



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118108904 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 31

(21) 申请号 202311612549.1

C04B 103/40 (2006.01)

(22) 申请日 2023.11.29

(66) 本国优先权数据

PCT/CN2022/134894 2022.11.29 CN

(71) 申请人 SIKA技术股份公司

地址 瑞士巴尔

(72) 发明人 陈亚雷 张清 祝佳丽

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 冯奕

(51) Int. Cl.

C08F 283/06 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C04B 24/32 (2006.01)

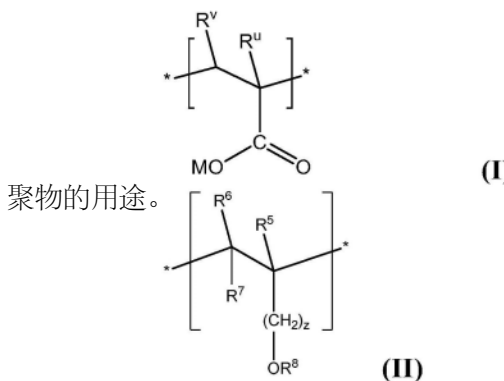
权利要求书3页 说明书15页

(54) 发明名称

基于聚羧酸化合物的分散剂

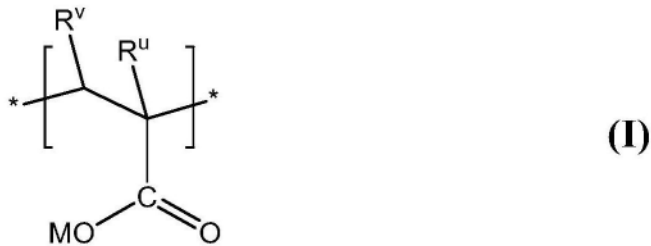
(57) 摘要

本发明涉及一种共聚物,特别是用于水硬性粘结剂组合物的分散剂,其包含式(I)的结构子单元S1、式(II)的结构子单元S2和任选的其他结构子单元S3,其中所述共聚物还包含衍生自链转移剂的子单元S4,所述链转移剂包含重量比S/H为0.6:1至3.9:1的不饱和烷基磺酸盐(S)和次磷酸盐(H),或包含重量比M/H为0.4:1至1.2:1的含巯基的脂族酸(M)和次磷酸盐(H)。本发明还涉及制备这种共聚物的方法、包含这种共聚物的水硬性粘结剂组合物和特定链转移剂用于制备该共

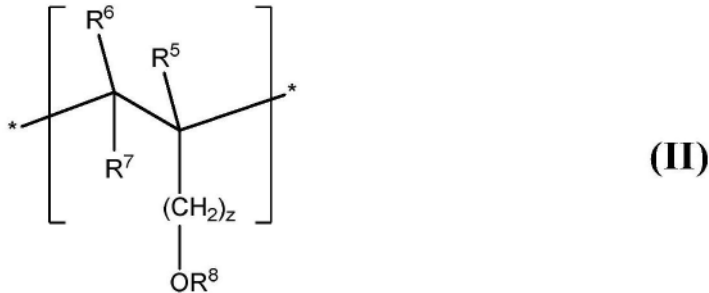


1. 共聚物,特别是用于矿物粘结剂组合物的分散剂,其包含以下或由以下组成:

a) a摩尔分数的式(I)的结构子单元S1



b) b摩尔分数的式(II)的结构子单元S2



c) 任选地, c摩尔分数的衍生自其它共聚单体的另外的结构子单元S3

其中

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

每个 R^u 彼此独立地表示氢或甲基,

每个 R^v 彼此独立地表示氢或COOM,

R^5 、 R^6 和 R^7 在每种情况下彼此独立地为H或具有1-5个碳原子的烷基,特别是H;

R^8 在每种情况下彼此独立地为式 $-[AO]_n-R^a$ 的基团,其中

A彼此独立地为 C_2 -至 C_4 -亚烷基,

R^a 是H、 C_1 至 C_{20} 烷基、环烷基或烷基芳基,并且

n为1-250,特别地n为2-200或甚至10-120;

z是0、1或2;

并且其中a、b和c是相应的结构子单元S1、S2和S3的摩尔分数,其中

$a/b/c = (0.1-0.9) / (0.1-0.9) / (0-0.8)$, 优选 $a/b/c = (0.4-0.85) / (0.15-0.5) / (0-0.6)$, 和

条件是 $a+b+c$ 为1;

其中共聚物还含有衍生自链转移剂的子单元S4,所述链转移剂包含重量比S/H为0.6:1至3.9:1的不饱和烷基磺酸盐(S)和次磷酸盐(H)或包含重量比M/H为0.4:1至1.2:1的含巯基的脂族酸(M)和次磷酸盐(H)。

2. 根据权利要求1的共聚物,其中 R^u 和 R^v 是氢或甲基,M是 H^+ 或碱金属离子。

3. 根据权利要求1-2中至少任何一项的共聚物,其中 $R^5=R^6=R^7=H$ 和 $R^a=H$ 。

4. 根据权利要求1-3中至少任一项所述的共聚物,其中基于式 $-[AO]_n-R^a$ 的基团中存在的所有亚烷基氧单元计,式 $-[AO]_n-R^a$ 的基团中的亚乙基氧单元或 C_2 -亚烷基氧单元的比例大于90mol%,尤其大于95mol%,优选大于98mol%,特别是100mol%。

