



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012154828/03, 31.08.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
31.08.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
03.09.2010 EP 10175221.0

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2014 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 10.11.2015 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP2006258 A1, 24.12.2008EP2154118 A1,
17.02.2010RU 2337080 C2, 27.10.2008 FR2827593
A1, 24.01.2003(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 03.04.2013(86) Заявка РСТ:
EP 2011/065061 (31.08.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/028668 (08.03.2012)Адрес для переписки:
190000, Санкт-Петербург, ВОХ-1125,
ПАТЕНТИКА

(72) Автор(ы):

**ХЭМПЕЛ Кристина (СН),
ЦИММЕРМАНН Йорг (СН),
АЛЬ ШЕМАРИ Джаббар (СН),
МЮЛЛЕР Маркус (СН)**

(73) Патентообладатель(и):

СИКЭ ТЕКНОЛОДЖИ АГ (СН)**(54) ДИСПЕРГАТОР ДЛЯ КОМПОЗИЦИЙ ШТУКАТУРНОГО ГИПСА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к применению полимерной смеси в качестве диспергатора, в частности в качестве пластификатора для композиций штукатурного гипса, в частности для гипсовых штукатурных плит. Технический результат заключается в улучшении обрабатываемости и текучести композиций штукатурного гипса. Полимерная смесь содержит

по меньшей мере один полимер Ра и по меньшей мере один полимер Рб, при этом содержание кислоты в полимере Ра составляет от 1,5 до 4 кислотных групп на 1 г полимера, а содержание кислоты в полимере Рб составляет от 0,5 до 1,4 кислотных групп на 1 г полимера. 4 н. и 11 з.п. ф-лы, 4 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C04B 24/00 (2006.01)
C04B 28/14 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2012154828/03, 31.08.2011**

(24) Effective date for property rights:
31.08.2011

Priority:

(30) Convention priority:
03.09.2010 EP 10175221.0

(43) Application published: **10.10.2014 Bull. № 28**

(45) Date of publication: **10.11.2015 Bull. № 31**

(85) Commencement of national phase: **03.04.2013**

(86) PCT application:
EP 2011/065061 (31.08.2011)

(87) PCT publication:
WO 2012/028668 (08.03.2012)

Mail address:
190000, Sankt-Peterburg, VOKh-1125, PATENTIKA

(72) Inventor(s):

**KhEhMPEL Kristina (CH),
TsIMMERMANN Jorg (CH),
AL' ShEMARI Dzhabbar (CH),
MJuLLER Markus (CH)**

(73) Proprietor(s):

SIKEh TEKNOLODZhi AG (CH)

(54) **DISPERSER FOR PLASTER GYPSUM COMPOSITIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to application of polymer mixture as disperser, in particular as plasticiser for plaster gypsum compositions, in particular for gypsum plasterboards. Polymer mixture contains at least one polymer Pa and at least one polymer Pb, with content of acid in polymer Pa constituting from 1.5 to

4 acid groups per 1 g of polymer, with content of acid in polymer Pb constituting from 0.5 to 1.4 acid groups per 1 g of polymer.

EFFECT: improvement of workability and fluidity of plaster gypsum compositions.

15 cl, 4 tbl

Область техники

Настоящее изобретение относится к области композиций штукатурного гипса, в частности, диспергаторам для композиций штукатурного гипса.

Уровень техники

5 Полимеры α -, β -ненасыщенных карбоновых кислот с полиалкиленгликолевыми боковыми цепями уже используются в течение некоторого времени в технологии бетона в качестве диспергаторов, в частности, в качестве разжижителей, благодаря их способности эффективно удалять воду. Указанные полимеры имеют гребенчатую полимерную структуру. Существует ряд таких гребенчатых полимеров, содержащих
10 наряду со сложноэфирными группами и группами карбоновых кислот также и амидные группы.

Оказалось, что известные диспергаторы бетона лишь условно подходят для применения в композициях штукатурного гипса. Известные диспергаторы бетона начинают действовать в штукатурном гипсе с такой задержкой, что композиция
15 штукатурного гипса плохо схватывается и/или не достигает требуемых характеристик разжижения.

В частности, диспергаторы в композициях штукатурного гипса, применяемых для получения гипсовых штукатурных плит, а также в бесшовных полах из гипса, требуют определенных свойств, которых невозможно достичь с помощью традиционных
20 диспергаторов штукатурного гипса.

Описание изобретения

Соответственно, задачей настоящего изобретения является обеспечение диспергаторов, в которых преодолены недостатки уровня техники и которые позволяют достичь достаточного разжижающего действия композиций штукатурного гипса, в
25 частности, для получения гипсовых штукатурных плит или бесшовных полов из гипса, без слишком сильной задержки.

Неожиданно было обнаружено, что этого можно достичь путем применения полимерной смеси по п.1, содержащей по меньшей мере один полимер Ра и по меньшей мере один полимер Рб, в качестве диспергатора для композиций штукатурного гипса.

30 В настоящем изобретении было неожиданно установлено, что хорошие характеристики разжижения, а также короткое время схватывания в композициях штукатурного гипса могут быть достигнуты с помощью полимерной смеси, содержащей по меньшей мере один полимер Ра и по меньшей мере один полимер Рб, содержание кислоты в которых составляет от 1,5 до 4, соответственно, от 0,5 до 1,4 ммоль кислотных
35 групп на 1 г полимера.

Кроме того, настоящее изобретение включает применение полимерной смеси, содержащей по меньшей мере один полимер Ра и по меньшей мере один полимер Рб, для получения гипсовых штукатурных плит.

40 Другие аспекты изобретения являются предметом других независимых пунктов формулы изобретения. В частности, предпочтительные варианты реализации изобретения являются предметом зависимых пунктов формулы изобретения.

Способы реализации настоящего изобретения

Настоящее изобретение относится к применению полимерной смеси, содержащей по меньшей мере один полимер Ра и по меньшей мере один полимер Рб, в качестве
45 диспергатора для композиций штукатурного гипса, в частности, для получения гипсовых штукатурных плит.

Предложенный диспергатор можно использовать, в частности, в качестве разжижителя, пластификатора или для улучшения обрабатываемости и текучести

композиций штукатурного гипса, получаемых с его помощью. Такие композиции штукатурного гипса особенно подходят для производства гипсовых штукатурных плит. Термин гипсовые штукатурные плиты обозначает, например, гипсокартонные листы, в котором сердечник из штукатурного гипса заключен между двух картонных листов, древесно-волоконистые плиты на основе штукатурного гипса, которые
 5 дополнительно содержат волокна, а также обшивочные доски на основе штукатурного гипса, которые принято отливать в форму. Композиции штукатурного гипса особенно подходят для гипсокартонных листов, в которых сердечник из штукатурного гипса, содержащий или состоящий из сульфат- β -полугидрата кальция и полимерной смеси,
 10 содержащей по меньшей мере один полимер Ра и по меньшей мере один полимер Рb, заключен между картонными листами.

При особенно предпочтительном применении, полимерную смесь, содержащую по меньшей мере один полимер Ра и по меньшей мере один полимер Рb, используют в качестве разжижителя для таких композиций штукатурного гипса.

15 Термин "композиция штукатурного гипса" обозначает композицию минеральных вяжущих веществ, которая содержит по меньшей мере 30% масс., предпочтительно, по меньшей мере 50% масс., даже более предпочтительно, по меньшей мере 70% масс. или 100% масс. штукатурного гипса относительно общей массы минерального вяжущего вещества. В предпочтительном способе применения, композиция штукатурного гипса
 20 не содержит цемент. В частности, под композициями штукатурного гипса понимают композиции, которые содержат главным образом сульфатные вяжущие вещества.

Термин "штукатурный гипс" включает любую известную форму штукатурного гипса, в частности дигидрат сульфата кальция, сульфат- α -полугидрат кальция, сульфат- β -полугидрат кальция или ангидрит сульфата кальция или их смеси.

25 Согласно предпочтительному варианту реализации изобретения, штукатурный гипс представляет собой сульфат- β -полугидрат кальция, и композиции штукатурного гипса на основе сульфат- β -полугидрата кальция используют для получения гипсовых штукатурных плит. Композиция штукатурного гипса предпочтительно содержит по
 30 меньшей мере 70% масс. сульфат- β -полугидрата кальция, даже более предпочтительно, по меньшей мере 90% масс. сульфат- β -полугидрата кальция относительно общей массы минерального вяжущего вещества.

