

## (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2022年4月28日 (28.04.2022)



(10) 国际公布号  
**WO 2022/082975 A1**

(51) 国际专利分类号:  
*C08F 283/06* (2006.01) *C04B 103/30* (2006.01)  
*C04B 24/26* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/136854

(22) 国际申请日: 2020年12月16日 (16.12.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
202011139783.3 2020年10月22日 (22.10.2020) CN

(71) 申请人: 科之杰新材料集团有限公司 (KZJ NEW MATERIALS GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路169号, Fujian 361101 (CN)。

(72) 发明人: 朱少宏 (ZHU, Shaohong); 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路169号, Fujian 361101 (CN)。林艳梅 (LIN, Yanmei); 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路169号, Fujian 361101 (CN)。赖华珍 (LAI, Huazhen); 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路169号, Fujian 361101 (CN)。方云辉 (FANG, Yunhui); 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路169号, Fujian 361101 (CN)。柯余良 (KE, Yuliang); 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路169号, Fujian 361101 (CN)。钟丽娜 (ZHONG, Lina); 中国福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路169号, Fujian 361101 (CN)。张小芳 (ZHANG, Xiaofang); 中国

福建省厦门市火炬高新区 (翔安) 产业区内垵中路169号, Fujian 361101 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市韦恩肯知识产权代理有限公司 (WAYNE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省深圳市宝安区前进二路智汇创新中心A座715室黄昌平, Guangdong 518126 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 关于申请人有权要求在先申请的优先权 (细则4.17(iii))

(54) Title: POLYCARBOXYLATE WATER REDUCER HAVING HIGH ADSORPTION AND MUD BLOCKING FUNCTIONS AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂及其制备方法

(57) Abstract: A polycarboxylate water reducer having high absorption and mud-blocking functions and a preparation method therefor. The polycarboxylate water reducer comprises the following preparation raw materials: a modified polyether macromonomer, an unsaturated acid, a quaternary ammonium salt cationic monomer, a phosphate monomer, an unsaturated sulfonic acid group, an initiator, a chain transfer agent and a neutralizer. Said water reducer has good absorption and dispersion properties and mud blocking properties, can effectively enhance the adsorption capacity for cement particles, inhibit the influence of the mud content in gravel on adsorption and dispersion, and significantly improve the mud blocking capacity of the polycarboxylate water reducer, and thus helps to improve performance of concrete.

(57) 摘要: 具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂及其制备方法, 包括以下制备原料: 改性聚醚大单体、不饱和酸、季铵盐阳离子单体、磷酸酯基单体、不饱和磺酸基团、引发剂、链转移剂和中和剂。该减水剂具有良好的吸附分散性能以及阻泥性能, 能够有效增强对水泥颗粒的吸附能力, 抑制砂石中含泥量对吸附分散的影响, 明显提高聚羧酸减水剂的阻泥能力, 有助于改善混凝土性能。

WO 2022/082975 A1

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

# 一种具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂及其制备方法

## 技术领域

本发明涉及混凝土外加剂技术领域，特别涉及一种具有高吸附阻泥功能  
5 的聚羧酸减水剂及其制备方法。

## 背景技术

近年来，聚羧酸减水剂在混凝土建筑行业中已得到了广泛应用，聚羧酸  
减水剂分子会对水泥颗粒或水泥水化颗粒表面表现出强的亲和力，因而在水  
10 泥颗粒中表现出显著的吸附作用。

如公开号为 CN105754047B，公开日为 2018 年 4 月 17 日，专利名称为  
《一种含磷酸酯高适应性聚羧酸减水剂及其制备方法》公开的聚羧酸减水分  
子侧链上带有磷酸根和具有对  $\text{Ca}^{2+}$  强螯合作用的 N,N-二乙酸胺，比现有聚羧  
酸减水剂具有更强的吸附能力，可以有效抵抗水泥中的硫酸盐，大大提高聚  
15 羧酸的分散能力，磷酸盐结构还可改变钙矾石初期形成的晶体形貌进而提高  
保塌性能。

