



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113121815 A

(43) 申请公布日 2021. 07. 16

(21) 申请号 201911405618.5

C08G 65/28 (2006.01)

(22) 申请日 2019.12.30

C04B 24/24 (2006.01)

C04B 103/32 (2006.01)

(71) 申请人 江苏苏博特新材料股份有限公司

地址 211100 江苏省南京市江宁区醴泉路
118号

(72) 发明人 亓帅 王涛 杨勇 冉千平 王兵
施展 王方刚 赵少鹏

(74) 专利代理机构 南京材智汇知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 32449

代理人 乔淑媛

(51) Int. Cl.

C08G 65/338 (2006.01)

C08G 65/327 (2006.01)

C08G 65/331 (2006.01)

C08G 65/333 (2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

一种耐粘土型膦酸基超塑化剂及其制备方法

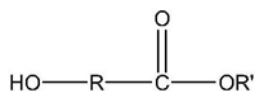
(57) 摘要

本发明公开了一种耐粘土型膦酸基超塑化剂及其制备方法。所述耐粘土型膦酸基超塑化剂由所述羧酸酯改性聚醚中间体与胺化试剂发生酰胺化反应,获得反应产物再与亚磷酸以及醛类单体进行膦酸化反应获得。所述羧酸酯改性聚醚中间体由羟基羧酸酯类化合物和环氧烷烃聚合而成。所述耐粘土型膦酸基超塑化剂的单体结构可调性强、性价比高、制备工艺不会产生氯离子等腐蚀性元素,保坍、缓凝和粘土耐受性能优异。

1. 一种耐粘土型膦酸基超塑化剂, 其特征在于, 所述耐粘土型膦酸基超塑化剂由羧酸酯改性聚醚中间体与胺化试剂发生酰胺化反应, 获得反应产物再与亚磷酸以及醛类单体进行膦酸化反应获得;

所述胺化试剂与羟基羧酸酯摩尔比为 $(1.01 \sim 1.04) : 1$; 且所述胺化试剂、亚磷酸和甲醛的摩尔比为 $1 : (1.01 \sim 1.04) \times (n+2) : (1.05 \sim 1.08) \times (n+2)$; 其中 n 代表胺类单体的结构单元数, 在 $1 \sim 45$ 之间;

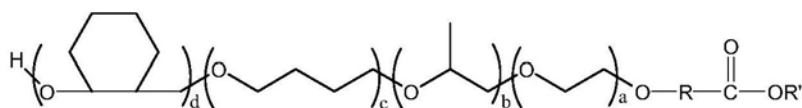
所述羧酸酯改性聚醚中间体由羟基羧酸酯类化合物和环氧烷烃聚合而成, 所述羟基羧酸酯类化合物具有如下结构:



其中基团 R 为包含 1 至 20 个碳原子的烷基、环烷基、芳香基或上述基团的组合; 基团 R' 为甲基或乙基;

所述环氧烷烃选自环氧乙烷, 环氧丙烷, 四氢呋喃和环氧环己烷中的一种及两种以上任意比例的混合。

2. 根据权利要求1所述的耐粘土型膦酸基超塑化剂, 其特征在于, 所述羧酸酯改性聚醚中间体的结构如下:



其中 a 代表环氧乙烷单体的聚合度, 数值在 $0 \sim 240$ 之间; b 代表环氧丙烷单体的聚合度, 数值在 $0 \sim 180$ 之间; c 代表四氢呋喃单体的聚合度, 数值在 $0 \sim 100$ 之间; d 代表环氧环己烷单体的聚合度, 数值在 $0 \sim 100$ 之间。

3. 根据权利要求1所述的耐粘土型膦酸基超塑化剂, 其特征在于, 所述羧酸酯改性聚醚中间体的制备方法如下:

在 $120 \sim 140^\circ\text{C}$ 温度和反应体系自身压力条件下, 羟基羧酸酯类化合物与环氧烷烃在催化剂和助催化剂的作用下反应 $1 \sim 4\text{h}$, 保持反应温度减压抽真空除去挥发性物质, 过滤除去不溶性物质, 得到所述羧酸酯改性聚醚中间体;

所述催化剂为 DMC , 催化剂浓度为 $30 \sim 50\text{ppm}$; 助催化剂为具有苯环和羧基配位元素的苯甲酸, 用量为原料羟基羧酸酯物质量的 $0.1 \sim 0.4\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的耐粘土型膦酸基超塑化剂, 其特征在于, 所述胺化试剂具有如下式所示结构:



其中, n 代表胺类单体的结构单元数, 在 $1 \sim 45$ 之间;

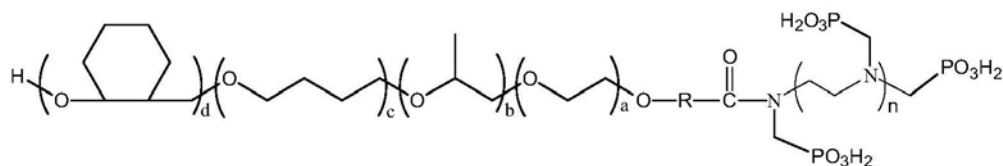
所述醛类单体为甲醛、三聚甲醛或者多聚甲醛中的一种。

5. 根据权利要求4所述的耐粘土型膦酸基超塑化剂, 其特征在于, 所述胺化试剂选自乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、多乙烯多胺、聚乙烯亚胺单体中的任意一种。

6. 根据权利要求1所述的耐粘土型膦酸基超塑化剂, 其特征在于, 所述醛类单体为

37wt%的甲醛。

7. 根据权利要求1所述的耐粘土型膦酸基超塑化剂, 其特征在于, 所述耐粘土型膦酸基超塑化剂的结构如下:



其中a代表环氧乙烷单体的聚合度, 数值在0-240之间; b代表环氧丙烷单体的聚合度, 数值在0-180之间; c代表四氢呋喃单体的聚合度, 数值在0-100之间; d代表环氧环己烷单体的聚合度, 数值在0-100之间。