Понятие "минеральной вяжущее вещество" включает, наряду с штукатурным гипсом, другие минеральные вяжущие, например, гидравлически схватывающиеся вещества, такие как, например, цемент, в частности, портландцементы, или расплавленные
 35 элементы глинозема, а также их смеси с летучей золой, тонкой кремнеземной пылью, шлаком, промышленным песком и известняком или негашеной известью.

Что касается по меньшей мере одного полимера Ра и по меньшей мере одного полимера Рb, предложен полимер Р, содержащий

- а) основную цепь, содержащую углеводородные группы,
- 40 б) по меньшей мере одну боковую цепь, содержащую по меньшей мере одну кислотную группу, выбранную из группы, состоящей из группы карбоновой кислоты, группы сульфоновой кислоты, группы фосфоновой кислоты, группы фосфорной кислоты или одной из их солей, и
- с) по меньшей мере одну боковую цепь, содержащую по меньшей мере одну
 45 полиоксиалкиленовую группу, при этом полиоксиалкиленовая группа связана с основной цепью с помощью соединительного участка, который содержит по меньшей мере одну сложноэфирную, амидную или имидную группу, предпочтительно, по меньшей мере одну сложноэфирную или амидную группу.

Содержание кислоты в полимере Ра составляет от 1,5 до 4, предпочтительно, от 1,7 до 3,5 ммоль кислотных групп на 1 г полимера.

Содержание кислоты в полимере РЬ составляет от 0,5 до 1,4, предпочтительно, от 0,9 до 1,2 ммоль кислотных групп на 1 г полимера.

5 Массовое отношение полимера Ра к полимеру РЬ составляет 50-95:5-50, предпочтительно, 60-90:10-40, особенно предпочтительно, 70-90: 10-30,

"Молекулярная масса" или "молярная масса" обозначает в контексте настоящего изобретения среднюю молекулярную массу M_w .

10 В настоящем документе "(мет)акриловая кислота" обозначает акриловую кислоту, а также метакриловую кислоту или их смеси.

Понятие "основная цепь, содержащая углеводородные группы" обозначает соединение, содержащее атомы углерода и водорода. Углеводородные группы могут быть насыщенными или ненасыщенными, содержать алифатические, ароматические, арилалкильные, алкиларильные, линейные или разветвленные группы или состоять из 15 них. Такую основную цепь, содержащую углеводородные группы, можно получить, например, с помощью радикальной полимеризации и, следовательно, указанная цепь может содержать один или более гетероатомов, таких как, например, S, O, N, P, на концах или в цепи, в зависимости от применяемой системы инициаторов. Основную цепь можно построить из одинаковых или разных углеводородных групп или звеньев, 20 которые можно расположить поочередно, в виде блока или беспорядочно. Примеры основной цепи, содержащей углеводородные группы, представляют собой углеводородные цепи, полученные, например, путем полимеризации (мет)акриловой кислоты или ее производных, или путем сополимеризации акриловой кислоты с метакриловой кислотой или ее производными, или путем сополимеризации малеиновой 25 кислоты или ее производных с виниловыми или аллиловыми соединениями, если из цепи удалены боковые цепи, которые не представляют собой чистые углеводородные группы, например, кислотные, сложноэфирные, простоэфирные или амидные группы. Наиболее предпочтительной является углеводородная цепь, подобная цепи, полученной путем полимеризации акриловой кислоты.

30 Понятие "боковая цепь, содержащая по меньшей мере одну кислотную группу или одну из ее солей" обозначает соединение, которое содержит по меньшей мере одну группу карбоновой кислоты, группу сульфоновой кислоты, группу фосфоновой кислоты, группу фосфорной кислоты, или одну из их солей. Кислотная группа может не быть нейтрализованной, быть частично или полностью нейтрализованной и присутствовать 35 в виде соли или ангидрида. Кислотная группа предпочтительно представляет собой группу карбоновой кислоты.

Боковая цепь содержит по меньшей мере одну полиоксиалкиленовую группу. Полиоксиалкиленовая группа предпочтительно связана с основной цепью через соединительный участок, содержащий по меньшей мере одну сложноэфирную, амидную 40 или имидную группу.

Соединительный участок содержит по меньшей мере одну сложноэфирную, амидную или имидную группу, предпочтительно, сложноэфирную или амидную группу, предпочтительно выбранную из группы, состоящей из -COO-, -CO-NH-, R'-COO- и R- 45 CO-NH-, при этом каждый R' независимо представляет собой C₁-C₆ алкиленовую группу.

Полимер Р может содержать различные боковые цепи, содержащие по меньшей мере одну полиоксиалкиленовую группу и связанные через различные соединительные участки с основной цепью. Например, полимер Р может содержать боковые цепи, связанные с основной цепью через сложноэфирную, амидную или имидную группу или

их смеси. Таким образом, сложноэфирные, амидные или имидные соединительные участки могут быть в полимере Р смешанными. Например, в полимере Р часть боковых цепей, содержащих по меньшей мере одну полиоксиалкиленовую группу, может быть связана с основной цепью через сложноэфирную группу, а другая часть боковых цепей, содержащая по меньшей мере одну полиоксиалкиленовую группу, может быть связана с основной цепью через амидную группу.

Полиоксиалкиленовая группа содержит или состоит предпочтительно из полиоксиэтиленовых групп, полиоксипропиленовых групп или смесей оксиэтиленовых и оксипропиленовых групп. Полиоксиэтиленовые группы особенно предпочтительны.

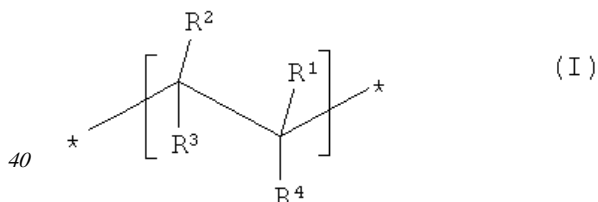
Для достижения результата согласно настоящему изобретению, содержание кислоты в полимере Ра должно составлять от 1,5 до 4, предпочтительно, от 1,7 до 3,5 ммоль кислотных групп на 1 г полимера, и содержание кислоты в полимере Рb должно составлять от 0,5 до 1,4, предпочтительно, от 0,9 до 1,2 ммоль кислотных групп на 1 г полимера.

Содержание кислоты (СК) в полимере Ра и Рb указано в виде суммы свободных кислотных групп и их солей в ммольях, содержащихся в 1 г полимера Ра, соответственно, Рb. Все группы рассматривают как кислотные группы, содержащие кислоту или ее соль. Поэтому кислотная группа также может быть частично или полностью нейтрализована. Содержание кислоты СК в ммоль/г полимера рассчитывают по формуле

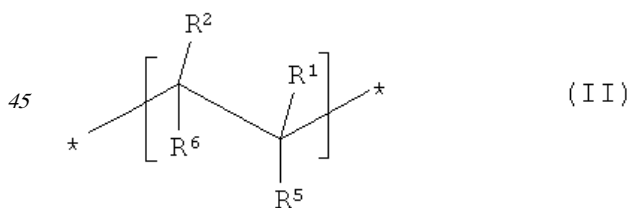
$$\left(\frac{z * m}{(M_{WA} * m + M_{WB} * n + M_{WC} * o)} \right) * 1000$$

где z соответствует количеству протонов, которое может выделять звено кислоты А формулы (I). Таким образом, например, в случае монокарбоновой кислоты z=1 и z=2, если звено кислоты А формулы (I) представляет собой дикарбоновую кислоту. M_W представляет собой молекулярную массу звена кислоты или структурного звена (звеньев), например, $M_{WA}=72$ г/ммоль, если звено кислоты А формулы (I) представляет собой акриловую кислоту. Индексы m, n и o представляют собой показатели в % молях, таким образом, m представляет собой содержание звена кислоты А формулы (I) в % молях в полимере Ра, соответственно, Рb, n представляет собой содержание структурного звена В формулы (II) в % молях в полимере Ра, соответственно, Рb и o представляет собой содержание структурного звена С в % молях, возможно присутствующего в полимере Ра, соответственно, Рb.

Полимер Р предпочтительно содержит
а') по меньшей мере одно звено кислоты А с формулой (I);



б') по меньшей мере одно структурное звено В с формулой (II);



и, возможно,

с') по меньшей мере одно дополнительное структурное звено С.

