


 (51) МПК  
*C04B 40/00* (2006.01)  
*C08F 220/06* (2006.01)  
*C08F 212/06* (2006.01)  
*C08F 212/08* (2006.01)  
*C08F 218/00* (2006.01)  
*C08F 222/02* (2006.01)  
*C08F 222/08* (2006.01)  
*C08F 222/40* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010107237/04, 31.07.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
31.07.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
31.07.2007 EP 07113540.4

(43) Дата публикации заявки: 10.09.2011 Бюл. № 25

(45) Опубликовано: 27.11.2012 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: WO 2004/056445 A1, 08.07.2004. EP 0667371  
A2, 16.08.1995. RU 2291128 C2, 10.01.2007. RU  
2260602 C1, 20.09.2005.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 01.03.2010(86) Заявка РСТ:  
EP 2008/060032 (31.07.2008)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2009/016213 (05.02.2009)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", пат.пов. Е.Е. Назиной, рег.№ 517

(72) Автор(ы):

**ЗУЛЬЗЕР Юли (СН),  
КРАПФ Анна (СН),  
ФЕЛЬТЕН Ульф (СН)**

(73) Патентообладатель(и):

**ЗИКА ТЕКНОЛОДЖИ АГ (СН)**

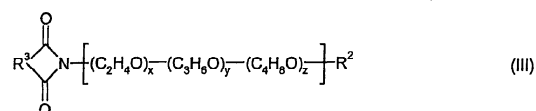
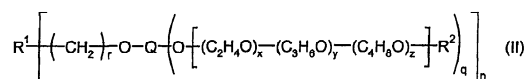
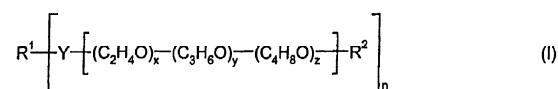
## (54) ЭМУЛЬГИРУЮЩИЕ ПОЛИМЕРЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к эмульгирующим полимерам, к применению этих полимеров для стабильного эмульгирования гидрофобных добавок в водные пластификаторы бетона. Заявлен полимер Р, получаемый сополимеризацией

а) по меньшей мере одного мономера А с этиленовой ненасыщенностью, выбранного из группы, состоящей из ненасыщенных моно- или дикарбоновых кислот, сульфоновых кислот, фосфоновых кислот как в виде свободных кислот или же в виде солей, или же в виде неполных солей, или в виде галогенида

или ангидрида, с б) по меньшей мере одним этиленовоненасыщенным мономером В формулы (I), (II) или (III),



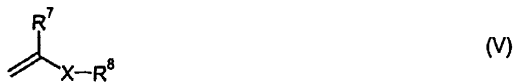
где радикалы и коэффициенты определены как в формуле и

с) с по меньшей мере одним этиленовоненасыщенным мономером С формулы (IV),



где радикалы и коэффициенты определены как в формуле и с

d) по меньшей мере, одним этиленовоненасыщенным мономером D формулы (V),



где радикалы и коэффициенты определены, как в формуле

и при необходимости е) с по меньшей мере одним основным этиленовоненасыщенным мономером E формулы (VI),



где радикалы и коэффициенты определены, как в формуле и при необходимости

f) с по меньшей мере одним другим этиленовоненасыщенным мономером W. Заявлены также применение полимера в качестве пластификатора для водоотверждаемых композиций и водоотверждаемая композиция. Технический результат-полимер обеспечивает улучшение качества строительных растворов. 3 н. и 16 з.п. ф-лы, 5 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C04B 40/00* (2006.01)  
*C08F 220/06* (2006.01)  
*C08F 212/06* (2006.01)  
*C08F 212/08* (2006.01)  
*C08F 218/00* (2006.01)  
*C08F 222/02* (2006.01)  
*C08F 222/08* (2006.01)  
*C08F 222/40* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010107237/04, 31.07.2008**

(24) Effective date for property rights:  
**31.07.2008**

Priority:

(30) Convention priority:  
**31.07.2007 EP 07113540.4**

(43) Application published: **10.09.2011 Bull. 25**

(45) Date of publication: **27.11.2012 Bull. 33**

(85) Commencement of national phase: **01.03.2010**

(86) PCT application:  
**EP 2008/060032 (31.07.2008)**

(87) PCT publication:  
**WO 2009/016213 (05.02.2009)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
pat.pov. E.E. Nazinoj, reg.№ 517**

(72) Inventor(s):

**ZUL'ZER Juli (CH),  
KRAPF Anna (CH),  
FEL'TEN Ul'f (CH)**

(73) Proprietor(s):

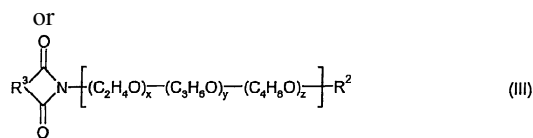
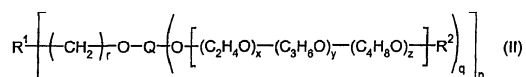
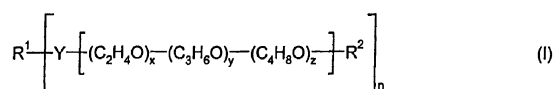
**ZIKA TEKNOLODZhI AG (CH)**

(54) **EMULSIFYING POLYMERS AND USE THEREOF**

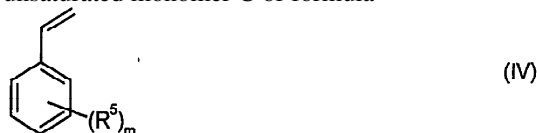
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to emulsifying polymers and use of these polymers for stable emulsification of hydrophobic additives in aqueous concrete plasticisers. Disclosed is a polymer P, obtained via copolymerisation (a) of at least one ethylenically unsaturated monomer A selected from a group consisting of unsaturated mono- and dicarboxylic acids, sulphonic acids, phosphonic acids in form of free acids or salts or partial salts or halide or anhydride, with (b) at least one ethylenically unsaturated monomer B of formula



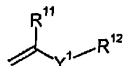
where radicals and coefficients are as described in the claim and (c) with at least one ethylenically unsaturated monomer C of formula



where radicals and coefficients are as described in the claim and with (d) at least one ethylenically unsaturated monomer D of formula



where radicals and coefficients are as described in the claim and optionally (e) with at least one basic ethylenically unsaturated monomer E of formula



(VI)

where radicals and coefficients are as described in the claim and optionally (f) with at least one other ethylenically unsaturated monomer W. Use of the polymer as a plasticiser for water-curable compositions and a water-curable composition are also disclosed.

EFFECT: polymer improves quality of mortar.

19 cl, 5 tbl

R U 2 4 6 7 9 8 4 C 2

R U 2 4 6 7 9 8 4 C 2

### Область техники

Настоящее изобретение относится к эмульгирующим полимерам, в частности к применению этих полимеров для стабильного эмульгирования гидрофобных добавок к водным пластификаторам бетона.

### Уровень техники

Полимеры из  $\alpha$ - $\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот с полиалкиленгликолевыми боковыми цепями давно применяются в технологии бетона как пластификаторы из-за их сильного водопоглощения. Эти полимеры имеют гребнеобразную структуру и при введении могут вносить значительные количества воздуха в минеральные строительные материалы, так что из-за воздушных пор в бетоне образуются пустоты, которые ведут к ухудшению механических свойств и стойкости бетона.

Чтобы снизить содержание воздушных пор в бетоне при применении таких пластификаторов, эти пластификаторы используют в основном вместе с деаэраторами или пеногасителями. Такие пеногасители должны иметь растворимость в воде от плохой до полной нерастворимости, то есть быть гидрофобными, чтобы можно было эффективно проявить свой подавляющий пену эффект. Из-за плохой растворимости в воде, после введения пеногасителя в водный пластификатор бетона со временем дело может дойти до разделения фаз, что мешает конечному применению продукта. Поэтому смеси пластификаторов на основе поликарбоксилатов и гидрофобных пеногасителей недостаточно стабильны при хранении. Долговременной стабильности не имеется. К настоящему времени эта проблема обходится, например, тем, что резервуары для хранения обеспеченного продукта вращаются.

Документ WO 00/17128 описывает смесь из пластификатора на основе поликарбоксилатов и бутоксилированных полиалкиленполиаминов в качестве деаэратора, которая из-за высокого pH выпадает в осадок и таким образом проявляет свое пеногасящее действие. Правда, такие пеногасители удаляют воздух из бетона менее эффективно, чем гидрофобные материалы, и должны использоваться в повышенных дозировках, что является экономически невыгодным.

Иногда для получения стабильных смесей водных полимеров и гидрофобных пеногасителей добавляются ПАВы. Так, например, из документа WO 2004/056445A1 известен ПАВ с функциональной аминогруппой, который растворяет водонерастворимый пеногаситель. Из документа US6569924B2 известны ПАВы на основе алкоксилированных, карбоксилированных, сульфонируемых или сульфатированных алифатических соединений, сорбитанов, полипропиленов, жирных кислот, жирных спиртов и изононанолов. Они, как и сополимеры малеиновой кислоты со стиролом, применяются для того, чтобы растворять гидрофобные пеногасители в водных растворах полимерных пластификаторов в форме мицелл. Мицеллы при добавке в цементы разрушаются и высвобождают пеногаситель. Применение ПАВов для растворения водонерастворимых материалов в водных растворах полимеров имеет тот недостаток, что такие ПАВы при использовании в бетоне в принципе могут в зависимости от типа цемента или добавок как удалять, так и вводить воздух. Таким образом, определенное гашение пены обеспечивается только с большими издержками.

Поэтому известные решения для получения стабильных смесей водонерастворимых веществ в водных растворах полимеров для применения в водоотверждаемых системах все еще требуют улучшения. Существует потребность в возможности получения стабильных смесей, которые являются стабильными при хранении в течение более длительного времени.

### Изложение изобретения

Таким образом, задачей настоящего изобретения является создание композиции, с которой преодолеваются недостатки уровня техники и которая позволяет добавлять гидрофобные добавки в водные растворы полимеров, без того, чтобы это приводило к разделению фаз. Соответственно с помощью композиции по изобретению должна достигаться длительная стабильность при хранении гидрофобных пеногасителей в водных растворах полимеров.

