



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0073507
(43) 공개일자 2011년06월29일

(51) Int. Cl.

C08G 65/00 (2006.01) C08G 75/02 (2006.01)
C04B 24/24 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7008169

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년09월08일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년04월08일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/065689

(87) 국제공개번호 WO 2010/029924

국제공개일자 2010년03월18일

(30) 우선권주장

JP-P-2008-233044 2008년09월11일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(71) 출원인

가부시킴가이샤 닛폰 쇼쿠바이

일본국 오사카후 오사카시 추오구 고라이바시 4-
초메 1-1

(72) 발명자

사카모토 노보루

일본 오사카후 스이타시 니시오타비쵸 5방 8고 가
부시킴가이샤 닛폰 쇼쿠바이 나이

유아사 츠토무

일본 오사카후 스이타시 니시오타비쵸 5방 8고 가
부시킴가이샤 닛폰 쇼쿠바이 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 및 그 제조 방법, 그리고 시멘트 혼화제

(57) 요약

각종 용도, 특히 시멘트 혼화제 용도에 유용한 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체, 그것을 사용한 분산제, 시멘트 혼화제 및 시멘트 조성물이나, 그 중합체의 원료 등으로서 유용한 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물, 이들의 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체나 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물을 간편하고 또한 효율적으로, 더욱이 저비용으로 제조할 수 있는 제조 방법을 제공한다. 폴리알킬렌글리콜 사슬을 포함하고, 다분기 구조를 갖는 중합체로서, 폴리알킬렌글리콜 사슬이 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기에 결합하고, 또한 그 폴리알킬렌글리콜 사슬의 타말단의 적어도 1 개에 있어서의 말단 산소 원자가, 비닐계 단량체 성분 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체의 주사슬 말단과, 직접 또는 유기 잔기를 개재하여 결합한 구조를 갖는 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체.

(30) 우선권주장

JP-P-2008-233045 2008년09월11일 일본(JP)

JP-P-2008-241574 2008년09월19일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

폴리알킬렌글리콜 사슬을 포함하고, 다분기 구조를 갖는 중합체로서,

그 중합체는 폴리알킬렌글리콜 사슬이 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기에 결합하고, 또한 그 폴리알킬렌글리콜 사슬의 타말단의 적어도 1 개에 있어서의 말단 산소 원자가 비닐계 단량체 성분 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체의 주사슬 말단과, 직접 또는 유기 잔기를 개재하여 결합한 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 비닐계 단량체 성분은 불포화 카르복실산계 단량체를 필수로 포함하는 것을 특징으로 하는 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 비닐계 단량체 성분은 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 필수적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 잔기는 황 원자를 포함하는 것을 특징으로 하는 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 유기 잔기는 추가로 카르보닐기 또는 아미드기를 포함하는 것을 특징으로 하는 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체는 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 티올 화합물 유래의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 티올 화합물 유래의 구조는 폴리알킬렌글리콜 사슬의 말단의 적어도 하나가 카르보닐기를 갖는 기를 개재하여 메르캅토기에 결합한 구조인 것을 특징으로 하는 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체.

청구항 8

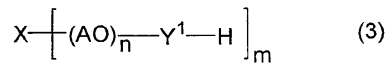
제 7 항에 있어서,

상기 폴리알킬렌글리콜 사슬의, 카르보닐기를 갖는 기측의 말단의 적어도 1 단위는 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기이거나, 또는 그 카르보닐기를 갖는 기가 카르보닐기와 그 카르보닐기에 결합하는 제 3 급 이상의 탄소 원자를 갖는 것을 특징으로 하는 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 제조하는 방법으로서,
그 제조 방법은 하기 일반식 (3) :

[화학식 1]



(식 중, X 는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기를 나타낸다. AO 는 동일 또는 상이하고, 탄소수 2 ~18 의 옥시알킬렌기를 나타낸다. Y¹ 은 직접 결합 또는 유기 잔기를 나타낸다. n 은 동일 또는 상이하고, 옥시알킬렌기의 평균 부가 물수를 나타내고, 5~1000 의 수이다. m 은 1~50 의 정수이다) 로 나타내는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 화합물의 존재하, 비닐계 단량체 성분을 중합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 중합 공정은 탄소 라디칼 발생제를 사용하는 것을 특징으로 하는 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체의 제조 방법.

청구항 11

폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 티올 화합물로서,

그 티올 화합물은 폴리알킬렌글리콜 사슬이 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기에 결합하고, 또한 그 폴리알킬렌글리콜 사슬의 타말단의 적어도 1 개가 카르보닐기를 갖는 기를 개재하여 메르캅토기에 결합한 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 폴리알킬렌글리콜 사슬의, 카르보닐기를 갖는 기측의 말단의 적어도 1 단위는 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기이거나, 또는 그 카르보닐기를 갖는 기가 카르보닐기와 그 카르보닐기에 결합하는 제 3 급 이상의 탄소 원자를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 기재된 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물을 제조하는 방법으로서,

그 제조 방법은 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물에 알킬렌옥사이드를 부가하여 이루어지는 화합물과, 카르복실기를 갖는 티올 화합물을 탈수 축합시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 탈수 축합 공정은 산 촉매하에서 실시하는 것을 특징으로 하는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 분산제.

청구항 16

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하

는 시멘트 혼화제.

청구항 17

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 시멘트 조성물.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체, 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물, 분산제, 시멘트 혼화제 및 시멘트 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 시멘트 혼화제를 비롯하여, 다양한 용도에 사용되는 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체나, 그 원료 등으로서 바람직한 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물, 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 사용한 분산제, 시멘트 혼화제 및 시멘트 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리알킬렌글리콜 사슬을 함유하는 중합체는, 그 사슬 길이나 구성하는 알킬렌옥사이드를 적절히 조정함으로써 친수성이나 소수성, 입체 반발 등의 특성이 부여되고, 소프트 세그먼트로서 접착제나 실링제 용도, 유연성 부여 성분 용도, 세제 빌더 용도 등의 다양한 용도에 널리 사용되고 있다.

[0003] 그리고 최근에는, 시멘트 페이스트, 모르타르, 콘크리트 등의 시멘트 조성물에 첨가되는 시멘트 혼화제 용도가 검토되고 있다. 이러한 시멘트 혼화제는 통상 감수(減水)제 등으로서 사용되고, 시멘트 조성물의 유동성을 높여 시멘트 조성물을 감수시킴으로써, 경화물의 강도나 내구성 등을 향상시키는 작용을 발휘시키는 것을 목적으로 하여 사용된다. 감수제로는, 종래, 나프탈렌계 등의 감수제가 사용되고 있었는데, 폴리알킬렌글리콜 사슬이 그 입체 반발에 의해 시멘트 입자를 분산시키는 분산기로서 작용할 수 있기 때문에, 폴리알킬렌글리콜 사슬을 함유하는 폴리카르복실산계 감수제가 높은 감수 작용을 발휘하는 것으로서 새롭게 제안되어, 최근에는 고성능 AE 감수제로서 많은 사용 실적을 갖기에 이르렀다.

[0004] 예를 들어, 불포화 카르복실산계 단량체와 불포화 폴리알킬렌글리콜에테르계 단량체를 공중합시켜 얻어지는 시멘트 혼화제용 공중합체가 개시되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 참조). 이 시멘트 혼화제용 공중합체에 있어서는, 불포화 카르복실산계 단량체에서 유래되는 카르복실기가 시멘트 입자에 흡착하는 흡착기가 되고, 불포화 폴리알킬렌글리콜에테르계 단량체에서 유래되는 폴리알킬렌글리콜 사슬이 시멘트 입자를 분산시키는 분산기로서 작용하고, 이 폴리알킬렌글리콜 사슬의 입체 반발에 의해, 어느 정도 높은 분산 성능을 발휘하는 시멘트 혼화제를 부여하는 것이 가능해졌다. 그러나, 시멘트 혼화제의 사용량을 보다 저감시키기 위해, 더욱 높은 분산 성능을 발휘할 수 있는 시멘트 혼화제의 개발이 요구되고 있었다.

[0005] 그런데, 1 개 이상의 메르캅토기 (티올기, SH 기) 를 갖는 화합물인 티올 화합물은 메르캅토기가 갖는 특이한 반응성을 이용하여 여러 가지 다양한 용도에 사용되고 있다. 예를 들어, 종래, 소프트 세그먼트로서 접착제나 실링제 용도, 각종 중합체에 대한 유연성 부여 성분 용도 등에 유용했던 (폴리)알킬렌글리콜 등의 폴리에테르 화합물의 적용 분야를 확대하는 것으로서, 폴리에테르 화합물에 메르캅토기를 도입하여 얻어지는 고분자량의 티올 화합물이 주목되고 있다.

[0006] 종래의 폴리에테르 화합물에 메르캅토기를 도입하여 이루어지는 티올 화합물로는, 예를 들어 양말단 또는 편말단에 2 중 결합을 갖는 폴리에테르에 티오키르복실산을 부가시킨 후, 생성되는 티오에스테르기를 분해하여 얻어지는 양말단 또는 편말단에 메르캅토기를 갖는 폴리에테르 (예를 들어, 특허문헌 2 참조) 나, 세제 빌더에 사용하는 생분해성 수용성 중합체로서, 메르캅토기를 갖는 화합물을 폴리에테르 화합물에 에스테르 반응에서 도입한 변성 폴리에테르 화합물에 대하여, 모노에틸렌성 불포화 단량체 성분을 블록 또는 그래프트 중합시켜 얻어지는 중합체 (예를 들어, 특허문헌 3 참조) 가 개시되어 있다. 또, 메르캅토기로부터 수소가 용이하게 빼내어져 라디칼이 생성되고 중합 개시점이 되는 성질을 살려, 티올 화합물을 고분자 연쇄 이동제로서 사용하여 얻어지는 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 중합체가 시멘트 혼화제 등에 바람직하게 사용되는 것이 개시되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 4 참조). 또한, 알드리치사로부터, Poly(ethylene oxide), 4-arm, thiol terminated (제품 번호 565725, 비특허문헌 1 참조) 나, 폴리에틸렌글리콜 사슬을 포함하지 않는 다가 티올로서, Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate (제품 번호 381462, 비특허

문헌 2 참조)가 판매되고 있다.

[0007] 그러나, 종래의 폴리에테르 화합물이나 그것에 메르캅토기를 도입하여 이루어지는 티올 화합물에 있어서는, 요즈음 요망되는 고도의 분산성(감수성)을 더욱 충분히 발휘할 수 있도록 하고, 보다 많은 분야에 유용한 화합물로 하기 위한 연구의 여지가 있었다. 또한, 이러한 매우 고도의 시멘트 분산성을 갖는 화합물을, 보다 간편하고 또한 효율적으로, 더욱이 저비용으로 제조하기 위한 개선의 여지도 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2001-220417호
(특허문헌 0002) 일본 특허공보 평7-13141호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평7-109487호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2007-119736호

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) 「알드리치 어드밴싱 사이언스 (Aldrich advancing Science) 2007-2008 일본」, 시그마알드리치 재팬 주식회사, 제 2032 페이지, 좌상란
(비특허문헌 0002) "펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트) (Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate))", [online], 2007 년, 시그마알드리치 재팬 주식회사, [2008 년 9 월 5 일 검색], 인터넷 <URL : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/381462>>

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기 현상을 감안하여 이루어진 것으로, 각종 용도, 특히 시멘트 혼화제 용도에 유용한 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체, 그것을 사용한 분산제, 시멘트 혼화제 및 시멘트 조성물이나, 그 중합체의 원료 등으로서 유용한 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물, 이들 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체나 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물을, 간편하고 또한 효율적으로, 더욱이 저비용으로 제조할 수 있는 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은 폴리알킬렌글리콜 사슬을 함유하는 중합체에 관해서 여러 가지 검토한 결과, 다분기 구조를 갖는 구조로 하면, 그 입체 반발로부터 시멘트 조성물 등에 대하여 높은 감수 성능을 발휘할 수 있는 것에 착안하여, 폴리알킬렌글리콜 사슬이 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기에 결합하고, 또한 그 사슬의 타말단의 적어도 1 개에 있어서의 말단 산소 원자가 비닐계 단량체 성분 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체의 주사슬 말단과 유기 잔기를 개재하여 결합한 구조를 갖는 중합체로 하면, 우수한 분산 성능을 발휘하는 시멘트 혼화제를 제공할 수 있는 한편, 당해 중합체가 지금까지 알려져 있지 않은 신규 화합물인 것을 알아내고, 보다 많은 분야에 유용한 중합체인 것을 알아냈다. 또한, 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기에 결합하고, 또한 유기 잔기에 결합하는 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 화합물의 존재하에서 비닐계 단량체 성분을 중합하여 얻어지는 중합체도 또한, 동일하게 우수한 분산 성능을 발휘할 수 있는 신규 화합물인 것을 알아내고, 또한 이러한 제조 방법이 공업적으로 매우 유용한 수법인 것도 알아냈다.

[0012] 또한, 이러한 중합체 중에서도, 폴리알킬렌글리콜 사슬의 말단 산소 원자와 중합체의 주사슬 말단 사이에 개재하는 유기 잔기가 황 원자를 포함하는 기인 중합체는 효율적이고 또한 간편하게, 더욱이 저비용으로 생산할 수 있는 데다가, 우수한 분산 성능을 발휘한다는 작용 효과를 보다 충분히 발휘할 수 있는 것을 알아냈다. 이러한 중합체는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기에 결합하고, 또한 황 원자를 함유하는 유기 잔기에

결합하는 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 화합물의 존재하에서 비닐계 단량체 성분을 중합함으로써 얻을 수 있는데, 그 메르캅토기로부터 열이나 광, 방사선 등에 의해 발생한 라디칼 또는 필요에 따라 따로 사용한 중합 개시제에 의해 발생한 라디칼이, 메르캅토기에 연쇄 이동하거나, 또는 메르캅토기끼리가 결합하여 디설파이드 결합을 형성한 경우에는 그 디설파이드 결합을 개열시키고, 그 황 원자(S)를 개재하여 단량체가 차례 차례 추가됨으로써, 당해 중합체의 구조를 제공하는 것으로 생각된다. 그리고, 본 발명의 중합체를 사용하여 얻어지는 시멘트 혼화제가 전에 없을 만큼 분산 성능을 발휘할 수 있는 것을 알아내고, 이것을 포함하여 이루어지는 시멘트 조성물이 그 분야에서 특히 유용한 것이 되는 것을 알아냈다.

[0013] 본 발명자들은 또, 티올 화합물에 관해서 여러 가지 검토한 결과, 폴리알킬렌글리콜 사슬과 메르캅토기를 갖는 화합물이 시멘트 조성물 등에 대하여 감수 성능을 발휘할 수 있는 것에 착안하여, 폴리알킬렌글리콜 사슬이 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기에 결합하고, 또한 그 사슬의 타말단의 적어도 1 개가, 카르보닐기를 갖는 기를 개재하여 메르캅토기에 결합한 구조를 갖는 화합물로 하면, 매우 우수한 분산성을 발휘하는 시멘트 혼화제를 제공할 수 있는 한편, 당해 화합물이 지금까지 알려져 있지 않은 신규 화합물인 것을 알아내고, 보다 많은 분야에 유용한 화합물인 것을 알아냈다. 그리고, 당해 화합물을 얻을 때, 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물에 알킬렌옥사이드를 부가하여 이루어지는 화합물과, 카르복실기를 갖는 티올 화합물을 탈수 축합시키는 공정을 포함하는 제조 방법을 채용하면, 복잡한 제조 공정을 필요로 하지 않고, 간편하고 또한 효율적으로, 더욱이 저비용으로 제조할 수 있는 것을 알아내고, 공업적으로 유용한 수법인 것을 알아내고, 상기 과제를 훌륭히 해결할 수 있는 것에 상도하였다.

[0014] 본 발명자들은 또한, 이러한 티올 화합물에 있어서, (II-1) (폴리)알킬렌글리콜 사슬의 카르보닐기를 갖는 기측의 말단의 적어도 1 단위를, 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기로 하거나, 또는 (II-2) 카르보닐기를 갖는 기를, 카르보닐기와 그 카르보닐기에 결합하는 제 3 급 이상의 탄소 원자를 갖는 것으로 하면, 그 화합물에 매우 우수한 내가수분해성이 부여되고, 그 화합물의 구조에서 유래되는 작용 효과를 여러 가지 용도에서 더욱 충분히 발현할 수 있는 것을 알아냈다. 또, 이러한 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물을 얻는 방법으로서, 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물에 알킬렌옥사이드를 부가하여 이루어지는 화합물과, 카르복실기를 갖는 티올 화합물을 탈수 축합시키는 공정을 포함하는 제조 방법을 채용하면, 복잡한 제조 공정을 필요로 하지 않고, 간편하고 또한 효율적으로, 더욱이 저비용으로 제조할 수 있는 것을 알아내고, 공업적으로 유용한 수법인 것을 알아냈다. 또한, 이러한 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물을 사용하여 얻어지는 중합체가, 그 화합물의 특정 구조에서 유래되어 내가수분해성을 발휘하고, 장기에 걸쳐 안정적으로 높은 분산 성능을 발휘할 수 있는 것을 알아냈다. 그 중에서도, 특히 시멘트 분산 성능이 우수한 것을 알아내고, 이러한 중합체를 시멘트 혼화제로서 사용하면, 시멘트 조성물을 조제할 때 그 배합량을 현저히 저감시킬 수 있기 때문에, 콘크리트를 취급하는 토목·건설 분야 등에서 매우 유용한 것이 되는 것을 알아내어, 본 발명에 도달한 것이다.

[0015] 즉 본 발명은 하기 (1)~(7)의 발명으로 이루어진다.

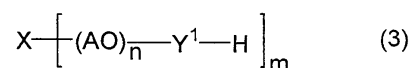
[0016] (1) 폴리알킬렌글리콜 사슬을 포함하고, 다분기 구조를 갖는 중합체로서,

[0017] 그 중합체는 폴리알킬렌글리콜 사슬이 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기에 결합하고, 또한 그 폴리알킬렌글리콜 사슬의 타말단의 적어도 1 개에 있어서의 말단 산소 원자가, 비닐계 단량체 성분 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체의 주사슬 말단과, 직접 결합 또는 유기 잔기를 개재하여 결합한 구조를 갖는 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체.

[0018] (2) 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 제조하는 방법으로서,

[0019] 그 제조 방법은 하기 일반식 (3) :

[0020] [화학식 1]



[0021]

[0022] (식 중, X 는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기를 나타낸다. AO 는 동일 또는 상이하고, 탄소수 2~18 의 옥시알킬렌기를 나타낸다. Y¹ 은 직접 결합 또는 유기 잔기를 나타낸다. n 은 동일 또는 상이하고, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 5~1000 의 수이다. m 은 1~50 의 정수이다) 로 나타내는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 화합물의 존재하, 비닐계 단량체 성분을 중합하는 공정을 포함하는 다분기 폴리

알킬렌글리콜계 중합체의 제조 방법.

[0023] (3) 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 티올 화합물로서,

[0024] 그 티올 화합물은 폴리알킬렌글리콜 사슬이 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기에 결합하고, 또한 그 폴리알킬렌글리콜 사슬의 타말단의 적어도 1 개가 카르보닐기를 갖는 기를 개재하여 메르캅토기에 결합한 구조를 갖는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물.

[0025] (4) 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물을 제조하는 방법으로서,

[0026] 그 제조 방법은 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물에 알킬렌옥사이드를 부가하여 이루어지는 화합물과, 카르복실기를 갖는 티올 화합물을 탈수 축합시키는 공정을 포함하는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 제조 방법.

[0027] (5) 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 포함하는 분산제.

[0028] (6) 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 포함하는 시멘트 혼화제.

[0029] (7) 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 포함하는 시멘트 조성물.

[0030] 이하에 본 발명을 상세하게 기술한다.

[0031] <다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체>

[0032] 본 발명의 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체는 폴리알킬렌글리콜 사슬이 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기에 결합하고, 또한 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬의 타말단의 적어도 1 개에 있어서의 말단 산소 원자가 비닐계 단량체 성분 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체의 주사슬 말단과, 직접 결합 또는 유기 잔기를 개재하여 결합한 구조를 갖는 것이다.

[0033] 이하에서는, 본 발명의 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 「중합체 (i)」이라고도 하고, 그 중합체 (i) 에 포함되는, 폴리알킬렌글리콜 사슬이 직접 결합 또는 유기 잔기를 개재하여 결합하게 되는 비닐계 단량체 성분 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체를 「중합체 (ii)」라고도 한다. 또, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (즉, 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기와, 유기 잔기에 결합하는 폴리알킬렌글리콜 사슬) 을 「폴리알킬렌글리콜 사슬 (1)」이라고도 한다.

[0034] 상기 중합체 (i) 은 다분기 구조를 갖는데, 여기서 말하는 다분기 구조란, 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기를 기점으로 하여 방사선상으로 분지된 구조인 것을 의미한다. 즉, 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기를 기점으로 하여, 거기에서 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 을 개재하여, 또는 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 및 유기 잔기를 개재하여, 상기 중합체 (ii) 가 결합한 구조를 의미한다. 이러한 다분기 구조를 갖는 본 발명의 중합체는 특히 시멘트 분산 성능이 우수하고, 또한 신규 중합체이기 때문에 앞으로 여러 가지 분야에 응용할 수 있는 가능성을 갖는 것이다.

[0035] 상기 중합체 (i) 에 있어서, 활성 수소를 갖는 화합물의 잔기란, 활성 수소를 갖는 화합물의 잔기란, 활성 수소를 갖는 화합물로부터 활성 수소를 제거한 구조를 갖는 기를 의미하고, 그 활성 수소란, 알킬렌옥사이드를 부가할 수 있는 수소를 의미한다. 이러한 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기는 1 종이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.

[0036] 상기 활성 수소를 갖는 화합물의 활성 수소수는 공업적인 제조 효율의 관점에서 3 개 이상인 것이 적당하고, 또한, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물을 사용하여 중합을 실시할 때의 중합성의 관점에서, 50 개 이하인 것이 바람직하다. 상기 활성 수소수의 하한값으로는, 바람직하게는 4 개이고, 보다 바람직하게는 5 개이고, 또한, 상한값으로는, 보다 바람직하게는 20 개이고, 더욱 바람직하게는 10 개이다.

[0037] 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기로는, 구체적으로는, 예를 들어 다가 알코올의 수산기로부터 활성 수소를 제거한 구조를 갖는 다가 알코올 잔기, 다가 아민의 아미노기로부터 활성 수소를 제거한 구조를 갖는 다가 아민 잔기, 다가 이민의 이미노기로부터 활성 수소를 제거한 구조를 갖는 다가 이민 잔기, 다가 아미드 화합물의 아미드기로부터 활성 수소를 제거한 구조를 갖는 다가 아미드 잔기 등이 바람직하다. 그 중에서도, 다가 아민 잔기, 폴리알킬렌이민 잔기 및 다가 알코올 잔기가 바람직하다. 즉, 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기는 다가 아민 잔기, 폴리알킬렌이민 잔기 및 다가 알코올 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 다가 화합물 잔기인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 각종 용도에 바람직한 화합물로 하는

것이 가능해진다.

