

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4921905号  
(P4921905)

(45) 発行日 平成24年4月25日(2012.4.25)

(24) 登録日 平成24年2月10日(2012.2.10)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 290/06

(2006.01)

C O 8 F 290/06

請求項の数 6 (全 51 頁)

(21) 出願番号	特願2006-256292 (P2006-256292)	(73) 特許権者	000004628
(22) 出願日	平成18年9月21日 (2006.9.21)		株式会社日本触媒
(65) 公開番号	特開2007-119736 (P2007-119736A)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(43) 公開日	平成19年5月17日 (2007.5.17)	(74) 代理人	100075409
審査請求日	平成21年3月5日 (2009.3.5)		弁理士 植木 久一
(31) 優先権主張番号	特願2005-280538 (P2005-280538)	(74) 代理人	100115082
(32) 優先日	平成17年9月27日 (2005.9.27)		弁理士 菅河 忠志
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100125184
			弁理士 二口 治
		(74) 代理人	100125243
			弁理士 伊藤 浩彰
		(72) 発明者	湯浅 務
			大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な重合体およびそれを用いたセメント混和剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の少なくとも一端に結合した不飽和カルボン酸系単量体と不飽和ポリアルキレングリコール系単量体とを含む単量体成分を重合してなるポリマー部位とを有することを特徴とする重合体。

【請求項2】

ポリアルキレングリコール鎖とラジカル発生部位とを有する高分子開始剤およびポリアルキレングリコール鎖を有する連鎖移動剤の少なくとも1種を用いて、不飽和カルボン酸系単量体と不飽和ポリアルキレングリコール系単量体とを含む単量体成分を重合して得られたものである請求項1に記載の重合体。

【請求項3】

ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の両末端に結合した不飽和カルボン酸系単量体と不飽和ポリアルキレングリコール系単量体とを含む単量体成分を重合してなるポリマー部位とを有する重合体と；ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の一端に結合した不飽和カルボン酸系単量体と不飽和ポリアルキレングリコール系単量体とを含む単量体成分を重合してなるポリマー部位とを有するブロックポリマー単位を繰り返して有する重合体と；ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の一端に結合した不飽和カルボン酸系単量体と不飽和ポリアルキレングリコール系単量体とを含む単量体成分を重合してなるポリマー部位とを有する重合体と；を含有することを特徴とする重合体混合物。

10

20

## 【請求項 4】

ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の両末端に結合した不飽和カルボン酸系単量体と不飽和ポリアルキレングリコール系単量体とを含む単量体成分を重合してなるポリマー部位とを有する重合体と；ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の一端に結合した不飽和カルボン酸系単量体と不飽和ポリアルキレングリコール系単量体とを含む単量体成分を重合してなるポリマー部位とを有するブロックポリマー単位を繰り返して有する重合体と；を含有することを特徴とする重合体混合物。

## 【請求項 5】

ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の一端に結合した不飽和カルボン酸系単量体と不飽和ポリアルキレングリコール系単量体とを含む単量体成分を重合してなるポリマー部位とを有する重合体と；2個のポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖を連結する不飽和カルボン酸系単量体と不飽和ポリアルキレングリコール系単量体とを含む単量体成分を重合してなるポリマー部位とを有する重合体と；を含有することを特徴とする重合体混合物。

## 【請求項 6】

ポリアルキレングリコール鎖とラジカル発生部位とを有する高分子開始剤およびポリアルキレングリコール鎖を有する連鎖移動剤の少なくとも1種を用いて、不飽和カルボン酸系単量体と不飽和ポリアルキレングリコール系単量体とを含む単量体成分を重合して得られる重合体混合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規な重合体およびそれを用いたセメント混和剤に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

セメント組成物（セメントに水を添加したセメントペースト、セメントペーストに細骨材である砂を混合したモルタル、モルタルに粗骨材である小石を混合させたコンクリートなど）には、単位水量を低減させて耐久性や強度を向上させることを目的として、セメント混和剤が添加されている。セメント混和剤は、セメント粒子に吸着してセメント粒子が凝集するのを抑制し、セメント組成物の使用時の分散性を高める作用も有している。

## 【0003】

セメント混和剤としては、例えば、ナフタレン系のセメント混和剤やポリカルボン酸系のセメント混和剤が知られている。例えば、特許文献1には、不飽和カルボン酸系単量体と不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体とを共重合させて得られるセメント混和剤用共重合体が開示されている。

## 【0004】

このセメント混和剤用共重合体は、不飽和カルボン酸系単量体に由来するカルボキシル基がセメント粒子に吸着する吸着基となり、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に由来するポリアルキレングリコール鎖がセメント粒子を分散させる分散基として作用する。

## 【0005】

しかし、特許文献1に開示されているようなセメント混和剤用共重合体は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に由来するポリアルキレングリコール鎖の立体反発によって、ある程度高い分散性能を発揮するセメント混和剤を与えるが、セメント混和剤の使用を低減するために、さらに高い分散性能を発揮することができるセメント混和剤の開発が求められている。

## 【0006】

他方、非特許文献1には、ポリエチレングリコール鎖を有する高分子アゾ開始剤が開示され、ポリエチレングリコール鎖とメタクリル酸メチルやスチレンとのブロック共重合体

10

20

30

40

50

が例示されている。また、非特許文献2および3には、ポリエチレングリコールを用いた高分子アゾ開始剤の製造方法が開示され、ポリエチレングリコール鎖とスチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、酢酸ビニルまたはアクリロニトリルとのブロック共重合体が例示されている。

【特許文献1】特開2001-220417号公報

【非特許文献1】Wako TECHNICAL BULLETIN、「高分子アゾ開始剤 - VPSシリーズ、VPEシリーズ -」、和光純薬工業株式会社

【非特許文献2】Akira UEDA、外1名、「アゾビスシアノペンタン酸から誘導されたブロック共重合体 VI. ポリエチレングリコール - ポリスチレンブロック共重合体の合成 (Block Copolymers Derived from Azobiscyanopentanoic Acid. VI. Synthesis of a Polyethyleneglycol-Polystyrene Block Copolymer)」, ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス: パートA: ポリマー・ケミストリー (J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry), (米国), ジョン・ワイリー・アンド・サンズ, インコーポレイティッド (John Wiley & Sons, Inc.), 1986年, 第24巻, p. 405 - 418

【非特許文献3】Akira UEDA、外1名、「アゾビスシアノペンタン酸から誘導されたブロック共重合体 V. その主鎖に切断容易なアゾ結合を有するポリエチレングリコールを用いて開始させたブロック共重合 (Block Copolymerization Initiated with a Polyethylene Glycol Containing Scissile Azo Linkages in Its Main Chain)」, ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス: パートA: ポリマー・ケミストリー (J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry), (米国), ジョン・ワイリー・アンド・サンズ, インコーポレイティッド (John Wiley & Sons, Inc.), 1987年, 第25巻, p. 3495 - 3498

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、上記の非特許文献1、2、3に開示されたブロック共重合体は、ポリエチレングリコール鎖の立体反発がある程度は期待できるが、これらのブロック共重合体は、例えば、セメント粒子に付着する構造部分を有しないので、セメント混和剤として利用することができない。

【0008】

上述した状況の下、本発明が解決すべき課題は、不飽和ポリアルキレングリコール系単量体や不飽和カルボン酸系単量体を単量体成分として使用しながら、従来のセメント混和剤用共重合体とは異なる構造を有する新規な重合体およびその混合物、ならびにそれらを用いた分散性能がより高いセメント混和剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、種々検討の結果、特許文献1に開示されているようなセメント混和剤用共重合体を製造するにあたり、ポリアルキレングリコール鎖とラジカル発生部位とを有する高分子開始剤および/またはポリアルキレングリコール鎖を有する高分子連鎖移動剤を使用すれば、新たなポリアルキレングリコール鎖が導入された構造を有する新規な重合体が得られ、これらの重合体がより高い分散性能を発揮することを見出して、本発明を完成した。

【0010】

すなわち、本発明は、ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の少なくとも一端に結合した不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも1種が不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体であることを特徴とする重合体を提供する。

【0011】

また、本発明は、ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の一

10

20

30

40

50

端に結合した不飽和単量体由来の構成単位を有するポリマー部位とを有するブロックポリマー単位を繰り返して有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも1種が不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体であることを特徴とする重合体を提供する。

【0012】

さらに、本発明は、2個のポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖を連結する不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも1種が不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体であることを特徴とする重合体を提供する。

【0013】

前記重合体において、前記ポリマー部位は、場合によっては、不飽和カルボン酸系単量体を含む単量体成分を重合してなるものであるか、あるいは不飽和カルボン酸系単量体と不飽和ポリアルキレングリコール系単量体とを含む単量体成分を重合してなるものである。

【0014】

さらに、本発明は、ポリアルキレングリコール鎖とラジカル発生部位とを有する高分子開始剤およびポリアルキレングリコール鎖を有する連鎖移動剤の少なくとも1種を用いて、不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体の少なくとも1種を重合して得られる重合体を提供する。

【0015】

さらに、本発明は、ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の両末端に結合した不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも1種が不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体である重合体と；ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の一端に結合した不飽和単量体由来の構成単位を有するポリマー部位とを有するブロックポリマー単位を繰り返して有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも1種が不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体である重合体と；ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の一端に結合した不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも1種が不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体である重合体と；を含有することを特徴とする重合体混合物を提供する。

【0016】

さらに、本発明は、ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の両末端に結合した不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも1種が不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体である重合体と；ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の一端に結合した不飽和単量体由来の構成単位を有するポリマー部位とを有するブロックポリマー単位中を繰り返して有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも1種が不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体である重合体と；不飽和カルボン酸系単量体またはポリアルキレングリコール系単量体の少なくとも1種を含む単量体成分を重合してなる重合体と；を含有することを特徴とする重合体混合物を提供する。

【0017】

さらに、本発明は、ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の一端に結合した不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも1種が不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体である重合体と；2個のポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖を連結する不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも1種が不飽和カルボ

10

20

30

40

50

ン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体である重合体と；を含有することを特徴とする重合体混合物を提供する。

【 0 0 1 8 】

さらに、本発明は、ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の一端に結合した不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも１種が不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体である重合体と；２個のポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖を連結する不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも１種が不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体である重合体と；不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体の少なくとも１種を含む単量体成分を重合してなる重合体と；を含有することを特徴とする重合体混合物を提供する。

10

【 0 0 1 9 】

前記重合体混合物において、前記ポリマー部位は、場合によっては、不飽和カルボン酸系単量体を重合してなるものであるか、あるいは不飽和カルボン酸系単量体と不飽和ポリアルキレングリコール系単量体とを重合してなるものである。

【 0 0 2 0 】

さらに、本発明は、ポリアルキレングリコール鎖とラジカル発生部位とを有する高分子開始剤およびポリアルキレングリコール鎖を有する連鎖移動剤の少なくとも１種を用いて、不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体の少なくとも１種を重合して得られる重合体混合物を提供する。

20

【 0 0 2 1 】

さらに、本発明は、前記重合体または前記重合混合物の少なくとも１種を含有することを特徴とするセメント混和剤を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 2 2 】

本発明によれば、不飽和カルボン酸系単量体と不飽和ポリアルキレングリコール系単量体とを共重合させて得られる従来のセメント混和剤用共重合体に比べて、より高い分散性能を発揮する新規な重合体が得られる。この新規な重合体を用いたセメント混和剤は、高い分散性能を発揮するので、セメント組成物を調製する際に、その配合量を低減することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

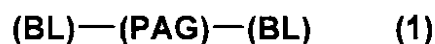
【 0 0 2 3 】

新規な重合体

本発明の新規な重合体は、模式的には、下記式（１）：

【 0 0 2 4 】

【化１】



40

【 0 0 2 5 】

[ 式中、PAGはポリアルキレングリコール鎖を表し、BLは不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位を表す。 ]

で示されるか、あるいは下記式（２）：

【 0 0 2 6 】

【化２】



50

## 【 0 0 2 7 】

[ 式中、PAGはポリアルキレングリコール鎖を表し、BLは不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位を表す。 ]

で示され、ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の少なくとも一端に結合した不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも1種が不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体であることを特徴とする。

また、別の新規な重合体は、模式的には、下記式(3)：

## 【 0 0 2 8 】

【化3】

10



## 【 0 0 2 9 】

[ 式中、PAGはポリアルキレングリコール鎖を表し、BLは不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位を表す。 ]

で示される繰り返し単位を有し、ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の一端に結合した不飽和単量体由来の構成単位を有するポリマー部位とを有するブロックポリマー単位を繰り返して有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも1種が不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体

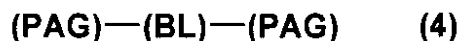
20

であることを特徴とする。

さらに、別の新規な重合体は、模式的には、下記式(4)：

## 【 0 0 3 0 】

【化4】



## 【 0 0 3 1 】

[ 式中、PAGはポリアルキレングリコール鎖を表し、BLは不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位を表す。 ]

30

で示され、2個のポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖を連結する不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも1種が不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体であることを特徴とする。

## 【 0 0 3 2 】

本発明の新規な重合体は、さらに具体的には、下記の8つの重合体に分類される。

## 【 0 0 3 3 】

重合体(1)：ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の両末端に結合した不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも1種が不飽和カルボン酸系単量体である重合体。

40

## 【 0 0 3 4 】

重合体(2)：ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の両末端に結合した不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも2種が不飽和カルボン酸系単量体および不飽和ポリアルキレングリコール系単量体である重合体。

## 【 0 0 3 5 】

重合体(3)：ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の一端に結合した不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有するブロックポリマー単位を繰り返して有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも1種が不飽和カルボン酸系単量体である重合体。

50

## 【 0 0 3 6 】

重合体 ( 4 ) : ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の一端に結合した不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有するブロックポリマー単位を繰り返して有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも 2 種が不飽和カルボン酸系単量体および不飽和ポリアルキレングリコール系単量体である重合体。

## 【 0 0 3 7 】

重合体 ( 5 ) : ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の一端に結合した不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも 1 種が不飽和カルボン酸系単量体である重合体。

## 【 0 0 3 8 】

重合体 ( 6 ) : ポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖の一端に結合した不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも 2 種が不飽和カルボン酸系単量体および不飽和ポリアルキレングリコール系単量体である重合体。

## 【 0 0 3 9 】

重合体 ( 7 ) : 2 個のポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖を連結する不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも 1 種が不飽和カルボン酸系単量体である重合体。

## 【 0 0 4 0 】

重合体 ( 8 ) : 2 個のポリアルキレングリコール鎖と、該ポリアルキレングリコール鎖を連結する不飽和単量体由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、該ポリマー部位を構成する不飽和単量体の少なくとも 2 種が不飽和カルボン酸系単量体および不飽和ポリアルキレングリコール系単量体である重合体。

## 【 0 0 4 1 】

以下、上記式 ( 1 ) ~ ( 4 ) において P A G で表されるポリアルキレングリコール鎖を単に「ポリアルキレングリコール鎖 ( 1 ) 」といい、B L で表されるポリマー部位を構成する不飽和ポリアルキレングリコール系単量体由来のポリアルキレングリコール鎖を「ポリアルキレングリコール鎖 ( 2 ) 」ということがある。なお、ポリアルキレングリコール鎖 ( 1 ) および ( 2 ) は、好ましくは、実質的に直鎖状である。

## 【 0 0 4 2 】

本発明の新規な重合体は、その重量平均分子量が好ましくは 1 0 , 0 0 0 以上、より好ましくは 1 5 , 0 0 0 以上、さらに好ましくは 2 0 , 0 0 0 以上、特に好ましくは 2 5 , 0 0 0 以上であり、また、好ましくは 3 0 0 , 0 0 0 以下、より好ましくは 2 0 0 , 0 0 0 以下、さらに好ましくは 1 5 0 , 0 0 0 以下、特に好ましくは 1 0 0 , 0 0 0 以下である。なお、重量平均分子量は、実施例に記載した方法で測定した値である。

## 【 0 0 4 3 】

本発明の新規な重合体において、ポリアルキレングリコール鎖 ( 1 ) の長さは、使用する高分子開始剤や高分子連鎖移動剤の種類に依存するので、特に限定されるものではないが、例えば、セメント混和剤に配合した場合に、セメント粒子を効果的に分散させる観点から、それぞれ、アルキレンオキシドの平均付加モル数で、好ましくは 1 0 モル以上、より好ましくは 2 0 モル以上、さらに好ましくは 3 0 モル以上、さらに好ましくは 4 0 モル以上、さらに好ましくは 5 0 モル以上、さらに好ましくは 8 0 モル以上、さらに好ましくは 1 0 0 モル以上、特に好ましくは 1 3 0 モル以上であり、また、好ましくは 5 0 0 モル以下、より好ましくは 4 0 0 モル以下、さらに好ましくは 3 5 0 モル以下、さらに好ましくは 3 0 0 モル以下、さらに好ましくは 2 8 0 モル以下、さらに好ましくは 2 5 0 モル以下、さらに好ましくは 2 2 0 モル以下、特に好ましくは 2 0 0 モル以下である。なお、下記の実施例でも示されるように、ポリアルキレングリコール鎖 ( 1 ) は、適度に長い方が立体反発は大きいと考えられる。逆に、これらのポリアルキレングリコール鎖 ( 1 ) があまり短いと、充分な立体反発が得られないので、分散性能が従来公知のセメント混和剤用共重合体と同程度になることがある。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 4 】

ポリアルキレングリコール鎖 ( 1 ) を構成するアルキレングリコールは、炭素数 2 ~ 18 のアルキレングリコールであればよいが、例えば、セメント混和剤に配合した場合に、セメント粒子の分散性や親水性を向上させる観点から、炭素数 2 ~ 4 のアルキレングリコールが好ましい。

## 【 0 0 4 5 】

さらに、ポリアルキレングリコール鎖 ( 1 ) は、セメント混和剤に配合した場合に、セメント粒子を効果的に分散させる観点から、より高い親水性を有することが必要であり、主として炭素数 2 のエチレングリコール単位であることが好ましい。ポリアルキレングリコール鎖 ( 1 ) 中におけるエチレングリコール単位の割合は、好ましくは 5 0 モル % 以上、より好ましくは 6 0 モル % 以上、さらに好ましくは 7 0 モル % 以上、特に好ましくは 8 0 モル % 以上である。