8. 根据权利要求1所述的耐粘土型膦酸基超塑化剂, 其特征在于, 所述耐粘土型膦酸基超塑化剂的重均分子量在1200~17000之间。

9. 根据权利要求8所述的耐粘土型膦酸基超塑化剂, 其特征在于, 所述耐粘土型膦酸基超塑化剂的重均分子量在3000~14000之间。

10. 权利要求1所述的耐粘土型膦酸基超塑化剂的制备方法, 其特征在于, 具体工艺为: 在100~120℃条件下, 将胺化试剂加入所述羧酸酯改性聚醚中间体进行酰胺化反应, 待反应8~12h后将温度降至60℃, 再加入催化剂、亚磷酸以及醛类单体在110~130℃, 反应压力为自身压力下膦酸化反应, 反应4~7h, 反应结束后加碱中和, 加水稀释到固含量为30%~40%, 得到所述耐粘土型膦酸基超塑化剂成品;

所述催化剂为强酸性均相催化剂或非均相催化剂;

所述强酸性催化剂选自浓盐酸、浓硫酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、三氟乙磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、磷酸中的任意一种;

所述非均相催化剂为NKC-9强酸性阳离子树脂或Amberlyst-15强酸性阳离子树脂。

一种耐粘土型膦酸基超塑化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于混凝土外加剂制备领域,具体涉及一种耐粘土型膦酸基超塑化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 混凝土外加剂(又称超塑化剂)是指为改善和调节混凝土的性能而掺加到混凝土中的物质,混凝土外加剂可以调控混凝土的流变性能、改善力学性能和提高耐久性。混凝土外加剂技术已经成为现代混凝土的核心技术,减水剂是其中产量最大、应用最为广泛的一种混凝土外加剂。

[0003] 聚羧酸系减水剂作为第三代高性能减水剂在工程应用中的比例也越来越大,目前,其应用已经超过萘系等高效减水剂,成为混凝土尤其是高性能高强混凝土中不可或缺的组分,具有广阔的发展和应用前景。

[0004] 然而,近年来随着我国基础建设的快速发展,质量稳定、颗粒级配良好、含泥(粘土)量少的砂石骨料越来越少,大量低品位砂石或者机制砂被直接用于混凝土拌合中,其含泥量或者粘土质的石粉含量比较高,使得新拌混凝土的和易性变差,坍落度损失加快,难以保证运输、泵送及施工,这已成为目前国内外混凝土减水剂应用领域所面临的一个棘手问题。

[0005] 现有研究(Cement and Concrete Research,2012年,第42卷,第847~854页)表明,含有聚醚侧链结构的聚羧酸系减水剂分子能够嵌入砂石中所含粘土的层间结构中,从而消耗掉大量减水剂,使减水剂整体性能下降。在骨料含粘土量较低的情况下,可以提高聚羧酸系减水剂的掺量,但也提高了每方混凝土的成本,影响混凝土生产企业的直接经济效益,并且还会带来其他生产工艺的麻烦。当粘土含量较高时,即使增大减水剂的掺量也不能获得明显的使用效果。

[0006] 另外,刘国栋等在“砂子含泥量对掺用聚羧酸高效减水剂混凝土性能的影响及有效对策”(《商品混凝土》2005.3)中选用复合组分Z剂来促进聚羧酸在水泥颗粒上吸附而发挥聚羧酸的减水作用,实现抑制骨料含泥对聚羧酸减水效果的不利影响目的;王子明等在“不同粘土对聚羧酸系减水剂应用性能的影响”(《商品混凝土》2007.3)中选用小分子聚合物XS-L与聚羧酸复合使用可抑制骨料含泥对PC减水效果的不利影响,但其抗泥量仅为1%左右,效果非常有限。但这两种助剂的结构成分均未见公开报道,也未见到相关的实际工程应用实例。

[0007] 为了解决传统聚羧酸减水剂的粘土适应性问题,工程技术人员和研究者从改变聚羧酸减水剂分子结构方面进行了大量的研究工作。

[0008] 专利CN102617811A公开了一种两性聚羧酸系混凝土抗泥剂的制备方法,采用先酯化再聚合的方法得到两性乙烯基聚合物混凝土抗泥剂,在分子结构中引入了阳离子,但其在聚合过程中采用了含有氯离子的乙烯基单体,这会使成型的钢筋混凝土发生钢筋锈蚀,并且该方法酯化和聚合温度较高,不利于工业化应用。

[0009] 专利CN103467670B公开了一种阳离子改性的聚羧酸减水剂,该方法首先用环氧溴丙烷与叔胺类化合物制取季铵盐低聚物,随后将其与异戊烯醇聚氧乙烯醚、不饱和羧酸、氨基三亚甲基膦酸一起通过自由基共聚得到抗粘土型减水剂。该产品能够避免混凝土中骨料含泥量对聚羧酸系减水剂的不良影响,解决混凝土强度偏低问题。但该减水剂制备步骤繁琐,不利于工业化,原料含有磷酸单体导致聚合反应难以控制重均分子量,引入了大量功能单体使减水能力比现有产品差,不利于推广应用到实际工程中去。

[0010] 专利CN201810036393.X公开了一种抗粘土型聚羧酸减水剂及其制备方法,该发明中在聚醚侧链中引入N-乙基吡咯烷酮(NVP)单元,使聚醚侧链分子尺寸大幅增加,从而提高侧链水化层厚度,进而提高侧链的空间排斥力,同时侧链分子尺寸的增加也使其难以插入到粘土的层状结构中,具有良好的减水和抗泥性能。但产品在生产过程中需要分离提纯,同样存在制备麻烦和效率低等问题。

[0011] 专利CN 104861127B报道了另一种抗粘土型聚羧酸减水剂的制备方法,该方法关键是将 β -环糊精引入聚羧酸产品中,其分子结构为杯状结构,所得减水剂具有良好的抗泥性能和保坍效果,并且生产过程绿色环保。但该反应中马来酸酐- β -环糊精单体合成转化率低,聚合反应活性差,同时苯乙烯基甲酸酯单体又难以溶进水相体系中,导致聚合反应可控性差,易沉淀。

