



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107074655 B

(45)授权公告日 2019.10.18

(21)申请号 201580056538.7

(22)申请日 2015.10.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107074655 A

(43)申请公布日 2017.08.18

(30)优先权数据
62/073366 2014.10.31 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.04.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/055875 2015.10.16

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/069289 EN 2016.05.06

(73)专利权人 罗门哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚州
专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

(72)发明人 A·M·莫里斯 T·奥斯瓦德

M·J·拉德勒尔 H·沈 W·W·蔡

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 胡嘉倩 陈哲锋

(51)Int.Cl.
C04B 24/26(2006.01)
C04B 24/34(2006.01)
C04B 24/30(2006.01)
C04B 28/04(2006.01)
C09K 8/467(2006.01)

(56)对比文件
CN 102557517 A,2012.07.11,
US 2004/0072939 A1,2004.04.15,
US 6180689 B1,2001.01.30,

审查员 万红波

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

用于水泥、砂浆和石膏中的双组份合成保水
剂以及流变改性剂

(57)摘要

本发明提供可用作水泥、石膏或砂浆组合物中的纤维素醚的替代物的组合物,其包含i)非离子或基本上非离子的乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物,其具有侧接或侧链聚醚基团并且具有140,000g/mol至50,000,000g/mol的相对重均分子量;和ii)芳香族辅因子,其含有一个或多个酚系基团,如儿茶酚鞣酸、酚醛树脂、多酚和萘酚,或者与一个或多个具有至少一个硫酸基团的芳香族基团的组合,如萘磺酸盐醛缩合物聚合物、聚(苯乙烯-共-苯乙烯磺酸盐)共聚物和木质素磺酸盐,优选支链辅因子,包括酚醛树脂、醛缩合物聚合物和木质素磺酸盐。所述组合物可以包含i)和ii)的干燥粉末共混物、i)和ii)的单一干燥粉末,或者水性混合物。

1. 一种可用作水泥、石膏或砂浆组合物中的纤维素醚的替代物的组合物,其包含i) 一种或多种非离子或基本上非离子的乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物,所述刷状聚合物具有侧接或侧链聚醚基团并且具有140,000g/mol至50,000,000g/mol的相对重均分子量;以及ii) 一种或多种芳香族辅因子,其含有一个或多个酚系基团,或者与一个或多个具有至少一个硫酸基团的芳香族基团的组合;

其中,术语“基本上非离子”意指基于聚合物中的总固体,在每克聚合物中,在pH1至14下含有少于 10×10^{-4} mol的添加的阴离子或阳离子带电单体或聚合物重复单元的聚合物组合物。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中i) 刷状聚合物固体的总量与ii) 芳香族辅因子固体的总量的重量比是在1:0.5至1:10范围内。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述ii) 一种或多种芳香族辅因子选自萘磺酸盐醛缩合物聚合物、聚(苯乙烯-共-苯乙烯磺酸盐)共聚物、木质素磺酸盐、儿茶酚鞣酸、酚醛树脂、多酚、萘酚及其混合物。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述i) 一种或多种乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物的相对重均分子量是150,000g/mol至5,000,000g/mol。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述i) 一种或多种乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物具有选自烷氧基聚(乙二醇)基团或聚乙二醇基团的侧接或侧链聚醚基团。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述i) 一种或多种刷状聚合物的所述侧接或侧链聚醚基团中的醚基团的平均数量在1.5个至50个醚基团范围内。

7. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述i) 一种或多种刷状聚合物选自聚乙氧基化聚乙烯醇;具有侧接或侧链聚醚基团的大分子单体a)的均聚物,一种或多种大分子单体a)与一种或多种单体b)的共聚物,所述单体b)选自(甲基)丙烯酸低级烷基(C_1 至 C_4)烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、二烯属不饱和交联剂单体及其混合物。

8. 根据权利要求7所述的组合物,其中至少一种i) 刷状聚合物是一种或多种大分子单体a)与一种或多种单体b)的共聚产物,并且按用于制备所述i) 刷状聚合物的单体的重量计,单体b)的总共聚产物是以所述i) 刷状聚合物的0.1重量%至40重量%的量存在。

9. 根据权利要求1所述的组合物,其包含以下中的任一种:

单一干燥粉末;

所述i) 一种或多种粉末状刷状聚合物和所述ii) 一种或多种粉末状芳香族辅因子的干燥粉末共混物;或者

水性混合物。

10. 根据权利要求1所述的组合物,其还包含水硬性水泥或石膏,其中按总水泥固体计,所述ii) 一种或多种固体状芳香族辅因子的总量在0.1重量%至10重量%范围内。

11. 一种使用根据权利要求1所述的组合物的方法,其包括以下中的任一种:

a) 在剪切的存在下,将所述组合物以干燥粉末共混物、单一干燥粉末、水性混合物或其混合物形式加入到湿的水硬性水泥或石膏中以形成水泥、砂浆或石膏,或者;

b) 首先将所述i) 一种或多种刷状聚合物以任一种形式加入到湿的水硬性水泥、砂浆或石膏中,然后在剪切的存在下加入ii) 一种或多种芳香族辅因子以形成水泥、砂浆或石膏;然后,

将如此形成的所述水泥、砂浆或石膏施加到基材上。

用于水泥、砂浆和石膏中的双组份合成保水剂以及流变改性剂

[0001] 本发明涉及用作水泥混合物和干混组合物中的纤维素醚的替代物的双组分合成聚合物组合物。更具体地说,本发明涉及组合物及其制备方法,所述组合物包含i) 非离子或基本上非离子的乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物,其具有侧接或侧链聚醚基团,优选烷氧基聚(亚烷基二醇)基团,和ii) 一种或多种芳香族辅因子,例如聚(萘磺酸盐)醛树脂。最后,本发明涉及在水泥或混凝土混合物或干混组合物中使用组合物的方法。

[0002] 纤维素,包括纤维素醚,作为粘度调节剂(VMA)添加剂是众所周知的,因为在向其引入水后其具有增稠和保水性能。其用于混凝土混合物中,例如,用于油气生产的固井井壳,以及用于得自干混的砂浆中,如水泥基砖瓦粘合剂(CBTA)。由纤维素醚提供的增稠作用依赖于其作为刚性聚合物链的性质,包括其高回转半径(Rg)和高持久长度(PL)。与减水剂和带电增稠剂不同,纤维素醚在使用中不会滚成球,但保持松散卷曲。这种增稠避免了增稠剂在水泥或砂浆中絮凝或吸附于碱性颗粒上;这种现象可以从纤维素醚聚合物相互之间松散地结合并在其间保留水的事实看出。这种保水性使砂浆能够湿润施加到吸湿基材(例如石头、石头结构、混凝土砖或粘土砖墙)上,并且在砂浆干燥之前适当地凝固。此外,由纤维素醚提供的增稠和保水作用具有剂量依赖性;因此含有纤维素醚的组合物的粘度在使用中是高度可控的。然而,已知纤维素醚会延迟水泥凝固反应。这种延迟的凝固将导致较低的性能。

[0003] 纤维素醚通过非常昂贵的多步骤方法由植物来源例如木浆制成;目前,用于制造纤维素醚的单一生产线的成本可以达到数亿美元。在世界各地,只有少量植物可以用来制造纤维素醚。随着对用于水泥的纤维素醚的需求的增长,特别是在亚洲,需要增加供应。可以替代传统纤维素醚并且可以以较少的资本密集方式生产的材料将满足这一需求。