## 【 0 0 4 6 】

ポリアルキレングリコール鎖 ( 2 ) は、その構成単位が主としてエチレングリコール単位であることが好ましく、エチレングリコール単位の含有量は、好ましくは 5 0 モル % 以上、より好ましくは 6 0 モル % 以上、さらに好ましくは 7 0 モル % 以上、特に好ましくは 8 0 モル % 以上である。その他の構成単位としては、例えば、プロピレングリコール単位、ブチレングリコール単位などが挙げられる。その他の構成単位の含有量は、好ましくは 5 0 モル % 未満、より好ましくは 4 0 モル % 未満、さらに好ましくは 3 0 モル % 未満、特に好ましくは 2 0 モル % 未満である。

## 【 0 0 4 7 】

本発明の新規な重合体において、ポリアルキレングリコール鎖 ( 1 ) に結合したポリマー部位は、複数個の不飽和単量体から構成され、その少なくとも 1 種が不飽和カルボン酸系単量体または不飽和ポリアルキレングリコール系単量体である。使用可能な不飽和カルボン酸系単量体および不飽和ポリアルキレングリコール系単量体については、以下で詳しく説明する。

## 【 0 0 4 8 】

本発明の新規な重合体は、不飽和カルボン酸系単量体由来のカルボキシル基を有し、場合によっては、不飽和ポリアルキレングリコール系単量体由来のポリアルキレングリコール鎖 ( 2 ) を有する。それゆえ、カルボキシ基の個数やポリアルキレングリコール鎖 ( 2 ) の長さや個数は、使用する不飽和カルボン酸系単量体や不飽和ポリアルキレングリコール系単量体の種類や量に依存するので、特に限定されるものではない。

## 【 0 0 4 9 】

本発明の新規な重合体は、基本的には、ポリアルキレングリコール鎖 ( 1 ) の両末端または一端に不飽和カルボン酸系単量体由来のカルボキシル基を有するので、例えば、セメント粒子に対して、カルボキシル基で付着し、ポリアルキレングリコール鎖 ( 1 ) の立体反発によって、セメント粒子を効果的に分散させることができると考えられる。また、本発明の新規な重合体は、場合によっては、ポリアルキレングリコール鎖 ( 1 ) の両末端または一端にさらに不飽和ポリアルキレングリコール系単量体由来のポリアルキレングリコール鎖 ( 2 ) を有するので、ポリアルキレングリコール鎖 ( 1 ) の立体反発に、ポリアルキレングリコール鎖 ( 2 ) の立体反発が加わって、その相乗効果により、例えば、セメント粒子を分散させる性能が向上すると考えられる。

## 【 0 0 5 0 】

## 新規な重合体の製造

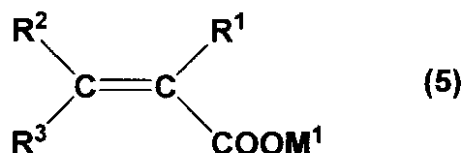
本発明の新規な重合体は、ポリアルキレングリコール鎖とラジカル発生部位とを有する高分子開始剤および / またはポリアルキレングリコール鎖を有する高分子連鎖移動剤の存在下で、不飽和カルボン酸系単量体 ( 以下「単量体 ( A ) 」) といふことがある。 ) と、必要に応じて不飽和ポリアルキレングリコール系単量体 ( 以下「単量体 ( B ) 」) といふことがある。 ) とを重合させることにより得られる。

単量体 ( A ) としては、例えば、下記式 ( 5 ) :



【 0 0 5 1 】

【 化 5 】



【 0 0 5 2 】

[ 式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は、互いに独立して、水素原子、メチル基または  $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$  (ここで、 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$  は、 $-\text{COOM}^1$  または他の  $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$  と無水物を形成していてもよい。) であり、 $x$  は 0 ~ 2 の整数であり、 $\text{M}^1$  および  $\text{M}^2$  は、互いに独立して、水素原子、一価金属、二価金属、三価金属、第 4 級アンモニウム塩基または有機アミン塩基である。]

で示される化合物が挙げられる。

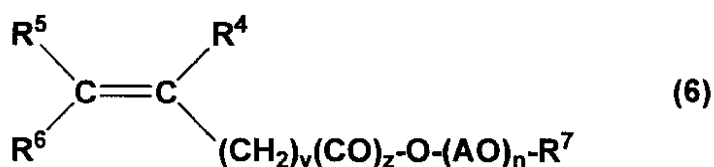
【 0 0 5 3 】

上記式 (5) で示される単量体 (A) の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸系単量体；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などのジカルボン酸系単量体；これらのカルボン酸の無水物または塩 (例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、三価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩)；などが挙げられる。これらの単量体は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。これらの単量体のうち、重合性の観点から、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸およびこれらの塩が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸およびこれらの塩がより好ましい。

単量体 (B) としては、例えば、下記式 (6)：

【 0 0 5 4 】

【 化 6 】



【 0 0 5 5 】

[ 式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  は、互いに独立して、水素原子またはメチル基であり、 $\text{R}^7$  は水素原子または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、AO は、互いに独立して、炭素数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種または 2 種以上を表し (ここで、2 種以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもランダム状に導入されていてもよい。) 、 $y$  は 0 ~ 2 の整数であり、 $z$  は 0 または 1 であり、 $n$  はオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1 ~ 300 の整数である。]

で示される化合物が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

上記式 (6) において、 $\text{R}^7$  で表される炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 20 の脂肪族アルキル基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式アルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基などが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

上記式 (6) において、 $\text{R}^7$  で表される置換基はセメント粒子の分散性の観点から親水性基が好ましく、具体的には、好ましくは水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、より好ましくは水素原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、さらに好ましくは水素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。

## 【 0 0 5 8 】

上記式(6)において、 $-(AO)_n-$ で表される部分がポリアルキレングリコール鎖(2)となる。ここで、AOで表されるオキシアルキレン基は、セメント混和剤に配合した場合に、セメント粒子を効果的に分散させる観点から、より高い親水性を有することが必要であり、主として炭素数2のオキシアルキレン基であることが好ましい。n個のオキシアルキレン基からなるオキシアルキレン鎖中における炭素数2のオキシアルキレン基の割合は、好ましくは50モル%以上、より好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上、特に好ましくは80モル%以上である。

## 【 0 0 5 9 】

また、セメント混和剤に配合してコンクリート組成物を製造した場合に、コンクリートの粘性やこわばり感を低減できるなどの観点から、オキシアルキレン鎖中に炭素数3以上のオキシアルキレン基を導入し、ある程度の疎水性を付与することにより、セメント粒子に若干の構造(ネットワーク)をもたらしことが好ましい。しかし、炭素数3以上のオキシアルキレン基を導入しすぎると、得られた重合体の疎水性が高くなりすぎることから、セメント粒子を分散させる性能が低下することがある。そこで、オキシアルキレン鎖中における炭素数3以上のオキシアルキレン基の割合は、好ましくは1モル%以上、より好ましくは3モル%以上、さらに好ましくは5モル%以上、特に好ましくは7モル%以上であり、また、好ましくは50モル%以下、より好ましくは40モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下、特に好ましくは20モル%以下である。また、オキシアルキレン鎖中において、炭素数3以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもランダム状に導入されてもよいが、炭素数3以上のオキシアルキレン基からなるオキシアルキレン鎖-炭素数2のオキシアルキレン基からなるオキシアルキレン鎖-炭素数3以上のオキシアルキレン基からなるオキシアルキレン鎖のようにブロック状に導入されていることが好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

炭素数3以上のオキシアルキレン基としては、導入の容易さ、セメント粒子との親和性などの観点から、炭素数3~8のオキシアルキレン基が挙げられる。これらのオキシアルキレン基のうち、炭素数3のオキシプロピレン基や炭素数4のオキシブチレン基が特に好適である。

## 【 0 0 6 1 】

上記式(6)において、nで表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数は、通常は1モル以上、好ましくは4モル以上、より好ましくは10モル以上、さらに好ましくは15モル以上、さらに好ましくは20モル以上、さらに好ましくは25モル以上、特に好ましくは30モル以上であり、また、通常は300モル以下、好ましくは280モル以下、より好ましくは250モル以下、さらに好ましくは220モル以下、さらに好ましくは200モル以下、さらに好ましくは180モル以下、特に好ましくは150モル以下である。

## 【 0 0 6 2 】

上記式(6)で示される単量体(B)の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの炭素数1~20の飽和脂肪族アルコール類、アリルアルコール、メタリルアルコール、クロチルアルコール、オレイルアルコールなどの炭素数3~20の不飽和脂肪族アルコール類、シクロヘキサノールなどの炭素数3~20の脂環式アルコール類、フェノール、フェニルメタノール(ベンジルアルコール)、メチルフェノール(クレゾール)、p-エチルフェノール、ジメチルフェノール(キシレノール)、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、フェニルフェノール、ナフトールなどの炭素数6~20の芳香族アルコール類のいずれかに、炭素数2~18のアルキレンオキシドを付加することによって得られるアルコキシポリアルキレングリコール類；炭素数2~18のアルキレンオキシドを重合したポリアル

キレングリコール類と（メタ）アクリル酸、クロトン酸とのエステル化物；などを挙げることができる。これらの単量体は、単独で用いても２種以上を併用してもよい。これらの単量体のうち、（メタ）アクリル酸のアルコキシポリアルキレングリコール類のエステルが好ましい。

【００６３】

さらに、ビニルアルコール、アリルアルコール、メタリルアルコール、３－ブテン－１－オール、３－メチル－３－ブテン－１－オール、３－メチル－２－ブテン－１－オール、２－メチル－３－ブテン－２－オール、２－メチル－２－ブテン－１－オール、２－メチル－３－ブテン－１－オール、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルなどの不飽和アルコールに、アルキレンオキシドを１～３００モル付加した化合物を挙げることができる。これらの化合物は、単独で用いても２種以上を併用してもよい。これらの化合物のうち、特に（メタ）アリルアルコール、３－メチル－３－ブテン－１－オールを用いた化合物が好ましい。なお、上記の不飽和エステル類および不飽和エーテル類は、アルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドなどの炭素数２～１８のアルキレンオキシドから選択される１種または２種以上のアルキレンオキシドを付加させてもよい。２種以上のアルキレンオキシドを付加させる場合、ランダム付加、ブロック付加、交互付加などのいずれであってもよい。

10

【００６４】

上記の重合反応には、単量体（Ａ）や単量体（Ｂ）以外に、共重合可能な単量体（以下「単量体（Ｃ）」）ということがある。）を使用してもよい。

20

【００６５】

単量体（Ｃ）としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸類と、炭素数１～２０のアルキルアルコール、炭素数２～１８のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数２～３００のポリアルキレングリコール、および、炭素数１～２０のアルキルアルコールに炭素数２～１８のアルキレンオキシドを付加した、アルキレンオキシドの付加モル数２～３００のアルコキシポリアルキレンオキシドとのモノエステル、ジエステル類、ならびに、これらの不飽和ジカルボン酸類と、炭素数１～２０のアルキルアミンおよび炭素数２～１８のグリコールの片末端アミノ化物、もしくはこれらのグリコールの付加モル数２～３００のポリアルキレングリコールの片末端アミノ化物とのモノアミド、ジアミド類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの不飽和モノカルボン酸類と、炭素数１～２０のアルキルアルコール、炭素数２～１８のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数２～３００のポリアルキレングリコール、および、炭素数１～２０のアルキルアルコールに炭素数２～１８のアルキレンオキシドもしくはアルキレンオキシドの付加モル数２～３００のアルコキシポリアルキレングリコールとのエステル類、ならびに、これらの不飽和モノカルボン酸と、炭素数１～２０のアルキルアミンおよび炭素数２～１８のグリコールの片末端アミノ化物、もしくはこれらのグリコールの付加モル数２～３００のポリアルキレングリコールの片末端アミノ化物とのアミド類；スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、２－メチルプロパンスルホン酸アクリルアミド、２－メチルプロパンスルホン酸メタクリルアミド、スチレンスルホン酸などの不飽和スルホン酸類、ならびにこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩および有機アミン塩；アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリルアルキルアミドメタクリルアルキルアミドなどの不飽和アミド類；ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの不飽和アミノ化合物類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどの炭素数３～２０のアルキルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；スチレンなどの芳香族ビニル類；などを挙げることができる。これらの単量体は、単独で用いても２種以上を併用してもよい。

30

40

【００６６】

上記の重合反応における単量体（Ａ）、単量体（Ｂ）および単量体（Ｃ）の使用量は、

50

単量体 (A) / 単量体 (B) / 単量体 (C) の比率 (単位は質量%) で、単量体 (A) が主成分である場合には、好ましくは 100 ~ 50 / 0 ~ 50 / 0 ~ 40、より好ましくは 100 ~ 55 / 0 ~ 45 / 0 ~ 40、さらに好ましくは 100 ~ 60 / 0 ~ 40 / 0 ~ 40、特に好ましくは 100 ~ 65 / 0 ~ 35 / 0 ~ 40 であり、単量体 (B) が主成分である場合には、好ましくは 2 ~ 50 / 98 ~ 50 / 0 ~ 40、より好ましくは 5 ~ 45 / 95 ~ 55 / 0 ~ 40、さらに好ましくは 7.5 ~ 40 / 92.5 ~ 60 / 0 ~ 40 である。

#### 【0067】

本発明の新規な重合体における不飽和カルボン酸系単量体由来のカルボキシル基は、上記の重合反応に、単量体 (A) を使用することにより導入される。それゆえ、上記の重合反応には、必ず単量体 (A) を使用する必要がある。また、本発明の新規な重合体における不飽和ポリアルキレングリコール系単量体由来のポリアルキレングリコール鎖 (2) は、上記の重合反応に、単量体 (B) を使用することにより導入される。それゆえ、上記の重合反応には、必要に応じて、単量体 (B) を使用すればよい。

#### 【0068】

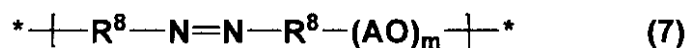
なお、上記の重合反応において、ポリアルキレングリコール鎖 (1) の量と、単量体 (A)、単量体 (B) および単量体 (C) の使用量との関係は、(ポリアルキレングリコール鎖 (1)) / (単量体 (A) + 単量体 (B) + 単量体 (C)) の比率 (単位は質量%) で、単量体 (A) が主成分である場合には、好ましくは 40 / 60 ~ 99 / 1、より好ましくは 45 / 55 ~ 97 / 3、さらに好ましくは 50 / 50 ~ 95 / 5、特に好ましくは 55 / 45 ~ 92.5 / 7.5 であり、単量体 (B) が主成分である場合、好ましくは 2 / 98 ~ 95 / 5、より好ましくは 4 / 96 ~ 90 / 10、さらに好ましくは 8 / 92 ~ 80 / 20、さらに好ましくは 10 / 90 ~ 75 / 25、さらに好ましくは 15 / 85 ~ 70 / 30、さらに好ましくは 17.5 / 82.5 ~ 65 / 35、特に好ましくは 20 / 80 ~ 60 / 40 である。特に、単量体 (A) は、単量体 (A) / (ポリアルキレングリコール鎖 (1) + 単量体 (B) + 単量体 (C)) の比率 (単位は質量%) で、好ましくは 1 ~ 50 / 99 ~ 50、より好ましくは 2.5 ~ 40 / 97.5 ~ 60、さらに好ましくは 5 ~ 35 / 95 ~ 65 である。

#### 【0069】

本発明の新規な重合体におけるポリアルキレングリコール鎖 (1) は、上記の重合反応に、例えば、下記式 (7) :

#### 【0070】

#### 【化7】



(7)

#### 【0071】

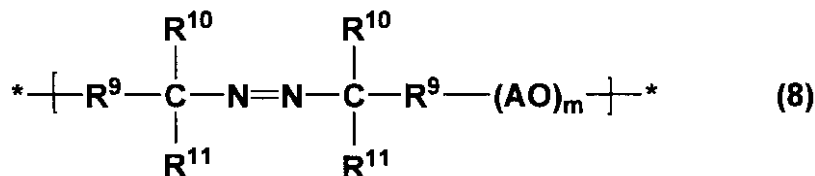
[式中、 $\text{R}^8$  は、互いに独立して、有機残基であり、AO は、互いに独立して、炭素数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種または 2 種以上を表し (ここで、2 種以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもランダム状に導入されていてもよい。)、m はオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、10 ~ 500 の整数である。]

で示されるようにアゾ基とアルキレングリコール鎖とを含む繰り返し単位を有する高分子アゾ開始剤を使用することにより導入される。これらの高分子アゾ開始剤は、単独で使用しても 2 種以上を併用してもよい。

上記式 (7) で示される高分子アゾ開始剤としては、好ましくは、下記式 (8) :

#### 【0072】

## 【化 8】



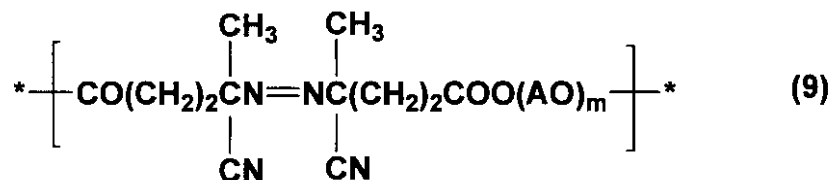
## 【 0 0 7 3 】

[ 式中、 $\text{R}^9$  は、互いに独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基（該アルキレン基は、アルキル基、アルケニル基、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、アミノ基などで一部置換されていてもよい。）、カルボニル基またはカルボキシ基であるか、あるいは、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基（該アルキレン基は、アルキル基、アルケニル基、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、アミノ基などで一部置換されていてもよい。）がカルボニル基またはカルボキシ基に結合した基であり、 $\text{R}^{10}$  は、互いに独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、カルボキシ置換（炭素数 1 ~ 10 の）アルキル基、フェニル基または置換フェニル基であり、 $\text{R}^{11}$  は、互いに独立して、シアノ基、アセトキシ基、カルバモイル基または（炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ）カルボニル基であり、 $\text{AO}$  は、互いに独立して、炭素数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種または 2 種以上を表し（ここで、2 種以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもランダム状に導入されていてもよい。）、 $m$  はオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、10 ~ 500 の整数である。]

