(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112004849 A
(43)申请公布日 2020.11.27

(21)申请号 201980027544.8
(22)申请日 2019.05.22
(30)优先权数据
18175429.2 2018.05.31 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.10.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/063197 2019.05.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/228883 DE 2019.12.05
(71)申请人 SIKA技术股份公司
地址 瑞士巴尔
(72)发明人 J·韦德曼 M·弗里德里奇 C·哈姆佩 J·齐默尔曼
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
代理人 冯奕
(51)Int.Cl.
C08F 293/00(2006.01)
C08F 290/06(2006.01)
C04B 24/16(2006.01)
C04B 24/24(2006.01)
C04B 24/26(2006.01)
C04B 28/02(2006.01)
C04B 103/40(2006.01)

权利要求书3页 说明书13页

(54)发明名称

用于制备明确限定的梳形聚合物的方法

(57)摘要

本发明涉及用于制备具有嵌段结构或梯度结构的改进的梳形聚合物的方法。所述梳形聚合物非常适合分散细粉。

CN 112004849 A

1.一种制备具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物的方法,其中所述梳形聚合物的至少一个链段A通过聚合包含聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯的单体混合物M而形成,其中所述单体混合物M具有小于2重量%的(甲基)丙烯酸,以单体混合物M中存在的聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯的重量计。

2.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述单体混合物M具有小于1.8重量%,优选小于1.6重量%,特别优选小于1.4重量%,特别是小于1.2重量%,尤其是0.9重量%或更少的(甲基)丙烯酸,以单体混合物M中存在的聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯的重量计。

3.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯通过既不使用(甲基)丙烯酸也不使用(甲基)丙烯酸的酸酐的方法而制得。

4.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯通过(甲基)丙烯酸烷基酯与一端封闭的聚亚烷基二醇的酯交换或通过(甲基)丙烯酸羟烷基酯的烷氧基化而获得。

5.根据权利要求4所述的方法,其特征在于,在酯交换反应开始时,(甲基)丙烯酸烷基酯与一端封闭的聚亚烷基二醇的摩尔比为1:1至50:1,特别是1.5:1至20:1,尤其是2:1至10:1。

6.根据权利要求4或5中任一项所述的方法,其特征在于,在酯交换期间和/或之后,从反应混合物中部分或全部除去过量的(甲基)丙烯酸烷基酯,特别是通过蒸馏除去。

7.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述单体混合物M包含通过(甲基)丙烯酸烷基酯与一端封闭的聚亚烷基二醇的酯交换而获得的反应混合物,所述反应混合物除了聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之外还具有至少一种选自如下的化合物:(甲基)丙烯酸烷基酯、一端封闭的聚亚烷基二醇、酯交换催化剂和阻聚剂。

8.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述单体混合物M包含摩尔比为1:0至1:10,优选1:0.01至1:8,特别是1:0.1至1:6,尤其是1:0.2至1:4的聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸烷基酯。

9.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,单体混合物M形成至少一个链段A的聚合以及制备梳形聚合物的其它步骤借助于活性自由基聚合进行,特别是在酯交换之后直接进行,优选在相同反应器中进行。

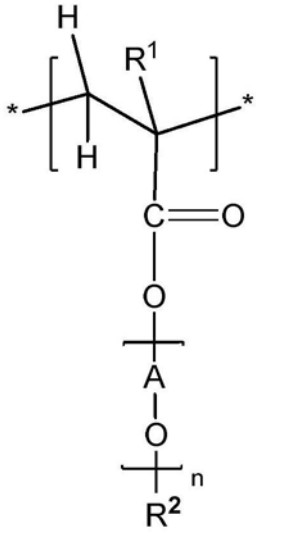
10.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物具有以下结构单元:

4-68摩尔%,优选10-40摩尔%的式(IV)的结构单元S1,

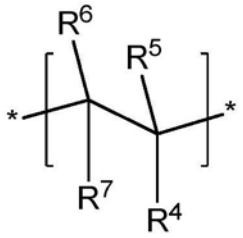
10-95摩尔%,优选20-85摩尔%的式(V)的结构单元S2,

0-85摩尔%,优选2-35摩尔%的式(VI)的结构单元S3,和

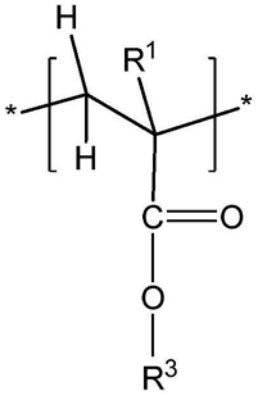
0-50摩尔%的结构单元S4



(IV)



(V)



(VI)

其中

R^1各自彼此独立地表示H或$-CH_3$，

R^2各自彼此独立地表示H、C_1-至C_{20}-烷基、-环已基或-烷芳基，

R^3各自彼此独立地表示具有1至5个碳原子的烷基，

R^4各自彼此独立地表示-COOM、$-SO_2$-OM、-O-PO(OM)$_2$和/或-PO(OM)$_2$，

R^5各自彼此独立地表示H、$-CH_2$COOM或具有1至5个碳原子的烷基，

R^6各自彼此独立地表示H或具有1至5个碳原子的烷基，

R^7各自彼此独立地表示H、-COOM或具有1至5个碳原子的烷基，

或者其中R^4与R^7形成环以产生-CO-O-CO-(酸酐)，

M彼此独立地表示H^+、碱金属离子、碱土金属离子、二价或三价金属离子、铵离子或有机铵基，

A＝C_2-C_4-亚烷基，并且

n＝2至250，并且

结构单元S4衍生自可聚合进入梳形聚合物的不饱和单体，特别是乙酸乙烯酯、苯乙烯

和/或(甲基)丙烯酸羟烷基酯,特别是丙烯酸羟乙酯。

11.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物的至少一个链段A中以链段A中的所有结构单元计平均至少90摩尔%,优选至少95摩尔%,特别是至少98摩尔%由结构单元S1、S3和/或S4形成,其中结构单元S1在链段A中的存在量为至少10摩尔%、优选至少20摩尔%、更优选至少50摩尔%。