[0004] Dierschke等人的美国专利公开号2011/0054081公开了分散剂组合物,其包含含有缩聚产物的磷酸化结构单元和至少一种选自具有聚醚侧链的支链梳状聚合物、萘磺酸盐甲醛缩合物和三聚氰胺磺酸盐-甲醛缩合物的分散剂组分。发现所述组合物作为不会过度延迟凝固的减水剂用于水性粘合剂混合物中。该公开仅提供了可商购的梳状聚合物的实例(参见[0239]),并没有公开用于制备可合理地发现用作粘度调节剂的刷状聚合物或梳状聚合物或者可以有效地提供纤维素醚的保水性或增稠性的组合物的方法。此外,已知的超增塑剂不能作为纤维素醚的替代物,因为其不容易使水泥混合物或砂浆增稠;相反,超增塑剂降低水泥混合物和砂浆的粘度(“流化”-参见[0007]),并且表现出减水性而不是保水性。

[0005] 本发明人试图解决制备粘度调节剂的问题,所述粘度调节剂赋予纤维素醚在水泥和砂浆中的增稠和保水性能,但不需要制造纤维素醚的资本费用。

[0006] 发明声明

[0007] 1. 根据本发明,可用作水泥、石膏或砂浆组合物中的纤维素醚的替代物的组合物,所述组合物包含i) 一种或多种非离子或基本上非离子的乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物,其具有侧接或侧链聚醚基团,优选烷氧基聚(乙二醇)基团或聚乙二醇基团,并且所述刷状聚合物的相对重均分子量(相对Mw)为140,000g/mol至50,000,000g/mol,或者,优选为,250,

000g/mol或更大,或者,更优选为300,000g/mol或更大,或者,优选为,5,000,000g/mol或更小,或者,甚至更优选为,2,500,000或更小,以及ii)一种或多种芳香族辅因子,其包含一个或多个酚基基团或,组合地,包含一个或多个具有至少一个硫酸基团的芳香族基团,如例如聚(萘磺酸盐)甲醛缩合物树脂或苯乙烯磺酸盐(共)聚物。优选地,所述组合物包含不超过一个甲醛缩合物树脂。

[0008] 2. 根据本发明,如上述项目1所述的组合物,i) 刷状聚合物固体的总量与ii) 芳香族辅因子固体的总量的重量比范围为1:0.25至1:10,或者,优选为,1:1至1:5。优选地,其中所述i) 一种或多种刷状聚合物是乙氧基化聚乙烯醇(乙氧基化PVOH) 刷状聚合物,i) 刷状聚合物固体与ii) 芳香族辅因子固体的总量的重量比为1:2至1:3;并且,优选地,其中i) 一种或多种乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物的相对重均分子量大于750,000,i) 刷状聚合物固体与ii) 芳香族辅因子固体的总量的重量比为1:1至1:2。

[0009] 3. 根据本发明,如上述项目1或2所述的组合物,其中所述ii) 一种或多种芳香族辅因子选自萘磺酸盐醛缩合物聚合物如 β -萘磺酸盐甲醛缩合物聚合物,如 β -萘磺酸盐树脂(BNS)、聚(苯乙烯-共-苯乙烯磺酸盐)共聚物、木质素磺酸盐、儿茶酚鞣酸、酚醛树脂如苯酚甲醛树脂、多酚、萘酚如2-萘酚,及其混合物;优选地,芳香族辅因子是支链的,更优选为BNS。

[0010] 4. 根据上述项目1至3中任一项所述的本发明组合物,其中所述i) 一种或多种刷状聚合物的侧接或侧链聚醚基团中的醚基团的平均数量为1.5个至100个醚基团,或者,1.5个至50个醚基团,或者,优选为,3个至40个醚基团,或者,更优选为,5个至25个醚基团。

[0011] 5. 根据上述项目1至4中任一项所述的本发明的组合物,其中所述i) 一种或多种刷状聚合物选自乙氧基化聚乙烯醇;具有侧接或侧链聚醚基团的大分子单体a) 的均聚物,如聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、烷氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、疏水性 C_{12} - C_{25} 烷氧基聚(亚烷基二醇)(甲基)丙烯酸酯,并且,优选为,聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯和甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯;一种或多种大分子单体a) 与一种或多种单体b) 的共聚物,所述单体b) 选自(甲基)丙烯酸低级烷基(C_1 - C_4) 烷基酯,优选为,甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯;(甲基)丙烯酸羟烷基酯,优选为,甲基丙烯酸羟乙酯;二烯属不饱和交联剂单体;及其混合物。

[0012] 6. 根据上述5中所述的本发明的组合物,其中所述一种或多种i) 刷状聚合物中的至少一种是一种或多种大分子单体a) 与一种或多种单体b) 的单体混合物的共聚产物,其中一种或多种单体b) 的共聚产物以基于用于制备所述i) 刷状聚合物的单体的重量之多至80重量%,或0.1重量%至70重量%,或者,优选为,0.1重量%至40重量%,或者,更优选为,0.1重量%至20重量%的量存在于所述刷状聚合物中。

[0013] 7. 根据上述1至6中任一项所述的本发明的组合物,其中所述i) 一种或多种刷状聚合物中的至少一种具有20摩尔%至100摩尔%,或30摩尔%至99.9摩尔,或40摩尔%至70摩尔%或,优选为70摩尔%至99.9摩尔%的含侧接或侧链聚醚基团的单体的共聚残基,如大分子单体a) 的共聚残基。

[0014] 8. 根据上述1至5中任一项所述的本发明的组合物,其中所述i) 一种或多种刷状聚合物中的至少一种是由聚乙烯醇和环氧乙烷的反应混合物制成的乙氧基化聚乙烯醇(乙氧基化PVOH),其中环氧乙烷以基于聚乙烯醇和环氧乙烷的总重量之20重量%至98重量%,或者,优选为,50重量%至95重量%,或者,更优选为,70重量%至90重量%的量存在。

[0015] 9. 根据上述1至8中任一项所述的本发明组合物,其包含单一干燥粉末、作为粉末的i)一种或多种刷状聚合物与作为粉末的ii)一种或多种芳香族辅因子的干燥粉末共混物或者水性混合物。

[0016] 10. 根据上述1至9中任一项所述的组合物,其还包含水硬性水泥或石膏,其中作为固体的i)一种或多种刷状聚合物的总量为基于总水泥固体的0.05重量%至2重量%,或者,优选为,0.1重量%至1重量%,或者,更优选为,0.2重量%至0.5重量%。

[0017] 11. 根据上述1至9中任一项所述的组合物,其还包含水硬性水泥或石膏,其中作为固体的i)一种或多种芳香族辅因子的总量为基于总固体的0.1重量%至10重量%,或者,优选为,0.2重量%至5重量%,或者,更优选为,0.2重量%至2重量%。

[0018] 12. 根据如上述9至11中任一项所述的本发明的组合物,其包含单一干燥粉末或干燥粉末共混物与储存稳定的干水硬性水泥或石膏的干混合物,以使得加入水而形成湿水硬性水泥、砂浆或石膏并使得干混合物在室温,50%相对湿度和标准压力下在密封容器中储存30天后,不会成块或凝块。

[0019] 13. 根据本发明,用于制备根据上述项目1至9中任一项所述的组合物的方法,包括以下任意一个:

[0020] 干燥或获得作为粉末的i)一种或多种刷状聚合物和ii)一种或多种芳香族辅因子的每一种并将其混合以形成干燥粉末共混物;

[0021] 干燥i)一种或多种刷状聚合物和ii)一种或多种芳香族辅因子的水性混合物以形成单一干燥粉末,优选地,通过将其一起喷雾干燥;或者

[0022] 以粉末或水性混合物的形式加入到i)一种或多种刷状聚合物和ii)一种或多种芳香族辅因子的水性混合物中。

[0023] 14. 根据本发明,使用根据上述项目1至9中任一项所述的组合物的方法,包括a)或b)中任意一种:

[0024] a) 在剪切的存在下,将以干燥粉末共混物、单一干燥粉末、水性混合物或其混合物中任一种形式的组合物加入到湿的水硬性水泥或石膏中以形成水泥、砂浆或石膏,或b) 首先将i)一种或多种任意形式的刷状聚合物加入到湿的水硬性水泥、砂浆或石膏中,然后加入ii)一种或多种芳香族辅因子,优选地,作为水性混合物以形成水泥、砂浆或石膏;接着

[0025] 将如此形成的水泥、砂浆或石膏施加到基材上。可进一步使所施加的砂浆固化。

[0026] 如本文所用的,术语“丙烯酸类或乙烯基聚合物”是指 α, β -烯属不饱和单体的加成聚合物,所述单体如例如(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸羟烷基酯、乙烯基酯、乙烯基醚和含聚乙氧基团的单体,如,例如甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯(MPEG(M)A)或聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯(PEG(M)A)和烯丙基聚乙二醇(APEG)。

[0027] 如本文所用的,短语“水性”包括水和基本上由水和水混溶性溶剂构成的混合物,优选地,这样的混合物具有基于水和任何水混溶性溶剂的总重量之超过50重量%的水。

[0028] 如本文所用的,除非另有说明,否则术语刷状聚合物的“侧接或侧链聚醚基团中的醚基团的平均数量”是指制造商的文献中关于加成单体如大分子单体a)所给出的醚基团数量,或者在如所示的乙氧基化聚乙烯醇的情况下,用于制备乙氧基化PVOH的反应混合物中所包含的每个醇基团的醚基团的所计算的平均数量或者实际上与PVOH反应以制备乙氧基化PVOH的醚基团化合物的质量,根据PVOH中羟基基团的%或数量进行调节。由于这是平均

数,任何一个侧接或侧链聚醚基团中醚基团的实际数量将会有所不同;一些刷状聚合物重复单元可能根本不具有侧链或侧接聚醚基团。

[0029] 如本文所用的,短语“基于总固体”是指与水性组合物中所有非挥发性成分包括合成聚合物、天然聚合物、酸、消泡剂、水硬性水泥、填料、其它无机材料以及其它非挥发性添加剂的总重量相比,任何给定成分的重量。水、氨和挥发性溶剂不被认为是固体。

[0030] 如本文所用的,术语“基于单体的总重量”是指与用于制备聚合物的加成单体(例如乙烯基单体)相比,聚合物或其部分的量。

[0031] 如本文所用的,术语给定单体的“共聚残基”是指聚合物中对应于该单体的聚合产物。例如,mPEGMA(甲氧基聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯)单体的共聚残基是通过酯基与聚合形式的甲基丙烯酸连接的聚乙二醇侧链,即不具有双键,位于加成聚合物主链中或一端。

[0032] 如本文所用,术语“干混合物”是指不含添加水的干组合物并且其含有未反应的无机粉末,例如波特兰水泥粉末、石膏粉末或火山灰粉末,其将形成水硬性水泥或石膏或者其湿润时将会固化。干混合物可以包括干燥的有机组分,如含有侧接或侧链聚醚基团的刷状聚合物、纤维素醚、芳香族辅因子、聚羧酸酯醚或水可再分散聚合物粉末(RDP)。

[0033] 如本文所用的,短语“水硬性水泥”意指在水分存在下固化的任何无机材料,包括,例如,水泥、火山灰、石膏、地质聚合物(geopolymer)和碱性硅酸盐,例如水玻璃。

[0034] 如本文所用的,短语“砂浆”意指含有水硬性粘合剂的湿润的可涂抹或可倾倒的混合物。

[0035] 如本文所用的,关于刷状聚合物的短语“非离子”意指用于制备聚合物的单体没有pH 1至14的下具有阴离子或阳离子电荷。

[0036] 如本文所用的,术语“侧接”基团是指聚合物的侧链或共价连接到聚合物的主链并且不是端基的基团。

[0037] 如本文所用的,除非另有说明,否则短语“聚合物”包括来自两种或多于两种的不同单体的均聚物和共聚物,以及分段和嵌段共聚物。

[0038] 如本文所用的,术语“储存稳定”意指对于给定的粉末添加剂组合物或干混合物,粉末在室温、50%相对湿度和标准压力下,在密封容器中储存30天后,将不会成块或凝块。

[0039] 如本文所用的,术语“基本上非离子”意指基于聚合物中的总固体,在每克聚合物中,在pH 1至14下含有少于 10×10^{-4} mol的添加的阴离子或阳离子带电单体或聚合物重复单元(例如,纤维素聚合物中的糖单元或加成聚合物中的单体聚合残基),或者,优选为 5×10^{-5} mol/g聚合物或更少的聚合物组合物。这样的聚合物通过使不含阴离子或阳离子带电单体的单体混合物聚合来制备。作为杂质存在于用于制备本发明的刷状聚合物的非离子单体(如大分子单体a)或单体b)中的阴离子或阳离子单体不应被认为是“添加”的阴离子或阳离子带电单体。

[0040] 如本文所用的,术语“硫酸基团”意指任何硫酸盐、磺酸盐、亚硫酸盐和亚硫酸氢盐基团,如偏亚硫酸氢盐。

[0041] 如本文所用的,术语“使用条件”是指给定组合物可以使用或储存的标准压力和环境温度。

[0042] 如本文所用的,除非另有说明,否则术语“相对重均分子量”或“Mw”是使用配备有设置在40℃的温度下的差示反射指数检测器的Agilent 1100GPC系统(安捷伦科技,列克星

敦,MA (Agilent Technologies, Lexington, MA)) 测定的相对分子量(相对MW)。将在40℃下串联的两个柱子,一个为具有7 μ m亲水性聚甲基丙烯酸酯珠的TSKgel G2500PWXL并且另一个为具有13 μ m亲水性聚甲基丙烯酸甲酯珠的TSKgel GMPWXL,用于聚合物分离。作为水性流动相,使用用NaOH将pH调节至7.0的20mM磷酸盐缓冲水溶液组合物以1mL/min的流速进行分离。使用Varian Cirrus GPC/SEC软件3.3版(瓦里安公司,帕洛阿尔托,CA (Varian, Inc., Palo Alto, CA)) 来测定MW平均值。使用来自美国聚合物标准 (Mentor, OH) 的聚丙烯酸标准品来校准GPC系统并产生校准曲线。在测定相对MW时,将校准曲线用于随后的(相对)MW计算,例如,用于将重均分子量分配给乙氧基化PVOH聚合物。

[0043] 如本文所用的,除非另有说明,否则术语“重量%”或“重量百分比”意指基于固体的重量百分比。

[0044] 单数形式“一个(a)”,“一种(an)”和“所述(the)”包括复数指示物,除非上下文另有明确规定。除非另有定义,否则本文使用的术语具有与本领域技术人员通常理解的相同的含义。

[0045] 除非另有说明,否则任何含括号的术语可替代地指整个术语,如同不存在括号一样,没有包含在括号中的术语,以及各替代物的组合。因此,术语“(甲基) 丙烯酸酯”可替代地包含丙烯酸甲酯,或丙烯酸酯或其混合物。