В приведенной выше формуле каждый R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют собой Н, COOM, CH_2COOM или алкильную группу с 1-5 углеродными атомами, в

5 частности, Н; каждый R^3 независимо представляет собой Н, CH_3 , COOM или CH_2COOM , в частности, Н; и каждый R^4 независимо представляет собой группу карбоновой кислоты, сульфоновой кислоты, метилсульфоновой кислоты, арилсульфоновой кислоты, карбониламидометилпропан сульфоновой кислоты, фосфорной кислоты или фосфоновой
10 кислоты или их соли. R^4 представляет собой, в частности, COOM; или R^3 может образовывать кольцо с R^4 с образованием -CO-O-CO-.

М представляет собой Н, щелочной металл, щелочноземельный металл или атомы других двухвалентных или трехвалентных металлов, аммоний, алкиламмоний или их смесь. М может представлять собой, в частности, Н, Na, Ca/2, Mg/2, nr(или органический
15 аммоний. Специалисту в данной области техники ясно, что в многовалентных ионах должен присутствовать еще один противоион, который может, помимо прочего, также представлять собой карбоксилат этой же или другой молекулы полимера Р. В частности, соединения аммония представляют собой тетраалкил аммония или, все же, HR_3N , где
20 Р представляет собой алкильную группу, в частности, C_1-C_6 алкильную группу, предпочтительно, этил или бутил. Ионы аммония получают, в частности, путем нейтрализации группы карбоновой кислоты с помощью технических третичных аминов.

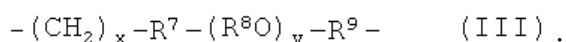
Примеры подходящих звеньев кислоты А представляют собой звенья, образованные путем полимеризации акриловой кислоты, метакриловой кислоты, мезаконовой кислоты, цитраконовой кислоты, глутаконовой кислоты, фумаровой кислоты, малеиновой
25 кислоты, малеаминовой (maleaminic) кислоты, итаконовой кислоты, винилбензойной кислоты, кротоновой кислоты, винилсульфоновой кислоты, аллилсульфоновой кислоты, металлсульфоновой кислоты, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты или винилфосфоновой кислоты или их производных или аналогов, таких как, например,
30 полуамид малеиновой кислоты из малеиновой кислоты и сульфаниловой кислоты, в частности, амид N-(4-сульфофенил)-малеиновой кислоты. Предпочтительными являются монокарбоновые кислоты. Звено, полученное путем полимеризации звена акриловой кислоты или одной из ее солей, особенно подходит в качестве звена кислоты А.

По меньшей мере одно звено кислоты А с формулой (I) предпочтительно частично
35 или полностью нейтрализовано. Звено кислоты может присутствовать в виде свободной кислоты или также в виде соли или неполной соли, при этом термин "соль" наряду с классическими солями, такими как соли, полученные путем нейтрализации с применением основания, включает здесь и далее даже сложные химические соединения, образованные ионами металлов и карбоксилатными группами или карбоксильными группами в
40 качестве лигандов.

Особенно предпочтительным является полимер Р, в котором R^1 , R^2 и R^3 представляют собой Н, R^4 представляет собой COOM и М представляет собой Н или щелочной или щелочноземельный металл. Соответственно, звено кислоты А формулы (I) предпочтительно представляет собой звено акриловой кислоты или ее соли.
45

Каждый R^6 независимо представляет собой Н, CH_3 , COOM или CH_2COOM или заместитель, который определен при описании R^5 , предпочтительно, Н.

Каждый R^5 независимо представляет собой группу с формулой (III)



В настоящей заявке, R^7 представляет собой сложноэфирный, амидный или имидный соединительный участок, предпочтительно, $-\text{COO}$ или $-\text{CO-NH-}$. R^8 представляет собой C_2 - C_6 алкиленовую группу, предпочтительно, C_2 - C_4 алкилен или смесь C_2 , C_3 и/или C_4 алкиленовых групп в любой последовательности; и R^9 представляет собой H , C_1 - C_{12} алкильную или циклоалкильную группу, C_7 - C_{20} алкиларильную или аралкильную группу, или замещенную или незамещенную арильную группу, или одновалентную органическую группу с 1-30 углеродными атомами, возможно содержащую гетероатомы.

Каждый индекс x независимо представляет собой величину 0 или 1; и каждый y независимо представляет собой величину от 10 до 250, предпочтительно, от 20 до 150.

Согласно предпочтительному варианту реализации изобретения, R^5 представляет собой $-\text{COO} - (\text{R}^8\text{O})_y - \text{R}^9$ или $-\text{CO} - \text{NH} - (\text{R}^8\text{O})_y - \text{R}^9$, $-\text{COO} - (\text{R}^8\text{O})_y - \text{R}^9$, и $-(\text{R}^8\text{O})_y -$ представляет собой C_2 - C_4 полиоксиалкиленовую группу, в частности, полиоксиэтиленовую группу или полиоксипропиленовую группу или смеси оксиэтиленовых звеньев и оксипропиленовых звеньев в любой возможной последовательности, например, расположенных случайно, поочередно или в виде блоков, и y представляет собой величину от 10 до 250, предпочтительно, от 20 до 150.

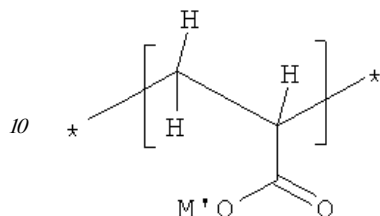
В предпочтительном полимере P по меньшей мере 30 молярн. %, особенно предпочтительно, от 50 до 100 молярн. %, даже более предпочтительно, от 80 до 100 молярн. %, наиболее предпочтительно, 100 молярн. % структурного звена B с формулой (II) представлено структурой, в которой R^8 представляет собой C_2 алкиленовую группу. То есть, R^5 предпочтительно содержит по меньшей мере 30 молярн. % ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) звеньев, предпочтительно, от 50 до 100 молярн. % ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) звеньев, даже более предпочтительно, от 80 до 100 молярн. % ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) звеньев относительно общего молярного содержания

всех (R^8O) звеньев. Особенно предпочтительно, когда R^5 содержит 100 молярн. % ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) звеньев относительно общего молярного содержания всех (R^8O) звеньев. R^9 может представлять собой, в зависимости от способа получения полимера P , H , C_1 - C_{12} алкильную группу или циклоалкильную группу, C_7 - C_{20} алкиларильную группу, например, или аралкильную группу, или замещенную или незамещенную арильную группу, или одновалентную органическую группу с 1-30 углеродными атомами, возможно содержащую гетероатомы. Если полимер P получают с помощью полимераналогичной реакции, R^9 предпочтительно представляет собой металльную группу и не является атомом водорода.

Другое структурное звено C может содержать еще одно простоэфирное, сложноэфирное, амидное или имидное звено, предпочтительно, амидное или сложноэфирное звено. Например, другое структурное звено C может содержать карбоновую кислоту, сульфоновую кислоту, эфир фосфорной кислоты, фосфоновую кислоту, карбониламидометилпропансульфоновую кислоту и их щелочные или щелочноземельные соли, поли(оксиалкилен)оксикарбонильную, поли(оксиалкилен)аминокарбонильную, поли(оксиалкилен)оксиалкильную, поли(оксиалкилен)окси-, гидроксиэтилоксикарбонильную, ацетокси-, фенильную или N -пирролидонильную группы. Другое структурное звено C предпочтительно содержит полиоксиалкиленовые

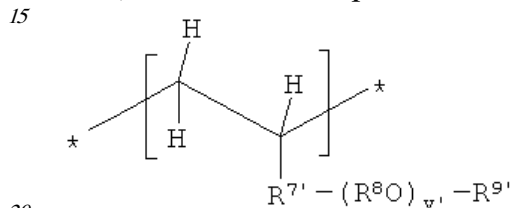
группы, предпочтительно, полиоксиэтиленовые группы, полиоксипропиленовые группы или их смеси. Например, структурное звено С может представлять собой сложноэфирное звено, полученное путем химического взаимодействия моно- или дикарбоновой кислоты с алкильным спиртом, в частности, с C₆-C₂₀ алкильным спиртом.

- 5 Особенно предпочтительный полимер Р содержит или состоит из
а') по меньшей мере одного звена кислоты Ра с формулой (I');



и

- 15 б') по меньшей мере одного структурного звена В с формулой (II);



где М' представляет собой Н, Na, Ca/2, Mg/2, NH₄ или органический аммоний, предпочтительно, Н,

где R^{7'} представляет собой COO или CO NH,

25 где R^{8'} представляет собой этиленовую группу,

где R^{9'} представляет собой C₁-C₁₂ алкильную группу, предпочтительно металльную группу,

и где у' представляет собой величину от 10 до 250, предпочтительно, от 20 до 150, особенно предпочтительно, от 60 до 100.