12.制备具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物的方法,其特征在于以下步骤:

-使(甲基)丙烯酸烷基酯与一端封闭的聚亚烷基二醇进行酯交换直至达到以一端封闭的聚亚烷基二醇计至少60摩尔%的转化率,其中从反应混合物中连续除去形成的烷基醇,

-任选蒸馏出过量的(甲基)丙烯酸烷基酯,

-将所得反应混合物稀释到10重量%至90重量%,优选用水稀释,

-任选加入一种或多种单体,

-向反应混合物中加入RAFT剂和聚合引发剂,

-使反应混合物聚合直至达到以聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯计50至95摩尔%的转化率,

-向反应混合物中加入或计量加入至少一种包含酸基的单体和任选其它单体,以及

-使获得的混合物进一步聚合直至达到以包含酸基的单体计至少90摩尔%的转化率。

13.制备具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物的方法,其特征在于以下步骤:

-在使用合适的催化剂的情况下,用至少一种环氧烷对(甲基)丙烯酸羟烷基酯进行烷氧基化,特别是直至达到2至250的烷氧基化度,

-任选分离催化剂和/或加入酸或碱,

-将所得反应混合物稀释到10重量%至90重量%,优选用水稀释,

-任选加入一种或多种单体,

-向反应混合物中加入RAFT剂和聚合引发剂,

-使反应混合物聚合直至达到以聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯计50至95摩尔%的转化率,

-向反应混合物中加入或计量加入至少一种包含酸基的单体和任选其它单体,以及

-使获得的混合物进一步聚合直至达到以包含酸基的单体计至少90摩尔%的转化率。

14.根据前述权利要求中任一项所述的方法制备的梳形聚合物作为细粉的分散剂,特别是无机粘结剂的分散剂的用途。

15.通过固化包含至少一种无机粘结剂和根据权利要求1至13中任一项所述的方法制备的梳形聚合物的水性无机粘结剂组合物获得的成型件,特别是建筑的构件。

用于制备明确限定的梳形聚合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备具有嵌段结构或梯度结构的明确限定的梳形聚合物的方法及其作为分散剂的用途。

背景技术

[0002] 梳形聚合物多年来在混凝土加工中用作超塑化剂。因此可以改善混凝土性能，例如可加工性和强度。这种梳形聚合物通常具有其上连接有酸基的聚合物主链和聚醚侧链。梳形聚合物通常通过包含酸基的单体和包含聚醚链的单体的自由基共聚而制得。梳形聚合物也可以通过使聚羧酸酯(例如聚甲基丙烯酸)中的羧基与一端封闭的聚醚进行聚合物相似转变的酯化反应而获得。在所有这些梳形聚合物中，酸基和侧链沿着聚合物主链无规分布。

[0003] 除了具有无规分布的单体单元的梳形聚合物之外，目前还存在沿聚合物主链具有非无规分布的酸基和侧链的梳形聚合物，例如具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物。

[0004] WO 2015/144886描述了由包含酸基的单体和包含聚醚链的单体组成的嵌段共聚物，所述嵌段共聚物作为矿物粘结剂组合物的分散剂。所述嵌段共聚物包含如下两种嵌段：一种是包含酸基的单体的嵌段并且小于25摩尔％的单体包含聚醚链，一种是包含聚醚链的单体的嵌段并且小于25摩尔％的单体包含酸基。

[0005] WO 2017/050907描述了具有梯度结构的共聚物作为矿物粘结剂组合物的分散剂。所述共聚物包含可离子化的单体单元和带有侧链的单体单元。

[0006] 聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯特别适合于制备具有嵌段结构或梯度结构的包含聚亚烷基二醇侧链的梳形聚合物。

[0007] WO 2006 024538描述了一种通过使(甲基)丙烯酸酐与带有至少一个OH-基团的聚亚烷基二醇化合物以1:1至1.095:1的摩尔比进行反应来制备聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯的方法。在该反应中，每摩尔反应的(甲基)丙烯酸酐形成一摩尔的游离(甲基)丙烯酸。

[0008] EP 0 884 290描述了一种用于制备聚羧酸的方法，其中使聚亚烷基二醇与过量的甲基丙烯酸进行酯化反应，然后使包含聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯和甲基丙烯酸的反应混合物聚合。

[0009] 许多工业级品质的市售聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯包含5重量％或更多的甲基丙烯酸。

[0010] 通常通过蒸馏从反应混合物中除去甲基丙烯酸，这意味着额外花费，明显增加了聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯以及由其制备的梳形聚合物的成本。蒸馏所需的高温也可能导致不希望的副产物，例如二甲基丙烯酸酯，这使得由其制备的聚合物的性能(特别是其作为分散剂的作用)变差。

[0011] 因此，仍然需要具有改进性能的具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物，及其改进且低成本的制备方法。

发明内容

[0012] 本发明的目的是提供一种可以制备具有改进性能的具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物的方法。梳形聚合物可用作细粉(特别是无机粘结剂组合物)的分散剂。该方法应当更加低成本。

[0013] 出人意料地,通过根据权利要求1所述的方法实现所述目的。

[0014] 已经出人意料地发现,通过根据本发明的方法制备的梳形聚合物具有改进的作为分散剂的作用。

[0015] 因此,相比于具有嵌段结构或梯度结构且在具有聚醚侧链的链段中包含酸基的梳形聚合物,具有嵌段结构或梯度结构且在一个至少链段中具有聚亚烷基二醇侧链并且在该链段中不含酸基或仅含极少酸基的梳形聚合物对无机粉末(特别是水硬性建筑材料)具有更好的分散作用。