但是随着砂石原材料中含泥量的逐渐升高，聚羧酸减水剂对砂石含泥量  
的敏感度也进一步影响了水泥混凝土的工作性能和耐久性能。有研究表明，  
在砂石原材料中含泥量越高，对聚羧酸减水剂竞争吸附作用就越强，抑制了  
20 聚羧酸减水剂对水泥颗粒的吸附能力，从而降低了吸附分散能力以及混凝土  
力学性能，因此有待进一步改进。

## 发明内容

为解决背景技术中提到的现有的砂石原材料中含泥量的逐渐升高，降低了聚羧酸减水剂对水泥颗粒的吸附分散能力的问题，本发明提供了一种具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂，包括以下制备原料：改性聚醚大单体、不饱和酸、季铵盐阳离子单体、磷酸酯基单体、不饱和磺酸基团、引发剂、链转移剂和中和剂；

其中，所述改性聚醚大单体由不饱和聚醚单体、不饱和羧酸和胺化试剂通过自由基聚合反应以及酰胺化反应得到。

在上述方案的基础上，进一步地，包括以下重量份的制备原料：

	改性聚醚大单体	145 份
10	不饱和酸	20-25 份
	磷酸酯基单体	20-23 份
	季铵盐阳离子单体	18-20 份
	不饱和磺酸基团	15-18 份
	水	180-200 份
15	引发剂	5 份
	链转移剂	3 份。

在上述方案的基础上，进一步地，所述改性聚醚大单体的制备方法为：将不饱和聚醚单体和不饱和羧酸置于氮气保护的容器内，加入胺化试剂，反应温度为 40°C-70°C，通过自由基聚合反应以及酰胺化反应得到含改性聚醚大单体。

在上述方案的基础上，进一步地，所述不饱和聚醚单体为甲基烯基聚氧乙烯醚、烯丙基聚氧乙烯醚、异戊烯基聚氧乙烯醚或异丁烯醇聚氧乙烯醚；所述不饱和羧酸为衣康酸、富马酸、丙烯酸或甲基丙烯酸；所述胺化试剂为三乙醇胺、二氨基二甲基丙醇或亚胺二羧酸二叔丁酯。

在上述方案的基础上，进一步地，所述不饱和聚醚单体与不饱和羧酸、胺化试剂的摩尔比为 1: 2: (1.2-1.5)。

在上述方案的基础上，进一步地，所述磷酸酯基单体为乙烯基磷酸酯、丙烯酰氧丙基磷酸酯、甲基丙烯酰氧乙基磷酸酯或甲基丙烯酸羟乙酯磷酸酯。

5 在上述方案的基础上，进一步地，所述季铵盐阳离子单体为二烯丙基胺、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、二烯丙基二甲基氯化铵、乙基二烯基氯化铵或甲基丙烯酰丙基三甲基氯化铵。

在上述方案的基础上，进一步地，所述不饱和磺酸基团为甲基丙烯磺酸钠、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠、(甲基)丙烯酰胺甲基磺酸或 3-(甲基)丙烯酰氧-2-羟丙基磺酸酯。

在上述方案的基础上，进一步地，所述引发剂为过硫酸铵、过硫酸钠、过氧化苯甲酰、酒石酸或次磷酸钠。

在上述方案的基础上，进一步地，所述链转移剂为十二硫醇、巯基丙酸、亚硫酸氢钠或 2-巯基乙磺酸。

15 在上述方案的基础上，进一步地，所述中和剂为甲醇钠、氢氧化钠或二甲基乙醇胺。

在上述方案的基础上，进一步地，所述不饱和酸为丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸羟丙酯、马来酸酐或衣康酸酐。

20 本发明还提供一种所述的具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂的制备方法，包括以下制备步骤：