で示される繰り返し単位を有する高分子アゾ開始剤が挙げられ、より好ましくは、下記式（9）：

## 【 0 0 7 4 】

## 【化 9】



## 【 0 0 7 5 】

[ 式中、 $\text{AO}$  は、互いに独立して、炭素数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種または 2 種以上を表し（ここで、2 種以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもランダム状に導入されていてもよい。）、 $m$  はオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、10 ~ 500 の整数である。]

で示される繰り返し単位を有する高分子アゾ開始剤が挙げられる。

## 【 0 0 7 6 】

上記式（9）で示される繰り返し単位を有する高分子アゾ開始剤のうち、 $\text{AO}$  がオキシエチレン基である繰り返し単位を有する高分子アゾ開始剤が特に好適であり、その具体例としては、和光純薬工業株式会社から市販されている高分子アゾ開始剤 VPE シリーズ、例えば、VPE - 0201（数平均分子量約 1.5 ~ 3 万、ポリエチレンオキシド部分の分子量約 2,000、 $m = 45$ ）、VPE - 0401（数平均分子量約 2.5 ~ 4 万、ポリエチレンオキシド部分の分子量約 4,000、 $m = 90$ ）、VPE - 0601（数平均分子量約 2.5 ~ 4 万、ポリエチレンオキシド部分の分子量約 6,000、 $m = 135$ ）などが挙げられる。

## 【 0 0 7 7 】

上記式（7）において、 $m$  で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数は、好ましくは 10 モル以上、より好ましくは 20 モル以上、さらに好ましくは 30 モル以上、さらに好ましくは 40 モル以上、さらに好ましくは 50 モル以上、さらに好ましくは 80 モル

10

20

30

40

50

以上、さらに好ましくは 100 モル以上、特に好ましくは 130 モル以上であり、また、好ましくは 500 モル以下、より好ましくは 400 モル以下、さらに好ましくは 350 モル以下、さらに好ましくは 300 モル以下、さらに好ましくは 280 モル以下、さらに好ましくは 250 モル以下、さらに好ましくは 220 モル以下、特に好ましくは 200 モル以下である。

#### 【0078】

上記のような高分子アゾ開始剤を使用すれば、アゾ基が熱で分解して、ラジカルが発生し、そこから重合が開始する。それゆえ、オキシアルキレン基からなるポリアルキレンオキシド部分の両末端または一端に単量体が次々に付加して、重合体を形成する。この場合、m 個のオキシアルキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖 (1) の両末端に、単量体 (A) 由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体 (B) を使用した場合には、さらに単量体 (B) 由来の n 個のオキシアルキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖 (2) を有する構成単位と、単量体 (C) を使用した場合には、さらに単量体 (C) 由来の構成単位とを有する重合体が主として生成する。それ以外に、前記重合体の構造が 2 回またはそれ以上繰り返されている重合体や、m 個のオキシアルキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖 (1) の一端に、単量体 (A) 由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体 (B) を使用した場合には、さらに単量体 (B) 由来の n 個のオキシアルキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖 (2) を有する構成単位と、単量体 (C) を使用した場合には、さらに単量体 (C) 由来の構成単位とを有する重合体が副次的に生成する。

#### 【0079】

上述した新規な重合体の分類を用いれば、上記式 (7) で示される繰り返し単位を有する高分子アゾ開始剤を使用して重合反応を行う場合、単量体 (A) だけを使用するか、あるいは単量体 (A) と単量体 (C) とを使用すると、重合体 (1)、重合体 (3) および重合体 (5) が重合体混合物 (I) として生成する。また、単量体 (A) と単量体 (B) とを使用するか、あるいは単量体 (A) と単量体 (B) と単量体 (C) とを使用すると、重合体 (2)、重合体 (4) および重合体 (6) が重合体混合物 (II) として生成する。

#### 【0080】

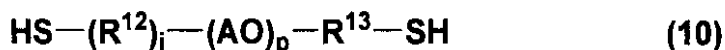
上記式 (7) で示される繰り返し単位を有する高分子アゾ開始剤の使用量と、単量体 (A)、単量体 (B) および単量体 (C) の使用量との関係は、高分子アゾ開始剤 / (単量体 (A) + 単量体 (B) + 単量体 (C)) の比率 (単位は質量%) で、単量体 (A) が主成分である場合には、好ましくは 40 / 60 ~ 99 / 1、より好ましくは 45 / 55 ~ 97 / 3、さらに好ましくは 50 / 50 ~ 95 / 5、特に好ましくは 55 / 45 ~ 92.5 / 7.5 であり、単量体 (B) が主成分である場合には、好ましくは 2 / 98 ~ 95 / 5、より好ましくは 4 / 96 ~ 90 / 10、さらに好ましくは 8 / 92 ~ 80 / 20、さらに好ましくは、10 / 90 ~ 75 / 25、さらに好ましくは 15 / 85 ~ 70 / 30、さらに好ましくは 17.5 / 82.5 ~ 65 / 35、特に好ましくは 20 / 80 ~ 60 / 40 である。

#### 【0081】

あるいは、本発明の新規な重合体におけるポリアルキレングリコール鎖 (1) は、上記の重合反応に、例えば、下記式 (10) :

#### 【0082】

#### 【化 10】



#### 【0083】

[ 式中、 $\text{R}^{12}$  および  $\text{R}^{13}$  は、互いに独立して、有機残基であり、好ましくは、炭素数 1 ~ 18 の直鎖または分岐鎖アルキレン基、フェニル基、アルキルフェニル基、ピリジニ

10

20

30

40

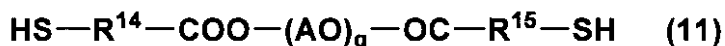
50

ル基、チオフェン、ピロール、フラン、チアゾールなどの芳香族基、またはメルカプトカルボン酸残基（ただし、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  は、水酸基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン基、スルホニル基、ニトロ基、ホルミル基などで一部置換されていてもよい。）であり、 $AO$  は、互いに独立して、炭素数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種または 2 種以上を表し（ここで、2 種以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもランダム状に導入されていてもよい。）、 $j$  は 0 または 1 であり、 $p$  はオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、10 ~ 500 の整数である。]

で示されるチオール系高分子連鎖移動剤、または、下記式 (11) :

【0084】

【化11】



【0085】

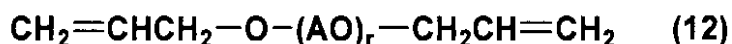
[ 式中、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  は、互いに独立して、メルカプトカルボン酸残基であり、好ましくは、炭素数 1 ~ 18 の直鎖または分岐鎖アルキレン基、フェニル基、アルキルフェニル基、ピリジニル基、チオフェン、ピロール、フラン、チアゾールなどの芳香族基（ただし、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  は、水酸基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン基、スルホニル基、ニトロ基、ホルミル基などで一部置換されていてもよい。）であり、 $AO$  は、互いに独立して、炭素数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種または 2 種以上を表し（ここで、2 種以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもランダム状に導入されていてもよい。）、 $q$  はオキシアルキレン基の平均付加モル数

を表し、10 ~ 500 の整数である。]

で示されるチオール系高分子連鎖移動剤、または、下記式 (12) :

【0086】

【化12】



【0087】

[ 式中、 $AO$  は、互いに独立して、炭素数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種または 2 種以上を表し（ここで、2 種以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもランダム状に導入されていてもよい。）、 $r$  はオキシアルキレン基の平均付加モル数

を表し、10 ~ 500 の整数である。]

で示されるアリル系高分子連鎖移動剤を使用することにより導入される。

【0088】

このような高分子連鎖移動剤の具体例としては、例えば、ポリアルキレングリコールの両末端の -OH 基に、ハロゲン化亜鉛を用いて、チオ酢酸、チオ安息香酸などのチオカルボン酸を反応させた後、アルカリ加水分解を行うことにより、-OH 基を -SH 基に変換した化合物；ポリアルキレングリコールとチオ酢酸との存在下、アゾジカルボン酸ジエチル (DEAD) とトリフェニルホスフィンとを反応させた後、アルカリ加水分解を行うことにより、ポリアルキレングリコールの両末端の -OH 基を -SH 基に変換した化合物；ポリアルキレングリコールの両末端の -OH 基に、臭化アリルなどのハロゲン化アリルを  $SN2$  反応させてポリアルキレングリコールの両末端をアリル化した化合物；ポリアルキレングリコールの両末端にアリル基などの二重結合を有する化合物に、チオ酢酸、チオ安息香酸などのチオカルボン酸を付加させた後、アルカリ加水分解を行うことにより、-SH 基に変換した化合物；ポリアルキレングリコールの両末端の -OH 基に、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、メルカプト安息香酸、システイン、メルカプトニコチン酸、メルカプトチアゾール酢酸などのメルカプトカルボン酸をエステル化させた化合物；などが挙げられる。これらの高分子連鎖移動剤は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよ

10

20

30

40

50

い。

【 0 0 8 9 】

上記式 ( 1 1 ) において、 $R^{14}$  または  $R^{15}$  で表されるメルカプトカルボン酸残基としては、耐加水分解性の観点からは、炭素数 2 ~ 1 8 の直鎖または分岐鎖アルキレン基が好ましい。

【 0 0 9 0 】

上記式 ( 1 0 )、上記式 ( 1 1 ) および上記式 ( 1 2 ) において、p、q または r で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数は、好ましくは 1 0 モル以上、より好ましくは 2 0 モル以上、さらに好ましくは 3 0 モル以上、さらに好ましくは 4 0 モル以上、さらに好ましくは 5 0 モル以上、さらに好ましくは 8 0 モル以上、さらに好ましくは 1 0 0 モル以上、特に好ましくは 1 3 0 モル以上であり、また、好ましくは 5 0 0 モル以下、より好ましくは 4 0 0 モル以下、さらに好ましくは 3 5 0 モル以下、さらに好ましくは 3 0 0 モル以下、さらに好ましくは 2 8 0 モル以下、さらに好ましくは 2 5 0 モル以下、さらに好ましくは 2 2 0 モル以下、特に好ましくは 2 0 0 モル以下である。

10

【 0 0 9 1 】

上記式 ( 1 0 )、上記式 ( 1 1 ) および上記式 ( 1 2 ) において、 $-(AO)_p-$ 、 $-(AO)_q-$  または  $-(AO)_r-$  で表される部分がポリアルキレングリコール鎖 ( 1 ) となる。ここで、AO で表されるオキシアルキレン基は、セメント混和剤に配合した場合に、セメント粒子を効果的に分散させる観点から、より高い親水性を有することが必要であり、主として炭素数 2 のオキシアルキレン基であることが好ましい。n 個のオキシアルキレン基からなるオキシアルキレン鎖中における炭素数 2 のオキシアルキレン基の割合は、好ましくは 5 0 モル % 以上、より好ましくは 6 0 モル % 以上、さらに好ましくは 7 0 モル % 以上、特に好ましくは 8 0 モル % 以上である。

20

【 0 0 9 2 】

また、セメント混和剤に配合してコンクリート組成物を製造した場合に、コンクリートの粘性やこわばり感を低減できるなどの観点から、オキシアルキレン鎖中に炭素数 3 以上のオキシアルキレン基を導入し、ある程度の疎水性を付与することにより、セメント粒子に若干の構造 ( ネットワーク ) をもたらしことが好ましい。しかし、炭素数 3 以上のオキシアルキレン基を導入しすぎると、得られた重合体の疎水性が高くなりすぎることから、セメント粒子を分散させる性能が低下することがある。そこで、オキシアルキレン鎖中における炭素数 3 以上のオキシアルキレン基の割合は、好ましくは 1 モル % 以上、より好ましくは 3 モル % 以上、さらに好ましくは 5 モル % 以上、特に好ましくは 7 モル % 以上であり、また、好ましくは 5 0 モル % 以下、より好ましくは 4 0 モル % 以下、さらに好ましくは 3 0 モル % 以下、特に好ましくは 2 0 モル % 以下である。また、オキシアルキレン鎖中において、炭素数 3 以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもランダム状に導入されてもよいが、炭素数 3 以上のオキシアルキレン基からなるオキシアルキレン鎖 - 炭素数 2 のオキシアルキレン基からなるオキシアルキレン鎖 - 炭素数 3 以上のオキシアルキレン基からなるオキシアルキレン鎖のようにブロック状に導入されていることが好ましい。

30

【 0 0 9 3 】

炭素数 3 以上のオキシアルキレン基としては、導入の容易さ、セメント粒子との親和性などの観点から、炭素数 3 ~ 8 のオキシアルキレン基が挙げられる。これらのオキシアルキレン基のうち、炭素数 3 のオキシプロピレン基や炭素数 4 のオキシブチレン基が特に好適である。

40

【 0 0 9 4 】

上記式 ( 1 0 )、上記式 ( 1 1 ) または上記式 ( 1 2 ) で示される高分子連鎖移動剤を使用すれば、別に使用したラジカル重合開始剤によって発生したラジカルが、チオール基やアシル基に連鎖移動し、オキシアルキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖 ( 1 ) の両末端に単量体が次々に付加して、重合体を形成する。この場合、p 個、q 個または r 個のオキシアルキレン基からなるポリオキシグリコール鎖 ( 1 ) の両末端に、単量体 (

50



A)由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体(B)を使用した場合には、さらに単量体(B)由来のn個のオキシアリキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖(2)を有する構成単位と、単量体(C)を使用した場合には、さらに単量体(C)由来の構成単位とを有する重合体が主として生成する。それ以外に、前記重合体の構造が2回またはそれ以上繰り返されている重合体や、単量体(A)由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体(B)を使用した場合には、さらに単量体(B)由来のn個のオキシアリキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖(2)を有する構成単位と、単量体(C)を使用した場合には、さらに単量体(C)由来の構成単位とを有する重合体が副次的に生成する。

【0095】

10

上述した新規な重合体の分類を用いれば、上記式(10)、上記式(11)または上記式(12)で示される高分子連鎖移動剤を使用して重合反応を行う場合、単量体(A)だけを使用するか、あるいは単量体(A)と単量体(C)とを使用すると、重合体(1)、重合体(3)、および、単量体(A)を重合してなる重合体、または、単量体(A)と単量体(C)とを重合してなる重合体が重合体混合物(III)として生成する。また、単量体(A)と単量体(B)とを使用するか、あるいは単量体(A)と単量体(B)と単量体(C)とを使用すると、重合体(2)、重合体(4)、および、単量体(A)と単量体(B)とを重合してなる重合体、または、単量体(A)と単量体(B)と単量体(C)とを重合してなる重合体が重合体混合物(IV)として生成する。

【0096】

20

上記式(10)、上記式(11)または上記式(12)で示される高分子連鎖移動剤の使用量と、単量体(A)、単量体(B)および単量体(C)の使用量との関係は、高分子連鎖移動剤/(単量体(A)+単量体(B)+単量体(C))の比率(単位は質量%)で、単量体(A)が主成分である場合には、好ましくは40/60~99/1、より好ましくは45/55~97/3、さらに好ましくは50/50~95/5、特に好ましくは55/45~92.5/7.5であり、単量体(B)が主成分である場合には、好ましくは2/98~95/5、より好ましくは4/96~90/10、さらに好ましくは8/92~80/20、さらに好ましくは、10/90~75/25、さらに好ましくは15/85~70/30、さらに好ましくは17.5/82.5~65/35、特に好ましくは20/80~60/40である。

30

【0097】

あるいは、上記式(7)で示される繰り返し単位を有する高分子アゾ開始剤と、上記式(10)、上記式(11)または上記式(12)で示される高分子連鎖移動剤とを併用してもよい。この場合、m個のオキシアリキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖(1)の両末端に、単量体(A)由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体(B)を使用した場合には、さらに単量体(B)由来のn個のオキシアリキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖(2)を有する構成単位と、単量体(C)を使用した場合には、さらに単量体(C)由来の構成単位とを有する重合体、および/または、p個、q個またはr個のオキシアリキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖(1)の両末端に、単量体(A)由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体(B)を使用した場合には、さらに単量体(B)由来のn個のオキシアリキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖(2)を有する構成単位と、単量体(C)由来の構成単位とを有する重合体が主として生成する。それ以外に、前記重合体の構造が2回またはそれ以上繰り返されている重合体や、m個のオキシアリキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖(1)の一端に、単量体(A)由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体(B)を使用した場合には、さらに単量体(B)由来のn個のオキシアリキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖(2)を有する構成単位と、単量体(C)を使用した場合には、さらに単量体(C)由来の構成単位とを有する重合体、単量体(A)由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体(B)を使用した場合には、さらに単量体(B)由来のn個のオキシアリキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖(

40

50

2) を有する構成単位と、単量体 (C) を使用した場合には、さらに単量体 (C) 由来の構成単位とを有する重合体が副次的に生成する。

【0098】

上述した新規な重合体の分類を用いれば、上記式 (7) で示される高分子アゾ開始剤と上記式 (10)、上記式 (11) または上記式 (12) で示される高分子連鎖移動剤とを併用して重合反応を行う場合、単量体 (A) だけを使用するか、あるいは単量体 (A) と単量体 (C) とを使用すると、重合体 (1)、重合体 (3)、重合体 (5)、および、単量体 (A) を重合してなる重合体、または、単量体 (A) と単量体 (C) とを重合してなる重合体が重合体混合物 (V) として生成する。また、単量体 (A) と単量体 (B) とを使用するか、あるいは単量体 (A) と単量体 (B) と単量体 (C) とを使用すると、重合体 (2)、重合体 (4)、重合体 (6)、および、単量体 (A) と単量体 (B) とを重合してなる重合体、または、単量体 (A) と単量体 (B) と単量体 (C) とを重合してなる重合体が重合体混合物 (VI) として生成する。

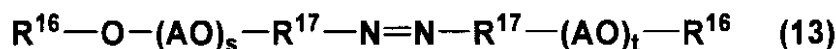
10

【0099】

あるいは、本発明の新規な重合体におけるポリアルキレングリコール鎖 (1) は、上記の重合反応に、例えば、下記式 (13) :

