

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4167006号
(P4167006)

(45) 発行日 平成20年10月15日 (2008. 10. 15)

(24) 登録日 平成20年8月8日 (2008. 8. 8)

(51) Int. Cl.	F 1	
C O 8 F 299/02 (2006. 01)	C O 8 F 299/02	
C O 4 B 7/52 (2006. 01)	C O 4 B 7/52	
C O 4 B 24/26 (2006. 01)	C O 4 B 24/26	F
C O 8 F 2/10 (2006. 01)	C O 8 F 2/10	

請求項の数 8 外国語出願 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-140930 (P2002-140930)	(73) 特許権者	508020155
(22) 出願日	平成14年5月16日 (2002. 5. 16)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公開番号	特開2003-105047 (P2003-105047A)		ア
(43) 公開日	平成15年4月9日 (2003. 4. 9)		B A S F S E
審査請求日	平成17年5月10日 (2005. 5. 10)		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(31) 優先権主張番号	10125238.2		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(32) 優先日	平成13年5月22日 (2001. 5. 22)	(74) 代理人	100100354
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 江藤 聡明
		(72) 発明者	マティアス、クロナー
			ドイツ、67304、アイゼンベルク、ブルクナーシュトラッセ、25

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル酸及びメタクリル酸とアルキルポリアルキレングリコールからなるエステルの水溶性ポリマーの使用法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリル酸及びメタクリル酸とアルキルポリアルキレングリコールとからなるエステルの水溶性ポリマーの使用法であって、

アクリル酸 (A)、メタクリル酸 (B)、及び分子量 M_w 350 ~ 4000 のアルキルポリアルキレングリコール (C) からなる混合物 (但し、混合物中における (A) の (C) に対するモル比が 0.1 ~ 4 : 1 の範囲であり、(B) の (C) に対するモル比が 1 ~ 5 : 1 の範囲であり、そして (A) 及び (B) 全体の (C) に対するモル比が 2 ~ 6 : 1 の範囲である) を、アルキルポリアルキレングリコール (C) に対して、少なくとも 85 質量% の、水と共沸混合物を形成する有機溶剤の存在下で共沸エステル化し、次いで、エステル化中に得られる混合物を水性媒体中でフリーラジカル重合し、且つ該重合中に、有機溶剤を反応混合物から共沸蒸留により蒸留除去し、そして、蒸留により除去した水を混合物に戻すか、又は新たに水を給送して交換することによって得られた水溶性ポリマーの、セメント状組成物の添加剤としての使用法。

【請求項 2】

使用されるアルキルポリアルキレングリコール (C) が、メチルポリアルキレングリコールか、又は種々のメチルポリアルキレングリコールの混合物を含む請求項 1 に記載の使用法。

【請求項 3】

使用されるアルキルポリアルキレングリコール (C) が、分子量 M_w 500 ~ 2000 の

メチルポリエチレングリコールか、又は該メチルポリエチレングリコールの混合物を含む請求項 1 又は 2 に記載の使用法。

【請求項 4】

重合前に得られるエステル化混合物中の有機溶剤含有率が 40 質量%以下である請求項 1～3 のいずれかに記載の使用法。

【請求項 5】

重合前又は重合中に、酸基の少なくとも一部を塩基で中和する請求項 1～4 のいずれかに記載の使用法。

【請求項 6】

重合を、重合されるモノマーに対して、0.1～10 質量%の重合調節剤の存在下で行う請求項 1～5 のいずれかに記載の使用法。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれかに記載の水溶性ポリマーの水を含むセメント状組成物の可塑剤としての使用法。

【請求項 8】

請求項 1～6 のいずれかに記載の水溶性ポリマーのセメント状組成物の粉碎助剤としての使用法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、アクリル酸及びメタクリル酸とアルキルポリアルキレングリコールとからなるエステルの水溶性ポリマーの使用法であって、

アクリル酸 (A)、メタクリル酸 (B)、及び分子量 M_w 350～4000 のアルキルポリアルキレングリコール (C) からなる混合物 (但し、混合物中における (A) の (C) に対するモル比が 0.1～4:1 の範囲であり、(B) の (C) に対するモル比が 1～5:1 の範囲であり、そして (A) 及び (B) 全体の (C) に対するモル比が 2～6:1 の範囲である) を、アルキルポリアルキレングリコール (C) に対して、少なくとも 85 質量%の、水と共沸混合物を形成する有機溶剤の存在下で共沸エステル化し、次いで、エステル化中に得られる混合物を水性媒体中でフリーラジカル重合し、且つ該重合中に、有機溶剤を反応混合物から共沸蒸留により蒸留除去し、そして、蒸留により除去した水を混合物に戻すか、又は新たに水を給送して交換することによって得られた水溶性ポリマーの、セメント状組成物の添加剤としての使用法に関する。