步骤一、将改性聚醚大单体、不饱和酸、季铵盐阳离子单体和水加到三口烧瓶中，超声处理后，加入到反应装置中，加热至 50-80℃，优选 60℃ 搅拌形成单体混合溶液；

步骤二、将磷酸酯基单体、不饱和磺酸基团、链转移剂与水混合后加到

第一滴加装置中；

步骤三、将引发剂和水混合后加到第二滴加装置中；

步骤四、将第一滴加装置和第二滴加装置中的溶液分别滴加到反应装置中，在 50-80°C 下恒温反应，优选 60°C；

5 步骤五、将反应温度降至室温，再向反应装置内加入中和剂溶液，调节混合溶液 pH 值至 7-8，即得所述具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂。

本发明提供的具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂及其制备方法与现有的技术相比，具有以下技术原理和有益效果：

1、通过在不饱和聚醚单体上引入了具有强吸附能力的羧基基团和酰胺基团，使其能在水泥颗粒表面形成致密吸附结构，大大增强对水泥颗粒的吸  
10 附能力，同时还能抑制砂石含泥量对其吸附性能的影响，以改善其混凝土工作性能和力学性能。

2、通过引入磷酸酯基单体，能与聚醚单体结构中的羧酸根协同作用，大大提高了对水泥中的  $\text{SO}_4^{2-}$  的竞争吸附能力，能有效提高对水泥颗粒的吸  
15 附能力，并改善了聚羧酸减水剂适应性和敏感性问题，增强阻泥性能。

3、通过在聚羧酸减水剂分子结构中引入季铵盐阳离子单体与不饱和磺酸基团后，会与磷酸酯基团、羧酸基团等相互作用，使聚合物结构发生交联，从而具有更大的空间位阻作用以及结构抗插层作用，增强聚羧酸减水剂的吸  
附分散性能和阻泥性能。

20

## 具体实施方式

为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域

普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

本发明还提供如下所示实施例：

#### 实施例 1：

5 步骤一、将 145 份改性聚醚大单体、22 份丙烯酸、18 份二烯丙基二甲基氯化铵和 160 份水加到三口烧瓶中，超声处理后，加入到反应装置中，加热至 60°C，搅拌形成单体混合溶液；

步骤二、将 20 份丙烯酰氧丙基膦酸酯、15 份 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠、3 份巯基丙酸与 12 份水混合后加到第一滴加装置中；

10 步骤三、将 5 份过硫酸铵和 25 份水混合后加到第二滴加装置中；

步骤四、将第一滴加装置和第二滴加装置中的溶液分别滴加到反应装置中，在 40°C 下恒温反应；

步骤五、将反应温度降至室温，再向反应装置内加入质量浓度为 33% 的氢氧化钠溶液，调节混合溶液 pH 值至 7-8，即得所述具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂。  
15

#### 实施例 2

步骤一、将 145 份改性聚醚大单体、22 份甲基丙烯酸、18 份乙基二烯基氯化铵和 160 份水加到三口烧瓶中，超声处理后，加入到反应装置中，加热至 60°C，搅拌形成单体混合溶液；

20 步骤二、将 20 份乙烯基膦酸酯、15 份苯乙烯磺酸、3 份十二硫醇与 12 份水混合后加到第一滴加装置中；

步骤三、将 5 份过硫酸钠和 25 份水混合后加到第二滴加装置中；

步骤四、将第一滴加装置和第二滴加装置中的溶液分别滴加到反应装置中，在 40°C 下恒温反应；

步骤五、将反应温度降至室温，再向反应装置内加入质量浓度为 33% 的氢氧化钠溶液，调节混合溶液 pH 值至 7-8，即得所述具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂。

### 实施例 3

5 步骤一、将 145 份改性聚醚大单体、22 份丙烯酸羟丙酯、18 份甲基丙烯酰丙基三甲基氯化铵和 160 份水加到三口烧瓶中，超声处理后，加入到反应装置中，加热至 60°C，搅拌形成单体混合溶液；

步骤二、将 20 份丙烯酰氧丙基膦酸酯、15 份 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠、3 份亚硫酸氢钠与 12 份水混合后加到第一滴加装置中；