5. 根据权利要求1-4中至少任一项的共聚物,其中摩尔分数a/b的比率为1.7-7,特别是2.4-4。

6. 根据权利要求1-5中至少任一项的共聚物,其中衍生自链转移剂的子单元S4的比例为1-5重量%,尤其是2-3重量%,相对于结构单元S1、S2和S3的总重量计。

7. 根据权利要求1-5中至少任一项所述的共聚物,其中所述重量比S/H在1:1至3.6:1或1.9:1至3.1:1的范围内,或所述重量比M/H在0.5:1至1:1的范围内。

8. 用于制备共聚物、特别是如权利要求1所述的共聚物的方法,所述方法包含使以下物质聚合的步骤:

a) a' 摩尔分数的式 (III) 的化合物S1' :



b) b' 摩尔分数的式 (IV) 的化合物S2' :



c) 任选地c' 摩尔分数的另外的化合物S3' ;

其中R^u、R^v、M、R、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸和z如上文关于共聚物所述定义,并且其中a'、b'和c'是相应的结构子单元S1'、S2'、S3'的摩尔分数,其中

$a'/b'/c' = (0.1-0.9)/(0.1-0.9)/(0-0.8)$, 优选 $a'/b'/c' = (0.4-0.85)/(0.15-0.5)/(0-0.6)$, 和

条件是 $a'+b'+c'$ 是1;

其中加入链转移剂,所述链转移剂包含重量比S/H为0.6:1至4:1的不饱和烷基磺酸盐(S)和次磷酸盐(H)或包含重量比M/H为0.4:1至1.2:1的含巯基的脂族酸(M)和次磷酸盐(H)。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述共聚物是在10°C至50°C、优选15°C至35°C的温度下通过自由基聚合制备的。

10. 根据权利要求8-9中任一项所述的方法,其中所述链转移剂以相对于所述化合物S1'、S2'和S3'的总重量计1-5重量%、尤其是2-3重量%的比例使用。

11. 根据权利要求10的方法,其中所述重量比S/H在1:1至3.6:1或1.9:1至3.1:1的范围内,或所述重量比M/H在0.5:1至1:1的范围内。

12. 根据权利要求7-10中任一项的方法,其中式(IV)的化合物S2'是聚乙二醇乙烯基醚。

13. 一种矿物粘结剂组合物,其包含根据权利要求1-7中任一项所述的共聚物作为分散剂和矿物粘结剂,特别是水泥,优选硫铝酸盐水泥或具有波特兰水泥和辅助水泥质材料如石灰石、炉渣和粘土矿物和/或石膏的水泥。

14. 链转移剂用于制备如权利要求1所定义的共聚物的用途,所述链转移剂包含重量比S/H为0.6:1至3.9:1的不饱和烷基磺酸盐(S)和次磷酸盐(H),或包含重量比M/H为0.4:1至1.2:1的含巯基的脂族酸(M)和次磷酸盐(H)。

基于聚羧酸化合物的分散剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚羧酸化合物共聚物(polycarboxylate copolymer),特别是一种用于水硬性粘结剂组合物的基于其的分散剂,及其用途以及制备这种共聚物的方法。本发明的其他方面涉及一种用于聚羧酸化合物共聚物的链转移剂。

背景技术

[0002] 分散剂用作水硬性粘结剂组合物如混凝土、砂浆、水泥、灰泥和石灰的塑化剂或减水剂。分散剂通常是有机聚合物,其加入到拌和水中或以固体形式外加到粘结剂组合物中。结果,不仅可以有利地改变粘结剂组合物在加工过程中的稠度,而且可以有利地改变固化状态下的性能。

[0003] 在这方面,许多现有技术文献描述了例如基于聚羧酸共聚物的分散剂。所述共聚物包括衍生自具有预定结构的不饱和聚亚烷基二醇醚单体的结构单元和衍生自不饱和羧酸单体的结构单元。不饱和聚亚烷基二醇醚单体可以例如包含烯基基团,如乙烯基基团、烯丙基基团、甲代烯丙基基团和3-甲基-3-丁烯基基团。尤其地,不饱和羧酸单体可以选自不饱和的(二)羧酸单体例如(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸或衣康酸,或其盐。所述共聚物可通过溶剂或本体共聚并采用聚合引发剂制备。典型地,所述共聚使用链转移剂进行。

[0004] 在有用的链转移剂中,次磷酸盐如次磷酸钠是非常需要的,并且广泛用于制备这种聚羧酸共聚物,尤其是用于基于乙二醇乙烯基醚(EPEG)的聚羧酸聚合物。

[0005] 然而,与次磷酸盐有关的问题是(i)次磷酸盐如次磷酸钠的短缺和(ii)应该严格限制磷含量的环境法规。因此,迫切需要开发一种新的替代链转移剂,其可以减少或克服上述缺点,但仍然导致具有相当或甚至更好的减水和坍落度(slump)保持性能的基于聚羧酸的分散剂。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明的一个目的是提供新的分散剂,其不具有上述缺点,尤其是具有减少量的次磷酸盐,但能提供用于矿物粘结剂组合物的相当或改善的性能,尤其是在减水和坍落度保持性能方面。