[0016] 出人意料地,当在制备时使用包含聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯的单体混合物且所述聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯通过既不使用(甲基)丙烯酸也不使用(甲基)丙烯酸的酸酐的方法制得时,可以获得改进的梳形聚合物。

[0017] 本发明的其它方面为其它独立权利要求的主题。本发明的特别优选的实施方案为从属权利要求的主题。

具体实施方式

[0018] 本发明的主题是用于制备具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物的方法,其中所述梳形聚合物的至少一个链段A通过包含聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯的单体混合物M的聚合而形成,其中所述单体混合物M具有小于2重量%的(甲基)丙烯酸,以单体混合物M中存在的聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯的重量计。

[0019] 优选地,单体混合物M具有小于1.8重量%,更优选小于1.6重量%,特别优选小于1.4重量%,特别是小于1.2重量%,尤其是0.9重量%或更少的(甲基)丙烯酸,以单体混合物M中存在的聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯的重量计。这样的单体混合物M特别适合于制备明确限定的嵌段聚合物和梯度聚合物。

[0020] 通过聚合单体混合物M,可以获得具有至少一个仅含很少量酸基或不含酸基的聚合物嵌段A的梳形聚合物,这明显改进了梳形聚合物的性能,特别是作为无机粉末的分散剂的性能。

[0021] 在本文中,“(甲基)丙烯酸酯”被理解为甲基丙烯酸的酯和丙烯酸的酯。

[0022] 相应地,“(甲基)丙烯酸”被理解为甲基丙烯酸和丙烯酸。

[0023] 在本文中,“一端封闭的聚亚烷基二醇”被理解为一端具有羟基而另一端具有非反应性基团(例如烷氧基、环烷氧基或烷基芳氧基)的聚亚烷基二醇。

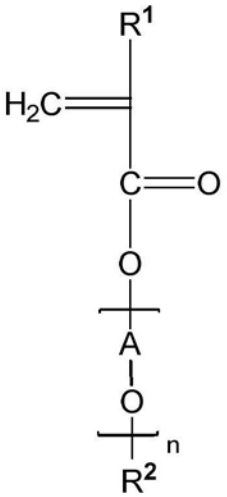
[0024] 在本文中,“梳形聚合物”被理解为包含基本上线性的聚合物主链和侧链的聚合物。在本文中,“基本上线性”被理解为不含有意引入的分支的聚合物链。

[0025] 在本文中,“具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物”被理解为其中的单体单元以非无规序列存在(即该序列是非随机获得的)的梳形聚合物。这样的序列不能在自由基共聚或聚合物相似转变反应的常见条件下获得。对于非无规序列,至少一种单体单元富集在聚合物主链的至少一个链段中。

[0026] 在本文中，“链段”或“聚合物链的片段”被理解为聚合物主链的一部分，包括所属的侧基。对于嵌段聚合物或梯度聚合物，单体沿聚合物主链的序列是非无规的。这意味着不同链段具有不同比例的存在于聚合物中的单体单元。

[0027] 在本文中，“单体混合物”被理解为包含至少一种可自由基聚合的单体的溶液、液体或固体。

[0028] 单体混合物M的聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯优选具有式I的结构

[0029] 

(I)

[0030] 其中

[0031] R^1各自彼此独立地表示H或$-CH_3$，

[0032] R^2各自彼此独立地表示H、C_1-至C_{20}-烷基、-环已基或-烷芳基，

[0033] A表示C_2-C_4-亚烷基，并且

[0034] n＝2至250。

[0035] 有利地，$[A-O]_n$表示聚乙二醇、聚丙二醇或由乙二醇单元和丙二醇单元组成的聚醚，其中乙二醇单元和丙二醇单元可以嵌段排列或无规排列。

[0036] 有利地，聚醚有至少50摩尔％，优选至少70摩尔％，特别是至少90摩尔％由乙二醇单元组成。特别优选地，$[A-O]_n$表示聚乙二醇。

[0037] 优选地，n＝5至200，更优选8至160，特别是9至130，尤其是10至120或12至70。

[0038] 优选地，聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯通过既不使用(甲基)丙烯酸也不使用(甲基)丙烯酸的酸酐的方法制得。

[0039] 优选地，聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯通过(甲基)丙烯酸烷基酯与一端封闭的聚亚烷基二醇的酯交换或通过(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的烷氧基化而获得。

[0040] 因此单体混合物中不存在或仅存在极少量的(甲基)丙烯酸。因此不需要以复杂的方式从单体混合物中除去(甲基)丙烯酸，这节省了成本并且减少了可能具有干扰作用的副产物的形成。

[0041] 在一个优选的实施方案中，聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯通过(甲基)丙烯酸羟烷基酯(优选(甲基)丙烯酸羟乙基酯或(甲基)丙烯酸羟丙基酯)的烷氧基化而获得。在这种情况下，式I中的R^2表示H。

[0042] 在这种情况下，单体混合物M优选通过以下步骤获得：

[0043] -在使用合适催化剂的情况下，用至少一种环氧烷对(甲基)丙烯酸羟烷基酯进行

烷氧基化，特别是直至达到2至250的平均烷氧基化度，和

[0044] -任选分离催化剂和/或加入酸或碱。

[0045] 在一个特别优选的实施方案中，聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯通过(甲基)丙烯酸烷基酯与一端封闭的聚亚烷基二醇的酯交换而获得。