30 Полимер Р может содержать комбинацию различных структурных звеньев из конкретных структурных звеньев А, В и возможно С. Например, несколько структурных звеньев А могут быть смешаны в полимере Р, образуя, таким образом, например, смесь звеньев метакриловой кислоты со звеньями акриловой кислоты. Тем не менее, предпочтительными являются звенья чистой акриловой кислоты. Или, в полимере Р может быть смешаны несколько различных сложноэфирных и/или амидных звеньев В с образованием, таким образом, например, нескольких сложноэфирных звеньев В с различными заместителями R^{8'}. Например, предпочтительно совместное применение полиалкиленгликолей, в частности, полиэтиленгликолей с полипропиленгликолями или совместное применение полиалкиленгликолей, в частности, полиэтиленгликолей, с другой молекулярной массой.

45 Если полимер Р представляет собой полимер Ра, то согласно предпочтительному варианту реализации изобретения, полимер Р содержит от 50 до 99,5 молярн. %, предпочтительно, от 70 до 99 молярн. % звена кислоты А с формулой (I), от 0,5 до 50 молярн. %, предпочтительно, от 1 до 30 молярн. % структурного звена В с формулой (II), и возможно, от 0 до 49 молярн. % структурного звена С, в каждом случае относительно общего молярного содержания структурных звеньев А, В и С в полимере Р. Звено кислоты А с формулой (I) предпочтительно представляет собой звено кислоты

с формулой (I'), структурное звено В с формулой (II) представляет собой структурное звено с формулой (II') и структурное звено С с формулой (III) представляет собой структурное звено с формулой (III').

В частности, в случае полимера Ра полимер Р предпочтительно содержит от 75 до 98 молярн. %, даже более предпочтительно, от 85 до 98 молярн. % звена кислоты А с формулой (I), от 2 до 25 молярн. %, даже более предпочтительно, от 2 до 15 молярн. %, структурного звена В с формулой (II), и возможно, от 0 до 23 молярн. % структурного звена С, в каждом случае относительно общего молярного содержания структурных звеньев А, В и С в полимере Р. Звено кислоты А с формулой (I) предпочтительно представляет собой звено кислоты с формулой (I'), структурное звено В с формулой (II) представляет собой структурное звено с формулой (II') и структурное звено С с формулой (III) представляет собой структурное звено с формулой (III').

Если полимер Р представляет собой полимер РЬ, то согласно предпочтительному варианту реализации изобретения, полимер Р содержит от 40 до 99,5 молярн. %, предпочтительно, от 50 до 75 молярн. % звена кислоты А с формулой (I), от 0,5 до 60 молярн. %, предпочтительно, от 20 до 50 молярн. % структурного звена В с формулой (II), и возможно, от 0 до 49 молярн. % структурного звена С, в каждом случае относительно общего молярного содержания структурных звеньев А, В и С в полимере Р. Звено кислоты А с формулой (I) предпочтительно представляет собой звено кислоты с формулой (I'), структурное звено В с формулой (II) представляет собой структурное звено с формулой (II') и структурное звено С с формулой (III) представляет собой структурное звено с формулой (III').

В частности, в случае полимера РЬ полимер Р предпочтительно содержит от 50 до 70 молярн. %, даже более предпочтительно, от 53 до 68 молярн. % звена кислоты А с формулой (I), от 25 до 48 молярн. %, даже более предпочтительно, от 30 до 45 молярн. %, структурного звена В с формулой (II), и возможно, от 0 до 23 молярн. % структурного звена С, в каждом случае относительно общего молярного содержания структурных звеньев А, В и С в полимере Р. Звено кислоты А с формулой (I) предпочтительно представляет собой звено кислоты с формулой (I'), структурное звено В с формулой (II) представляет собой структурное звено с формулой (II') и структурное звено С с формулой (III) представляет собой структурное звено с формулой (III').

Последовательность отдельных структурных звеньев А, В и С в полимере Р может быть чередующейся, статичной, в виде блоков или произвольной.

Молекулярная масса M_w полимера Р предпочтительно составляет от 10000 до 150000 г/моль, предпочтительно, от 15000 до 100000 г/моль, особенно предпочтительно, от 25000 до 80000 г/моль.

Полимер Р можно получить различными способами. В основном, используют два способа. В первом способе полимеры получают при так называемой полимераналогичной реакции из поликарбосилата и отдельных спиртов и/или аминов. Во втором способе полимеры получают из отдельных мономеров ненасыщенных карбоновых кислот и сложноэфирных и/или аминовых функциональных мономеров путем радикальной полимеризации.

Особенно предпочтительные полимеры получают согласно полимераналогичной реакции в соответствии с первым способом. Полимераналогичная реакция имеет огромное преимущество, которое позволяет получать самые различные гребенчатые полимеры с самыми различными свойствами простым и надежным способом из коммерчески доступных полимеров, полученных из α -, β -ненасыщенных кислот, в частности, из моно- или дикарбоновых кислот, особенно из поли(мет)акриловых кислот,

путем варьирования количества, типа и соотношения спирта и амина. Такие полимераналогичные реакции описаны, например, в WO 97/35814 A1, WO 95/09821 A2, DE 10015135 A1, EP 1138697 A1, EP 1348729 A1 и WO 2005/090416 A1. Подробное описание полимераналогичной реакции дано, например, в EP 1138697 B1 на странице 7, строка 20 до страницы 8, строка 50, а также в приведенных там примерах, или в EP 1061089 B1 на странице 4, строка 54 до страницы 5, строка 38, а также в приведенных там примерах. Полимер Р также можно получить в твердом агрегатном состоянии, таком как описано в EP 1348729 A1 на странице 3 до страницы 5, а также в приведенных там примерах.

Следовательно, предпочтительно применяют полимер Р, который можно получить с помощью реакции (а) по меньшей мере одной поликарбоновой кислоты или аналога поликарбоновой кислоты, и (b) по меньшей мере одного моногидрокси соединения Е и/или по меньшей мере одного моноаминового соединения F, содержащего по меньшей мере одну полиоксикарбонильную группу, и возможно (с) по меньшей мере одного другого соединения D.

"Поликарбоновая кислота" или "аналог поликарбоновой кислоты" обозначает гомо- или сополимер, который можно получить путем полимеризации по меньшей мере одного мономера а и возможно по меньшей мере одного мономера b. Мономер а выбран из группы, состоящей из ненасыщенной монокарбоновой кислоты, ненасыщенных дикарбоновых кислот, их аналогов и их смеси. Ненасыщенные моно- или дикарбоновые кислоты предпочтительно представляют собой малеиновую кислоту, итаконовую кислоту, фумаровую кислоту, цитраконовую кислоту, глутаконовую кислоту, мезаконовую кислоту или кротоновую кислоту, в частности, акриловую кислоту или метакриловую кислоту. "Аналог моно- или дикарбоновой кислоты или поликарбоновой кислоты" обозначает в контексте настоящего изобретения соли кислот, галогениды кислот, ангидриды кислот и сложные эфиры кислот, в частности, сложный алкиловый эфир кислоты.

Мономер b предпочтительно выбран из группы этиленненасыщенных мономеров, состоящей из α -, β -ненасыщенных моно- или дикарбоновых кислот, сложных эфиров α -, β -ненасыщенных моно- или дикарбоновых кислот, α -, β -ненасыщенных карбоксилатов, стирола, этилена, пропилена, винилацетата, в частности метакриловой кислоты, акриловой кислоты, кротоновой кислоты, итаконовой кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты и их солей, сложных эфиров и их смесей.

В качестве сополимера предпочтительными являются сополимер акриловой кислоты и метакриловой кислоты и их соли или неполные соли.

В качестве гомополимера предпочтительными являются полиакриловая кислота, ее соли или неполные соли.

Поликарбоновая кислота или аналог поликарбоновой кислоты может присутствовать здесь в качестве свободной кислоты или в качестве неполной соли, при этом термин "соль", наряду с классическими солями, такими как соли, полученные путем нейтрализации с применением основания, включает здесь и далее сложные химические соединения, образованные ионами металлов и карбоксилатными группами или карбоксильными группами в качестве лигандов. В любом случае, применяемые инициаторы, соинициаторы и регуляторы полимеризации следует выбирать, при необходимости, таким образом, чтобы в полимере Р предпочтительно отсутствовали гидроксильные или аминовые функциональные группы, способные к реакции.