[0012] 专利CN103803846B公开了一种具有硅烷单体结构的聚羧酸减水剂及其制备方法,该减水剂能够大大提高水泥适应性,提升抗粘土抗硫酸盐的效果,但该方法需要使用大量昂贵的硅烷单体做原料,成本高,市场前景堪忧。

[0013] 上述从聚羧酸系减水剂自身的分子结构上去设计抗粘土功能的方法,抗粘土效果非常有限,究其原因是减水剂结构上的改变并没有实质上解决粘土对聚羧酸系减水剂的强烈吸附作用。近年来,相关工作人员也从减水剂分子本身水化及抗粘土机制出发,进行全新结构减水剂的探索开发,并取得了一定进展。

[0014] 专利CN105504297公开了一种具有聚乙烯亚胺结构的亚磷酸型减水剂。首先利用氯代甲氧基聚醚与聚乙烯亚胺进行胺化反应,得到胺化的甲氧基聚醚,然后通过与甲醛和亚磷酸的mannich反应合成具有中低重均分子量的亚磷酸型减水剂。这类聚合物可以单独或者与磺酸盐系减水剂、聚羧酸减水剂等进行复配使用,可以有效地改善混凝土流动性能和保坍性能。但制备过程中引入大量氯离子,对钢筋混凝土的耐久性能提出严峻考验,不利于该产品的规模化推广应用。

[0015] 冉千平等(Synthesis, characterization and dispersion properties of a series of bis(phosphonic acid) amino-terminated polymers[J]. Colloid. Polym. Sci., 2016, 294, 189-194)以胺基聚醚为核心原料,通过其与甲醛、亚磷酸的曼尼希反应制备得到一系列小分子减水剂,这类聚合物无论是单独使用还是与传统聚羧酸复配应用都表现出优异的耐粘土效果以及一定的减水性能。但这类新型小分子减水剂都使用价格昂贵的聚醚胺作为原材料,生产成本较高,市场前景不乐观。

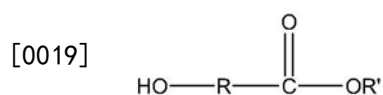
发明内容

[0016] 为解决现有混凝土高效减水剂在粘土含量高的环境中使用的局限性,本发明提供一种耐粘土型膦酸基超塑化剂及其制备方法;所述耐粘土型膦酸基超塑化剂的单体结构可

调性强、性价比高、制备工艺不会产生氯离子等腐蚀性元素,保坍、缓凝和粘土耐受性能优异。

[0017] 所述耐粘土型膦酸基超塑化剂由羧酸酯改性聚醚中间体与胺化试剂发生酰胺化反应,获得反应产物再与亚磷酸以及醛类单体进行膦酸化反应获得;所述胺化试剂与羟基羧酸酯摩尔比为 $(1.01\sim 1.04):1$;且所述胺化试剂、亚磷酸和甲醛的摩尔比为 $1:(1.01\sim 1.04)\times(n+2):(1.05\sim 1.08)\times(n+2)$;其中n代表胺类单体的结构单元数,在1~45之间;

[0018] 所述羧酸酯改性聚醚中间体由羟基羧酸酯类化合物和环氧烷烃聚合而成,所述羟基羧酸酯类化合物具有如下结构:

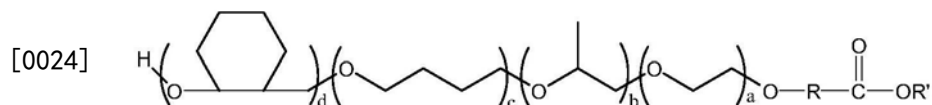


[0020] 其中基团R为包含1至20个碳原子的烷基、环烷基、芳香基或上述基团的组合;基团R'为甲基或乙基,这主要考虑到简单烷基酯空间位阻较小,便于下一步反应的进行。

[0021] 所述环氧烷烃选自环氧乙烷,环氧丙烷,四氢呋喃和环氧环己烷中的一种及两种以上任意比例的混合。

[0022] 环氧烷烃可以作为单独的组分或作为混合物加料至反应器中。还可以将几种环氧烷烃连续加料至反应器中,通过该方法可实现具有嵌段结构的聚醚链。如果计量加入几种环氧烷烃,所加入的环氧烷烃料流的组成可以连续或瞬时地改变。

[0023] 所述羧酸酯改性聚醚中间体的结构如下:



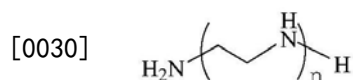
[0025] 其中a代表环氧乙烷单体的聚合度,数值在0~240之间;b代表环氧丙烷单体的聚合度,数值在0~180之间;c代表四氢呋喃单体的聚合度,数值在0~100之间;d代表环氧环己烷单体的聚合度,数值在0~100之间。

[0026] 所述羧酸酯改性聚醚中间体的制备方法,具体步骤如下:

[0027] 在 $120\sim 140^\circ\text{C}$ 温度和反应体系自身压力条件下,羟基羧酸酯类化合物与环氧烷烃在催化剂和助催化剂的作用下反应1~4h,保持反应温度减压抽真空除去挥发性物质,过滤除去不溶性物质,得到所述羧酸酯改性聚醚中间体。

[0028] 所述催化剂为DMC,催化剂浓度为30~50ppm;助催化剂为具有苯环和羧基等配位元素的苯甲酸,本身立体位阻较小容易与DMC催化剂中的金属元素发生配位从而改变催化活性,用量为原料羟基羧酸酯物质量的0.1~0.4%。

[0029] 所述胺化试剂具有如下式所示结构:



[0031] 其中,n代表胺类单体的结构单元数,在1~45之间。

[0032] 属于这类胺化试剂的有乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、多乙烯多胺、聚乙烯亚胺等单体中的一种;