[0046] 在这种情况下，式I中的R^2表示C_1至C_{20}烷基、-环己基或-烷基芳基。

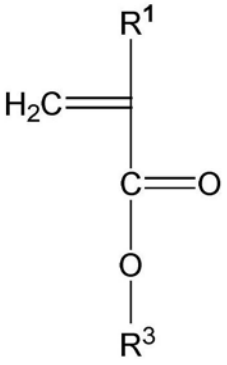
[0047] 在这种情况下，单体混合物M优选通过以下步骤获得：

[0048] -使(甲基)丙烯酸烷基酯与一端封闭的聚亚烷基二醇进行酯交换直至达到以一端封闭的聚亚烷基二醇计至少60摩尔％的转化率，其中从反应混合物中连续除去形成的烷基醇，和

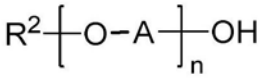
[0049] -任选蒸馏出过量的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0050] 为了进行酯交换，优选使用式II的(甲基)丙烯酸烷基酯和式III的一端封闭的聚亚烷基二醇，

[0051]



(II)



(III)

[0052] 其中

[0053] R^1、R^2、A、$[A\text{-}O]_n$和n如上所述，其中R^2在此不表示H^+，并且

[0054] R^3各自彼此独立地表示具有1至5个碳原子的烷基，优选甲基或乙基，特别是甲基。

[0055] 优选地，式III中的n表示10至120，特别是12至70的数。

[0056] 优选地，式II的(甲基)丙烯酸烷基酯为甲基丙烯酸甲酯。

[0057] 优选地，式III的一端封闭的聚亚烷基二醇为聚乙二醇单甲醚。

[0058] 酯交换有利地用过量的(甲基)丙烯酸烷基酯进行。

[0059] 优选地，在酯交换反应开始时，(甲基)丙烯酸烷基酯与一端封闭的聚亚烷基二醇的摩尔比为1:1至50:1，特别是1.5:1至20:1，尤其是2:1至10:1。

[0060] 过量的(甲基)丙烯酸烷基酯可以提高反应速率并且改进反应转化率。

[0061] 有利地，酯交换在提高的温度下(例如40至100℃)进行。

[0062] 有利地，将酯化催化剂用于酯交换。所有常见催化剂原则上都是合适的。合适的催化剂是例如碱性催化剂或酸性催化剂。

[0063] 特别有利的催化剂是碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属醇盐、硫酸、磺酸(例如对甲苯磺酸)、强碱性或强酸性离子交换剂、磷化合物(例如磷酸、膦酸或次磷酸或其盐)，或钛化合物或锆化合物。所述酯交换催化剂是本领域技术人员已知的。

[0064] 如果使用特别是借助RAFT机理破坏活性自由基聚合的催化剂，则在用于制备梳形

聚合物之前，有利地从反应混合物中除去所述催化剂。

[0065] 优选的是不破坏活性自由基聚合因此不必从反应混合物中分离的催化剂。

[0066] 为了防止酯交换过程中(甲基)丙烯酸烷基酯和/或聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯的聚合，优选使用阻聚剂。阻聚剂是本领域技术人员已知的。阻聚剂的非限制性实例是对苯二酚、对苯二酚甲醚、吩噻嗪或酚。阻聚剂的剂量有利地选择为足够高的水平，以防止酯交换反应过程中单体的聚合，但是剂量又只能高到使得对于随后的聚合而言聚合引发剂的剂量不过高。

[0067] 优选在酯交换期间和/或之后从反应混合物中部分或全部除去过量的(甲基)丙烯酸烷基酯，特别是蒸馏除去。

[0068] 特别有利的是，酯交换中使用大大过量(特别是超10倍摩尔量)的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0069] 优选地，酯交换之后获得的反应混合物不进行进一步的处理步骤即用于聚合以制备梳形聚合物。

[0070] 这样节省了成本和时间。

[0071] 单体混合物M有利地包含通过(甲基)丙烯酸烷基酯与一端封闭的聚亚烷基二醇的酯交换而获得的反应混合物，并且所述反应混合物除了聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之外还具有至少一种选自如下的化合物：(甲基)丙烯酸烷基酯、一端封闭的聚亚烷基二醇、酯交换催化剂和阻聚剂。

[0072] 出人意料地，单体混合物(尤其是当其通过(甲基)丙烯酸烷基酯与一端封闭的聚亚烷基二醇的酯交换获得时)可以极好地用于制备具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物(特别借助于RAFT-聚合)，而无需特殊的纯化步骤。

[0073] 优选地，单体混合物M包含摩尔比为1:0至1:10，优选1:0.01至1:8，特别是1:0.1至1:6，尤其是1:0.2至1:4的聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0074] 有利地，单体混合物M除了聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯之外还包含至少一种可与聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯共聚的其它非离子单体，特别是(甲基)丙烯酸烷基酯、乙酸乙烯酯、苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸羟烷基酯。

[0075] 这些单体可以在酯交换反应或烷氧基化的结束与聚合开始之间的任何时间加到单体混合物M中。

[0076] 优选地，单体混合物M以10重量％至90重量％，特别是20重量％至60重量％的溶液形式存在。为此，在酯交换或烷氧基化之后，可以将溶剂加入反应混合物中。优选的溶剂是水或与水混溶的有机液体，优选水。

[0077] 但是在特定情况下有利的是，单体混合物M不包含溶剂。

[0078] 水性单体混合物M的pH-值有利地为1.5至10，特别是2至8。

[0079] 具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物有利地通过活性自由基聚合制备。

[0080] 用于活性自由基聚合的技术特别是氮氧化物介导的聚合(NMP)、原子转移自由基聚合(ATRP)或可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)。

[0081] 活性自由基聚合基本上在不存在可逆转移反应或终止反应的情况下进行。聚合过程中的活性链端的数目较少且基本上保持恒定。例如在RAFT-聚合的情况下，这通过使用RAFT-试剂和少量引发剂而实现。因此能够实现基本上同时且在整个聚合过程中持续的链