[0008] 令人惊讶地,已经发现本发明的目的可以通过根据权利要求1的共聚物来实现。

[0009] 此外,本发明还提供了制备新分散剂的方法,其中加入具有减少量的次磷酸盐的特定链转移剂。

[0010] 本发明的其它方面是其它独立权利要求的主题。本发明的特别优选的实施方案是从属权利要求的主题。

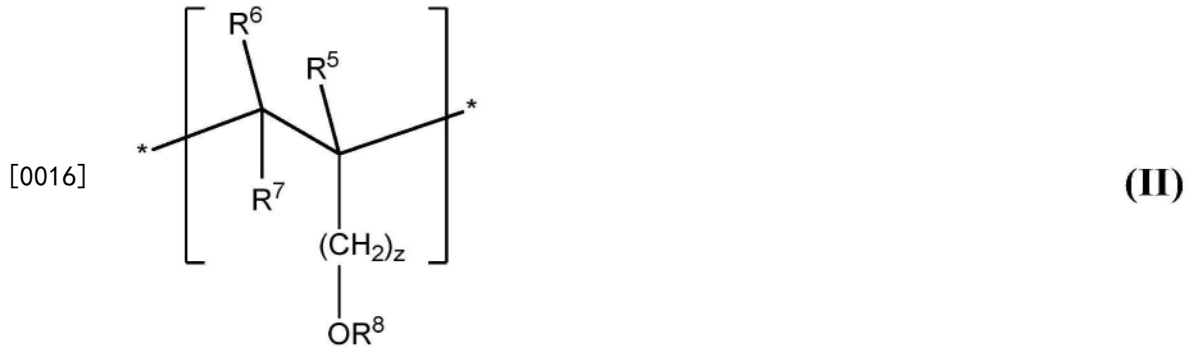
[0011] 发明详述

[0012] 本发明的第一方面涉及一种共聚物,特别是用于矿物粘结剂组合物的分散剂,其包含以下或由以下组成:

[0013] a) a摩尔分数的式(I)的结构子单元S1



[0015] b) b摩尔分数的式 (II) 的结构子单元S2



[0017] c) 任选地, c摩尔分数的衍生自其它共聚单体的另外的结构子单元S3,

[0018] 其中

[0019] M彼此独立地表示H⁺、碱金属离子、碱土金属离子、二价或三价的金属离子、铵离子或有机铵基团,

[0020] 每个R^u彼此独立地表示氢或甲基,

[0021] 每个R^v彼此独立地表示氢或COOM,

[0022] R⁵、R⁶和R⁷在每种情况下彼此独立地为H或具有1-5个碳原子的烷基, 特别是H;

[0023] R⁸在每种情况下彼此独立地为式-[A0]_n-R^a的基团, 其中

[0024] A彼此独立地为C₂-至C₄-亚烷基,

[0025] R^a是H、C₁至C₂₀烷基、环烷基或烷基芳基, 并且

[0026] n为1-250、特别地n为2-200或甚至10-120;

[0027] z是0、1或2;

[0028] 并且其中a、b和c是相应的结构子单元S1、S2和S3的摩尔分数, 其中

[0029] a/b/c = (0.1-0.9)/(0.1-0.9)/(0-0.8), 优选a/b/c = (0.4-0.85)/(0.15-0.5)/(0-0.6), 和

[0030] 条件是a+b+c为1;

[0031] 其中所述共聚物还含有衍生自链转移剂的子单元S4, 所述链转移剂包含重量比S/H为0.6:1至3.9:1的不饱和烷基的磺酸盐 (alkyl sulfonate) (S) 和次磷酸盐 (H), 或包含重量比M/H为0.4:1至1.2:1的含巯基的脂肪酸 (M) 和次磷酸盐 (H)。

[0032] 特别可以的是不存在结构子单元S3。因此, 摩尔分数c=0是可以的。换句话说, 特别可以的是a/b/c = (0.1-0.9)/(0.1-0.9)/0, 优选a/b/c = (0.4-0.85)/(0.15-0.6)/0。

[0033] 本发明的另一方面涉及一种链转移剂及其用途。所述链转移剂包含重量比S/H为0.6:1至3.9:1的不饱和烷基磺酸盐 (S) 和次磷酸盐 (H), 或包含重量比M/H为0.4:1至1.2:1的含巯基的脂肪酸 (M) 和次磷酸盐 (H)。

[0034] 令人惊讶地, 发明人发现, 使用如上所述的特定链转移制备的如上所定义的共聚

物可以显著改善水泥的减水性能和坍落度保持能力,并且在一些情况下还导致短的凝固时间。

[0035] 结构子单元S1、S2和S3的顺序可以是交替的、嵌段的或无规的。此外,除了结构子单元S1、S2、S3和S4之外,还可以存在其它结构子单元。

[0036] 结构子单元S1、S2、S3和S4一起优选具有共聚物总重量的至少50重量%、更特别地至少90重量%、非常优选地至少95重量%或至少99重量%的重量分数。甚至更优选地,结构子单元S1、S2和S4一起具有共聚物总重量的至少50重量%、更特别地至少90重量%、非常优选地至少95重量%或99重量%、或甚至100重量%的重量分数。

[0037] 尤其优选的是其中R^u和R^v是氢或甲基并且M是H⁺或碱金属离子的共聚物。这种共聚物可以从(甲基)丙烯酸或其盐开始制备。

[0038] 关于结构子单元S2,优选R⁵=R⁶=R⁷=H,并且R^a=H和A=C₂-亚烷基。这些类型的共聚物可以例如从乙二醇乙烯基醚(EPEG)开始制备。

[0039] 优选地,基于式-[AO]_n-R^a的基团中存在的所有亚烷基氧单元,式-[AO]_n-R^a的基团中的亚乙基氧单元或C₂-亚烷基氧单元的比例大于90mol%,尤其是大于95mol%,优选大于98mol%,特别是100mol%。如果应减少共聚物的空气夹带,则这是特别有利的。然而,对于特殊的应用,在式-[AO]_n-R^a的基团中包含更高比例的C₃-和/或C₄-亚烷基氧单元的共聚物也可能是合适的。