10 步骤三、将 5 份过氧化苯甲酰和 25 份水混合后加到第二滴加装置中；

步骤四、将第一滴加装置和第二滴加装置中的溶液分别滴加到反应装置中，在 40°C 下恒温反应；

步骤五、将反应温度降至室温，再向反应装置内加入质量浓度为 33% 的氢氧化钠溶液，调节混合溶液 pH 值至 7-8，即得所述具有高吸附阻泥功能  
15 的聚羧酸减水剂。

### 实施例 4

步骤一、将 145 份改性聚醚大单体、22 份衣康酸酐、18 份二烯丙基胺和 160 份水加到三口烧瓶中，超声处理后，加入到反应装置中，加热至 60°C，搅拌形成单体混合溶液；

20 步骤二、将 20 份甲基丙烯酸羟乙酯膦酸酯、15 份（甲基）丙烯酰胺甲基磺酸或 3-（甲基）丙烯酰氧-2-羟丙基磺酸酯、3 份亚硫酸氢钠与 12 份水混合后加到第一滴加装置中；

步骤三、将 5 份过氧化苯甲酰和 25 份水混合后加到第二滴加装置中；

步骤四、将第一滴加装置和第二滴加装置中的溶液分别滴加到反应装置



中，在 40°C 下恒温反应；

步骤五、将反应温度降至室温，再向反应装置内加入质量浓度为 33% 的氢氧化钠溶液，调节混合溶液 pH 值至 7-8，即得所述具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂。

## 5 实施例 5

步骤一、将 145 份改性聚醚大单体、22 份丙烯酸、18 份丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵和 160 份水加到三口烧瓶中，超声处理后，加入到反应装置中，加热至 60°C，搅拌形成单体混合溶液；

步骤二、将 20 份甲基丙烯酰氧乙基磷酸酯、15 份苯乙烯磺酸、3 份亚硫酸氢钠与 12 份水混合后加到第一滴加装置中；

步骤三、将 5 份过氧化苯甲酰和 25 份水混合后加到第二滴加装置中；

步骤四、将第一滴加装置和第二滴加装置中的溶液分别滴加到反应装置中，在 40°C 下恒温反应；

步骤五、将反应温度降至室温，再向反应装置内加入质量浓度为 33% 的氢氧化钠溶液，调节混合溶液 pH 值至 7-8，即得所述具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂。

其中，

实施例 1-5 的改性聚醚大单体的制备方法为：将异戊烯基聚氧乙烯基醚和甲基丙烯酸置于氮气保护的容器内，加入二氨基二甲基丙醇，反应温度为 50°C，通过自由基聚合反应以及酰胺化反应得到含改性聚醚大单体，所述异戊烯基聚氧乙烯基醚、甲基丙烯酸和二氨基二甲基丙醇的摩尔比为 1: 2: 1.2。

需要说明的是，上述实施例中的具体参数或一些试剂，为本发明构思下的具体实施例或优选实施例，而非对其限制；本领域技术人员在本发明构思

及保护范围内，可以进行适应性调整。

本发明还提供如下对比例：

对比例 1

市售的 Point-400 聚羧酸减水剂；

5 对比例 2

将实施例 1 中的改性聚醚大单体改为异戊烯基聚氧乙烯基醚，其余与实施例 1 一致；

对比例 3

将实施例 2 中的乙烯基膦酸酯除去，其余与实施例 2 中的一致；

10 对比例 4

将实施例 3 中的甲基丙烯酰丙基三甲基氯化铵除去，其余与实施例 3 中的一致；

对比例 5

15 将实施例 4 中的（甲基）丙烯酰胺甲基磺酸或 3-（甲基）丙烯酰氧-2-羟丙基磺酸酯除去，其余与实施例 4 中的一致；

为了进一步说明本发明提供的具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂的性能效果，根据 GB 8077 《混凝土外加剂匀质性试验方法》标准，将上述实施例和对比例进行水泥净浆流动度测试，其中聚羧酸减水剂掺量为 0.12%（折固掺量），试验结果如表 1 所示：