生长。这使得可以通过该方法制备嵌段聚合物或梯度聚合物，并且相应地获得聚合物的窄的分子量分布或多分散性。对于常规的“自由基聚合”或以非活性方式进行的自由基聚合，这是不可能的。

[0082] 优选地，具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物通过RAFT-聚合制备。

[0083] 有利的RAFT剂是二硫酯、二硫代氨基甲酸酯、三硫代碳酸酯或黄原酸酯。

[0084] 有利的引发剂是偶氮二异丁腈(AIBN)、α,α'-偶氮二异丁脒二盐酸盐(AAPH)或偶氮二异丁脒(AIBA)。

[0085] 优选地，单体混合物M的形成至少一个链段A的聚合和用于制备梳形聚合物的其它步骤通过活性自由基聚合(优选RAFT-聚合)进行，特别是在酯交换之后直接进行，优选在相同反应器中进行。

[0086] 这样可以节省存储成本、运输成本和时间。

[0087] 优选地，通过以下步骤将单体混合物M聚合以形成链段A：

[0088] -(优选用水)将通过(甲基)丙烯酸烷基酯与一端封闭的聚亚烷基二醇的酯交换或通过(甲基)丙烯酸羟烷基酯与至少一种环氧烷的烷氧基化获得的反应混合物M稀释至10％至90％重量％，

[0089] -任选加入一种或多种单体，

[0090] -向反应混合物中加入RAFT剂和聚合引发剂，并且

[0091] -使反应混合物聚合直至达到以聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯计50至95摩尔％的转化率。

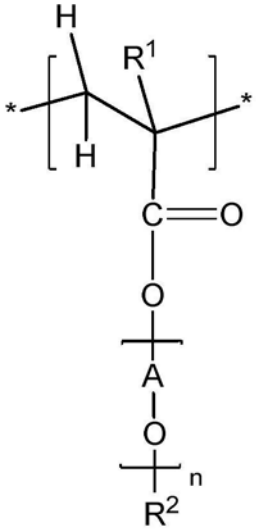
[0092] 优选地，具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物具有以下结构单元：

[0093] 4-68摩尔％，优选10-40摩尔％的式IV的结构单元S1，

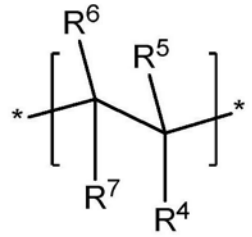
[0094] 10-95摩尔％，优选20-85摩尔％的式V的结构单元S2，

[0095] 0-85摩尔％，优选2-35摩尔％的式VI的结构单元S3，和

[0096] 0-50摩尔％的结构单元S4，

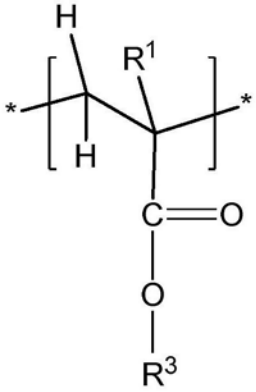
[0097] 

(IV)



(V)

[0098]



(VI)

[0099] 其中

[0100] R^1各自彼此独立地表示H或-CH_3，

[0101] R^2各自彼此独立地表示H、C_1-至C_{20}-烷基、-环己基或-烷芳基，

[0102] R^3各自彼此独立地表示具有1至5个碳原子的烷基，

[0103] R^4各自彼此独立地表示-COOM、-SO_2-OM、-O-PO(OM)$_2$和/或-PO(OM)$_2$，

[0104] R^5各自彼此独立地表示H、-CH_2COOM或具有1至5个碳原子的烷基，

[0105] R^6各自彼此独立地表示H或具有1至5个碳原子的烷基，

[0106] R^7各自彼此独立地表示H、-COOM或具有1至5个碳原子的烷基，

[0107] 或者其中R^4与R^7形成环以产生-CO-O-CO-(酸酐)，

[0108] M彼此独立地表示H^+、碱金属离子、碱土金属离子、二价或三价金属离子、铵离子或有机铵基，

[0109] A＝C_2-C_4-亚烷基，并且

[0110] n＝2至250，并且

[0111] 结构单元S4衍生自可聚合进入梳形聚合物的不饱和单体，特别是乙酸乙烯酯、苯乙烯和/或(甲基)丙烯酸羟烷基酯。

[0112] 结构单元S1主要存在于嵌段A中，结构单元S2主要存在于梳形聚合物的不同于嵌段A的嵌段中。

[0113] 结构单元S3和S4可以彼此独立地存在于具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物的所有嵌段中。

[0114] 特别有利地，具有嵌段结构或梯度结构且包括结构单元S1、S2和任选S3和/或S4的梳形聚合物满足如下：

[0115] R^1和R^5各自彼此独立地表示H或-CH_3，

[0116] R^2和R^3表示-CH_3，

[0117] R^4表示-COOM，

[0118] R^6和R^7表示H，

[0119] A各自彼此独立地表示乙烯基或丙烯基，优选乙烯基，

[0120] n＝5至200，特别是10至120，并且

[0121] M各自彼此独立地表示H^+、碱金属离子或碱土金属离子。

[0122] 在一个优选的实施方案中，具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物由结构单元S1和S2组成。

[0123] 同样有利的是，梳形聚合物包含结构单元S1、S2和S3。

[0124] 有利地，梳形聚合物中结构单元S1与结构单元S2的摩尔比为1:0.5至1:6，优选1:0.7至1:5，特别是1:0.9至1:4.5，进一步优选为1:1至1:4或1:2至1:3.5。

[0125] 有利地，梳形聚合物中结构单元S1与结构单元S3的摩尔比为1:0至1:10，优选为1:0.01至1:8，特别是1:0.1至1:6，尤其是1:0.2至1:4。