- [0038] 또, 활성 수소를 갖는 화합물 잔기의 형태로는, 사슬형, 분기형, 3 차원형으로 가교된 구조 중 어느 것이어도 된다.
- [0039] 상기 활성 수소를 갖는 화합물의 잔기의 바람직한 형태에 있어서, 다가 아민 (폴리아민) 으로는, 1 분자 중에 평균 3 개 이상의 아미노기를 갖는 화합물이면 되고, 예를 들어 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 2-에틸부틸아민, 옥틸아민, 디메틸아민, 디프로필아민, 디메틸에탄올아민, 디부틸아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 시클로부틸아민, 시클로헥실아민, 라우릴아민 등의 알킬아민 ; 알릴아민 등의 알킬렌아민 ; 아닐린, 디페닐아민 등의 방향족 아민 ; 암모니아, 우레아, 티오우레아 등의 질소 화합물 등의 모노아민 화합물의 1 종 또는 2 종 이상을 통상적인 방법에 의해 중합하여 얻어지는 단독 중합체나 공중합체 등이 바람직하다. 이러한 화합물에 의해, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 다가 아민 잔기가 형성되게 된다. 또한, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 디프로필렌트리아민, 트리프로필렌테트라민, 테트라프로필렌펜타민 등이어도 되고, 이들 폴리아민에서는, 통상, 구조 중에 제 3 급 아미노기 외에, 활성 수소 원자를 갖는 제 1 급 아미노기나 제 2 급 아미노기 (이미노기) 를 갖게 된다.
- [0040] 이들 중에서도, 폴리알킬아민을 사용하는 것이 바람직하고, 폴리알킬아민을 구성하는 알킬아민으로는, 라우릴아민 등의 탄소수 8~18 의 알킬아민이 바람직하다.
- [0041] 또한 상기 폴리알킬렌아민으로는, 1 분자 중에 평균 3 개 이상의 이미노기를 갖는 화합물이면 되고, 예를 들어 에틸렌아민, 프로필렌아민, 1,2-부틸렌아민, 2,3-부틸렌아민, 1,1-디메틸에틸렌아민 등의 탄소수 2~8 의 알킬렌아민의 1 종 또는 2 종 이상을 통상적인 방법에 의해 중합하여 얻어지는 단독 중합체나 공중합체 등이 바람직하다. 이러한 화합물에 의해, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 폴리알킬렌아민 잔기가 형성되게 된다. 또, 폴리알킬렌아민은 중합에 의해 3 차원으로 가교되고, 통상, 구조 중에 제 3 급 아미노기 외에, 활성 수소 원자를 갖는 제 1 급 아미노기나 제 2 급 아미노기 (이미노기) 를 갖게 된다.
- [0042] 이들 중에서도, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물이 발휘하는 성능의 관점에서, 에틸렌아민이 주체를 차지하는 폴리알킬렌아민인 것이 보다 바람직하다.
- [0043] 이 경우의 「주체」란, 폴리알킬렌아민이 2 종 이상의 알킬렌아민에 의해 형성될 때, 전체 알킬렌아민의 존재수에 있어서, 대부분을 차지하는 것을 의미한다. 본 발명에 있어서는, 폴리알킬렌아민 사슬을 형성하는 알킬렌아민에 있어서, 대부분을 차지하는 것이 에틸렌아민인 것에 의해, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 친수성이 향상되고, 많은 용도에 바람직한 것이 된다는 작용 효과가 충분히 발휘되므로, 상기 작용 효과가 충분히 발휘될 정도로, 폴리알킬렌아민 사슬 (폴리알킬렌아민 잔기) 을 형성하는 알킬렌아민으로서 에틸렌아민을 사용함으로써, 상기에서 말하는 「대부분을 차지한다」는 것이 된다. 「대부분을 차지한다」는 것을 전체 알킬렌아민 100 몰% 중의 에틸렌아민의 몰% 로 나타내면, 50~100 몰% 인 것이 바람직하다. 50 몰% 미만이면, 폴리알킬렌아민 사슬의 친수성이 충분하지는 않게 될 우려가 있다. 보다 바람직하게는 60 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 70 몰% 이상, 특히 바람직하게는 80 몰% 이상, 가장 바람직하게는 90 몰% 이상이다.
- [0044] 상기 폴리알킬렌아민 사슬 1 개당 알킬렌아민의 평균 중합수로는, 2 이상인 것이 바람직하고, 또한, 300 이하인 것이 바람직하다. 이러한 범위로 함으로써, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 구조에서 기인된 작용 효과를 보다 충분히 발휘하는 것이 가능해져, 예를 들어 시멘트 분산 성능을 발휘하여 시멘트 혼화제 등의 용도에 바람직한 것으로 할 수 있다. 하한값으로는, 보다 바람직하게는 3 이고, 더욱 바람직하게는 5 이고, 특히 바람직하게는 10 이다. 또한, 상한값으로는, 보다 바람직하게는 200 이고, 더욱 바람직하게는 100 이고, 특히 바람직하게는 50 이고, 가장 바람직하게는 25 이다. 또, 디에틸렌트리아민의 평균 중합수는 2, 트리에틸렌테트라민의 평균 중합수는 3 이 된다.
- [0045] 상기 다가 아민 및 폴리알킬렌아민의 수평균 분자량으로는 100~100000 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 300~50000, 더욱 바람직하게는 600~10000 이고, 특히 바람직하게는 800~5000 이다.
- [0046] 상기 다가 알코올로는, 1 분자 중에 평균 3 개 이상의 수산기를 함유하는 화합물이면 되는데, 탄소, 수소 및 산소의 3 개의 원소로 구성되는 화합물인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 폴리글리시톨, 글리세린, 폴리글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 1,3,5-펜타트리올, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 소르비톨, 소르비탄, 소르비톨글리세린 축합물, 아도니톨, 아라비톨, 자일리톨, 만니톨 등이 바람직하다. 또한, 당류로서, 글루코오스, 프룩토오스, 만노오스, 인도오스, 소르보오스, 갈락토오스, 탈로오스

스, 타가토오스, 갈락토오스, 아로오스, 프시코오스, 알트로오스 등의 헥소스류의 당류 ; 아라비노오스, 리불로오스, 리보오스, 자일로오스, 자일룰로오스, 릭소오스 등의 펜토오스류의 당류 ; 트레오스, 에리톨로오스, 에리트로오스 등의 테트로오스류의 당류 ; 람노오스, 셀로비오스, 말토오스, 이소말토오스, 트레할로오스, 수크로오스, 라피노오스, 겐티아노오스, 멜레지토오스 등의 기타 당류 ; 이들의 당알코올, 당산 (당류 ; 글루코오스, 당알코올 ; 글루시트, 당산 ; 글루콘산) 등도 바람직하다. 또한, 이들 예시 화합물의 부분 에테르화물이나 부분 에스테르화물 등의 유도체도 바람직하다. 이러한 화합물에 의해, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 다가 알코올 잔기가 형성되게 된다.

[0047] 이들 중에서도, 공업적인 생산 효율의 관점에서, 보다 바람직하게는 트리메틸올프로판이나 소르비톨이다.

[0048] 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기로는, 2 이상의, 직접 또는 유기 잔기를 개재하여 중합체 (ii) 에 결합한 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 에 결합하게 된다. 즉, 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물이 결합하는 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 수는 2 이상이 적당하다. 이 경우, 본 발명의 중합체 (i) 이 상기 서술한 다분기 구조를 갖게 된다. 바람직하게는 3 이상이다.

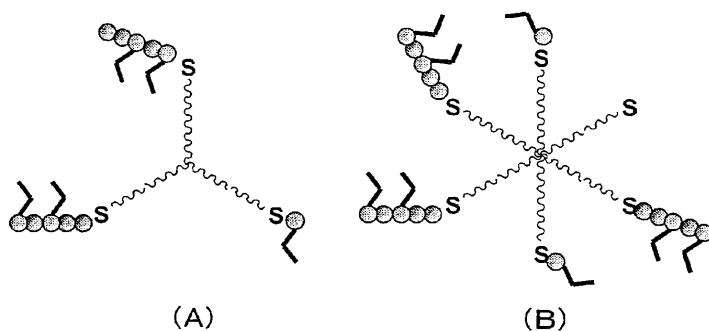
[0049] 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물이 결합하는 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 수로는 또한, 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물 중의 활성 수소수와 동등한 것이 바람직하다. 즉, 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물 중의 활성 수소 원자 모두에 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 이 결합한 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 더욱 우수한 분산 성능을 발휘할 수 있는 시멘트 혼화제를 제공하는 것이 가능해지므로, 여러 가지 용도에 적용 가능한 화합물로 할 수 있다.

[0050] 여기서, 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물이 결합하는 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 수가 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물 중의 활성 수소수와 동등한 경우의 구조를 모식적으로 나타내면, 이하와 같이 나타낼 수 있다.

[0051] 하기 식 (A) 는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기가 글리세린 잔기 (다가 알코올 잔기) 이고, 글리세린이 갖는 활성 수소 모두에, 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 과, 황 원자를 포함하는 유기 잔기를 개재하여 중합체 (ii) 가 결합한 구조를 모식적으로 나타낸 것이다.

[0052] 또한 하기 식 (B) 는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기가 소르비톨 잔기 (다가 알코올 잔기) 이고, 소르비톨이 갖는 활성 수소 모두에, 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 과, 황 원자를 포함하는 유기 잔기를 개재하여 중합체 (ii) 가 결합한 구조를 모식적으로 나타낸 것이다.

[0053] [화학식 2]



[0054]

[0055] 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 에 있어서는, 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기에, 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 이 결합하게 된다.

[0056] 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 로는, 탄소수 2 이상의 알킬렌옥사이드로 구성되는 것 (폴리알킬렌옥사이드) 이면 되고, 그 알킬렌옥사이드로는, 탄소수 2~18 의 알킬렌옥사이드가 바람직하다. 보다 바람직하게는, 탄소수 2~8 의 알킬렌옥사이드이고, 예를 들어 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드, 이소부틸렌옥사이드, 1-부텐옥사이드, 2-부텐옥사이드, 트리메틸에틸렌옥사이드, 테트라메틸렌옥사이드, 테트라메틸에틸렌옥사이드, 부타디엔모노옥사이드, 옥틸렌옥사이드 등을 들 수 있다. 또, 디펜탄에틸렌옥사이드, 디헥산에틸렌옥사이드 등의 지방족 에폭사이드 ; 트리메틸렌옥사이드, 테트라메틸렌옥사이드, 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 옥틸렌옥사이드 등의 지환 에폭사이드 ; 스티렌옥사이드, 1,1-디페닐에틸렌옥사이드 등의 방향족 에폭사이드 등을 사용할 수도 있다.

- [0057] 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 을 구성하는 알킬렌옥사이드로는, 본 발명의 중합체 (i) 에 요구되는 용도 등에 따라 적절히 선택하는 것이 바람직하고, 예를 들어 시멘트 혼화제 성분의 제조를 위해 사용하는 경우에는, 시멘트 입자와의 친화성의 관점에서, 탄소수 2~8 정도의 비교적 단사슬의 알킬렌옥사이드 (옥시알킬렌기) 가 주체인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드 등의 탄소수 2~4 의 알킬렌옥사이드가 주체인 것이고, 더욱 바람직하게는 에틸렌옥사이드가 주체인 것이다.
- [0058] 여기서 말하는 「주체」란, 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 이 2 종 이상의 알킬렌옥사이드에 의해 구성될 때, 전체 알킬렌옥사이드의 존재수에 있어서, 대부분을 차지하는 것을 의미한다. 「대부분을 차지한다」는 것을 전체 알킬렌옥사이드 100 몰% 중의 에틸렌옥사이드의 몰% 로 나타낼 때, 50~100 몰% 가 바람직하다. 이것에 의해, 보다 높은 친수성을 갖게 된다. 보다 바람직하게는 60 몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 70 몰% 이상, 특히 바람직하게는 80 몰% 이상, 가장 바람직하게는 90 몰% 이상이다.
- [0059] 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 이 2 종 이상의 알킬렌옥사이드에 의해 구성되는 경우에는, 2 종 이상의 알킬렌옥사이드가 랜덤 부가, 블록 부가, 교호 부가 등의 어느 형태로 부가된 것이어도 되고, 또, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 이 상기 중합체 (i) 1 분자 중에 복수 존재하는 경우에는, 이들은 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0060] 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 에 있어서는, 예를 들어 시멘트 혼화제에 배합하여 시멘트 조성물을 제조한 경우, 그 점성이나 딱딱한 감을 저감시킬 수 있다는 등의 관점에서, 그 사슬 중에 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기를 도입하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 에 어느 정도의 소수성이 부여되고, 시멘트 입자에 약간의 구조 (네트워크) 를 야기하는 것이 가능해진다. 이 경우, 상기 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기의 함유 비율은, 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 을 구성하는 전체 옥시알킬렌기 (알킬렌글리콜 단위) 100 몰% 에 대하여, 1 몰% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 5 몰% 이상, 특히 바람직하게는 7 몰% 이상이다. 또, 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기를 지나치게 도입하면, 소수성이 지나치게 높아져, 예를 들어 시멘트 입자의 분산 성능을 보다 충분히 높일 수 없을 우려가 있기 때문에, 50 몰% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 20 몰% 이하, 특히 바람직하게는 10 몰% 이하이다.
- [0061] 또, 상기 중합체 (i) 에 요구되는 용도에 따라서는, 탄소수 3 이상의 알킬렌옥사이드를 포함하지 않는 양태가 바람직한 경우도 있다.
- [0062] 상기 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기로는, 도입의 용이성, 시멘트 입자와의 친화성 등의 관점에서, 탄소수 3~18 의 옥시알킬렌기가 바람직하다. 그 중에서도, 탄소수 3~8 의 옥시알킬렌기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 3 의 옥시프로필렌이나 탄소수 4 의 옥시부틸렌기 등이다.
- [0063] 또 상기 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기는 블록상으로 도입되어 있어도 되고, 랜덤상으로 도입되어 있어도 되는데, (탄소수 2 이상의 옥시알킬렌기로 이루어지는 (폴리)알킬렌글리콜 사슬)-(탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기로 이루어지는 (폴리)알킬렌글리콜 사슬)-(탄소수 2 이상의 옥시알킬렌기로 이루어지는 (폴리)알킬렌글리콜 사슬) 과 같이 블록상으로 도입되는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 보다 높은 분산성을 발휘하는 것이 가능하게 된다.
- [0064] 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 에 있어서는 알킬렌옥사이드의 평균 반복수 (옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수) n 으로는 5~1000 인 것이 바람직하다. 5 이상의 수로 함으로써, 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 에 기초하는 성능을 충분히 발휘시키는 것이 가능해지고, 또한, n 이 1000 을 초과하는 경우에는, 원료 화합물의 점성이 증대되거나, 반응성이 충분하지는 않게 되는 등, 작업성 면에서 바람직한 것이 되지 않을 우려가 있다. 상기 평균 반복수의 하한값으로는, 보다 바람직하게는 7, 더욱 바람직하게는 10 이고, 상한값으로는, 보다 바람직하게는 800 이고, 더욱 바람직하게는 600 이다.
- [0065] 또, 상기 알킬렌옥사이드의 평균 반복수 (옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수) 란, 상기 중합체 (i) 이 갖는 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 1 몰 중에 있어서 부가되어 있는 알킬렌옥사이드의 몰수의 평균값을 의미한다.
- [0066] 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 에 있어서는, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 타말단의 적어도 1 개에 있어서의 말단 산소 원자가 상기 중합체 (ii) 의 주사슬 말단과, 직접 결합하거나, 또는 유기 잔기를 개재하여 결합하게 된다. 그 중에서도, 유기 잔기를 개재하여 결합하는 형태인 것이 바람직하다.
- [0067] 상기 유기 잔기로는, 분자량이 1000 이하의 기인 것이 바람직하다. 1000 을 초과하면, 그 기 자체가 가수분

해되기 쉬워지고, 안정적으로 중합체 (ii) 와 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 을 결합하지 못할 우려가 있고, 또, 그 기의 도입이 곤란해져 경제성이 저해될 우려가 있다. 보다 바람직하게는 500 이하이고, 더욱 바람직하게는 300 이하이다.

[0068] 상기 유기 잔기로는 또한, 황 원자를 포함하는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들어 $-S-Y^2-COO-$, $-S-Y^2-CO-$, $-S-Y^2-CO-NH-$, $-S-Y^2-CO-NH-CH_2-CH_2-$, $-S-Y^2-$, $-S-Y^2-O-$, $-S-Y^2-N-$, $-S-Y^2-S-$ 등인 것이 바람직하다.

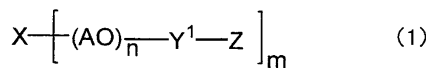
여기서, Y^2 는 2 개의 유기 잔기이고, 바람직하게는 탄소수 1~18 의 직사슬형, 분기형 또는 고리형의 알킬렌기나, 탄소수 6~11 의 방향족기 (페닐기, 알킬페닐기, 피리디닐기, 티오펜, 피롤, 푸란, 티아졸 등) 등이고, 예를 들어 수산기, 아미노기, 아세틸아미노기, 시아노기, 카르보닐기, 카르복실기, 할로젠기, 술폰기, 니트로기, 포르밀기 등의 치환기로 일부 치환되어 있어도 되는 기이다.

[0069] 이와 같이 상기 유기 잔기가 황 원자를 갖는 경우에는, 그 황 원자를 개재하여 상기 중합체 (ii) 의 주사슬 말단이 결합하는 것이 바람직하다. 이러한 형태에서는, 후술하는 바와 같이, 그 제조시에, 황 원자의 반응성에서 기인되어 황 원자를 개재하여 단량체가 차례 차례 부가되고, 중합체 (ii) 부위를 형성하게 되므로, 제조에 유리하다.

[0070] 상기 황 원자를 포함하는 유기 잔기 중에서도, 카르보닐기 ($-C(O)-$) 또는 아미드기 ($-N(H)-C(O)-$) 를 포함하는 것이 바람직하고, 이와 같이 상기 유기 잔기가 추가로 카르보닐기 또는 아미드기를 포함하는 형태도 또한 본 발명의 바람직한 형태의 하나이다. 이러한 형태는 제조가 용이하고, 또한 저비용으로 제조할 수 있기 때문에, 공업 생산적으로 유용하다. 이 경우, 상기 유기 잔기와 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 결합 부위에 있어서는, 카르보닐기 (아미드기 중의 $-CO$ 기를 포함한다) 에 포함되는 탄소 원자와, 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 말단 산소 원자가 인접하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 중합체 (i) 은 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 과 Y^2 가 에스테르 결합 또는 아미드 결합을 개재하여 결합한 것이 바람직하다.

[0071] 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 의 바람직한 형태는 하기 일반식 (1) :

[0072] [화학식 3]



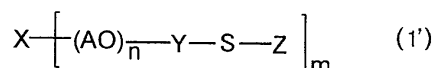
[0073]

[0074] (식 중, X 는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기를 나타낸다. AO 는 동일 또는 상이하고, 탄소수 2~18 의 옥시알킬렌기를 나타낸다. Y^1 은 직접 결합 또는 유기 잔기를 나타낸다. Z 는 비닐계 단량체 성분 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체이다. n 은 동일 또는 상이하고, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 5~1000 의 수이다. m 은 1~50 의 정수이다) 로 나타내는 구조를 갖는 형태이다.

[0075] 상기 일반식 (1) 에 있어서, X 로 나타내는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기, AO 로 나타내는 탄소수 2~18 의 옥시알킬렌기, Y^1 중의 유기 잔기, Z 로 나타내는 중합체, 및 n 으로 나타내는 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수에 관해서는, 상기 서술한 바와 같다. 또한, m 은 상기 X 로 나타내는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물이 결합하는, 직접 또는 유기 잔기를 개재하여 상기 중합체 (ii) 에 결합한 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 수를 나타내고, 이것에 관해서도 상기 서술한 바와 같다.

[0076] 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 의 보다 바람직한 형태는 하기 일반식 (1') :

[0077] [화학식 4]



[0078]

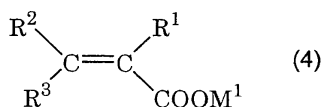
[0079] (식 중, X, AO, Z, n 및 m 은 각각 상기 일반식 (1) 에 있어서의 각 기호와 동일하다. Y 는 카르보닐기 또는 아미드기를 갖는 유기 잔기를 나타내고, AO 로 나타내는 옥시알킬렌기의 말단 산소 원자와, 카르보닐기 또는 아미드기 중의 탄소 원자가 인접하게 된다) 로 나타내는 구조를 갖는 형태이다.

[0080] 상기 중합체 (ii) 로는, 1 종의 중합체이어도 되고, 2 종 이상의 중합체의 혼합물이어도 되는데, 그것을 형성하

는 비닐계 단량체 성분으로는, 불포화 카르복실산계 단량체를 필수로 포함하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 중합체의 친수성이 향상되고, 각종 용도에 따라 유용한 것으로 하는 것이 가능해진다. 또한, 시멘트 혼화제 등의 용도에 사용하는 경우에는, 분산 성능을 보다 높이기 위해, 상기 비닐계 단량체 성분은 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체를 포함하는 것이 바람직하다. 이 경우에는, 다분기 구조에서 기인되는 입체 반발에, 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체에서 유래되는 폴리알킬렌글리콜 사슬(이하, 이 폴리알킬렌글리콜 사슬을 「폴리알킬렌글리콜 사슬(2)」라고 한다)의 입체 반발이 더해지고, 그 상승 효과에 의해, 시멘트 입자를 분산시키는 성능이 비약적으로 향상되는 것으로 생각된다. 보다 바람직하게는, 상기 비닐계 단량체 성분이 불포화 카르복실산계 단량체 (a)와 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체 (b)를 포함하는 형태이다. 즉, 상기 중합체 (ii)가 불포화 카르복실산계 단량체 (a) 유래의 구성 단위와 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체 (b) 유래의 구성 단위를 포함하는 형태인 것이 바람직하다.

[0081] 상기 불포화 카르복실산계 단량체 (a) (이하, 간단히 「단량체 (a)」라고도 한다)로는, 예를 들어 하기 식 (4) :

[0082] [화학식 5]



[0083]

[0084] (식 중, R^1 , R^2 및 R^3 은 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 메틸기 또는 $(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 를 나타낸다. 또, $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 는 $-\text{COOM}^1$ 또는 다른 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 와 무수물을 형성하고 있어도 된다. x 는 0~2의 정수이다.

M^1 및 M^2 는 동일 또는 상이하고, 수소 원자, 1가 금속, 2가 금속, 3가 금속, 제4급 암모늄염기 또는 유기 아민염기를 나타낸다)로 나타내는 화합물이 바람직하다.

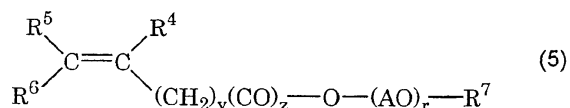
[0085] 또, 상기 단량체 (a) 유래의 구성 단위란, 중합 반응에 의해 일반식 (4)로 나타내는 단량체 (a)의 중합성 2중 결합이 개방된 구조(2중 결합($\text{C}=\text{C}$)이 단결합($-\text{C}-\text{C}-$)이 된 구조)에 상당한다.

[0086] 상기 일반식 (4)에 있어서, M^1 및 M^2 로 나타내는 금속 원자로는, 예를 들어 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 알칼리 금속 원자 등의 1가 금속 원자; 칼슘, 마그네슘 등의 알칼리 토금속 원자 등의 2가 금속 원자; 알루미늄, 철 등의 3가 금속 원자를 들 수 있다. 또, 유기 아민염기로는, 예를 들어 에탄올아민기, 디에탄올아민기, 트리에탄올아민기 등의 알칸올아민기나, 트리에틸아민기 등을 들 수 있다.