Неожиданно было обнаружено, что этого можно достичь с помощью полимера Р согласно пункту 1 формулы изобретения. Так, неожиданно удалось установить, что полимеры Р согласно изобретению способны эмульгировать гидрофобные пеногасители в водных поликарбоксилатных пластификаторах так, чтобы они были стабильны при хранении. Кроме того, сами полимеры Р согласно изобретению приводят в дополнительному водопоглощению и к улучшенной пластификации полученных с ними водоотверждаемых композиций. Таким образом, применение полимера Р согласно изобретению позволяет получить стабильную смесь гидрофобных пеногасителей и водных растворов полимеров, которая стабильна при хранении в течение длительного времени и которая имеет исключительные пластифицирующие свойства, без введения излишнего количества воздуха в водоотверждаемые системы.

Кроме того, изобретение относится к применению полимеров Р по изобретению как пластификаторов для водоотверждаемых композиций, а также как эмульгатора для водных композиций. Кроме того, изобретение относится к водной композиции, содержащей полимер Р по изобретению, по меньшей мере один пеногаситель М и по меньшей мере один пластификатор V. Дальнейшие выгодные формы осуществления изобретения выявляются из зависимых пунктов формулы.

#### **Способы осуществления изобретения**

Настоящее изобретение относится к полимеру Р, который может быть получен сополимеризацией

(a) по меньшей мере одного мономера А с этиленовой ненасыщенностью, который содержит ионные группы, с

(b) по меньшей мере одним мономером В с этиленовой ненасыщенностью, который имеет гидрофильные оксиалкиленовые группы, и

(c) по меньшей мере одним мономером С с этиленовой ненасыщенностью, который содержит винилароматические фрагменты, и

(d) по меньшей мере одним гидрофобным этиленовоненасыщенным мономером D формулы (V); и при необходимости с

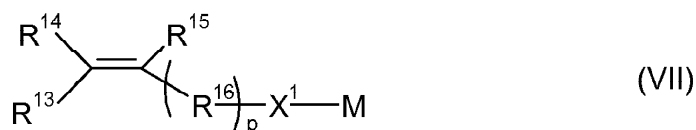
(e) по меньшей мере одним основным аминосоединением E с этиленовой ненасыщенностью; и при необходимости с

(f) по меньшей мере одним другим мономером W, который способен сополимеризоваться с компонентами (a)-(d) и при необходимости с (e).

Под "сополимеризацией" понимается реакция полимеризации, предпочтительно радикальная полимеризация, при которой мономеры полимеризуются предпочтительно в присутствии радикалообразующего соединения. Радикальная полимеризация является стандартным способом, который отлично известен специалисту. В качестве радикалообразующих соединений подходят, например, неорганические или органические пероксиды, как например, бензоилпероксид, или гидропероксиды, персульфаты, сложные эфиры перкислоты или органические азосоединения. Полимеризация может запускаться также окислительно-восстановительными инициаторами.

Мономер А выбран из группы, состоящей из ненасыщенных моно- или дикарбоновых кислот или аналогов ненасыщенных моно- или дикарбоновых кислот, ненасыщенных сульфоновых кислот или аналогов ненасыщенных сульфоновых кислот, и ненасыщенных фосфоновых кислот или аналогов ненасыщенных фосфоновых кислот.

Мономер А имеет, в частности, формулу (VII).



При этом  $X^1$  означает  $CO_2$ ,  $SO_3$  или  $PO_3$ ,  $R^{13}$  означает H,  $CH_3$ ,  $COOM$  или  $CH_2COOM$ , в частности H, или  $R^{13}$  вместе с X может образовать кольцо с  $-CO-O-CO-$ ,  $R^{14}$  означает H, алкил с 1-5 атомами углерода,  $COOM$  или  $CH_2COOM$ , в частности H, и  $R^{15}$  означает H,  $CH_2COOM$  или алкил с 1-5 атомами углерода, в частности H или  $CH_3$ .  $R^{16}$  независимо друг от друга означают фенильную группу или линейную или разветвленную алкиленовую группу с 1-20 атомами углерода, которая при необходимости может содержать функциональные группы с гетероатомами, и p имеет значение 0 или 1.  $R^{16}$  может также, если p равно 0, не присутствовать или означать, например,  $CH_2$  или иметь в качестве функциональных групп амидную, amino-, сложноэфирную группу, группу простого эфира или кетонную группу.

M означает H, щелочной металл, щелочноземельный металл, аммоний, катион аммония или их смеси. В частности, M может представлять собой катион, в частности  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $NH_4^+$ , или органический аммоний. Специалисту ясно, что в случае многовалентных ионов должен иметься другой противоион, которым может быть, наряду с прочими, также сам карбоксилат или другая молекула полимера P. Аммонийными соединениями являются, в частности, тетраалкиламмоний или же  $HR_3N^+$ , причем R означает алкильную группу, в частности  $C_1-C_6$  алкильную группу, предпочтительно этил или бутил. Ионы аммония получают, в частности, нейтрализацией карбоксильной группы стандартными имеющимися в продаже третичными аминами.

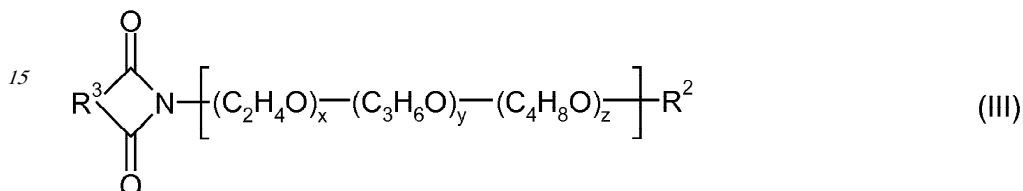
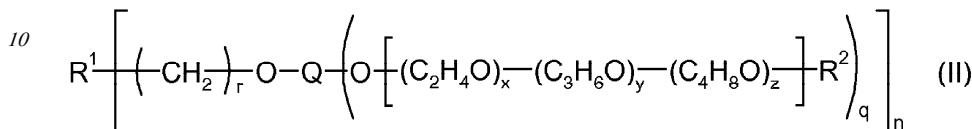
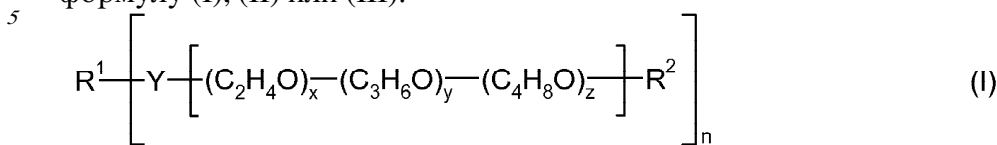
Примерами подходящих мономеров А являются акриловая кислота, метакриловая кислота, мезаконовая кислота, цитраконовая кислота, глутаконовая кислота, фумаровая кислота, малеиновая кислота, малеаминовая кислота, итаконовая кислота, винилбензойная кислота, кротоновая кислота, винилсульфоновая кислота, аллилсульфоновая кислота, метилсульфоновая кислота, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота или винилфосфоновая кислота или их производные или аналоги, как, например, полуамид малеиновой кислоты из малеиновой кислоты и сульфаниловой кислоты, в частности амид N-(4-сульфофенил)малеиновой кислоты. Особенно предпочтительны монокарбоновые кислоты. Особенно подходят акриловая кислота или метакриловая кислота или их аналоги.

Аналогом ненасыщенной моно- или дикарбоновой кислоты является, например, соль кислоты, галогенид кислоты или ангидрид кислоты. Аналогом ненасыщенной сульфоновой кислоты или фосфоновой кислоты является, например, соль кислоты.

Используемая согласно изобретению ненасыщенная моно- или дикарбоновая кислота, сульфоновая кислота или фосфоновая кислота могут присутствовать как свободные кислоты или же как соль или неполная соль, причем термин "соль" здесь и далее охватывает помимо классических солей, какие получают нейтрализацией

основанием, также и комплексные химические соединения ионов металлов и карбоксилатных или карбоксильных групп как лигандов.

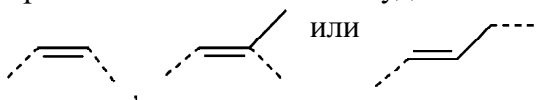
Мономер В содержит гидрофильные оксиалкиленовые группы и имеет, в частности, формулу (I), (II) или (III):



При этом R<sup>1</sup> независимо друг от друга означают моно- или дикарбоновую кислоту, определенную для мономера А, в частности выводимую из формулы (VII), после удаления n групп карбоновой кислоты, причем n независимо друг от друга означают 1 в случае монокарбоновой кислоты или 1 или 2 в случае дикарбоновой кислоты.

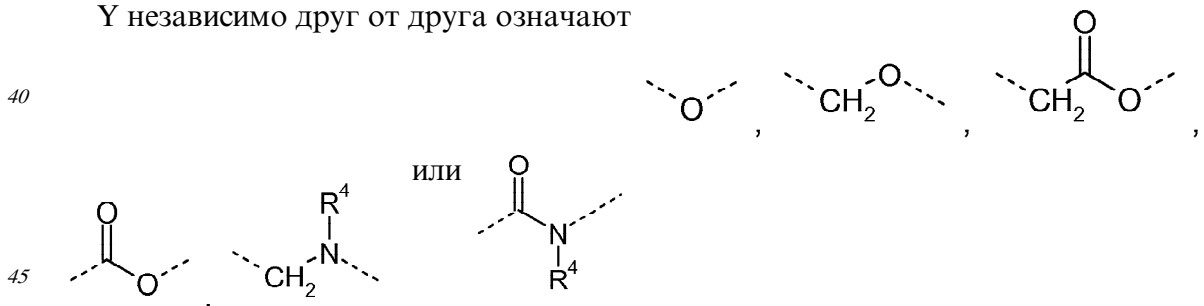
R<sup>2</sup> независимо друг от друга означают H, алкил с 1-20 атомами углерода или алкиларил с 7-20 атомами углерода. Особенно предпочтительно R<sup>2</sup> означает H. Также подходят мономеры В, заканчивающиеся концевой группой с одной стороны, причем R<sup>2</sup> означает алкил с 1-20 атомами углерода, в частности метил, или алкиларил с 7-20 атомами углерода.