20

表 1 水泥净浆测试

样品	水泥/g	水/g	减水剂掺量/%	初始流动度/mm	1h 流动度/mm
实施例 1	300	87	0.12	221	225
实施例 2	300	87	0.12	220	221
实施例 3	300	87	0.12	210	213
实施例 4	300	87	0.12	215	215
实施例 5	300	87	0.12	215	220
对比例 1	300	87	0.12	184	139
对比例 2	300	87	0.12	195	190
对比例 3	300	87	0.12	198	200
对比例 4	300	87	0.12	206	210
对比例 5	300	87	0.12	202	205

实验证明，实施例的流动度都优于对比例，其中对比例 1 的初始流动度和 1h 流动度都最差，且损失很大，说明其吸附分散性能最差，从对比例 2-5 可以看出，在改性聚醚单体、磷酸酯基单体、季铵盐阳离子单体与不饱和磺酸基团的相互作用下，能有效增强对水泥颗粒的吸附能力，具备更优异的阻泥能力。

根据 GB 8076-2008《混凝土外加剂》标准，将上述实施例和对比例进行水泥混凝土工作性能测试，其中，水胶比为 0.3，聚羧酸减水剂掺量为 0.3% (折固掺量)，混凝土配合比如表 2，其混凝土性能测试结果如表 3 所示。

表 2 混凝土配合比

单位：kg/m<sup>3</sup>

水泥	砂	小石	大石	粉煤灰	矿粉	水
430	700	368	682	90	30	167

表 3 混凝土工作性能测试

样品	扩展度/mm	1h 扩展度/mm	坍落度/mm	1h 坍落度/mm
实施例 1	525	537	210	215
实施例 2	520	532	210	210
实施例 3	510	520	202	208
实施例 4	515	520	205	210
实施例 5	518	535	205	210
对比例 1	450	410	190	175
对比例 2	490	490	190	190
对比例 3	500	505	200	203
对比例 4	510	512	205	205
对比例 5	505	508	203	200

实验结果表明：所述实施例的聚羧酸减水剂的在混凝土中的吸附分散性能，均优于对比例，测试结果与水泥净浆结果一致。从对比例 2-5 的试验结果可以看出，改性的聚醚单体对其吸附分散功能影响较大，且磷酸酯基单体、不饱和磺酸基团和季铵盐阳离子单体均对聚羧酸减水剂吸附阻泥性能有一定的提升作用。

当采用本发明制备的实施例，对水泥颗粒的吸附能力作用效果最强，同时也大幅度改善了聚羧酸减水剂适应性和敏感性问题，明显增强了其阻泥性能。

最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

1、一种具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂，其特征在于，包括以下制备原料：改性聚醚大单体、不饱和酸、季铵盐阳离子单体、磷酸酯基单体、不饱和磺酸基团、引发剂、链转移剂和中和剂；

其中，所述改性聚醚大单体由不饱和聚醚单体、不饱和羧酸和胺化试剂  
5 通过自由基聚合反应以及酰胺化反应得到。

2、根据权利要求1所述的具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂，其特征在于，包括以下重量份的制备原料：

	改性聚醚大单体	145 份
	不饱和酸	20-25 份
10	磷酸酯基单体	20-23 份
	季铵盐阳离子单体	18-20 份
	不饱和磺酸基团	15-18 份
	水	180-200 份
	引发剂	5 份
15	链转移剂	3 份。

3、根据权利要求1所述的具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂，其特征在于：所述改性聚醚大单体为的制备方法为：

将不饱和聚醚单体和不饱和羧酸置于氮气保护的容器内，加入胺化试剂，  
反应温度为 40°C-70°C，通过自由基聚合反应以及酰胺化反应得到含改性聚醚  
20 大单体。