【0002】

更に本発明は、かかるポリマーの製造方法、及びそのセメント状組成物への添加剤としての使用法、特に可塑剤及び粉碎助剤としての使用法に関する。

【0003】

水溶性ポリマーは、水性懸濁液中においてセメントに対して特に良好な分散作用を示すため、ポリカルボン酸－アルキルポリアルキレングリコールエステルを基礎とする水溶性ポリマーは、建築業への技術的な興味が増しており、ここでは、このポリマーをコンクリート可塑剤として使用し、そしてこれは、メラミン－又はナフタレン－ホルムアルデヒドスルホネートを基礎とする従来からのコンクリート可塑剤に取って代わるものである。なぜなら、これは十分に高く分散する粉末を有しているからである。

【0004】

これまでに知られているポリカルボン酸－アルキルポリエチレングリコールエステルは、一般に広く応用可能でないが、所定の種類のセメントにだけしか有効でないという不都合を絶えず有していた。

【0005】

EP-A 989108 では、アクリル酸又はメタクリル酸とメチルポリエチレングリコールとからなるポリエステルを基礎とするコンクリートの分散助剤を開示し、その際にこれを、シクロヘキサン中でアクリル酸又はメタクリル酸とメチルポリエチレングリコールとを共沸エステル化し、その後、共沸蒸留によってシクロヘキサンを添加された水と交換し

10

20

30

40

50

、そしてこれにより得られた80質量%濃度のエステル水溶液を水中で重合することによって製造する。これは、3段階（3工程）製造法であるが、蒸留工程中、重合開始剤の給送物を凝縮器への導入を必要とする、留出物中に含まれる（メタ）アクリル酸によって装置が汚染されるという課題もある。更に、このように得られる化合物の性能は満足できるものでない。

【0006】

EP-A931799では、コンクリートに使用され且つ本発明のポリマーの配合と異なる配合を有する分散剤を開示している。これは、48部のブチルポリエチレングリコールメタクリレート、45部のブチルポリエチレングリコールアクリレート（この場合、ブチルポリエチレングリコールの分子量は5792である）、2部のメタクリル酸及び5部のアクリル酸を重合することによって得られる。

10

【0007】

先願のドイツ特許出願第19957177.5号は、メタクリル酸とメチルポリエチレングリコールとのポリエステルを基礎とする分散剤に関する。

【0008】

従って、本発明は、製造の対費用効果が高く且つ特に、種々のセメント状組成物に広く用いた結果、供給源及び配合に関係なく、有効な性能を有するコンクリート可塑剤を提供することを目的とする。

【0009】

本発明者等は、上記目的が、冒頭に定義され且つアクリル酸、メタクリル酸及びアルキルポリアルキレングリコールから作製されるエステルより得られる水溶性ポリマーによって達成されることを見出した。

20

【0010】

更に本発明は、ポリマーの製造に関して上述した方法を提供する。

【0011】

最終的に、本発明は、セメント状組成物への添加剤としてこのポリマーを使用する方法を提供する。

【0012】

本発明のポリマーの製造では、アクリル酸（A）、メタクリル酸（B）、及びアルキルポリアルキレングリコール（C）の混合物を使用し、そしてこの混合物を、好ましくは酸触媒と共沸エステル化する。この混合物中に含まれる成分の量は以下の通りである：すなわち、（A）の（C）に対するモル比が0.1～4：1、好ましくは0.5～2：1の範囲であり、（B）の（C）に対するモル比が1～5：1、好ましくは1～4：1の範囲である。ここで、（A）及び（B）全体の（C）に対するモル比が2～6：1、特に2.5～5：1の範囲である。アルキルポリアルキレングリコールと反応しない過剰のアクリル酸（A）及びメタクリル酸（B）は、エステル化中に得られる混合物中に残り、且つ次のフリーラジカル重合の成分として反応する。これは、アクリル酸（A）及びメタクリル酸（B）の他に、0.5モル以下の別のモノエチレン性不飽和カルボン酸誘導体、例えばマレイン酸、無水マレイン酸又はフマル酸をエステル化に使用する場合に有効な場合がある。しかしながら、これらの酸の非存在下にエステル化するのが好ましい。