R<sup>3</sup> независимо друг от друга означают структурную группу, которая получается из определенной для мономера А дикарбоновой кислоты после удаления обеих групп карбоновой кислоты, в частности



R<sup>4</sup> независимо друг от друга означают алкильную группу с 1-20 атомами углерода, алкиларильную группу с 7-20 атомами углерода или H, предпочтительно R<sup>4</sup> = H.

Y независимо друг от друга означают



и x, y, z каждый независимо друг от друга имеет значение от 0 до 250, и x+y+z=3 или больше. Предпочтительно сумма x+y+z составляет по меньшей мере 20, особенно предпочтительно 20-100.

При этом r независимо друг от друга имеют значение 0 или 1.

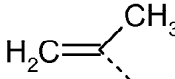
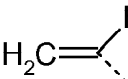
Q при этом означает остаток многоатомного спирта формулы Q(OH)<sub>q+1</sub> после удаления всех OH-групп, причем q означает 2-5, в частности 2 или 3.

Примерами мономера В формулы (I) являются простые моновиниловые эфиры



полиоксиалкилена, в частности моновиниловый эфир полиэтиленгликоля, моноаллиловый эфир полиоксиалкилена, сложный эфир полиоксиалкилена и бутеновой кислоты, сложный эфир полиоксиалкилена и акриловой кислоты, сложный эфир полиоксиалкилена и метакриловой кислоты, полиоксиалкиленаллиламин, полиоксиалкиленакриламид, полиоксиалкиленаллиламид или амид полиоксиалкилен-N-(2-гидроксиэтил)малеиновой кислоты.

Особенно предпочтительны мономеры В формулы (I), в которой Y означает -O- или -CH<sub>2</sub>-O-, так называемый простой алкениловый эфир полиоксиалкилена, в частности аллиловый эфир полиоксиалкилена, металлиловый эфир полиоксиалкилена, изопропениловый эфир полиоксиалкилена или виниловый эфир полиоксиалкилена.

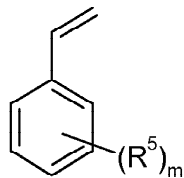
При этом R<sup>1</sup> означает, в частности,  или , а R<sup>2</sup> означает H

или метил, n означает 1, x есть число от 0 до 100, y есть число от 0 до 100, z равно 0, причем x+y больше 3, предпочтительно равен по меньшей мере 20, и оксиалкиленовые группы (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) и (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) могут идти в любой последовательности, например, случайной, статистической, чередующейся или блоками. Особенно предпочтительно y=0 и x=20-60. Таким образом, мономер В предпочтительно является моновиниловым или моноаллиловым эфиром полиэтиленгликоля. Особенно предпочтителен моноаллиловый эфир полиэтиленгликоля.

Примерами мономеров В формулы (II) являются виниловый эфир или аллиловый эфир алкоксилированных, в частности этоксилированных спиртов. В качестве спиртов подходят, например, алкиловые спирты, такие как пропанол, пропандиол, бутанол, бутандиол, или глицерин, диглицерин, полиглицерин, триметилолэтан, триметилолпропан, 1,3,5-пентатриол, эритрит, пентаэритрит, дипентаэритрит, сорбит, сорбитан или изосорбид. Предпочтительными мономерами В формулы (II) являются, например, этоксилированные гидроксibuтилвиниловые эфиры или 3-аллилокси-1,2-пропандиол.

Мономерами В формулы (III) являются продукты реакции дикарбоновых кислот, в частности малеиновой кислоты, fumarовой кислоты, цитраконовой кислоты или глутаконовой кислоты, с полиоксиалкиленами с образованием имидов дикарбоновой кислоты. В качестве полиоксиалкиленамина подходят, в частности, моноамины, которые продаются, например, фирмой Huntsman под наименованием Jeffamine® серии М.

Мономер С является винилароматическим соединением и имеет, в частности, формулу (IV):



(IV)

При этом остатки R<sup>5</sup> независимо друг от друга означают линейный или разветвленный алкильный остаток с 1-30 атомами углерода, алкокси формулы -OR<sup>6</sup>, полиоксиалкилокси формулы -O-[(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>y</sub>-(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>z</sub>]-R<sup>2</sup>, Cl или метилхлорид, F или метилфторид, Br или метилбромид, или NO<sub>2</sub>, причем m есть число от 0 до 5, предпочтительно 0, R<sup>6</sup> независимо друг от друга означают алкил с 1-30 атомами углерода, и x, y, z каждый независимо друг от друга имеет значение от 0 до 250, и x+y+z=3 или больше, и R<sup>2</sup> независимо друг от друга означают H, алкил с 1-20

атомами углерода или алкиларил с 7-20 атомами углерода.

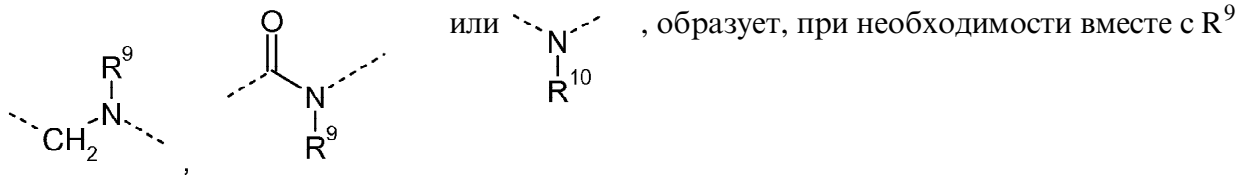
В качестве мономера С подходят, например, стирол или алкилстирол, например метил- или этилстирол, или оксиалкиленстирол, винилтолуол, винилксилол или винилбензилхлорид. Особенно предпочтителен в качестве мономера С стирол.

Мономер D является гидрофобным, то есть не растворимым в воде, и предпочтительно содержит по меньшей мере одну структурную группу со сродством к неполярным веществам. Мономер D имеет, в частности, формулу (V):



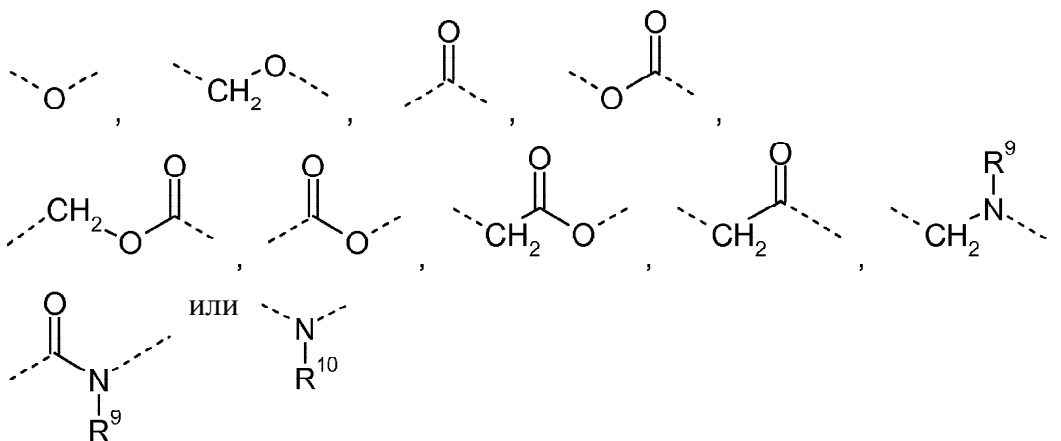
При этом  $R^7$  означает H или метил, а  $R^8$  линейный или разветвленный алкильный остаток с 2-30 атомами углерода, циклоалкил, алкенил, алкиларил или аралкил с 7-20 атомами углерода, замещенный или незамещенный арильный остаток или

двухвалентный остаток с 2-30 атомами углерода, причем  $R^8$ , если X означает



или  $R^{10}$  и с N, кольцо, в частности 5-8-звенное кольцо, которое при необходимости содержит ароматические структуры и при необходимости содержит гетероатомы в или на кольце.

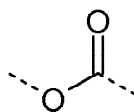
X означает



$R^9$  означает алкил с 1-20 атомами углерода, алкиларил с 7-20 атомами углерода или H, предпочтительно  $R^9=H$ , причем  $R^9$  при необходимости вместе с N и  $R^8$ , образует кольцо, в частности 5-8-звенное кольцо, и при необходимости содержит гетероатомы в или на кольце.

$R^{10}$  означает алкил с 1-20 атомами углерода, алкиларил с 7-20 атомами углерода или алкенил с 1-20 атомами углерода, причем  $R^{10}$ , при необходимости вместе с N и  $R^8$ , образует кольцо, в частности 5-8-звенное кольцо, и при необходимости содержит гетероатомы в или на кольце.

Предпочтительно  $R^7$  означает H, X -



или



, и  $R^8$  - разветвленный

или линейный алкильный остаток с 3-20 атомами углерода.

Особенно подходящими являются простой виниловый или аллиловый эфир, как,

например, бутилвиниловый эфир, изобутилвиниловый эфир, аллилпропиловый эфир, аллилбутиловый эфир или аллилфениловый эфир.

В высшей степени предпочтительны сложный виниловый или аллиловый эфир жирных кислот, например винилпропионат, винилбутират, аллилпропионат, аллилбутират или виниловый эфир лауриновой кислоты. Особенно подходящим является сложный виниловый эфир жирных кислот, в частности кислоты Версатик®-9, которая продается, например, под названием VeoVa 9™ компанией Shell.

Подходящими жирными кислотами, которые этерифицируются, являются, например, карбоновые кислоты с 3-30 атомами углерода, в частности пропионовая кислота, масляная кислота, валериановая кислота, лауриновая кислота, пальмитиновая кислота или стеариновая кислота.