[0087] 상기 일반식 (4)로 나타내는 불포화 카르복실산계 단량체의 구체예로는, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등의 모노카르복실산계 단량체; 말레산, 이타콘산, 푸마르산 등의 디카르복실산계 단량체; 이들 카르복실산의 무수물 또는 염(예를 들어, 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 3가 금속염, 암모늄염, 유기 아민염)등을 들 수 있다. 그 중에서도, 중합성의 관점에서, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 무수 말레산 및 이들의 염이 바람직하고, 아크릴산, 메타크릴산 및 이들의 염이 보다 바람직하다.

[0088] 상기 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체 (b) (이하, 간단히 「단량체 (b)」라고도 한다)로는, 예를 들어 하기 식 (5) :

[0089] [화학식 6]



[0090]

[0091] (식 중, R^4 , R^5 및 R^6 은 동일 또는 상이하고, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^7 은 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 탄화수소기를 나타낸다. AO는 동일 또는 상이하고, 탄소수 2~18의 옥시알킬렌기의 1종 또는 2종 이상을 나타낸다. 또, AO로 나타내는 옥시알킬렌기가 2종 이상 있는 경우, 당해 기는 블록상으로 도입되어 있어도 되고, 랜덤상으로 도입되어 있어도 된다. y 는 0~2의 정수이다. z 는 0 또는 1이다. r 은 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 1~300의 수이다)로 나타내는 화합물이 바람직하다.

다.

- [0092] 또, 상기 단량체 (b) 유래의 구성 단위란, 중합 반응에 의해 일반식 (5) 로 나타내는 단량체 (b) 의 중합성 2 중 결합이 개방된 구조 (2 중 결합 (C=C) 이 단결합 (-C-C-) 이 된 구조) 에 상당한다.
- [0093] 상기 일반식 (5) 에 있어서, R^7 로 나타내는 말단기 중, 탄소수 1~20 의 탄화수소기로는, 탄소수 1~20 의 지방족 알킬기, 탄소수 3~20 의 지환식 알킬기, 탄소수 2~20 의 알케닐기, 탄소수 2~20 의 알키닐기, 탄소수 6~20 의 아릴기 등을 들 수 있다.
- [0094] 상기 R^7 로 나타내는 말단기로는, 시멘트 혼화제 용도에 사용하는 경우에는, 시멘트 입자의 분산성의 관점에서 친수성기인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 수소 원자 또는 탄소수 1~8 의 탄화수소기가 바람직하다. 보다 바람직하게는, 수소 원자 또는 탄소수 1~6 의 탄화수소기이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1~3 의 탄화수소기이고, 특히 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이다.
- [0095] 또한 상기 일반식 (5) 에 있어서, $(AO)_r$ 로 나타내는 폴리알킬렌글리콜 사슬 (2) 는 주로 탄소수 2 의 옥시에틸렌기 (에틸렌옥사이드) 로 구성되는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 얻어지는 중합체 (ii) 가 충분히 친수성이 되고, 본 발명의 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체에 충분한 수용성 및 시멘트 입자의 분산 성능이 부여되게 된다.
- [0096] 여기서, 「주로」란, 예를 들어 폴리알킬렌글리콜 사슬 (2) 를 구성하는 전체 옥시알킬렌기 (알킬렌글리콜 단위) 100 몰% 중의 옥시에틸렌기를 몰% 로 나타낼 때, 50~100 몰% 가 되는 것이 바람직하다. 50 몰% 미만이면, 옥시알킬렌기의 친수성이 충분하지는 않게 되고, 시멘트 입자의 분산 성능을 충분히 부여하지 못할 우려가 있다. 보다 바람직하게는 60 몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 70 몰% 이상이고, 특히 바람직하게는 80 몰% 이상이고, 가장 바람직하게는 90 몰% 이상이다.
- [0097] 상기 $(AO)_r$ 로 나타내는 폴리알킬렌글리콜 사슬 (2) 로는 또한, 그 일부에, 보다 소수성이 높은 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기를 포함하는 것이어도 된다. 이러한 소수성기가 도입되면, 시멘트 혼화제 (분산제) 로서 사용한 경우, 수용액 중에서 폴리알킬렌글리콜 사슬 (2) 끼리가 가벼운 소수적 상호 작용을 나타냄으로써, 시멘트 조성물의 점성이 조정되고, 작업성이 개선되는 경우가 있기 때문이다. 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기를 도입하는 경우, 그 도입량으로는, 예를 들어 폴리알킬렌글리콜 사슬 (2) 를 구성하는 전체 옥시알킬렌기 (알킬렌글리콜 단위) 100 몰% 에 대하여, 충분한 수용성을 유지하기 위해서는, 50 몰% 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 25 몰% 이하이고, 더욱 바람직하게는 10 몰% 이하이다. 또한, 작업성의 개선을 위해, 1 몰% 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 2.5 몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 5 몰% 이상이다.
- [0098] 상기 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기로는, 제조 용이성의 관점에서, 프로필렌옥사이드기 및 부틸렌옥사이드기가 바람직하고, 그 중에서도, 프로필렌옥사이드기가 보다 바람직하다.
- [0099] 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (2) 가 탄소수 2 의 옥시에틸렌기와 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기로 구성되는 경우, 이들 배열은 랜덤이어도 되고, 블록이어도 되는데, 블록 배열로 하면, 랜덤 배열에 비교하여, 친수성 블록의 친수성은 보다 강하게 발현되고, 소수성 블록의 소수성은 보다 강하게 발현되는 듯 하고, 결과적으로, 시멘트 조성물의 분산성이나 작업성이 보다 개선되기 때문에 바람직하다. 특히, (탄소수 2 의 옥시에틸렌기)-(탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기)-(탄소수 2 의 옥시에틸렌기) 와 같이, A-B-A 블록상으로 배열하는 것이 바람직하다.
- [0100] 상기 일반식 (5) 에 있어서의 r 은 1~300 의 수인데, 300 을 초과하면, 제조 상의 문제가 발생할 우려가 있고, 또, 시멘트 혼화제로서 사용했을 때 시멘트 조성물의 점성이 높아져 작업성이 충분하지는 않게 될 우려가 있다. 제조상의 관점에서, r 은 300 이하가 적당하고, 바람직하게는 200 이하, 보다 바람직하게는 150 이하, 더욱 바람직하게는 100 이하, 특히 바람직하게는 75 이하, 가장 바람직하게는 50 이하이다. 또한, 시멘트 입자를 강하게 분산시키는 관점에서, r 은 4 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 6 이상, 더욱 바람직하게는 10 이상, 특히 바람직하게는 25 이상이다.
- [0101] 상기 일반식 (5) 로 나타내는 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체의 구체예로는, 예를 들어 불포화 알코올폴리알킬렌글리콜 부가물, 폴리알킬렌글리콜에스테르계 단량체를 들 수 있다.
- [0102] 상기 불포화 알코올폴리알킬렌글리콜 부가물로는, 불포화기를 갖는 알코올에 폴리알킬렌글리콜 사슬이 부가한 구조를 갖는 화합물이면 된다.

- [0103] 상기 폴리알킬렌글리콜에스테르계 단량체로는, 불포화기와 폴리알킬렌글리콜 사슬이 에스테르 결합을 개재하여 결합된 구조를 갖는 단량체이면 되고, 불포화 카르복실산폴리알킬렌글리콜에스테르계 화합물이 바람직하고, 그 중에서도, (알콕시)폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트가 바람직하다.
- [0104] 상기 불포화 알코올폴리알킬렌글리콜 부가물로는, 예를 들어 비닐알코올알킬렌옥사이드 부가물, (메트)알릴알코올알킬렌옥사이드 부가물, 3-부텐-1-올알킬렌옥사이드 부가물, 이소프렌알코올(3-메틸-3-부텐-1-올)알킬렌옥사이드 부가물, 3-메틸-2-부텐-1-올알킬렌옥사이드 부가물, 2-메틸-3-부텐-2-올알킬렌옥사이드 부가물, 2-메틸-2-부텐-1-올알킬렌옥사이드 부가물, 2-메틸-3-부텐-1-올알킬렌옥사이드 부가물이 바람직하다.
- [0105] 상기 불포화 알코올폴리알킬렌글리콜 부가물로서 구체적으로는, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜모노비닐에테르, 폴리에틸렌글리콜모노알릴에테르, 폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-프로페닐)에테르, 폴리에틸렌글리콜모노(2-부테닐)에테르, 폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-2-부테닐)에테르, 폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-3-부테닐)에테르, 폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-부테닐)에테르, 폴리에틸렌글리콜모노(1,1-디메틸-2-프로페닐)에테르, 폴리에틸렌폴리프로필렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 에톡시폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 1-프로폭시폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 시클로헥실옥시폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 페녹시폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노알릴에테르, 에톡시폴리에틸렌글리콜모노알릴에테르, 페녹시폴리에틸렌글리콜모노알릴에테르, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-프로페닐)에테르, 에톡시폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-프로페닐)에테르, 페녹시폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-프로페닐)에테르 등이 바람직하다.
- [0106] 상기 (알콕시)폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트로는, 예를 들어 알코올류에 탄소수 2~18 의 알킬렌옥사이드기를 1~25 몰 부가한 알콕시폴리알킬렌글리콜류, 특히 에틸렌옥사이드가 주체인 알콕시폴리알킬렌글리콜류와, (메트)아크릴산의 에스테르화물이 바람직하다.
- [0107] 상기 알코올류로는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 옥탄올, 2-에틸-1-헥산올, 노닐알코올, 라우릴알코올, 세틸알코올, 스테아릴알코올 등의 탄소수 1~30 의 지방족 알코올류 ; 시클로헥산올 등의 탄소수 3~30 의 지환족 알코올류 ; (메트)알릴알코올, 3-부텐-1-올, 3-메틸-3-부텐-1-올 등의 탄소수 3~30 의 불포화 알코올류 등을 들 수 있다.
- [0108] 상기 에스테르화물로서 구체적으로는, 이하에 나타내는 (알콕시)폴리에틸렌글리콜(폴리) (탄소수 2~4 의 알킬렌글리콜) (메트)아크릴산에스테르류 등이 바람직하다.
- [0109] 메톡시폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 메톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 메톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 메톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 에톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 에톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 에톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 프로폭시폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 프로폭시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 프로폭시{폴리에틸렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 프로폭시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트,
- [0110] 부톡시폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 부톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 부톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 부톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 펜톡시폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 펜톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 펜톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 펜톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 헥소시폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 헥소시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 헥소시{폴리에틸렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 헥소시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트,
- [0111] 헵톡시폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 헵톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜}모노(메트)아크

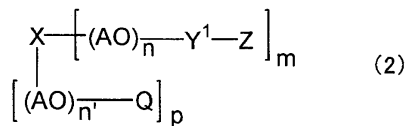
릴레이트, 헵톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 헵톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 옥톡시폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 옥톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 옥톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 옥톡시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 노나녹시폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 노나녹시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 노나녹시{폴리에틸렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트, 노나녹시{폴리에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜(폴리)부틸렌글리콜}모노(메트)아크릴레이트.

- [0112] 상기 중합체 (ii) 를 얻기 위해 사용되는 비닐계 단량체 성분에는 또한, 상기 서술한 불포화 카르복실산계 단량체 (a) 및 불포화 폴리알킬렌글리콜계 단량체 (b) 이외의 그 밖의 공중합 가능한 단량체 (이하, 「단량체 (c)」라고도 한다) 를 포함하고 있어도 된다.
- [0113] 이 경우, 상기 중합체 (ii) 는 추가로 상기 단량체 (c) 유래의 구성 단위를 포함하게 되는데, 상기 단량체 (c) 유래의 구성 단위란, 중합 반응에 의해 단량체 (c) 가 갖는 중합성 2 중 결합이 개방된 구조 (2 중 결합 (C=C) 이 단결합 (-C-C-) 이 된 구조) 에 상당한다.
- [0114] 상기 단량체 (c) 를 사용하는 경우, 그 함유량으로는, 전체 비닐계 단량체 성분 100 질량% 에 대하여, 30 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 25 질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 20 질량% 이하이다.
- [0115] 상기 단량체 (c) 의 구체예로는, 예를 들어 이하의 화합물 등을 들 수 있고, 이들의 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다.
- [0116] 말레산, 무수 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산 등의 불포화 디카르복실산계 단량체와 탄소 원자수 23~30 의 알코올의 하프에스테르, 디에스테르류 ; 상기 불포화 디카르복실산계 단량체와 탄소 원자수 23~30 의 아민의 하프아미드, 디아미드류 ; 상기 알코올이나 아민에 탄소 원자수 2~18 의 알킬렌옥사이드를 1~500 몰 부가시킨 알킬(폴리)알킬렌글리콜과 상기 불포화 디카르복실산계 단량체의 하프에스테르, 디에스테르류 ; 상기 불포화 디카르복실산계 단량체와 탄소 원자수 5~18 의 글리콜 또는 이들의 글리콜의 부가 몰수 2~500 의 폴리알킬렌글리콜의 하프에스테르, 디에스테르류 ; 말레아민산과 탄소 원자수 5~18 의 글리콜 혹은 이들의 글리콜의 부가 몰수 2~500 의 폴리알킬렌글리콜의 하프아미드류 ;
- [0117] 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, (폴리)에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, (폴리)에틸렌글리콜(폴리)프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트 등의 (폴리)알킬렌글리콜디(메트)아크릴레이트류 ; 헥산디올디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트 등의 다관능 (메트)아크릴레이트류 ; 트리에틸렌글리콜디말레이트, 폴리에틸렌글리콜디말레이트 등의 (폴리)알킬렌글리콜디말레이트류 ; 비닐술포네이트, (메트)알릴술포네이트, 2-(메트)아크릴옥시에틸술포네이트, 3-(메트)아크릴옥시프로필술포네이트, 3-(메트)아크릴옥시-2-하이드록시프로필술포네이트, 3-(메트)아크릴옥시-2-하이드록시프로필술포페닐에테르, 3-(메트)아크릴옥시-2-하이드록시프로필옥시술포벤조에이트, 4-(메트)아크릴옥시부틸술포네이트, (메트)아크릴아미드메틸술포산, (메트)아크릴아미드에틸술포산, 2-메틸프로판술포산(메트)아크릴아미드, 스티렌술포산 등의 불포화 술포산류, 그리고 그들의 1 가 금속염, 2 가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염 ;
- [0118] 메틸(메트)아크릴아미드와 같이 불포화 모노카르복실산류와 탄소 원자수 1~30 의 아민의 아미드류 ; 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-메틸스티렌 등의 비닐 방향족류 ; 1,4-부탄디올모노(메트)아크릴레이트, 1,5-펜탄디올모노(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올모노(메트)아크릴레이트 등의 알칸디올모노(메트)아크릴레이트류 ; 부타디엔, 이소프렌, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2-클로르-1,3-부타디엔 등의 디엔류 ; (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴알킬아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드 등의 불포화 아미드류 ; (메트)아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴 등의 불포화 시안류 ; 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등의 불포화 에스테르류.
- [0119] 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 은 또한 상기 중합체 (ii) 에 결합하지 않는 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖고 있어도 된다.
- [0120] 이러한 폴리알킬렌글리콜 사슬의 말단 (활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기와는 반대측의 말단) 은 예를 들어 수소 원자, 1 가 금속 원자, 2 가 금속 원자, 암모늄기, 유기 아민기, 탄소수 1~30 의 탄화수소기, 옥소

탄화수소기, 아미드탄화수소기, 카르복실탄화수소기, 탄소수 0~30 의 술폰닐 (탄화수소) 기 등 중 어느 것에 결합한 구조를 갖는 것이 바람직하고, 1 분자 내에 2 개 이상의 당해 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 경우에는, 그 말단 구조가 동일해도 되고 상이해도 된다. 이러한 말단 구조 중에서도, 범용성 면에서, 수소 원자 또는 탄소수 1~30 의 탄화수소기, 보다 바람직하게는, 수소 원자 또는 탄소수 1~10 의 탄화수소기에 결합한 구조이고, 탄소수 1~10 의 탄화수소기 중에서도 알킬기나 알킬렌기가 바람직하다.

[0121] 즉, 예를 들어 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 이 상기 일반식 (1) 로 나타내는 중합체인 경우, 그 중합체는 하기 일반식 (2) :

[0122] [화학식 7]



[0123]

[0124] (식 중, X, AO, Y¹, n 및 m 은 상기 일반식 (1) 과 동일하고, n' 는 동일 또는 상이하고, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 1~1000 의 수이고, 바람직한 형태는 상기 n 과 동일한 형태를 들 수 있다. 또, n 과 n' 는 동일해도 되고 상이해도 된다. Q 는 수소 원자 또는 탄소수 1~10 의 알킬기 또는 알킬렌기를 나타낸다. p 는 0 이상의 정수이고, X 로 나타내는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 활성 수소수 및 m 의 수에 의존하여 최대수가 결정되는 수이다) 로 나타내는 화합물이어도 된다.

[0125] 상기 p 는 X 로 나타내는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 활성 수소수 및 m 의 수에 의존하여 최대수가 결정되는 수인데, 직접 또는 유기 잔기를 개재하여 중합체 (ii) 에 결합하는 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 에서 기인된 효과를 충분히 발휘시키기 위해, 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물이 결합하는 그 폴리알킬렌글리콜 사슬의 수가 3 이상이 되도록, p 가 [(활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 전체 활성 수소수)-3] 이하의 수인 것이 바람직하다.

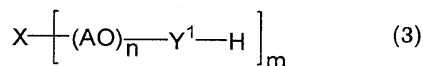
[0126] 본 발명의 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 로는, 그 취급성이나 시멘트 혼화제 용도에 사용한 경우의 시멘트 조성물의 유지성 등을 고려하면, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 30 만 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 20 만 이하, 더욱 바람직하게는 15 만 이하, 특히 바람직하게는 10 만 이하이다. 또한, 시멘트 혼화제 용도에 사용하는 경우, 어느 정도 시멘트 입자에 흡착된 것이 성능을 발휘하기 쉽고, Mw 가 클수록 흡착력이 커진다는 관점에서, Mw 는 1 만 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 15000 이상이고, 더욱 바람직하게는 18000 이상이고, 특히 바람직하게는 2 만 이상이다.

[0127] 또, 중합체의 중량 평균 분자량은 후술하는 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 분석법에 의해 구할 수 있다.

[0128] <다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체의 제조 방법>

[0129] 본 발명은 또한 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 을 제조하는 방법으로서, 그 제조 방법은 하기 일반식 (3) :

[0130] [화학식 8]



[0131]

[0132] (식 중, X 는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기를 나타낸다. AO 는 동일 또는 상이하고, 탄소수 2~18 의 옥시알킬렌기를 나타낸다. Y¹ 은 직접 결합 또는 유기 잔기를 나타낸다. n 은 동일 또는 상이하고, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 5~1000 의 수이다. m 은 1~50 의 정수이다) 로 나타내는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 화합물의 존재하, 비닐계 단량체 성분을 중합하는 공정을 포함하는 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체의 제조 방법이기도 하다.

[0133] 또, 폴리알킬렌글리콜 사슬을 포함하고, 다분기 구조를 갖는 중합체로서, 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 화합물의 존재하에서 비닐계 단량체 성분을 중합하여 얻어지는 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체도 또한, 본 발명의 하나이다.

- [0134] 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 의 제조 방법에 있어서, 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 화합물로는, 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 구조를 갖는 것이면 된다.
- [0135] 또, X 로 나타내는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기, A0 로 나타내는 탄소수 2~18 의 옥시알킬렌기, Y^1 중의 유기 잔기, 및 n 으로 나타내는 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수에 관해서는, 상기 서술한 바와 같다.
또한 m 은 상기 X 로 나타내는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물이 결합하는, 직접 또는 유기 잔기를 개재하여 상기 중합체 (ii) 에 결합한 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 수를 나타내고, 이것에 관해서도 상기 서술한 바와 같다.
- [0136] 상기 일반식 (3) 에 있어서, Y^1 은 $(A0)_n$ 과, H 가 직접 결합하고 있는 것을 의미하거나, 또는 유기 잔기를 나타낸다. 그 중에서도, 유기 잔기인 것이 바람직한데, 직접 결합이어도 된다. 즉, 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 은 또한, 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기를 기점으로 하여, 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 이 유기 잔기를 개재하지 않고 상기 중합체 (ii) 에 직접 결합한 양태이어도 된다. 이러한 중합체 (i) 은 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 화합물 중, Y^1 이 직접 결합을 나타내는 것의 존재하에서, 비닐계 단량체 성분을 중합하여 얻을 수 있다 (이 제조 방법을 「제조 방법 A」 라고 한다). 이 경우, 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 과 중합체 (ii) 를 결합시키기 위해서는, 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 로부터 라디칼을 발생시키고, 그 라디칼을 기점으로 하여 비닐계 단량체 성분을 그래프트 중합하는 것이 바람직하다. 이 때, 라디칼 발생제로는, 후술하는 라디칼 중합 개시제를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 유기 과산화물이, 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 로부터 수소 원자를 빼내어 라디칼을 발생시키는 능력이 높으므로, 바람직하다.
- [0137] 상기 Y^1 이 직접 결합을 나타내는 형태의 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 의 제조 방법에 관하여, 그 외 에 바람직한 방법으로는, 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 말단 알코올기가 결합한 탄소 원자로부터 라디칼을 발생시키고, 비닐계 단량체 성분을 중합하는 방법이 있다 (이 제조 방법을 「제조 방법 B」 라고 한다). 상기 제조 방법 A 에서는, 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 어디에 중합체 (ii) 가 결합하는지에 따라, 중합체 (i) 의 성능이 변화되는 경우가 있는데, 제조 방법 B 에서는, 항상 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 말단 알코올기가 결합한 탄소 원자와 중합체 (ii) 가 결합하기 때문에, 성능이 높은 중합체 (i) 이 안정적으로 얻어진다. 이 때, 라디칼 발생제로는, 산화력이 있는 희토류 원소 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는 세륨 (IV) 화합물이고, 황산세륨 (IV), 질산세륨 (IV) 암모늄 등을 들 수 있다. 이 방법을 사용하는 경우, 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 화합물은 1 급 알코올인 것이 바람직하다. 2 급 이상의 알코올에서는 라디칼 발생 효율이 저하되는 경우가 있다.
- [0138] 상기 Y^1 은, 상기 서술한 바와 같이, 특히 유기 잔기인 것이 바람직하다. 유기 잔기로는, 상기 서술한 바와 같이 황 원자를 포함하는 기인 것이 바람직한데, 이 경우에는, 황 원자와 상기 일반식 (3) 의 말단에 존재하는 수소 원자가 결합한 형태인 것이 바람직하다.
- [0139] 즉, 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 화합물은 메르캅토기 (티올기, SH 기) 를 갖는 화합물 (이것을 「폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 티올 화합물 (I)」 이라고 한다) 인 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 은 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 티올 화합물 (I) 유래의 구조를 갖게 된다. 이와 같이 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 이 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 티올 화합물 (I) 유래의 구조를 갖는 형태도 또한 본 발명의 바람직한 형태의 하나이다. 이것에 의해, 메르캅토기가 갖는 특이한 반응성을 이용하여 중합을 실시하는 것이 가능해지고, 보다 효율적으로 또한 간편하게, 더욱이 저비용으로 본 발명의 중합체 (i) 을 제조할 수 있게 된다.
- [0140] 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 티올 화합물 (I) 유래의 구조로는 또한, 폴리알킬렌글리콜 사슬의 말단의 적어도 하나가 카르보닐기를 갖는 기를 개재하여 메르캅토기에 결합한 구조인 것이 바람직하다. 즉, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 티올 화합물 (I) 은 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖고, 그 폴리알킬렌글리콜 사슬이 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기에 결합하고, 또한 그 폴리알킬렌글리콜 사슬의 타말단의 적어도 1 개가 카르보닐기를 갖는 기를 개재하여 메르캅토기에 결합한 구조를 갖는 티올 화합물 (이 화합물을 「폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (II)」 라고 한다) 인 것이 바람직하다. 이러한 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (II) 도 또한, 본 발명의 하나이다. 요컨대, 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 로는, 이러한 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (II) 에서 유래되는 구조를 갖는 중합체인 것이 특히 바

람직하다. 이 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (II) 의 상세에 관해서는, 후술하는 바와 같다.