【0100】

【化13】



20

【0101】

[式中、 $R^{16}$  は、互いに独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 $R^{17}$  は、互いに独立して、有機残基であり、AO は、互いに独立して、炭素数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種または 2 種以上を表し (ここで、2 種以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもランダム状に導入されていてもよい。)、s および t は、互いに独立して、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、10 ~ 500 の整数である。] で示される高分子アゾ開始剤、または、下記式 (14) :

【0102】

【化14】



30

【0103】

[式中、 $R^{18}$  は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖または分岐鎖炭化水素基、フェニル基、アルキルフェニル基、ピリジニル基、チオフェン、ピロール、フラン、チアゾールなどの芳香族基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖または分岐鎖アルコキシ基 (ただし、 $R^{18}$  は、水酸基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン基、スルホニル基、ニトロ基、ホルミル基などで一部置換されていてもよい。) であり、 $R^{19}$  は有機残基であり、好ましくは、炭素数 1 ~ 18 の直鎖または分岐鎖アルキレン基、フェニル基、アルキルフェニル基、ピリジニル基、チオフェン、ピロール、フラン、チアゾールなどの芳香族基、またはメルカプトカルボン酸残基 (ただし、 $R^{19}$  は、水酸基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン基、スルホニル基、ニトロ基、ホルミル基などで一部置換されていてもよい。) であり、AO は、互いに独立して、炭素数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種または 2 種以上を表し (ここで、2 種以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもランダム状に導入されていてもよい。)、u はオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、10 ~ 500 の整数である。]

40

で示される高分子連鎖移動剤、または、下記式 (15) :

【0104】

【化 1 5】



【 0 1 0 5】

[ 式中、 $R^{20}$  は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖または分岐鎖炭化水素基、フェニル基、アルキルフェニル基、ピリジニル基、チオフェン、ピロール、フラン、チアゾールなどの芳香族基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖または分岐鎖アルコキシ基（ただし、 $R^{20}$  は、水酸基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン基、スルホニル基、ニトロ基、ホルミル基などで置換されていてもよい。）であり、 $R^{21}$  はメルカプトカルボン酸残基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 18 の直鎖または分岐鎖アルキレン基、フェニル基、アルキルフェニル基、ピリジニル基、チオフェン、ピロール、フラン、チアゾールなどの芳香族基（ただし、 $R^{21}$  は、水酸基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン基、スルホニル基、ニトロ基、ホルミル基などで一部置換されていてもよい。））、 $AO$  は、互いに独立して、炭素数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種または 2 種以上を表し（ここで、2 種以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもランダム状に導入されていてもよい。））、 $v$  はオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、10 ~ 500 の整数である。]

10

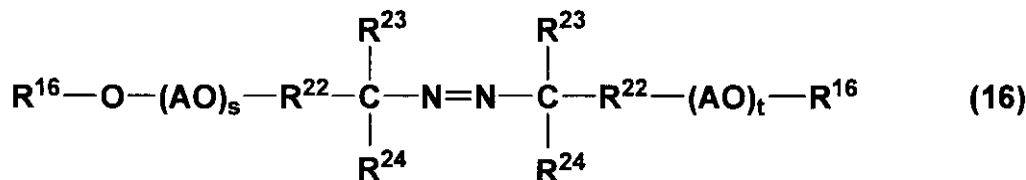
で示される高分子連鎖移動剤を使用することにより導入される。これらの高分子アゾ開始剤および高分子連鎖移動剤は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

20

上記式 (13) で示される高分子アゾ開始剤としては、好ましくは、下記式 (16) :

【 0 1 0 6】

【化 1 6】



【 0 1 0 7】

[ 式中、 $R^{16}$  は、互いに独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 $R^{22}$  は、互いに独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基（該アルキレン基は、アルキル基、アルケニル基、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、アミノ基などで一部置換されていてもよい。））、カルボニル基またはカルボキシ基であるか、あるいは、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基（該アルキレン基は、アルキル基、アルケニル基、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、アミノ基などで一部置換されていてもよい。））がカルボニル基またはカルボキシ基に結合した基であり、 $R^{23}$  は、互いに独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、カルボキシ置換（炭素数 1 ~ 10 の）アルキル基、フェニル基または置換フェニル基であり、 $R^{24}$  は、互いに独立して、シアノ基、アセトキシ基、カルバモイル基または（炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ）カルボニル基であり、 $AO$  は、互いに独立して、炭素数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種または 2 種以上を表し（ここで、2 種以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもランダム状に導入されていてもよい。））、 $s$  および  $t$  は、互いに独立して、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、10 ~ 500 の整数である。]

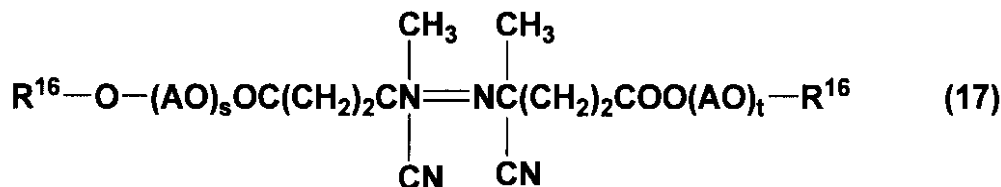
30

40

で示される高分子アゾ開始剤が挙げられ、より好ましくは、下記式 (17) :

【 0 1 0 8】

【化 17】



【0109】

[式中、 $\text{R}^{16}$ は、互いに独立して、水素原子または炭素数1～20の炭化水素基であり、 $\text{AO}$ は、互いに独立して、炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上を表し（ここで、2種以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもランダム状に導入されていてもよい。）、 $s$ および $t$ は、互いに独立して、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、10以上、500以下の整数である。]

で示される高分子アゾ開始剤が挙げられる。

【0110】

上記式(13)で示される高分子アゾ開始剤は、例えば、アゾ基の両末端にカルボキシル基を有するアゾ開始剤（V-501など、和光純薬工業（株）製）と、アルコキシポリアルキレングリコールとをエステル化することにより得ることができる。エステル化の方法としては、加熱工程を行うとアゾ開始剤が分解するので、加熱工程を含まない製法が必要である。そのような製法としては、(1)アゾ開始剤に塩化チオニルを反応させて酸塩化物を合成した後、アルコキシポリアルキレングリコールを反応させて高分子アゾ開始剤を得る方法；(2)アゾ開始剤とアルコキシポリアルキレングリコールとを、ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）および必要に応じて4-ジメチルアミノピリジンを用いて、脱水縮合することにより高分子アゾ開始剤を得る方法；などが挙げられる。

【0111】

上記式(14)で示される高分子連鎖移動剤の具体例としては、例えば、アルコキシポリアルキレングリコールの末端の-OH基に、ハロゲン化亜鉛を用いて、チオ酢酸、チオ安息香酸などのチオカルボン酸を反応させた後、アルカリ加水分解を行うことにより、-OH基を-SH基に変換した化合物；アルコキシポリアルキレングリコールとチオ酢酸との存在下、アゾジカルボン酸ジエチル（DEAD）とトリフェニルホスフィンとを反応させた後、アルカリ加水分解を行うことにより、アルコキシポリアルキレングリコールの末端の-OH基を-SH基に変換した化合物；アルコキシポリアルキレングリコールの末端にアリル基などの二重結合を有する化合物に、チオ酢酸、チオ安息香酸などのチオカルボン酸を付加させた後、アルカリ加水分解を行うことにより、-SH基に変換した化合物；などが挙げられる。

【0112】

上記式(15)で示される高分子連鎖移動剤の具体例としては、例えば、ポリアルキレングリコールの両末端の-OH基に、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、メルカプト安息香酸、システイン、メルカプトニコチン酸、メルカプトチアゾール酢酸などのメルカプトカルボン酸をエステル化させた化合物などが挙げられる。

【0113】

上記式(15)において、 $\text{R}^{21}$ で表されるメルカプトカルボン酸残基としては、耐加水分解性の観点からは、炭素数2～18の直鎖または分岐鎖アルキレン基が好ましい。

【0114】

上記式(13)、上記式(14)および上記式(15)において、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ または $v$ で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数は、好ましくは10モル以上、より好ましくは20モル以上、さらに好ましくは30モル以上、特に好ましくは40モル以上であり、また、好ましくは500モル以下、より好ましくは400モル以下、さらに好ましくは350モル以下、特に好ましくは300モル以下である。

【0115】

10

20

30

40

50

上記式(13)、上記式(14)および上記式(15)において、 $-(AO)_s-$ 、 $-(AO)_t-$ 、 $-(AO)_u-$ または $-(AO)_v-$ で表される部分がポリアルキレングリコール鎖(1)となる。ここで、AOで表されるオキシアルキレン基は、セメント混和剤に配合した場合に、セメント粒子を効果的に分散させる観点から、より高い親水性を有することが必要であり、主として炭素数2のオキシアルキレン基であることが好ましい。 $n$ 個のオキシアルキレン基からなるオキシアルキレン鎖中における炭素数2のオキシアルキレン基の割合は、好ましくは50モル%以上、より好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上、特に好ましくは80モル%以上である。

#### 【0116】

また、セメント混和剤に配合してコンクリート組成物を製造した場合に、コンクリートの粘性やこわばり感を低減できるなどの観点から、オキシアルキレン鎖中に炭素数3以上のオキシアルキレン基を導入し、ある程度の疎水性を付与することにより、セメント粒子に若干の構造(ネットワーク)をもたらすことが好ましい。しかし、炭素数3以上のオキシアルキレン基を導入しすぎると、得られた重合体の疎水性が高くなりすぎることから、セメント粒子を分散させる性能が低下することがある。そこで、オキシアルキレン鎖中における炭素数3以上のオキシアルキレン基の割合は、好ましくは1モル%以上、より好ましくは3モル%以上、さらに好ましくは5モル%以上、特に好ましくは7モル%以上であり、また、好ましくは50モル%以下、より好ましくは40モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下、特に好ましくは20モル%以下である。また、オキシアルキレン鎖中において、炭素数3以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもランダム状に導入されてもよいが、炭素数3以上のオキシアルキレン基からなるオキシアルキレン鎖-炭素数2のオキシアルキレン基からなるオキシアルキレン鎖-炭素数3以上のオキシアルキレン基からなるオキシアルキレン鎖のようにブロック状に導入されていることが好ましい。

#### 【0117】

炭素数3以上のオキシアルキレン基としては、導入の容易さ、セメント粒子との親和性などの観点から、炭素数3~8のオキシアルキレン基が挙げられる。これらのオキシアルキレン基のうち、炭素数3のオキシプロピレン基や炭素数4のオキシブチレン基が特に好適である。

#### 【0118】

上記式(13)で示される高分子アゾ開始剤を使用すれば、アゾ基が熱で分解して、ラジカルが発生し、そこから重合が開始する。それゆえ、オキシアルキレン基からなるポリアルキレンオキシド部分の一端に単量体が次々に付加して、重合体を形成する。この場合、 $s$ 個または $t$ 個のオキシアルキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖(1)の一端に、単量体(A)由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体(B)を使用した場合には、さらに単量体(B)由来の $n$ 個のオキシアルキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖(2)を有する構成単位と、単量体(C)を使用した場合には、さらに単量体(C)由来の構成単位とを有する重合体が主として生成する。それ以外に、前記重合体の前記一端にさらに $s$ 個または $t$ 個のオキシアルキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖(1)を有する重合体や、単量体(A)由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体(B)を使用した場合には、さらに単量体(B)由来の $n$ 個のオキシアルキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖(2)を有する構成単位と、単量体(C)を使用した場合には、さらに単量体(C)由来の構成単位とを有する重合体が副次的に生成する。

#### 【0119】

また、上記式(14)または上記式(15)で示される高分子連鎖移動剤を使用すれば、チオール基から熱、光、放射線などを使用して発生したラジカル、あるいは、必要に応じて、別に使用した重合開始剤によって発生したラジカルが、チオール基に連鎖移動し、オキシアルキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖の一端に単量体が次々に付加して、重合体を形成する。この場合、 $u$ 個または $v$ 個のオキシアルキレン基からなるポリオ

キシグリコール鎖(1)の一端に、単量体(A)由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体(B)を使用した場合には、さらに単量体(B)由来のn個のオキシアルキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖(2)を有する構成単位と、単量体(C)を使用した場合には、さらに単量体(C)由来の構成単位とを有する重合体が主として生成する。それ以外に、前記重合体の前記一端にさらにu個またはv個のオキシアルキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖(1)を有する重合体や、単量体(A)由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体(B)を使用した場合には、さらに単量体(B)由来のn個のオキシアルキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖(2)を有する構成単位と、単量体(C)を使用した場合には、さらに単量体(C)由来の構成単位とを有する重合体が副次的に生成する。

10

#### 【0120】

上述した新規な重合体の分類を用いれば、上記式(13)で示される高分子アゾ開始剤を使用して重合反応を行う場合、単量体(A)だけを使用するか、あるいは単量体(A)と単量体(C)とを使用すると、重合体(5)および重合体(7)が重合体混合物(VII)として生成する。また、単量体(A)と単量体(B)とを使用するか、あるいは単量体(A)と単量体(B)と単量体(C)とを使用すると、重合体(6)および重合体(8)が重合体混合物(VIII)として生成する。さらに、上記式(14)または上記式(15)で示される高分子連鎖移動剤を使用して重合反応を行う場合、単量体(A)だけを使用するか、あるいは単量体(A)と単量体(C)とを使用する場合には、重合体(5)、重合体(7)、および、単量体(A)を重合してなる重合体、または、単量体(A)と単量体(C)とを重合してなる重合体が重合体混合物(IX)として生成する。また、単量体(A)と単量体(B)とを使用するか、あるいは単量体(A)と単量体(B)と単量体(C)とを使用する場合には、重合体(6)、重合体(8)、および、単量体(A)と単量体(B)とを重合してなる重合体、または、単量体(A)と単量体(B)と単量体(C)とを重合してなる重合体が重合体混合物(X)として生成する。

20

#### 【0121】

上記式(13)で示される高分子アゾ開始剤の使用量と、単量体(A)、単量体(B)および単量体(C)の使用量との関係は、高分子アゾ開始剤/(単量体(A)+単量体(B)+単量体(C))の比率(単位は質量%)で、単量体(A)が主成分である場合には、好ましくは40/60~99/1、より好ましくは45/55~97/3、さらに好ましくは50/50~95/5、特に好ましくは55/45~92.5/7.5であり、単量体(B)が主成分である場合には、好ましくは2/98~95/5、より好ましくは4/96~90/10、さらに好ましくは8/92~80/20、さらに好ましくは10/90~75/25、さらに好ましくは15/85~70/30、さらに好ましくは17.5/82.5~65/35、特に好ましくは20/80~60/40である。

30

#### 【0122】

上記式(14)または上記式(15)で示される高分子連鎖移動剤の使用量と、単量体(A)、単量体(B)および単量体(C)の使用量との関係は、高分子連鎖移動剤/(単量体(A)+単量体(B)+単量体(C))の比率(単位は質量%)で、単量体(A)が主成分である場合には、好ましくは40/60~99/1、より好ましくは45/55~97/3、さらに好ましくは50/50~95/5、特に好ましくは55/45~92.5/7.5であり、単量体(B)が主成分である場合には、好ましくは2/98~95/5、より好ましくは4/96~90/10、さらに好ましくは8/92~80/20、さらに好ましくは10/90~75/25、さらに好ましくは15/85~70/30、さらに好ましくは17.5/82.5~65/35、特に好ましくは20/80~60/40である。

40

#### 【0123】

あるいは、上記式(13)で示される高分子アゾ開始剤と、上記式(14)または上記式(15)で示される高分子連鎖移動剤とを併用してもよい。この場合、s個、t個、u個またはv個のオキシアルキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖(1)の一端に

50

、単量体（Ａ）由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体（Ｂ）を使用した場合には、さらに単量体（Ｂ）由来の  $n$  個のオキシアルキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖（２）を有する構成単位と、単量体（Ｃ）を使用した場合には、さらに単量体（Ｃ）由来の構成単位とを有する重合体が主として生成する。それ以外に、前記重合体の前記一端にさらに  $s$  個、 $t$  個、 $u$  個または  $v$  個のポリアルキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖（１）を有する重合体や、単量体（Ａ）由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体（Ｂ）を使用した場合には、さらに単量体（Ｂ）由来の  $n$  個のオキシアルキレン基からなるポリアルキレングリコール鎖（２）を有する構成単位と、単量体（Ｃ）を使用した場合には、さらに単量体（Ｃ）由来の構成単位とを有する重合体が副次的に生成する。

10

## 【 0 1 2 4 】

上述した新規な重合体の分類を用いれば、上記式（１３）で示される高分子アゾ開始剤と上記式（１４）または上記式（１５）で示される高分子連鎖移動剤とを併用して重合反応を行う場合、単量体（Ａ）だけを使用するか、あるいは単量体（Ａ）と単量体（Ｃ）とを使用する場合には、重合体（５）、重合体（７）、および、単量体（Ａ）を重合してなる重合体、または、単量体（Ａ）と単量体（Ｃ）とを重合してなる重合体が重合体混合物（VII）として生成する。また、単量体（Ａ）と単量体（Ｂ）とを使用するか、あるいは単量体（Ａ）と単量体（Ｂ）と単量体（Ｃ）とを使用する場合には、重合体（６）、重合体（８）、および、単量体（Ａ）と単量体（Ｂ）とを重合してなる重合体、または、単量体（Ａ）と単量体（Ｂ）と単量体（Ｃ）とを重合してなる重合体が重合体混合物（VII）として生成する。