4、根据权利要求3所述的具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂，其特征在于：所述不饱和聚醚单体为甲基烯基聚氧乙烯醚、烯丙基聚氧乙烯醚、异戊烯基聚氧乙烯醚或异丁烯醇聚氧乙烯醚；所述不饱和羧酸为衣康酸、富马酸、丙烯酸或甲基丙烯酸；所述胺化试剂为三乙醇胺、二氨基二甲基丙醇

或亚胺二羧酸二叔丁酯。

5、根据权利要求3所述的具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂，其特征在于：所述不饱和聚醚单体与不饱和羧酸、胺化试剂的摩尔比为1:2:(1.2-1.5)。

5 6、根据权利要求1所述的具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂，其特征在于：所述磷酸酯基单体为乙烯基磷酸酯、丙烯酰氧丙基磷酸酯、甲基丙烯酰氧乙基磷酸酯或甲基丙烯酸羟乙酯磷酸酯。

7、根据权利要求1所述的具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂，其特征在于：所述季铵盐阳离子单体为二烯丙基胺、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、  
10 二烯丙基二甲基氯化铵、乙基二烯基氯化铵或甲基丙烯酰丙基三甲基氯化铵。

8、根据权利要求1所述的具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂，其特征在于：所述不饱和磺酸基团为甲基丙烯磺酸钠、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠、丙烯酰胺甲基磺酸或3-丙烯酰氧-2-羟丙基磺酸酯。

9、根据权利要求1所述的具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂，其特征在于：所述引发剂为过硫酸铵、过硫酸钠、过氧化苯甲酰、酒石酸或次磷酸钠；所述链转移剂为十二硫醇、巯基丙酸、亚硫酸氢钠或2-巯基乙磺酸；所述中和剂为甲醇钠、氢氧化钠或二甲基乙醇胺。  
15

10、根据权利要求1所述的具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂，其特征在于：所述不饱和酸为丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸羟丙酯、马来酸酐或  
20 衣康酸酐。

11、一种根据权利要求1-10任一项所述的具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂的制备方法，其特征在于，包括以下制备步骤：

步骤一、将改性聚醚大单体、不饱和酸、季铵盐阳离子单体和水加到三口烧瓶中，超声处理后，加入到反应装置中，加热至50-80℃，搅拌形成单体

混合溶液；

步骤二、将磷酸酯基单体、不饱和磺酸基团、链转移剂与水混合后加到第一滴加装置中；

步骤三、将引发剂和水混合后加到第二滴加装置中；

5 步骤四、将第一滴加装置和第二滴加装置中的溶液分别滴加到反应装置中，在 50-80°C 下恒温反应；

步骤五、将反应温度降至室温，再向反应装置内加入中和剂溶液，调节混合溶液 pH 值至 7-8，即得所述具有高吸附阻泥功能的聚羧酸减水剂。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/136854