30

40

【0013】

アクリル酸（A）及びメタクリル酸（B）とアルキルポリアルキレングリコール（C）との共沸エステル化は、水と共沸混合物を形成する有機溶剤の存在下で起こり、且つそれ自体公知の方法によって行っても良い。この有機溶剤を添加溶剤とも称する。この共沸エステル化中に、反応中に形成した水を反応混合物から共沸蒸留によって除去する。

【0014】

アルキルポリアルキレングリコール（C）に対して、転化率が85質量%、好ましくは少なくとも90質量%となるまで、エステル化を少なくとも続ける。ここでの転化（率）は、反応混合物の酸価（（メタ）アクリル酸）又はOH価（アルキルポリアルキレングリコール）の低減によっても良い。重合後にポリマーと一緒にアルキルポリアルキレングリコ

50

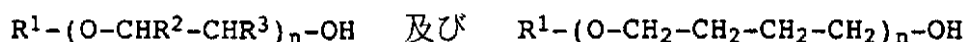
ール（C）の未エステル化の割合を、ゲル透過クロマトグラフィ（GPC）によって測定することも可能である。

【0015】

本発明の好適なエステル化ポリアルキレングリコール（C）は、特に、下式：

【0016】

【化1】



10

【0017】

[但し、 R^1 が $C_1 \sim C_{50}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルフェニルを表わし、 R^2 及び R^3 が相互に独立して、水素、メチル又はエチルを表わし、そしてnが5～90までである]

で表される化合物である。

【0018】

アルキルポリアルキレングリコール（C）の分子量 M_w は、350～4000の範囲であり、500～2000の範囲が好ましく、750～1500の範囲が特に好ましく、約1000であるのが極めて好ましい。

20

【0019】

上述した分子量のアルキルポリエチレングリコールを使用するのが特に好ましく、メチルポリエチレングリコールを使用するのが極めて好ましい。

【0020】

他の好適なアルキルポリアルキレングリコール（C）は、アルキルー（特にメチル）ーポリアルキレングリコールであり、これはプロピレンオキシド単位及び／又はブチレンオキシド単位をエチレンオキシド単位と組み合わせて含んでいる。ここで、これらの単位の配列はブロックでも、又はランダムであっても良い。

【0021】

これらの原料の例示としては、エチレンオキシドとプロピレンオキシドを1価の脂肪族アルコールに付加反応させることにより得られ、特に、

30

5モルのエチレンオキシドと1モルのプロピレンオキシド、

5モルのエチレンオキシドと3モルのプロピレンオキシド、

5モルのエチレンオキシドと10モルのプロピレンオキシド、

10モルのエチレンオキシドと1モルのプロピレンオキシド、

10モルのエチレンオキシドと3モルのプロピレンオキシド、

10モルのエチレンオキシドと10モルのプロピレンオキシド、

20モルのエチレンオキシドと1モルのプロピレンオキシド、

20モルのエチレンオキシドと3モルのプロピレンオキシド、

20モルのエチレンオキシドと10モルのプロピレンオキシド、

40

25モルのエチレンオキシドと1モルのプロピレンオキシド、

25モルのエチレンオキシドと3モルのプロピレンオキシド、又は

25モルのエチレンオキシドと10モルのプロピレンオキシド、

を、1モルのメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール又はブタノールに付加する反応により得られるメチルポリアルキレングリコールである。

【0022】

末端の側基の一つとして、アルキル基、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキルを有する部分的にエーテル化したポリテトラヒドロフランを使用することも可能である。

【0023】

所定のセメント状組成物における共重合体の活性を、分子量の異なるアルキルポリアルキ

50

レングリコール (C) からなる混合物によって更に増大させても良い。

【0024】

好適な混合物の例は、以下の組成を有している：

30質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 350) と70質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 1000)、

50質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 350) と50質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 2000)、

70質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 350) と30質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 4000)、

30質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 500) と70質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 1000)、

30質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 500) と70質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 2000)、

30質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 750) と70質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 1000)、

30質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 750) と70質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 2000)、

50質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 1000) と50質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 2000)、

90質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 1000) と10質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 4000)、

90質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 1000) と10質量%のメチルポリプロピレングリコール (M_w 1350)、

90質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 1000) と10質量%のメチルポリプロピレングリコール (M_w 2000)、及び

90質量%のメチルポリエチレングリコール (M_w 1000) と10質量%のメチルポリエチレングリコール／メチルプロピレングリコール共重合体 (モル比90：10) (M_w 1000)。