[0033] 所述醛类单体为甲醛、三聚甲醛或者多聚甲醛中的一种。从成本和反应操作便捷性等方面考虑,优选使用37wt%的甲醛作为本发明中使用的醛类单体。

[0051] (2) 此类新型减水剂结构中兼具磷酸基团和酰胺基团, 吸附基团的密度较高, 而且具有明显的位阻效应, 较传统羧酸减水剂在耐粘土矿物条件下具有更好的吸附分散性能和减水性能, 同时通过酰胺与水的氢键作用和氮原子的络合钙离子作用, 可以延缓水泥的水化进程, 从而表现出更优的缓凝和保坍性能。

[0052] (3) 该减水剂制备工艺不会引入氯离子等对混凝土耐久性具有不利影响的腐蚀性元素, 且选择的原材料成本低, 合成过程简单高效, 生产能耗小, 制备工艺具有可工业化前景。

具体实施方式

[0053] 下面通过实例详细地描述本发明, 这些实例仅仅是说明性的, 不代表限制本发明的适用范围, 根据本文的公开, 本领域技术人员能在本发明范围内对试剂、催化剂和反应工艺条件进行改变。凡根据本发明精神实质所做的等效变化或者修改, 都应涵盖在本发明的保护范围之内。

[0054] 本发明实施例中, 聚合物的数均重均分子量采用Wyatt technology corporation凝胶渗透色谱仪测定。(凝胶柱: Shodex SB806+803两根色谱柱串联; 洗提液: 0.1MNaNO₃溶液; 流动相速度: 0.8ml/min; 注射: 20 μ l 0.5%水溶液; 检测器: Shodex RI-7型示差折光检测器; 标准物: 聚乙二醇GPC标样 (Sigma-Aldrich, 重均分子量1010000, 478000, 263000, 118000, 44700, 18600, 6690, 1960, 628, 232)

[0055] 实施例1

[0056] 酯化聚醚, 合成起始剂为羟基乙酸甲酯, 聚合单体为环氧乙烷, 催化剂DMC的浓度为30ppm, 助催化剂苯甲酸加入量为羟基乙酸甲酯物质量的0.1%。称取羟基乙酸甲酯1mol (90g)、环氧乙烷20mol (880g)、29mg催化剂DMC和0.12g助催化剂苯甲酸。将上述起始剂羟基乙酸甲酯和催化剂加入到密闭反应釜中, 抽真空至-0.1MPa, 通入20g环氧乙烷, 升温到120℃引发反应并持续通入剩余环氧乙烷, 保温反应1h, 减压除去挥发性物质, 过滤除去不溶性物质即得到羧酸酯改性聚醚中间体。

[0057] 将乙二胺1.01mol (60.7g) 加入到上述含有羧酸酯改性聚醚中间体反应釜中, 搅拌均匀, 升温到100℃反应8h, 然后使用室温冷却循环水冷却反应体系将温度降至60℃, 在强力搅拌条件下, 加入浓盐酸60.7g、亚磷酸249g, 然后逐渐加入37wt%的甲醛256g, 加料结束后升温至110℃, 继续反应4h, 反应结束后使用质量浓度为10%的NaOH溶液中和至PH=7左右, 加水稀释至30%的减水剂溶液, 得到棕褐色的减水剂成品, 经GPC测试, 重均分子量为1247, 分子量分布为1.03。

[0058] 实施例2

[0059] 酯化聚醚, 合成起始剂为羟基乙酸乙酯, 聚合单体为环氧乙烷和环氧丙烷, 催化剂DMC的浓度为40ppm, 助催化剂苯甲酸加入量为羟基乙酸乙酯物质量的0.2%。称取羟基乙酸乙酯1mol (104g)、环氧乙烷25mol (1100g)、环氧丙烷20mol (1160g)、95mg催化剂DMC和0.24g助催化剂苯甲酸。将上述起始剂羟基乙酸乙酯和催化剂加入到密闭反应釜中, 抽真空至-0.1MPa, 通入20g环氧乙烷, 升温到120℃引发反应并依次持续通入剩余环氧乙烷和环氧丙烷, 保温反应3h, 减压除去挥发性物质, 过滤除去不溶性物质即得到羧酸酯改性聚醚中间体。

[0060] 将二乙烯三胺1.01mol (104.2g) 加入到上述含有羧酸酯改性聚醚中间体反应釜中,搅拌均匀,升温到110℃反应10h,然后使用室温冷却循环水冷却反应体系将温度降至60℃,在强力搅拌条件下,加入浓硫酸104.2g、亚磷酸338g,然后逐渐加入37wt%的甲醛347g,加料结束后升温至120℃,继续反应6h,反应结束后使用质量浓度为10%的NaOH溶液中和至PH=7左右,加水稀释至30%的减水剂溶液,得到棕褐色的减水剂成品,经GPC测试,重均分子量为2936,分子量分布为1.05。

[0061] 实施例3

[0062] 酯化聚醚,合成起始剂为3-羟基丙酸甲酯,聚合单体为环氧乙烷和环氧环己烷,催化剂DMC的浓度为40ppm,助催化剂苯甲酸加入量为3-羟基丙酸甲酯物质质量的0.3%。称取3-羟基丙酸甲酯1mol (104g)、环氧乙烷40mol (1760g)、环氧环己烷10mol (981g)、114mg催化剂DMC和0.36g助催化剂苯甲酸。将上述起始剂3-羟基丙酸甲酯和催化剂加入到密闭反应釜中,抽真空至-0.1MPa,通入20g环氧乙烷,升温到130℃引发反应并依次持续通入剩余环氧乙烷和环氧环己烷,保温反应3h,减压除去挥发性物质,过滤除去不溶性物质即得到羧酸酯改性聚醚中间体。

[0063] 将乙二胺1.03mol (61.9g) 加入到上述含有羧酸酯改性聚醚中间体反应釜中,搅拌均匀,升温到120℃反应11h,然后使用室温冷却循环水冷却反应体系将温度降至60℃,在强力搅拌条件下,加入浓硫酸61.9g、亚磷酸263g,然后逐渐加入37wt%的甲醛270g,加料结束后升温至120℃,继续反应6h,反应结束后使用质量浓度为10%的NaOH溶液中和至PH=7左右,加水稀释至30%的减水剂溶液,得到棕褐色的减水剂成品,经GPC测试,重均分子量为3098,分子量分布为1.04。