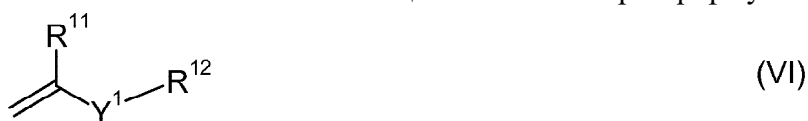
Другими примерами мономеров D являются сложные эфиры акриловой кислоты, как, например, бутиловый эфир акриловой кислоты, изобутиловый эфир акриловой кислоты, 2-этилгексилвый эфир акриловой кислоты или лаурилакрилат. Также подходят сложные эфиры бутеновой кислоты, как, например, трет-бутиловый эфир 3-бутеновой кислоты.

В качестве мономера D также подходят, например, винилпивалат, винил(2)-этилгексаноат, винилверсатат, винилбензоат, N-аллилметилбензиламин, фенилакриламид или алкилвиниламиды.

Особенно предпочтительно в качестве мономера D выбираются только такие мономеры, которые вносят в полимерную структуру гидрофобные, или нерастворимые в воде группы. Поэтому предпочтительны, в частности, мономеры D, которые в качестве R<sup>8</sup> имеют разветвленный или линейный алкильный остаток с по меньшей мере 3, а предпочтительно по меньшей мере 4 атомами углерода. В качестве "гидрофобных мономеров" предпочтительно подходят такие мономеры, гомополимеры которые являются нерастворимыми в воде.

Неожиданно оказалось, что мономер D, в частности, способствует исключительному эмульгирующему действию полимера P. Если полимер получают без мономера D, то полимер вспенивается при получении намного сильнее, чем если бы для получения полимера P дополнительно использовался мономер D.

При необходимости полимер P дополнительно содержит по меньшей мере один основной этиленовоненасыщенный мономер E формулы (VI)



При этом R<sup>11</sup> означает H или метил, Y<sup>1</sup> -  $\text{---CH}_2\text{---}$  или  $\text{---C(=O)---}$ , и R<sup>12</sup> означает остаток

с по меньшей мере одной первичной, вторичной или третичной аминогруппой, если Y<sup>1</sup> есть  $\text{---CH}_2\text{---}$ , и остаток с по меньшей мере одной вторичной или третичной

аминогруппы, если Y<sup>1</sup> означает  $\text{---C(=O)---}$ .

Предпочтительно Y<sup>1</sup> означает -CH<sub>2</sub>-. R<sup>12</sup> означает, например, аминогруппу или разветвленную или линейную алкиленаминогруппу, которая при необходимости содержит гетероатомы, например полиэфираминогруппу. Например, мономер E может быть аллиламином или N-метилакриламидом.

Следующими примерами возможных мономеров E являются продукты взаимодействия простого аллилглицидилового эфира с аммиаком или с по меньшей мере одним амином. Амин может быть выбран, например, из группы, состоящей из этаноламина, диэтанолламина, алкиламина, анилина, Jeffamin® (какой продается, например, фирмой Huntsman GmbH, Гамбург, под названием Jeffamine® серии M), аминокислоты или алкилдиамин, например бутилдиамина. Особенно предпочтительны продукты взаимодействия простого аллилглицидилового эфира и этаноламина или сульфаниловой кислоты.

Аминогруппа может присутствовать в протонированной или депротонированной форме.

Одним особенно предпочтительным примером мономера E является аллиламин.

Дополнительным мономером W может быть любой мономер с этиленовой ненасыщенностью, который может полимеризоваться с мономерами A, B, C, D и E. Например, мономер W может быть другим амидным или сложноэфирным мономером. Например, мономер W может быть сложным эфиром, который получен, например, реакцией моно- или дикарбоновой кислоты с алкиловым спиртом, в частности C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> алкиловым спиртом.

Для получения полимера P может использоваться комбинация различных мономеров A, B, C и D и при необходимости E и/или W в различных количествах. Например, можно использовать несколько мономеров A в смеси, так, например, смесь мономеров малеиновой кислоты с мономерами акриловой кислоты. Или можно использовать вместе несколько мономеров B, например аллиловый эфир полиоксиалкилена со сложным эфиром полиоксиалкилена и (мет)акриловой кислоты. Могут также применяться различные замещенные стиролы или различные мономеры D.

Полимер P предпочтительно получают радикальной полимеризацией обычными способами. Полимеризация может проводиться в массе или растворителе, например в толуоле, бензоле, воде или их смеси, предпочтительно в воде. Превращение мономера в полимер P проводится предпочтительно при температуре до 100°C. Над или через реакционную смесь можно пропускать поток газа. В качестве газового потока может применяться инертный газ или азот.

Полимеризация протекает предпочтительно в таких условиях, чтобы образующиеся полимеры были образованы из 10-500, предпочтительно 20-200, в частности 25-60, мономерных звеньев. Полимер P предпочтительно имеет молекулярный вес M<sub>w</sub> от 2000 до 200000 г/моль, предпочтительно от 5000 до 100000 г/моль, предпочтительно от 8000 до 80000 г/моль, особенно предпочтительно от 10000 до 50000 г/моль.

Под "молекулярным весом" или "молярным весом" в контексте изобретения понимается средний молекулярный вес M<sub>w</sub>.

Для регулирования молекулярных весов может использоваться регулятор, как, например, неорганические или органические соединения серы, альдегиды, муравьиная кислота или неорганические соединения фосфора.

При получении полимера P предпочтительно используемое количество мономеров составляет для мономера A 5-90 мол.%, предпочтительно 30-70 мол.%, особенно предпочтительно 55-65 мол.%, для мономера B 8-40 мол.%, предпочтительно 0-20 мол.%, особенно предпочтительно 12-18 мол.%, для мономера C 0,1-30 мол.%, предпочтительно 10-20 мол.%, особенно предпочтительно 12-18 мол.%, для мономера D 0,1-30 мол.%, предпочтительно 6-10 мол.%, особенно предпочтительно 7-9 мол.%, для мономера E 0-10 мол.%, предпочтительно 0-7 мол.%, особенно

предпочтительно 0,1-2 мол.%, и для мономера W 0-5 мол.%, предпочтительно 0-1 мол.%, особенно предпочтительно 0-0,1 мол.%, каждый раз в расчете на полное количество мономеров A, B, C, D, E и W.

5 Мольное отношение мономеров A:B предпочтительно  $\leq 10:1$ , предпочтительно  $\leq 8:1$ , в частности  $\leq 3:1$ .

Особенно предпочтительный полимер P может быть получен реакцией сополимеризации акриловой кислоты или метакриловой кислоты и при необходимости малеиновой кислоты как мономера A с простым виниловым эфиром  
10 полиэтиленгликоля или простым аллиловым эфиром полиэтиленгликоля как мономера B, стирола как мономера C, сложного винилового эфира C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> жирной кислоты, в частности VeoVa 9™, как мономера D и при необходимости аллиламина как мономера E.

15 Предпочтительный полимер P имеет формулу (VIII).

20

25

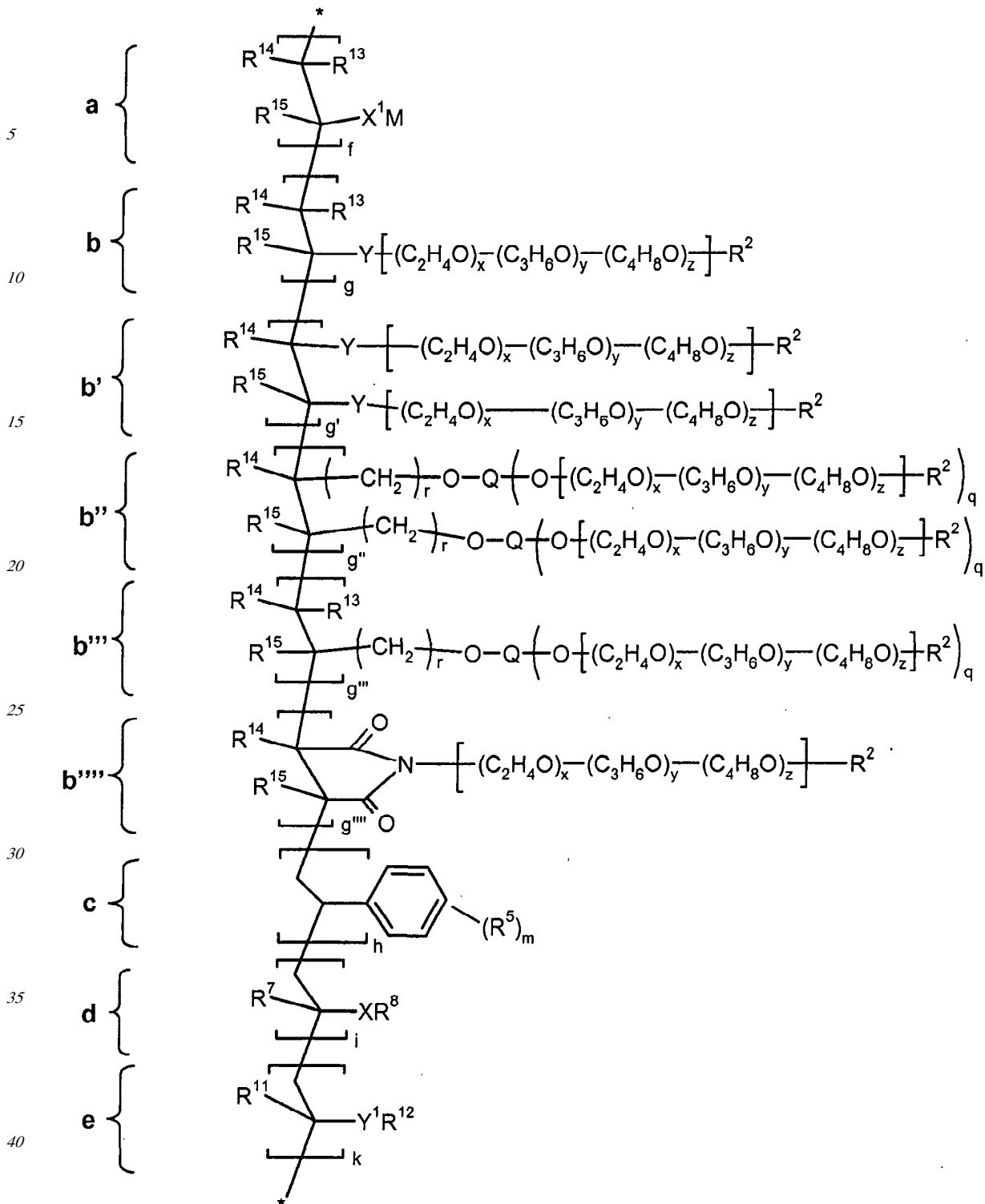
30

35

40

45

50



(VIII)

Заместители  $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}-R^{15}, Q, X, X^1, Y, Y^1$  и индексы  $n, q, r, x, y$  и  $z$  каждый независимо друг от друга имеет значения, какие уже были описаны для мономеров А, В, С, D и Е.