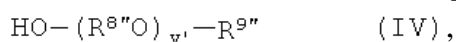
"Моногидрокси соединение" обозначает здесь и далее вещество, содержащее только одну свободную гидроксильную группу.

"Моноаминовое соединение" обозначает здесь и далее вещество, которое содержит только одну свободную аминогруппу.

Гомо- или сополимер поликарбоновой кислоты или аналога поликарбоновой кислоты получают путем радикальной полимеризации согласно обычным способам.

5 Полимеризация может происходить в растворителе, предпочтительно, воде, или в веществе. Указанная радикальная полимеризация предпочтительно происходит в присутствии по меньшей мере одного регулятора молекулярной массы, в частности, неорганического или органического соединения серы, такого как, например, меркаптаны, или соединение фосфора. Полимеризация преимущественно протекает в
10 таких условиях, в которых образовавшийся гомо- или сополимер состоит из от 10 до 250, предпочтительно, от 20 до 100, более предпочтительно, от 25 до 60 мономерных элементарных блоков. Такие гомо- или сополимеры (мет)акриловой кислоты являются коммерчески доступными. Молекулярная масса M_w гомо- или сополимера поликарбоновой кислоты или аналога поликарбоновой кислоты предпочтительно
15 составляет от 500 до 20000 г/моль, предпочтительно, от 2000 до 10000 г/моль, особенно предпочтительно, от 3500 до 6500 г/моль.

Моногидрокси соединение E предпочтительно закрыто с одной стороны концевыми группами, которые не являются реакционноспособными при обычных условиях реакции. Указанная группа предпочтительно представляет собой полимер с базовой структурой
20 полиалкиленгликоля. Моногидрокси соединение имеет E формулу (IV)



Где каждый $\text{R}^{8''}$ независимо представляет собой C_2 - C_4 алкиленовую группу с последовательностью звеньев ($\text{R}^{8''}\text{O}$) в любой возможной последовательности; где $\text{R}^{9''}$
25 представляет собой C_1 - C_{12} алкильную или циклоалкильную группу, C_7 - C_{20} алкиларильную или аралкильную группу, или замещенную или незамещенную арильную группу, или одновалентную, органическую группу с 1-30 атомами, возможно содержащую гетероатомы; и где каждый y" независимо составляет от 10 до 250,
30 предпочтительно, от 20 до 150.

Моногидрокси соединения E с формулой (IV), содержащие металльную, этильную, изопротильную или н-бутильную группу, в частности, металльную группу, являются предпочтительными в качестве заместителя $\text{R}^{9''}$. $\text{R}^{8''}$ независимо других заместителей предпочтительно представляет собой C_2 алкиленовую группу и/или C_3 алкиленовую
35 группу. E предпочтительно представляет собой смешанный полимеризат этиленоксида/пропиленоксида, более предпочтительно, полиэтиленгликоль с закрытой концевой группой с одной стороны.

Также возможны смеси нескольких различных соединений группы E. Таким образом, например, можно смешивать полиэтиленгликоли с закрытой концевой группой с одной
40 стороны и с различными молекулярными массами, или, например, смеси полиэтиленгликоля с закрытой концевой группой с одной стороны можно использовать со смешанными полимерами с закрытой концевой группой с одной стороны и состоящими из этиленоксида и пропиленоксида или полипропиленгликолей с закрытой концевой группой с одной стороны.

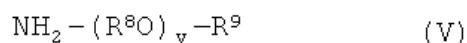
45 "Закрытый концевыми группами, которые не являются реакционноспособными при обычных условиях реакции" обозначает в контексте изобретения, что вместо функциональных групп, активных при эстерификации или амидировании, присутствуют группы, которые больше не способны к реакции. Обычные реакционные условия

представляют собой условия эстерификации или амидирования, известные специалисту в данной области техники. В соединениях, "закрытых с одной стороны", только одна сторона может участвовать в реакции.

Согласно предпочтительному варианту реализации изобретения, Моногидрокси соединение E представляет собой полиалкиленгликоль с закрытой концевой группой с одной стороны и с молекулярной массой M_w , составляющей от 500 до 10000 г/моль, в частности, от 2000 до 8000 г/моль, предпочтительно, от 2000 до 6000 г/моль. Также подходящей является смесь полиалкиленгликолей с закрытой концевой группой с одной стороны и с другой молекулярной массой, например, смесь полиалкиленгликолей с молекулярной массой 1000 г/моль с полиалкиленгликолями с молекулярной массой 5000 г/моль.

Наряду с моногидрокси соединением E или вместо моногидрокси соединения E, в первом способе можно использовать моноаминовое соединение F. В результате происходит образование амидных групп.

Типичные примеры таких моноаминовых соединений F можно представить с помощью формулы (V)



Заместители R и R и индекс y имеют, независимо друг от друга, те же значения, что уже определены при описании формулы (III).

Примеры указанных моноаминовых соединений F представляют собой α -метокси- ω -амино-полиоксиэтилен, α -метокси- ω -амино-полиоксипропилен, сополимер α -метокси- ω -амино-оксиэтилена-оксипропилена.

Особенно предпочтительными моноаминовыми соединениями F являются сополимеры α -метокси- ω -амино-оксиэтилена-оксипропилена, такие как, например, Jeffamin® M-2070 или α -метокси- ω -амино-полиоксиэтилены, а также другие моноамины, продаваемые, например, компанией Huntsman под товарным знаком Jeffамин® серии M, а также их смеси. Наиболее предпочтительными являются сополимеры α -метокси- ω -амино-оксиэтилена-оксипропилена. Указанные моноаминовые соединения F можно получить, например, при полимеризации этилен- и/или пропиленоксида, начав со спирта с последующим превращением конечной спиртовой группы в аминогруппу.

В качестве еще одного соединения D предпочтительным является соединение, которое может вступать в реакцию с поликарбоновой кислотой или аналогом поликарбоновой кислоты. Примерами соединения D являются другие амины или спирты, например, C_6 - C_{20} алкиловый спирт или другой моно- или диамин. Можно использовать даже несколько различных соединений D.

Реакция поликарбоновой кислоты или аналога поликарбоновой кислоты с по меньшей мере одним моногидрокси соединением E и/или с по меньшей мере одним моноаминовым соединением F, и возможно одним соединением D с получением полимера P обычно протекает при полимераналогичной реакции таким образом, что по меньшей мере одно моногидрокси соединение E и/или по меньшей мере одно моноаминовое соединение F добавляют к поликарбоновой кислоте или к аналогу поликарбоновой кислоты при перемешивании и нагревают до температуры реакции. Смесь дополнительно перемешивают, и возможно она реагирует под вакуумом или при пропускании потока газа над реакционной массой или через нее. Температура такой реакции составляет, например, от 140°C до 200°C. Однако реакция также может протекать при температурах от 150°C до 175°C. Если к моногидрокси соединению E дополнительно добавляют моноаминовое соединение F, такое добавление может происходить одновременно с

введением моногидрокси соединения E или все же позднее во время стадии указанной реакции.

Согласно предпочтительному варианту реализации изобретения, указанная реакция протекает в присутствии катализатора эстерификации, в частности, кислоты. Такая кислота предпочтительно представляет собой серную кислоту, *p*-толуолсульфоновую кислоту, бензолсульфоновую кислоту, метансульфоновую кислоту, фосфорную кислоту или фосфористую кислоту. Серная кислота предпочтительна. Удаление воды из реакционной смеси может происходить при атмосферном давлении, а также под вакуумом. Поток газа также можно пропускать над реакционной смесью или через нее. В качестве газового потока можно использовать воздух или азот.

Реакцию можно выполнить с помощью измерения кислотного числа, например, путем титрования, и остановить при заданном кислотном числе с тем, чтобы достичь требуемого содержания кислоты. Реакцию останавливают путем отключения вакуума и охлаждения.

Согласно предпочтительному варианту реализации изобретения, полиакриловую кислоту подвергают эстерификации с помощью полиэтиленгликоля, закрытого с одной стороны метильной группой и/или взаимодействию с моноамином.