【0025】

エステル化を触媒の存在下で行うのが有効である。ここで使用しても良い触媒は、有機酸又は無機酸である。好適な酸触媒の例は、硫酸、亜硫酸、二硫酸及び多硫酸、三酸化硫黄、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキルベンゼンスルホン酸、 $C_1 \sim C_{30}$ アルコール又はアルキルポリアルキレングリコールの硫酸モノエステル、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸、塩酸、過塩素酸、及び酸性イオン交換体である。p-トルエンスルホン酸及びメタンスルホン酸が好ましく、p-トルエンスルホン酸が特に好ましい。

【0026】

触媒の量は、アクリル酸 (A)、メタクリル酸 (B)、及びアルキルポリアルキレングリコール (C) 全体に対して、一般に10質量%以下であり、0.05～7質量%が好ましく、0.1～5質量%の範囲が特に好ましい。

【0027】

エステル化中の添加溶剤 (共留剤) として適当な有機溶剤は、脂肪族 (イソ脂肪族又は直鎖の脂肪族)、脂環式、脂肪族-芳香族、又は純粋に芳香族 (芳香族のみ) の炭化水素である。特に適当な有機溶剤の沸点は、一般に60～300℃の範囲であり、70～150℃の範囲が好ましい。

【0028】

好適な有機溶剤の適例は、以下の通りである：

n-パラフィン、例えばヘキサン、デカン、ウンデカン、ドデカン及びオクタデカン、イソパラフィン、例えばイソオクタン、イソデカン、イソドデカン、イソヘキサデカン、及びイソオクタデカン、

シクロパラフィン、例えばシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、及びジメチルシクロヘキサン、

芳香族化合物、例えばベンゼン、トルエン、*o*-、*m*-、*p*-キシレン、キシレン混合物、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、メシチレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、*n*-ブチルベンゼン、及びイソブチルベンゼン。

【0029】

ここでは、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン混合物及び*o*-キシレンが好ましく、トルエンが特に好ましい。

【0030】

沸点範囲を有し且つ種々の有機溶剤から構成される工業上利用可能な混合物を使用することも可能である。この種類の混合物は、SPBガソリン、ペトロリウムスピリット、SPBスピリット、ナフサ、又は石油エーテル留分とも称される。これらは、精油所留分として製造されることもあり、そしてオリゴマー化及び水素化によって蒸気分解オレフィン（steam-cracker olefine）から特に製造されても良い。これらのSPBスピリットの例は、沸点範囲90～100℃、100～140℃及び140～160℃のスピリットである。供給源に応じて、留分は、直鎖の脂肪族のみ、イソ脂肪族のみ、脂肪族-芳香族のみ、又は芳香族のみの組成分を含んでいても良い。

10

【0031】

工業上利用可能な炭化水素混合物の概要は、以下において見出される場合がある：Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 1995, 第13巻, 744頁以降., Hydrocarbon章、及び第12巻, 126頁以降., Fuels章、そして341頁以降., Gasoline章；Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1989, 第A13巻, 227～281頁, Hydrocarbon章、そして第A16巻, 719～755頁, Motor Fuels章。

20

【0032】

水と共に、添加溶剤は共沸混合物を形成し、その沸点は、一般に、低沸点組成分の沸点未満である。共沸混合物の沸点は70～130℃の範囲であるのが好ましい。

【0033】

反応混合物における添加溶剤の割合は、アクリル酸（A）、メタクリル酸（B）及びアルキルポリアルキレングリコール（C）全体に対して、5～50質量％が一般的であり、10～40質量％が好ましい。ここでの添加溶剤の量は、反応混合物における添加溶剤の沸点が100～150℃、好ましくは110～140℃となるようにするのが有効である。エステル化中に含まれる混合物中の共沸混合物の沸点及び添加溶剤の沸点は、一般に、純粋な物質の沸点と比較して高い。

30

【0034】

還元剤を必要により添加して、末端に側基を一つ形成したアルキルポリアルキレングリコール（C）を、エステル化中の酸化減成（oxidative degradation）から保護する場合がある。還元剤の適例は、リン化合物、例えば次亜リン酸及び亜リン酸、並びに硫黄化合物、例えば二酸化硫黄、チオスルフェート、及びジチオニトである。還元剤混合物をもちろん使用しても良い。

【0035】

還元剤を使用する場合、量は、アルキルポリアルキレングリコール（C）に対して、一般に5質量％以下であり、2質量％以下が好ましい。

40

【0036】

アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合が時期尚早とならないように、従来からの重合開始剤、例えばフェノチアジン、ヒドロキノノンモノメチルエーテル又はジ-tert-ブチル-p-クレゾールを、エステル化に使用される混合物に添加するのが有効である。