Индексы  $f, g, g', g'', g''', g''', h, i, k$  означают числа, и сумма  $f+g+g'+g''+g'''+g'''+h+i+k$  равна от 10 до 500, причем  $f>0, (g+g'+g''+g'''+g''')>0, h>0, i>0$  и  $k \geq 0$ .

Буквы  $a, b, b', b'', b''', b''', c, d$  и  $e$  означают структурные звенья, причем структурное

звено а образуется в результате полимеризации мономера А, структурное звено b, b', b'', b''' или b'''' - в результате полимеризации мономера В, структурное звено с - в результате полимеризации мономера С, структурное звено d - в результате полимеризации мономера D, структурное звено e - в результате полимеризации мономера Е с соответствующими другими мономерами.

Последовательность структурных единиц a, b, b', b'', b''', b'''' , c, d и при необходимости e может быть чередующейся, статистической, блочной или случайной.

Полимер Р предпочтительно содержит 5-90 мол.% структурных звеньев a, 8-40 мол.% структурных звеньев b+b'+b''+b'''+b'''' , 0,1-30 мол.% структурных звеньев с, 0,1-30 мол.% структурных звеньев d и 0-10 мол.% структурных звеньев e, каждый раз в расчете на полное количество структурных звеньев a, (b+b'+b''+b'''+b''''), c, d и e полимера Р. Мольное отношение a:(b+b'+b''+b'''+b'''' ) предпочтительно  $\leq 10:1$ .

Полимер Р может иметь комбинацию различных структурных звеньев из соответствующих структурных звеньев a, b, c, d и при необходимости e. Например, в полимере Р могут иметься несколько разнородных структурных звеньев a, так, например, смесь звеньев малеиновой кислоты со звеньями акриловой кислоты. Или же в полимере Р могут иметься несколько разнородные структурные звенья b, b', b'', b''', b'''' , или же различные структурные звенья соответствующих звеньев b, b', b'', b''', b'''' в смеси. В полимере Р могут также иметься несколько стирольных звеньев с, у которых, например, стирол замещен по-разному.

Равным образом, в полимере Р могут присутствовать вместе различные гидрофобные структурные звенья d, например, простой виниловый эфир со сложным виниловым эфиром жирной кислоты.

Разные структурные звенья могут присутствовать в полимере Р в любой последовательности, например, случайной, чередующейся или блоками.

В зависимости от количества и типа используемых мономеров можно получать разные свойства конечного продукта. Поэтому следующим преимуществом полимера Р согласно изобретению является то, что можно просто и экономически выгодно путем использования разных мономеров или разных количеств мономеров получить несколько разных, получаемых по заказу полимеров Р. Это имеет большие преимущества как с точки зрения логистики, так и экономии.

Полимер Р находит применение в различных областях, в частности в технологии бетона и цемента.

Полимеры Р согласно изобретению благодаря их структуре, которая включает как гидрофильные, так и гидрофобные структурные звенья, особенно хорошо подходит для применения в качестве эмульгатора для водных композиций, в частности для эмульсий "масло в воде". Поэтому настоящее изобретение относится к применению полимера Р согласно изобретению как эмульгатора для водных композиций, в частности для добавки в водоотверждаемые системы. Например, полимер Р по изобретению исключительно хорошо подходит для эмульгирования водного пластификатора гипса или бетона и гидрофобного пеногасителя.

Кроме того, настоящее изобретение относится к композиции Z, содержащей по меньшей мере один полимер Р согласно изобретению и по меньшей мере один пеногаситель М. В качестве пеногасителя М подходят, в частности, сложный эфир фосфорной кислоты, как, например, трибутилфосфат или триизобутилфосфат (ТИБР), полиалкиленгликоли, как, например, полипропиленоксиды, блок-сополимеры, содержащие этилен-, пропилен- или бутиленоксиды, минеральные или растительные масла, жирная кислота, сложный эфир жирной кислоты, жирные спирты,

алкоксилированные жирные кислоты или жирные спирты, силиконы, сложные эфиры силикона или гидрофобные органические соединения.

При этом доля полимера Р в композиции Z, содержащей по меньшей мере один полимер Р и по меньшей мере один пеногаситель М, типично составляет от 20 до 80 вес.%, в частности от 30 до 49 вес.%, а доля пеногасителя М составляет предпочтительно от 0,1 до 20 вес.%, в частности от 0,5 до 10 вес.%, в расчете на вес композиции Z. Отношение полимера Р к пеногасителю М в водной композиции Z составляет предпочтительно от 2:3 до 49:1, в частности от 3:2 до 10:1.

Предпочтительно композиция Z дополнительно содержит воду.

В следующей форме осуществления настоящее изобретение относится к водной композиции Z, содержащей воду, по меньшей мере один полимер Р согласно изобретению, по меньшей мере один пеногаситель М и по меньшей мере один пластификатор V для водоотверждаемых композиций. В качестве пластификатора V предпочтительно подходят поликарбоксилатные пластификаторы, какие известны, например, в химии бетона как высокоэффективные пластификаторы. Такие поликарбоксилатные пластификаторы описаны, например, в документах EP 0056627B1, EP 0840712B1, EP 1136508A1, EP 1138697B1 или EP 1348729A1. Особенно предпочтительны пластификаторы, которые были получены полимераналогичным превращением, как, например, описанные в EP 1138697B1 или EP 1348729A1. Равным образом в качестве пластификаторов V могут использоваться лигносульфонаты, сульфонированные продукты конденсации меламин или нафталина с формальдегидом, виниловые сополимеры или их смеси. Вообще говоря, могут применяться все композиции, которые способны разжижать водоотверждаемые композиции. Однако особенно подходящими являются водные полимерные смеси поликарбоксилатных пластификаторов.

Для получения композиции Z, в частности водной композиции Z, содержащей полимер Р согласно изобретению, этот по меньшей мере один полимер Р согласно изобретению смешивают с пеногасителем М и при необходимости с пластификатором V. Предпочтительно сначала заранее смешивают полимер Р, предпочтительно в виде водной эмульсии, с пеногасителем М и затем при необходимости добавляют водный раствор пластификатора V. В результате смешения полимера Р по изобретению с пеногасителем М и пластификатором V в воде получается стабильная водная полимерная смесь Z без фазового разделения, которая стабильна при хранении в течение нескольких месяцев.

При желании водную композицию Z можно до применения перевести в порошковую форму, например, путем распылительной сушки, с помощью защитных коллоидов или других вспомогательных сушильных средств. Водная смесь Z может храниться в порошковой форме или же добавляться к сухой смеси, содержащей по меньшей мере один водоотверждаемый материал. Сухая смесь пригодна для хранения в течение длительного времени и типично пакуется в мешки или хранится в бункере.

Полимер Р и при необходимости пеногаситель М могут также сначала быть получены в массе и затем добавлены в пластификатор V, который находится в виде полимерного расплава. Если полимерный расплав с пластификатором V, добавленным полимером Р и пеногасителем М охладить, получают композицию в твердой форме, в частности, в виде чешуек, хлопьев, гранул или пластинок. Эту твердую полимерную композицию можно отправить на хранение и перед употреблением растворить в воде, в результате чего образуется водная композиция Z согласно изобретению.



При этом доля полимера Р в композиции, содержащей воду, по меньшей мере один полимер Р, по меньшей мере один пеногаситель М и по меньшей мере один пластификатор V, типично составляет от 0,04 до 10 вес.%, в частности от 0,05 до 5 вес.%, в расчете на вес водной композиции Z.

Отношение полимера Р к пеногасителю М в водной композиции Z составляет предпочтительно от 2:3 до 10:1, в частности от 3:2 до 3:1. Если водная композиция Z содержит по меньшей мере один пластификатор V, то доля пластификатора V предпочтительно составляет от 3 до 50 вес.%, в частности от 20 до 40 вес.%, в расчете на вес водной композиции Z.

Водная композиция Z может содержать дополнительные компоненты. Примерами этого являются растворители или добавки, какие часто применяются в строительной химии, в частности поверхностно-активные вещества, термо- и светостабилизаторы, красители, ускорители, замедлители, пенообразователи.

Гидрофильное действие полимера Р получает, в частности, благодаря использованию полиоксикалкеновых групп мономера В при получении полимера Р.

Гидрофобное действие достигается в результате применения гидрофобных мономеров С и D. Поэтому особенно выгодно, чтобы наряду с гидрофобным мономером С выбирались также такие мономеры D, которые вносят гидрофобные, или плохо растворимые в воде, или водоотталкивающие группы в структуру полимера. Добавлением мономера D достигается эмульгирующее действие согласно изобретению.

Так как полимер Р и сам обнаруживает пластифицирующее действие, он, кроме того, может применяться также как пластификатор для водоотверждаемых композиций. Поэтому в следующем аспекте изобретение относится к применению полимера Р согласно изобретению как пластификатора для водоотверждаемых композиций, в частности для бетона и строительного раствора.

Так как полимер Р может одновременно действовать как эмульгатор, а также как дополнительный пластификатор, он может усиливать действие собственно пластификаторов гипса или бетона в гипсе или бетоне и приводить к исключительно хорошему механическому свойством гипса или бетона.