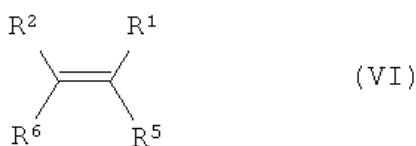
При так называемой полимераналогичной реакции наряду со сложноэфирными группами и возможно амидными группами могут образоваться даже ангидридные группы, которые на второй стадии могут полностью или частично взаимодействовать с аминсоединением с получением амида. Такие способы описаны, например, в WO 2005/090416 A1.

Во втором способе получения полимер P получают с помощью радикальной полимеризации. Способ на основе радикальной полимеризации является наиболее известным способом, но он затруднен в отношении специальных соединений при коммерческой доступности подходящих мономеров и требует дорогостоящего контроля за ходом технологического процесса.

Полимер P можно получить, например, путем реакции полимеризации в присутствии по меньшей мере одного инициатора радикалов из

(a) по меньшей мере одного этиленненасыщенного мономера MM, выбранного из группы, состоящей из ненасыщенных моно- или дикарбоновых кислот, ненасыщенных сульфоновых кислот, ненасыщенных фосфорных кислот, ненасыщенных фосфоновых кислот или их солей; с

(b) по меньшей мере одним этиленненасыщенным производным карбоновой кислоты H с формулой (VI);



и, возможно

(с) по меньшей мере одним другим этиленненасыщенным соединением L.

Заместители R¹, R², R⁵, и R⁶ имеют те же значения, независимо друг от друга, что и значения, уже описанные при рассмотрении формулы (II).

Этиленненасыщенный мономер MM предпочтительно представляет собой моно- или дикарбоновую кислоту или соль ненасыщенной моно- или дикарбоновой кислоты. Моно- или дикарбоновая кислота предпочтительно представляет собой акриловую кислоту или метакриловую кислоту, малеиновую кислоту, итаконовую кислоту, фумаровую кислоту, цитраконовую кислоту, глутаконовую кислоту, мезаконовую

кислоту или кротоновую кислоту, в частности, акриловую кислоту или метакриловую кислоту. Особенно предпочтительна акриловая кислота.

По меньшей мере одно этиленненасыщенное производное карбоновой кислоты H с формулой (VI) предпочтительно представляет собой сложный эфир карбоновой кислоты или амид карбоновой кислоты, особенно предпочтительно, сложный эфир акриловой кислоты или сложный эфир метакриловой кислоты. Предпочтительные примеры таких сложных эфиров представляют собой акрилаты полиалкиленгликоля. Некоторые мономеры с формулой (VI) и различными заместителями R⁵ можно использовать в комбинации друг с другом. Например, предпочтительным является совместное применение полиалкиленгликолей, в частности, полиэтиленгликолей с различными молекулярными массами. Примеры подходящих амидов карбоновых кислот могут представлять собой амиды этиленненасыщенных моно- или дикарбоновых кислот с аминсоединениями. Особенно предпочтительными являются амиды (мет)акриловой кислоты, предпочтительно, полиоксиалкиленовые моноамиды. Особенно предпочтительные амидные мономеры представляют собой алкилполиалкилен гликоль (мет)акриламиды, метилполиэтилен гликольполипропилен гликоль(мет)акриламиды или метилполипропилен гликоль(мет)акриламиды. Можно использовать один или более из указанных амидов ненасыщенных карбоновых кислот.

Другое этиленненасыщенное соединение L предпочтительно представляет собой сложный эфир или амид карбоновой кислоты, особенно предпочтительно, сложный эфир или амид акриловой кислоты, или сложный эфир или амид метакриловой кислоты. Примерами таких сложных эфиров или амидов являются полиоксиалкилен(мет)акрилаты. Можно использовать в комбинации друг с другом несколько различных соединений L. Например, подходящими являются следующие соединения: моно- или ди-гидроксиэтил(мет)акриламид, моно- или дигидроксипропил(мет)акриламид, моно- или ди-циклогексил(мет)акриламид или N-алкил-, -N-гидроксипропил(мет)акриламиды.

Полимерную смесь, содержащую по меньшей мере один полимер Pa и по меньшей мере один полимер Pb, можно использовать согласно настоящему изобретению в жидкой, а также в твердой форме, либо в отдельности, либо в качестве компонента диспергатора, в частности, разжижителя.

Соответственно, полимерную смесь, содержащую по меньшей мере один полимер Pa и по меньшей мере один полимер Pb, можно использовать согласно настоящему изобретению в качестве диспергатора для композиций штукатурного гипса в виде смеси, состоящей по существу из полимера Pa и полимера Pb. В частности, совместное процентное содержание по массе полимера Pa и полимера Pb составляет более чем 80% масс., предпочтительно, более чем 90% масс. относительно общей массы полимерной смеси.

Однако полимерная смесь, содержащая по меньшей мере один полимер Pa и по меньшей мере один полимер Pb, может также использоваться в виде смеси с другими диспергаторами, диспергирующими смесями или может содержать другие компоненты. Примерами других компонентов являются растворители или добавки, такие как другие разжижители, например, сульфонаты, конденсаты сульфонируемого нафталина-формальдегида, конденсаты сульфонируемого меламин-формальдегида или поликарбоксилатные простые эфиры (PCE), ускорители, замедлители, восстановители усадки, пеногасители или пенообразователи.

Если полимерную смесь, содержащую по меньшей мере один полимер Pa и по меньшей мере один полимер Pb, используют в жидкой форме, для указанной реакции предпочтительно используют растворитель. Предпочтительные растворители

представляют собой, например, спирты, в частности, этанол или изопропанол, и воду, при этом вода является наиболее предпочтительным растворителем.

Полимерная смесь, содержащая по меньшей мере один полимер Ра и по меньшей мере один полимер Рb, также может присутствовать в твердом агрегатном состоянии.

5 "Полимеры в твердом агрегатном состоянии" обозначает в контексте настоящего изобретения полимеры, которые присутствуют при комнатной температуре в твердом агрегатном состоянии и представляют собой, например, порошки, хлопья, пеллеты, гранулы или пластинки, и могут в такой форме без проблем подвергаться транспортировке и хранению.

10 Для достижения требуемого эффекта композиции штукатурного гипса предпочтительно используют полимерные смеси, содержащие по меньшей мере один полимер Ра и по меньшей мере один полимер Рb, в количестве от 0,01 до 10% масс. относительно массы минерального вяжущего вещества. Приведенное количество от 0,01 до 10% масс. относится к общей массе полимера Ра вместе с полимером Рb.

15 В другом аспекте, настоящее изобретение относится к смеси, содержащей минеральное вяжущее вещество и по меньшей мере 30% масс. штукатурного гипса относительно общей массы минерального вяжущего вещества, и полимерной смеси, содержащей по меньшей мере один полимер Ра и по меньшей мере один полимер Рb. Полимеры Ра и Рb уже были описаны выше.

20 Полимерная смесь, содержащая по меньшей мере один полимер Ра и по меньшей мере один полимер Рb, особенно подходит для применения в смеси, содержащей минеральное вяжущее вещество и сульфат-β-полугидрат кальция, для использования в гипсовых штукатурных плитах, в частности, для производства гипсокартонных листов.

25 Смесь, содержащая минеральные вяжущие вещества, содержит по меньшей мере 30% масс., предпочтительно, по меньшей мере 50% масс. и более предпочтительно, по меньшей мере 70% масс. штукатурного гипса, в частности, сульфат-β-полугидрата кальция, относительно общей массы минерального вяжущего вещества. Минеральное вяжущее вещество может содержать другие минеральные вяжущие вещества, например, гидравлически схватывающиеся вещества, такие как, например, цемент, в частности, портландцемента, или расплавленные элементы глинозема, а также их смеси с летучей золой, тонкой кремнеземной пылью, шлаком, промышленным песком и известняком или негашеной известью.

30 Кроме того, указанная смесь может содержать другие добавки, такие как, например, волокна, а также традиционные компоненты в виде добавок, такие как, например, другие разжижители, например, сульфонаты, конденсаты сульфонируемого нафталина-формальдегида, конденсаты сульфонируемого меламина-формальдегида или поликарбонатные эфиры (РСЕ), ускорители, замедлители, крахмал, сахар, силиконы, восстановители усадки, пеногасители или пенообразователи.

40 Особенно предпочтительной является смесь, содержащая минеральное вяжущее вещество и содержащая полимерную смесь, содержащую по меньшей мере один полимер Ра и по меньшей мере один полимер Рb, сульфат-β-полугидрата кальция и по меньшей мере один ускоритель, а также другие добавки, такие как добавки, традиционно используемые для получения гипсовой штукатурной плиты.