[0040] 此外,对于高度优选的共聚物,n为10-120,尤其是22-80,优选30-70,尤其优选40-60。

[0041] 优选地,基团-[AO]_n-R^a的数均分子量(M_n)为500-7000g/mol、尤其是1000-4000g/mol、特别是1500-3500g/mol、特别是2000-3200g/mol。

[0042] 式-[AO]_n-R^a的基团中的如此数量的[AO]单元和/或式-[AO]_n-R^a的基团的如此的数均分子量(M_n)已证明是在有关共聚物在不同矿物粘结剂组合物中的总体塑化效果方面的优选选择。

[0043] 在本文中,重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)在此通过使用聚乙二醇(PEG)作为标准物的凝胶渗透色谱法(GPC)测定。该技术本身是本领域技术人员已知的。

[0044] 根据另一个优选的实施方案,摩尔分数a/b的比率为1.7-7。在另一个优选的实施方案中,摩尔分数a/b在2.4-4的范围内、特别是2.5-3.9的范围内。已经发现,如果a/b的比率小于2.4,则坍落度可能倾向于不足;而如果a/b的比率大于4,则坍落度保持能力可能受损。

[0045] 关于共聚物的重量,共聚物的平均分子量M_n优选为500-200000g/mol、尤其是5000-70000g/mol、特别是15000-50000g/mol。

[0046] 在特别的实施方案中,所述共聚物包含其它结构子单元S3。因此,其它结构单元通常涉及由烯键式不饱和化合物,特别是烯键式不饱和羧酸或其衍生物,特别是其盐、酸酐、酯或酰胺的聚合所产生的单元。采用其它结构子单元S3可以例如调节共聚物的性质以适于特殊应用。

[0047] 通常,如果存在,其他结构子单元S3可以例如以>0-50摩尔%、尤其是>0-30摩尔%、特别是>0-10摩尔%、尤其是0.0001-5摩尔%、特别是0.001-2摩尔%的比例存在,相对于共聚物的结构单元S1、S2、S3和S4的总和计。尤其地,在共聚物中也可以不存在其他结

构子单元S3。

[0048] 其他结构子单元S3的实例是通过以下物质的聚合而产生的单元：(甲基)丙烯酸羟烷基酯(其中烷基可以指C1-C8或C2-C6烷基,如(甲基)丙烯酸羟乙酯)、马来酸、中康酸、柠康酸、戊烯二酸、富马酸、马来酰胺酸、衣康酸、乙烯基苯甲酸、巴豆酸或上述酸的酸酐或其衍生物,特别是其盐、酸酐、酯或酰胺,优选(甲基)丙烯酸羟烷基酯如(甲基)丙烯酸羟乙酯。

[0049] 然而,在一个高度优选的实施方案中,共聚物具有小于2mol%的结构子单元S3,尤其是小于1mol%的结构子单元S3,特别是没有结构子单元S3。这种共聚物可以以高效和经济的方式生产,同时在各种不同的矿物粘结剂体系中显示出非常好的塑化效果。

[0050] 本发明的共聚物必须含有衍生自链转移剂的子单元S4,所述链转移剂包含次磷酸盐与不饱和烷基磺酸盐或含巯基的脂肪酸的组合。令人惊讶地,已经发现,如果在制备如上所述的具有子单元S1、S2和S3的共聚物中使用次磷酸盐与不饱和烷基磺酸盐或含巯基的脂肪酸的组合作为链转移剂,则所得共聚物可以显示出更高的减水和坍塌度保持性能。此外,还发现,通过使用所得共聚物也可以显著改善硫酸盐敏感性,尤其是当链转移剂含有次磷酸盐和烷基磺酸盐时。

[0051] 有利地,在特定的链转移剂组合中,不饱和烷基磺酸盐(S)与次磷酸盐(H)的重量比,即S/H的比率,在1:1至3.6:1或1.9:1至3.1:1的范围内,或含巯基的脂族酸(M)与次磷酸盐(H)的重量比,即M/H的比率,在0.6:1至1:1的范围内。

[0052] 所述不饱和烷基磺酸盐通常在分子中包括C-C不饱和基团如乙烯基,例如烯丙基磺酸酯或甲代烯丙基磺酸酯。

[0053] 含巯基的脂族酸可由式HS-R'-COOH表示,其中R'表示二价脂族基团,例如具有1-8个、优选1-6个碳原子的亚烷基。其合适的实例可包括巯基丙酸或巯基乙酸,优选巯基丙酸。

[0054] 次磷酸盐通常在聚羧酸聚合物的自由基聚合中用作链转移剂。它包括碱金属如钠或钾的次磷酸盐。一种优选的次磷酸盐是次磷酸钠。

[0055] 通过自由基聚合制备共聚物。由此通过连续加成自由基构建单元形成共聚物。由此可以交替、嵌段或无规方式加成自由基构建单元。

[0056] 特别地,该共聚物是在10°C-50°C、优选15°C-35°C的温度下在聚合反应中制备的。令人惊奇的是,这种共聚物可以具有高度均匀分布的结构子单元S1、S2和S3(如果存在的话)。

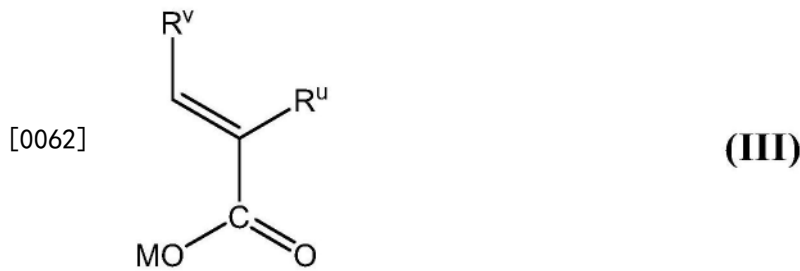
[0057] 特别地,所述共聚物通过在自由基聚合引发剂存在下发生的聚合反应获得。引发剂优选为基于氧化还原体系的引发剂。