[0064] 实施例4

[0065] 酯化聚醚,合成起始剂为6-羟基己酸乙酯,聚合单体为环氧乙烷、环氧丙烷和四氢呋喃,催化剂DMC的浓度为50ppm,助催化剂苯甲酸加入量为6-羟基己酸乙酯物质质量的0.4%。称取6-羟基己酸乙酯1mol (160g)、环氧乙烷80mol (3520g)、环氧丙烷50mol (2900g)、四氢呋喃20mol (1442g)、401mg催化剂DMC和0.48g助催化剂苯甲酸。将上述起始剂6-羟基己酸乙酯和催化剂加入到密闭反应釜中,抽真空至-0.1MPa,通入20g环氧乙烷,升温到140℃引发反应并依次持续通入剩余环氧乙烷、环氧丙烷和四氢呋喃,保温反应4h,减压除去挥发性物质,过滤除去不溶性物质即得到羧酸酯改性聚醚中间体。

[0066] 将n=40的胺类单体1.02mol (1772g) 加入到上述含有羧酸酯改性聚醚中间体反应釜中,搅拌均匀,升温到120℃反应12h,然后使用室温冷却循环水冷却反应体系将温度降至60℃,在强力搅拌条件下,加入三氟甲磺酸1772g、亚磷酸3618g,然后逐渐加入37wt%的甲醛3751g,加料结束后升温至130℃,继续反应7h,反应结束后使用质量浓度为10%的NaOH溶液中和至PH=7左右,加水稀释至30%的减水剂溶液,得到棕褐色的减水剂成品,经GPC测试,重均分子量为13902,分子量分布为1.16。

[0067] 实施例5

[0068] 酯化聚醚,合成起始剂为8-羟基辛酸甲酯,聚合单体为环氧乙烷、环氧丙烷和环氧环己烷,催化剂DMC的浓度为50ppm,助催化剂苯甲酸加入量为8-羟基辛酸甲酯物质质量的0.4%。称取8-羟基辛酸甲酯1mol (174g)、环氧乙烷150mol (6600g)、环氧丙烷60mol (3480g)、环氧环己烷20mol (1962g)、611mg催化剂DMC和0.48g助催化剂苯甲酸。将上述起始

剂8-羟基辛酸甲酯和催化剂加入到密闭反应釜中,抽真空至-0.1MPa,通入20g环氧乙烷,升温到140℃引发反应并依次持续通入剩余环氧乙烷、环氧丙烷和环氧环己烷,保温反应4h,减压除去挥发性物质,过滤除去不溶性物质即得到羧酸酯改性聚醚中间体。

[0069] 将 $n=12$ 的胺类单体1.04mol (554g) 加入到上述含有羧酸酯改性聚醚中间体反应釜中,搅拌均匀,升温到120℃反应12h,然后使用室温冷却循环水冷却反应体系将温度降至60℃,在强力搅拌条件下,加入对甲苯磺酸554g、亚磷酸1218g,然后逐渐加入37wt%的甲醛1251g,加料结束后升温至130℃,继续反应7h,反应结束后使用质量浓度为30%的NaOH溶液中和至 $\text{PH}=7$ 左右,加水稀释至30%的减水剂溶液,得到棕褐色的减水剂成品,经GPC测试,重均分子量为14096,分子量分布为1.17。

[0070] 实施例6

[0071] 酯化聚醚,合成起始剂为4-羟基丁酸甲酯,聚合单体为环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃和环氧环己烷,催化剂DMC的浓度为50ppm,助催化剂苯甲酸加入量为4-羟基丁酸甲酯质量的0.4%。称取4-羟基丁酸甲酯1mol (118g)、环氧乙烷120mol (5280g)、环氧丙烷80mol (4640g)、四氢呋喃30mol (2163g)、环氧环己烷10mol (981g)、659mg催化剂DMC和0.48g助催化剂苯甲酸。将上述起始剂4-羟基丁酸甲酯和催化剂加入到密闭反应釜中,抽真空至-0.1MPa,通入20g环氧乙烷,升温到140℃引发反应并依次持续通入剩余环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃和环氧环己烷,保温反应4h,减压除去挥发性物质,过滤除去不溶性物质即得到羧酸酯改性聚醚中间体。

[0072] 将 $n=26$ 的胺类单体1.02mol (1158g) 加入到上述含有羧酸酯改性聚醚中间体反应釜中,搅拌均匀,升温到120℃反应12h,然后使用室温冷却循环水冷却反应体系将温度降至60℃,在强力搅拌条件下,加入浓硫酸1158g、亚磷酸2390g,然后逐渐加入37wt%的甲醛2478g,加料结束后升温至130℃,继续反应7h,反应结束后使用质量浓度为25%的NaOH溶液中和至 $\text{PH}=7$ 左右,加水稀释至30%的减水剂溶液,得到棕褐色的减水剂成品,经GPC测试,重均分子量为16992,分子量分布为1.19。

[0073] 实施例7

[0074] 酯化聚醚,合成起始剂为4-羟基丁酸甲酯,聚合单体为环氧丙烷和四氢呋喃,催化剂DMC的浓度为40ppm,助催化剂苯甲酸加入量为4-羟基丁酸甲酯质量的0.4%。称取4-羟基丁酸甲酯1mol (118g)、环氧丙烷120mol (6960g)、四氢呋喃40mol (2884g)、398mg催化剂DMC和0.48g助催化剂苯甲酸。将上述起始剂4-羟基丁酸甲酯和催化剂加入到密闭反应釜中,抽真空至-0.1MPa,通入20g环氧丙烷,升温到130℃引发反应并依次持续通入剩余环氧丙烷和四氢呋喃,保温反应3h,减压除去挥发性物质,过滤除去不溶性物质即得到羧酸酯改性聚醚中间体。