45 В другом аспекте, настоящее изобретение относится к применению полимерной смеси, содержащей по меньшей мере один полимер Ра и по меньшей мере один полимер Рb, которые были описаны выше в качестве полимерной смеси для получения формованного изделия из штукатурного гипса.

Понятие "формованное изделие" обозначает каждый отвержденный предмет, который

имеет трехмерную протяженность. Отвердевание формованного изделия происходит путем высушивания в печи или на воздухе.

Формованное изделие согласно настоящему изобретению может представлять собой передвижной предмет, например, гипсовую штукатурную плиту или скульптуру. Однако формованное изделие согласно настоящему изобретению может также представлять собой наполнитель или покрытие, например, необработанную отливку из штукатурного гипса, настил пола или бесшовный пол из гипса или любой продукт, полученный в процессе распределения и отвердевания шпатлевки, например, наполнитель незаполненного пространства или соединения.

В другом аспекте, настоящее изобретение относится к диспергатору для композиции штукатурного гипса, содержащему:

(i) от 1 до 95% масс. полимерной смеси, содержащей по меньшей мере один полимер Ра и по меньшей мере один полимер РЬ, которые были описаны выше в качестве полимерной смеси, и

(ii) от 0 до 95% масс. воды.

Примеры

Далее настоящее изобретение будет подробно описано с помощью примеров.

1. Применяемый полимер Р

Полимеры Р-1, Р-2, Р-3 и Р-4, указанные в таблице 1, были получены известным способом посредством полимераналогичной реакции полиакриловой, полиметакриловой или полиакриловой метакриловой кислоты с полиэтиленгликолями с концевыми группами, закрытыми с одной стороны металльными группами, и с молекулярной массой от 500 до 5000 г/моль. Более подробно полимераналогичная реакция описана, например, в ЕР 1138697 В1 на странице 7, строка 20 до страницы 8, строка 50, а также в приведенных там примерах, или в ЕР 1061089 В1 на странице 4, строка 54 до страницы 5, строка 38, а также в приведенных там примерах. Полимер Р-1 представляет собой полимер Ра и полимеры Р-2, Р-3 и Р-4 представляют собой полимеры Рb.

№	R ¹	M _w	Молярн. %	SG, ммоль / 1 г полимера
Р-1	-H	30000	m=64,6 n=15,2 o=0	2,01
Р-2	-CH ₃	45000	m=62,5 n=37,5 o=0	0,97
Р-3	-H/-CH ₃	н.и	m=59,8 n=40,2 o=0	1,25
Р-4	-H	40000	m=61,5 n=335 o=0	0,99

Таблица 1. Полимеры Р-1, Р-2, Р-3 и Р-4 содержат структурные звенья А с формулой (I) и структурные звенья В с формулой (II), при этом R=H, R=H, R=COOM, R=H, M=H, Na; SG = содержание кислоты, н.и. означает не известно.

2. Реологическое поведение сульфат-β-полугидрата кальция Для получения штукатурного гипса в приемник поместили некоторое количество воды, приведенное в таблице 4 для конкретного штукатурного гипса, вместе с 0,2% масс. (общая масса полимеров Ра и Рb) полимерным раствором (PL) относительно общей массы сульфат-β-полугидрата кальция. Полимерные растворы PL3-PL7, PL9-PL13, PL15-PL19 представляли собой полимерные растворы согласно настоящему изобретению, растворы PL1, PL2, PL8 и PL14 представляли собой эталонные примеры. Затем, сульфат-β-полугидрат кальция, 0,1% масс. относительно общей массы сульфат-β-полугидрата кальция в ускорителе дигидрата сульфата кальция (получаемого, например, от компании Fluka), смачивали в течение 15 секунд в воде и оставляли суспензию штукатурного гипса пропитываться в течение 15 секунд. Далее, полученную смесь интенсивно перемешивали

рукой 30 секунд. Заполняли миниконус с диаметром 50 мм и высотой 51 мм и через 75 секунд определяли размер растекания (АВМ) в миллиметрах. Диаметр увеличившейся лепешки штукатурного гипса измеряли, как только перестали наблюдать растекание. Диаметр в мм обозначали как размер растекания. Начало загустевания и конец загустевания определяли способом резки ножом (the knife cut) согласно DIN EN 13279-2 и способом надавливания большим пальцем (the thumb pressure). Начало загустевания (VB) достигается, когда после разрезания ножом лепешки штукатурного гипса, кромки разреза больше не слипаются. Конец загустевания происходит (VE), когда вода больше не выходит из лепешки штукатурного гипса при надавливании пальцем с усилием давления примерно 5 кг.

Композиции штукатурного гипса (Z) Z3-Z6, Z8-Z11, Z13-Z16, Z19-23, Z25-Z29, Z31-35, Z38, Z40-Z44, Z46, Z48 и Z49 представляют собой композиции штукатурного гипса согласно настоящему изобретению и Z1, Z2, Z7, Z12, Z17, Z18, Z24, Z30, Z36, Z37, Z39, Z45, и Z47 представляют собой эталонные примеры.

15

Полимерный раствор	Pa		Pb		Pa:Pb
	P-1% масс.	P-2% масс.	P-3% масс.	P-4% масс.	
PL1	0,2				100:0
PL2		0,2			0:100
PL3	0,18	0,02			90:10
PL4	0,16	0,04			80:20
PL5	0,14	0,06			70:30
PL6	0,12	0,08			60:40
PL7	0,10	0,10			50:50
PL8			0,2		0:100
PL9	0,18		0,02		90:10
PL10	0,16		0,04		80:20
PL11	0,14		0,06		70:30
PL12	0,12		0,03		60:40
PL13	0,10		0,10		50:50
PL14				0,2	0:100
PL15	0,18			0,02	90:10
PL16	0,16			0,04	80:20
PL17	0,14			0,06	70:30
PL18	0,12			0,08	60:40
PL19	0,10			0,10	50:50

20

25

30

35

Композиция штукатурного гипса	Полимерный раствор	Штукатурный гипс	Начало загустевания (мин:сек)	Конец загустевания (мин:сек)	Размер растекания (АВМ) 2 мин
Z1	РБ1	1	04:00	10:46	198
Z2	PL2	1	03:11	08:20	171
Z3	PL3	1	03:20	09:30	202
Z4	PL4	1	03:50	10:10	199
Z5	PLG	1	03:30	10:00	198
Z8	PL7	1	03:10	10:05	186
Z7	PL8	1	03:03	08:30	167
Z8	PL9	1	04:00	10:40	201
Z9	PU1	1	03:50	09:40	200
Z10	PL12	1	03:31	08:40	192
Z11	PL13	1	03:19	08:40	184
Z12	PL14	1	03:15	08:30	177
Z13	PUS	1	03:50	10:00	205
Z14	РБ7	1	03:56	10:20	198
Z15	PL18	1	03:40	09:35	198

40

45

	Z16	PL19	1	03:42	09:30	187
	Z17	PL1	2	05:35	14:30	191
	Z1S	PL2	2	03:00	09:30	146
	Z19	PL3	2	04:30	12:33	191
5	Z20	PL4	2	04:57	13:00	196
	Z21	PL5	2	04:21	11:45	192
	Z22	PL6	2	04:27	11:05	180
	Z23	PL7	2	03:40	10:38	180
	Z24	PL8	1	02:50	09:05	147
	Z2S	PL9	2	04:42	13:20	199
10	Z26	PL10	2	04:15	12:15	195
	Z27	PL11	2	04:10	10:45	202
	Z28	PL12	2	03:40	10:40	188
	Z29	PL13	2	03:42	10:37	184
	Z30	PL14	2	03:00	09:30	146
	Z31	PL15	2	05:00	13:40	198
15	Z32	PL16	2	05:00	13:50	201
	Z33	PL17	2	04:30	12:00	195
	Z34	PL18	2	04:10	11:35	196
	Z35	PL19	2	04:00	11:10	191
	Z36	PL1	3	06:40	16:22	200
	Z37	PL2	3	04:40	14:40	175
20	Z38	PL5	3	05:45	14:55	205
	Z39	PL8	3	04:40	14:05	173
	Z40	PL9	3	05:25	14:59	200
	Z41	PL10	3	06:34	14:59	203
	Z42	PL11	3	06:11	15:34	204
	Z43	PL12	3	05:45	14:00	200
25	Z44	PL13	3	05:40	14:00	190
	Z45	PL14	3	05:30	14:40	174
	Z46	PL17	3	05:40	14:58	203
	Z47	PL1	4	05:40	14:20	209
	Z48	PL4	4	05:00	12:50	215
	Z49	PL10	4	05:05	13:51	210

30

Таблица 3

Размер растекания (ABM) в мм и начало/конец загустевания в минутах (мин) и секундах (сек)

Штукатурный гипс №	Вид штукатурного гипса	Происхождение	Страна	Соотношение вода/вяжущее вещество
1	Смесь природного штукатурного гипса и штукатурного гипса REA	Ипхофен	Германия	0,6
35	Природный штукатурный гипс	Воскресенск	Российская Федерация	0,55
3	Природный штукатурный гипс	Самара	Российская Федерация	0,58
4	Штукатурный гипс REA	Шпремберге	Германия	0,7

Таблица 4

40

Используемый штукатурный гипс (содержит главным образом бета-полугидрат $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$) 1-4, вид продукции (REA = штукатурный гипс из установок по обессериванию дымовых газов), происхождение и величина вода/вяжущее вещество.