[0046] 涉及相同组分或性质的所有范围的端点都包含端点且可独立地进行组合。因此,例如,所公开的重均分子量范围为140,000g/mol至50,000,000g/mol,或者,优选为250,000g/mol或更大,或者,更优选为300,000g/mol或更大,或者,优选为5,000,000g/mol或更小,或者,甚至更优选为2,500,000g/mol或更小,这意味着,这些分子量为140,000g/mol至250,000g/mol、140,000g/mol至300,000g/mol、140,000g/mol至2,500,000g/mol、140,000g/mol至50,000,000g/mol、140,000g/mol至5,000,000g/mol,或者,优选为250,000g/mol至300,000g/mol,或者,优选为250,000g/mol至2,500,000g/mol,或者,250,000g/mol至50,000,000g/mol,或者,优选为250,000g/mol至5,000,000g/mol,或者,更优选为300,000g/mol至2,500,000g/mol,或者,优选为300,000g/mol至5,000,000g/mol,或者,300,000g/mol至50,000,000g/mol,或者,优选为2,500,000g/mol至5,000,000g/mol或5,000,000g/mol至50,000,000g/mol的任何或所有分子量。

[0047] 除非另有说明,否则温度和压力的条件是室温和标准压力,也称为“环境条件”。水性粘合剂组合物可以在不同于环境条件的条件下干燥。

[0048] 本发明提供了部分或全部替代纤维素醚作为水硬性水泥例如水泥、砂浆和石膏组合物中的保水剂和增粘剂的组合物。本发明的刷状共聚物与本发明的芳香族辅因子在非离子相互作用下有效复合,产生在砂浆、水泥和石膏中的增稠和保水性,这是与在加入相同量的纤维素醚时所观察到的那些相同的作用不相上下的。乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物具有高的Mw和侧接或侧链聚醚基团,如聚乙二醇,其与芳香族辅因子相复合,所述芳香族辅因子如 β -萘磺酸盐甲醛缩合物聚合物(BNS)、聚(苯乙烯-共-苯乙烯磺酸盐)共聚物、多酚如苯酚醛缩合物和木质素磺酸盐。此外,这样的刷状聚合物,像纤维素醚一样,对无机或水硬性水泥表面具有最小的离子吸附性能,从而能够在水性无机和水硬性水泥组合物中保水。在水中,所得刷状聚合物和芳族辅因子组合物在低浓度下具有非常高的溶液粘度,并且在砂浆、灰泥和水泥混合物中提供高粘度和有效的保水性,而没有不期望的凝固延迟量。实际上,本

发明的组合物表现出与羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 材料 Methocel™ F75M 纤维素醚 (Dow, Midland, MI)) 类似的低剪切溶液粘度。在常规的水泥砖瓦粘合剂 (CBTA) 砂浆配方中, 组合物提供与相同剂量水平下的 HPMC 相似的当量砂浆稠度和保水性。并且当与相同剂量水平的 HPMC 相比时, 本发明组合物中水泥或砂浆的凝固速率延迟显著降低。此外, 本发明的合成乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物提供比纤维素醚更加一致的产品, 所述纤维素醚来自本质上是高度可变的天然来源材料。

[0049] 本发明的辅因子可以是一个或多个并且至多 1,000,000, 或至多 100,000, 或优选为两个或更多个, 或者, 更优选为三个或更多个芳香族基团或酚基基团如例如酚基或萘酚基的任何化合物、聚合物或低聚物, 其中当芳香族辅因子具有除酚基以外的芳香族基团时, 其还包含至少一个硫酸基团。优选地, 本发明的芳香族辅因子具有一个或多个芳香族基团和至少一个硫酸基团, 或者, 更优选为两个或更多个这样的组合。这些辅因子可以包括 BNS、苯乙烯磺酸盐 (共) 聚合物和木质素磺酸盐, 以及酚醛树脂、鞣酸和萘酚。

[0050] 本发明的低聚或聚合芳香族辅助因子在 10% 至 100%, 或者, 优选为 30% 至 100%, 或者, 更优选为 50% 至 100% 或 60% 至 100% 的低聚物或聚合物的重复单元上具有芳香族或酚基团。例如, 酚甲醛树脂或萘磺酸盐醛树脂 (例如 BNS) 中的每一种均被认为是在 100% 的其重复单元中分别具有酚基或芳香族基团的均聚物或低聚物。优选地, 在具有组合的芳香族和硫酸基团的低聚物或聚合物中, 大于 30 重量%, 或者, 优选地, 大于 50 重量% 的芳香族基团伴随有硫酸基团, 如, 例如, 聚 (苯乙烯-共-苯乙烯磺酸盐) 共聚物, 其是基于用于制备共聚物的乙烯基单体的总摩尔数的大于 30 摩尔% 的苯乙烯磺酸盐的共聚产物。

[0051] 芳香族辅因子可以是直链的, 如在含苯乙烯磺酸盐的聚合物中, 并且优选地是支链的, 如在任何缩合树脂, 如萘磺酸盐醛或酚醛缩合物、鞣酸或木质素磺酸盐中。

[0052] 当芳香族辅因子是直链的时, 其优选分子量为 600,000 至 10,000,000。

[0053] 芳香族辅因子的合适实例是市售的, 包括 Melcret™ 500 粉末 (BASF, Ludwigshafen, DE) 及其液体形式, Melcret™ 500L (BASF) 液体。两者都是 BNS 聚合物或低聚物。

[0054] 本发明的乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物可以包含任何这样的具有侧接或侧链聚醚基团, 优选为, 聚乙二醇或烷氧基聚 (乙二醇) 的聚合物。侧接或侧链聚醚基团有助于聚合物成为水溶性的或至少成为水可分散的。这样的侧接或侧链聚醚基团可以是, 例如, 以羟基、甲基、乙基或任何其它非离子基团封端的聚亚烷基二醇侧链。侧链可以是纯亚烷基二醇 (EO、PO、BO 等) 或其混合物。合适的侧接或侧链聚醚基团可以选自聚亚烷基二醇如聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇或其两个或更多个的共聚醚; 烷氧基聚 (亚烷基二醇) 如甲氧基聚 (亚烷基二醇)、乙氧基聚 (亚烷基二醇) 及其组合。

[0055] 优选地, 本发明的刷状聚合物中的侧接或侧链聚醚基团中的醚基的平均数量为 3 个至 25 个, 或者, 更优选为 5 个至 15 个醚基或亚烷基二醇基。

[0056] 优选地, 本发明的刷状聚合物的侧接或侧链聚醚基团中的醚基是乙氧基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 基团。

[0057] 本发明的乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物的主链由丙烯酸或甲基丙烯酸酯或乙烯基酯的重复单元组成; 然而, 重复单元不限于此。本发明的乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物也可以使用任何其它不饱和单体如乙烯基、烯丙基-、异戊二烯基-基团合成。

[0058] 具有侧接或侧链聚醚基团的丙烯酸类刷状聚合物的实例是具有侧接或侧链聚醚基团的丙烯酸酯或丙烯酰胺大分子单体a)的(共)聚合物。这样的大分子单体a)具有大的侧接亲水基团,例如聚乙二醇,其可有助于聚合物成为水溶性的或至少成为水可分散的。

[0059] 具有侧接或侧链聚醚基团的合适的丙烯酸类刷状聚合物是a)基于用于制备聚合物的单体总重量的20重量%至100重量%,或40重量%至70重量%,或者,优选为30重量%或更多,或者,优选为至多80重量%,或者更优选为70重量%至99.9重量%,如90重量%或更多的一个或多个具有侧接聚醚基团的大分子单体a),如聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、烷氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、疏水性C₁₂至C₂₅烷氧基聚(亚烷基二醇),并且,优选为聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯和甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯与b)作为用于制备聚合物的单体的剩余部分,一种或多种乙烯基或丙烯酸类单体b)的聚合产物。