[0126] 有利地，以所有结构单元S1、S2、S3和S4的总和计，结构单元S4在梳形聚合物中的存在量为0至50摩尔％，特别是2至35摩尔％，尤其是3至30摩尔％，或5至20摩尔％。

[0127] 有利地，具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物的至少一个链段A中平均至少90摩尔％，优选至少95摩尔％，特别是至少98摩尔％由结构单元S1、S3和/或S4形成，以链段A中的所有结构单元计，其中结构单元S1在链段A中的存在量为至少10摩尔％、优选至少20摩尔％、更优选至少50摩尔％。

[0128] 优选地，至少一个嵌段A的至少90摩尔％由结构单元S1和S3组成，其中结构单元S1在嵌段A中的存在量为至少10摩尔％、优选至少20摩尔％、更优选至少50摩尔％。

[0129] 优选地，聚合物链的至少一个嵌段A的至少90摩尔％，更优选95摩尔％由结构单元S1组成。

[0130] 具有这种结构的梳形聚合物特别适合作为细粉的分散剂。

[0131] 优选地，具有嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物除了至少一个嵌段A之外还具有至少一个嵌段B。优选地，至少一个嵌段A存在于聚合物链的开端，其中“聚合物链的开端”表示聚合物主链在活性自由基聚合中首先形成的区域。

[0132] 优选地，至少一个嵌段B存在于聚合物链的末端，其中“聚合物链的末端”表示聚合物主链在活性自由基聚合中最后形成的区域。因此，与链段A相比，链段B优选存在于聚合物链的另一端。

[0133] 优选地，以嵌段B中的所有结构单元计，至少一个嵌段B平均具有至少40摩尔％，特别是至少60摩尔％，尤其是至少80摩尔％的结构单元S2。

[0134] 优选地，至少一个链段B具有至多60摩尔％，特别是至多50摩尔％，优选至多40摩尔％的结构单元S1。

[0135] 优选地，至少一个链段B是通过继续进行活性自由基聚合直接形成的，其中单体混合物M通过以下步骤聚合形成链段A：

[0136] -在单体混合物M聚合形成链段A之后存在的反应混合物中加入或计量加入至少一种包含酸基的单体和任选的其它单体，和

[0137] -使获得的混合物进一步聚合直至达到以包含酸基的单体计至少90摩尔％的转化率。

[0138] 有利地，聚合物链的一个链段彼此独立地分别具有至少5个，特别是至少7个，尤其是至少10个结构单元。

[0139] 优选地，链段A具有5-70，特别是7-60，优选20-50个结构单元。

[0140] 优选地，链段B具有5-70，特别是7-60，优选20-50个结构单元。

[0141] 有利地，梳形聚合物还具有链段C。

[0142] 链段C有利地位于链段A和B之间。在这种情况下，链段C优选形成位于链段A的结构和链段B的结构之间的中间区域。

[0143] 链段C作为中间区域优选包含也存在于链段A和B中的结构单元。

[0144] 链段C还可以包含主要具有结构单元S3和/或S4的独立区域。

[0145] 链段C也可以与链段A和B相邻存在，并且主要包含结构单元S3和/或S4。

[0146] 有利地，梳形聚合物具有小于1.5，优选在1.0至1.4范围内，特别是1.1至1.3范围内的多分散性。

[0147] 多分散性被理解为重均分子量M_w与数均分子量M_n(单位均为g/mol)的比例。

[0148] 整个梳形聚合物的重均分子量M_w特别在8000至100000g/mol，优选10000至80000g/mol，尤其是12000至50000g/mol的范围内。

[0149] 在本文中，通过凝胶渗透色谱(GPC)使用聚乙二醇(PEG)作为标样确定分子量，例如重均分子量M_w或数均分子量M_n。

[0150] 用于制备具有改进的嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物的优选方法包括以下步骤：

[0151] i)使(甲基)丙烯酸烷基酯(特别是甲基丙烯酸甲酯)与具有2至250个，优选10至120个，更优选12至70个亚烷基二醇单元的一端封闭的聚亚烷基二醇(特别是聚乙二醇单甲基醚)进行酯交换，直至达到以一端封闭的聚亚烷基二醇计至少60摩尔%，优选至少70摩尔%，特别是至少80摩尔%，尤其是至少90摩尔%的转化率，其中甲基丙烯酸烷基酯与一端封闭的聚亚烷基二醇的摩尔比优选为1:1至50:1，特别是1.5:1至20:1，尤其是2:1至10:1，其中从反应混合物中连续除去形成的烷基醇，

[0152] ii)任选蒸馏除去过量的(甲基)丙烯酸烷基酯，特别是直至达到(甲基)丙烯酸烷基酯与聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯的10:1的最大摩尔比，

[0153] iii)(优选使用水)将获得的反应混合物稀释至10重量%至90重量%，特别是20重量%至60重量%，

[0154] iv)任选加入一种或多种单体，所述单体特别选自(甲基)丙烯酸烷基酯、乙酸乙烯酯、苯乙烯和(甲基)丙烯酸羟烷基酯，

[0155] v)在反应混合物中加入RAFT剂和聚合引发剂，

[0156] vi)使反应混合物聚合直至达到以聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯计50至95摩尔%的转化率，

[0157] vii)在反应混合物中加入或计量加入至少一种包含酸基的单体和任选其它单体，所述其它单体特别选自(甲基)丙烯酸烷基酯、乙酸乙烯酯、苯乙烯和(甲基)丙烯酸羟烷基酯，优选丙烯酸羟乙酯，和