[0141] 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 티올 화합물 (II) 유래의 구조를 갖는 형태의 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체에 있어서는 또한, 당해 화합물 유래의 구조 중, 폴리알킬렌글리콜 사슬의, 카르보닐기를 갖는 기측의 말단의 적어도 1 단위가 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기이거나, 또는 그 카르보닐기를 갖는 기가 카르보닐기와 그 카르보닐기에 결합하는 제 3 급 이상의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명의 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 은 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 티올 화합물 (II) 로서, (II-1) 폴리알킬렌글리콜 사슬의 카르보닐기를 갖는 기측의 말단의 적어도 1 단위가 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기인 형태나, 또는 (II-2) 카르보닐기를 갖는 기가 카르보닐기와 그 카르보닐기에 결합하는 제 3 급 이상의 탄소 원자를 갖는 형태의 (II-1) 및/또는 (II-2) 를 만족하는 형태의 화합물을 사용하고, 이 화합물의 존재하에서, 비닐계 단량체 성분을 중합하여 얻어지는 중합체인 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 티올 화합물 (II) 에서 유래되는 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 입체 반발과, 상기 (II-1) 및/또는 (II-2) 의 특정 구조에서 유래되어, 매우 높은 분산 성능 및 내가수분해 성능을 발휘할 수 있고, 장기에 걸쳐 안정적으로 높은 분산 성능을 발휘할 수 있기 때문에, 보다 많은 분야에 유용한 중합체가 된다. 이와 같이, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬의, 카르보닐기를 갖는 기측의 말단의 적어도 1 단위가 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기이거나, 또는 그 카르보닐기를 갖는 기가 카르보닐기와 그 카르보닐기에 결합하는 제 3 급 이상의 탄소 원자를 갖는 것인 형태도 또한, 본 발명의 바람직한 형태의 하나이다.

[0142] 상기 (II-1) 및/또는 (II-2) 의 형태를 만족하는 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 티올 화합물 (II) 의 상세에 관해서는, 후술하는 바와 같다.

[0143] 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체의 제조 방법에 있어서는, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 티올 화합물 (I) (바람직하게는, 후술하는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (II)) 을 사용한 경우에는, 그 메르캅토기로부터 열이나 광, 방사선 등에 의해 발생한 라디칼 혹은 필요에 따라 따로 사용한 중합 개시제에 의해 발생한 라디칼이 메르캅토기에 연쇄 이동하거나, 또는 메르캅토기끼리가 결합하여 디설파이드 결합을 형성한 경우에는 그 디설파이드 결합을 개열시키고, 그 황 원자 (S) 를 개재하여 단량체가 차례 차례 부가되어 중합체 (ii) 의 부위를 형성하고, 따라서 본 발명의 중합체 (i) 이 효율적으로 얻어지게 된다.

[0144] 또, 이러한 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (I) 이외에도, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 화합물로서, 메르캅토기 이외의, 중합체 (ii) 의 주사슬 말단과의 반응성을 갖는 것으로서, 연쇄 이동제 또는 라디칼 개시제가 될 수 있는 기를 갖는 것을 사용하는 것도 가능하다. 이러한 기로는, 예를 들어 과산화물기, 아조기를 들 수 있다. 이러한 화합물이어도, 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (I) 과 동일하게 중합 반응이 실시된다.

[0145] 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체의 제조 방법에 있어서는, 이러한 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (I) 로 대표되는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 화합물의 존재하에서, 비닐계 단량체 성분의 중합 반응을 실시하게 된다.

[0146] 예를 들어, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (I) 의 존재하에서 중합 반응을 실시한 경우에는, 상기 서술한 바와 같이 말단의 황 원자 (S) 를 개재하여 단량체가 차례 차례 부가되어 상기 중합체 (ii) 가 형성되고, 따라서, 본 발명의 중합체 (i) 이 주성분으로서 생성되는데, 상기 중합체 (ii) 의 구조가 2 이상 반복되고 있는 형태나, 단량체 (a), 단량체 (b) 및 단량체 (c) 중 1 이상의 단량체에서 유래되는 구성 단위를 갖는 중합체가 부차적으로 생성되는 경우도 있다.

[0147] 상기 중합 반응에 사용하는 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 화합물 (바람직하게는, 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (I), 보다 바람직하게는, 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (II)) 의 사용량으로는, 비닐계 단량체 성분 100 중량부에 대하여, 1~80 중량부로 하는 것이 바람직하다. 1 중량부 미만이면, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 화합물에서 기인되는 효과가 충분히 발휘되지 못할 우려가 있고, 80 중량부를 초과하면, 비닐계 단량체 유래의 성능이 충분히 발휘되지 않을 우려가 있다. 상기 사용량의 하한값으로는, 보다 바람직하게는 2 중량부이고, 더욱 바람직하게는 4 중량부이고, 또, 상한값으로는, 보다 바람직하게는 50 중량부이고, 더욱 바람직하게는 30 중량부이다.

[0148] 상기 중합 반응은 필요에 따라 라디칼 중합 개시제를 사용하고, 용액 중합이나 괴상 중합 등의 방법에 의해 실시할 수 있다. 용액 중합은 회분식이어도 연속식이어도 또는 그들의 조합이어도 실시할 수 있고, 그 때 사용되는 용매로는, 예를 들어 물 ; 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올 등의 알코올 ; 벤젠, 톨루엔, 자

일렌, 시클로헥산, n-헥산 등의 방향족 또는 지방족 탄화수소 ; 아세트산에틸 등의 에스테르 화합물 ; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤 화합물 ; 테트라하이드로푸란, 디옥산 등의 고리형 에테르 화합물 등을 들 수 있다.

그 중에서도, 예를 들어 시멘트 혼화제 용도와 같이 수용액으로서 사용되는 경우가 많은 용도에 사용하는 경우에는, 수용액 중합법에 의해 중합하는 것이 바람직하다.

[0149] 상기 용액 중합 중 수용액 중합에서는, 수용성 라디칼 중합 개시제를 사용하는 것이, 중합 후에 불용 성분을 제거할 필요가 없기 때문에 바람직하다. 예를 들어, 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등의 과황산염 ; 과산화수소 ; 2,2'-아조비스-2-메틸프로피온아미딘염산염 등의 아조아미딘 화합물, 2,2'-아조비스-2-(2-이미다졸린-2-일)프로판염산염 등의 고리형 아조아미딘 화합물, 2-카르바모일아조이소부티로니트릴 등의 아조니트릴 화합물, 2,4'-아조비스[2-메틸-N-[2-(1-하이드록시부틸)]프로피온아מיד} 등의 아조아미드 화합물, 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 과 (알콕시)폴리에틸렌글리콜의 에스테르 등의 마크로아조 화합물 등의 수용성 아조계 개시제를 들 수 있고, 이들의 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 후술하는 바와 같이 수용성 아조계 개시제가 바람직하다.

[0150] 이 때, 아황산수소나트륨 등의 알칼리 금속 아황산염, 메타 2 아황산염, 차아인산나트륨, 몰염 등의 Fe (II) 염, 하이드록시메탄술폰산나트륨 2 수화물, 하이드록실아민염산염, 티오우레아, L-아스코르브산(염), 에리소르브산(염) 등의 촉진제 (환원제) 를 병용할 수도 있다. 예를 들어, 과산화수소와 유기계 환원제의 조합이 가능하고, 유기계 환원제로는, L-아스코르브산(염), L-아스코르브산에스테르, 에리소르브산(염), 에리소르브산에스테르 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 이들 라디칼 중합 개시제나 촉진제 (환원제) 는 각각 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0151] 또, 상기 촉진제 (환원제) 의 사용량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 병용하는 중합 개시제의 총량을 100 몰로 하면, 바람직하게는 10 몰 이상, 보다 바람직하게는 20 몰 이상, 더욱 바람직하게는 50 몰 이상이고, 또한, 바람직하게는 1000 몰 이하, 보다 바람직하게는 500 몰 이하, 더욱 바람직하게는 400 몰 이하이다.

[0152] 또한 저급 알코올류, 방향족 또는 지방족 탄화수소류, 에스테르류 또는 케톤류를 용매로 하는 용액 중합이나 기상 중합에서는, 라디칼 중합 개시제로서, 예를 들어 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 나트륨퍼옥사이드 등의 퍼옥사이드 ; t-부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 등의 하이드로퍼옥사이드 ; 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조니트릴 화합물, 2,4'-아조비스[2-메틸-N-[2-(1-하이드록시부틸)]프로피온아מיד} 등의 아조아미드 화합물, 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 과 (알콕시)폴리에틸렌글리콜의 에스테르 등의 마크로아조 화합물 등의 수용성 아조계 개시제 등의 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 후술하는 바와 같이 수용성 아조계 개시제가 바람직하다. 또, 이 때, 아민 화합물 등의 촉진제를 병용할 수도 있다.

[0153] 또한, 물과 저급 알코올 혼합 용매를 사용하는 경우에는, 상기 여러 가지 라디칼 중합 개시제, 또는 상기 라디칼 중합 개시제와 촉진제의 조합 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0154] 본 발명에 있어서는, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (I) 이 갖는 메르캅토기나, 그 다량체 중의 디설파이드 결합으로부터 열이나 광, 방사선 등에 의해 라디칼이 발생하는 것을 생각하면, 중합 개시제로서, 메르캅토기나 디설파이드 결합으로부터 라디칼을 발생시키기 쉬운 탄소 라디칼 발생제를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 상기 중합 공정이 탄소 라디칼 발생제를 사용하는 형태도 또한 본 발명의 바람직한 형태의 하나이다. 탄소 라디칼 발생제 중에서도, 아조계 개시제가 바람직하고, 이것에 의해, 상기 서술한 방사선상으로 분지된 다분기 구조의 중합체를 효율적으로 얻는 것이 가능해진다. 보다 바람직하게는, 상기 서술한 수용성 아조계 개시제이다.

[0155] 또, 중합 개시제로서, 과황산염이나 과산화수소를 사용한 경우에는, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (I) 이 갖는 메르캅토기가 산화되고, 얻어지는 중합체의 수율이 충분하지는 않게 될 우려가 있다.

[0156] 상기 라디칼 중합 개시제의 사용량으로는, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (I) 의 양태나 양에 따라 적절히 설정하면 되는데, 라디칼 중합 개시제가 중합에 제공되는 비닐계 단량체 성분에 대하여 지나치게 적으면, 라디칼 농도가 지나치게 낮아 중합 반응이 느려질 우려가 있고, 또한 반대로 지나치게 많으면, 라디칼 농도가 지나치게 높고, 메르캅토기나 디설파이드 결합에서 기인되는 중합 반응보다 비닐계 단량체 성분으로부터의 중합 반응이 우선하고, 상기 서술한 방사선상으로 분지된 다분기 구조의 중합체의 수율을 높일 수 없을 우려가 있다. 따라서, 상기 라디칼 중합 개시제의 사용량은, 비닐계 단량체 성분의 총량 100 몰에 대하여, 바람직하게는 0.001 몰 이상, 보다 바람직하게는 0.01 몰 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 몰 이상, 특히 바람직하게는 0.2 몰 이상이고, 또한, 바람직하게는 10 몰 이하, 보다 바람직하게는 5 몰 이하, 더욱 바람직하게는 2 몰

이하, 특히 바람직하게는 1 몰 이하이다.

- [0157] 상기 중합 반응에는 또한, 통상의 연쇄 이동제를 병용해도 된다. 사용 가능한 연쇄 이동제로는, 예를 들어 메르캅토포에탄올, 티오글리세롤, 티오글리콜산, 3-메르캅토프로피온산, 티오말산, 2-메르캅토포에탄술폰산 등의 티올계 연쇄 이동제 ; 이소프로필알코올 등의 2 급 알코올 ; 아인산, 차아인산 및 그 염 (차아인산나트륨, 차아인산칼륨 등), 아황산, 아황산수소, 아 2 티온산, 메타중아황산 및 그 염 (아황산나트륨, 아황산수소나트륨, 아 2 티온산나트륨, 메타중아황산나트륨 등) 의 저급 산화물 및 그 염 등의 친수성 연쇄 이동제를 들 수 있다.
- [0158] 상기 연쇄 이동제로는 또한, 소수성 연쇄 이동제를 사용할 수도 있다. 소수성 연쇄 이동제로는, 예를 들어 부탄티올, 옥탄티올, 데칸티올, 도데칸티올, 헥사데칸티올, 옥타데칸티올, 시클로헥실메르캅탄, 티오펜올, 티오글리콜산옥틸, 3-메르캅토프로피온산옥틸 등의 탄소수 3 이상의 탄화수소기를 갖는 티올계 연쇄 이동제가 바람직하게 사용된다.
- [0159] 상기 연쇄 이동제는 단독으로 사용해도 되고 2 종류 이상을 병용해도 되고, 또한 예를 들어 친수성 연쇄 이동제와 소수성 연쇄 이동제를 조합하여 사용해도 된다.
- [0160] 상기 연쇄 이동제의 사용량은 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (I) 의 양대나 양에 따라 적절히 설정하면 되는데, 비닐계 단량체 성분의 총량 100 몰에 대하여, 바람직하게는 0.1 몰 이상, 보다 바람직하게는 0.25 몰 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 몰 이상이고, 또한, 바람직하게는 20 몰 이하, 보다 바람직하게는 15 몰 이하, 더욱 바람직하게는 10 몰 이하이다.
- [0161] 상기 중합 반응에 있어서, 중합 온도 등의 중합 조건으로는, 사용되는 중합 방법, 용매, 중합 개시제, 연쇄 이동제에 의해 적절히 정해지는데, 중합 온도로는, 0 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 또한, 150 ℃ 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 30 ℃ 이상이고, 더욱 바람직하게는 50 ℃ 이상이다. 또한, 보다 바람직하게는 120 ℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 100 ℃ 이하이다.
- [0162] 또한 상기 비닐계 단량체 성분의 반응 용기로의 투입 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 전체량을 반응 용기에 초기에 일괄 투입하는 방법 ; 전체량을 반응 용기에 분할 또는 연속 투입하는 방법 ; 일부를 반응 용기에 초기에 투입하고, 나머지를 반응 용기에 분할 또는 연속 투입하는 방법 중 어느 것이어도 된다. 또, 라디칼 중합 개시제나 연쇄 이동제는 반응 용기에 처음부터 주입해도 되고, 반응 용기에 적하해도 되고, 또한, 목적에 따라 이들을 조합해도 된다.
- [0163] 상기 중합 반응에 있어서는 또한, 소정의 분자량의 공중합체를 양호한 재현성으로 얻기 위해, 중합 반응을 안정적으로 진행시키는 것이 바람직하다. 그 때문에, 용액 중합에서는, 사용하는 용매의 25 ℃ 에 있어서의 용존 산소 농도를 5 ppm 이하 (바람직하게는 0.01~4 ppm, 보다 바람직하게는 0.01~2 ppm, 더욱 바람직하게는 0.01~1 ppm) 의 범위로 설정하는 것이 바람직하다. 또, 용매에 비닐계 단량체 성분을 첨가한 후에 질소 치환 등을 실시하는 경우에는, 비닐계 단량체 성분도 포함한 계의 용존 산소 농도를 상기 범위 내로 하는 것이 적당하다.
- [0164] 상기 용매의 용존 산소 농도의 조정은 중합 반응조에서 실시해도 되고, 미리 용존 산소량을 조정한 것을 사용해도 된다. 용매 중의 산소를 추방하는 방법으로는, 예를 들어 하기의 (1)~(5) 의 방법을 들 수 있다.
- [0165] (1) 용매를 넣은 밀폐 용기 내에 질소 등의 불활성 가스를 가압 충전 후, 밀폐 용기 내의 압력을 낮춤으로써 용매 중의 산소의 분압을 낮게 한다. 그 때, 질소 기류하에서, 밀폐 용기 내의 압력을 낮춰도 된다.
- [0166] (2) 용매를 넣은 용기 내의 기상 부분을 질소 등의 불활성 가스로 치환한 채 액상 부분을 장시간 격렬하게 교반한다.
- [0167] (3) 용기 내에 넣은 용매에 질소 등의 불활성 가스를 장시간 버블링한다.
- [0168] (4) 용매를 일단 비등시킨 후, 질소 등의 불활성 가스 분위기하에서 냉각시킨다.
- [0169] (5) 배관의 도중에 정지형 혼합기 (스태틱 믹서) 를 설치하고, 용매를 중합 반응조에 이송하는 배관 내에서 질소 등의 불활성 가스를 혼합한다.
- [0170] 상기 중합 반응에 의해 얻어진 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체는, 수용액 상태에서 약산성 이상 (보다 바람직하게는 pH 4 이상, 더욱 바람직하게는 pH 5 이상, 특히 바람직하게는 pH 6 이상) 의 pH 범위로 조정해 줌으로써 취급하기 쉬운 것으로 할 수 있다.

- [0171] 그 한편, 중합 반응을 pH 7 이상에서 실시하면, 중합률이 저하됨과 동시에, 공중합성이 충분해지지지는 않고, 예를 들어 시멘트 혼화제 용도에 사용한 경우에 분산 성능을 충분히 발휘할 수 없을 우려가 있다. 그 때문에, 중합 반응에 있어서는, 산성으로부터 중성 (보다 바람직하게는 pH 6 미만, 보다 바람직하게는 pH 5.5 미만, 더욱 바람직하게는 pH 5 미만) 의 pH 영역에서 중합 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 이와 같이 중합계가 산성으로부터 중성이 되는 바람직한 중합 개시제로는, 예를 들어 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등의 과황산염, 아조비스-2-메틸프로피온아미딘염산염 등의 아조아미딘 화합물 등의 수용성 아조 개시제, 과산화수소, 과산화수소와 유기계 환원제의 조합 등을 사용하는 것이 바람직하다. 또, 보다 바람직하게는, 상기 서술한 바와 같이 아조계 개시제를 적어도 사용하는 것이다.
- [0172] 따라서, 낮은 pH 에서 중합 반응을 실시한 후, 알칼리성 물질 등을 첨가하여 보다 높은 pH 로 조정하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, pH 6 미만에서 중합 반응을 실시한 후에 알칼리성 물질을 첨가하여 pH 6 이상으로 조정하는 방법 ; pH 5 미만에서 중합 반응을 실시한 후에 알칼리성 물질을 첨가하여 pH 5 이상으로 조정하는 방법 ; pH 5 미만에서 중합 반응을 실시한 후에 알칼리성 물질을 첨가하여 pH 6 이상으로 조정하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0173] pH 의 조정은 예를 들어 1 가 금속 또는 2 가 금속의 수산화물이나 탄산염 등의 무기염 ; 암모니아 ; 유기 아민 등의 알칼리성 물질을 사용하여 실시할 수 있다. 또한, pH 를 낮추는 경우, 특히 중합시에 pH 의 조정이 필요한 경우, 인산, 황산, 질산, 알킬인산, 알킬황산, 알킬술폰산, (알킬)벤젠술폰산 등의 산성 물질을 사용하여 pH 를 조정할 수 있고, 이들 산성 물질 중에서는, pH 완충 작용이 있는 점 등에서 인산이나 소량의 첨가로 pH 를 낮출 수 있는 황산이 바람직하다. 또한, 반응 종료 후, 필요에 따라 농도를 조정할 수도 있다.
- [0174] 상기 중합 반응에 의해 얻어지는 반응 생성물에는, 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 외에, 상기 서술한 부생성물로서의 여러 가지 중합체를 포함하는 경우가 있기 때문에, 필요에 따라, 개개의 중합체를 분리하는 공정에 제공해도 되는데, 통상, 작업 효율이나 제조 비용 등의 관점에서, 개개의 중합체를 분리하지 않고, 각종 용도에 사용해도 된다.
- [0175] <폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물>
- [0176] 본 발명의 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물은 폴리알킬렌글리콜 사슬이 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기에 결합하고, 또한 그 폴리알킬렌글리콜 사슬의 타말단의 적어도 1 개가, 카르보닐기를 갖는 기를 개재하여 메르캅토기 (티올기, SH 기) 에 결합한 구조를 갖는 것이다. 이 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물을, 「폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (II)」라고도 한다. 이러한 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (II) 의 존재하에서 비닐계 단량체 성분을 중합함으로써, 폴리알킬렌글리콜 사슬을 포함하고, 다분기 구조를 갖는 중합체를 얻을 수 있는데, 이렇게 해서 얻어지는 중합체는 상기 서술한 본 발명의 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 의 바람직한 형태의 하나이다.
- [0177] 또, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (즉, 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기와, 카르보닐기를 갖는 기에 결합하는 폴리알킬렌글리콜 사슬) 을 「폴리알킬렌글리콜 사슬 (1)」이라고 한다.
- [0178] 상기 구조에 있어서, 활성 수소를 갖는 화합물의 잔기란, 활성 수소를 갖는 화합물로부터 활성 수소를 제거한 구조를 갖는 기를 의미하고, 그 활성 수소란, 알킬렌옥사이드를 부가할 수 있는 수소를 의미한다. 이러한 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기는 1 종이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.
- [0179] 상기 활성 수소를 갖는 화합물이 갖는 활성 수소수의 바람직한 상한·하한값이나, 활성 수소를 갖는 화합물의 잔기의 바람직한 형태 등에 관해서는, 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 의 설명에서 상기 서술한 것과 동일하다. 또, 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기로는, 2 이상의, 카르보닐기를 갖는 기를 개재하여 메르캅토기에 결합한 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 에 결합하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물이 결합하는 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 수는 2 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 이상이다. 3 이상이면, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물은 방사선상으로 분지된 구조, 요컨대, 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기를 기점으로 하여, 거기에서 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 이 방사선상으로 신장된 구조가 되는데, 이러한 구조를 가짐으로써, 매우 높은 분산 성능을 발휘할 수 있는 시멘트 혼화제를 제공하는 것이 가능해진다.
- [0180] 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물이 결합하는 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 수로는, 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물 중의 활성 수소수와 동등한 것이 바람직하다. 즉, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물이, 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물 중의 활성 수소 원자 모두에 폴리알킬렌글리콜

사슬이 결합한 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 더욱 우수한 분산 성능을 발휘할 수 있는 시멘트 혼화제를 제공하는 것이 가능해지므로, 여러 가지 용도에 적용 가능한 화합물로 할 수 있다. 이 경우의 구조를 모식적으로 나타낸 것이 상기 식 (A) 및 (B) 이다.