20

## 【 0 1 2 5 】

上記の重合反応には、上記式（７）で示される繰り返し単位を有する高分子アゾ開始剤または上記式（１３）で示される高分子アゾ開始剤以外に、通常のラジカル重合開始剤を併用してもよく、また、上記式（１０）、上記式（１１）、上記式（１２）、上記式（１４）または上記式（１５）で示される高分子連鎖移動剤を使用する場合にも、通常のラジカル重合開始剤を使用すればよい。ラジカル重合開始剤を使用する場合は、既知のあらゆるラジカル重合開始剤が使用可能であり、特に、上記式（１０）、上記式（１１）、上記式（１２）、上記式（１４）または上記式（１５）で示される高分子連鎖移動剤を使用する場合には、チオール基からラジカルを発生させやすいアゾ開始剤が好ましい。また、上記式（１０）、上記式（１１）、上記式（１２）、上記式（１４）または上記式（１５）で示される高分子連鎖移動剤を使用する場合には、ラジカル重合開始剤が重合する単量体に対して少なすぎると、ラジカル濃度が低すぎて重合反応が遅くなり、逆に、多すぎると、ラジカル濃度が高すぎて、チオール基からの重合より単量体からの重合が優先し、ブロックポリマーの収率が低下する。それゆえ、この場合におけるラジカル開始剤の使用量は、単量体に対して、好ましくは  $0.001 \text{ mol} \%$  以上、より好ましくは  $0.01 \text{ mol} \%$  以上、さらに好ましくは  $0.1 \text{ mol} \%$  以上、特に好ましくは  $0.2 \text{ mol} \%$  以上であり、また、好ましくは  $5 \text{ mol} \%$  以下、より好ましくは  $2 \text{ mol} \%$  以下、さらに好ましくは  $1 \text{ mol} \%$  以下、特に好ましくは  $0.5 \text{ mol} \%$  以下である。

30

## 【 0 1 2 6 】

水を溶媒に用いて溶液重合を行う場合には、ラジカル重合開始剤として、水溶性の重合開始剤、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩；過酸化水素； $2, 2'$ -アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩などのアゾアミジン化合物、 $2, 2'$ -アゾビス-2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩などの環状アゾアミジン化合物、2-カルバモイルアゾイソブチロニトリルなどのアゾニトリル化合物などの水溶性アゾ開始剤；などが使用される。これらの重合開始剤は、単独で用いても２種以上を併用してもよい。なお、これらの重合開始剤の使用量は、上記（７）で示される繰り返し単位を有する高分子アゾ開始剤または上記式（１３）で示される高分子アゾ開始剤の種類や量に応じて適宜調節すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、使用する単量体に対して、好ましくは  $0.01 \text{ 質量} \%$  以上、より好ましく

40

50

は 0.1 質量%以上、さらに好ましくは 0.2 質量%以上であり、また、好ましくは 2.0 質量%以下、より好ましくは 1.0 質量%以下、さらに好ましくは 5 質量%以下である。

【0127】

この際、亜硫酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属亜硫酸塩、メタ二亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム、モール塩などの  $\text{Fe}(\text{II})$  塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物、ヒドロキシルアミン塩酸塩、チオ尿素、L-アスコルビン酸またはその塩、エリソルビン酸またはその塩などの促進剤（還元剤）を併用することもできる。これらの促進剤（還元剤）は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。特に、過酸化水素と有機系還元剤との組み合わせが好ましく、有機系還元剤としては、L-アスコルビン酸またはその塩、L-アスコルビン酸エステル、エリソルビン酸またはその塩、エリソルビン酸エステルなどが好適である。なお、促進剤（還元剤）の使用量は、特に限定されるものではないが、例えば、使用される単量体に対して、好ましくは 0.01 質量%以上、より好ましくは 0.1 質量%以上、さらに好ましくは 0.2 質量%以上であり、また、好ましくは 2.0 質量%以下、より好ましくは 1.0 質量%以下、さらに好ましくは 5 質量%以下である。

10

【0128】

また、低級アルコール類、芳香族もしくは脂肪族炭化水素類、エステル類またはケトン類を溶媒に用いて溶液重合を行う場合、あるいは、塊状重合を行う場合には、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシドなどのパーオキシド；t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；などがラジカル重合開始剤として使用される。これらの重合開始剤は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。なお、これらの重合開始剤の使用量は、上記（7）で示される繰返し単位を有する高分子アゾ開始剤または上記式（13）で示される高分子アゾ開始剤の種類や量に応じて、適宜調節すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、使用する単量体に対して、好ましくは 0.01 質量%以上、より好ましくは 0.1 質量%以上、さらに好ましくは 0.2 質量%以上であり、また、好ましくは 2.0 質量%以下、より好ましくは 1.0 質量%以下、さらに好ましくは 5 質量%以下である。

20

【0129】

この際、アミン化合物などの促進剤を併用することもできる。さらに、水と低級アルコールとの混合溶媒を用いる場合には、上記ラジカル重合開始剤、または、上記ラジカル重合開始剤と促進剤との組合せの中から適宜選択して用いることができる。なお、促進剤の使用量は、特に限定されるものではないが、例えば、使用する単量体に対して、好ましくは 0.01 質量%以上、より好ましくは 0.1 質量%以上、さらに好ましくは 0.2 質量%以上であり、また、好ましくは 2.0 質量%以下、より好ましくは 1.0 質量%以下、さらに好ましくは 5 質量%以下である。

30

【0130】

上記重合反応には、上記式（10）、上記式（11）、上記式（12）、上記式（14）または上記式（15）で示される高分子連鎖移動剤以外に、通常の連鎖移動剤を併用してもよく、また、上記式（7）で示される繰返し単位を有する高分子アゾ開始剤または上記式（13）で示される高分子アゾ開始剤を使用する場合にも、通常の連鎖移動剤を使用してもよい。

40

【0131】

連鎖移動剤としては、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタンスルホン酸などのチオール系連鎖移動剤；イソプロピルアルコールなどの 2 級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸およびその塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウムなど）、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸およびその塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜二チオン酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウムなど）の低級酸化物およびその塩；などの従来公知の親水性連鎖移動剤が使用される。

50



## 【 0 1 3 2 】

また、連鎖移動剤として、疎水性連鎖移動剤を使用することもできる。疎水性連鎖移動剤としては、ブタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオール、オクタデカンチオール、シクロヘキシルメルカプタン、チオフェノール、チオグリコール酸オクチル、3 - メルカプトプロピオン酸オクチルなどの炭素数3以上の炭化水素基を有するチオール系連鎖移動剤を用いることが好ましい。

## 【 0 1 3 3 】

これらの連鎖移動剤は、単独で用いても2種類以上を併用してもよく、さらに、例えば、親水性連鎖移動剤と疎水性連鎖移動剤とを組み合わせ用いてもよい。

## 【 0 1 3 4 】

なお、連鎖移動剤の使用量は、上記式(10)、上記式(11)、上記式(12)、上記式(14)または上記式(15)で示される高分子連鎖移動剤の種類や量に応じて適宜調節すればよく、特に限定されるものではないが、単量体成分の合計モル数に対して、好ましくは0.1モル%以上、より好ましくは0.25モル%以上、さらに好ましくは0.5モル%以上であり、また、好ましくは20モル%以下、より好ましくは15モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下である。

## 【 0 1 3 5 】

上記の重合反応は、溶液重合や塊状重合などの方法により行うことができる。溶液重合は、回分式または連続式のいずれでも行うことができる。

## 【 0 1 3 6 】

溶液重合に使用される溶媒としては、特に限定されるものではなく、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n - ヘキサンなどの芳香族もしくは脂肪族炭化水素類；酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；などが挙げられる。

## 【 0 1 3 7 】

上記の重合反応において、重合温度は、使用する溶媒や重合開始剤の種類に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではないが、好ましくは0℃以上、より好ましくは30℃以上、さらに好ましくは50℃以上であり、また、好ましくは150℃以下、より好ましくは120℃以下、さらに好ましくは100℃以下である。

## 【 0 1 3 8 】

各単量体の反応容器への投入方法は、特に限定されるものではなく、全量を反応容器に初期に一括投入する方法、全量を反応容器に分割もしくは連続投入する方法、一部を反応容器に初期に投入し、残りを反応容器に分割もしくは連続投入する方法のいずれでもよい。なお、ラジカル重合開始剤や連鎖移動剤は、反応容器に初めから仕込んでよく、反応容器へ滴下してもよく、また、目的に応じてこれらを組み合わせてもよい。

## 【 0 1 3 9 】

上記の重合反応において、所定の分子量を有する重合体を再現性よく得るには、重合反応を安定に進行させることが必要である。それゆえ、溶液重合する場合には、使用する溶媒の25℃における溶存酸素濃度を、好ましくは5ppm以下、より好ましくは0.01ppm以上、4ppm以下、さらに好ましくは0.01ppm以上、2ppm以下、最も好ましくは0.01ppm以上、1ppm以下とする。なお、溶媒に単量体を添加後、窒素置換などを行う場合には、単量体をも含んだ系の溶存酸素濃度を上記濃度とする。

## 【 0 1 4 0 】

上記溶媒の溶存酸素濃度の調整は、重合反応槽で行ってもよく、予め溶存酸素量を調整したものをを用いてもよく、溶媒中の酸素を追い出す方法としては、例えば、下記の(1)～(5)の方法が挙げられる。

## 【 0 1 4 1 】

(1) 溶媒を入れた密閉容器内に窒素などの不活性ガスを加圧充填後、密閉容器内の圧力を下げることで溶媒中の酸素の分圧を低くする。窒素気流下で、密閉容器内の圧力を下

10

20

30

40

50

げてよい。

(2) 溶媒を入れた容器内の気相部分を窒素などの不活性ガスで置換したまま液相部分を長時間激しく攪拌する。

(3) 容器内に入れた溶媒に窒素などの不活性ガスを長時間バブリングする。

(4) 溶媒を一旦沸騰させた後、窒素などの不活性ガス雰囲気下で冷却する。

(5) 配管の途中に静止型混合機(スタティックミキサー)を設置し、溶媒を重合反応槽に移送する配管内で窒素などの不活性ガスを混合する。

#### 【0142】

上記の重合反応により得られた重合体は、取り扱い性の観点から、水溶液状態で弱酸性以上のpHに調整しておくことが好ましく、より好ましくはpH4以上、さらに好ましくはpH5以上、特に好ましくはpH6以上である。一方、重合反応をpH7以上で行なうと、重合率の低下が起こると同時に、重合性が悪くなり分散性能が低下する。そのため酸性から中性(より好ましくはpH6未満、さらに好ましくはpH5.5未満、最も好ましくはpH5未満)のpH領域で重合反応を行うことが好ましい。このように重合系がpH7.0以下になる好ましい重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、アゾピス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩などのアゾアミジン化合物などの水溶性アゾ開始剤、過酸化水素、過酸化水素と有機系還元剤との組み合わせを用いることが好ましい。従って、低いpHで重合反応を行った後にアルカリ性物質などを添加してより高いpHに調整することが好ましい。具体的には、pH6未満で共重合反応を行った後にアルカリ性物質を添加してpH6以上に調整する方法、pH5未満で共重合反応を行った後にアルカリ性物質を添加してpH5以上に調整する方法、pH5未満で共重合反応を行った後にアルカリ性物質を添加してpH6以上に調整する方法などが挙げられる。pHの調整は、例えば、一価金属または二価金属の水酸化物や炭酸塩などの無機塩;アンモニア;有機アミン;などのアルカリ性物質を用いて行うことができる。また、pHを下げる、特に重合の際にpHの調整が必要な場合、リン酸、硫酸、硝酸、アルキルリン酸、アルキル硫酸、アルキルスルホン酸、(アルキル)ベンゼンスルホン酸などの酸性物質を用いてpHの調整を行うことができ、これら酸性物質の中では、pH緩衝作用がある点などから、リン酸や少量の添加でpHを下げるができる硫酸が好ましい。また、反応終了後、必要に応じて、濃度調整を行うこともできる。

#### 【0143】

上記の重合反応により得られた重合体混合物は、必要に応じて、個々の重合体を単離する工程に付してもよいが、通常、作業効率や製造コストなどの観点から、個々の重合体を単離することなく、セメント混和剤に配合される。

#### 【0144】

##### セメント混和剤

本発明のセメント混和剤は、前記重合体(1)~(8)および前記重合体混合物(I)~(X)の少なくとも1種(以下「重合体成分」ということがある。)を含有することを特徴とする。

#### 【0145】

セメント混和剤中における重合体成分の配合量は、所望の分散性能に応じて適宜調節すればよく、特に限定されるものではないが、具体的には、固形分換算で、セメント混和剤の全質量に対して、50質量%以上、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上である。

#### 【0146】

本発明のセメント混和剤には、必要に応じて、重合体成分以外に、ポリカルボン酸系重合体を配合してもよい。その際、配合量は、重合体成分/ポリカルボン酸系重合体の比率(単位は質量%)で、好ましくは90/10~10/90、より好ましくは80/20~20/80、さらに好ましくは70/30~30/70、特に好ましくは60/40~40/60である。

#### 【0147】

また、本発明のセメント混和剤には、必要に応じて、消泡剤〔（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物やジエチレングリコールヘプチルエーテルなど〕やポリアルキレンイミン（エチレンイミンやプロピレンイミンなど）などのポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物を配合することができる。

#### 【0148】

使用可能な消泡剤としては、具体的には、（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物などのポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン 2 - エチルヘキシルエーテル、炭素数 12 ~ 14 の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物などのポリオキシアルキレンアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシアルキレン（アルキル）アリールエーテル類；2, 4, 7, 9 - テトラメチル - 5 - デシン - 4, 7 - ジオール、2, 5 - ジメチル - 3 - ヘキシン - 2, 5 - ジオール、3 - メチル - 1 - ブチン - 3 - オールなどのアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステルなどの（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等のポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシアルキレンアルキル（アリール）エーテル硫酸エステル塩類；ポリオキシエチレンステアリン酸エステル等のポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンラウリルアミン（プロピレンオキシド 1 ~ 20 モル付加、エチレンオキシド 1 ~ 20 モル付加物など）、アルキレンオキシドを付加させた硬化牛脂アミン（プロピレンオキシド 1 ~ 20 モル付加、エチレンオキシド 1 ~ 20 モル付加物など）などのポリオキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド；などが挙げられる。これらの消泡剤は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。消泡剤の添加時期は、重合開始前・重合中・重合後のいずれであってもよい。また、消泡剤の配合量は、重合体成分の全質量に対して、好ましくは 0.0001 質量% 以上、20 質量% 以下、より好ましくは 0.001 質量% 以上、10 質量% 以下である。消泡剤の配合量が 0.0001 質量% 未満であると、消泡効果が十分に発揮されないことがある。逆に、消泡剤の配合量が 20 質量% を超えると、消泡する効果が実質的に飽和することに加え、必要以上に消泡剤を使用することになり、製造コストが上昇することがある。

#### 【0149】

本発明のセメント混和剤は、従来公知のセメント混和剤と併用することが可能であり、複数の従来公知のセメント混和剤の併用も可能である。併用する従来公知のセメント混和剤としては、従来公知のポリカルボン酸系混和剤および分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系混和剤が好ましい。これらの従来公知のセメント混和剤を併用することにより、セメントの銘柄やロット番号によらず、安定した分散性能を発揮するセメント混和剤となる。

#### 【0150】

スルホン酸系混和剤は、主にスルホン酸基によってもたらされる静電的反発によりセメントに対する分散性を発現する混和剤であって、従来公知の各種スルホン酸系混和剤を用いることができるが、分子中に芳香族基を有する化合物であることが好ましい。具体的には、例えば、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、メチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、アントラセンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物などのポリアルキルアリールスルホン酸塩系；メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物などのメラミンホルマリン樹脂スルホン酸塩系；アミノアリールスルホン酸 - フェノール - ホルムアルデヒド縮合物などの芳香族アミノスルホン酸塩系；リグニンスルホン酸塩、変性リグ

ニンスルホン酸塩などのリグニンスルホン酸塩系；ポリスチレンスルホン酸塩系などの各種スルホン酸系混和剤が挙げられる。水／セメント比が高いコンクリートの場合には、リグニンスルホン酸塩系の混和剤が好適に使用され、一方、より高い分散性能が要求される水／セメント比が中程度のコンクリートの場合には、ポリアルキルアリアルスルホン酸塩系、メラミンホルマリン樹脂スルホン酸塩系、芳香族アミノスルホン酸塩系、ポリスチレンスルホン酸塩系などの混和剤が好適に使用される。なお、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系混和剤は、単独で用いても２種類以上を併用してもよい。

#### 【 0 1 5 1 】

本発明のセメント混和剤は、上記のスルホン酸系混和剤以外に、オキシカルボン酸系化合物を併用することができる。オキシカルボン酸系化合物を含有させることにより、高温の環境下においても、より高い分散保持性能を発揮することができる。オキシカルボン酸系化合物としては、炭素数 4 ～ 10 のオキシカルボン酸またはその塩が好ましく、具体的には、例えば、グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸、クエン酸や、これらのナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミンなどの無機塩または有機塩などが挙げられる。これらのオキシカルボン酸系化合物は、単独で用いても２種以上を併用してもよい。これらのオキシカルボン酸系化合物のうち、グルコン酸またはその塩が特に好適である。特に、貧配合コンクリートの場合には、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系混和剤としてリグニンスルホン酸塩系の混和剤を使用し、オキシカルボン酸系化合物としてグルコン酸またはその塩を使用することが好ましい。

#### 【 0 1 5 2 】

本発明のセメント混和剤とスルホン酸系混和剤とを併用する場合、本発明のセメント混和剤とスルホン酸系混和剤との配合比率（すなわち、固形分換算による本発明のセメント混和剤／スルホン酸系混和剤：単位は質量％）は、好ましくは 1 ～ 99 / 99 ～ 1、より好ましくは 5 ～ 95 / 95 ～ 5、さらに好ましくは 10 ～ 90 / 90 ～ 10、特に好ましくは 20 ～ 80 / 80 ～ 20 である。また、本発明のセメント混和剤とオキシカルボン酸系化合物とを併用する場合、本発明のセメント混和剤とオキシカルボン酸系化合物との配合比率（すなわち、固形分換算における本発明のセメント混和剤／オキシカルボン酸系化合物：単位は質量％）は、好ましくは 1 ～ 99 / 99 ～ 1、より好ましくは 5 ～ 95 / 95 ～ 5、さらに好ましくは 10 ～ 90 / 90 ～ 10、特に好ましくは 20 ～ 80 / 80 ～ 20 である。さらに、本発明のセメント混和剤、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系混和剤およびオキシカルボン酸系化合物の 3 成分を併用する場合、本発明のセメント混和剤、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系混和剤およびオキシカルボン酸系化合物の配合比率（すなわち、固形分換算による本発明のセメント混和剤／分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系混和剤／オキシカルボン酸系化合物：単位は質量％）は、好ましくは 1 ～ 98 / 1 ～ 98 / 1 ～ 98、より好ましくは 5 ～ 90 / 5 ～ 90 / 5 ～ 90、さらに好ましくは 10 ～ 90 / 5 ～ 85 / 5 ～ 85、特に好ましくは 20 ～ 80 / 10 ～ 70 / 10 ～ 70 である。