Полимер Р предпочтительно используется в содержании полимера или твердых веществ от 0,005 до 5 вес.%, в расчете на вес гидравлического вяжущего. Для достижения желаемого эффекта можно также применять несколько полимеров Р в смеси.

В качестве водоотверждаемых систем или композиций в принципе могут использоваться все водоотверждаемые материалы, известные специалистам по бетону. В частности, речь здесь идет о гидравлических вяжущих, таких как цемент, например портландцемент или глиноземистый плавленый цемент, и соответственно об их смесях с летучей золой, микрокремнеземом, шлаками, гранулированным доменным шлаком и известковыми наполнителями. Следующими водоотверждаемыми материалами в контексте настоящего изобретения являются гипс, в безводной форме, в виде полугидрата или дигидрата или жженая известь. В качестве водоотверждаемой композиции предпочтителен цемент. Далее, возможны добавки, такие как песок, гравий, камни, кварцевая мука, мел, а также обычные в качестве присадок компоненты, такие как другие пластификаторы бетона, например лигносульфонаты, сульфонируемые продукты конденсации нафталина с формальдегидом, сульфонируемые продукты конденсации меламина с формальдегидом или простые поликарбоксилатные эфиры, ускорители, ингибиторы коррозии, замедлители,

понижители усадки, пеногасители или порообразователи.

Полимер Р согласно изобретению может быть компонентом водной композиции, которая стабильна при хранении в течение длительного времени, или он может быть компонентом водоотверждаемой композиции. В качестве компонента водоотверждаемой композиции полимер Р может добавляться к обычной водоотверждаемой композиции вместе с добавлением воды или незадолго перед или после этого. При этом особенно подходящим оказалось добавление полимера Р в виде водного раствора или дисперсии, в частности как воды затворения или как часть воды затворения.

Полимер Р обладает свойством пластификатора для водоотверждаемых композиций, в частности для цементных композиций, что означает, что при обычных в технологии цемента и бетона водоцементных отношениях (W/Z) полученная в результате смесь имеет заметно большую текучесть по сравнению с композицией без пластификатора. Текучесть типично измеряют по растекаемости. С другой стороны, можно получить смеси, которые при равной текучести требуют заметно меньше воды, так что механические свойства отвержденной водоотверждаемой композиции сильно улучшаются. Особое применение представляет собой одновременное использование полимера Р как эмульгатора при получении полимерной смеси, которая содержит собственно пластификатор V, и использование как дополнительного пластификатора, который усиливает действие собственно пластификатора V.

## Примеры

### 1.1 Используемые сокращения

Таблица 1			
Используемые сокращения. Mw = средний молекулярный вес			
Сокращение	Значение	Mw	Производитель
аллил-ПЭГ1100	аллиловый эфир полиэтиленгликоля	1100 г/моль	Clariant
аллил-ПЭГ2000	аллиловый эфир полиэтиленгликоля	2000 г/моль	Clariant
винил-ПЭГ1000	виниловый эфир полиэтиленгликоля	1000 г/моль	Clariant
VEOVA®9	сложный виниловый эфир кислоты Версатик®-9		Christ Chemie AG

### 1.2. Инструкция А для получения полимеров P8-P10

В реакционный сосуд с якорной мешалкой (мешалка ИКА®), температурным зондом, обратным холодильником и двумя отдельными подводными патрубками помещали примерно в равных количествах воду и аллил-ПЭГ (производство Clariant, Базель, Швейцария), а также стирол (от Fluka, Швейцария) и VEOVA®9 (производство Christ Chemie AG, Швейцария) в указанном в таблице 2 количестве и доводили до 85°C. Как только было достигнуто 85°C, добавляли 0,1 г гипофосфита натрия (от Fluka, Швейцария). Затем в течение 2 часов одновременно через первый подвод добавляли акриловую кислоту и при необходимости малеиновую кислоту (обе от Fluka, Швейцария) и через второй подвод 20 г 10% раствора персульфата натрия (Fluka, Швейцария). При этом температуру держали в диапазоне 85-95°C. После того, как все было добавлено, дополнительно полимеризовали еще один час при 90°C. После этого разбавляли соответствующим количеством воды до желаемого содержания твердых веществ полимера 40 вес.%, в расчете на полный вес раствора полимера.

### 1.3. Инструкция В для получения полимеров P1-P7

В реакционный сосуд с якорной мешалкой (мешалка ИКА®), температурным зондом, обратным холодильником и двумя отдельными подводными патрубками

помещали примерно в равных количествах воду и аллил-ПЭГ или винил-ПЭГ (производства Clariant, Базель, Швейцария), и при необходимости аллиламин (от Fluka, Швейцария) в указанном в таблице 2 количестве и охлаждали до 22°C. Затем добавляли стирол (от Fluka, Швейцария), VEOVA®9 (производство Christ Chemie AG, Швейцария) и малеиновую кислоту или итаконовую кислоту. Если вместо аллил-ПЭГ использовался простой виниловый эфир, то значение pH повышали раствором едкого натра до pH 5,5). Добавляли немного Fe(II)SO<sub>4</sub> (0,1 г) и затем акриловую кислоту или соль акриловой кислоты переводили в сборник.

Затем при перемешивании в сборник через первый подвод по каплям вводили 15%-ный раствор 10 г ронгалита™С (производство BASF, Германия) в воде и через второй подвод 35% раствор 21 г пероксида водорода (от Fluka, Швейцария) в воде, причем температуру повышали с 22°C до 55°C. Раствор ронгалита™С капали через первый подвод в течение 25 минут, а раствор пероксида водорода через второй подвод в течение 35 минут. По окончании эмульсию разбавляли водой до желаемого содержания полимера 40 вес.%, в расчете на полный вес раствора полимера.

Полимеры Р (Р-1 - Р-10) согласно изобретению. Количества указаны в молях										
№	Мономер А			Мономер В			Мономер С	Мономер D	Мономер Е	Способ получения
	Акриловая кислота	Малеиновая кислота	Итаконовая кислота	Аллил-ПЭГ-1100	Аллил-ПЭГ-2000	Винил-ПЭГ-1000	Стирол	VEOVA®9	Аллил-амин	
Р-1	1,2	0,3		0,4			0,415	0,215		В
Р-2	1,2	0,388		0,4			0,392	0,215		В
Р-3	1,2	0,491		0,4			0,415	0,199		В
Р-4	1,2 соль Na	0,388				0,4	0,415	0,215		В
Р-5	1,36	0,2		0,4			0,415	0,215	11,4	В
Р-6	2			0,5			0,49	0,268		В
Р-7	1,2		0,2	0,4			0,415	0,215		В
Р-8	2			0,5			0,49	0,268		А
Р-9	1,2				0,3		0,294	0,16		А
Р-10	1,2	0,142			0,3		0,309	0,16		А

## 2. Получение водных композиций Z

Для получения водной композиции Z согласно изобретению сначала получали 40% водную эмульсию полимера Р по изобретению. Для этого 40 вес.% полимера Р из таблицы 2 смешивали с 60 вес.% воды. В 40% водную эмульсию полимера вмешивали пеногаситель М и в зависимости от опыта эту смесь при перемешивании или встряхивании добавляли в 30% водный раствор пластификатора V, в указанном в таблице 3 количестве. 30% водный раствор пластификатора V получали смешением 30 вес.% пластификатора V с 70 вес.% воды.

В качестве пластификатора V применяли полимер, который был получен полимераналогичным превращением и который описан в таблице 2 документа WO 2005/123621A1 как полимер А4. В качестве пеногасителя М-1 использовали Pronal® 735 S (выпускаемый в продажу Toho Chemical Industry Co., Ltd), в качестве М-2 использовали полипропиленгликоль со средним молекулярным весом M<sub>w</sub> 1200 г/моль (от Fluka, Швейцария), в качестве М-3 - триизобутилфосфат (от Fluka, Швейцария) и в качестве М-4 Pluronic® PE 3100 (выпускаемый в продажу BASF, Германия).

В случае композиции Z-21 вместо эмульгирующего полимера Р для сравнения использовали обычный ПАВ Техарон NSO производства фирмы Cognis GmbH (Monheim, Германия). Кроме того, использовали 1,75 вес.% покупного Техарон NSO, а

не 40% эмульсию.

Таблица 3

Стабильность водных композиций Z-1 - Z-23; количество пластификатора V указано как 30%-ный водный раствор, полимера Р как 40% водной эмульсии и пеногасителя М - как 100% жидкости. Процентные данные в таблице 3 являются весовыми процентами, рассчитанными на полный вес водной композиции Z. Исключение представляет Техарон NSO в Z-21, который использовался в количестве 1,75 вес.% покупного продукта, а не как его 40% водная эмульсия

Композиция Z	Пластификатор V (как 30% раствор)	Полимер Р (как 40% эмульсия)	Пеногаситель М	Стабильность (через 30 дней хранения при 20°C)
Z-1	98,45%	1,25% P-1	0,3% M-1	стабильна
Z-2	98,45%	1,25% P-2	0,3% M-1	стабильна
Z-3	98,45%	1,25% P-3	0,3% M-1	стабильна
Z-4	98,45%	1,25% P-4	0,3% M-1	стабильна
Z-5	98,45%	1,25% P-5	0,3% M-1	стабильна
Z-6	98,45%	1,25% P-6	0,3% M-1	стабильна
Z-7	98,45%	1,25% P-7	0,3% M-1	стабильна
Z-8	98,45%	1,25% P-8	0,3% M-1	стабильна
Z-9	98,45%	1,25% P-9	0,3% M-1	стабильна
Z-10	98,45%	1,25% P-10	0,3% M-1	стабильна
Z-11	98,45%	1,25% P-6	0,2% M-1 0,1% M-4	стабильна
Z-12	98,35%	1,25% P-6	0,2% M-1 0,2% M-4	стабильна
Z-13	98,25%	1,25% P-6	0,2% M-1 0,3% M-4	стабильна
Z-14	97,9%	1,5% P-6	0,2% M-1 0,4% M-4	стабильна
Z-15	98,5%	1,25% P-1	0,25% M-3	стабильна
Z-16	96,95%	2,5% P-1	0,15% M-1 0,4% M-2	стабильна
Z-17	95,45%	3,75% P-1	0,3% M-1 0,6% M-2	стабильна
Z-18	97,02%	2,5% P-3	0,38% M-1 0,1% M-3	стабильна
Z-19	94,12%	5% P-4	0,88% M-1	стабильна
Z-20	100,00%			стабильна
Z-21	97,95%	1,75% Техарон NSO	0,3% M-1	разделение
Z-22	Нет	80,0% P-4	20,0% M-1	стабильна
Z-23	99,7	нет	0,3	разделение

Таблица 3 показывает, что полимер Р имеет исключительные свойства как эмульгатор и приводит к стабильным водным эмульсиям смеси пластификатора и пеногасителя. В отличие от этого смесь пластификатора и пеногасителя без эмульгатора по изобретению не является стабильной (смотри композицию Z-23). Так же обычный ПАВ (например, Техарон NSO от Cognis GmbH) не в состоянии эмульгировать смесь пластификатора и пеногасителя, и происходит разделение фаз (смотри композицию Z-21).