[0181] 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물에 있어서는, 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기에, 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 이 결합하게 된다. 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1), 및 그 사슬을 구성하는 알킬렌옥사이드의 상세 (바람직한 형태 등) 에 관해서는, 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 에 관해서 상기 서술한 것과 동일하다. 또한, 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 에 있어서의 알킬렌옥사이드의 평균 반복수 (옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수) 의 바람직한 범위도 또한, 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 의 설명에서 상기 서술한 것과 동일한데, 여기서 말하는 알킬렌옥사이드의 평균 반복수 (옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수) 란, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물이 갖는 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 1 몰 중에 있어서 부가하고 있는 알킬렌옥사이드의 몰수의 평균값을 의미한다.

[0182] 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물에 있어서는, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 에 카르보닐기를 갖는 기가 결합하게 되는데, 카르보닐기를 갖는 기관, 협의의 카르보닐기 (-C(O)-) 를 갖는 기뿐만 아니라, 아미드기 (-N(H)-C(O)-) 를 갖는 기 등도 포함하는 것으로 한다.

[0183] 상기 카르보닐기를 갖는 기로는, 분자량이 1000 이하인 유기 잔기와 카르보닐기 (협의의 카르보닐기 및 아미드기를 포함한다) 로 구성되는 기인 것이 바람직하다. 유기 잔기의 분자량이 1000 을 초과하면, 제조가 곤란해지고, 안정적으로 메르캅토기와 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 을 결합하지 못할 우려가 있다. 보다 바람직하게는 300 이하이고, 더욱 바람직하게는 200 이하이다.

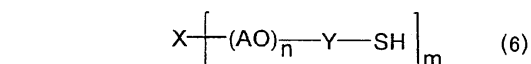
[0184] 상기 유기 잔기란, 기나 화합물을 구성하는 기본 구조에 결합하고 있는 유기기를 의미하고, 예를 들어 탄소수 1~18 의 직사슬형, 분기형 또는 고리형의 알킬렌기나, 탄소수 6~11 의 방향족기 (페닐기, 알킬페닐기, 피리디닐기, 티오펜, 피롤, 푸란, 티아졸 등) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 반응성의 관점에서는, 탄소수 1~8 의 탄화수소기를 포함하는 기인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~6 의 탄화수소기를 포함하는 기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~6 의 탄화수소기이고, 특히 바람직하게는 탄소수 1~6 의 분기 알킬렌기 또는 탄소수 6 의 방향족기이다. 또한, 내가수분해성의 관점에서는, 탄소수 2 이상인 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는, 탄소수 2~6 의 분기 알킬렌기 또는 탄소수 6 의 방향족기이고, 예를 들어 메르캅토이소부틸산 또는 티오살리실산 유래의 2 개의 유기 잔기이다.

[0185] 또, 상기 유기 잔기는 수산기, 아미노기, 시아노기, 카르보닐기, 카르복실기, 할로젠기, 술폰기, 니트로기, 포르밀기 등으로 일부 치환되어 있어도 된다.

[0186] 상기 카르보닐기를 갖는 기와 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 결합 부위에 있어서는, 카르보닐기 (또는 아미드기 중의 -CO 기) 에 포함되는 탄소 원자와, 폴리알킬렌글리콜 사슬의 말단 산소 원자가 인접하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물은 카르보닐기를 갖는 기와 폴리알킬렌글리콜 사슬에서 유래되는 에스테르 결합을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 형태는 제조가 용이하고, 더욱이 저비용으로 제조할 수 있기 때문에, 공업 생산적으로 유용하다.

[0187] 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 보다 바람직한 형태는 하기 일반식 (6) :

[0188] [화학식 9]



[0189] (식 중, X 는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기를 나타낸다. AO 는 동일 또는 상이하고, 탄소수 2~18 의 옥시알킬렌기를 나타낸다. Y 는 카르보닐기 또는 아미드기를 갖는 유기 잔기를 나타낸다. 또, AO 로 나타내는 옥시알킬렌기의 말단 산소 원자와, 카르보닐기 또는 아미드기 중의 탄소 원자가 인접하게 된다. n 은 동일 또는 상이하고, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 5~1000 의 수이다. m 은 1~50 의 정수이다) 로 나타내는 구조를 갖는 형태이다.

[0191] 상기 일반식 (6) 에 있어서, X 로 나타내는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기, AO 로 나타내는 탄소수 2~18 의 옥시알킬렌기, Y 로 나타내는 카르보닐기 또는 아미드기를 갖는 유기 잔기, 및 n 으로 나타내는 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수에 관해서는, 상기 서술한 바와 같다. 또한 m 은 상기 X 로 나타내는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물이 결합하는, 카르보닐기를 갖는 기를 개재하여 메르캅토기에 결합한 폴리알킬렌글리

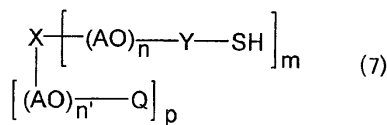
콜 사슬 (1) 의 수를 나타내고, 이것에 관해서도 상기 서술한 바와 같다.

[0192] 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물은 또한 메르캅토기에 결합하지 않는 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖고 있어도 된다.

[0193] 이러한 폴리알킬렌글리콜 사슬의 말단 (활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 잔기와는 반대측의 말단) 은 예를 들어 수소 원자, 1 가 금속 원자, 2 가 금속 원자, 암모늄기, 유기 아민기, 탄소수 1~30 의 탄화수소기, 옥소 탄화수소기, 아미드탄화수소기, 카르복실탄화수소기, 탄소수 0~30 의 술포닐 (탄화수소) 기 등 중 어느 것에 결합한 구조를 갖는 것이 바람직하고, 1 분자 내에 2 개 이상의 당해 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 경우에는, 그 말단 구조가 동일해도 되고 상이해도 된다. 이러한 말단 구조 중에서도, 범용성 면에서, 수소 원자 또는 탄소수 1~30 의 탄화수소기, 보다 바람직하게는, 수소 원자 또는 탄소수 1~10 의 탄소수소기에 결합한 구조이고, 탄소수 1~10 의 탄화수소기 중에서도 알킬기나 알킬렌기가 바람직하다.

[0194] 즉, 예를 들어 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물이 상기 일반식 (6) 으로 나타내는 화합물인 경우, 그 화합물은 하기 일반식 (7) :

[0195] [화학식 10]



[0196]

[0197] (식 중, X, AO, Y, n 및 m 은 상기 일반식 (6) 과 동일하고, n' 는 동일 또는 상이하고, 옥시알킬렌기의 평균 부가 물수를 나타내고, 1~1000 의 수이고, 바람직한 형태는 상기 n 과 동일한 형태를 들 수 있다. 또, n 과 n' 는 동일해도 되고 상이해도 된다. Q 는 수소 원자 또는 탄소수 1~10 의 알킬기 또는 알킬렌기를 나타낸다. p 는 0 이상의 정수이고, X 로 나타내는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 활성 수소수 및 m 의 수에 의존하여 최대수가 결정되는 수이다) 로 나타내는 화합물이어도 된다.

[0198] 상기 p 는 X 로 나타내는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 활성 수소수 및 m 의 수에 의존하여 최대수가 결정되는 수인데, 카르보닐기를 갖는 기를 개재하여 메르캅토기에 결합하는 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 에서 기 인된 효과를 충분히 발휘시키기 위해, 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물이 결합하는 그 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 수가 3 이상이 되도록, p 가 [(활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물의 전체 활성 수소수)-3] 이하의 수인 것이 바람직하다.

[0199] 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물은 또한, (II-1) 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 카르보닐기를 갖는 기측의 말단의 적어도 1 단위가 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기인 형태나, 또는 (II-2) 상기 카르보닐기를 갖는 기가 카르보닐기와 그 카르보닐기에 결합하는 제 3 급 이상의 탄소 원자를 갖는 형태의 (II-1) 또는 (II-2) 중 어느 1 이상을 만족하는 형태인 것이 바람직하다. 이와 같이, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬의, 카르보닐기를 갖는 기측의 말단의 적어도 1 단위가 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기이거나, 또는 그 카르보닐기를 갖는 기가 카르보닐기와 그 카르보닐기에 결합하는 제 3 급 이상의 탄소 원자를 갖는 것인 형태도 또한, 본 발명의 바람직한 형태의 하나이다.

[0200] 이러한 형태로 함으로써, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물에 매우 우수한 내가수분해성이 부여되고, 그 화합물의 구조에서 유래되는 작용 효과를 여러 가지 용도에서 충분히 발휘할 수 있게 된다.

[0201] 상기 (II-1) 의 형태란, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 카르보닐기를 갖는 기측의 말단기의 적어도 하나의 알킬렌글리콜 단위가 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기인 형태이다. 상기 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기로는, 예를 들어 탄소수 3~18 의 옥시알킬렌기인 것이 바람직하고, 그 중에서도, 탄소수 3~8 의 옥시알킬렌기가 보다 바람직하고, 예를 들어 옥시프로필렌기, 옥시부틸렌기, 옥시스티렌기, 알킬글리시딜에테르 잔기 등이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 제조의 용이성에서 옥시프로필렌기, 옥시부틸렌기이다.

[0202] 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 말단에 위치하는 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기는 또한, 제 2 급 알코올 잔기에서 유래되는 기인 것이 바람직하다. 여기서, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물은, 상기 서술한 바와 같이, 카르보닐기를 갖는 기 중의 카르보닐기 (-CO-) 와, 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 말단 산소 원자 (-O-) 로 구성되는 에스테르 결합을 갖는 것이 바람직하지만, 상기 제 2 급 알코올 잔기에서 유래되는 제 3 급 이상의 탄소 원자와, 당해 에스테르 결합을 구성하는 산소 원자 (즉, 상기 카르보닐기를 갖는 기 중의 카르

보닐기와 결합하는 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 중의 말단 산소 원자) 를 결합한 형태인 것이 보다 바람직하다.
이것에 의해, 더욱 우수한 내가수분해성이 부여되게 된다.

- [0203] 상기 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기의 도입량으로는, 요구되는 내가수분해성의 정도에 따라 상이한데, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 양말단의 존재수를 100 몰% 로 하면, 50 몰% 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 100 몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 150 몰% 이상이고, 특히 바람직하게는 200 몰% 이상이다.
- [0204] 상기 (II-2) 의 형태에 있어서는, 상기 카르보닐기를 갖는 기가 카르보닐기와 그 카르보닐기에 결합하는 제 3 급 이상의 탄소 원자를 갖게 된다. 즉, 상기 에스테르 결합 (폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 말단 산소 원자와, 카르보닐기를 갖는 기 중의 카르보닐기로 구성되는 에스테르 결합) 을 구성하는 탄소 원자가 제 3 급 이상의 탄소 원자와 결합한 형태인 것이 바람직하다.
- [0205] 이 경우, 상기 카르보닐기를 갖는 기로는, 탄소수 2~6 의 분기 알킬렌기 또는 탄소수 6 의 방향족기에, 카르보닐기 (협의의 카르보닐기 또는 아미드기) 가 결합되어 이루어지는 기인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 상기 카르보닐기를 갖는 기가 예를 들어 메르캅토이소부틸산 또는 티오살리실산 유래의 기 (2 개의 유기 잔기 및 카르보닐기를 갖는 기) 인 것이다.
- [0206] 본 발명의 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 특히 바람직한 형태는, 상기 (II-1) 및 (II-2) 의 형태 중에서도, 상기 에스테르 결합 (즉, 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 말단 산소 원자와 카르보닐기를 갖는 기 중의 카르보닐기로 구성되는 에스테르 결합) 을 구성하는 탄소 원자 및/또는 산소 원자가 제 3 급 이상의 탄소 원자에 결합하여 이루어지는 형태이다. 이러한 형태로 특정함으로써, 내가수분해성이 더욱 향상되고, 본 발명의 티올 변성 단량체에서 유래되는 여러 가지 작용 효과가 더욱 발휘되게 된다.
- [0207] <폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 제조 방법>
- [0208] 본 발명은 또한, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (II) 를 제조하는 방법으로서, 그 제조 방법은 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물에 알킬렌옥사이드를 부가하여 이루어지는 화합물과, 카르복실기를 갖는 티올 화합물을 탈수 축합시키는 공정을 포함하는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 제조 방법이기도 하다.
- [0209] 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 제조 방법에 있어서, 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물로는, 상기 서술한 바와 같이, 다가 알코올, 다가 아민, 다가 이민, 다가 아미드 화합물 등이 바람직하고, 그 중에서도, 다가 아민, 폴리알킬렌아민 및 다가 알코올이 바람직하다. 이들에 관해서는, 상기 서술한 바와 같다.
- [0210] 상기 알킬렌옥사이드도 또한, 상기 서술한 바와 같다.
- [0211] 또한 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물과, 알킬렌옥사이드의 반응 몰비로는, 상기 서술한 폴리알킬렌글리콜 사슬에 있어서의 알킬렌옥사이드의 평균 반복수의 바람직한 범위가 되도록, 적절히 설정하는 것이 바람직하다.
- [0212] 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물에 알킬렌옥사이드를 부가시키는 방법으로는, 통상의 방법으로 중합함으로써 실시할 수 있고, 산 촉매 또는 알칼리 촉매를 사용하는 방법이 바람직하다. 산 촉매로는, 3 불화붕소 등의 루이스산 촉매인 금속 및 반금속의 할로겐 화합물 ; 염화수소, 브롬화수소, 황산 등의 광산 ; 파라톨루엔술폰산 등이 바람직하고, 알칼리 촉매로는, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수소화나트륨이 바람직하다.
- [0213] 상기 부가 반응 공정의 반응 시간은 사용하는 촉매의 종류나 양, 상기 알킬렌옥사이드의 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물에 대한 부가 몰수, 용액 농도 등에 따라 적절히 설정하면 된다. 또, 상기 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물에 알킬렌옥사이드를 부가하여 이루어지는 화합물 (이하, 간단히 「부가물」이라고도 한다) 로서, 시판되는 화합물을 사용할 수도 있다.
- [0214] 상기 제조 방법에 있어서는, 이렇게 하여 얻어지는 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물에 알킬렌옥사이드를 부가하여 이루어지는 화합물과, 카르복실기를 갖는 티올 화합물 (이하, 간단히 「티올 화합물」이라고도 한다) 을 탈수 축합시키게 된다.
- [0215] 상기 탈수 축합 공정에서, 카르복실기를 갖는 티올 화합물이란, 1 분자 중에 카르복실기 (카르복실산기) 와 메르캅토기를 갖는 메르캅토카르복실산기 함유 화합물이면 된다.
- [0216] 이러한 메르캅토카르복실산기 함유 화합물로는, 예를 들어 티오글리콜산, 2-메르캅토프로피온산, 3-메르캅토프

로피온산, 메르캅토이소부틸산, 티오말산, 티오살리실산, 메르캅토스테아르산, 메르캅토아세트산, 메르캅토부티르산, 메르캅토옥탄산, 메르캅토벤조산, 메르캅토니코틴산, 시스테인, N-아세틸시스테인, 메르캅토티아졸아세트산 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 티오글리콜산, 3-메르캅토프로피온산, 티오말산, 티오살리실산, 메르캅토이소부틸산이 바람직하다.

[0217] 여기서, 본 발명의 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물이 상기 (II-1) 을 만족하는 것인 경우에는, 예를 들어 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 제조 방법에 사용하는 알킬렌옥사이드로서, 탄소수 3 이상의 알킬렌옥사이드를 부가하여 이루어지는 화합물을 사용함으로써 제조할 수 있다.

[0218] 또, 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물에 알킬렌옥사이드를 부가 반응시킬 때에는, 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기 (보다 바람직하게는 제 2 급 알코올 잔기) 의 도입률을 높이기 위해, 촉매로서 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 그것들의 산화물 또는 수산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘이고, 가장 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화칼륨이다.

[0219] 또 부가 반응시의 반응 온도는 이들 기의 도입률을 높이기 위해 50~200 °C 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 70~170 °C, 더욱 바람직하게는 90~150 °C, 특히 바람직하게는 100~130 °C 이다.

[0220] 또한 상기 서술한 바와 같이, 상기 (II-1) 의 형태의 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 특히 바람직한 형태는 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 말단의 적어도 1 단위가 제 2 급 알코올 잔기에서 유래되는 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기이고, 또한 그 제 2 급 알코올 잔기에서 유래되는 제 3 급 이상의 탄소 원자와, 에스테르 결합 (폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 말단 산소 원자와, 카르보닐기를 갖는 기 중의 카르보닐기로 구성되는 에스테르 결합) 을 구성하는 산소 원자 (폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 중의 말단 산소 원자) 가 결합하여 이루어지는 형태이다. 이러한 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물은, 상기 부가 반응에 있어서, 탄소수 3 이상의 알킬렌옥사이드로서 제 2 급 알코올 잔기에서 유래되는 것을 사용하고, 촉매로서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물을 사용하여, 저온에서 반응시킴으로써, 우선적으로 제조할 수 있다. 사용하는 촉매로는, 보다 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘이고, 가장 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화칼륨이다. 또한, 반응 온도는 50~200 °C 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 70~170 °C, 더욱 바람직하게는 90~150 °C, 특히 바람직하게는 100~130 °C 이다.

[0221] 또 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물이 상기 (II-2) 를 만족하는 것인 경우에는, 상기 서술한 본 발명의 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 제조 방법에 있어서, 티올 화합물로서, 카르복실기측에 제 3 급 이상의 탄소 원자를 갖는 메르캅토카르복실산을 사용함으로써 제조할 수 있다. 이러한 메르캅토카르복실산으로는, 예를 들어 메르캅토이소부틸산, 티오살리실산이 바람직하다.

[0222] 상기 부가물과 티올 화합물의 탈수 축합 공정에서는, 상기 부가물이 갖는 수산기와, 상기 티올 화합물이 갖는 카르복실기 사이에서 탈수 축합 반응이 실시되는 것이 바람직한데, 이러한 반응은 통상의 액상에 있어서의 에스테르 반응의 통상적인 방법을 사용하여 실시할 수 있다. 또, 감압하거나, 자일렌 등의 인트레이너를 사용하여 실시해도 된다.

[0223] 또, 상기 티올 화합물이 갖는 메르캅토기의 성질상, 상기 탈수 축합 공정은 산 촉매하에서 실시하는 것이 바람직하다. 산 촉매로는, 상기 서술한 바와 같다.

[0224] 이와 같이 상기 부가물과 티올 화합물의 탈수 축합 공정은 산 촉매를 사용한 에스테르화 반응 공정인 것이 바람직하다.

[0225] 상기 부가물과 티올 화합물의 혼합비로는, 요구되는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 순도나 비용, 반응 속도, 합성법 등에 따라 적절히 설정하면 된다. 예를 들어, 단시간에 순도가 높은 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물을 얻고자 하는 경우에는, 상기 부가물이 갖는 반응에 제공되는 수산기량에 대하여, 상기 티올 화합물이 갖는 카르복실기를 몰비로 대과잉으로 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 반응 속도의 관점에서, 몰비는, 2 배 이상으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 배 이상이고, 또한, 제조 비용의 관점에서, 10 배 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 배 이하이다. 또, 반응 후의 미정제 생성물은 그대로 사용해도 되는데, 필요에 따라 정제하고, 미반응물을 제거해도 된다.

[0226] 상기 혼합비로는 또한, 반응 후에 잔존하는 미반응 원료의 티올 화합물을 저감시키고자 하는 경우에는, 상기 부가물이 갖는 반응에 제공되는 수산기량에 대하여, 상기 티올 화합물이 갖는 카르복실기를 몰비로 2 배 이하로 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 수율의 관점에서, 몰비는 0.3 배 이상으로 하는 것이 바람직하고, 보

다 바람직하게는 0.5 배 이상, 더욱 바람직하게는 0.7 배 이상, 특히 바람직하게는 0.8 배 이상이고, 또한, 미 반응물의 잔존량의 관점에서, 1.8 배 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.6 배 이하, 더욱 바람직하게는 1.4 배 이하, 특히 바람직하게는 1.3 배 이하이다. 또, 반응 후의 미정제 생성물은 필요에 따라 정제해도 되는데, 이 방법에서는 미반응의 티올 화합물이 적기 때문에, 이것을 제거하는 조작을 생략할 수 있는 경우가 많아, 제조 공정을 보다 간략화할 수 있다.

[0227] 상기 탈수 축합 공정의 반응 시간은 사용하는 산 촉매의 종류나 양, 상기 부가물과 티올 화합물의 혼합비, 용액 농도 등에 따라 적절히 설정하면 된다.

[0228] 상기 제조 방법에 있어서는 또한, 탈수 축합 공정 후의 반응 용액의 pH 를 조정하는 공정을 포함해도 되고, 이것에 의해, 생성된 에스테르가 탈용매 공정에 의해 가수분해되는 것을 방지할 수 있다. pH 의 조정은, 상기 탈수 축합 공정에 의해 얻어진 반응 용액 중에, 예를 들어 수산화나트륨 수용액 등의 알칼리를 투입함으로써 실시할 수 있다. 가수분해 반응을 억제하기 위해서는, 반응 용액의 pH 로는, 3 이상으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4 이상이고, 또한, 7 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6 이하이고, 더욱 바람직하게는 5.5 이하이다.

[0229] 상기 탈수 축합 공정에 의해 얻어진 반응 미정제 생성물은 탈수 축합 공정을 실시한 후의 반응 용액 (즉, pH 미 조정 반응 용액) 또는 pH 조정 후의 반응 용액을 실온까지 냉각시킴으로써 고화시키는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 반응 용액으로부터 반응 미정제 생성물을 용이하게 취득할 수 있다. 얻어진 반응 미정제 생성물의 고화물은 정제해도 되는데, 이 경우에는, 반응 미정제 생성물의 고화물을 건조·분쇄한 후, 미반응 원료 화합물 등의 불순물은 용해하지만 티올 화합물은 용해하지 않는 용제, 예를 들어 디에틸에테르 등을 사용하여 고화물을 세정해도 된다.

[0230] 또, 작업 공정이 늘어나는 것에 의한 제조 비용의 고등, 및 용제의 사용에 의한 환경에 대한 부하를 고려하면, 상기 용제를 사용한 세정 작업은 피하는 것이 바람직하다. 이 경우, 원료 화합물인 상기 부가물과 티올 화합물의 혼합비는, 상기 서술한 바와 같이 상기 부가물이 갖는 반응에 제공되는 수산기량에 대하여, 상기 티올 화합물이 갖는 카르복실기를 몰비로 2 배 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0231] 그런데, 본 발명자들은 상기 제조 방법에 의해 얻어진 반응 미정제 생성물의 고화물을 건조시키거나, 이 건조 고화물에 추가로 디에틸에테르 등을 사용하여 세정하기도 하여 반응 미정제 생성물로부터 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물을 취득하고자 하면, 자기 다량화되어 다량화물이 발생하는 것을 알아내고, 다량화물의 함유량이, 생성물 총량 100 질량% 중, 30 질량% 를 초과하는 경우도 있는 것을 알아냈다. 그리고, 더욱 검토한 결과, 반응 경로는 불명확하지만, 이 다량화의 원인이 반응 미정제 생성물의 고화물을 건조시키는 것에 있는 것을 알아내고, 건조 상태에 있으면, 진공 상태에 있는지의 여부에 상관 없이, 또한, 탈수 반응이나 중화 반응의 유무에도 관계 없이, 다량화가 진행되는 것을 알아냈다.