#### 【 0 1 5 3 】

また、本発明のセメント混和剤は、必要に応じて、下記の（１）～（１１）に例示するような従来公知のセメント添加剤（材）と併用してもよい。

#### 【 0 1 5 4 】

（１）水溶性高分子物質：ポリアクリル酸（ナトリウム）、ポリメタクリル酸（ナトリウム）、ポリマレイン酸（ナトリウム）、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩などの不飽和カルボン酸重合体；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの非イオン性セルロースエーテル類；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの多糖類のアルキル化またはヒドロキシルアルキル化誘導体の一部または全部のヒドロキシ基の水素原子が、炭素数 8 ～ 40 の炭化水素鎖を部分構造として

有する疎水性置換基と、スルホン酸基またはそれらの塩を部分構造として有するイオン性親水性置換基で置換されてなる多糖誘導体；酵母グルカンやキサンタンガム、 $\alpha$ -1,3-グルカン類（直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、パキマン、スクレログルカン、ラミナランなど）などの微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマーおよびその四級化合物；など。

【0155】

（2）高分子エマルジョン：（メタ）アクリル酸アルキルなどの各種ビニル単量体の共重合体など。

10

【0156】

（3）オキシカルボン酸系化合物以外の硬化遅延剤：グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピオース、リボース、異性化糖などの単糖類や、二糖、三糖などのオリゴ糖、またはデキストリンなどのオリゴ糖、またはデキストランなどの多糖類、これらを含む糖蜜などの糖類；ソルビトールなどの糖アルコール；ケイフ化マグネシウム；リン酸およびその塩またはホウ酸エステル類；アミノカルボン酸およびその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリンなどの多価アルコール；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）およびこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などのホスホン酸およびその誘導体；など。

20

【0157】

（4）早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウムなどの可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウムなどの塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸およびギ酸カルシウムなどのギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート；など。

【0158】

（5）オキシアルキレン系以外の消泡剤：燈油、流動パラフィンなどの鉱油系消泡剤；動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物などの油脂系消泡剤；オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物などの脂肪酸系消泡剤；グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックスなどの脂肪酸エステル系消泡剤；オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類などのアルコール系消泡剤；アクリレートポリアミンなどのアミド系消泡剤；リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェートなどのリン酸エステル系消泡剤；アルミニウムステアレート、カルシウムオレエートなどの金属石鹸系消泡剤；ジメチルシリコン油、シリコンペースト、シリコンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサンなどのポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコン油などのシリコン系消泡剤；など。

30

40

【0159】

（6）AE剤：樹脂石鹸、飽和もしくは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS（アルキルベンゼンスルホン酸）、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステルまたはその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステルまたはその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホネートなど。

【0160】

（7）その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコールなどの分子内に6～30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコールなどの

50

分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタンなどの分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノールなどの分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミンなどの分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸などの分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基またはアルコキシ基を置換基として有してもよい、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライドなどの各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤；など。

10

#### 【0161】

(8) 防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコーン、パラフィン、アスファルト、ワックスなど。

(9) 防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛など。

(10) ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテルなど。

(11) 膨張材；エトリンガイト系、石炭系など。

#### 【0162】

その他の従来公知のセメント添加剤（材）としては、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤などを挙げることができる。これらの従来公知のセメント添加剤（材）は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

20

#### 【0163】

上記セメント組成物において、セメントおよび水以外の成分についての特に好適な実施形態としては、下記の(1)～(4)が挙げられる。

#### 【0164】

(1) 本発明のセメント混和剤とオキシアルキレン系消泡剤との2成分を必須とする組合せ。オキシアルキレン系消泡剤としては、ポリオキシアルキレン類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアセチレンエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類などが挙げられる。これらのオキシアルキレン系消泡剤のうち、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類が特に好適である。オキシアルキレン系消泡剤の配合量は、本発明のセメント混和剤に含有される重合体成分の全質量に対して、好ましくは0.01質量%以上、20質量%以下である。

30

#### 【0165】

(2) 本発明のセメント混和剤と材料分離低減剤との2成分を必須とする組合せ。材料分離低減剤としては、例えば、非イオン性セルロースエーテル類などの各種増粘剤、部分構造として炭素数4～30の炭化水素鎖からなる疎水性置換基と炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖とを有する化合物などが挙げられる。これらの材料分離低減剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。本発明のセメント混和剤と材料分離低減剤との配合比（単位は質量%）としては、好ましくは10/90～99.99/0.01、より好ましくは50/50～99.9/0.1である。この組合せのセメント組成物は、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材として好適である。

40

#### 【0166】

(3) 本発明のセメント混和剤と促進剤との2成分を必須とする組合せ。促進剤としては、例えば、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウムなどの可溶性カルシウム塩類；塩化鉄、塩化マグネシウムなどの塩化物類；チオ硫酸塩；ギ酸およびギ酸カルシウムなどのギ酸塩類；などが挙げられる。これらの促進剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。本発明のセメント混和剤と促進剤との配合比率（単位は質量%）は、好ましくは10/90～99.9/0.1、より好ましくは20/80～99/1である。

50

## 【 0 1 6 7 】

( 4 ) 本発明のセメント混和剤とオキシアルキレン系消泡剤と A E 剤との 3 成分を必須とする組合せ。オキシアルキレン系消泡剤としては、例えば、ポリオキシアルキレン類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアセチレンエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類などが挙げられる。これらのオキシアルキレン系消泡剤は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。これらのオキシアルキレン系消泡剤のうち、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類が特に好適である。オキシアルキレン系消泡剤の配合量は、本発明のセメント混和剤に含有される重合体成分の全質量に対して、好ましくは 0 . 0 1 質量 % 以上、2 0 質量 % 以下である。他方、A E 剤の配合量は、セメントの質量に対して、好ましくは 0 . 0 0 1 質量 % 以上、2 質量 % 以下である。

10

## 【 0 1 6 8 】

本発明のセメント混和剤は、水溶液の形態で使用してもよいし、または、反応後にカルシウム、マグネシウムなどの二価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥させたり、シリカ系微粉末などの無機粉体に担持して乾燥させたり、ドラム型乾燥装置、ディスク型乾燥装置またはベルト式乾燥装置を用いて支持体上に薄膜状に乾燥固化させた後に粉碎したり、スプレードライヤーによって乾燥固化させたりすることにより粉体化して使用してもよい。また、粉体化した本発明のセメント混和剤を予めセメント粉末やドライモルタルのような水を含まないセメント組成物に配合して、左官、床仕上げ、グラウトなどに用いるプレミックス製品として使用してもよいし、セメント組成物の混練時に配合してもよい。

20

## 【 0 1 6 9 】

本発明のセメント混和剤は、各種水硬性材料、すなわち、セメントや石膏などのセメント組成物やそれ以外の水硬性材料に用いることができる。このような水硬性材料と水と本発明のセメント混和剤とを含有し、さらに必要に応じて、細骨材（砂など）や粗骨材（砕石など）を含む水硬性組成物の具体例としては、例えば、セメントペースト、モルタル、コンクリート、プラスターなどが挙げられる。

## 【 0 1 7 0 】

上記水硬性組成物の中では、水硬性材料としてセメントを使用するセメント組成物が最も一般的であり、セメント組成物は、本発明のセメント混和剤、セメントおよび水を必須成分として含有する。このようなセメント組成物は、本発明の好ましい実施形態の 1 つである。

30

## 【 0 1 7 1 】

セメント組成物に使用されるセメントは、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、ポルトランドセメント（普通、早強、超早強、中庸熱、耐硫酸塩、およびそれぞれの低アルカリ形）、各種混合セメント（高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント）、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント（1 クリンカー速硬性セメント、2 クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント）、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント（低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ビーライト高含有セメント）、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント（都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の 1 種以上を原料として製造されたセメント）などが挙げられる。さらに、セメント組成物には、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末などの微粉体や石膏などを添加してもよい。また、骨材としては、砂利、砕石、水砕スラグ、再生骨材など以外に、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハリアルミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質などの耐火骨材を使用することができる。

40

## 【 0 1 7 2 】

上記セメント組成物においては、その  $1 \text{ m}^3$  あたりの単位水量、セメント使用量および水 / セメント比（質量比）は、単位水量が好ましくは  $100 \text{ kg} / \text{m}^3$  以上、 $185 \text{ kg} / \text{m}^3$  以下、より好ましくは  $120 \text{ kg} / \text{m}^3$  以上、 $175 \text{ kg} / \text{m}^3$  以下であり、使用

50

セメント量が好ましくは  $200 \text{ kg/m}^3$  以上、 $800 \text{ kg/m}^3$  以下、より好ましくは  $250 \text{ kg/m}^3$  以上、 $800 \text{ kg/m}^3$  以下であり、水/セメント比（質量比）が好ましくは 0.1 以上、0.7 以下、より好ましくは 0.2 以上、0.65 以下であり、貧配合から富配合まで幅広く使用可能である。本発明のセメント混和剤は、高減水率領域、すなわち、水/セメント比（質量比）が 0.15 以上、0.5 以下（好ましくは 0.15 以上、0.4 以下）といった水/セメント比の低い領域においても使用可能であり、さらに、単位セメント量が多く水/セメント比が小さい高強度コンクリートや、単位セメント量が  $300 \text{ kg/m}^3$  以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。

#### 【0173】

上記セメント組成物において、本発明のセメント混和剤の配合量は、例えば、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリートなどに使用する場合には、固形分換算で、セメントの質量に対して、好ましくは 0.01 質量%以上、10.0 質量%以下、より好ましくは 0.02 質量%以上、5.0 質量%以下、さらに好ましくは 0.05 質量%以上、3.0 質量%以下、特に好ましくは 0.1 質量%以上、2.0 質量%以下である。このような配合量により、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上などの各種の好ましい諸効果をもたらされる。本発明のセメント混和剤の配合量が 0.01 質量%未満であると、分散性を十分に発揮することができないことがある。逆に、本発明のセメント混和剤の配合量が 10.0 質量%を超えると、分散性を向上させる効果が実質的に飽和することに加え、必要以上に本発明のセメント混和剤を使用することになり、製造コストが上昇することがある。

#### 【0174】

上記セメント組成物は、高減水率領域においても高い分散性と分散保持性能を有し、かつ、低温時においても十分な初期分散性と粘性低減性を発揮し、優れたワーカビリティを有することから、レディーミクストコンクリート、コンクリート 2 次製品（プレキャストコンクリート）用のコンクリート、遠心成形用コンクリート、振動締め固め用コンクリート、蒸気養生コンクリート、吹付けコンクリート等に有効であり、さらに、中流動コンクリート（スランプ値が 22 cm 以上、25 cm 以下のコンクリート）、高流動コンクリート（スランプ値が 25 cm 以上で、スランプフロー値が 50 cm 以上、70 cm 以下のコンクリート）、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材などの高い流動性を要求されるモルタルやコンクリートにも有効である。

#### 【実施例】

#### 【0175】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例により制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

#### 【0176】

まず、下記の合成例で得られた重合体の分子量の測定方法について説明する。

#### 【0177】

<分子量の測定方法>

下記の合成例および比較合成例で得られた重合体および比較重合体の重量平均分子量は、以下のような測定条件を用いて測定した。

#### 【0178】

使用カラム：東ソー（株）製、TSK guard column SWXL + TSK gel G4000SWXL + G3000SWXL + G2000SWXL；

溶離液：水 10999 g、アセトニトリル 6001 g の混合溶媒に酢酸ナトリウム三水和物 115.6 g を溶解し、さらに酢酸で pH 6.0 に調整した溶液を使用した；

サンプル打ち込み量：100  $\mu\text{L}$ ；

流速：0.8 mL/min；

カラム温度：40；

検出器：日本ウォーターズ（株）製、2414 示差屈折検出器；



解析ソフト：日本ウォーターズ（株）製、Empower Software；

較正曲線作成用標準物質：ポリエチレングリコール〔ピークトップ分子量（Mp）272,500、219,300、107,000、50,000、24,000、12,600、7,100、4,250、1,470〕；

較正曲線：上記ポリエチレングリコールのMp値と溶出時間とを基礎にして3次式で作成した；

重合体水溶液を上記溶離液で重合体濃度が0.5質量%となるように溶解させたものをサンプルとした。

【0179】

次に、上記式（9）で示される繰り返し単位を有する高分子アゾ開始剤を用いて得られる本発明の新規な重合体の合成例1～6について説明する。

10

【0180】

#### 合成例1

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水100.0gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で、95に加熱した。次いで、メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル（エチレンオキシドの平均付加モル数23）70.1gおよびメタクリル酸9.9gを水120.0gに溶解し、単量体混合物水溶液を調製した。また、高分子アゾ開始剤（和光純薬製VPE-0401）20.0gを水80.0gに溶解させた開始剤水溶液を調製した。これらの単量体混合物水溶液を3時間、開始剤水溶液を3時間かけて反応容器に一定速度で滴下した。さらに、単量体混合物水溶液および開始剤水溶液を滴下終了後、2時間引き続いて95に温度を維持し、重合反応を完結させた。かくして、重量平均分子量52,300の本発明重合体（A-1）の水溶液を得た。

20

【0181】

得られた本発明重合体（A-1）は、ポリアルキレングリコール鎖（1）（エチレンオキシドの平均付加モル数90）の両末端にメタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖（2）（エチレンオキシドの平均付加モル数23）とを有する重合体（2）、該重合体（2）の構成単位を繰り返して有する重合体（4）、ポリアルキレングリコール鎖（1）（エチレンオキシドの平均付加モル数90）の一端にメタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖（2）（エチレンオキシドの平均付加モル数23）とを有する重合体（6）の混合物である。

30

【0182】

#### 合成例2

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水100.0gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で、95に加熱した。次いで、メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル（エチレンオキシドの平均付加モル数23）71.8gおよびメタクリル酸8.2gを水120.0gに溶解し、単量体混合物水溶液を調製した。また、高分子アゾ開始剤（和光純薬製VPE-0401）20.0gを水80.0gに溶解させた開始剤水溶液を調製した。これらの単量体混合物水溶液を3時間、開始剤水溶液を3時間かけて反応容器に一定速度で滴下した。さらに、単量体混合物水溶液および開始剤水溶液を滴下終了後、2時間引き続いて95に温度を維持し、重合反応を完結させた。かくして、重量平均分子量51,500の本発明重合体（A-2）の水溶液を得た。

40

【0183】

得られた本発明重合体（A-2）は、ポリアルキレングリコール鎖（1）（エチレンオキシドの平均付加モル数90）の両末端にメタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖（2）（エチレンオキシドの平均付加モル数23）とを有する重合体（2）、該重合体（2）の構成単位を繰り返して有する重合体（4）、ポリアルキレングリコール鎖（1）（エチレ

50

ンオキシドの平均付加モル数 90) の一端にメタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖 (2) (エチレンオキシドの平均付加モル数 23) とを有する重合体 (6) の混合物である。

#### 【0184】

##### 合成例 3

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 100.0 g を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で、95 に加熱した。次いで、メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル (エチレンオキシドの平均付加モル数 23) 70.1 g およびメタクリル酸 9.9 g を水 120.0 g に溶解し、単量体混合物水溶液を調製した。また、高分子アゾ開始剤 (和光純薬製 V P E - 0201) 20.0 g を水 80.0 g に溶解させた開始剤水溶液を調製した。これらの単量体混合物水溶液を 3 時間、開始剤水溶液を 3 時間かけて反応容器に一定速度で滴下した。さらに、単量体混合物水溶液および開始剤水溶液を滴下終了後 2 時間引き続いて 95 に温度を維持し、重合反応を完結させた。かくして、重量平均分子量 43,300 の本発明重合体 (A-3) の水溶液を得た。

#### 【0185】

得られた本発明重合体 (A-3) は、ポリアルキレングリコール鎖 (1) (エチレンオキシドの平均付加モル数 45) の両末端にメタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖 (2) (エチレンオキシドの平均付加モル数 23) とを有する重合体 (2)、該重合体 (2) の構成単位を繰り返して有する重合体 (4)、ポリアルキレングリコール鎖 (1) (エチレンオキシドの平均付加モル数 45) の一端にメタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖 (2) (エチレンオキシドの平均付加モル数 23) とを有する重合体 (6) の混合物である。

#### 【0186】

##### 合成例 4

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 100.0 g を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で、95 に加熱した。次いで、メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル (エチレンオキシドの平均付加モル数 23) 71.8 g およびメタクリル酸 8.2 g を水 120.0 g に溶解し、単量体混合物水溶液を調製した。また、高分子アゾ開始剤 (和光純薬製 V P E - 0201) 20.0 g を水 80.0 g に溶解させた開始剤水溶液を調製した。これらの単量体混合物水溶液を 3 時間、開始剤水溶液を 3 時間かけて反応容器に一定速度で滴下した。さらに、単量体混合物水溶液および開始剤水溶液を滴下終了後 2 時間引き続いて 95 に温度を維持し、重合反応を完結させた。かくして、重量平均分子量 42,000 の本発明重合体 (A-4) の水溶液を得た。

#### 【0187】

得られた本発明重合体 (A-4) は、ポリアルキレングリコール鎖 (1) (エチレンオキシドの平均付加モル数 45) の両末端にメタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖 (2) (エチレンオキシドの平均付加モル数 23) とを有する重合体 (2)、該重合体 (2) の構成単位を繰り返して有する重合体 (4)、ポリアルキレングリコール鎖 (1) (エチレンオキシドの平均付加モル数 45) の一端にメタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖 (2) (エチレンオキシドの平均付加モル数 23) とを有する重合体 (6) の混合物である。