【0037】

開始剤の量は、アクリル酸及びメタクリル酸に対して、一般に0.001～2質量％であり、0.005～0.5質量％が好ましい。

50

【0038】

エステル化は、通常、80～200℃、好ましくは90～170℃、特に好ましくは110～140℃の条件下で行われる。

【0039】

エステル化を不活性条件下で行うのが有効である。エステル化中に、窒素流を反応混合物に通過させるのが有効であり、これにより、蒸留による共沸混合物の除去が促進する。1時間当たりに反応混合物を通過させる窒素の量は、反応器の内容物の体積に対して、0.1～5倍であるのが好ましく、特に0.5～2倍である。

【0040】

この処理に有効な技術は、熱交換器で共沸混合物を凝縮し、そして、上側に有機層、下側に水性層を形成するために、同一物を層分離器で分離することである。有機層を、適当な管を介して、エステル化反応器に戻す。好適なエステル化反応器は、一般的に使用される蒸留装置であればどのようなものでも良く、例えば攪拌器付タンク型反応器、再循環操作をしても良いポットスチル、薄膜エバポレーター、流下薄膜型蒸発缶、及び管巢エバポレーターである。エステル化の進行は、サンプルを使用し、そして形成した水の量、反応混合物の酸価及び／又はOH価を滴定により測定することによって追跡しても良い。

10

【0041】

エステル化を、水の量が更に増大しないか、又は酸価若しくはOH価が更に減少しなくなるまで継続する。このために必要とされる時間は、アルキルポリアルキレングリコール(C)のアルコキシル化度に応じて異なる。アルコキシル化度が高ければ、エステル化の時間

20

【0042】

有機溶剤は、エステル化終了後、エステル化混合物中に残っていても良い。この混合物は、通常、10～40質量%、好ましくは15～30質量%の有機溶剤を含んでいる。

【0043】

これにより得られるエステル化混合物中に一般に含まれる原料(物質)は、触媒及び開始剤の他に、以下に示す次のフリーラジカル重合中に反応可能なモノマーである：アクリル酸、メタクリル酸、アルキルポリアルキレングリコールアクリレート及びアルキルポリアルキレングリコールメタクリレート、更にポリアルキレングリコールジアクリレート及びポリアルキレングリコールジメタクリレートであり、量は5質量%未満、好ましくは3質量%未満である。

30

【0044】

これにより得られる液体のエステル化混合物は、加水分解されることなく貯蔵可能である。これは、予め精製することなく、次の重合に使用可能である。

【0045】

エステル化混合物のフリーラジカル重合は、水性媒体中で起こり、これと同時に、有機溶剤を共沸蒸留によって重合反応器から除去する。

【0046】

EP-A 989 108及び931 799に開示されている重合法と異なり、本発明の方法は、重合中に含まれる有機溶剤が常に少量であり、そしてこれは、モノマーの溶解性及び重合挙動に対して好ましい効力を有している。有機溶剤の量はほぼ一定である。なぜなら、有機溶剤は、エステル化生成物で重合反応器に一定に導入され且つこれと同時に、共沸蒸留によって反応器から常に除去されるからである。従って、ポリマー水溶液に対する有機溶剤の平衡濃度である約0.01～5質量%を、この重合中に形成する。

40

【0047】

使用される重合開始剤は、公知の水溶性ペルオキシ又はアゾ開始剤であればよい。特に好ましい重合開始剤は、過酸化水素並びにナトリウム、カリウム及びアンモニウムのペルオキシジスルフェートである。開始剤の量は、通常、重合されるモノマーに対して、0.1～10質量%であり、0.5～5質量%であるのが好ましい。

【0048】

50

ポリマーの分子量は、重合調節剤によって所望の分子量に調節されるのが有効な場合があるが、重合調節剤の存在は不可欠なものでない。使用される重合調節剤は、硫黄、窒素、リンの水溶性化合物であるのが好ましい。特に好適な開始剤の例は、亜硫酸水素ナトリウム、ナトリウムジスルフィド、ナトリウムスルフィド、ナトリウムチオスルフェート、次亜リン酸ナトリウム、亜リン酸、メルカプトプロピオン酸、メルカプト酢酸、メルカプトエタノール、そして上述した酸のアルカリ金属塩である。もちろん、上述した重合調節剤の混合物を使用することも可能である。重合調節剤を使用する場合、使用量は、重合されるモノマーに対して、0.1～10質量%が一般的であり、1～5質量%が好ましい。