[0060] 用于制备本发明的丙烯酸类刷状聚合物的合适的大分子单体a)可以是具有所需数目的醚或亚烷基二醇单元的聚(亚烷基二醇)的任何大分子单体,如,例如具有2个至50个乙二醇单元的聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺、具有2个至50个丙二醇单元的聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺、具有2个至50个乙二醇单元的C₁₂至C₂₅烷氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺和,具有2个至50个丙二醇单元的C₁₂至C₂₅烷氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺、具有2个至50个总亚烷基二醇单元的聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺、具有2个至50个总亚烷基二醇的聚乙二醇-聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺、具有2-50个总亚烷基二醇单元的聚乙二醇-聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺、具有2个至50个总亚烷基二醇单元的聚丙二醇-聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺、具有2个至50个总亚烷基二醇单元的聚乙二醇-聚丙二醇聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺,具有2个至50个乙二醇单元的甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺、具有2个至50个丙二醇单元的甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺、具有2个至50个总亚烷基二醇单元的甲氧基聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺、具有2个至50个总亚烷基二醇单元的甲氧基聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺、具有2个至50个总亚烷基二醇单元的甲氧基聚乙二醇-聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺、具有2个至50个总亚烷基二醇单元的甲氧基聚乙二醇-聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺、具有2个至50个总亚烷基二醇单元的甲氧基聚丙二醇-聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺、具有2个至50个总亚烷基二醇单元的甲氧基聚乙二醇-聚丙二醇-聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺、具有2个至50个乙二醇单元的乙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯或其相应的(甲基)丙烯酰胺、具有2个至50个乙二醇单元的聚乙二醇(甲基)烯丙基醚或单乙烯基醚、具有2个至50个丙二醇单元的聚丙二醇(甲基)烯丙基醚或单乙烯基醚、具有2个至50个总亚烷基二醇单元的聚乙二醇-聚丙二醇(甲基)烯丙基醚或单乙烯基醚、具有2个至50个总亚烷基二醇单元的聚乙二醇-聚丁二醇(甲基)烯丙基醚或单乙烯基醚、具有2个至50个总亚烷基二醇单元的聚丙二醇-聚丁二醇(甲基)烯丙基醚或单乙烯基醚、具有2个至50个乙二醇单元的甲氧基聚乙二醇(甲基)烯丙基醚或单乙烯基醚、具有2个至50个丙二醇单元的甲氧基聚丙二醇(甲基)烯丙基醚或单乙烯基醚,以及衣康酸或马来酸的相应的单酯、单酰胺、二酯和二酰胺,或任何前述物质的

混合物。

[0061] 优选地,用于制备本发明的乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物的大分子单体a) 具有有3个至25个亚烷基二醇或醚单元或者5个至20个总醚单元的侧接或侧链聚醚基团。

[0062] 优选地,用于制备本发明的乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物的大分子单体a) 是甲基丙烯酸酯单体。

[0063] 更优选地,大分子单体a) 选自聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯(PEG(M)A)、甲氧基聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯(MPEG(M)A))或其混合物,特别是具有有5个至25个乙二醇单元,并且,更优选为7个至15个乙二醇单元的侧链的那些。

[0064] 用于制备本发明的丙烯酸类刷状聚合物的单体b) 可以选自(甲基)丙烯酸低级烷基(C₁至C₄)烷基酯,优选为甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯;(甲基)丙烯酸羟烷基酯,优选为甲基丙烯酸羟乙酯;二烯属不饱和交联剂单体,如聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇-二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、丙烯酸烯丙酯或甲基丙烯酸烯丙酯;及其组合。

[0065] 本发明的i) 刷状聚合物可以是交联的,并且可通过一种或多种大分子单体a) 和任何其它单体与基于用于制备聚合物的单体的总重量的0.01重量%至5重量%,或者,优选为,0.02重量%至2重量%的一种或多种二烯属不饱和交联剂单体共聚来制备,所述二烯属不饱和交联剂单体如(聚)二醇二(甲基)丙烯酸酯、像(聚)乙二醇二甲基丙烯酸酯或(聚)乙二醇二丙烯酸酯;丙烯酸烯丙酯或甲基丙烯酸烯丙酯;或其组合。

[0066] 优选地,为了确保本发明的乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物表现出保水性而不是水分减少,这样的聚合物基本上是非离子的。因此,这样的乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物是小于0.01重量%的任何添加的烯属不饱和羧酸或盐单体的聚合产物。

[0067] 本发明的乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物可以通过常规的自由基聚合法制备,如其中将单体反应物一次全部加入到反应容器中的一步聚合法(shot polymerization)。

[0068] 此外,可以在二烯属不饱和共聚单体如甲基丙烯酸烯丙酯或(聚)二醇二(甲基)丙烯酸酯存在下,通过大分子单体a) 的水性引发聚合来制备具有两个或更多个支链的乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物。

[0069] 优选地,为了制备高分子量乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物,用热引发剂如过硫酸盐或过酸进行水溶液聚合。

[0070] 优选地,为了制备高分子量乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物,在40℃至80℃,或者,更优选地,在71℃或更低的温度下在水溶液中进行聚合。

[0071] 更优选地,为了制备高分子量乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物,在40℃至80℃,或者,最优选地,在71℃或更低的温度下,用热引发剂在水溶液中进行聚合。

[0072] 最优选地,最高分子量的乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物在水溶液中以基于用于制备聚合物的单体(单体固体)的总重量之0.01重量%至1重量%,或者,甚至更优选为0.08重量%或更高的浓度与热引发剂聚合。

[0073] 此外,在各i) 含有一个、两个或多于两个引发基团的接枝基材,如,例如多官能引发剂,如聚溴苄基分子或聚溴乙酰基分子,ii) 用于从接枝基材开始的聚合的催化剂,如,例如金属溴化物盐如CuBr,以及iii) 催化剂的增溶配体的存在下,乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物可通过单体的有机溶剂溶液聚合,随后移除溶剂来制备。使用这样的方法制备的刷状聚合物具有与从基材接枝的引发基团的数量一样多的支链。在Wagman的美国专利号7,803,

873B2中公开了这样的聚合方法的实例。这样的聚合方法可以使用,例如,市售的1,1,1-三(2-溴异丁酰氧基甲基)乙烷(西格玛奥德里奇,圣路易,MO(SigmaAldrich,St.Louis,MO)),在溴化物保护的引发聚合中其具有三个引发位点,即,在多功能引发剂中的卤化物数量。卤化物可以用氯化物和/或碘化物代替。合适的接枝基材可以在碱存在下通过将含有上述侧接引发位点的硼酸与多羟基化合物缩合来制备。用于将侧链与用于制备这种刷状聚合物的接枝基材配对的合适的催化剂可以是通常用作聚合催化剂的金属的金属卤化物,优选为溴化铜或氯化铜,所述金属如铜、铁、锰、银、铂、钒、镍、铬、钨或钴。可以通过真空蒸馏移除有机溶剂聚合物溶液中的任何溶剂和未反应的单体,优选地,通过将聚合物沉淀到不相容的溶剂中,然后过滤。

[0074] 本发明的乙烯基刷状聚合物包括乙氧基化聚乙烯醇(乙氧基化PVOH)刷状共聚物,其可以通过将环氧乙烷接枝到水解的乙烯基酯(共)聚合物如水解的聚乙酸乙烯酯上来制备。水解的乙烯基酯(共)聚合物反应物的重均分子量Mw可以为50,000g/mol至1,000,000g/mol或,优选为100,000g/mol或更大,如制造商的文献中所报道的或者如通过使用聚乙烯醇标准品的凝胶渗透色谱法所测定的。

[0075] 用于制备本发明的乙氧基化PVOH的合适方法可以在,例如,Schmidt等人的美国专利号1971662A以及Halpern等人的US3052652A中找到,其公开了在水性悬浮液中的接枝。期望地,使用溶剂或稀释剂,其中PVOH最初为浆液,并且其中乙氧基化产物是可溶的,如Sharkey的美国专利号2434179A中所述。此外,乙氧基化PVOH刷状聚合物可以通过在合适的催化剂的存在下在有机溶剂溶液中接枝侧接或侧链聚醚基团来制备,如Aubrey的美国专利号2844570A中所述。