#### 【0188】

##### 合成例 5

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 100.0 g を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で、95 に加熱した。次いで、メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル (エチレン

オキシドの平均付加モル数 2.3) 70.1 g およびメタクリル酸 9.9 g を水 120.0 g に溶解し、単量体混合物水溶液を調製した。また、高分子アゾ開始剤 (和光純薬製 VPE-0601) 20.0 g を水 80.0 g に溶解させた開始剤水溶液を調製した。これらの単量体混合物水溶液を 3 時間、開始剤水溶液を 3 時間かけて反応容器に一定速度で滴下した。さらに、単量体混合物水溶液および開始剤水溶液を滴下終了後 2 時間引き続いて 95 に温度を維持し、重合反応を完結させた。かくして、重量平均分子量 91,600 の本発明重合体 (A-5) の水溶液を得た。

#### 【0189】

得られた本発明重合体 (A-5) は、ポリアルキレングリコール鎖 (1) (エチレンオキシドの平均付加モル数 1.35) の両末端にメタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖 (2) (エチレンオキシドの平均付加モル数 2.3) とを有する重合体 (2)、該重合体 (2) の構成単位を繰り返して有する重合体 (4)、ポリアルキレングリコール鎖 (1) (エチレンオキシドの平均付加モル数 1.35) の一端にメタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖 (2) (エチレンオキシドの平均付加モル数 2.3) とを有する重合体 (6) の混合物である。

#### 【0190】

##### 合成例 6

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 100.0 g を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で、95 に加熱した。次いで、メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル (エチレンオキシドの平均付加モル数 2.3) 71.8 g およびメタクリル酸 8.2 g を水 120.0 g に溶解し、単量体混合物水溶液を調製した。また、高分子アゾ開始剤 (和光純薬製 VPE-0601) 20.0 g を水 80.0 g に溶解させた開始剤水溶液を調製した。これらの単量体混合物水溶液を 3 時間、開始剤水溶液を 3 時間かけて反応容器に一定速度で滴下した。さらに、単量体混合物水溶液および開始剤水溶液を滴下終了後 2 時間引き続いて 95 に温度を維持し、重合反応を完結させた。かくして、重量平均分子量 85,600 の本発明重合体 (A-6) の水溶液を得た。

#### 【0191】

得られた本発明重合体 (A-6) は、ポリアルキレングリコール鎖 (1) (エチレンオキシドの平均付加モル数 1.35) の両末端にメタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖 (2) (エチレンオキシドの平均付加モル数 2.3) とを有する重合体 (2)、該重合体 (2) の構成単位を繰り返して有する重合体 (4)、ポリアルキレングリコール鎖 (1) (エチレンオキシドの平均付加モル数 1.35) の一端にメタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖 (2) (エチレンオキシドの平均付加モル数 2.3) とを有する重合体 (6) の混合物である。

#### 【0192】

##### 参考例 1

本参考例では、下記の合成例 7 ~ 10 で使用する上記式 (17) で示される高分子アゾ開始剤を調製した。

#### 【0193】

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、4,4'-アゾビス (4-シアノペンタン酸) (和光純薬製アゾ開始剤 V-501) 12.5 g (0.045 mol)、ジクロロメタン 390.0 g を仕込み、攪拌下に室温で反応容器内を窒素置換した。次いで、ジシクロヘキシルカルボジイミド 27.6 g (0.13 mol) をジクロロメタン 50 g に溶解させた溶液を反応容器内に滴下し、1 時間攪拌した。次いで、4,4-ジメチルアミノピリジン 10.9 g (0.089 mol) を

ジクロロメタン 50 g に溶解させた溶液を反応容器内に滴下し、1 時間攪拌した。次いで、メトキシポリエチレングリコール（エチレンオキシドの付加モル数 100）277.0 g（0.063 mol）をジクロロメタン 250.0 g に溶解させた溶液をさらに反応容器に滴下し、室温で 24 時間反応させた。24 時間後、減圧下にジクロロメタンを留去し、白色粉末 310.0 g を得た。得られた粗生成物をジエチルエーテル 500 mL で 5 回洗浄し、その後減圧乾燥してメトキシ PEG 100 片末端アゾ開始剤 290 g を得た。

#### 【0194】

このメトキシ PEG 100 片末端アゾ開始剤は、上記式（17）において、R<sup>16</sup> がメチル基、AO がオキシエチレン基、s および t が 100 である高分子アゾ開始剤である。

#### 【0195】

次に、上記式（17）で示される高分子アゾ開始剤を用いて得られる本発明の新規な重合体の合成例 7～10 について説明する。

#### 【0196】

##### 合成例 7

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 100.0 g を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で、95 に加熱した。次いで、メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル（エチレンオキシドの平均付加モル数 23）70.1 g およびメタクリル酸 9.9 g を水 120.0 g に溶解し、単量体混合物水溶液を調製した。また、高分子アゾ開始剤（参考例 1 で調製したメトキシ PEG 100 片末端アゾ開始剤）28.0 g を水 72.0 g に溶解させた開始剤水溶液を調製した。これらの単量体混合物水溶液を 4.5 時間、開始剤水溶液を 4.5 時間かけて反応容器に一定速度で滴下した。さらに、単量体混合物水溶液および開始剤水溶液を滴下終了後 2 時間引き続いて 95 に温度を維持し、重合反応を完結させた。かくして、重量平均分子量 47,900 の本発明重合体（A-7）の水溶液を得た。

#### 【0197】

得られた本発明重合体（A-7）は、ポリアルキレングリコール鎖（1）（エチレンオキシドの平均付加モル数 100）の片末端にメタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖（2）（エチレンオキシドの平均付加モル数 23）とを有する重合体（6）、該重合体（6）の前記片末端にポリアルキレングリコール鎖（1）（エチレンオキシドの平均付加モル数 100）を有する重合体（8）の混合物である。

#### 【0198】

##### 合成例 8

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 100.0 g を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で、95 に加熱した。次いで、メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル（エチレンオキシドの平均付加モル数 23）71.8 g およびメタクリル酸 8.2 g を水 120.0 g に溶解し、単量体混合物水溶液を調製した。また、高分子アゾ開始剤（参考例 1 で調製したメトキシ PEG 100 片末端アゾ開始剤）28.0 g を水 72.0 g に溶解させた開始剤水溶液を調製した。これらの単量体混合物水溶液を 4.5 時間、開始剤水溶液を 4.5 時間かけて反応容器に一定速度で滴下した。さらに、単量体混合物水溶液および開始剤水溶液を滴下終了後 2 時間引き続いて 95 に温度を維持し、重合反応を完結させた。かくして、重量平均分子量 46,800 の本発明重合体（A-8）の水溶液を得た。

#### 【0199】

得られた本発明重合体（A-8）は、ポリアルキレングリコール鎖（1）（エチレンオキシドの平均付加モル数 100）の片末端にメタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖（2）（エチレンオキシドの平均付加モル数 23）とを有する重合体（6）、該重合体（6）の前記片末端にポリアルキレングリコール鎖（1）（エチレンオキシドの平均付加モル数 100）を有する重合体（8）の混合物である。

## 【0200】

## 合成例 9

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水100.0gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で、95に加熱した。次いで、メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル（エチレンオキシドの平均付加モル数23）101.1gおよびメタクリル酸19.9gを水80.0gに溶解し、単量体混合物水溶液を調製した。また、高分子アゾ開始剤（参考例1で調製したメトキシPEG100片末端アゾ開始剤）42.0gを水58.0gに溶解させた開始剤水溶液を調製した。これらの単量体混合物水溶液を4.5時間、開始剤水溶液を4.5時間かけて反応容器に一定速度で滴下した。さらに、単量体混合物水溶液および開始剤水溶液を滴下終了後2時間引き続いて95に温度を維持し、重合反応を完結させた。かくして、重量平均分子量62,900の本発明重合体（A-9）の水溶液を得た。

10

## 【0201】

得られた本発明重合体（A-9）は、ポリアルキレングリコール鎖（1）（エチレンオキシドの平均付加モル数100）の片末端にメタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖（2）（エチレンオキシドの平均付加モル数23）とを有する重合体（6）、該重合体（6）の前記片末端にポリアルキレングリコール鎖（1）（エチレンオキシドの平均付加モル数100）を有する重合体（8）の混合物である。

20

## 【0202】

## 合成例 10

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器にテトラヒドロフラン100.0gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で、75に加熱した。次いで、メタクリル酸11.9gおよび30%水酸化ナトリウム水溶液9.2gを水38.1gに溶解し、単量体混合物水溶液を調製した。また、高分子アゾ開始剤（参考例1で調製したメトキシPEG100片末端アゾ開始剤）85.0gを水198.0gに溶解させた開始剤水溶液を調製した。これらの単量体混合物水溶液を4.5時間、開始剤水溶液を4.5時間かけて反応容器に一定速度で滴下した。さらに、単量体混合物水溶液および開始剤水溶液を滴下終了後2時間引き続いて75に温度を維持し、重合反応を完結させた。かくして、重量平均分子量14,000の本発明重合体（A-10）の水溶液を得た。

30

## 【0203】

得られた本発明重合体（A-10）は、ポリアルキレングリコール鎖（1）（エチレンオキシドの平均付加モル数100）の片末端にメタクリル酸由来のカルボキシル基を有する重合体（5）、該重合体（5）の前記片末端にポリアルキレングリコール鎖（1）（エチレンオキシドの平均付加モル数100）を有する重合体（7）の混合物である。

## 【0204】

次に、上記の高分子アゾ開始剤や高分子連鎖移動剤などを用いずに、低分子の重合開始剤と連鎖移動剤とを用いて得られる比較重合体の比較合成例1～2について説明する。

## 【0205】

## 比較合成例 1

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水158.6gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で、80に加熱した。次いで、メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル（エチレンオキシドの平均付加モル数23）133.4g、メタクリル酸26.6gおよび水40.0gを混合し、さらに連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸1.36g（単量体に対して3.0mol%）を混合することにより、単量体混合物水溶液を調製した。また、過硫酸アンモニウム1.8gを水38.2gに溶解させた開始剤水溶液を調製した。これらの単量体混合物水溶液を4時間、開始剤水溶液を5時間かけて反応容器に一定速度で滴下した。さらに、開始剤水溶液を滴下終了後、1時間引き続いて80に温度を維持し

40

50

、重合反応を完結させた。そして、30 に冷却した後、30 %水酸化ナトリウム水溶液でpH 7.0に中和して、重量平均分子量24,000の比較重合体(A-1)の水溶液を得た。

#### 【0206】

得られた比較重合体(A-1)は、メタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖(2)(エチレンオキシドの平均付加モル数23)を有するが、ポリアルキレングリコール鎖(1)を有しない重合体である。

#### 【0207】

##### 比較合成例2

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水159.0gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で、80に加熱した。次いで、メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル(エチレンオキシドの平均付加モル数23)143.7g、メタクリル酸16.3gおよび水40.0gを混合し、さらに連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸1.02g(単量体に対して3.0mol%)を混合することにより、単量体混合物水溶液を調製した。また、過硫酸アンモニウム1.8gを水38.2gに溶解させた開始剤水溶液を調製した。これらの単量体混合物水溶液を4時間、開始剤水溶液を5時間かけて反応容器に一定速度で滴下した。さらに、開始剤水溶液を滴下終了後、1時間引き続いて80に温度を維持し、重合反応を完結させた。そして、30に冷却後、30 %水酸化ナトリウム水溶液でpH 7.0に中和して、重量平均分子量22,000の比較重合体(A-2)の水溶液を得た。

#### 【0208】

得られた比較重合体(A-2)は、メタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖(2)(エチレンオキシドの平均付加モル数23)を有するが、ポリアルキレングリコール鎖(1)を有しない重合体である。

#### 【0209】

次に、上記合成例1~10で得られた重合体(A-1)~(A-10)および上記比較合成例1~2で得られた比較重合体(A-1)~(A-2)の分散性能の評価方法について説明する。

#### 【0210】

##### 分散性能の評価方法：モルタル試験

モルタル試験は、温度が20 ± 1、相対湿度が60 % ± 10 %の環境下で行った。

#### 【0211】

まず、ホバート型モルタルミキサー(型番N-50;ホバート社製)に太平洋普通ポルトランドセメント550g、表1に示した所定量の本発明重合体または比較重合体、消泡剤(NMB社製「MA404」)を秤量して水で希釈したもの220gを投入し、1速で30秒間混練した。さらに1速で混練しながら、セメント強さ試験用標準砂(JIS R 5201-1997付属書2の5.1.3に規定)1,350gを30秒かけて投入した。標準砂投入後、2速で30秒間混練した後、ミキサーを停止し、15秒間モルタルの掻き落としを行い、その後75秒間静置した。75秒間静置後、さらに60秒間2速で混練を行い、モルタルを調製した。調製したモルタルを直ちにフローテーブル(JIS R 5201-1997に記載)に置かれたフローコーン(JIS R 5201-1997に記載)に半量詰めて15回つき棒で突き、さらにモルタルをフローコーンのすりきりいっぱいまで詰めて15回つき棒で突き、最後に不足分を補い、フローコーンの表面をならした。その後、直ちにフローコーンを垂直に引き上げ、広がったモルタルの直径(最も長い部分の直径(長径)および前記長径に対して90度をなす部分の直径)を2箇所測定し、その平均値を0打フロー値とした。0打フロー値を測定後、直ちに15秒間に15回の落下運動を与え、広がったモルタルの直径(最も長い部分の直径(長径)および前記長径に

対して 90 度をなす部分の直径)を 2 箇所測定し、その平均値を 15 打フロー値とした。  
 なお、0 打フロー値および 15 打フロー値は、数値が大きいほど分散性能が優れている。  
 結果を表 1 に示す。

【0212】

【表 1】

	質量平均分子量	重合体配合量 (質量% <sup>1)</sup> )	消泡剤配合量 (質量% <sup>2)</sup> )	0 打モルタルフロー値 (mm)	15 打モルタルフロー値 (mm)
本発明重合体 (A-1)	52,300	0.09	10	166	229
本発明重合体 (A-2)	51,500	0.10	10	160	220
本発明重合体 (A-3)	43,300	0.10	10	176	239
本発明重合体 (A-4)	43,000	0.11	10	158	217
本発明重合体 (A-5)	91,600	0.07	10	181	240
本発明重合体 (A-6)	85,600	0.09	10	162	225
本発明重合体 (A-7)	47,900	0.09	10	163	231
本発明重合体 (A-8)	46,800	0.10	10	165	228
本発明重合体 (A-9)	62,900	0.11	10	167	230
本発明重合体 (A-10)	14,000	0.11	10	168	231
比較重合体 (A-1)	24,000	0.12	10	164	223
比較重合体 (A-2)	22,000	0.18	10	165	221

1) セメント使用量に対する質量%  
 2) 重合体配合量に対する質量%

【0213】

表 1 から明らかなように、本発明重合体を用いたモルタルは、いずれも、従来のセメント混和剤用共重合体である比較重合体を用いたモルタルに比べて、重合体配合量が少ないにもかかわらず、同程度またはそれ以上の 0 打モルタルフロー値および 15 打モルタルフ

10

20

30

40

50

ロー値を示している。言い換えると、比較重合体を用いたモルタルは、本発明重合体を用いたモルタルと同程度の 0 打モルタルフロー値および 1 5 打モルタルフロー値を示すには、より多くの重合体配合量が必要である。それゆえ、本発明重合体は比較用重合体より優れた分散性能を発揮することがわかる。

#### 【0214】

##### 参考例 2

本参考例では、下記の合成例 11 ~ 12 で使用する上記式 (11) で示されるチオール系高分子連鎖移動剤を調製した。

#### 【0215】

ジムロート冷却管付の水分定量受器、テフロン（登録商標）製の攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、ガラス保護管付温度センサーを備えたガラス製反応容器に、ポリエチレングリコール（PEG、アルドリッチ社製 373001、GPC 分析値  $M_w = 4354$ 、 $M_n = 4180$ ）984.91 g、3-メルカプトプロピオン酸（MPA）250.09 g、p-トルエンスルホン酸一水和物（PTS）24.70 g、シクロヘキサン 40.30 g を仕込んだ。水分定量受器をシクロヘキサンで満たした後、反応容器内を攪拌しながら、還流するまで加温した。反応系内の温度が  $110 \pm 5$  になるように途中でシクロヘキサンを加えながら 11 時間加温した。この時点での液体クロマトグラフィー分析結果は、PEG のエステル化率が 99.9%、総エステル中のジエステル分が 98.1% であった。

#### 【0216】

反応終了後、反応容器を室温まで放冷した。固化した反応生成物を粉碎し、体積比で約 1.5 倍のジエチルエーテルを加えて 30 分間攪拌後、吸引濾過して粉体を得た。さらに、得られた粉体を同様の手順で 2 回以上洗浄した。洗浄後、得られた粉体を室温、 $1.33 \times 10^4$  Pa (100 Torr) で 24 時間以上乾燥させ、目的化合物である PEG エステルを得た。この時点での液体クロマトグラフィー分析結果は、PEG のエステル化率が 99.5%、総エステル中のジエステル分が 76.6% であった。

#### 【0217】

この PEG エステルは、上記式 (11) において、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  がエチレン基、AO がオキシエチレン基、q が 100 であるチオール系高分子連鎖移動剤である。

#### 【0218】

< PEG エステルの分析条件 >

上記の参考例 2 で得られた PEG エステルは、以下のような測定条件を用いて、液体クロマトグラフィーにより分析した。

#### 【0219】

装置：Waters Alliance (2695)

解析ソフト：Waters 社製 Empower プロフェッショナル + GPC オプション

カラム：GLサイエンス Inertsil ODS-2 ガードカラム + カラム（内径 4.6 mm × 250 mm × 3 本）

検出器：示差屈折率計 (RI) 検出器 (Waters 2414)、多波長可視紫外 (PDA) 検出器 (Waters 2996)

溶離液：アセトニトリル / 100 mM 酢酸イオン交換水溶液 = 40 / 60 (質量%) の混合物に 3.0% NaOH 水溶液を加えて pH 4.0 に調整したもの

