其中含有聚烷氧伸烷基的酯單體之數均分子量在4000克/莫耳至6000克/莫耳的範圍內。

9.如申請專利範圍第1至4項中任一項之分散液，其中

含有聚烷氧伸烷基的酯單體的多分散性指數 M_w/M_n 在1.5至5.0的範圍內。

10.如申請專利範圍第1至4項中任一項之分散液，其中具有至少一個羧基的單體是甲基丙烯酸。

11.如申請專利範圍第1至4項中任一項之分散液，其中水溶性聚合物具有衍生自共聚單體的重覆單元。

12.如申請專利範圍第11項之分散液，其中共聚單體是其醇基團具有1至6個碳原子的(甲基)丙烯酸酯。

13.如申請專利範圍第12項之分散液，其中共聚單體是甲基丙烯酸甲酯。

14.如申請專利範圍第1至4項中任一項之分散液，其中水溶性聚合物之重均分子量在5000克/莫耳至100,000克/莫耳的範圍內。

15.如申請專利範圍第1至4項中任一項之分散液，其中水溶性聚合物的多分散性指數 M_w/M_n 在1.5至5.0的範圍內。

16.如申請專利範圍第1至4項中任一項之分散液，其中水溶性聚合物可藉單體組成物之聚合反應而得，該單體組成物包含以所用單體總重計爲

2重量%至8重量%的至少一種具有至少一個四級銨基的單體，

60重量%至85重量%的至少一種含有聚烷氧伸烷基且數均分子量在3000克/莫耳至10,000克/莫耳範圍內的酯單體，

10重量%至20重量%的至少一種具有羧基的單體和

0重量%至15重量%的至少一種共聚單體。

17.如申請專利範圍第1至4項中任一項之分散液，其中該分散液包含1重量%至30重量%的水。

18.如申請專利範圍第1至4項中任一項之分散液，其中該分散液包含70重量%至98.99重量%的無機粒子。

19.如申請專利範圍第1至4項中任一項之分散液，其中該分散液包含0.01重量%至5重量%的水溶性聚合物。

20.如申請專利範圍第1至4項中任一項之分散液，其中該分散液適用以製造混凝土。

21.一種製造混凝土之方法，其特徵在於使用如申請專利範圍第1至4項中任一項之分散液。

22.一種包含衍生自具有至少一個四級銨基之單體的重覆單元、衍生自具有至少一個羧基之單體的重覆單元和衍生自含有聚烷氧伸烷基之酯單體且數均分子量在 3000 克/莫耳至 10,000 克/莫耳的範圍內的重覆單元之水溶性聚合物於提高製造混凝土用分散液之加工時間之用途。

七、指定代表圖：

（一）本案指定代表圖為：無

（二）本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無