[0232] 여기서, 예를 들어 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 또는 그 용액의 점도가 낮은 것이 요구되는 경우에는, 다량화물은 적을 것이 요구되는데, 이 경우에는, 반응 미정제 생성물의 고화물을 건조시키지 않도록 취급하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 다량화물의 생성을 효과적으로 억제하여, 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 중의 다량화물의 함유량을, 그 화합물 100 질량% 에 대하여, 1~30 질량% 의 범위 내에 머물게 하는 것이 가능해진다.

[0233] 또한 반대로, 반응 미정제 생성물을 단지 일정 시간 건조시킴으로써, 다량화물량을 대폭 높일 수 있다. 다량화물의 구조는, 2 이상의 티올 화합물이 메르캅토기의 디설파이드화에 의해 결합되고, 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 잔기의 반복을 갖는 폴리디설파이드 구조를 갖는 것으로 추측되는데, 디설파이드 결합은 메르캅토기와 동일하게, 여러 가지 방법으로 용이하게 라디칼을 발생할 수 있으므로, 이 다량화물은 연쇄 이동제로서 사용할 수 있다. 또한, 다량화물은 라디칼 발생에 의해 분자량이 저하되고, 최종적으로는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 잔기의 구조까지 분해된다. 따라서, 다량화물을 각종 라디칼 중합의 연쇄 이동제로서 사용하면, 반응 전의 다량화물은 분자량이 높으므로 점도가 크고, 반응 후의 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 잔기는 분자량이 저하되기 때문에 점도가 작아진다. 이 때문에, 반응 중의 계내의 점도를 조정하면서 중합 반응을 진행시킬 수 있고, 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물과는 상이한 응용이 가능하다.

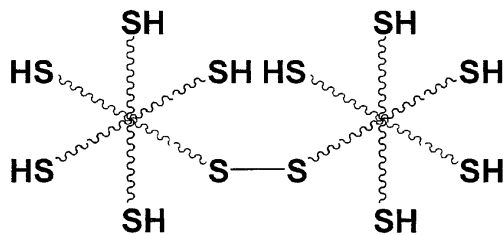
[0234] 이와 같이, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물이 부생성물로서 다량화물을 포함하는 형태도 또한 본 발명의 바람직한 형태의 하나이다.

[0235] 상기 다량화물로는 또한, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물로부터, 여러 가지 방법으로 합성할 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 메르캅토기를, 열이나 광, 방사선, 라디칼 발생제 등을 사용하여 라디칼화시키고, 황 라디칼 경유로 디설파이드화시키거나, 산화제로 처리하거나, 알칼리로 처리하고, 황 아이온 경유로 디설파이드화시키거나 함으로써 다량화물을 얻는 것이 가능하다.

[0236] 여기서, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 다량화물의 일례를, 활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물로서 소르비톨을 사용한 경우를 예로 하여 나타낸다.

[0237] 하기 식은, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물이 상기 서술한 식 (B) (활성 수소를 3 개 이상 갖는 화합물이 소르비톨이고, 소르비톨이 갖는 활성 수소 모두에, 폴리알킬렌글리콜 사슬 및 카르보닐기를 갖는 기를 개재하여 메르캅토기가 결합한 형태) 인 경우, 2 개의 메르캅토기가 디설파이드 결합을 생성하여 이량체를 생성한 형태를 모식적으로 나타낸 것이다.

[0238] [화학식 11]



[0239]

[0240] 상기 제조 방법에 있어서는 또한, 점도 등의 관점에서 다량화물량을 억제할 필요가 있는 경우에는, 산화 방지제를 첨가하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 이것은, 다량화의 요인의 하나로서, 상기 부가물과 티올 화합물의 반응을 가열하에서 실시하는 것에 의한, 상기 티올 화합물의 메르캅토기로부터의 열 라디칼의 발생이 생각되기 때문이며, 라디칼 포착능을 갖는 산화 방지제를 첨가함으로써, 메르캅토기로부터 열 라디칼이 발생하는 것에서 기인되는 다량화를 효과적으로 억제하는 것이 가능해진다.

[0241] 상기 산화 방지제의 첨가는 어느 제조 공정에서 이루어져도 되고, 예를 들어 탈수 축합 공정시나, 탈용매 공정시, 정제 공정시 등의 어느 단계에서 이루어져도 되고, 각 공정의 도중에 이루어져도 된다.

[0242] 상기 산화 방지제로는 특별히 한정되지 않고, 통상 사용되고 있는 것을 사용하면 되는데, 예를 들어 페노티아진 및 그 유도체 ; 하이드로퀴논, 카테콜, 레조르시놀, 메토퀴논, 부틸하이드로퀴논, 부틸카테콜, 나프토하이드로퀴논, 디부틸하이드록시톨루엔, 부틸하이드록시아니솔, 토코페롤, 토코트리엔올, 카테킨 등의 페놀 화합물 ; 트리-p-니트로페닐메틸, 디페닐피크릴하이드로진, 피크르산 등의 니트로 화합물 ; 니트로소벤젠, 쿠페론 등의 니트로소 화합물 ; 디페닐아민, 디-p-플루오로페닐아민, N-(3-N-옥시아닐리노-1,3-디메틸부틸렌)아닐린옥사이드 등의 아민계 화합물 ; TEMPO 라디칼 (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy), 디페닐피크릴하이드라질, 갈비녹실, 페르다질 등의 안정 라디칼 ; 아스코르브산이나 에리소르브산 및 그 염 또는 에스테르 ; 디티오벤조일디설파이드 ; 염화구리 (II) 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도, 페노티아진 및 그 유도체, 페놀계 화합물, 아스코르브산이나 에리소르브산 및 그 에스테르가 바람직하고, 페노티아진, 하이드로퀴논, 메토퀴논이 보다 바람직하다. 이들 산화 방지제는 탈수 축합 공정에서도 용제 증류 제거 공정에서도 매우 유효하게 중합 금지능을 발휘할 수 있는 점에서 유용하다.

[0243] 상기 산화 방지제의 첨가량으로는, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 다량화를 효과적으로 방지할 수 있으면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 질량 (고형분) 에 대하여, 산화 방지제의 질량으로 10 ppm 이상인 것이 바람직하고, 또한, 5000 ppm 이하인 것이 바람직하다. 이 범위 내로 설정함으로써, 상기 티올 화합물의 특성을 충분히 유지한 채, 산화 방지제의 작용 효과를 보다 충분히 발휘할 수 있는데, 5000 ppm 을 초과하면, 상기 티올 화합물의 성능을 보다 충분히 발휘할 수 없거나, 착색될 우려가 있다. 보다 바람직하게는 20 ppm 이상이고, 더욱 바람직하게는 50 ppm 이상이고, 특히 바람직하게는 100 ppm 이상이다. 또한, 보다 바람직하게는 2000 ppm 이하이고, 더욱 바람직하게는 1000 ppm 이하이고, 특히 바람직하게는 500 ppm 이하이다.

[0244] 이와 같이, 탈수 축합 공정 후의 반응 용액으로부터 반응 미정제 생성물의 고화물을 얻는 방법으로서, 반응 용액을 가열하여 용매를 증류 제거하는 방법을 채용해도, 산화 방지제를 첨가함으로써, 얻어지는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 중의 다량화물의 함유량을, 그 화합물 100 질량% 중, 30 질량% 이하의 범위 내에 머

물게 하는 것이 가능해진다.

- [0245] 상기와 같이 하여 얻어진 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물의 고화물은, 상기 서술한 바와 같이 건조시키면 다량화되기 쉬운 경향이 있기 때문에, 용액 상태로 보존하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 수용액 상태로 보존하는 것이다. 또, 용액의 pH 를 4 이상으로 설정하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 이상, 더욱 바람직하게는 5.5 이상, 특히 바람직하게는 6 이상이다. 또한, pH 7 이하로 설정하는 것이 바람직하다.
- [0246] 상기 제조 방법은 또한, 상기 서술한 바와 같이, 얻어지는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물이 용이하게 다량화되기 쉬우므로, 그 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물로부터 다량화물을 제거하는 공정을 포함하고 있어도 된다. 제거 공정으로는, 예를 들어 투석이나 한외 여과, GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 분취 등의 분자량 분획법 등을 들 수 있다. 또, 이러한 다량화물의 제거 공정의 추가는, 제조 비용의 높은 증가 등을 초래할 우려가 있기 때문에, 다량화물을 포함하는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물을 그대로, 예를 들어 후술하는 중합체의 조제 등에 이용하는 것으로 해도 된다.
- [0247] 상기 서술한 바와 같이 하여, 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (II) 를 얻을 수 있는데, 이러한 화합물을 사용하여 얻어지는 중합체도 또한, 본 발명의 바람직한 실시형태의 하나이다. 이러한 중합체는, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물에서 유래되는 폴리알킬렌글리콜 사슬의 입체 반발로부터, 매우 높은 시멘트 분산 성능을 발휘할 수 있고, 시멘트 혼화제 용도에 바람직한 것이 되므로, 보다 많은 분야에 유용한 중합체가 된다. 특히, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (II) 의 존재하, 비닐계 단량체 성분을 중합함으로써 얻어지는 중합체는 상기 서술한 본 발명의 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 의 특히 바람직한 형태가 된다. 비닐계 단량체 성분이나 중합 반응 등의 상세한 것은 상기 중합체 (i) 의 설명에서 상기 서술한 바와 같다.
- [0248] 이와 같이 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (II) 의 존재하에서 중합을 실시함으로써, 메르캅토기로부터 열이나 광, 방사선 등에 의해 발생한 라디칼 혹은 필요에 따라 따로 사용한 중합 개시제에 의해 발생한 라디칼이 메르캅토기에 연쇄 이동하거나, 또는 다량화물의 생성에 의한 디설파이드 결합을 개열시키고, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물이 갖는 말단의 황 원자 (S) 를 개재하여 단량체가 차례 차례 부가되어 중합체가 형성되게 된다. 이 경우, 예를 들어 비닐계 단량체 성분으로서 상기 단량체 (a) 및 단량체 (b) (또한 필요에 따라 단량체 (c)) 를 사용하여 중합한 경우에는, 상기 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물이 갖는 말단에, 황 원자를 개재하여, 상기 단량체 (a) 유래의 카복실기를 갖는 구성 단위와, 상기 단량체 (b) 유래의 폴리알킬렌글리콜 사슬을 갖는 구성 단위와, 상기 단량체 (c) 를 사용한 경우에는 추가로 단량체 (c) 유래의 구성 단위를 갖는 중합체가 주로 생성되게 된다.
- [0249] 본 발명의 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체 (i) 이나, 본 발명의 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (II) 를 사용하여 얻어지는 중합체는 예를 들어 접착제, 실링제, 각종 중합체에 대한 유연성 부여 성분, 시멘트 혼화제, 세제 빌더 등의 여러 가지 용도에 바람직하게 사용할 수 있고, 그 중에서도, 상기 서술한 바와 같이 매우 고도의 시멘트 분산 성능을 발휘할 수 있는 점에서, 시멘트 혼화제 용도에 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 상기 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체를 포함하는 시멘트 혼화제도 또한, 본 발명의 하나이다. 상기 시멘트 혼화제는 시멘트 페이스트, 모르타르, 콘크리트 등의 시멘트 조성물에 첨가하여 사용할 수 있고, 이러한 상기 시멘트 혼화제를 포함하여 이루어지는 시멘트 조성물도 또한, 본 발명의 하나이다.
- [0250] 상기 시멘트 조성물로는, 시멘트, 물, 세골재, 조골재 등을 포함하는 것이 바람직하고, 시멘트로는, 포틀랜드 시멘트 (보통, 조강, 초조강, 중용열, 내황산염, 및 각각의 저알칼리형); 각종 혼합 시멘트 (고로 시멘트, 실리카 시멘트, 플라이 애시 시멘트); 백색 포틀랜드 시멘트; 알루미늄 시멘트; 초속경 시멘트 (1 클링커 속경성 시멘트, 2 클링커 속경성 시멘트, 인산마그네슘 시멘트); 그라우트용 시멘트; 유정 시멘트; 저발열 시멘트 (저발열형 고로 시멘트, 플라이 애시 혼합 저발열형 고로 시멘트, 벨라이트 고함유 시멘트); 초고강도 시멘트; 시멘트계 고화제; 에코 시멘트 (도시 쓰레기 소각회, 하수 오니 소각회의 1 종 이상을 원료로 하여 제조된 시멘트) 등 외에, 이들에 고로 슬래그, 플라이 애시, 신더 애시, 클링커 애시, 허스크 애시, 실리카흙, 실리카 분말, 석회석 분말 등의 미분체나 석고를 첨가한 것 등을 들 수 있다.
- [0251] 상기 골재로는, 자갈, 쇄석, 수쇄 슬래그, 재생 골재 등 이외에, 규석질, 점토질, 지르콘질, 하이알루미나질, 탄화규소질, 흑연질, 크롬질, 크로마그질, 마그네시아질 등의 내화골재 등을 들 수 있다.
- [0252] 상기 시멘트 조성물의 1 m³ 당의 단위수량, 시멘트 사용량 및 물/시멘트비 (질량비) 로는, 예를 들어 단위수량

100~185 kg/m³, 사용 시멘트량 200~800 kg/m³, 물/시멘트비 (질량비) = 0.1~0.7 로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 단위수량 120~175 kg/m³, 사용 시멘트량 250~800 kg/m³, 물/시멘트비 (질량비) = 0.2~0.65 로 하는 것이다. 이와 같이, 본 발명의 중합체 (i) 을 포함하는 시멘트 혼화제는 빈배합에서 부배합에 이르기까지의 폭넓은 범위에서 사용 가능하고, 고감수율 영역, 즉, 물/시멘트비 (질량비) = 0.15~0.5 (바람직하게는 0.15~0.4) 등의 물/시멘트비가 낮은 영역에서도 사용 가능하고, 또한, 단위 시멘트량이 많고 물/시멘트비가 작은 고강도 콘크리트, 단위 시멘트량이 300 kg/m³ 이하인 빈(貧)배합 콘크리트의 어느 것에도 유효하다.

[0253] 본 발명의 시멘트 혼화제로는, 고감수율 영역에서도 유동성, 유지성 및 작업성을 양호한 밸런스로 고성능으로 발휘할 수 있고, 우수한 작업성을 가지므로, 레디믹스트 콘크리트, 콘크리트 2 차 제품 (프리캐스트 콘크리트) 용 콘크리트, 원심 성형용 콘크리트, 진동 다짐용 콘크리트, 증기 양생 콘크리트, 샷크리트 등에도 유효하게 사용하는 것이 가능하고, 또한, 중유동 콘크리트 (슬럼프값이 22~25 cm 범위의 콘크리트), 고유동 콘크리트 (슬럼프값이 25 cm 이상이고, 슬럼프 플로우값이 50~70 cm 범위의 콘크리트), 자기 충전성 콘크리트, 셀프 레벨링 제 등의 높은 유동성이 요구되는 모르타르나 콘크리트에도 유효하다.

[0254] 상기 시멘트 혼화제를 시멘트 조성물에 사용하는 경우, 그 배합 비율로는, 본 발명의 필수 성분인 중합체 (i) 이, 고형분 환산으로, 시멘트 질량의 전체량 100 질량% 에 대하여, 0.01~10 질량% 가 되도록 설정하는 것이 바람직하다. 0.01 질량% 미만에서는 성능적으로 충분해지지는 않을 우려가 있고, 반대로 10 질량% 를 초과하면, 그 효과는 실질상 한계점에 달한 상태가 되어 경제성 면에서도 불리해질 우려가 있다. 보다 바람직하게는 0.02~8 질량% 이고, 더욱 바람직하게는 0.05~6 질량% 이다.

[0255] 상기 시멘트 혼화제로는 또한, 다른 시멘트 첨가제와 조합하여 사용할 수도 있다. 다른 시멘트 첨가제로는, 예를 들어 이하에 나타내는 시멘트 첨가제 (제) 등의 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 옥시알킬렌계 소포제나, AE 제를 병용하는 것이 특히 바람직하다. 또, 시멘트 첨가제의 첨가 비율로는, 상기 중합체 (i) 의 고형분 100 중량부에 대하여, 0.0001~10 중량부로 하는 것이 바람직하다.

[0256] (1) 수용성 고분자 물질 : 폴리아크릴산(나트륨), 폴리메타크릴산(나트륨), 폴리말레산(나트륨), 아크릴산·말레산 공중합물의 나트륨염 등의 불포화 카르복실산 중합물 ; 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌의 중합체 또는 그들의 공중합체 ; 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 카르복시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스 등의 비이온성 셀룰로오스에테르류 ; 효모 글루칸이나 잔탄검, β -1,3 글루칸류 (직사슬형, 분기사슬형의 어느 것이어도 되고, 일례를 들면, 카도란, 파라미론, 파키만, 스크렐로글루칸, 라미나란 등) 등의 미생물 발효에 의해 제조되는 다당류 ; 폴리아크릴아미드 ; 폴리비닐알코올 ; 전분 ; 전분 인산에스테르 ; 알긴산나트륨 ; 젤라틴 ; 분자 내에 아미노기를 갖는 아크릴산의 공중합체 및 그 4 급 화합물 등.

[0257] (2) 고분자 에멀전.

[0258] (3) 지연제 : 글루콘산, 말산 또는 시트르산, 및 이들의 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 트리에탄올아민 등의 무기염 또는 유기염 등의 옥시카르복실산 그리고 그 염 ; 글루코오스, 프룩토오스, 갈락토오스, 수크로오스 ; 소르비톨 등의 당알코올 ; 규불화마그네슘 ; 인산 그리고 그 염 또는 붕산에스테르류 ; 아미노카르복실산과 그 염 ; 알칼리 가용 단백질 ; 푸민산 ; 탄닌산 ; 페놀 ; 글리세린 등의 다가 알코올 ; 아미노트리(메틸렌포스포산), 1-하이드록시에틸렌-1,1-디포스포산, 에틸렌디아민테트라(메틸렌포스포산), 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌포스포산) 및 이들의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 등의 포스포산 및 그 유도체 등.

[0259] (4) 조장제·촉진제 : 염화칼슘, 아질산칼슘, 질산칼슘, 브롬화칼슘, 요오드화칼슘 등의 가용성 칼슘염 ; 알칸올아민 ; 알루미늄 시멘트 ; 칼슘알루미늄에이트실리케이트 등.

[0260] (5) 광유계 소포제 : 등유, 유동 파라핀 등.

[0261] (6) 유지계 소포제 : 동식물유, 참기름, 피마자유, 이들의 알킬렌옥사이드 부가물 등.

[0262] (7) 지방산계 소포제 : 올레산, 스테아르산, 이들의 알킬렌옥사이드 부가물 등.

[0263] (8) 지방산 에스테르계 소포제 : 글리세린모노리시놀레이트, 알케닐숙신산 유도체, 소르비톨모노라우레이트, 소르비톨트리올레이트, 천연 왁스 등.

[0264] (9) 옥시알킬렌계 소포제 : (폴리)옥시에틸렌(폴리)옥시프로필렌 부가물 등의 폴리옥시알킬렌류 ; 디에틸렌글리콜헥사테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시프로필렌부틸에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌-2-에틸헥실에테르, 탄소수 12~14 의 고급 알코올에 대한 옥시에틸렌옥시프로필렌 부가물 등의 (폴리)옥시알킬

에테르류 ; 폴리옥시프로필렌페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 등의 (폴리)옥시알킬렌(알킬)아릴에테르류 ; 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올, 2,5-디메틸-3-헥신-2,5-디올, 3-메틸-1-부탄-3-올 등의 아세틸렌알코올에 알킬렌옥사이드를 부가 중합시킨 아세틸렌에테르류 ; 디에틸렌글리콜올레산에스테르, 디에틸렌글리콜라우르산에스테르, 에틸렌글리콜디스테아르산에스테르 등의 (폴리)옥시알킬렌 지방산 에스테르류 ; 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우르산에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리올레산에스테르 등의 (폴리)옥시알킬렌소르비탄 지방산 에스테르류 ; 폴리옥시프로필렌메틸에테르황산나트륨, 폴리옥시에틸렌도데실페놀에테르황산나트륨 등의 (폴리)옥시알킬렌알킬(아릴)에테르황산에스테르염류 ; (폴리)옥시에틸렌스테아릴인산에스테르 등의 (폴리)옥시알킬렌알킬인산에스테르류 ; 폴리옥시에틸렌라우릴아민 등의 (폴리)옥시알킬렌알킬아민류 ; 폴리옥시알킬렌아미드 등.

- [0265] (10) 알코올계 소포제 : 옥틸알코올, 헥사데실알코올, 아세틸렌알코올, 글리콜류 등.
- [0266] (11) 아미드계 소포제 : 아크릴레이트폴리아민 등.
- [0267] (12) 인산에스테르계 소포제 : 인산트리부틸, 나트륨옥틸포스페이트 등.
- [0268] (13) 금속 비누계 소포제 : 알루미늄스테아레이트, 칼슘올레레이트 등.
- [0269] (14) 실리콘계 소포제 : 디메틸실리콘유, 실리콘 페이스트, 실리콘 에멀전, 유기 변성 폴리실록산 (디메틸폴리실록산 등의 폴리오르가노실록산), 플루오로실리콘유 등.
- [0270] (15) AE 제 : 수지 비누, 포화 또는 불포화 지방산, 하이드록시스테아르산나트륨, 라우릴술페이트, ABS (알킬벤젠술포산), LAS (직사슬 알킬벤젠술포산), 알칸술포네이트, 폴리옥시에틸렌알킬(페닐)에테르, 폴리옥시에틸렌알킬(페닐)에테르황산에스테르 또는 그 염, 폴리옥시에틸렌알킬(페닐)에테르인산에스테르 또는 그 염, 단백질 재료, 알케닐술포속신산, α -올레핀술포네이트 등.
- [0271] (16) 기타 계면 활성제 : 옥타데실알코올이나 스테아릴알코올 등의 분자 내에 6~30 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 1 가 알코올, 아비에틸알코올 등의 분자 내에 6~30 개의 탄소 원자를 갖는 지환식 1 가 알코올, 도데실메르캅탄 등의 분자 내에 6~30 개의 탄소 원자를 갖는 1 가 메르캅탄, 노닐페놀 등의 분자 내에 6~30 개의 탄소 원자를 갖는 알킬페놀, 도데실아민 등의 분자 내에 6~30 개의 탄소 원자를 갖는 아민, 라우르산이나 스테아르산 등의 분자 내에 6~30 개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산에, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드를 10 몰 이상 부가시킨 폴리알킬렌옥사이드 유도체류 ; 알킬기 또는 알콕실기를 치환기로서 가져도 되는, 술포기를 갖는 2 개의 페닐기가 에테르 결합한, 알킬디페닐에테르술포산염류 ; 각종 아니온성 계면 활성제 ; 알킬아민아세테이트, 알킬트리메틸암모늄클로라이드 등의 각종 카티온성 계면 활성제 ; 각종 노니온성 계면 활성제 ; 각종 양쪽성 계면 활성제 등.
- [0272] (17) 방수제 : 지방산(염), 지방산 에스테르, 유지, 실리콘, 파라핀, 아스팔트, 왁스 등.
- [0273] (18) 방청제 : 아질산염, 인산염, 산화아연 등.
- [0274] (19) 균열 저감제 : 폴리옥시알킬에테르류 ; 2-메틸-2,4-펜탄디올 등의 알칸디올류 등.
- [0275] (20) 팽창제 : 에트린가이트계, 석탄계 등.
- [0276] 그 밖의 시멘트 첨가제 (재) 로서, 예를 들어 시멘트 습윤제, 증점제, 분리 저감제, 응집제, 건조 수축 저감제, 강도 증진제, 셀프 레벨링제, 방청제, 착색제, 방풍광이제, 고로 슬래그, 플라이 애시, 신더 애시, 클링커 애시, 허스크 애시, 실리카흙, 실리카 분말, 석고 등을 들 수 있다.