流量：0.6 mL / min

カラム温度：40

測定時間：90 分間

試料液注入量：100  $\mu$ L (試料濃度 1 質量% の溶離液溶液)

#### 【0220】

##### 合成例 11

本合成例では、ポリエチレングリコール鎖の両末端にチオール基を有する高分子連鎖移動剤を用いて、メタクリルエステル系重合体を調製した。



## 【 0 2 2 1 】

まず、単量体混合物水溶液として、表 2 に示す所定量のメタクリル酸 ( M A A )、M - 2 3 0 G ( 新中村化学工業 ( 株 ) 製、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エチレンオキシドの平均付加モル数 2 3 )、参考例 2 で調製した P E G エステル、水酸化ナトリウムの水溶液を調製した。また、開始剤水溶液として、表 2 に示す所定量の V - 5 0 ( 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 - メチルプロピオンアミジン ) 二塩酸塩、和光純薬工業 ( 株 ) 製 ) の水溶液を調製した。

## 【 0 2 2 2 】

ジムロート冷却管、テフロン ( 登録商標 ) 製の攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、窒素導入管、温度センサーを備えたガラス製反応容器に、表 2 に示す所定量の水を仕込み、2 5 0 r p m で攪拌下、窒素を 1 0 0 ~ 2 0 0 m L / m i n で導入しながら、8 0 に加温した。次いで、単量体混合物水溶液を 4 時間、開始剤水溶液を 5 時間かけて反応容器に一定速度で滴下した。さらに、開始剤水溶液を滴下終了後、1 時間引き続いて 8 0 に温度を維持し、重合反応を完結させた。そして、室温に冷却後、必要に応じて、3 0 % N a O H 水溶液を加えて中和した。かくして、表 2 に示す重量平均分子量を有する本発明重合体 ( B - 1 ) ~ ( B - 2 3 ) の水溶液を得た。

## 【 0 2 2 3 】

得られた本発明重合体 ( B - 1 ) ~ ( B - 2 3 ) は、ポリアルキレングリコール鎖 ( 1 ) ( エチレンオキシドの平均付加モル数 1 0 0 ) の両末端にメタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖 ( 2 ) ( エチレンオキシドの平均付加モル数 2 3 ) を有する重合体 ( 2 )、該重合体 ( 2 ) の構成単位を繰り返して有する重合体 ( 4 )、ポリアルキレングリコール鎖 ( 1 ) ( エチレンオキシドの平均付加モル数 1 0 0 ) の一端にメタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖 ( 2 ) ( エチレンオキシドの平均付加モル数 2 3 ) とを有する重合体 ( 6 )、メタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖 ( 2 ) ( エチレンオキシドの平均付加モル数 2 3 ) とを有する重合体の混合物である。

## 【 0 2 2 4 】

10

20

【 表 2 】

	単量体混合物水溶液					開始剤水溶液		反応容器	GPC分析結果		
	MAA (g)	M-230G (g)	PEGエーテル (g)	30%NaOHaq. (g)	水 (g)	V-50 (g)	水 (g)	水 (g)	Mw	Mp	Mn
本発明重合体(B-1)	7.49	53.26	1.57	1.16	36.53	0.073	49.93	100.00	79,400	88,700	42,000
本発明重合体(B-2)	7.30	51.95	3.06	1.13	36.56	0.071	49.93	100.00	50,500	56,500	28,000
本発明重合体(B-3)	7.13	50.71	4.48	1.10	36.58	0.070	49.93	100.00	38,800	40,500	23,000
本発明重合体(B-4)	6.96	49.53	5.83	1.08	36.60	0.068	49.93	100.00	32,200	32,000	20,200
本発明重合体(B-5)	6.80	48.40	7.12	1.05	36.62	0.066	49.93	100.00	26,800	25,300	17,700
本発明重合体(B-6)	6.65	47.33	8.35	1.03	36.64	0.065	49.94	100.00	24,500	22,600	16,500
本発明重合体(B-7)	6.51	46.30	9.53	1.01	36.66	0.064	49.94	100.00	22,000	19,400	15,400
本発明重合体(B-8)	6.37	45.31	10.66	0.99	36.68	0.062	49.94	100.00	20,500	17,700	14,500
本発明重合体(B-9)	6.11	43.46	12.78	0.95	36.71	0.060	49.94	100.00	17,700	14,800	13,100
本発明重合体(B-10)	8.56	50.65	3.07	1.33	36.39	0.079	49.92	100.00	50,900	56,900	28,400
本発明重合体(B-11)	8.35	49.44	4.49	1.29	36.42	0.077	49.92	100.00	37,900	39,900	22,700
本発明重合体(B-12)	7.79	46.12	8.39	1.21	36.49	0.072	49.93	100.00	24,700	22,700	16,600
本発明重合体(B-13)	7.62	45.11	9.57	1.18	36.51	0.070	49.93	100.00	22,200	19,500	15,500
本発明重合体(B-14)	7.46	44.15	10.70	1.16	36.54	0.069	49.93	100.00	20,300	17,500	14,500
本発明重合体(B-15)	10.07	50.59	1.58	1.56	36.20	0.088	49.91	100.00	81,200	91,300	42,000
本発明重合体(B-16)	9.59	48.15	4.51	1.49	36.26	0.084	49.92	100.00	39,700	41,500	23,300
本発明重合体(B-17)	9.36	47.02	5.88	1.45	36.29	0.082	49.92	100.00	31,800	31,800	19,700
本発明重合体(B-18)	9.15	45.94	7.18	1.42	36.32	0.080	49.92	100.00	27,700	26,400	17,900
本発明重合体(B-19)	8.75	43.92	9.61	1.36	36.37	0.077	49.92	100.00	22,100	19,400	15,300
本発明重合体(B-20)	8.56	42.98	10.74	1.33	36.39	0.075	49.93	100.00	20,300	17,400	14,500
本発明重合体(B-21)	8.08	34.95	6.76	1.25	28.96	0.068	39.93	80.00	24,000	21,400	16,000
本発明重合体(B-22)	9.46	40.92	11.88	1.47	36.28	0.080	49.92	100.00	19,000	15,700	13,800
本発明重合体(B-23)	8.82	33.21	7.75	1.37	28.86	0.072	39.93	80.00	21,800	18,700	15,000

## 比較合成例 3

本合成例では、高分子連鎖移動剤を用いずに、低分子の重合開始剤を用いて、比較用のメタクリルエステル系重合体を調製した。

## 【0226】

まず、単量体混合物水溶液として、表3に示す所定量のメタクリル酸(MAA)、PGM-25E(メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル、エチレンオキシドの平均付加モル数25)、3-メルカプトプロピオン酸(MPA)の水溶液を調製した。また、開始剤水溶液として、表3に示す所定量の過硫酸アンモニウム(APS)の水溶液を調製した。

## 【0227】

ジムロート冷却管、テフロン(登録商標)製の攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、窒素導入管、温度センサーを備えたガラス製反応容器に、表3に示す所定量の水を仕込み、250rpmで攪拌下、窒素を100~200mL/minで導入しながら、80℃に加熱した。次いで、単量体混合物水溶液を4時間、開始剤水溶液を5時間かけて反応容器に一定速度で滴下した。さらに、開始剤水溶液を滴下終了後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。そして、室温に冷却後、必要に応じて、30%NaOH水溶液を加えて中和した。かくして、表3に示す重量平均分子量を有する比較重合体(B-1)~(B-3)の水溶液を得た。

## 【0228】

得られた比較重合体(B-1)~(B-3)は、メタクリル酸由来のカルボキシル基とメトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル由来のポリアルキレングリコール鎖(2)(エチレンオキシドの平均付加モル数25)を有するが、ポリアルキレングリコール鎖(1)を有しない重合体である。

## 【0229】

10

20

【 表 3 】

	单量体混合物水溶液				開始剤水溶液		反応容器	GPC分析結果		
	MAA (g)	PGM-25E (g)	MPA (g)	水 (g)	APS (g)	水 (g)		Mw	Mp	Mn
比較重合体(B-1)	89.68	450.32	4.89	135.00	6.21	98.79	420.00	24,200	18,600	12,600
比較重合体(B-2)	55.17	484.83	4.88	135.00	6.21	98.79	420.00	21,700	14,800	12,100
比較重合体(B-3)	41.67	498.33	3.20	135.00	6.21	98.79	420.00	37,500	33,200	18,300

## 合成例 12

本合成例では、ポリエチレングリコール鎖の両末端にチオール基を有する高分子連鎖移動剤を用いて、不飽和エーテル系重合体を調製した。

## 【0231】

まず、単量体混合物水溶液として、表4に示す所定量のアクリル酸(AA)の水溶液を調製した。また、高分子連鎖移動剤水溶液として、表4に示す所定量の参考例2で調製したPEGエステルの水溶液を調製した。さらに、開始剤水溶液として、表4に示す所定量のV-50(2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、和光純薬製)の水溶液を調製した。

## 【0232】

ジムロート冷却管、テフロン(登録商標)製の攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、窒素導入管、温度センサーを備えたガラス製反応容器に、表4に示す所定量のIPN-50(3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加したもの)、AA、水を仕込み、250rpmで攪拌下、窒素を100~200mL/minで導入しながら、70℃に加熱した。次いで、単量体混合物水溶液を3時間、高分子連鎖移動剤水溶液を3.5時間、開始剤水溶液を3.5時間かけて反応容器に一定速度で滴下した。さらに、開始剤水溶液を滴下終了後、1時間引き続いて70℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。そして、室温に冷却後、必要に応じて、30%NaOH水溶液を加えて中和した。かくして、表4に示す重量平均分子量を有する本発明重合体(C-1)~(C-3)の水溶液を得た。

## 【0233】

得られた本発明重合体(C-1)~(C-3)は、ポリアルキレングリコール鎖(1)(エチレンオキシドの平均付加モル数100)の両末端にアクリル酸由来のカルボキシル基とIPN50由来のポリアルキレングリコール鎖(2)(エチレンオキシドの平均付加モル数50)を有する重合体(2)、該重合体(2)の構成単位を繰り返して有する重合体(4)、ポリアルキレングリコール鎖(1)(エチレンオキシドの平均付加モル数100)の一端にアクリル酸由来のカルボキシル基とIPN50由来のポリアルキレングリコール鎖(2)(エチレンオキシドの平均付加モル数50)とを有する重合体(6)、アクリル酸由来のカルボキシル基とIPN-50由来のポリアルキレングリコール鎖(2)(エチレンオキシドの平均付加モル数50)とを有する重合体の混合物である。

## 【0234】

【 表 4 】

	単量体混合物水溶液		連鎖移動剤水溶液		開始剤水溶液		反応容器			GPC分析結果		
	AA (g)	水 (g)	PEGエース (g)	水 (g)	V-50 (g)	水 (g)	IPN-50 (g)	AA (g)	水 (g)	Mw	Mp	Mn
本発明重合体(C-1)	4.15	29.08	1.86	60.39	0.05	49.95	68.86	0.12	35.54	45,800	49,600	29,100
本発明重合体(C-2)	4.05	28.37	3.63	61.95	0.05	49.95	67.19	0.12	34.68	33,800	34,200	23,000
本発明重合体(C-3)	3.87	27.06	6.93	64.86	0.05	49.96	64.09	0.12	33.08	23,600	22,900	17,500

次に、上記合成例 1 3 で得られた重合体 (B - 1) ~ (B - 2 3) および上記比較合成例 3 で得られた比較重合体 (B - 1) ~ (B - 3) ならびに上記合成例 1 4 で得られた重合体 (C - 1) ~ (C - 3) のうち、代表的な重合体および比較重合体の分散性能の評価方法について説明する。

【0 2 3 6】

分散性能の評価方法：モルタル試験

モルタル試験は、温度が  $20 \pm 1$ 、相対湿度が  $60\% \pm 10\%$  の環境下で行った。

【0 2 3 7】

まず、ホバート型モルタルミキサー（型番 N - 5 0；ホバート社製）に太平洋普通ポルトランドセメント 5 5 0 g、表 5 および 6 に示した所定量の本発明重合体、比較重合体、消泡剤（NMB 社製「MA 4 0 4」）を秤量して水で希釈したもの 2 2 0 g を投入し、1 速で 3 0 秒間混練した。さらに 1 速で混練しながら、セメント強さ試験用標準砂（JIS R 5 2 0 1 - 1 9 9 7 付属書 2 の 5 . 1 . 3 に規定）1 , 3 5 0 g を 3 0 秒かけて投入した。標準砂投入後、2 速で 3 0 秒間混練した後、ミキサーを停止し、1 5 秒間モルタルの掻き落としを行い、その後 7 5 秒間静置した。7 5 秒間静置後、さらに 6 0 秒間 2 速で混練を行い、モルタルを調製した。調製したモルタルを直ちにフローテーブル（JIS R 5 2 0 1 - 1 9 9 7 に記載）に置かれたフローコーン（JIS R 5 2 0 1 - 1 9 9 7 に記載）に半量詰めて 1 5 回つき棒で突き、さらにモルタルをフローコーンのすりきりいっぱいまで詰めて 1 5 回つき棒で突き、最後に不足分を補い、フローコーンの表面をならした。その後、直ちにフローコーンを垂直に引き上げ、広がったモルタルの直径（最も長い部分の直径（長径）および前記長径に対して 9 0 度をなす部分の直径）を 2 箇所測定し、その平均値を 0 打フロー値とした。0 打フロー値を測定後、直ちに 1 5 秒間に 1 5 回の落下運動を与え、広がったモルタルの直径（最も長い部分の直径（長径）および前記長径に対して 9 0 度をなす部分の直径）を 2 箇所測定し、その平均値を 1 5 打フロー値とした。なお、0 打フロー値および 1 5 打フロー値は、数値が大きいほど分散性能が優れている。結果を表 5 および 6 に示す。

【0 2 3 8】

上記のモルタル試験においては、各モルタルの状態がほぼ同一であることを確認するために、モルタルの空気量および温度を測定した。なお、モルタルの空気量は、以下のようにして測定した。まず、モルタルを 5 0 0 m L ガラス製メスシリンダーに約 2 0 0 m L 詰め、径 8 m m の丸棒で突いた後、メスシリンダーに振動を加え、粗い気泡を抜いた。さらに、モルタルを約 2 0 0 m L 加えて、同様に気泡を抜いた後、質量を測定し、質量と各材料の密度とからモルタル空気量を算出した。結果を表 5 および 6 に示す。

【0 2 3 9】

10

20

30

【表 5】

	重合体配合量 (質量% <sup>1)</sup> )	0打モルタルフロー値 (mm)	15打モルタルフロー値 (mm)	モルタル空気量 (体積%)	モルタル温度 (°C)
本発明重合体(B-1)	0.08	159	217	3.6	23.4
本発明重合体(B-3)	0.08	153	220	3.3	23.1
本発明重合体(B-5)	0.08	137	202	3.2	23.4
本発明重合体(B-10)	0.08	153	219	3.6	23.5
本発明重合体(B-11)	0.08	158	226	3.5	23.2
本発明重合体(B-14)	0.08	130	197	3.4	23.0
本発明重合体(B-16)	0.08	140	204	3.4	23.0
本発明重合体(B-18)	0.08	141	205	3.4	22.8
本発明重合体(B-20)	0.08	139	204	3.7	23.5
比較重合体(B-1)	0.10	190	244	3.2	23.6
比較重合体(B-1)	0.09	154	218	3.7	22.8
比較重合体(B-1)	0.08	125	189	3.7	23.4
比較重合体(B-2)	0.08	115	181	4.2	23.3
比較重合体(B-3)	0.08	103	154	3.6	23.4

1) セメント使用量に対する質量%

## 【0240】

表5から明らかなように、本発明重合体を用いたモルタルは、いずれも、モルタルの空気量や温度が同程度である条件下で、重合体配合量が0.08質量%の場合に、従来のセメント混和剤用共重合体である比較重合体を用いたモルタルに比べて、より高い0打モルタルフロー値および15打モルタルフロー値を示している。また、比較重合体を用いたモルタルが本発明重合体を用いた重合体と同程度またはそれ以上の0打モルタルフロー値および15打モルタルフロー値を示すには、0.09質量%や0.10質量%のように、より多くの重合体配合量が必要である。それゆえ、本発明重合体は比較用重合体より優れた

10

20

30

40

50



分散性能を発揮することがわかる。

【 0 2 4 1 】

【表 6】

	重合体配合量 (質量% <sup>1)</sup> )	0打モルタルフロー値 (mm)	15打モルタルフロー値 (mm)	モルタル空気量 (体積%)	モルタル温度 (℃)
本発明重合体 (C-3)	0.09	125	191	3.1	22.2
本発明重合体 (C-2)	0.09	141	208	3.3	22.1
本発明重合体 (C-1)	0.09	143	209	3.5	22.5

1) セメント使用量に対する質量%

【 0 2 4 2 】

表 6 から明らかなように、本発明重合体を用いたモルタルは、いずれも、モルタルの空気量や温度が同程度である条件下で、重合体配合量が 0.09 質量% の場合に、比較的良好な 0 打モルタルフロー値および 15 打モルタルフロー値を示している。それゆえ、本発明重合体は優れた分散性能を発揮することがわかる。

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

## 【 0 2 4 3 】

本発明の新規な重合体は、不飽和カルボン酸系単量体と不飽和ポリアルキレングリコール系単量体とを共重合させて得られる従来のセメント混和剤用共重合体に比べて、高い分散性能を発揮することができるので、セメント混和剤に好適に使用される。本発明のセメント混和剤は、セメント組成物を調製する際に、その配合量を低減できるので、セメントの優れた特性を損なうことがない。かくして、本発明の新規な重合体およびそれを用いたセメント混和剤は、コンクリートを取り扱う土木・建設分野などで多大の貢献をなすものである。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 坂本 登  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内  
(72)発明者 松田 優子  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

審査官 中村 英司

- (56)参考文献 特開平01-254780(JP,A)  
特開2002-129123(JP,A)  
特開2003-027088(JP,A)  
特開平09-095501(JP,A)  
特開2005-200298(JP,A)  
特開2004-300211(JP,A)  
特開2000-319054(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F 290/00 - 290/14  
C04B 24/00 - 24/42