[0075] 将五乙烯六胺1.03mol (239g) 加入到上述含有羧酸酯改性聚醚中间体反应釜中,搅拌均匀,升温到120℃反应11h,然后使用室温冷却循环水冷却反应体系将温度降至60℃,在强力搅拌条件下,加入三氟乙磺酸239g、亚磷酸603g,然后逐渐加入37wt%的甲醛620g,加料结束后升温至130℃,继续反应6h,反应结束后使用质量浓度为25%的NaOH溶液中和至 $\text{PH}=7$ 左右,加水稀释至30%的减水剂溶液,得到棕褐色的减水剂成品,经GPC测试,重均分子量为10758,分子量分布为1.12。

[0076] 实施例8

[0077] 酯化聚醚,合成起始剂为4-羟基丁酸甲酯,聚合单体为环氧丙烷和四氢呋喃,催化剂DMC的浓度为40ppm,助催化剂苯甲酸加入量为4-羟基丁酸甲酯物质质量的0.4%。称取4-羟基丁酸甲酯1mol (118g)、环氧丙烷120mol (6960g)、四氢呋喃40mol (2884g)、398mg催化剂DMC和0.48g助催化剂苯甲酸。将上述起始剂4-羟基丁酸甲酯和催化剂加入到密闭反应釜中,抽真空至-0.1MPa,通入20g环氧丙烷,升温到130℃引发反应并持续通入剩余环氧丙烷和四氢呋喃的混合物,保温反应3h,减压除去挥发性物质,过滤除去不溶性物质即得到羧酸酯改性聚醚中间体。

[0078] 将五乙烯六胺1.03mol (239g) 加入到上述含有羧酸酯改性聚醚中间体反应釜中,搅拌均匀,升温到120℃反应11h,然后使用室温冷却循环水冷却反应体系将温度降至60℃,在强力搅拌条件下,加入三氟乙磺酸239g、亚磷酸603g,然后逐渐加入37wt%的甲醛620g,加料结束后升温至130℃,继续反应6h,反应结束后使用质量浓度为25%的NaOH溶液中和至PH=7左右,加水稀释至30%的减水剂溶液,得到棕褐色的减水剂成品,经GPC测试,重均分子量为10825,分子量分布为1.14。

[0079] 实施例9

[0080] 酯化聚醚,合成起始剂为3-羟基丙酸乙酯,聚合单体为环氧丙烷、四氢呋喃和环氧环己烷,催化剂DMC的浓度为50ppm,助催化剂苯甲酸加入量为3-羟基丙酸乙酯物质质量的0.4%。称取3-羟基丙酸乙酯1mol (118g)、环氧丙烷60mol (3480g)、四氢呋喃15mol (1080g)、四氢呋喃10mol (981g)、283mg催化剂DMC和0.48g助催化剂苯甲酸。将上述起始剂3-羟基丙酸乙酯和催化剂加入到密闭反应釜中,抽真空至-0.1MPa,通入20g环氧丙烷,升温到130℃引发反应并依次持续通入剩余环氧丙烷、四氢呋喃和环氧环己烷,保温反应2h,减压除去挥发性物质,过滤除去不溶性物质即得到羧酸酯改性聚醚中间体。

[0081] 将四乙烯五胺1.02mol (193g) 加入到上述含有羧酸酯改性聚醚中间体反应釜中,搅拌均匀,升温到120℃反应10h,然后使用室温冷却循环水冷却反应体系将温度降至60℃,在强力搅拌条件下,加入NKC-9强酸性阳离子树脂193g、亚磷酸512g,然后逐渐加入37wt%的甲醛526g,加料结束后升温至120℃,继续反应6h,反应结束后使用质量浓度为25%的NaOH溶液中和至PH=7左右,加水稀释至30%的减水剂溶液,得到棕褐色的减水剂成品,经GPC测试,重均分子量为6409,分子量分布为1.06。

[0082] 实施例10

[0083] 酯化聚醚,合成起始剂为邻羟基苯甲酸甲酯,聚合单体为环氧乙烷、四氢呋喃和环氧环己烷,催化剂DMC的浓度为50ppm,助催化剂苯甲酸加入量为邻羟基苯甲酸甲酯物质质量的0.4%。称取邻羟基苯甲酸甲酯1mol (152g)、环氧乙烷60mol (2640g)、四氢呋喃20mol (1442g)、环氧环己烷10mol (981g)、261mg催化剂DMC和0.48g助催化剂苯甲酸。将上述起始剂邻羟基苯甲酸甲酯和催化剂加入到密闭反应釜中,抽真空至-0.1MPa,通入20g环氧乙烷,升温到130℃引发反应并依次持续通入剩余环氧乙烷、四氢呋喃和环氧环己烷,保温反应4h,减压除去挥发性物质,过滤除去不溶性物质即得到羧酸酯改性聚醚中间体。

[0084] 将二乙烯三胺1.02mol (105g) 加入到上述含有羧酸酯改性聚醚中间体反应釜中,搅拌均匀,升温到120℃反应12h,然后使用室温冷却循环水冷却反应体系将温度降至60℃,在强力搅拌条件下,加入三氟乙磺酸105g、亚磷酸345g,然后逐渐加入37wt%的甲醛350g,加料结束后升温至130℃,继续反应6h,反应结束后使用质量浓度为25%的NaOH溶液中和至

PH=7左右,加水稀释至30%的减水剂溶液,得到棕褐色的减水剂成品,经GPC测试,重均分子量为5714,分子量分布为1.08。

[0085] 对比例1

[0086] 酯化聚醚,合成起始剂为羟基乙酸甲酯,聚合单体为环氧乙烷,催化剂DMC的浓度为30ppm,助催化剂苯甲酸加入量为羟基乙酸甲酯物质量的0.1%。称取羟基乙酸甲酯1mol (90g)、环氧乙烷17mol (880g)、29mg催化剂DMC和0.12g助催化剂苯甲酸。将上述起始剂羟基乙酸甲酯和催化剂加入到密闭反应釜中,抽真空至-0.1MPa,通入20g环氧乙烷,升温到120℃引发反应并持续通入剩余环氧乙烷,保温反应1h,减压除去挥发性物质,过滤除去不溶性物质即得到羧酸酯改性聚醚中间体。