[0076] 部分水解的聚乙烯酯聚合物可以适当地水解至聚乙烯基酯聚合物中总重复单元的30%至100%,或50%或更多,或者,优选为85%至100%的程度。较低的水解水平有助于保持聚乙烯酯溶于可用于经济的溶液聚合的低沸点非质子溶剂中;因此,具有大于30%水解的聚乙烯醇也可以用稀释剂如二甲苯在浆液方法中进行乙氧基化。

[0077] 优选地,本发明的聚乙氧基化聚乙烯醇是包含共聚形式的乙酸乙烯酯的聚乙氧基化聚乙烯醇。

[0078] 乙氧基化PVOH刷状聚合物的相对Mw可以为140,000至1,000,000,或者,优选为250,000或更大,或者,更优选为350,000或更大。

[0079] 如果需要较高重均分子量的聚乙氧基化聚乙烯醇,则可以将所得的接枝或反应产物透析以移除较低分子量的级分。接枝或乙氧基化反应温度可以为120℃至190℃,或者,优选为140℃至170℃。

[0080] 用于制备本发明的乙氧基化PVOH刷状聚合物的部分水解的聚乙烯酯聚合物可以合适地水解至聚乙烯酯聚合物中总重复单元的30%至100%,或者,50%或更多,或者,优选为85%至100%的程度。

[0081] 用于乙氧基化或将水解的聚乙烯酯接枝到乙氧基侧链的合适的催化剂可包括,例如,甲醇盐如甲醇钠(NaOMe)、甲醇钾(KOMe);氢化物如NaH;双金属氰化物(DMC),如Hofman等人的US 6,586,566中描述的那些;烷基化金属催化剂,如丁基锂;或碱金属氢氧化物。

[0082] 合适量的催化剂可以为基于总反应物和催化剂固体的100ppm至10,000ppm(1重量%),或者,优选为200ppm至1,000ppm,或者,优选为500ppm或更低。

[0083] 用于接枝或乙氧基化的合适的溶剂或载体可包括,例如,非质子极性溶剂如,例如,2-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砷(DMSO)。

[0084] 当有机溶剂用于乙氧基化或接枝时,水解的聚乙烯基酯应包含基于聚乙烯基酯聚合物和载体或液相的重量的10重量%的水或更少,或者,优选为小于1重量%的水。

[0085] 接枝或乙氧基化反应温度可以为80℃至190℃,或者,优选为120℃至170℃。

[0086] 优选地将聚乙氧基化聚乙烯醇干燥。干燥可以通过加热,优选地,通过在真空烘箱中干燥或通过如现有技术中所述的共沸方法进行。优选地使用甲基乙基酮(MEK)作为用于从用于制造刷状聚合物的反应物聚乙烯醇(PVOH)中共沸移除水的溶剂。

[0087] 本发明的乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物组合物可以以湿的或干的形式使用。

[0088] 优选地,本发明的乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物以干燥形式配制,优选地,通过喷雾干燥,以形成粉末组合物。

[0089] 芳香族辅因子可以以湿的或干的形式使用,并且可以与乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物组合以制备添加剂组合物。

[0090] 可以通过将组合物与水硬性粘合剂和水混合来使用组合物以制备石膏、水泥、混凝土或砂浆。本发明的组合物可以以任何方式与水泥、石膏或水硬性水泥组合,只要在将乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物加入到湿水泥、砂浆或石膏中之前,不要将芳香族辅因子加入湿水泥、砂浆或石膏中即可。在这个意义上,组合物是具有芳香族辅因子和湿的无机或水硬性水泥或石膏作为两个分开的组分保持的双组分组合物。在使用中,优选地,本发明的组合物作为粉末共混物或一种粉末以干燥方式进行使用并将其添加到干水泥、石膏或干砂浆组合物中以制成干混合物。在将水添加到水泥、砂浆或石膏以制备水泥混合物、砂浆或湿石膏之前,将干混合物分离并保持干燥。

[0091] 在本发明的组合物中,将乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物和芳香族辅因子组合以使得在使用中,刷状聚合物用量相对于砂浆、水泥或石膏的总固体含量的总量为0.05重量%至2重量%,或者,优选为0.1重量%至1重量%。

[0092] 在本发明的组合物中,将乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物与芳香族辅因子组合以使得在使用中,芳族辅因子用量相对于砂浆、水泥或石膏的总固体含量的总量为0.1重量%至5重量%,或者,优选为0.2重量%至2重量%。

[0093] 本发明的组合物还可以包含纤维素醚,如羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)和/或羟乙基甲基纤维素(HEMC)。

[0094] 此外,本发明的组合物可包含湿或干形式的常规添加剂,如,例如水泥凝固加速剂和缓凝剂、空气夹带剂或消泡剂、收缩剂和润湿剂;表面活性剂,特别是非离子表面活性剂;铺展剂;矿物油除尘剂;杀生物剂;增塑剂;有机硅烷;抑泡剂如二甲聚硅氧烷和乳化的聚(二甲基硅氧烷)、硅油和乙氧基化非离子表面活性剂;和偶联剂如环氧硅烷、乙烯基硅烷和疏水硅烷。

[0095] 实例:以下实例用于说明本发明。除非另有说明,否则制备和测试过程在环境温度和压力条件下进行。

[0096] 丙烯酸类刷状聚合物合成方法:实例2至8和11至22中的所有丙烯酸类刷状聚合物均通过自由基聚合以水溶液一步聚合法进行合成。除非另有规定,否则将耦接有热电偶、顶置式搅拌器和冷凝器的1000mL四颈圆底反应烧瓶用于所有聚合物合成并且用加热套来控制

制反应温度。除非另有说明,否则所用的所有化学品均来自西格玛奥德里奇(圣路易斯,MO)。首先将所有单体反应物和固定量的去离子水装入反应器中。在温度上升至70℃的目标温度后,加入初始剂量可控的引发剂并将温度保持恒定2小时。在聚合2小时后,使用第二剂量的引发剂来减少残余单体的量,并将温度保持恒定2小时。在第二个两小时反应后,将反应器冷却至接近室温,然后将溶液样品从反应器中取出进行分析和性能测试。

[0097] 实例2的聚合物(参见下表1):通过上述丙烯酸类刷状聚合物合成方法来制备刷状聚合物,其中反应物是185克去离子水和10克甲氧基聚(乙二醇)_{10.8}甲基丙烯酸酯(mPEGMA475)单体,全部装入反应烧瓶中。将温度设定在 $70\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。引发剂的初始剂量为0.3克0.5重量%的过硫酸铵(APS)水溶液。引发剂的第二剂量包括1克0.5重量%的APS水溶液。

[0098] 实例6的聚合物(参见下表1):以与实例2的聚合物相同的方式,通过上述丙烯酸类刷状聚合物合成方法来制造刷状聚合物,不同之处在于引发剂的初始剂量为2.0克0.5重量%的APS水溶液。

[0099] 实例7的聚合物(参见下表1):以与实例2的聚合物相同的方式,通过上述丙烯酸类刷状聚合物合成方法来制备刷状聚合物,不同之处在于在聚合之前在单体混合物中加入0.26克乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)。

[0100] 实例8的聚合物(参见下表1):通过上述丙烯酸类刷状聚合物合成方法来制备刷状聚合物,其中反应物为178克去离子水和21克甲氧基(聚乙二醇)_{17.05}甲基丙烯酸酯(mPEGMA750)单体,其中在反应烧瓶中装入50重量%的活性物质。将温度设定在 $70\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。引发剂的初始剂量为0.42克0.5重量%的APS水溶液。引发剂的第二剂量包括1.5克0.5重量%的APS水溶液。