### 3. Определение содержания воздуха в свежеприготовленном строительном растворе

Эффективность водных композиций Z согласно изобретению испытывалась в свежеприготовленных строительных растворах.

Состав растворной смеси (ММ): (максимальный размер зерна 8 мм)	Количество
Цемент (швейцарский СЕМ I 42.5)	750 г
Известковый наполнитель	141 г
Песок 0-8 мм	3150 г
Вода	440 г
Водная композиция Z согласно таблице 3	5,3 г

Песок, наполнитель и цемент перемешивали 1 минуту в мешалке Hobart в сухом состоянии. В течение 30 секунд добавляли воду затворения, в которой была растворена водная композиция Z, и перемешивали еще 2,5 минуты. Полное время мокрого замеса составляет 2,5 минуты. Водные композиции Z хранили в бутылках 30 дней при комнатной температуре. После этого пипеткой со дна бутылки отбирали используемое количество образца (5,3 г).

Содержание воздуха в строительном растворе определяли анализатором содержания воздуха согласно стандарту EN 1015-7. Если содержание воздуха измерялось только через 30 минут, растворную смесь перед измерением размешивали 10 секунд в мешалке Hobart.

Таблица 4

Содержание воздушных пор в свежеприготовленном растворе в %, измерено через 3 минуты или 30 минут

Растворная смесь ММ	Композиция Z согласно таблице 3	Содержание воздуха в строительном растворе в % через 3 минуты	Содержание воздуха в строительном растворе в % через 30 минут с 10-секундным размешиванием
ММ-1	Z-1	2,8	3,0
ММ-2	Z-2	2,6	3,1
ММ-3	Z-3	2,6	2,8
ММ-4	Z-4	2,7	3,3
ММ-5	Z-5	2,9	3,5
ММ-6	Z-6	3,0	3,1
ММ-7	Z-7	2,5	2,6
ММ-8	Z-8	2,7	3,2
ММ-9	Z-9	2,4	2,6
ММ-10	Z-10	2,5	2,9
ММ-11	Z-11	1,8	2,2
ММ-12	Z-12	1,6	2,0
ММ-13	Z-13	1,6	1,9
ММ-14	Z-14	1,5	2,1
ММ-15	Z-15	3,3	3,5
ММ-16	Z-16	2,5	3,0
ММ-17	Z-17	2,4	2,6
ММ-18	Z-18	3,2	2,6
ММ-19	Z-19	1,6	1,5
ММ-20	Z-20	8,8	7,8
ММ-21	Z-21	13,2	13,8
ММ-22	Z-22	1,8	1,8
ММ-23	Z-23	4,0	4,7

Таблица 4 показывает, что водная композиция, содержащая полимер Р согласно изобретению, пластификатор V и пеногаситель M, ведет к улучшению качества строительного раствора, и содержание воздуха как вначале, так и через продолжительное время можно удерживать низким. Если не добавлять никакого полимера Р (смотри растворную смесь ММ-20) или если вместо полимера Р добавлять обычный ПАВ (смотри растворную смесь ММ-21), содержание воздуха существенно повышается, и качество строительного раствора ухудшается.

#### 4. Текучесть полимеров Р

Для исследования действия полимера Р на текучесть цементной смеси определяли растекаемость (АВМ).

Для сравнительного опыта без полимера Р и без обычного ПАВа или обычного пластификатора 100 граммов портландцемента типа I CEM 42.5 перемешивали одну минуту с 33 граммами воды (значение W/Z составляет 0,33) и затем смесь заполняли

миниконус (внутренний диаметр сверху 18,5 мм, внизу 37,5 мм, высота 57,2 мм). Сразу после наполнения конус осторожно поднимали. Затем с помощью штангенциркуля через 90 секунд измеряли размер цементной лепешки.

Для опыта с полимерами P-1 - P-10 согласно изобретению долю воды снижали на 5%, т.е. 100 граммов портландцемента типа I СЕМ 42.5 перемешивали одну минуту с 31,5 грамма воды (значение W/Z составляет 0,315) и 0,5 грамма 40% водной эмульсии с полимерами P по изобретению (что соответствует 0,2 грамма твердого полимерного вещества) и затем смесью наполняли миниконус.

Для сравнения вместо полимера P согласно изобретению добавляли обычный ПАВ (Техарон NSO от Cognis GmbH) или обычный пластификатор (Flube OS 39 производства фирмы Giovanni Bozzetto S.P.A, Италия).

Таблица 5	
Растекаемость (АВМ) в мм через 90 секунд	
Полимер P, или ПАВ, или пластификатор	Растекаемость (АВМ) в мм через 90 секунд
P-1	101
P-2	122
P-3	89
P-4	106
P-5	143
P-6	60
P-7	113
P-8	130
P-9	105
P-10	90
Flube OS 39	110
Техарон NSO	40
без всего	40

Таблица 5 показывает, что полимер P согласно изобретению и без дополнительного пластификатора обнаруживает пластифицирующее действие и приводит к растекаемости, которая сравнима с обычными пластификаторами. Напротив, традиционные ПАВы не проявляют никакого пластифицирующего действия.

Разумеется, изобретение не ограничено показанными и описанными примерами осуществления. Понимается, что указанные выше отличительные признаки изобретения могут быть применимы не только в указанных комбинации, но и в других модификациях, комбинациях и видоизменениях или по отдельности, не выходя за рамки изобретения.

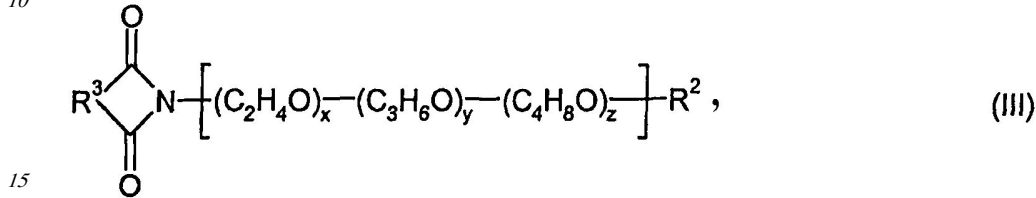
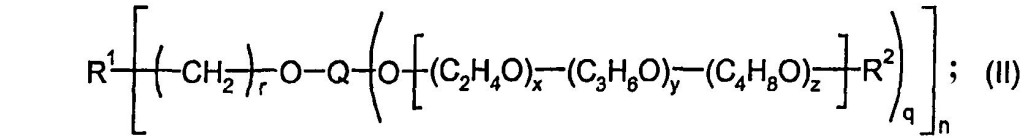
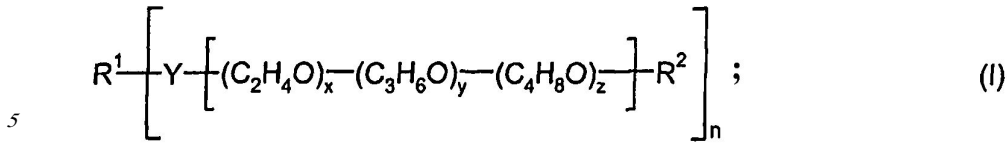
### Формула изобретения

#### 1. Полимер P, получаемый сополимеризацией

а) по меньшей мере одного мономера А с этиленовой ненасыщенностью, выбранного из группы, состоящей из ненасыщенных моно- или дикарбоновых кислот как в виде свободных кислот, или же в виде солей, или же в виде неполных солей, или в виде галогенида или ангидрида, ненасыщенных сульфоновых кислот как в виде свободных кислот, или же в виде солей, или же в виде неполных солей, или в виде галогенида или ангидрида и ненасыщенных фосфоновых кислот как в виде свободных кислот, или же в виде солей, или же в виде неполных солей, или в виде галогенида или ангидрида, с

б) по меньшей мере одним этиленовоненасыщенным мономером В формулы (I), (II)

или (III)

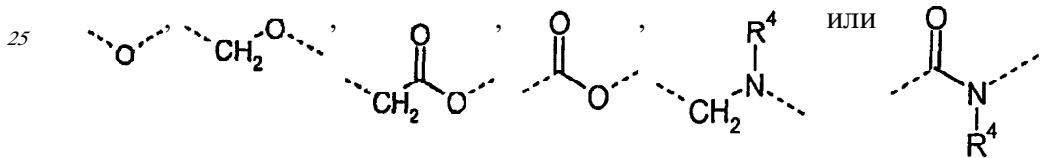


где  $R^1$  независимо друг от друга означают указанные в (а) моно- или дикарбоновые кислоты после удаления  $n$  групп карбоновой кислоты,

$R^2$  независимо друг от друга означают H, алкил с 1-20 атомами углерода или алкиларил с 7-20 атомами углерода,

$R^3$  означает указанные в (а) дикарбоновые кислоты после удаления обеих групп карбоновой кислоты,