【0049】

重合は、連続的に、又はバッチ式で行われても良い。バッチによる処理の場合、混合装置、還流冷却器及び水分離器を具備する容器中において重合媒体として水を使用し、そしてこの媒体を重合温度に加熱し、そして一度重合を開始すると、エステル化混合物、開始剤、及び適宜、調節剤を連続的に又はバッチで添加するのが有効である。

【0050】

重合は、大気圧下でも、過圧下でも、又はその他に減圧下で行っても良い。

【0051】

反応混合物は、重合中に常に煮沸する。

【0052】

有機溶剤を共沸蒸留によって除去する場合に留出物で常に除去される水を、戻すか、又は新たに水を給送して取り替える。これにより、重合中の反応混合物における水の量が実際に一定となり、且つ濃度が一般に20～70質量%、好ましくは30～50質量%であるポリマー溶液が得られる。エステル化混合物中に含まれる有機溶剤は、重合反応器の比較的広い領域に亘って分散されるので、この系から迅速に除去され、その結果、上述した平衡濃度となる。

【0053】

共沸混合物をエステル化反応と同様に凝縮し、そして二層に分離する。有機層をエステル化で再利用するのが有効である。精製が必要とされる場合、このための一法としては、水での液／液抽出である。有機溶剤を、蒸留又は水蒸気蒸留によってさらに精製しても良い。

【0054】

上述したバッチ操作の場合、モノマー、開始剤、及び適宜調節剤を反応器に1～20時間、特に2～10時間で給送導入しても良い。この材料の計量導入が終了すると、反応混合物の重合を、通常、0.1～10時間、好ましくは0.5～3時間継続する。反応混合物を、重合の継続中に、煮沸するのが好ましい。この場合、含まれる有機溶剤の残留物を重合混合物から蒸留除去しても良い。

【0055】

重合後のポリマー水溶液における有機溶剤の割合は、100ppm未満とするのが好ましい。本発明による方法でさえ、重合中に得られた混合物から有機溶剤を完全に除去可能であり、これにより得られる有機溶剤の残留率は0～50ppmの範囲であり、殆んどの場合は1～30ppmの範囲である。

【0056】

窒素又は水蒸気を重合反応器に通過させて、共沸蒸留による有機溶剤の除去を促進することにより、重合の空時収量を増大させるのが有効である。

【0057】

塩基を、重合中、又は好ましくは重合後に添加して、アクリル酸及びメタクリル酸モノマーを含むポリマーを中和しても良い。このために、塩基として反応する化合物であれば何を使用しても良い。適例としては、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、及びアルカリ金属の炭酸水素塩であり、ここではカリウム化合物及び特にナトリウム化合物が好ましく、そしてアルカリ土類金属の酸化物及びアルカリ土類金属の水酸化物、特にマグネシウム、カルシウム及びバリウムの化合物であり、そして

10

20

30

40

50

水酸化アルミニウム、水酸化鉄、酸化鉄、アンモニア、そしてアミン、例えばシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ブチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、及びモルホリンである。中和に水酸化ナトリウムを、特に10～50質量%濃度の水溶液の状態で使用するのが好ましい。

【0058】

本発明によるポリマーの分子量 M_w は、一般に1000～100000の範囲であり、5000～50000の範囲が好ましい。

【0059】

本発明のポリマーは、セメント状組成物、特にモルタル又はコンクリートの添加剤として良好な適合性を示す。本発明によるポリマーの使用量は、セメント状組成物に対して、一般に0.1～5質量%である。

10

【0060】

本発明のポリマーは、コンクリート可塑剤として良好な効力を有する。その組成物は、所定のセメント状組成物に対して特に適合可能である。従って、これは、その供給源、製造方法、組成及び凝集物、例えば砂、砂利又は微粒凝集物に関係なく、種々のセメント状組成物に対して、低温又は高温条件下、すなわち冬においても、又は夏においても、極めて多種多様な水質にて、極めて広い利用分野を有する。

【0061】

本発明のポリマーをセメント状の組成物と、粉碎処理前、粉碎処理中又は粉碎処理後に、粉末、ペレット、溶融物又は水溶液（殆んどの場合は、30～60質量%濃度である）の状態で混合しても良い。

20

【0062】

防火処理セメントクリンカー（fired cement klinker）の粉碎前に混合する場合、本発明のポリマーは、粉碎処理中及びセメント状組成物の機械的粉碎中の粉碎助剤として良好な特性を示す。