[0058] 尤其地,引发剂包括过氧化物和还原剂。还原剂尤其地包含亚磺酸衍生物和/或金属盐。特别地,还原剂包含羟甲基亚磺酸盐和/或铁盐,优选羟甲基亚磺酸钠和铁(II)盐,例如硫酸铁。过氧化物特别是过氧化氢。

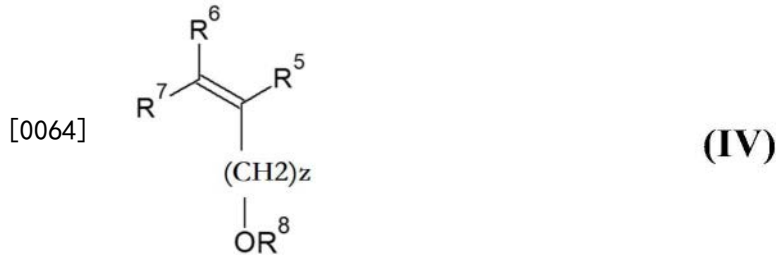
[0059] 根据一个特别优选的实施方案,所述共聚物在不存在过二硫酸盐和/或过硫酸盐的情况下发生的聚合反应中获得。

[0060] 本发明的另一方面涉及一种制备共聚物,特别是如上所述的共聚物的方法,包含使以下物质聚合的步骤:

[0061] a) a'摩尔分数的式(III)的化合物S1':



[0063] b) b' 摩尔分数的式 (IV) 的化合物 S2' :



[0065] c) 任选地 c' 摩尔分数的另外的化合物 S3' ;

[0066] 其中 R^u、R^v、M、R、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ 和 z 如上文关于共聚物所述定义, 并且其中 a'、b' 和 c' 是相应的结构子单元 S1'、S2'、S3' 的摩尔分数, 其中

[0067] $a'/b'/c' = (0.1-0.9)/(0.1-0.9)/(0-0.8)$, 优选 $a'/b'/c' = (0.4-0.85)/(0.15-0.5)/(0-0.6)$, 和

[0068] 条件是 $a'+b'+c'$ 为 1;

[0069] 其中加入链转移剂, 所述链转移剂包含重量比 S/H 为 0.6:1 至 4:1 的不饱和烷基磺酸盐 (S) 和次磷酸盐 (H) 或包含重量比 M/H 为 0.4:1 至 1.2:1 的含巯基的脂族酸 (M) 和次磷酸盐 (H)。

[0070] 在有利的实施方案中, 式 (III) 的化合物 S1' 可以是丙烯酸或甲基丙烯酸。在其它有利的实施方案中, 式 (IV) 的化合物 S2' 可以是聚乙二醇乙烯基醚 (EPEG)。

[0071] EPEG 在结构上不同于通常用于合成聚羧酸化合物分散剂的聚乙二醇单甲代烯丙基醚 (HPEG)、异戊烯基聚乙二醇醚 (TPEG) 或异丁烯基聚乙二醇醚 (IPEG)。当 EPEG 用于合成聚羧酸化合物分散剂时, 本发明的链转移剂特别有效。

[0072] 在一个优选的实施方案中, 共聚物通过使 (甲基) 丙烯酸和 EPEG 聚合来制备, 其中包含次磷酸盐 (例如次磷酸钠) 与不饱和烷基磺酸盐 (例如 (甲基) 烯丙基磺酸盐) 和含巯基的脂族酸 (例如巯基丙酸) 的组分的链转移剂与其他任选的添加剂 (例如引发剂) 一起加入。有利地, 在特定链转移剂组合中, 不饱和烷基磺酸盐 (S) 与次磷酸盐 (H) 的重量比, 即 S/H 在 1:1 至 3.6:1 或 1.9:1 至 3.1:1, 或含巯基的脂族酸 (M) 与次磷酸盐 (H) 的重量比, 即 M/H, 在 0.6:1 至 1:1 的范围内。因此, 次磷酸盐的含量可以显著降低。

[0073] 优选地, 共聚物通过自由基聚合制备。因此, 共聚物通过自由基构建单元的连接加成而形成。因此, 自由基构建单元可以以交替、嵌段或无规方式加成。特别地, 聚合在 10°C 至 50°C、优选 15°C 至 35°C 的温度下进行。

[0074] 特别地, 聚合在自由基聚合引发剂的存在下进行。引发剂优选为基于氧化还原体系的引发剂。

[0075] 尤其地, 引发剂包含过氧化物和还原剂。还原剂尤其地包含亚磺酸衍生物和/或金

属盐。特别地,还原剂包含羟甲基亚磺酸盐和/或铁盐,优选羟甲基亚磺酸钠和铁(II)盐,例如硫酸铁。过氧化物特别是过氧化氢。

[0076] 优选地,分别相对于化合物S1'、S2'和S3'或结构单元S1、S2和S3的总重量,链转移剂以1-5重量%、尤其是2-3重量%的比例使用。

[0077] 本发明的另一方面涉及矿物粘结剂组合物,其包含如上所述的共聚物和水硬性粘结剂,特别是水泥和/或石膏。

[0078] 矿物粘结剂组合物包含至少一种矿物粘结剂。表述“矿物粘结剂”更具体地是指在水存在下在水合反应中反应以产生固体水合物或水合物相的粘结剂。其可以是例如水硬性粘结剂(例如水泥或水硬性石灰)、潜在水硬性粘结剂(例如炉渣)、火山灰粘结剂(例如飞灰)或非水硬性粘结剂(石膏或白石灰)。