발명의 효과

- [0277] 본 발명의 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체는 상기 서술한 구성으로 이루어지고, 매우 우수한 분산 성능을 발휘할 수 있는 점에서, 각종 용도, 특히 시멘트 혼화제 용도에 유용한 것이다. 또한, 본 발명의 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체의 제조 방법에 의하면, 이러한 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체를, 간편하고 또한 효율적으로, 더욱이 저비용으로 제조할 수 있고, 공업적으로 매우 유용한 수법이다. 또, 본 발명의 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물은 이러한 다분기 폴리알킬렌글리콜계 중합체의 원료로서 특히 바람직한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0278] 도 1 은 표 15 에 기재된 pH 7 에서의 중량 평균 분자량 (Mw) 의 시간 경과에 따른 저하율을 그래프화한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0279] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다. 또, 특별히 언급이 없는 한, 「부」는「중량부」를, 「%」는「질량%」를 의미하는 것으로 한다.

[0280] 먼저, 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물이나 그 중합체 및 비교용 중합체의 분석 방법으로서, 액체 크로마토그래피 (LC) 분석 조건·해석 조건, 및 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 분석 조건·해석 조건에 관해서 설명한다. 또, 이들 고형분을 구하는 측정법에 관해서도 설명한다.

[0281] <LC 분석법>

[0282] 장치 : Waters Alliance (2695)

[0283] 해석 소프트웨어 : Waters 사 제조 Empower 프로페셔널+GPC 옵션 칼럼 : GL 사이언스 Inertsil ODS-2 가드칼럼+칼럼 (내경 4.6 mm×250 mm×3 개)

[0284] 검출기 : 시차 굴절률계 (RI) 검출기 (Waters 2414), 다과장 가시 자외 (PDA) 검출기 (Waters 2996)

[0285] 용리액 : 아세트니트릴/100 mM 아세트산 이온 교환 수용액 = 40/60 (질량%) 의 혼합물에 30 % NaOH 수용액을 첨가하여 pH 4.0 으로 조정된 것

[0286] 유량 : 0.6 ml/분

[0287] 칼럼 온도 : 40 °C

[0288] 시료액 주입량 : 100 μ l (시료 농도 1 질량% 의 용리액 용액)

[0289] <LC 해석 조건 : 부가물의 소비율 및 평균 SH 도입수>

[0290] 원료 성분인 부가물의 소비율은 이하와 같이 하여 개산 (概算) 하였다.

[0291] LC 분석에 의해, 메르캅토기가 전혀 도입되지 않은 것 (미반응 원료), 메르캅토기가 1 개 도입된 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (「PAG 티올 화합물」이라고도 한다), ..., 메르캅토기가 (m+p) 개 도입된 PAG 티올 화합물의 피크가 분리된다. 이들의 RI (시차 굴절률계) 면적비 (%) 를 S_0, S_1, \dots, S_{m+p} 로 하고, 원료 성분의 부가물의 소비율은 이하의 수학적식 1 에 의해 개산하였다.

수학적식 1

$$\begin{aligned} & \text{원료 부가물 소비율} \\ & = 100\% - (\text{원료 부가물 면적}) \\ & \quad / (\text{원료 부가물} + \text{PAG 티올 화합물 면적의 총합}) \\ & = 100\% - (S_0 / \sum_{i=0}^{m+p} S_i) \quad (\text{수학적식 1}) \end{aligned}$$

[0292]

[0293] 또 PAG 티올 화합물 중의 평균 SH 도입수는 이하의 수학적식 2 에 의해 개산하였다.

수학적식 2

$$\text{평균 SH 도입수} = \sum_{i=0}^{m+p} i S_i / \sum_{i=0}^{m+p} S_i \quad (\text{수학적식 2})$$

[0294]

- [0295] <GPC 분석법>
- [0296] 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올계 중합체나 비교용 중합체의 중량 평균 분자량은 이하의 측정 조건에 의해 측정하였다.
- [0297] 장치 : Waters Alliance (2695)
- [0298] 해석 소프트웨어 : Waters 사 제조, Empower 프로페셔널+GPC 옵션 사용 칼럼 : 토소 (주) 제조, TSKguardcolumnsSWXL+TSKgel G4000SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL
- [0299] 검출기 : 시차 굴절률계 (RI) 검출기 (Waters 2414), 다과장 가시 자외 (PDA) 검출기 (Waters 2996)
- [0300] 용리액 : 물 10999 g, 아세트니트릴 6001 g 의 혼합 용매에 아세트산나트륨 3 수화물 115.6 g 을 용해하고, 추가로 아세트산으로 pH 6.0 으로 조정한 것
- [0301] 교정 곡선 작성용 표준 물질 : 폴리에틸렌글리콜 (피크 톱 분자량 (Mp) 272500, 219300, 107000, 50000, 24000, 12600, 7100, 4250, 1470)
- [0302] 교정 곡선 : 상기 폴리에틸렌글리콜의 Mp 값과 용출 시간을 기초로 하여 3 차식으로 작성하였다
- [0303] 유량 : 1 ml/분
- [0304] 칼럼 온도 : 40 °C
- [0305] 측정 시간 : 45 분
- [0306] 시료액 주입량 : 100 μ l (PAG, PAG 티올 화합물은 시료 농도 0.4 질량%, 중합체는 시료 농도 0.5 질량% 의 용리액 용액)
- [0307] <GPC 해석 조건 1 (PAG 티올 화합물 (단량체) 의 분석)>
- [0308] RI 크로마토그램에 있어서, 용출 직전·용출 직후의 베이스라인에서 평평히 안정되어 있는 부분을 직선으로 연결하고, 피크를 검출·해석하였다. 다량체나 불순물이 목적 피크에 일부 겹쳐 측정된 경우에는, 피크가 겹친 부분의 가장 오목부에서 수직 분할하여 목적물의 분자량을 측정하였다.
- [0309] 단량체 순분량 및 다량화물량의 계산 ;
- [0310] RI 검출기에 의한 피크 면적의 비로부터, 하기와 같이 하여 계산하였다.
- [0311] 단량체 순분량 = (PAG 티올 화합물 면적)/(다량화물 피크 면적 + PAG 티올 화합물 면적)
- [0312] 다량화물량 = (다량화물 피크 면적)/(다량화물 피크 면적 + PAG 티올 화합물 면적)
- [0313] <GPC 해석 조건 2 (중합체의 분석)>
- [0314] 얻어진 RI 크로마토그램에 있어서, 중합체 용출 직전·용출 직후의 베이스 라인에서 평평히 안정되어 있는 부분을 직선으로 연결하고, 중합체를 검출·해석하였다. 단, 단량체나 단량체 유래의 불순물의 피크가 중합체 피크에 일부 겹쳐 측정된 경우, 그것들과 중합체가 겹친 부분의 가장 오목부에서 수직 분할하여 중합체부와 단량체부를 분리하고, 중합체부만의 분자량·분자량 분포를 측정하였다. 중합체부와 그 이외가 완전히 겹쳐 분리할 수 없는 경우에는 정리하여 계산하였다.
- [0315] 중합체 순분의 계산 :
- [0316] RI 검출기에 의한 피크 면적의 비로부터, 하기와 같이 하여 계산하였다.
- [0317] 중합체 순분 = (중합체 피크 면적)/(중합체 피크 면적 + 단량체나 불순물의 피크 면적)
- [0318] <고형분의 측정법 (PAG 티올 화합물 및 중합체의 분석)>
- [0319] 샘플 약 0.5 g 을 알루미늄 접시에 달아 취하고, 물 약 1 g 으로 희석하여 균일하게 펼쳤다. 질소 분위기하, 130 °C 에서 1 시간 건조시키고, 데시케이터 중에서 방랭시킨 후, 건조 후 질량을 달았다. 건조 전후의 질량차에 의해 고형분 (불휘발분) 농도를 계산하였다.
- [0320] PAG 티올 화합물이나 중합체의 수용액의 농도로는, 특별히 언급이 없는 한, 상기 순서로 측정한 고형분을 사용하였다.

- [0321] <부가물 (다분기 알코올) 합성예>
- [0322] 합성예 1 : TMP → TMP-30
- [0323] 트리메틸올프로판 (와코 준야쿠사, 200 g, 이하에서는 「TMP」라고도 한다), 30 % 수산화나트륨 수용액 (3.62 g) 을, 교반기를 구비한 내압 반응 용기에 주입하였다. 오일 배스를 사용하여 반응계 내를 100 ℃ 로 가온하고, 계내에 질소를 천천히 버블링하면서, 진공 펌프로 1 시간 100 mmTorr 로 감압하고, 물 2.53 g 을 증류 제거하였다. 추가로 진공 펌프로 1 시간 100 mmTorr 로 감압한 후, 반응기 내를 130 ℃ 로 가온하고, 질소를 도입하여 내압을 0.5 MPa 로 조정하였다. 반응기 내온을 130±2 ℃ 로 유지하면서, 에틸렌옥사이드 (1969.9 g, TMP 에 대하여 30 몰배) 를 첨가하였다. 단 반응기 내압은 0.8 MPa 를 초과하지 않도록 하였다. 에틸렌옥사이드의 첨가 종료 후, 반응기 내를 1 시간 130 ℃ 로 유지하고, 반응을 완결시켰다. 반응 전후의 질량으로부터, 수율은 99.7 % 이고, 트리메틸올프로판의 에틸렌옥사이드 29.9 몰 부가물 (이하에서는 「TMP-30」이라고도 한다) 이 얻어졌다.
- [0324] 합성예 2 : TMP-30 → TMP-225
- [0325] 원료를 TMP-30 (300 g), 30 % 수산화나트륨 수용액 (2.97 g), 에틸렌옥사이드 (1784.7 g, TMP-30 에 대하여 196 몰배) 로 한 것 이외에는, 합성예 1 과 동일한 순서로 반응을 실시하였다. 수율은 99.6 % 이고, 트리메틸올프로판의 에틸렌옥사이드 225 몰 부가물 (이하에서는 「TMP-225」라고도 한다) 이 얻어졌다.
- [0326] 합성예 3 : TMP-30 → TMP-330
- [0327] 원료를 TMP-30 (200 g), 30 % 수산화나트륨 수용액 (3.05 g), 에틸렌옥사이드 (1827.8 g, TMP-30 에 대하여 301.1 몰배) 로 한 것 이외에는, 합성예 1 과 동일한 순서로 반응을 실시하였다. 수율은 99.7 % 이고, 트리메틸올프로판의 에틸렌옥사이드 330 몰 부가물 (이하에서는 「TMP-330」이라고도 한다) 이 얻어졌다.
- [0328] 합성예 4 : TMP-225 → TMP-465
- [0329] 원료를 TMP-225 (1000 g), 30 % 수산화나트륨 수용액 (1.77 g), 에틸렌옥사이드 (1059.0 g, TMP-225 에 대하여 241.5 몰배) 로 한 것 이외에는, 합성예 1 과 동일한 순서로 반응을 실시하였다. 수율은 99.7 % 이고, 트리메틸올프로판의 에틸렌옥사이드 465 몰 부가물 (이하에서는 「TMP-465」라고도 한다) 이 얻어졌다.
- [0330] 합성예 6 : SB → SB-30
- [0331] 소르비톨 (와코 준야쿠사, 250 g, 이하에서는 「SB」라고도 한다), 30 % 수산화나트륨 수용액 (3.44 g) 을, 교반기를 구비한 내압 반응 용기에 주입하였다. 오일 배스를 사용하여 반응계 내를 130 ℃ 로 가온하고, 계내에 질소를 천천히 버블링하면서, 진공 펌프로 1 시간 100 mmTorr 로 감압하고, 물을 증류 제거하였다. 추가로 진공 펌프로 1 시간 100 mmTorr 로 감압한 후, 질소를 도입하여 내압을 0.5 MPa 로 조정하였다. 반응기 내온을 130±2 ℃ 로 유지하면서, 에틸렌옥사이드 (1813.6 g, SB 에 대하여 30 몰배) 를 첨가하였다. 단 반응기 내압은 0.8 MPa 를 초과하지 않도록 하였다. 에틸렌옥사이드의 첨가 종료 후, 반응기 내를 1 시간 130 ℃ 로 유지하고, 반응을 완결시켰다. 반응 전후의 중량으로부터, 수율은 99.7 % 이고, 소르비톨의 에틸렌옥사이드 29.9 몰 부가물 (이하에서는 「SB-30」이라고도 한다) 이 얻어졌다.
- [0332] 합성예 7 : SB-30 → SB-120
- [0333] 원료를 SB-30 (600 g), 30 % 수산화나트륨 수용액 (2.66 g), 에틸렌옥사이드 (1595.4 g, SB-30 에 대하여 90.5 몰배) 로 한 것 이외에는, 합성예 6 과 동일한 순서로 반응을 실시하였다. 수율은 99.7 % 이고, 소르비톨의 에틸렌옥사이드 120 몰 부가물 (이하에서는 「SB-120」이라고도 한다) 이 얻어졌다.
- [0334] 합성예 8 : SB-120 → SB-300
- [0335] 원료를 SB-120 (800 g), 30 % 수산화나트륨 수용액 (1.94 g), 에틸렌옥사이드 (1166.5 g, SB-30 에 대하여 181 몰배) 로 한 것 이외에는, 합성예 6 과 동일한 순서로 반응을 실시하였다. 수율은 99.7 % 이고, 소르비톨의 에틸렌옥사이드 300 몰 부가물 (이하에서는 「SB-300」이라고도 한다) 이 얻어졌다.
- [0336] 합성예 9 : SB-30 → SB-60
- [0337] 원료를 SB-30 (600 g), 30 % 수산화나트륨 수용액 (0.90 g), 에틸렌옥사이드 (537.7 g, SB-30 에 대하여 30.5 몰배) 로 한 것 이외에는, 합성예 6 과 동일한 순서로 반응을 실시하였다. 수율은 99.7 % 이고, 소르비톨의 에틸렌옥사이드 60 몰 부가물 (이하에서는 「SB-60」이라고도 한다) 이 얻어졌다.

- [0338] 합성에 10 : SB-300 → SB-300+12B0
- [0339] 원료를, 합성에 8 의 SB-300 (800 g), 부틸렌옥사이드 (51.0 g) 로 하고, 또한 30 % 수산화나트륨 수용액을 사용하지 않고, 반응 온도를 125 ℃ 로 한 것 이외에는, 합성에 6 과 동일한 순서로 반응을 실시하였다. 수율은 99.7 % 이고, 소르비톨의 에틸렌옥사이드 300 몰+부틸렌옥사이드옥사이드 12 몰 부가물 (이하에서는 「SB-300+12B0」 라고도 한다) 이 얻어졌다.
- [0340] <폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (PAG 티올 화합물)>
- [0341] 실시예 M-1
- [0342] (1) 탈수 에스테르화 반응 공정
- [0343] 짐로트 냉각관이 부착된 딘·스탁 장치, 테플론 (R) 제의 교반 날개와 교반 시일이 부착된 교반기, 유리 보호관이 부착된 온도 센서를 구비한 유리제 반응기 내에, 트리메틸올프로판 1 몰에 에틸렌옥사이드를 225 몰 부가한 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 트리올 (TMP-225, 250.00 g), 3-메르캅토프로피온산 (3-MPA, 8.72 g), p-톨루엔술폰산 1 수화물 (PTS, 5.17 g), 페노티아진 (PTZ, 0.0517 g), 시클로헥산 (12.94 g) 을 주입하였다. 딘·스탁 장치를 시클로헥산으로 채운 후, 반응계 내를 교반하면서, 환류할 때까지 가온하였다. 또, 가온용 오일 배스의 온도는 120±5 ℃ 로 하였다. 반응계 내의 온도가 110±5 ℃ 가 되도록 도중에서 시클로헥산을 첨가하면서, 44.5 시간 가온 환류하여 반응 종료로 하였다.
- [0344] 반응 종료 후의 LC 분석 결과는 TMP-225 의 소비율 99.6 %, TMP-225 1 분자에 대한 평균 SH 도입수는 2.79 개였다.
- [0345] (2) 탈용매 공정
- [0346] 반응 종료 후, 고화되지 않도록 교반하면서 60 ℃ 까지 방랭시킨 후, 30 % NaOH 수용액 (3.45 g) 에 물 (247.88 g) 을 첨가한 수용액을, 빠르게 반응기 내에 투입하였다. 계속해서 서서히 약 100 ℃ 까지 가온하고, 시클로헥산을 증류 제거하였다. 가온을 정지시키고, 방랭시키면서 질소를 30 ml/분으로 90 분 버블링하여 잔존 시클로헥산을 제거하고, 목적 화합물 (PAG 티올 화합물 (1)) 의 수용액을 얻었다.
- [0347] 얻어진 목적 화합물의 LC 분석 결과는 TMP-225 의 소비율 99.1 %, TMP-225 1 분자에 대한 평균 SH 도입수는 2.73 개였다. 또한 GPC 분석 결과는 단량체량 78.0 %, 나머지가 다량체이었다.
- [0348] 실시예 M-2~M-6
- [0349] 실시예 M-1 에서 원료 화합물이나 반응 조건 등을 표 1 및 2 에 기재한 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 M-1 과 동일하게 하여 목적 화합물 (PAG 티올 화합물 (2)~(6)) 의 수용액을 얻었다. 에스테르화 공정 후 및 탈용매 공정 후의 LC 분석 결과 및 GPC 분석 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0350] [표 1]

	블리얼퀵린글리콜 사슬 함유 티올 화합물	부가물	티올 화합물	에스더르화 공정 주입량 (g)					중화 공정 주입량 (g)	
				부가물	티올 화합물	PTS ·1H ₂ O	PTZ	시클로 헥산	30%NaOH	물
실시예 M-1	PAG 티올 화합물 (1)	TMP-225	3-MPA	250	8.72	5.17	0.0517	12.94	3.45	247.88
실시예 M-2	PAG 티올 화합물 (2)	TMP-465	3-MPA	250	5.97	5.12	0.1280	12.80	3.41	245.90
실시예 M-3	PAG 티올 화합물 (3)	SB-300	3-MPA	250	9.95	5.20	0.1300	13.00	3.46	251.17
실시예 M-4	PAG 티올 화합물 (4)	TMP-330	3-MPA	250	5.97	5.12	0.1280	12.80	3.41	245.90
실시예 M-5	PAG 티올 화합물 (5)	SB-300	3-MPA	250	5.97	5.12	0.1280	12.80	3.41	251.31
실시예 M-6	PAG 티올 화합물 (6)	SB-60	3-MPA	200	22.57	4.45	0.0445	11.13	2.96	229.99

[0351]

[0352] [표 2]

	폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물	반응온도 /℃	반응시간 /h	에스터트환 공정 후 분석값				탈용매 공정 후 분석값			
				부가물 소비율	평균 SH 도입수	GPC 순분		부가물 소비율	평균 SH 도입수	GPC 순분	pH
실시예 M-1	PAG 티올 화합물 (1)	110	44.5	99.6%	2.79	78.0%		99.1%	2.73	74.8%	-
실시예 M-2	PAG 티올 화합물 (2)	110	41.5	94.7%	2.34	51.8%		90.2%	2.23	53.7%	-
실시예 M-3	PAG 티올 화합물 (3)	110	43.5	99.0%	4.39	75.0%		98.0%	3.99	65.4%	6.50
실시예 M-4	PAG 티올 화합물 (4)	110	42.5	98.1%	2.54	71.8%		97.0%	2.37	70.0%	6.23
실시예 M-5	PAG 티올 화합물 (5)	110	28.5	100.0%	2.11	74.3%		96.0%	2.50	65.7%	6.52
실시예 M-6	PAG 티올 화합물 (6)	110	7.5	97.5%	3.11	74.3%		96.0%	2.65	-	-

[0353]

[0354] <폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 중합체>

[0355] 실시예 P-1 (BPT-91)

[0356] 단량체 용액으로서, 메타크릴산나트륨 (SMAA, 0.92 g), 메타크릴산 (MAA, 6.57 g), 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트 (평균 에틸렌옥사이드 부가수 25 몰, PGM25E, 51.95 g), 실시예 M-1 에서 얻은 PAG 티올 화합물 (1) (3.06 g), 수산화나트륨 (NaOH, 0.30 g) 에 이온 교환수를 첨가하여 합계 100 g 으로 한 용액을 조정하였다.

[0357] 개시제 용액으로서, 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine)dihydrochloride (와코 준야쿠사 제조 V-50, 0.069 g) 에 이온 교환수를 첨가하여 합계 50 g 으로 한 용액을 조정하였다.

[0358] 짐로트 냉각관, 테플론 (R) 제의 교반 날개와 교반 시일이 부착된 교반기, 질소 도입관, 온도 센서를 구비한 유리제 반응 용기에 이온 교환수 (100 g) 를 주입하고, 250 rpm 에서 교반하, 질소를 200 ml/분으로 도입하면서 80 ℃ 로 가온하였다.

[0359] 계속해서 상기 단량체 용액을 4 시간, 개시제 용액을 5 시간에 걸쳐 반응 용기 중에 적하하였다. 적하 완료 후 1 시간, 80 ℃ 로 유지하여 중합 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각 후, 30 % NaOH 수용액을 첨가하여 pH 를 6.0 으로 조정하고, 목적 중합체의 수용액을 얻었다.

[0360] GPC 분석 결과, 중합체는 Mw = 113751, Mp = 126140, Mn = 55041 이었다. 또한 중합체 순분은 96.8 % 이었다.