[0158] viii)使获得的混合物进一步聚合直至达到以包含酸基的单体计至少90摩尔%的转化率。

[0159] 用于制备具有改进的嵌段结构或梯度结构的梳形聚合物的另一个优选方法包括以下步骤：

[0160] i)通过使用合适的催化剂,用至少一种环氧烷(特别是环氧乙烷和/或环氧丙烷)对(甲基)丙烯酸羟烷基酯(特别是甲基丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟丙酯)进行烷氧基化,特别是直至达到2至250,优选5至200,更优选8至160,尤其优选9至130,尤其是10至120,或12至70的烷氧基化度,

[0161] ii)任选分离催化剂和/或加入酸或碱,

[0162] iii)(优选使用水)将获得的反应混合物稀释至10重量%至90重量%,特别是20重量%至60重量%,

[0163] iv)任选加入一种或多种单体,所述单体特别选自(甲基)丙烯酸烷基酯、乙酸乙烯酯、苯乙烯和(甲基)丙烯酸羟烷基酯,

[0164] v)在反应混合物中加入RAFT剂和聚合引发剂,

[0165] vi)使反应混合物聚合直至达到以聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯计50至95摩尔%的转化率,

[0166] vii)在反应混合物中加入或计量加入至少一种包含酸基的单体和任选其它单体,所述其它单体特别选自(甲基)丙烯酸烷基酯、乙酸乙烯酯、苯乙烯和(甲基)丙烯酸羟烷基酯,优选丙烯酸羟乙酯,和

[0167] viii)使获得的混合物进一步聚合直至达到以包含酸基的单体计至少90摩尔%的转化率。

[0168] 包含酸基的单体优选为由式V的结构单元S2以聚合形式表示的单体。包含酸基的单体优选为丙烯酸和/或甲基丙烯酸,更优选为甲基丙烯酸。

[0169] 用于制备聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯的步骤(即步骤i和ii)可以与聚合(即步骤v至viii)分开地进行,特别是在不同反应器中在空间上分开,和/或在时间上相隔数小时、数天或数周。在此,步骤iii和iv可以各自彼此独立地在步骤ii之后直接进行,特别是在相同反应器中进行,或者紧接着步骤v之前在时间和/或空间上分开进行。

[0170] 聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯的制备与聚合在空间上分离可以更好地装载反应器并因此节省成本。

[0171] 还可能有利的是,所有步骤i至viii在同一个反应器中在时间上相继进行。这同样可以节省成本和时间,例如运输和存储的成本和时间。

[0172] 本发明的另一个主题是通过根据本发明的方法制备的梳形聚合物作为细粉(特别是无机粘结剂)的分散剂的用途。

[0173] 合适的无机粘结剂特别是在水的存在下通过水合反应而反应形成固体水合物或水合物相的粘结剂。

[0174] 特别有利的是梳形聚合物作为水硬性粘结剂(水硬性粘结剂可以用水固化甚至在水下固化,例如特别是水泥)或潜在水硬性粘结剂(潜在水硬性粘结剂在添加剂的作用下与水凝结,例如特别是矿渣)或火山灰型粘结剂(例如特别是飞灰或硅尘)或半水石膏或硬石膏的分散剂的用途。

[0175] 特别有利的是在水泥应用(特别是水泥浆、砂浆或混凝土)中的用途。

[0176] 在这些应用中,通过根据本发明的方法制备的梳形聚合物显示出优异的增塑作用,并且不显示或仅显示少量凝固延迟。

[0177] 本发明的另一个主题是通过固化包含至少一种无机粘结剂和通过如上所述的本

发明的方法制备的梳形聚合物的水性无机粘结剂组合物获得的成型件，特别是建筑的构件。

[0178] 建筑可以例如是桥梁、楼房、隧道、道路或起飞跑道和着陆跑道。

[0179] 所述梳形聚合物还非常适合分散非水硬性粉末。这种粉末的实例是碳酸钙、氢氧化钙、水合硅酸钙(CSH)颗粒、煤粉、颜料、研磨水泥、二水石膏或二氧化钛。

[0180] 通过如下实施例得到本发明的其它有利实施方案。

[0181] 实施例

[0182] 确定聚合物的分子量和多分散度以及聚合物溶液的固含量

[0183] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用聚乙二醇(PEG)作为标样确定聚合物的重均分子量M_w和数均分子量M_n。使用的色谱柱级联：3个8 x 300mm Suprema GPC色谱柱(10μm，2 x 1000 Å，1 x 30 Å，带预柱)，来自德国PSS Polymer Standards Service，

[0184] 洗脱液：0.1N $NaNO_3$-溶液，使用NaOH将其pH调节至12，

[0185] 流量：0.8ml/min，

[0186] 检测器：美国Waters的RI-检测器2414，

[0187] 柱温箱和检测器的温度：45℃。

[0188] 多分散度以M_w/M_n的比值计算。

[0189] 溶液的固体含量使用瑞士Mettler Toledo公司的HG 63型卤素干燥器确定。

[0190] 单体混合物M1的制备

[0191] 在配有温度计、搅拌器和带有蒸馏附件的Vigreux柱的三口烧瓶中混合60.1克(0.6摩尔)甲基丙烯酸甲酯和150克(0.3摩尔)聚乙二醇单甲醚(M_w 500)，然后伴随搅拌加入2.94g浓硫酸和2.1g吩噻嗪。伴随搅拌将反应混合物加热至120℃。连续蒸馏除去反应过程中产生的甲醇。8小时之后将温度升至135℃，并且蒸馏除去甲醇和剩余的甲基丙烯酸甲酯。