В таблице 3 показано, что с одной стороны, при соотношении Ра к Рб согласно настоящему изобретению сильная задержка начала загустевания/конца загустевания сокращалась во всех примерах по сравнению с Ра, взятым в отдельности.

45

С другой стороны, размер растекания и, следовательно, обрабатываемость и текучесть композиций штукатурного гипса были сильно улучшены по сравнению с применением Рб, взятого в отдельности; в частности, при соотношении от 90:10 до 70:10 размер растекания Ра, взятого в отдельности, был достигнут или даже превышен.

Такое удивительное поведение проявляется в случае штукатурных гипсов самого разного географического происхождения (Германия, Российская Федерация), а также в случае штукатурных гипсов различных видов (природного штукатурного гипса, REA штукатурного гипса).

5

Формула изобретения

1. Применение полимерной смеси, содержащей по меньшей мере один полимер Ра и по меньшей мере один полимер Рб, в качестве диспергатора для композиций штукатурного гипса, при этом каждый из полимеров Ра и Рб представляет собой полимер Р, содержащий:

10

а) основную цепь, содержащую углеводородные группы,

б) по меньшей мере одну боковую цепь, содержащую по меньшей мере одну кислотную группу, выбранную из группы, состоящей из группы карбоновой кислоты, группы сульфоновой кислоты, группы фосфоновой кислоты, группы фосфорной кислоты или одной из их солей, и

15

с) по меньшей мере одну боковую цепь, содержащую по меньшей мере одну полиоксиалкиленовую группу, при этом полиоксиалкиленовая группа связана с основной цепью с помощью соединительного участка, который содержит по меньшей мере одну сложноэфирную, амидную или имидную группу;

20

причем содержание кислоты в полимере Ра составляет от 1,5 до 4, предпочтительно от 1,7 до 3,5 ммоль кислотных групп на 1 г полимера, а содержание кислоты в полимере Рб составляет от 0,5 до 1,4, предпочтительно от 0,9 до 1,2 ммоль кислотных групп на 1 г полимера,

25

при этом массовое отношение полимера Ра к полимеру Рб составляет 50-95 : 5-50, предпочтительно 60-90 : 10-40, особенно предпочтительно 70-90 : 10-30, и

при этом композиция штукатурного гипса представляет собой композицию минеральных вяжущих веществ, содержащую по меньшей мере 30% масс. штукатурного гипса относительно общей массы минерального вяжущего вещества.

30

2. Применение по п. 1, характеризующееся тем, что указанная композиция штукатурного гипса содержит по меньшей мере 50% масс., предпочтительно по меньшей мере 70% масс. штукатурного гипса относительно общей массы минерального вяжущего вещества.

3. Применение по п. 1, характеризующееся тем, что штукатурный гипс представляет собой сульфат-β-полугидрат кальция.

35

4. Применение по п. 1, характеризующееся тем, что суммарная масса полимеров Ра и Рб составляет от 0,005 до 5% масс., предпочтительно от 0,05 до 0,5% масс. относительно общей массы минерального вяжущего вещества.

5. Применение по п. 1, характеризующееся тем, что кислотная группа в б) представляет собой группу карбоновой кислоты.

40

6. Применение по п. 1, характеризующееся тем, что молекулярная масса Mw полимера Р составляет от 10000 до 150000 г/моль, предпочтительно от 15000 до 100000 г/моль, особенно предпочтительно от 25000 до 80000 г/моль.

7. Применение по п. 1, характеризующееся тем, что по меньшей мере одна полиоксиалкиленовая группа представляет собой или содержит полиоксиэтиленовую группу.

45

8. Применение по любому из пп. 1-7, характеризующееся тем, что полимер Р содержит:

а) по меньшей мере одно кислотное звено А с формулой (I);



b') по меньшей мере одно структурное звено В с формулой (II);



и, возможно,

c') по меньшей мере одно дополнительное структурное звено С;

где каждый R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют собой Н, COOM, CH_2COOM или алкильную группу с 1-5 атомами углерода,

где каждый R^3 независимо представляет собой Н, CH_3 , COOM или CH_2COOM ; и

где каждый R^4 независимо представляет собой группу карбоновой кислоты, сульфоновой кислоты, фосфорной кислоты или фосфоновой кислоты или одной из их солей;

или где R^3 образует кольцо с R^4 с образованием $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$;

где М представляет собой Н, щелочной металл, щелочноземельный металл, аммоний, катион аммония или их смеси;

где каждый R^5 независимо представляет собой группу с формулой (III)



где R^7 представляет собой сложноэфирный, амидный или имидный соединительный участок, предпочтительно $-\text{COO}-$ или $-\text{CO}-\text{NH}-$,

где R^8 представляет собой C_2-C_6 алкиленовую группу, предпочтительно C_2-C_6 алкиленовую группу или их смесь,

где R^9 представляет собой Н, C_1-C_{12} алкильную или циклоалкильную группу, C_7-C_{20} алкиларильную или аралкильную группу, или замещенную или незамещенную арильную группу, или одновалентную органическую группу с 1-30 атомами углерода, возможно содержащую гетероатомы;

где каждый x независимо представляет собой 0 или 1;

где каждый y независимо представляет собой от 10 до 250;

и где каждый R^6 независимо представляет собой Н, CH_3 , COOM, CH_2COOM или заместитель, такой как определено для R^5 .

9. Применение по п. 8, характеризующееся тем, что R^1 , R^2 , R^3 и R^6 представляют собой Н, и R^4 представляет собой COOM.

10. Применение по п. 8, характеризующееся тем, что x представляет собой 0.

11. Применение по п. 8, характеризующееся тем, что полимер Ра содержит от 50 до 99,5 мол. %, предпочтительно от 70 до 99 мол. % кислотного звена А с формулой (I), от 0,5 до 50 мол. %, предпочтительно от 1 до 30 мол. % структурного звена В с формулой

(II) и, возможно, от 0 до 49 мол. % структурного звена С, в каждом случае относительно общего молярного содержания структурных звеньев А, В и С в полимере Ра.

12. Применение по п. 8, характеризующееся тем, что полимер Рb содержит от 40 до 99,5 мол. %, предпочтительно от 50 до 75 мол. % кислотного звена А с формулой (I),
5 от 0,5 до 60 мол. %, предпочтительно от 20 до 50 мол. % структурного звена В с формулой (II) и, возможно, от 0 до 49 мол. % структурного звена С, в каждом случае относительно общего молярного содержания структурных звеньев А, В и С в полимере Рb.

13. Применение полимерной смеси, содержащей по меньшей мере один полимер Ра
10 и по меньшей мере один полимер Рb, которые описаны в качестве полимерной смеси в любом из пп. 1-12, для получения формованного изделия из штукатурного гипса.

14. Смесь, содержащая минеральное вяжущее вещество и по меньшей мере 30% масс. штукатурного гипса относительно общей массы минерального вяжущего вещества, и полимерную смесь, содержащую по меньшей мере один полимер Ра и по меньшей мере
15 один полимер Рb, которые описаны в качестве полимерной смеси в любом из пп. 1-12.

15. Диспергатор для композиции штукатурного гипса, содержащий:

(i) от 1 до 95% масс. полимерной смеси, содержащей по меньшей мере один полимер Ра и по меньшей мере один полимер Рb, которые описаны в качестве полимерной смеси
в любом из пп. 1-12, и

20 (ii) от 0 до 95% масс. воды.

25

30

35

40

45