[0079] 矿物粘结剂或粘结剂组合物更特别地包含水硬性粘结剂,优选水泥。

[0080] 水泥由主要成分组成,通常另外含有硫酸钙(石膏和/或半水合物和/或硬石膏)和任选的次要成分和/或水泥添加剂如助磨剂。主要成分以大于5重量%的量使用。主要成分可以是波特兰水泥熟料(也称为熟料)、渣砂、天然或合成火山灰、飞灰(例如硅质或钙质飞灰)、烧页岩、石灰石和/或硅粉。作为次要成分,所述水泥可以含有至多5重量%的细碎的无机、矿物物质,其源自熟料生产,例如生料(raw meal),或对应于其他主要成分。

[0081] 使用根据本发明使用的助磨剂制备的水泥可以是任何常规水泥,例如根据DIN EN 197-1的五种主要水泥类型之一的水泥:即波特兰水泥(CEM I)、波特兰复合水泥(CEM II)、高炉水泥(CEM III)、火山灰水泥(CEM IV)和复合水泥(CEM V)。这些主要水泥类型根据加入的量细分为另外27种水泥类型,其是本领域技术人员已知的并在DIN EN 197-1中列出。

[0082] 当然,根据另一标准生产的所有其他水泥也是合适的,例如根据ASTM标准或中国标准,例如硫铝酸盐水泥(CSA水泥)。

[0083] 在一个实施方案中,除了作为分散剂的如上所述的本发明共聚物之外,适用于本发明的水硬性粘结剂可以包含(在每种情况下相对于水硬性粘结剂的总干重计),

[0084] ai) 50-92重量%、优选70-77.55重量%的普通波特兰水泥,

[0085] aii) 5-50重量%、优选21-30重量%的生物质灰分。

[0086] 根据另一个实施方案,除了作为分散剂的如上所述的本发明的共聚物之外,本发明的水硬性粘结剂组合物可以包含(重量%是相对于组合物的总干重计的,除非另有说明),

[0087] a) 1-90重量%、优选5-75重量%、尤其是6-20重量%或25-75重量%的炼钢炉渣,

[0088] b) 二氧化硅源,其剂量将导致炼钢炉渣与二氧化硅源的重量比在1:1-25:1、优选2:1-20:1、更优选2.5:1-10:1、尤其是2.8:1-5:1的范围内,

[0089] c) 任选的硫酸盐源,其剂量将产生0.75-8重量%的硫酸盐,优选1.5-5重量%的硫酸盐的量,在每种情况下相对于炼钢炉渣和二氧化硅源的合并的干重计,

[0090] d) 任选的添加剂,所述添加剂选自自由以下组成的组:烷醇胺、还原剂、糖、糖酸、羧酸或其盐、氨基酸或其盐、矿物盐或其混合物,所述添加剂的剂量将产生相对于炼钢炉渣的干重计0.05-10重量%、优选0.1-5重量%的量的所述添加剂。

[0091] 根据本发明的其他实施方案,除了作为分散剂的如上所述的本发明共聚物之外,粘结剂组合物还可包含以下物质的混合物:

- [0092] a) 25-100质量份的波特兰水泥(P),
- [0093] b) 3-50质量份的煅烧粘土(CC),尤其是偏高岭土,
- [0094] c) 5-100质量份的石灰石(L)。
- [0095] 尤其地,在这样的粘结剂组合中,煅烧粘土(CC)、石灰石(L)和波特兰水泥(P)的质量比如下:
- [0096] P:CC为33:1至1:1、优选8:1至1:1,
- [0097] CC:L为10:1至1:33,优选5:1至1:10,并且
- [0098] P:L为20:1至1:4、优选5:1至1:1。
- [0099] 根据本发明的一个具体实施方案,除了作为分散剂的如上所述的本发明共聚物之外,粘结剂组合包含以下物质的混合物:
- [0100] a) 50质量份的波特兰水泥(P),
- [0101] b) 20-50质量份的煅烧粘土(CC),尤其是偏高岭土,
- [0102] c) 10-50质量份的石灰石(L)。
- [0103] 本发明人已经发现,其中引入了衍生自本发明链转移剂组合的子单元S4的所得聚合物可以具有更强的抗硫酸盐性(换句话说:对硫酸盐较不敏感),因此更适合于CSA水泥。此外,还可以将共聚物作为分散剂加入到具有较低含量的波特兰水泥熟料或较高含量的辅助水泥质材料(SCM)如石灰石、矿渣和粘土矿物的粘结剂组合中。
- [0104] 在另一个优选的实施方案中,矿物粘结剂组合还含有固体骨料,尤其是砾石、砂和/或骨料。相应的组合可用作例如砂浆混合物或混凝土混合物。
- [0105] 此外,矿物粘结剂组合中可以存在一些常见组分,例如其它混凝土塑化剂,例如木质素磺酸盐、磺化的萘-甲醛缩合物、磺化的三聚氰胺-甲醛缩合物或化学上不同于本发明的共聚物的聚羧酸醚,促进剂,腐蚀抑制剂,缓凝剂,减缩剂,消泡剂或成孔剂。
- [0106] 在本文中,矿物粘结剂组合更特别地是可加工的和/或水性的矿物粘结剂组合。
- [0107] 矿物粘结剂组合优选是砂浆组合、混凝土组合或石膏组合。更特别地,矿物粘结剂组合是可加工的和/或与水混合的矿物粘结剂组合。
- [0108] 矿物粘结剂组合中水与粘结剂的重量比优选为0.25-0.7,更特别是0.26-0.65,优选0.27-0.60,尤其是0.28-0.55。
- [0109] 基于粘结剂含量计,共聚物有利地以0.01-10重量%,更特别地0.1-7重量%或0.2-5重量%的分数使用。
- [0110] 本发明的另一个方面涉及一种模制品,该模制品可通过在加入水之后固化上述粘结剂组合而获得。这些模制品原则上可以以任何方式成型,并且可以是建筑的一部分,例如建筑物、交通道路或桥梁。
- [0111] 此外,本发明涉及组合作为聚羧酸醚(polycarboxylate ether)的链转移剂的用途,所述组合包含不饱和烷基磺酸盐和次磷酸盐或包含含巯基的脂族酸和次磷酸盐。如上所述的那些有利实施方案也适用于该方面。
- [0112] 本发明的其他有利实施方案和特征的组合将从以下示例性实施方案和全部专利权利要求中显现。
- [0113] 示例性的实施例