$Y$  независимо друг от друга означают



где  $R^4$  независимо друг от друга означают алкил с 1-20 атомами углерода, алкиларил с 7-20 атомами углерода или H, предпочтительно  $R^4=H$ ,

$n$  независимо друг от друга означают 1 или 2,

где  $r$  независимо друг от друга имеют значение 0 или 1,

$x, y, z$  каждый независимо друг от друга имеет значение от 0 до 250 и  $x+y+z=3$  или больше;

где  $Q$  означает остаток многоатомного спирта формулы  $Q(OH)_{q+1}$  после удаления всех OH-групп,

$q$  имеет значение от 2 до 5, в частности 2 или 3, и

с) с по меньшей мере одним этиленовоненасыщенным мономером С формулы (IV)



где  $R^5$  независимо друг от друга означают алкил с 1-30 атомами углерода, алкокси формулы  $-OR^6$ , полиоксиалкилокси формулы  $-O[(C_2H_4O)_x - (C_3H_6O)_y - (C_4H_8O)_z] - R^2$ , Cl, F, Br или  $NO_2$ ,

где  $m$  является числом от 0 до 5, предпочтительно 0,

$R^6$  независимо друг от друга означают алкил с 1-30 атомами углерода,

$x, y, z$  каждый независимо друг от друга имеет значение от 0 до 250 и

$x+y+z=3$  или больше;

$R^2$  независимо друг от друга означают H, алкил с 1-20 атомами углерода или алкиларил с 7-20 атомами углерода,

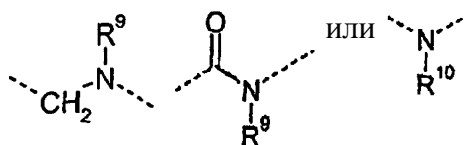
и с

d) по меньшей мере одним этиленовоненасыщенным мономером D формулы (V)



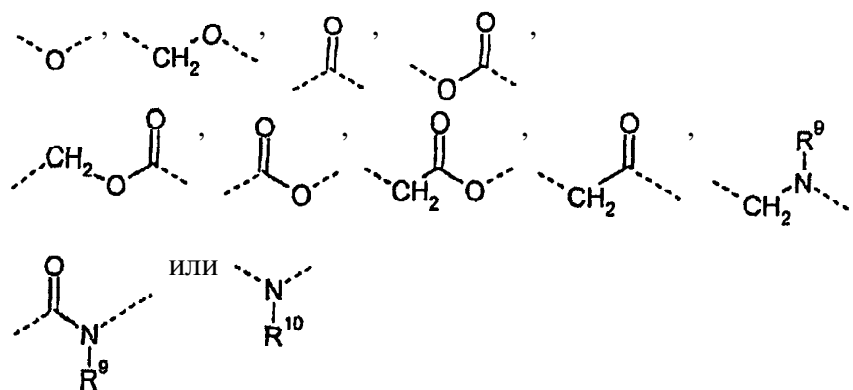
где  $R^7$  означает H или метил,

$R^8$  означает линейный или разветвленный алкильный остаток с 2-30 атомами углерода, циклоалкил или алкенил с 2-30 атомами углерода, алкиларил или аралкил с 7-20 атомами углерода, замещенный или незамещенный арильный остаток или двухвалентный остаток с 2-30 атомами углерода, и где  $R^8$  при необходимости, если X означает



вместе с  $R^9$  или  $R^{10}$  и с N образует кольцо, в частности 5-8-звенное кольцо, которое при необходимости содержит ароматические структуры и при необходимости содержит гетероатомы в или на кольце,

X означает



где  $R^9$  означает алкил с 1-20 атомами углерода, алкиларил с 7-20 атомами углерода или H, предпочтительно  $R^9 = \text{H}$ , причем при необходимости  $R^9$  вместе с N и  $R^8$  образует кольцо, в частности 5-8-звенное кольцо, и при необходимости содержит гетероатомы в или на кольце,

$R^{10}$  означает алкил с 1-20 атомами углерода, алкиларил с 7-20 атомами углерода или алкенил с 1-20 атомами углерода и при необходимости  $R^{10}$  вместе с N и  $R^8$  образует кольцо, в частности 5-8-звенное кольцо, и при необходимости содержит гетероатомы в или на кольце;



и при необходимости


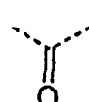
e) с по меньшей мере одним основным этиленовоненасыщенным мономером E формулы (VI)



где  $R^{11}$  означает H или метил,

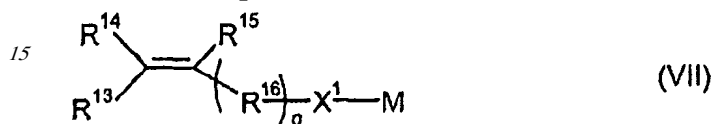


Y<sup>1</sup> означает  или 

5 R<sup>12</sup> означает остаток с по меньшей мере одной первичной, вторичной или третичной аминогруппой, если Y<sup>1</sup> означает , и остаток с по меньшей мере одной вторичной или третичной аминогруппой, если Y<sup>1</sup> равно ; и при необходимости

10 f) с по меньшей мере одним другим этиленовоненасыщенным мономером W.

2. Полимер Р по п.1, отличающийся тем, что мономер А имеет формулу (VII)



где X<sup>1</sup> означает CO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> или PO<sub>3</sub>,

20 M означает H, щелочной металл, щелочно-земельный металл, аммоний или катион аммония,

R<sup>13</sup> означает H, CH<sub>3</sub>, COOM или CH<sub>2</sub>COOM, в частности H, или R<sup>13</sup> вместе с X образует кольцо с -CO-O-CO-;

25 R<sup>14</sup> означает H, алкил с 1-5 атомами углерода, COOM или CH<sub>2</sub>COOM, в частности H;

R<sup>15</sup> означает H, CH<sub>2</sub>COOM или алкил с 1-5 атомами углерода, в частности H или CH<sub>3</sub>,

30 R<sup>16</sup> независимо друг от друга означают фенильную группу или линейную или разветвленную алкиленовую группу с 1-20 атомами углерода, которая при необходимости содержит функциональные группы с гетероатомами; р имеет значение 0 или 1.

35 3. Полимер Р по п.1 или 2, отличающийся тем, что мономер А является (мет)акриловой кислотой, мезаконовой кислотой, цитраконовой кислотой, глутаконовой кислотой, фумаровой кислотой, малеиновой кислотой, итаконовой кислотой, винилбензойной кислотой, кретоновой кислотой, винилсульфоновой кислотой, аллилсульфоновой кислотой, металлилсульфоновой кислотой, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислотой или винилфосфоновой кислотой, 40 предпочтительно акриловой кислотой или метакриловой кислотой.

4. Полимер Р по п.1 или 2, отличающийся тем, что сополимеризация протекает в присутствии радикалообразующего соединения.

45 5. Полимер Р по п.1 или 2, отличающийся тем, что мономер В является сложным эфиром полиоксиалкилена и (мет)акриловой кислоты, или простым виниловым эфиром полиоксиалкилена, или простым аллиловым эфиром полиоксиалкилена.

6. Полимер Р по п.1 или 2, отличающийся тем, что мономер С является стиролом.

7. Полимер Р по п.1 или 2, отличающийся тем, что мономер D является сложным виниловым эфиром жирной кислоты с 3-30 атомами углерода.

50 8. Полимер Р по п.1 или 2, отличающийся тем, что мономер E является аллиламином.

9. Полимер Р по п.1 или 2, отличающийся тем, что мономер E получают реакцией простого аллилглицидилового эфира с аммиаком или по меньшей мере одним амином.

10. Полимер Р по п.1 или 2, отличающийся тем, что используемое количество мономера составляет для А 5-90% моль, для В 8-40% моль, для С 0,1-30% моль, для D 0,1-30% моль, для Е 0-10% моль и для W 0-5% моль, каждый раз в расчете на полное количество мономеров А, В, С, D, Е и W, используемых при получении полимера Р, причем мольное соотношение мономеров А:В $\leq$ 10:1.

11. Полимер Р по п.10, отличающийся тем, что используемое количество мономера составляет для А 30-70% моль, для В 10-20% моль, для С 10-20% моль, для D 6-10% моль, для Е 0-7% моль и для W 0-1% моль, каждый раз в расчете на полное количество мономеров А, В, С, D, Е и W, используемых при получении полимера Р.

12. Полимер Р по п.11, отличающийся тем, что используемое количество мономера составляет для А 55-65% моль, для В 12-18% моль, для С 12-18% моль, для D 7-9% моль, для Е 0,1-2% моль и для W 0-0,1% моль, каждый раз в расчете на полное количество мономеров А, В, С, D, Е и W, используемых при получении полимера Р.

13. Полимер Р по пп.1, 2, 11 или 12, отличающийся тем, что соотношение А:В составляет  $\leq$ 8:1, предпочтительно  $\leq$ 3:1.

14. Применение полимера Р по одному из пп.1-13 в качестве пластификатора для водоотверждаемых композиций, в частности бетона и строительного раствора.

15. Водоотверждаемая композиция Z, содержащая по меньшей мере один полимер Р по одному из пп.1-13, по меньшей мере один пеногаситель М, воду и по меньшей мере один пластификатор V для водоотверждаемых композиций.

16. Композиция Z по п.15, отличающаяся тем, что отношение полимера Р к пеногасителю М составляет от 2:3 до 49:1, в частности от 3:2 до 4:1.

17. Композиция Z по п.15 или 16, отличающаяся тем, что пеногаситель М представляет собой сложный эфир фосфорной кислоты, полиалкиленгликоль, жирную кислоту, сложный эфир жирной кислоты или силикон.

18. Композиция Z по п.15, отличающаяся тем, что пластификатор V является поликарбонатом.

19. Композиция Z по п.15, отличающаяся тем, что композиция Z содержит от 0,04 до 10% вес., в частности от 0,05 до 5% вес., полимера Р, от 0,01 до 10% вес., в частности от 0,05 до 5% вес. пеногасителя М и от 3 до 50% вес., в частности от 20 до 40% вес. пластификатора V, в расчете на вес водной композиции Z.