[0087] 将乙二胺1.01mol (60.7g) 加入到上述含有羧酸酯改性聚醚中间体反应釜中,搅拌均匀,升温到100℃反应8h,然后使用室温冷却循环水冷却反应体系将温度降至60℃,在强力搅拌条件下,加入浓盐酸60.7g、亚磷酸249g,然后逐渐加入37wt%的甲醛256g,加料结束后升温至110℃,继续反应4h,反应结束后使用质量浓度为10%的NaOH溶液中和至PH=7左右,加水稀释至30%的减水剂溶液,得到棕褐色的减水剂成品,经GPC测试,重均分子量为1108,分子量分布为1.03。

[0088] 对比例2

[0089] 酯化聚醚,合成起始剂为4-羟基丁酸甲酯,聚合单体为环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃和环氧环己烷,催化剂DMC的浓度为50ppm,助催化剂苯甲酸加入量为4-羟基丁酸甲酯物质量的0.4%。称取4-羟基丁酸甲酯1mol (118g)、环氧乙烷120mol (5280g)、环氧丙烷77mol (4466g)、四氢呋喃30mol (2163g)、环氧环己烷10mol (981g)、659mg催化剂DMC和0.48g助催化剂苯甲酸。将上述起始剂4-羟基丁酸甲酯和催化剂加入到密闭反应釜中,抽真空至-0.1MPa,通入20g环氧乙烷,升温到140℃引发反应并依次持续通入剩余环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃和环氧环己烷,保温反应4h,减压除去挥发性物质,过滤除去不溶性物质即得到羧酸酯改性聚醚中间体。

[0090] 将n=26的胺类单体1.02mol (1158g) 加入到上述含有羧酸酯改性聚醚中间体反应釜中,搅拌均匀,升温到120℃反应12h,然后使用室温冷却循环水冷却反应体系将温度降至60℃,在强力搅拌条件下,加入浓硫酸1158g、亚磷酸2390g,然后逐渐加入37wt%的甲醛2478g,加料结束后升温至130℃,继续反应7h,反应结束后使用质量浓度为25%的NaOH溶液中和至PH=7左右,加水稀释至30%的减水剂溶液,得到棕褐色的减水剂成品,经GPC测试,重均分子量为17153,分子量分布为1.19。

[0091] 对比例3

[0092] 酯化聚醚,合成起始剂为3-羟基丙酸甲酯,聚合单体为环氧乙烷和环氧环己烷,催化剂DMC的浓度为40ppm,助催化剂苯甲酸加入量为3-羟基丙酸甲酯物质量的0.3%。称取3-羟基丙酸甲酯1mol (104g)、环氧乙烷40mol (1760g)、环氧环己烷10mol (981g)、114mg催化剂DMC和0.36g助催化剂苯甲酸。将上述起始剂3-羟基丙酸甲酯和催化剂加入到密闭反应釜中,抽真空至-0.1MPa,通入20g环氧乙烷,升温到130℃引发反应并依次持续通入剩余环氧乙烷和环氧环己烷,保温反应3h,减压除去挥发性物质,过滤除去不溶性物质即得到羧酸酯改性聚醚中间体。

[0093] 将乙胺1.03mol (46g) 加入到上述含有羧酸酯改性聚醚中间体反应釜中,搅拌均

匀,升温到120℃反应11h,然后使用室温冷却循环水冷却反应体系将温度降至60℃,在强力搅拌条件下,加入浓硫酸46g、亚磷酸87g,然后逐渐加入37wt%的甲醛89g,加料结束后升温至120℃,继续反应6h,反应结束后使用质量浓度为10%的NaOH溶液中和至PH=7左右,加水稀释至30%的减水剂溶液,得到棕褐色的减水剂成品,经GPC测试,重均分子量为2953,分子量分布为1.05。

[0094] 对比例4

[0095] 酯化聚醚,合成起始剂为3-羟基丙酸乙酯,聚合单体为环氧丙烷、四氢呋喃和环氧环己烷,催化剂DMC的浓度为50ppm。称取3-羟基丙酸乙酯1mol (118g)、环氧丙烷60mol (3480g)、四氢呋喃15mol (1080g)、四氢呋喃10mol (981g)、283mg催化剂DMC。将上述起始剂3-羟基丙酸乙酯和催化剂加入到密闭反应釜中,抽真空至-0.1MPa,通入20g环氧丙烷,升温到130℃引发反应并依次持续通入剩余环氧丙烷、四氢呋喃和环氧环己烷,保温反应2h,减压除去挥发性物质,过滤除去不溶性物质即得到羧酸酯改性聚醚中间体。

[0096] 将四乙烯五胺1.02mol (193g)加入到上述含有羧酸酯改性聚醚中间体反应釜中,搅拌均匀,升温到120℃反应10h,然后使用室温冷却循环水冷却反应体系将温度降至60℃,在强力搅拌条件下,加入NKC-9强酸性阳离子树脂193g、亚磷酸512g,然后逐渐加入37wt%的甲醛526g,加料结束后升温至120℃,继续反应6h,反应结束后使用质量浓度为25%的NaOH溶液中和至PH=7左右,加水稀释至30%的减水剂溶液,得到棕褐色的减水剂成品,经GPC测试,重均分子量为4735,分子量分布为1.26。

[0097] 应用实施例1

[0098] 水泥净浆流动度测试参照GB/T8077-2000《混凝土外加剂匀质性实验方法》所示方法,其中水泥采用两种不同品牌与规格的水泥:江南小野田P·II 52.5水泥和海螺P·042.5水泥,水泥用量为300g,粘土选用典型的蒙脱土和高岭土的混合物,两者按质量比1:1混合,试验温度为25℃,加水量87g,详细数据如表1、2所示:

[0099] 表1小野田水泥净浆流动度测试

	编号	粘土掺量	折固掺量	净浆流动度测试/mm			
		(w.t.%水泥)	(%)	5 min	60 min	120 min	180 min
[0100]	实施例 1	0	0.11	245	240	235	231
	实施例 1	5	0.11	236	230	227	218
	实施例 2	0	0.11	247	241	238	233
	实施例 2	5	0.11	239	231	226	220
	实施例 3	0	0.11	251	250	244	239
	实施例 3	5	0.11	243	239	232	227
	实施例 4	0	0.11	253	250	245	241
	实施例 4	5	0.11	242	238	231	228
	实施例 5	0	0.11	246	241	237	230
	实施例 5	5	0.11	233	230	226	221
	实施例 6	0	0.11	235	230	226	220
	实施例 6	5	0.11	224	220	215	212
	实施例 7	0	0.11	255	251	244	238
	实施例 7	5	0.11	245	240	233	230
	实施例 8	0	0.11	256	254	248	240
	实施例 8	5	0.11	247	241	234	230
	实施例 9	0	0.11	254	250	244	241
	实施例 9	5	0.11	242	239	231	227
	实施例 10	0	0.11	252	248	245	242
	实施例 10	5	0.11	240	238	230	225
[0101]	对比例 1	0	0.15	243	227	213	202
	对比例 1	5	0.15	220	207	192	185
	对比例 2	0	0.15	245	223	214	205
	对比例 2	5	0.15	227	215	200	191
	对比例 3	0	0.24	190	171	150	132
	对比例 3	5	0.24	160	140	121	108
	对比例 4	0	0.20	235	213	201	194
	对比例 4	5	0.20	205	192	181	177

[0102] 表2海螺水泥净浆流动度测试

	编号	粘土掺量 (w.t.%水泥)	折固掺量 (%)	净浆流动度测试/mm			
				5 min	60 min	120 min	180 min
[0103]	实施例 1	0	0.12	254	251	245	240
	实施例 1	5	0.12	246	240	237	230
	实施例 2	0	0.12	255	250	247	241
	实施例 2	5	0.12	248	241	236	231
	实施例 3	0	0.12	262	259	254	249
	实施例 3	5	0.12	253	247	245	238
	实施例 4	0	0.12	263	260	255	251
	实施例 4	5	0.12	252	248	240	236
	实施例 5	0	0.12	257	252	248	242
	实施例 5	5	0.12	244	240	235	231
	实施例 6	0	0.12	246	240	235	232
	实施例 6	5	0.12	235	230	224	217
	实施例 7	0	0.12	264	260	255	249
	实施例 7	5	0.12	253	251	245	242
	实施例 8	0	0.12	266	263	258	250
	实施例 8	5	0.12	254	249	247	240
	实施例 9	0	0.12	264	260	253	250
	实施例 9	5	0.12	252	249	240	238
	实施例 10	0	0.12	262	258	255	251
	实施例 10	5	0.12	251	249	245	243

[0104]	对比例 1	0	0.16	249	228	210	200
	对比例 1	5	0.16	223	204	191	180
	对比例 2	0	0.16	255	233	218	207
	对比例 2	5	0.16	230	216	202	190
	对比例 3	0	0.25	196	173	152	130
	对比例 3	5	0.25	165	144	120	105
	对比例 4	0	0.20	230	214	207	196
	对比例 4	5	0.20	202	190	183	174

[0105] 由表1、2可以看出,本发明所述新型耐粘土型膦酸基超塑化剂的水泥适应性良好,不仅对水泥具有较好的分散能力和流动度保持性能,而且抗粘土效果显著。

[0106] 应用实施例2

[0107] 凝结时间、坍落度以及强度测试:参照JC473-2001《混凝土泵送剂》相关方法测定了本发明产品新拌混凝土的坍落度及60min、120min的经时坍落度变化,粘土掺量为水泥用量的3%,实验结果见表3。

[0108] 表3混凝土试验

编号	掺量 (%)	凝结时间 (h:min)		坍落度和扩展度 (cm)			强度 (MPa)	
		初凝	终凝	2 min	60 min	120 min	3d	28d
实施例 1	0.17	7:34	9:58	24.5/56	22.4/49	22.1/50	21.8	42.
实施例 2	0.17	7:31	9:50	24.7/58	23.3/52	22.5/51	22.5	42.
[0109]	实施例 3	7:49	10:18	25.6/59	24.1/56	22.7/51	23.3	44.
	实施例 4	7:51	10:29	25.4/58	24.3/56	22.8/52	23.7	44.
	实施例	7:36	10:01	25.1/57	24.5/56	22.6/52	21.2	42.

	5							3
	实施例	0.17	7:27	9:54	24.5/56	23.0/53	21.8/49	21.7 42.
	6							8
	实施例	0.17	7:46	10:19	25.8/59	24.6/57	22.7/52	23.5 44.
	7							8
	实施例	0.17	7:57	10:48	25.3/58	24.2/55	22.4/51	23.9 45.
	8							3
	实施例	0.17	8:04	10:49	25.5/59	24.6/57	22.9/53	23.7 44.
	9							9
[0110]	实施例	0.17	8:12	10:45	25.9/60	24.8/58	23.1/54	24.0 45.
	10							8
	对比例	0.22	7:03	8:57	23.5/54	21.0/41	18.7	20.7 39.
	1							8
	对比例	0.22	7:07	9:09	23.8/55	20.7/39	19.2	20.5 40.
	2							6
	对比例	0.30	5:32	6:40	17.6/39	15.8/24	13.1	20.1 41.
	3							3
	对比例	0.25	6:32	7:37	20.5/40	16.3/27	14.0	20.3 41.
	4							5

[0111] 上述实验表明,通过本发明方法制备得到一定重均分子量范围内(重均分子量过小意味着减水剂分子尺寸较小,容易被吸附插层到粘土的层状结构中,抗粘土效果不明显;重均分子量过大意味着减水剂分子尺寸较大,阻碍减水剂分子吸附到水泥颗粒表面,致使其减水性能减弱)的新型减水剂不但具有良好的分散能力和耐粘土性能,而且也表现出优秀的缓凝和保坍效果。