[0114] 1. 共聚物的制备

[0115] 1.1 共聚物P1

[0116] 将450g水、3g次磷酸钠和450g EPEG-3000置于反应容器中,搅拌直至所有单体溶解,然后冷却至15℃。

[0117] 在该步骤之后,在搅拌下将第一预混合物(90g水、18g NaOH(32%)、2.1g巯基丙酸和39g丙烯酸)、第二预混合物(12g水和1.5g过氧化氢(30%))和第三预混合物(15g水和0.75g保险粉(Rongalite))与1g Fe(II)一起缓慢滴入反应容器中。继续搅拌直至过氧化物测试为阴性。

[0118] 在结束聚合反应后,获得共聚物P1的透明粘稠溶液。

[0119] 1.2 其他共聚物

[0120] 聚合物PC-11是市售PCE产品,其具有如在下表1中指定的组成,其以具有与上述共聚物P1溶液相同的固体含量的水溶液的形式用作比较。其它共聚物P1至P14已经类似于共聚物P1如在下表1中所描述的制备。

[0121] 表1:共聚物

编号	酸 (S1') ¹⁾	侧链(S2') ²⁾	链转移剂 ³⁾	M/H 或 S/H 的 重量比	酸/侧链的摩 尔比
P1	AA	EPEG-3000	M + H	0.7 : 1	3.6
[0122] P1-1	AA	EPEG-3000	M + H	0.5 : 1	3.6
P2	AA	EPEG-3000	S + H	2.5 : 1	3.6
P2-1	AA	EPEG-3000	S + H	1.5 : 1	3.6
P2-2	AA	EPEG-3000	S + H	3.5 : 1	3.6
P3	AA	EPEG-3000	H	-	3.6
P4	AA	EPEG-3000	M	-	3.6
P6	AA	EPEG-3000	S	-	3.6
P8	AA	EPEG-3000	S + H	2.5 : 1	2.8
[0123] P9	AA	EPEG-3000	S + H	2.5 : 1	2.3
P10	AA	EPEG-3000	S + H	2.5 : 1	4.2
PC11	AA	HPEG	H	-	3.6
P12	AA	EPEG-3000	S + H	4 : 1	3.6
P13	AA	EPEG-3000	S + H	6 : 1	3.6
P14	AA	EPEG-3000	M + H	1.5 : 1	3.6

[0124] 1) AA=丙烯酸;MA=马来酸

[0125] 2) EPEG-3000:Mn为3000g/mol;HPEG:Mn为2400g/mol

[0126] 3) M=巯基丙酸;H=次磷酸钠;S=甲代烯丙基磺酸钠

[0127] *=比较例

[0128] 2. 测试

[0129] 通过混合指定量的波特兰水泥 (Jinfeng P.0 42.5或Onoda P.II 52.5)、砂、任选的砾石 (5-25mm) 和II型飞灰和一定量的水以调节表2-1至2-7中所示的不同W/C比来制备混凝土或砂浆。将各共聚物配制成固含量为20%，然后以下表2-1至2-7中所示的量加入混合物中，所述量在每种情况下相对于水泥的重量计。

[0130] 在基于CSA水泥的测试中，通过87g水、300g CSA水泥和表2-7中指定的共聚物配制水泥浆。

[0131] 在如表2-1至2-7中所示的时间段之后，根据标准EN 12350-5测定坍落流动度，其中0min是指在混合结束之后立即进行的测试。根据标准EN 12350-2测量坍落度。

[0132] 根据GB-T50080-2002测量混凝土混合物的凝固时间。

[0133]

表 2-1: 混凝土测试结果

编号	级别	水(kg)	水泥(kg)	飞灰(kg)	砂(kg)	砾石(kg)	共聚物		0h		40mins		单位重量(kg/m3)
							类型	剂量(%)	坍落度(mm)	坍落度(mm)	坍落度(mm)	坍落度(mm)	
1	C30	150	300	80	790	1030	P2	0.67	225	600×620	195	470×490	2391
2	C30	150	300	80	790	1030	PC11	0.75	215	510×510	210	460×470	2386
3	C30	150	300	80	790	1030	P6	0.67	215	410×410	/	/	/

表 2-2: 混凝土测试结果

编号	级别	水(kg)	水泥(kg)	FA(kg)	砾石(kg)	共聚物		0h		30mins		单位重量(kg/m3)	
						类型	剂量(%)	坍落度(mm)	坍落度(mm)	坍落度(mm)	坍落度(mm)		
4	C50	150	370	100	1030	1030	P1	0.85	245	610×610	210	440×440	2429
5	C50	150	370	100	1030	1030	P4	0.85	230	540×550	180	330×340	2431
6	C30	155	300	80	1030	1030	P1	0.75	230	580×590	215	500×510	2414
7	C30	155	300	80	1030	1030	P4	0.75	230	570×570	210	440×440	2396