【0063】

【実施例】

A) 本発明のポリマーの製造

エステル化中の転化率を、NMR分光法によって測定した。ポリマーのK値を、このポリマーのナトリウム塩濃度を1質量%にし、pH7及び25℃条件下で、水溶液中においてH. Fikentscher, Cellulose-Chemie, 第13巻, 58～64頁及び71～74頁（1932）の方法により測定した。

30

【0064】

[エステル1]

1000g（1モル）のメチルポリエチレングリコール（ M_w 1000）、86g（1モル）のメタクリル酸、144g（2モル）のアクリル酸、0.45gのフェノチアジン、12gのp-トルエンスルホン酸水和物、及び250gのトルエンからなる混合物を、2L（リットル）の、ガス導入管及び水分離器を具備する反応器において、窒素でフラッシュし、7時間、135℃に加熱したが、水が形成しなくなるまで行った。液体のエステル化混合物（40℃で貯蔵可能であった）の酸価は、79mg KOH/gであった。

40

【0065】

[エステル2]

エステル1の製造方法によって、1000g（1モル）のメチルポリエチレングリコール（ M_w 1000）、120g（1.4モル）のメタクリル酸、101g（1.4モル）のアクリル酸、0.45gのフェノチアジン、12gのp-トルエンスルホン酸水和物、及び250gのトルエンからなる混合物を反応させた。液体のエステル化混合物（40℃で貯蔵可能であった）の酸価は、73mg KOH/gであった。

【0066】

[エステル3]

エステル1の製造方法によって、1000g（1モル）のメチルポリエチレングリコール

50

(M_w 1000)、189 g (2.2 モル) のメタクリル酸、72 g (1 モル) のアクリル酸、0.5 g のフェノチアジン、12 g の p-トルエンスルホン酸水和物、及び 360 g のトルエンからなる混合物を、水が形成しなくなるまで、7 時間反応させた。液体のエステル化混合物 (30 °C で貯蔵可能であった) の酸価は、80 mg KOH / g であった。

【0067】

[エステル 4]

エステル 1 の製造方法によって、1000 g (1 モル) のメチルポリエチレングリコール (M_w 1000)、301 g (3.5 モル) のメタクリル酸、72 g (1 モル) のアクリル酸、0.7 g のフェノチアジン、14 g の p-トルエンスルホン酸水和物、及び 270 g のトルエンからなる混合物を、水が形成しなくなるまで、7 時間反応させた。液体のエステル化混合物 (20 °C で貯蔵可能であった) の酸価は、120 mg KOH / g であった。

10

【0068】

[実施例 1]

500 g の水を、ガス導入管及び水分離器を具備する 2 L の反応器において、窒素でフラッシュし、煮沸するまで加熱した。その後、給送物 1 ~ 3 を、同時に導入開始した。給送物 1 は、350 g のエステル 1 であった。給送物 2 は、55 g の 8 質量% 濃度ナトリウムペルオキシジスルフェート水溶液であった。給送物 3 は、15 g の 40 質量% 濃度亜硫酸水素ナトリウム水溶液であった。給送物 1 を 6 時間で、給送物 2 及び 3 をそれぞれ 6.25 時間で計量導入した。

20

【0069】

トルエンを、重合中に、蒸留によって水との共沸混合物の形態で常に除去し、そしてこれを水分離器で分離して、水性層とトルエン層とを形成した。水性層を重合反応器に戻し、トルエンを再利用するために貯蔵した。給送導入終了後、更に水と残留トルエンを、1 時間で、蒸留によって除去した。ポリマー溶液中のトルエン残留率は、20 ppm 未満であった。冷却し、そして 34 g の 50 質量% 水酸化ナトリウム溶液で pH 6.8 に中和することにより、35 質量% 濃度の透明なポリマー溶液が得られた。このポリマーの K 値は 33 であり、分子量 M_w は 32100 であった。

【0070】

[実施例 2]

手順は実施例 1 に基づいているが、以下の給送物を使用した：すなわち、給送物 1 は 350 g のエステル 2 であった。給送物 2 は、55 g の 8 質量% 濃度ナトリウムペルオキシジスルフェート水溶液であった。給送物 3 は、15 g の 40 質量% 濃度亜硫酸水素ナトリウム水溶液であった。30 g の 50 質量% 水酸化ナトリウム溶液を中和に使用した。これにより、35 質量% 濃度で且つ pH 7.2 である透明なポリマー溶液が得られた。このポリマーの K 値は 33 であった。

30

【0071】

[実施例 3]