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C08F 283/06(2006.01)i; C04B 24/26(2006.01)i; C04B 103/30(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F, C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, ISI Web of Science, STN: 科之杰, 改性, 聚酯, 不饱和酸, 丙烯酸, 季铵盐, 磷酸酯, 不饱和磷酸, 醇胺, 二氨基二甲基丙醇, 酰胺, 减水剂, 外加剂, superplasticizer, modif+, acid, ether, amid, phosphor+, unsaturated, polyether		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 110305262 A (HUBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 08 October 2019 (2019-10-08) description, paragraphs 12-22	1-11
Y	CN 107964075 A (SOBUTE NEW MATERIALS CO., LTD. et al.) 27 April 2018 (2018-04-27) description, paragraphs 11-20 and 36-38	1-11
Y	CN 111471141 A (HUBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 31 July 2020 (2020-07-31) description, paragraphs 8-23	1-11
Y	CN 104262548 A (JIANGSU ARIT NEW MATERIALS CO., LTD.) 07 January 2015 (2015-01-07) claims 1-9	1-11
Y	CN 109134780 A (HUBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 04 January 2019 (2019-01-04) description, paragraphs 7-21	1-11
A	WO 03031365 A1 (HERCULES INC.) 17 April 2003 (2003-04-17) entire description	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>09 July 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>21 July 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/CN <b>China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 China</b> Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer  Telephone No.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2020/136854**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003106464 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 12 June 2003 (2003-06-12) entire description	1-11
A	JP 2006525938 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 16 November 2006 (2006-11-16) entire description	1-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2020/136854**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110305262	A	08 October 2019	None			
CN	107964075	A	27 April 2018	CN	107964075	B	17 November 2020
CN	111471141	A	31 July 2020	None			
CN	104262548	A	07 January 2015	None			
CN	109134780	A	04 January 2019	None			
WO	03031365	A1	17 April 2003	MX	PA04002953	A	05 July 2004
				AR	036781	A1	06 October 2004
				RU	2004114276	A	27 October 2005
				ZA	200403549	B	21 June 2005
				SK	1582004	A3	03 August 2004
				CZ	20040596	A3	15 December 2004
				HU	0402157	A2	29 March 2005
				PL	369368	A1	18 April 2005
				ZA	200403549	A	21 June 2005
				US	2003144384	A1	31 July 2003
				KR	20050027079	A	17 March 2005
				IL	161171	D0	31 August 2004
				EP	1434745	A1	07 July 2004
				JP	2005504712	A	17 February 2005
				TW	575530	B	11 February 2004
				CZ	2004596	A3	15 December 2004
				BR	0213192	A	31 August 2004
				CA	2462865	A1	17 April 2003
				CN	1568292	A	19 January 2005
US	2003106464	A1	12 June 2003	US	6911494	B2	28 June 2005
JP	2006525938	A	16 November 2006	CN	1784369	A	07 June 2006
				KR	100855533	B1	01 September 2008
				WO	2004099099	A1	18 November 2004
				EP	1622844	A1	08 February 2006
				US	7638563	B2	29 December 2009
				CN	100402457	C	16 July 2008
				KR	20060003085	A	09 January 2006
				JP	4614944	B2	19 January 2011
				TW	200503981	A	01 February 2005
				US	2008027177	A1	31 January 2008
				TW	I268914	B	21 December 2006

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/136854

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>C08F 283/06(2006.01)i; C04B 24/26(2006.01)i; C04B 103/30(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p><b>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C08F, C04B</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, ISI Web of Science, STN: 科之杰, 改性, 聚醚, 不饱和酸, 丙烯酸, 季铵盐, 磷酸酯, 不饱和磺酸, 醇胺, 二氨基二甲基丙醇, 酰胺, 减水剂, 外加剂, superplasticizer, modif+, acid, ether, amid, phosphor+, unsaturated, polyether</p>																										
<p><b>C. 相关文件</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110305262 A (湖北工业大学) 2019年 10月 8日 (2019 - 10 - 08) 说明书第12-22段</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107964075 A (江苏苏博特新材料股份有限公司等) 2018年 4月 27日 (2018 - 04 - 27) 说明书11-20, 36-38段</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111471141 A (湖北工业大学) 2020年 7月 31日 (2020 - 07 - 31) 说明书第8-23段</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104262548 A (江苏奥莱特新材料有限公司) 2015年 1月 7日 (2015 - 01 - 07) 权利要求1-9</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 109134780 A (湖北工业大学) 2019年 1月 4日 (2019 - 01 - 04) 说明书第7-21段</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 03031365 A1 (HERCULES INC.) 2003年 4月 17日 (2003 - 04 - 17) 说明书全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2003106464 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2003年 6月 12日 (2003 - 06 - 12) 说明书全文</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 110305262 A (湖北工业大学) 2019年 10月 8日 (2019 - 10 - 08) 说明书第12-22段	1-11	Y	CN 107964075 A (江苏苏博特新材料股份有限公司等) 2018年 4月 27日 (2018 - 04 - 27) 说明书11-20, 36-38段	1-11	Y	CN 111471141 A (湖北工业大学) 2020年 7月 31日 (2020 - 07 - 31) 说明书第8-23段	1-11	Y	CN 104262548 A (江苏奥莱特新材料有限公司) 2015年 1月 7日 (2015 - 01 - 07) 权利要求1-9	1-11	Y	CN 109134780 A (湖北工业大学) 2019年 1月 4日 (2019 - 01 - 04) 说明书第7-21段	1-11	A	WO 03031365 A1 (HERCULES INC.) 2003年 4月 17日 (2003 - 04 - 17) 说明书全文	1-11	A	US 2003106464 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2003年 6月 12日 (2003 - 06 - 12) 说明书全文	1-11
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
Y	CN 110305262 A (湖北工业大学) 2019年 10月 8日 (2019 - 10 - 08) 说明书第12-22段	1-11																								
Y	CN 107964075 A (江苏苏博特新材料股份有限公司等) 2018年 4月 27日 (2018 - 04 - 27) 说明书11-20, 36-38段	1-11																								
Y	CN 111471141 A (湖北工业大学) 2020年 7月 31日 (2020 - 07 - 31) 说明书第8-23段	1-11																								
Y	CN 104262548 A (江苏奥莱特新材料有限公司) 2015年 1月 7日 (2015 - 01 - 07) 权利要求1-9	1-11																								
Y	CN 109134780 A (湖北工业大学) 2019年 1月 4日 (2019 - 01 - 04) 说明书第7-21段	1-11																								
A	WO 03031365 A1 (HERCULES INC.) 2003年 4月 17日 (2003 - 04 - 17) 说明书全文	1-11																								
A	US 2003106464 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2003年 6月 12日 (2003 - 06 - 12) 说明书全文	1-11																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <table border="0"> <tr> <td> <p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> </td> <td> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p>	<p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p>																						
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p>	<p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p>																									
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2021年 7月 9日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2021年 7月 21日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>韩晓洁</p> <p>电话号码 86-(10)-53962203</p>																								