[0101] 乙氧基化PVOH合成方法:

[0102] 所有设备均由316不锈钢制成。每个反应在600mL反应器(管,直径约5.12cm)中进行,并安装有冷却盘管和搅拌器;以800RPM运行的两个叶轮组,98重量%水解的PVOH,重均分子量为约88,000g/mol (Selvol™ 350聚合物, Sekisui Chemicals America, Dallas, TX)。对于每个反应,在用N₂气冲洗的正压手套箱中称量催化剂(固体KOME),以足以产生基于反应结束时的固体的300ppm,或 $0.1\pm 0.05\text{g}$ 的量,并将其置于在反应器中。向反应器中加入指示量的PVOH;并通过注射器将指示量的无水2-甲基吡咯烷酮(生物级,西格玛奥德里奇,圣路易斯,MO)加入到反应器中。将反应器用塑料烧杯盖住并移动到反应器隔间,其中移除烧杯并将反应器尽可能快地滑过叶轮/冷却管组,以减少来自大气的水蒸汽进入。然后将反应器用N₂气填充并减压5次以除去空气/水,并按照常规程序冲洗所有供应管线(N₂和环氧乙烷(EO))。开启搅拌器(800RPM),并将反应器温度升至130℃。当温度稳定时,加入等分的EO,直到反应器达到目标反应器压力(0.34MPa)。以约25g/hr的进料速率加入EO以维持但不超过0.39MPa(56psi)的最大操作压力并且随着反应进行将计量进入的EO量汇总。

[0103] 一旦加入目标EO量,就停止反应,并将任何剩余的EO“消化”,同时保持反应器温度在130℃;从初始加入EO到消化开始的总时间为约8小时,并在130℃下使消化继续过夜。当计算机监测的压力表指示在60分钟周期内压力下降小于0.00689MPa(1psi)时,通过在另外延迟的60分钟之后将反应器温度降低至60℃来停止反应。

[0104] 在反应后,通过用N₂气喷射来除去任何过量的EO(反应开始后约24小时),并将反应器从反应器隔间中取出。

[0105] 在每个实例中,将反应产物,棕色粘稠(温热)液体从反应器中取出,用水洗涤。在反应器壁上的气/液界面上观察到一些透明的橡胶状凝胶(1g凝胶)。

[0106] 在每个实例中,将约20mL的所得乙氧基化PVOH从溶剂和副产物中分离,并通过将其放置在具有3,500g/mol的MW截留值的透析膜管(赛默飞世尔科技,拿撒勒,PA(Thermo-Fischer Scientific,Nazareth,PA))中,通过对去离子水的透析进行纯化;将透析管置于装有去离子水的3.7854L(1加仑)罐中。在4天的透析期内,每天更换新鲜去离子水两次。在4天透析后,得到乙氧基化PVOH水溶液。

[0107] 通过质量平衡来测定实例22至25中的每一个中的乙氧基化PVOH刷状聚合物的侧接或侧链聚醚基团中的醚基的平均数量。在4天透析后,将给定的水溶液样品干燥,并通过减去样品中对应于聚乙烯醇的量来计算反应的环氧乙烷的量。因此,如果起始反应物由21g材料组成,其中20g是环氧乙烷固体并且1g是PVOH固体,如果10%重量份的乙氧基化PVOH产物样品重1.5g,则产物将具有10%的1g或0.1g PVOH和剩余的或1.4g的反应的环氧乙烷;因此,调整PVOH中羟基的比例,如果PVOH中100%的重复单元具有羟基,则乙氧基化PVOH的每个侧链(每个羟基羟基)将具有平均14个醚基;如果PVOH中50%的重复单元具有羟基,则乙氧基化的PVOH的每个侧链(每个羟基)将具有平均28个醚基团。假设透析膜不会去除任何PVOH反应物,因为PVOH反应物重量远远超过3,500g/mol。

[0108] 实例23的聚合物:在该实例中,通过上述乙氧基化PVOH合成方法制备刷状聚合物,并且置于反应器中的固体PVOH的量为10g,添加到反应器中的NMP的总量为190g,供给到反应器的E0的总目标量为100g,从而在100%反应时得到110g产物。如果完全反应,则反应混合物将产生共聚物,其中i)刷状聚合物的侧接或侧链聚醚基团中的醚基团的平均数量为10个醚基团,或者醚基团与PVOH反应物的重量比为10:1;然而,所观察到的产物通过质量平衡在i)刷状聚合物的侧接或侧链聚醚基团中的醚基团的平均数量为5个。所得乙氧基化PVOH的相对Mw报告在下表1中。

[0109] 实例25的聚合物:在该实例中,通过上述乙氧基化PVOH合成方法制备刷状聚合物,并且置于反应器中的固体PVOH的量为7.5g,添加到反应器中的NMP的总量为143g,供给到反应器的E0的总目标量为150g,从而在100%反应时得到162.5g产物。如果完全反应,则反应混合物将产生共聚物,其中i)刷状聚合物的侧接或侧链聚醚基团中的醚基团的平均数量为20个醚基团,或者醚基团与PVOH反应物的重量比为20:1;然而,所观察到的产物在i)刷状聚合物的侧接或侧链聚醚基团中的醚基团的平均数量为10个。所得乙氧基化PVOH的相对Mw报告在下表1中。

[0110] 组合物溶液粘度:在25℃下,在装有高通量自动化系统的Anton Paar MCR 301粘度计(亚什兰,VA(Ashland,VA))上测量所示刷状聚合物的1.5重量%水溶液的粘度和剪切稀化行为。使刷状聚合物以所示浓度溶解并搅拌直到溶液在去离子(DI)水中变得均匀。在0.1Hz至400Hz的剪切范围内收集粘度。在下表1、3和5中,BNS是指萘磺酸钠甲醛缩合物(Spectrum Chemicals,New Brunswick,NJ),PSS是指聚(苯乙烯磺酸钠盐,制造商报道的分子量为1,000kg/mol,西格玛奥德里奇,圣路易斯,MO)并且木质素磺酸盐是指木质素磺酸的钠盐(Fisher Scientific,Waltham,MA)。

[0111] 如下表1所示,具有本发明的乙烯基或丙烯酸类刷状聚合物和芳香族辅因子的组合物作为1.5重量%聚合物水溶液得到室温剪切粘度,这是与纤维素醚的相当的。当将芳族

辅因子加入到丙烯酸类刷状聚合物中时,产生剧烈的多因素粘度增加。如实例3、4和5所示,使用哪种芳香族辅因子无关紧要;然而,BNS是优选的。如实例7所示,交联的刷状聚合物得到最好的增稠结果并且是优选的。

[0112] 应用测试:以下所有测试均基于下表2中的砂浆配方进行。首先通过组合所有干燥材料来制备干混合物从而使用所示材料制造砂浆。之后,将所有湿组分如水、芳香族辅因子和刷状聚合物的水溶液在混合碗中合并并搅拌至均匀。在一级混合(低速)下混合时,将干混合物加入到混合碗中,并将所得组分在一级下混合30秒,然后在二级(更高速度)下混合30秒。使所得湿砂浆静置90秒以使可溶性添加剂溶解,然后在二级下再次混合60秒。

[0113] 表1:本发明水性组合物的溶液粘度

[0114]