[0192] 具有嵌段结构的梳形聚合物P1的制备

[0193] 制备之后在相同反应容器中用600ml水稀释单体混合物M1，并加热至80℃。在加热过程中和所有剩余的反应时间内使温和的惰性气体流(N_2)流动通过搅拌的溶液。加入7.7g 4-氰基-4-(硫代苯甲酰硫基)戊酸(0.027摩尔；RAFT剂)。物质完全溶解之后，加入1.34g偶氮二异丁腈(0.008摩尔)。从此时开始通过HPLC定期确定转化率。一旦以甲氧基-聚乙二醇-甲基丙烯酸酯计的转化率超过85％，则向反应混合物中加入95.3g甲基丙烯酸(1.1摩尔)。2.5小时之后，根据HPLC测量，所有甲基丙烯酸都已反应。

[0194] 获得红色聚合物溶液。聚合物的分子量M_w为36200g/mol，多分散度为1.21。

[0195] 具有梯度结构的梳形聚合物P2的制备

[0196] 以与上述相同的量重复单体混合物M1的制备。制备之后在相同反应容器中用600ml水稀释反应混合物，并加热至80℃。在加热过程中和所有剩余的反应时间内使温和的惰性气体流(N_2)流动通过搅拌的溶液。加入7.7g 4-氰基-4-(硫代苯甲酰硫基)戊酸(0.027摩尔；RAFT剂)。物质完全溶解之后，加入1.34g偶氮二异丁腈(0.008摩尔)。从此时开始通过HPLC定期确定转化率。一旦以甲氧基-聚乙二醇-甲基丙烯酸酯计的转化率超过50％，则在20分钟内向反应混合物中滴加95.3g甲基丙烯酸(1.1摩尔)。然后反应混合物在80℃下搅拌2小时。

[0197] 获得红色聚合物溶液。聚合物的分子量M_w为35900g/mol，多分散度为1.20。

[0198] 单体混合物M2至M9

[0199] 用于制备梳形聚合物的单体混合物M2至M9具有表1所示的组成。

[0200] 表1示出了以摩尔%计的单体混合物M2至M9的组成，以重量%计的混合物的水含量以及以甲氧基-聚乙二醇-1000-甲基丙烯酸酯计的甲基丙烯酸的重量%。

[0201] 表1

[0202]

单体混合物	MPEG-1000 MA[1)]	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸	水含量	MAS的重量%[2)]
M2	100	0	0	60	--
M3	90	10	0	60	--

[0203]

M4	50	50	0	56	--
M5	25	75	0	48	--
M6	90	0	10	59	0.9
M7	80	0	20	59	2.0
M8	70	0	30	59	3.5
M9	50	0	50	57	8.1

[0204] [1)]聚乙二醇链的平均分子量约为1000g/mol(相当于约23个乙二醇-单元)的甲氧基-聚乙二醇-甲基丙烯酸酯。

[0205] [2)]以甲氧基-聚乙二醇-1000-甲基丙烯酸酯的重量计，甲基丙烯酸的重量%。

[0206] 具有嵌段结构的梳形聚合物P3的制备

[0207] 为了制备梳形聚合物P3，在配有回流冷凝器、搅拌器、温度计和惰性气体入口管的圆底烧瓶中预置800g单体混合物M2(0.3摩尔)。伴随搅拌将反应混合物加热至80℃。在加热的过程中和所有剩余的反应时间内使温和的惰性气体流(N_2)流动通过溶液。加入7.7g 4-氰基-4-(硫代苯甲酰硫基)戊酸(0.027摩尔;RAFT剂)。物质完全溶解之后，加入1.34g偶氮二异丁腈(0.008摩尔)。从此时开始通过HPLC定期确定转化率。一旦以甲氧基-聚乙二醇-甲基丙烯酸酯计的转化率超过85%，则向反应混合物中加入95.3g甲基丙烯酸(1.1摩尔)。使其再反应2小时。冷却之后获得红色聚合物溶液，通过加入水将其固体含量调节至约40重量%。

[0208] 具有嵌段结构的梳形聚合物P4至P10的制备

[0209] 类似于梳形聚合物P3来制备梳形聚合物P4至P10，但是对于梳形聚合物P4至P10使用表1所示单体混合物M3至M9代替单体混合物M2。每种情况下使用包含0.3摩尔总单体的单体混合物。

[0210] 砂浆测试

[0211] 砂浆混合物的制备

[0212] 用于试验目的的砂浆混合物具有表2中描述的干燥组成。

[0213] 表2:砂浆混合物的干燥组成

[0214]

组分	量

[0215]

水泥（CEM I 42.5）	750克
石灰石填料	141克
砂 0-1 mm	738克
砂 1-4 mm	1107克
砂 4-8 mm	1154克

[0216] 为了拌和砂浆混合物，将砂、石灰石填料和水泥在Hobart-混合器中干燥混合1分钟。在30秒内加入352.5g拌和水(拌和水中已预先混合根据表3的相应聚合物)，并且再混合2.5分钟。总湿混合时间均为3分钟。

[0217] 分散作用的确定

[0218] 为了确定聚合物的分散作用，分别测量经拌和的砂浆混合物在不同时间下的铺展度。砂浆的铺展度根据EN 1015-3确定。

[0219] 砂浆测试的结果

[0220] 表3概述了进行的砂浆测试(T1至T8)。各个梳形聚合物的剂量为0.5重量%的40重量%的聚合物溶液，以水泥重量计。W/Z(水与水泥的重量比)为0.47。

[0221] 表3:砂浆测试的结果

[0222]

	梳形聚合物	单体混合物	x分钟后铺展度[mm]				
			0	30	60	90	120
T1	P3	M2	220	165	141	138	128
T2	P4	M3	240	191	170	141	130
T3	P5	M4	205	159	145	137	128
T4	P6	M5	235	196	171	143	135
T5	P7	M6	219	166	147	133	126
T6	P8	M7	143	127	-[1)]	--	--
T7	P9	M8	143	126	--	--	--
T8	P10	M9	138	124	--	--	--

[0223] [1)]..-可加工性差，太硬