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	JP 2006525938 A (株式会社日本触媒) 2006年 11月 16日 (2006 - 11 - 16) 说明书全文	1-11

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/136854

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	110305262	A	2019年 10月 8日	无			
CN	107964075	A	2018年 4月 27日	CN	107964075	B	2020年 11月 17日
CN	111471141	A	2020年 7月 31日	无			
CN	104262548	A	2015年 1月 7日	无			
CN	109134780	A	2019年 1月 4日	无			
WO	03031365	A1	2003年 4月 17日	MX	PA04002953	A	2004年 7月 5日
				AR	036781	A1	2004年 10月 6日
				RU	2004114276	A	2005年 10月 27日
				ZA	200403549	B	2005年 6月 21日
				SK	1582004	A3	2004年 8月 3日
				CZ	20040596	A3	2004年 12月 15日
				HU	0402157	A2	2005年 3月 29日
				PL	369368	A1	2005年 4月 18日
				ZA	200403549	A	2005年 6月 21日
				US	2003144384	A1	2003年 7月 31日
				KR	20050027079	A	2005年 3月 17日
				IL	161171	D0	2004年 8月 31日
				EP	1434745	A1	2004年 7月 7日
				JP	2005504712	A	2005年 2月 17日
				TW	575530	B	2004年 2月 11日
				CZ	2004596	A3	2004年 12月 15日
				BR	0213192	A	2004年 8月 31日
				CA	2462865	A1	2003年 4月 17日
				CN	1568292	A	2005年 1月 19日
US	2003106464	A1	2003年 6月 12日	US	6911494	B2	2005年 6月 28日
JP	2006525938	A	2006年 11月 16日	CN	1784369	A	2006年 6月 7日
				KR	100855533	B1	2008年 9月 1日
				WO	2004099099	A1	2004年 11月 18日
				EP	1622844	A1	2006年 2月 8日
				US	7638563	B2	2009年 12月 29日
				CN	100402457	C	2008年 7月 16日
				KR	20060003085	A	2006年 1月 9日
				JP	4614944	B2	2011年 1月 19日
				TW	200503981	A	2005年 2月 1日
				US	2008027177	A1	2008年 1月 31日
				TW	1268914	B	2006年 12月 21日