[0134]

表 2-3: 砂浆测试结果

编号	级别	水(kg)	水泥(kg)	飞灰(kg)	砂(kg)	共聚物		坍落流动度(mm)	
						类型	剂量(%)	0	20mins
8	C30	270	Jinfeng P.O42.5 450	150	1350	P8	0.70	320x325	285x290
9	C30	270	450	150	1350	P2	0.70	340x340	260x260
10	C30	270	450	150	1350	P9	0.70	270x270	250x250
编号	级别	水(kg)	水泥(kg)	飞灰(kg)	砂(kg)	共聚物(%)		坍落流动度(mm)	
						类型	剂量(%)	0	30mins
11	C30	270	Onoda P.II52.5 450	150	1350	PC11	0.75	330x330	260x270
12	C30	270	450	150	1350	P2	0.67	340x335	185x185
13	C30	270	450	150	1350	P10	0.67	290x295	125x125

从表 2-3 的结果可以看出，酸与侧链的摩尔比对初始坍落流动度和坍落度保持率具有影响。

[0135]

表 2-4: 混凝土的凝固时间结果

编号	级别	水 (kg)	水泥(kg)	FA(kg)	砂(kg)	砾石(kg)	共聚物		凝固时间(min)	
							类型	剂量(%)	初始	最终
14	C30	160	Jinfeng P.O42.5 240	120	780	1020	PC11	0.75	737	937
15	C30	160	240	120	780	1020	P2	0.69	611	808

表 2-5: 通过改变共聚物中 CTA 的不同比率的砂浆测试结果 (部分 I)

编号	级别	水 (kg)	水泥(kg)	飞灰 (kg)	砂(kg)	共聚物(%)	坍落流动度(mm)		
							类型	剂量(%)	0
16	C30	270	Jinfeng P.O42.5 450	150	1350	PC11	0.70	315x320	235x235
17	C30	270	450	150	1350	P2	0.63	325x330	180x180
18	C30	270	450	150	1350	P2-1	0.63	330x335	190x190
19	C30	270	450	150	1350	P2-2	0.63	335x340	200x200

[0136]

表 2-6: 通过改变共聚物中 CTA 的不同比率的混凝土测试结果 (部分 II)

级别	水 (kg)	水泥(kg)	飞灰 (kg)	砂(kg)	砾石 (kg)	共聚物		0h		30mins	
						类型	剂 量 (%)	坍落度 (mm)	坍落流动度 (mm)	坍落度 (mm)	坍落流动度 (mm)
C30	155	Jinfeng P.O42.5 300	80	790	1030	PC11	0.75	210	560×560	215	480×500
C30	155	300	80	790	1030	P1-1	0.67	210	560×580	180	440×440
C30	155	300	80	790	1030	P1	0.67	195	560×580	180	430×450
		Nanfeng P.O42.5 500									60mins
C30	264	500	100	1350	/	P12	0.75	/	260×270	/	190x200
C30	264	500	100	1350	/	P13	0.75	/	240×250	/	170x170
C30	264	500	100	1350	/	P14	0.75	/	200×200	/	180x185
C30	264	500	100	1350	/	P2	0.75	/	290×300	/	150x150
C30	264	500	100	1350	/	P1	0.75	/	285×285	/	235x240
C30	264	500	100	1350	/	P14	0.65	/	250x250	/	190x190
C30	264	500	100	1350	/	P2-1	0.65	/	280x280	/	160x160

注意: 通过 HPLC 计算还发现, 当 S/H 比增加到 3.8 以上时, 如在 P12 和 P13 中那样, PCE 聚合反应中单体 EPEG 和 AA 的转化率显著降低。

[0137] 从表2-6的结果可以看出,与M+H相比,当用链转移剂S+H进行PCE聚合时,初始坍落流动度得到改善,如通过比较共聚物P-14和P2-1所示那样。还可以看出,可以微调S/H的比

率以产生具有改善的初始坍落流动度或具有改善的坍落流动度保持率的聚合物(参见聚合物P-2、P-12、P-13)。

[0138] 表2-7:基于CSA水泥的结果。

共聚物	剂量 (%)	坍落度	
		0min	10min
P1	1	245	200
P2	1	270	210
P3	1	280	170

[0139] 3. 硫酸盐敏感性测试

[0141] 在这些试验中,采用Jinfeng P.0 42.5作为水泥,但在混凝土试验前先将其在150℃下干燥12小时。因此石膏可脱水成半水化物石膏,并且高水化物石膏的含量较高。然后通过将指定量的水泥、砂和一定量的水混合以调节W/C比为0.42来制备试验混凝土。

[0142] 硫酸盐敏感性测定为,为获得相同或非常接近的初始坍落流动度,加入干燥水泥中的共聚物与普通水泥的剂量比。剂量比越接近100%,硫酸盐敏感性性能越好,这意味着所制备的共聚物对硫酸盐含量的敏感性越低,因此具有更好的适用性。

[0143]

表 3: 硫酸盐敏感性性能测试

水泥 (Jinfeng P.O 42.5)	砂 (机制的)	共聚物	普通水泥		干燥的水泥		硫酸盐敏感性 (%)
			共聚物 剂量(%)	坍落流动度(mm) 0 min	共聚物剂 量(%)	坍落度流动度(mm) 0 min	
700	1166	PC11	1.0	275×275	1.3	260×260	130
700	1166	P2	0.9	265×265	1.05	265×265	117