手順は実施例 1 に基づいているが、以下の給送物を使用した：すなわち、給送物 1 は 375 g のエステル 3 であった。給送物 2 は、55 g の 8 質量% 濃度ナトリウムペルオキシジスルフェート水溶液であった。給送物 3 は、18 g の 40 質量% 濃度亜硫酸水素ナトリウム水溶液であった。36 g の 50 質量% 水酸化ナトリウム溶液を中和に使用した。これにより、35 質量% 濃度で且つ pH 6.8 である透明なポリマー溶液が得られた。このポリマーの K 値は 33 であった。

40

【0072】

[実施例 4]

手順は実施例 1 に基づいているが、以下の給送物を使用した：すなわち、給送物 1 は 350 g のエステル 4 であった。給送物 2 は、56 g の 8 質量% 濃度ナトリウムペルオキシジスルフェート水溶液であった。給送物 3 は、33 g の 40 質量% 濃度亜硫酸水素ナトリウム水溶液であった。52 g の 50 質量% 水酸化ナトリウム溶液を中和に使用した。これに

50

より、35質量%濃度で且つpH6.9である透明なポリマー溶液が得られた。このポリマーのK値は31であった。

【0073】

B) 本発明によるポリマーの使用法

DIN1164 (ドイツ工業規格1164) 及びEN196によるモルタル試験により、実施例1～4より得たポリマーのセメント分散作用を調査した。ここでは、種々の組成物を使用して、実施例2～4のポリマーを試験した。

【0074】

[セメント1]

使用量は、以下の通りであった：

2. 15gの35質量%濃度ポリマー水溶液、
500gのハイデルベルガー (Hidelberger) 製のCEM I 32.5Rセメント、
1350gのCEN標準砂、
223gの飲料水、
ポリマーに対して、0.35質量%の市販のリン酸エステル基礎消泡剤。

【0075】

表1では、1分、30分及び60分後のスランプ値を使用して、モルタル混合物に対するポリマーの可塑化作用を示した。

【0076】

【表1】

表 1

以下の実施例より得たポリマー	以下の時間後の DIN 1164 によるスランプ値 [cm]		
	1分	30分	60分
1	21.0	19.3	17.5
2	19.6	19.2	18.3
3	22.5	20.8	19.0
4	22.9	19.2	16.9

【0077】

[セメント2]

使用量は、以下の通りであった：

2. 15gの35質量%濃度ポリマー水溶液、
500gのハイデルベルガー製のCEM I 42.5Rセメント、
1350gのCEN標準砂、
208gの飲料水、
ポリマーに対して、0.35質量%の市販のリン酸エステル基礎消泡剤。

【0078】

表2では、1分、30分及び60分後のスランプ値を使用して、モルタル混合物に対するポリマーの可塑化作用を示した。

【0079】

【表2】

表 2

以下の実施例より得たポリマー	以下の時間後の DIN 1164 によるスランプ値 [cm]		
	1分	30分	60分
2	18.5	18.5	17.3
3	22.4	19.8	17.9
4	22.5	18.2	16.5

10

【0080】

[セメント3]

使用量は、以下の通りであった：

2. 15 g の 3.5 質量%濃度ポリマー水溶液、

500 g のミルケ (Milke) 製の C E M I 52.5 R セメント、

1350 g の C E N 標準砂、

203 g の飲料水、

ポリマーに対して、0.35 質量%の市販のリン酸エステル基礎消泡剤。

【0081】

20

表3では、1分、30分及び60分後のスランプ値を使用して、モルタル混合物に対するポリマーの可塑化作用を示した。

【0082】

【表3】

表 3

以下の実施例より得たポリマー	以下の時間後の DIN 1164 によるスランプ値 [cm]		
	1分	30分	60分
2	23.0	18.1	16.8
3	25.1	20.1	18.5
4	20.6	17.4	16.2

30

フロントページの続き

- (72)発明者 カールーハインツ、ビューヒナー
ドイツ、68804、アルトルスハイム、キルヒフェルトリング、14アー
(72)発明者 グレーゴル、プロト
ドイツ、64646、ヘペンハイム、ヒュッテンフェルダー、シュトラーセ、11

審査官 小野寺 務

- (56)参考文献 特開2003-096147 (JP, A)
特開2001-031458 (JP, A)
特開2000-351753 (JP, A)
特開2000-159881 (JP, A)
特開2000-154247 (JP, A)
特表2003-515634 (JP, A)
特表2004-502792 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 299/02
C04B 7/52
C04B 24/26
C08F 2/10