实例	描述	聚合物的相对 Mw (kg/mol)	在 0.5 Hz (cP) ² 下的粘度	在 5.0 Hz (cP) ² 下的粘度
1*	1.5 重量%的 HPMC ¹ (对照) 溶液	710	10260	4270
2*	1.5 重量%的 mPEGMA475 均聚物溶液	2320	43	35
3	1.5 重量%的实例 2 聚合物 +3.75 重量%的 BNS	2320	7720	2190
4	1.5 重量%的实例 2 聚合物 +3.75 重量%的 PSS	2320	600	400
5	1.5 重量%的实例 2 的聚合物 +3.75 重量%的木质素磺酸盐	2320	400	300
6	1.5 重量%的 mPEGMA475 聚合物+3.75 重量%的 BNS	1440	4090	970
7	1.5 重量%的交联的 mPEGMA475 聚合物+3.75 重量%的 BNS	> 5,000	9920	2500
8	1.5 重量%的 mPEGMA750 聚合物+3.75 重量%的 BNS	1660	5600	1300
11 和 12	mPEGMA500 均聚物	2240	--	--
14	mPEGMA2000 均聚物	1070	--	--
16	来自实例 7 的交联的 mPEGMA475 聚合物	> 5,000		
17	mPEGMA475 均聚物	230		
19	80 重量%的 mPEGMA500-20 重量%的 MMA 共聚物	150	--	--
20	94 重量%的 mPEGMA500-6 重量%的 HEMA 共聚物	1870	--	--
21	85 重量%的 mPEGMA500-15 重量%的 HEMA 共聚物	1630	--	--
22	72 重量%的 mPEGMA500-28 重量%的 HEMA 共聚物	350	--	--
23 和 24	5EO 平均每侧链乙氧基化 PVOH	300	--	--
25 和 26	10EO 平均每侧链乙氧基化 PVOH	720	--	--

[0115] 1.MethocelTM F75M羟丙基甲基纤维素醚(陶氏化学公司,米德兰,MI);2.粘度取自1.5重量%水溶液,仅有聚合物的溶液*-;表示比较实例。

[0116] 如下表3和5所示,本发明的所示组合物的性能,本发明的聚合物给出与相同浓度下的羟丙基甲基纤维素醚类似的砂浆稠度和保水性。本发明组合物的水泥凝固速率明显低于纤维素醚的。测试了砂浆配方中的保水性能(根据DIN 18555-7:1987-11,Beuth Verlag GmbH,Berlin,DE,1987)和砂浆稠度(根据CE17.3DIN EN 196-3:2009-2,Beuth Verlag,2009)。保水性能的可接受值为90%或更高,优选为95%或更高。砂浆稠度的可接受值为90%或更高,优选为95%或更高。在配方中,添加顺序和添加剂的液体形式或固体形式并不重要。

[0117] 表2:丙烯酸类刷状聚合物的砂浆配方

[0118]

材料	特性	份数(固体重量%)
水泥	波特兰 I 型水泥	35.0
砂	石英砂, 0.3 mm 至 0.595 mm (筛网)	62.6
乙酸乙烯酯-乙烯共聚物可再分散聚合物粉末	用于水泥基砖瓦粘合剂的添加剂	2.4
组合物	细节如下表 3 所示	见下表 3

[0119] 表3:砂浆性能

[0120]

实例	描述 ²	保水量 (%)	砂浆稠度
9*	0 重量%的任何聚合物	73.3	< 80
10*	0.4 重量%的实例 1 的聚合物	98.1	97.5
11A	0.4 重量%的实例 11 的 mPEGMA500 聚合物+0.4 重量%的 BNS	98.4	100
12A	0.2 重量%的实例 11 的聚合物+0.2 重量%的 BNS	98	100
13A	0.4 重量%的实例 6 的聚合物+0.4 重量%的 BNS	97.5	98.4
14A	0.4 重量%的实例 14 的 mPEGMA2000 聚合物+1 重量%的 BNS	91	85
15A	0.4 重量%的实例 7 的聚合物+1 重量%的 BNS	98.7	95
16A	0.4 重量%的实例 16 的交联的 mPEGMA475 聚合物+1 重量%的 BNS	100	97.5
17A	0.4 重量%的实例 17 的 mPEGMA475 聚合物+1 重量%的 PSS	96.4	90
18A	0.4 重量%的实例 2 的聚合物+0.2 重量%的 PSS	98	95
19A	0.4 重量%的实例 19 的 mPEGMA500-MMA 共聚物+0.2 重量%的 PSS	96.6	100
20A	0.4 重量%的 94% mPEGMA500-HEMA6%实例 20 的共聚物+0.4 重量%的 BNS	98.7	82.5
21A	0.4 重量%的 85%实例 21 的 mPEGMA500-15HEMA 共聚物+0.4 重量%的 BNS	98.1	82.5
22A	0.4 重量%的 72%实例 22 的 mPEGMA500-28HEMA 共聚物+0.4 重量%的 BNS	98.8	80

[0121] 1.Methocel™ F75M羟丙基甲基纤维素醚(陶氏化学公司,米德兰,MI);2.所有重量%都是固体的并且基于总水泥固体。*-表示比较实例。

[0122] 如上表3所示,本发明的所有组合物均给出与羟丙基甲基纤维素醚(HPMC)相类似的保水值。在实例11A至13A,15A至16A和18A中,本发明的组合物给出类似于羟丙基甲基纤

纤维素醚 (HPMC) 的砂浆稠度值; 这表明包含本发明的刷状聚合物和辅因子的组合物将产生良好的砂浆稠度。即使实例17A中的低分子量刷状共聚物组合物也能给出可接受的保水值。具有在侧链大分子单体a) 中具有约44个醚基团和每个侧链中平均约44个醚基团 (其为均聚物) 的刷状聚合物的实例14A组合物给出了可接受的保水性; 然而, 该刷状聚合物的侧链上的醚基的平均数量高于优选的这样的平均数。

[0123] 乙氧基化PV0H刷状聚合物应用测试: 在使用下表5所示的所示刷状聚合物和辅因子组合物和下表4所示的砂浆的CBTA砂浆配方中, 将本发明的组合物以刷状聚合物辅因子组合物水溶液的形式与所示水泥、砂和水泥添加剂干混合物进行混合。砂浆水含量为20重量%至21.5重量%的水泥固体不等。

[0124] 表4: 乙烯基刷状聚合物的砂浆配方

[0125]

材料	特性	份数 (重量%固体)
水泥	波特兰 I 型水泥	35.0
砂	石英砂, 0.3 mm 至 0.595 mm (筛网)	62.6
乙酸乙烯酯-乙烯共聚物可再分散聚合物粉末	用于水泥基瓷砖粘合剂的添加剂	2.4
组合物	细节如下表 5 所示	见下表 5

[0126] 表5: 砂浆性能

[0127]

实例	描述 ²	保水量 (%)	剪切稳定性
9*	0重量%的聚合物	73.3	<80
10*	0.4重量%的对照F75M ¹	98.1	97.5
23A	0.2重量%的5E0乙氧基化PV0H+0.2重量%的BNS	99.3	97.5
24A	0.15重量%的5E0乙氧基化PV0H+0.25重量%的BNS	97.3	<80
25A	0.2重量%的10E0乙氧基化PV0H+0.2重量%的BNS	94.6	<80
26A	0.15重量%的10E0乙氧基化PV0H+0.25重量%的BNS	94.6	<80

[0128] 1.MethocelTM F75M羟丙基甲基纤维素醚 (陶氏化学公司, 米德兰, MI); 2. 所有材料均为固体, 基于水泥固体; *-表示比较实例。

[0129] 如上表5所示, 具有本发明添加剂的所有砂浆组合物均给出与羟丙基甲基纤维素醚 (HPMC) 类似的保水值。这表明当与本发明的芳香族辅因子组合时, 本发明的乙氧基化PV0H表现得像纤维素醚一样。