[0361] 실시예 P-2~P-24 (BPT-92~BPT-115)

[0362] 실시예 P-1 에서 단량체 용액 및 개시제 용액의 종류나 주입량 등을 표 3 및 4 에 기재한 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 P-1 과 동일하게 하여 목적 중합체의 수용액을 얻었다. GPC 분석 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0363] [표 3]

BPT-No.	가마주입물	모노머 용액										개시제 용액	
		PAGDI을 화합물		SMAA		MAA		PGM25E		NaOH		V-50	물
		종류	/g	/g	/g	/g	/g	/g	/g	/g	/g		
실시예P-1	91	100.00	PAGDI을 화합물(1)	3.06	0.92	6.57	51.95	37.20	0.30	0.069	49.93		
실시예P-2	92	100.00	PAGDI을 화합물(1)	5.83	0.87	6.27	49.53	37.21	0.29	0.066	49.93		
실시예P-3	93	100.00	PAGDI을 화합물(1)	8.35	0.84	5.99	47.33	37.22	0.28	0.063	49.94		
실시예P-4	94	100.00	PAGDI을 화합물(1)	3.07	1.07	7.70	50.65	37.14	0.36	0.077	49.92		
실시예P-5	95	100.00	PAGDI을 화합물(1)	5.85	1.02	7.34	48.28	37.16	0.34	0.073	49.93		
실시예P-6	96	100.00	PAGDI을 화합물(1)	8.39	0.98	7.01	46.12	37.17	0.33	0.070	49.93		
실시예P-7	97	100.00	PAGDI을 화합물(4)	5.83	0.87	6.27	49.53	37.21	0.29	0.066	49.93		
실시예P-8	98	100.00	PAGDI을 화합물(4)	8.35	0.84	5.99	47.33	37.22	0.28	0.063	49.94		
실시예P-9	99	100.00	PAGDI을 화합물(4)	10.66	0.80	5.73	45.31	37.23	0.27	0.061	49.94		
실시예P-10	100	100.00	PAGDI을 화합물(4)	5.85	1.02	7.34	48.28	37.16	0.34	0.073	49.93		
실시예P-11	101	100.00	PAGDI을 화합물(4)	8.39	0.98	7.01	46.12	37.17	0.33	0.070	49.93		
실시예P-12	102	100.00	PAGDI을 화합물(4)	10.70	0.94	6.71	44.15	37.19	0.31	0.067	49.93		
실시예P-13	109	100.00	PAGDI을 화합물(5)	5.83	0.87	6.27	49.53	37.21	0.29	0.066	49.93		
실시예P-14	110	100.00	PAGDI을 화합물(5)	10.66	0.80	5.73	45.31	37.23	0.27	0.061	49.94		
실시예P-15	111	100.00	PAGDI을 화합물(5)	14.73	0.74	5.28	41.75	37.26	0.24	0.056	49.94		
실시예P-16	112	100.00	PAGDI을 화합물(5)	5.85	1.02	7.34	48.28	37.16	0.34	0.073	49.93		
실시예P-17	115	100.00	PAGDI을 화합물(5)	10.70	0.94	6.71	44.15	37.19	0.31	0.067	49.93		
실시예P-18	114	100.00	PAGDI을 화합물(5)	14.79	0.86	6.18	40.67	37.21	0.29	0.062	49.94		
실시예P-19	103	100.00	PAGDI을 화합물(3)	5.83	0.87	6.27	49.53	37.21	0.29	0.066	49.93		
실시예P-20	104	100.00	PAGDI을 화합물(3)	10.66	0.80	5.73	45.31	37.23	0.27	0.061	49.94		
실시예P-21	105	100.00	PAGDI을 화합물(3)	14.73	0.74	5.28	41.75	37.26	0.24	0.056	49.94		
실시예P-22	106	100.00	PAGDI을 화합물(3)	5.85	1.02	7.34	48.28	37.16	0.34	0.073	49.93		
실시예P-23	107	100.00	PAGDI을 화합물(3)	10.70	0.94	6.71	44.15	37.19	0.31	0.067	49.93		
실시예P-24	108	100.00	PAGDI을 화합물(3)	14.79	0.86	6.18	40.67	37.21	0.29	0.062	49.94		

[0364]

[0365] [표 4]

	BPT-No.	PAG티올 화합물			주입 조성 (부)				GPC 분석 결과			
		종류	분기수	EOmol	SMAA	PGM-25E	PAG 티올 화합물	Mw	Mp	Mn	순분	
실시에 P-1	91	PAG티올 화합물 (1)	3	225	15	85	5	113751	126140	55041	96.8%	
실시에 P-2	92	PAG티올 화합물 (1)	3	225	15	85	10	78822	84161	40079	96.4%	
실시에 P-3	93	PAG티올 화합물 (1)	3	225	15	85	15	59704	63302	32098	96.3%	
실시에 P-4	94	PAG티올 화합물 (1)	3	225	17.5	82.5	5	115623	127909	54802	97.2%	
실시에 P-5	95	PAG티올 화합물 (1)	3	225	17.5	82.5	10	79862	85617	40128	97.1%	
실시에 P-6	96	PAG티올 화합물 (1)	3	225	17.5	82.5	15	62076	64647	32680	97.1%	
실시에 P-7	97	PAG티올 화합물 (4)	3	330	15	85	10	99298	109602	47383	96.4%	
실시에 P-8	98	PAG티올 화합물 (4)	3	330	15	85	15	81312	88905	39406	96.1%	
실시에 P-9	99	PAG티올 화합물 (4)	3	330	15	85	20	71683	76570	36783	96.2%	
실시에 P-10	100	PAG티올 화합물 (4)	3	330	17.5	82.5	10	101842	113504	47683	96.4%	
실시에 P-11	101	PAG티올 화합물 (4)	3	330	17.5	82.5	15	80352	89055	39145	96.2%	
실시에 P-12	102	PAG티올 화합물 (4)	3	330	17.5	82.5	20	68922	75204	34219	96.2%	
실시에 P-13	109	PAG티올 화합물 (5)	3	300	15	85	10	103532	116676	45728	95.0%	
실시에 P-14	110	PAG티올 화합물 (5)	3	300	15	85	20	70303	78088	30241	94.8%	
실시에 P-15	111	PAG티올 화합물 (5)	3	300	15	85	30	54862	61868	24321	94.7%	
실시에 P-16	112	PAG티올 화합물 (5)	3	300	17.5	82.5	10	98551	113017	42845	96.1%	
실시에 P-17	115	PAG티올 화합물 (5)	3	300	17.5	82.5	20	69425	79996	28410	94.8%	
실시에 P-18	114	PAG티올 화합물 (5)	3	300	17.5	82.5	30	56851	62260	28132	94.6%	
실시에 P-19	103	PAG티올 화합물 (3)	5	300	15	85	10	97880	109552	45533	95.4%	
실시에 P-20	104	PAG티올 화합물 (3)	5	300	15	85	20	82876	74515	38178	95.8%	
실시에 P-21	105	PAG티올 화합물 (3)	5	300	15	85	30	51677	48975	27131	94.3%	
실시에 P-22	106	PAG티올 화합물 (3)	5	300	17.5	82.5	10	96827	104487	46011	95.3%	
실시에 P-23	107	PAG티올 화합물 (3)	5	300	17.5	82.5	20	67012	67063	31639	95.4%	
실시에 P-24	108	PAG티올 화합물 (3)	5	300	17.5	82.5	30	52847	49347	25690	95.6%	

[0366]

[0367] 실시예 P-25 (IB-110)

[0368] 단량체 용액으로서, 아크릴산 (AA, 9.33 g), 실시예 M-1 에서 얻은 PAG 티올 화합물 (1) (6.09 g), 이온 교환수 (31.05 g) 의 용액을 조정하였다.

[0369] 개시제 용액으로서, 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine)dihydrochloride (와코 준야쿠사 제조 V-50, 0.0962 g) 에 이온 교환수를 첨가하여 합계 37.5 g 으로 한 용액을 조정하였다.

[0370] 짐로트 냉각관, 테플론 (R) 제의 교반 날개와 교반 시일이 부착된 교반기, 질소 도입관, 온도 센서를 구비한 유리제 반응 용기에 3-메틸-1-부텐-1-올의 에틸렌옥사이드 부가물 (평균 에틸렌옥사이드 부가수 50 몰, IPN-50, 109.58 g), 이온 교환수 (56.45 g) 를 주입하고, 300 rpm 에서 교반하, 질소를 200 ml/분으로 도입하면서 80 ℃ 로 가온하였다. 계속해서 상기 단량체 용액을 3 시간, 개시제 용액을 3.5 시간에 걸쳐 반응 용기 중에 적하하였다. 적하 완료 후 1 시간, 80 ℃ 로 유지하여 중합 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각 후, 30 % NaOH 수용액을 첨가하여 pH 를 6.0 으로 조정하고, 목적 중합체의 수용액을 얻었다.

[0371] GPC 분석 결과, 중합체는 Mw = 53597, Mp = 60508, Mn = 25696 이었다. 또한 중합체 순분은 86.4 % 이었다.

[0372] 실시예 P-26 ~ P-36 (IB-111 ~ IB-126)

[0373] 실시예 P-25 에서 단량체 용액 및 개시제 용액의 종류나 주입량 등을 표 5 및 6 에 기재한 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 P-25 와 동일하게 하여 목적 중합체의 수용액을 얻었다. GPC 분석 결과를 표 6 에 나타낸

다.

[표 5]

	IB-No.	가마 주입		모노머 용액			개시제 용액	
		IPN-50	물	PAGDIL 용 화합물	AA	물	V-50	물
		/g	/g	종류	/g	/g	/g	/g
실시에 P-25	110	109.58	56.45	PAGDIL 용 화합물 (1)	6.09	31.05	0.0962	37.4
실시에 P-26	111	104.49	53.83	PAGDIL 용 화합물 (1)	11.61	33.67	0.0917	37.41
실시에 P-27	112	99.86	51.44	PAGDIL 용 화합물 (1)	16.64	36.06	0.0877	37.41
실시에 P-28	113	107.15	55.20	PAGDIL 용 화합물 (1)	6.12	32.30	0.1137	37.39
실시에 P-29	114	102.15	52.62	PAGDIL 용 화합물 (1)	11.67	34.88	0.1084	37.39
실시에 P-30	115	97.59	50.27	PAGDIL 용 화합물 (1)	16.73	37.23	0.1035	37.4
실시에 P-31	119	109.58	56.45	PAGDIL 용 화합물 (4)	6.09	31.05	0.0962	37.4
실시에 P-32	120	104.49	53.83	PAGDIL 용 화합물 (4)	11.61	33.67	0.0917	37.41
실시에 P-33	121	99.86	51.44	PAGDIL 용 화합물 (4)	16.64	36.06	0.0877	37.41
실시에 P-34	122	107.15	55.20	PAGDIL 용 화합물 (4)	6.12	32.30	0.1137	37.39
실시에 P-35	125	102.15	52.62	PAGDIL 용 화합물 (4)	11.67	34.88	0.1084	37.39
실시에 P-36	126	97.59	50.27	PAGDIL 용 화합물 (4)	16.73	37.23	0.1035	37.4

[0376] [표 6]

	IB-No.	PAG 티올 화합물			주입 조성 (부)			GPC 분석 결과			
		종류	반기수	EOmol	SAA	IPN-50	PAG 티올 화합물	Mw	Mp	Mn	순분
실시예 P-25	110	PAG티올 화합물(1)	3	225	10	90	5	53597	60508	25696	86.4%
실시예 P-26	111	PAG티올 화합물(1)	3	225	10	90	10	41480	43025	22286	83.1%
실시예 P-27	112	PAG티올 화합물(1)	3	225	10	90	15	36836	36344	20620	83.7%
실시예 P-28	113	PAG티올 화합물(1)	3	225	12.5	87.5	5	62977	69288	27249	89.8%
실시예 P-29	114	PAG티올 화합물(1)	3	225	12.5	87.5	10	48260	50257	23647	88.8%
실시예 P-30	115	PAG티올 화합물(1)	3	225	12.5	87.5	15	41165	40583	21613	88.2%
실시예 P-31	119	PAG티올 화합물(4)	3	330	10	90	5	56190	65483	25360	85.8%
실시예 P-32	120	PAG티올 화합물(4)	3	330	10	90	10	50868	55249	24206	85.3%
실시예 P-33	121	PAG티올 화합물(4)	3	330	10	90	15	43511	45436	21641	86.1%
실시예 P-34	122	PAG티올 화합물(4)	3	330	12.5	87.5	5	68799	78422	27702	88.6%
실시예 P-35	125	PAG티올 화합물(4)	3	330	12.5	87.5	10	55296	63354	23978	89.1%
실시예 P-36	126	PAG티올 화합물(4)	3	330	12.5	87.5	15	50483	52638	23411	88.7%

[0377]

[0378]

또, 표 3~6 중, 중합체의 조성은 NaOH 에 의한 완전 중화 환산 (카르복실산을 NaOH 로 완전 중화한 경우) 의 질량비로 나타내고 있고, 또한, PAG 티올 화합물은 외할 (外割) 로 고려하고 있기 때문에 합계는 100 % 로 되어 있지 않다.

[0379]

비교예 1 (F-1)

[0380]

단량체 용액으로서, 메타크릴산나트륨 (SMAA, 0.93 g), 메타크릴산 (MAA, 73.29 g), 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트 (평균 에틸렌옥사이드 부가수 25 몰, PGM25E, 371.72 g), 3-메르캅토프로피온산 (MPA, 4.06 g), 이온 교환수 (112.5 g) 의 용액을 조정하였다.

[0381]

개시제 용액으로서, 과황산암모늄 (APS, 와코 순약 제조, 5.13 g), 이온 교환수 (82.37 g) 의 용액을 조정하였다.

[0382]

짐로트 냉각관, 테플론 (R) 제의 교반 날개와 교반 시일이 부착된 교반기, 질소 도입관, 온도 센서를 구비한 유리제 반응 용기에 이온 교환수 (350.00 g) 를 주입하고, 200 rpm 에서 교반하, 질소를 200 ml/분으로 도입하면서 80 °C 까지 가온하였다. 계속해서 상기 서술한 단량체 용액을 4 시간, 개시제 용액을 5 시간에 걸쳐 반응 용기 중에 적하하고, 적하 완료 후 1 시간 반응 80 °C 로 유지하여 중합 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각 후, 30 % NaOH 수용액을 첨가하여 pH = 7.0 으로 조정하고, 비교 중합체의 수용액을 얻었다.

[0383]

GPC 분석 결과, 중합체는 Mw = 24200, Mp = 18600, Mn = 12600 이었다. 또한 중합체 순분은 95.3 % 이었다.

[0384] [표 7]

	No.	가마주입	모노머 용액					개시제 용액	
		물	SMAA	MAA	PGM25E	MPA	물	V-50	물
		/g	/g	/g	/g	/g	/g	/g	/g
비교예 1	F-1	350.00	0.93	73.29	371.72	4.06	112.50	5.13	82.37

[0385]

[0386] [표 8]

	No.	주입 조성 (부)		GPC 분석 결과			
		SMAA	PGM25E	Mw	Mp	Mn	순분
비교예 1	F-1	20	80	24200	18600	12600	95.3%

[0387]

[0388] 비교예 2 (L-2)

[0389] 표 9 에 나타내는 양으로, 단량체 용액으로서, 아크릴산 (AA, 닛폰 촉매 제조) 및 이온 교환수의 용액을, 가마 주입 개시제 용액으로서, 30 % 과산화수소 (H_2O_2 , 와코 순약 제조) 및 이온 교환수의 수용액을, 이동제 용액으로서, L-아스코르브산 (L-AS, 와코 순약 제조), 3-메르캅토프로피온산 (MPA) 및 이온 교환수의 용액을 각각 조정하였다.

[0390] 짐로트 냉각관, 테플론 (R) 제의 교반 날개와 교반 시일이 부착된 교반기, 질소 도입관, 온도 센서를 구비한 유리제 반응 용기에, 표 9 에 나타내는 양의 3-메틸-3-부텐-1-올의 에틸렌옥사이드 부가물 (평균 에틸렌옥사이드 부가수 50 몰, IPN-50), 아크릴산 (AA, 닛폰 촉매 제조) 및 이온 교환수를 주입하고, 200 rpm 에서 교반하, 질소를 200 ml/분으로 도입하면서 58 ℃ 까지 가온하였다. 다음으로, 가마 주입 개시제 수용액을 전체량 투입하고, 58 ℃ 까지 가온하였다. 계속해서 상기 단량체 용액을 3 시간, 이동제 용액을 3.5 시간에 걸쳐 반응 용기 중에 적하하고, 적하 완료 후 1 시간 58 ℃ 로 유지하여 중합 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각 후, 30 % NaOH 수용액을 첨가하여 pH = 6.0 으로 조정하고, 비교 중합체의 수용액을 얻었다.

[0391] 각 화합물 등의 사용량을 표 9 에, 얻어진 비교 중합체 수용액의 GPC 분석 결과를 표 10 에 각각 나타낸다.

[0392] [표 9]

	No.	가마 주입			모노머 용액		이동제 용액		가마 주입 개시제	
		IPN-50	AA	물	AA	물	L-AS	MPA	30% H_2O_2	물
		/g	/g	/g	/g	/g	/g	/g	/g	/g
비교예 2	L-2	517.83	0.94	267.24	31.24	32.76	0.59	1.18	1.525	48.47

[0393]

[0394] [표 10]

	No.	주입 조성 (부)		GPC분석 결과			
		SAA	IPN-50	Mw	Mp	Mn	순분
비교예 2	L-2	7.5	92.5	33157	33600	17598	76.6%

[0395]

[0396] 또, 표 7~10 중, 중합체의 조성은 NaOH 에 의한 완전 중화 환산 (카르복실산을 NaOH 로 완전 중화한 경우) 의 질량비로 나타내고 있다.

[0397] <시멘트 분산 성능의 평가 방법 : 모르타르 시험>

[0398] 시험예 1~14

[0399] 모르타르 시험은 온도가 20 ℃ \pm 1 ℃, 상대 습도가 60 % \pm 10 % 의 환경하에서 실시하였다. 모르타르 배합은 C/S/W = 550/1350/220 (g) 으로 하였다. 단,

[0400] C : 보통 포틀랜드 시멘트 (타이헤이요 시멘트사 제조)

[0401] S : 시멘트 강도 시험용 표준사 (시멘트 협회 제조)

[0402] W : 본 발명 중합체 또는 비교 중합체, 및 소포제의 이온 교환수 용액

[0403] W 로서, 표 11 및 12 에 나타낸 첨가량의 중합체 수용액을 달아 취하고, 소포제 MA-404 (포조리스 물산 제조) 를 유자 (有姿) 로 중합체 고형분에 대하여 10 질량% 첨가하고, 추가로 이온 교환수를 첨가하여 소정량으로 하

고, 충분히 균일 용해시켰다. 표 11 및 12 에 있어서 중합체의 첨가량은 시멘트 질량에 대한 중합체 고형분의 질량% 로 나타내고 있다.

[0404] 호바트형 모르타르 믹서 (형번 N-50 ; 호바트사 제조) 에 스테인리스제 비터 (교반 날개) 를 장착하고, C, W 를 투입하고, 1 속 (速) 으로 30 초간 혼련하였다. 추가로 1 속으로 혼련하면서, S 를 30 초에 걸쳐 투입하였다. S 투입 종료 후, 2 별로 30 초간 혼련한 후, 믹서를 정지시키고, 15 초간 모르타르를 긁어 떨어뜨리고, 그 후, 75 초간 정치하였다. 75 초간 정치 후, 추가로 60 초간 2 속으로 혼련하여 모르타르를 조제하였다.

[0405] 모르타르를 혼련 용기로부터 폴리에틸렌제 1 ℓ 용기에 옮기고, 스파출라로 20 회 교반한 후, 즉시 플로우 테이블 (JIS R 5201-1997 에 기재) 에 놓인 플로우콘 (JIS R 5201-1997 에 기재) 에 절반량 채워 15 회 다짐봉으로 강하게 누르고, 추가로 모르타르를 플로우콘의 끝까지 채워 15 회 다짐봉으로 강하게 누르고, 마지막에 부족분을 보충하여 플로우콘의 표면을 고르게 하였다. 그 후, 즉시 플로우콘을 수직으로 끌어 올리고, 확대된 모르타르의 직경 (가장 긴 부분의 직경 (장경) 및 상기 장경에 대하여 90 도를 이루는 부분의 직경) 을 2 지점 측정하고, 그 평균값을 0 타 (打) 플로우값으로 하였다. 0 타 플로우값을 측정 후, 즉시 15 초간 15 회의 낙하 운동을 부여하고, 확대된 모르타르의 직경 (가장 긴 부분의 직경 (장경) 및 상기 장경에 대하여 90 도를 이루는 부분의 직경) 을 2 지점 측정하고, 그 평균값을 15 타 플로우값으로 하였다. 또한, 필요에 따라 모르타르 공기량의 측정도 실시하였다.

[0406] 또, 0 타 플로우값 및 15 타 플로우값은 수치가 클수록 분산 성능이 우수하다.

[0407] <모르타르 공기량의 측정법>

[0408] 모르타르를 500 ml 의 유리제 메스실린더에 약 200 ml 채우고, 직경 8 mm 의 환봉으로 강하게 누르고, 손으로 가볍게 진동시켜 드문 드문 있는 기포를 빼냈다. 추가로 모르타르를 약 200 ml 첨가하여 동일하게 기포를 빼낸 후, 모르타르의 체적과 질량을 재고, 각 재료의 밀도로부터 공기량을 계산하였다.

[0409] [표 11]

	실시에/ 비교예	사용 중합체	첨가량 질량% 대 C	15타플로우값 /mm
시험예 1	실시에	BPT-91	0.065	203
시험예 2	실시에	BPT-92	0.065	206
시험예 3	실시에	BPT-93	0.065	200
시험예 4	실시에	BPT-95	0.065	202
시험예 5	실시에	BPT-96	0.065	207
시험예 6	비교예	F-1	0.065	189
시험예 7	비교예	F-1	0.080	210

[0410]

[0411] 표 11 에 있어서, 「실시에」란, 실시에에 해당하는 시험예인 것을 의미하고, 「비교예」란, 비교예에 해당하는 시험예인 것을 의미한다.

[0412] 표 11 의 결과로부터, 이하의 것을 알았다.

[0413] 모르타르 시험의 결과, 시험예 1~5 에서 사용한 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 중합체는, 동일 첨가량에서는 시험예 6 (비교예) 의 중합체보다 15 타 플로우값이 10 mm 이상 커졌다.

[0414] 시험예 6 (비교예) 의 중합체의 첨가량을 늘린 결과 (시험예 7) 로부터, 시험예 6 을 사용하여 15 타 플로우값을 200 mm 로 하기 위해서는, 첨가량이 0.0725 % 정도가 될 것으로 생각된다. 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 중합체는 모두 첨가량 0.065 % 이고 15 타 플로우값이 200 mm 이상이다. 요컨대 당해 중합체는 시험예 6 에 비교하여 10 % 이상 적은 첨가량으로 동일한 플로우값이 얻어지고 ($0.065/0.0725 = 90 \%$), 시멘트 분산성이 매우 높은 것을 나타내고 있다.

[0415] [표 12]

	실시에/ 비교예	사용 중합체	첨가량 질량% 대 C	15타플로우값 /mm
시험예 8	실시에	IB-110	0.08	223
시험예 9	실시에	IB-111	0.08	205
시험예 10	실시에	IB-113	0.08	213
시험예 11	실시에	IB-114	0.08	212
시험예 12	실시에	IB-115	0.08	205
시험예 13	비교예	L-2	0.08	196
시험예 14	비교예	L-2	0.09	218

[0416]

[0417] 표 12 에 있어서, 「실시에」란, 실시예에 해당하는 시험예인 것을 의미하고, 「비교예」란, 비교예에 해당하는 시험예인 것을 의미한다.

[0418]

표 12 의 결과로부터, 이하의 것을 알았다.

[0419]

모르타르 시험의 결과, 시험예 8~12 에서 사용한 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 중합체는 동일 첨가량에서 는 시험예 13 (비교예) 의 중합체보다 15 타 플로우값이 9 mm 이상 커졌다.

[0420]

시험예 13 (비교예) 의 중합체의 첨가량을 늘린 결과 (시험예 14) 로부터, 시험예 13 을 사용하여 15 타 플로우 값을 205 mm 로 하기 위해서는, 첨가량이 0.084 % 정도가 될 것으로 생각된다. 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 중합체는 모두 첨가량 0.08 % 이고 15 타 플로우값이 205 mm 이상이다. 요컨대 당해 중합체는 시험예 13 에 비교하여 5 % 이상 적은 첨가량에서 동일한 플로우값이 얻어지고 ($0.08/0.084 = 95\%$), 시멘트 분산성이 매우 높은 것을 나타내고 있다.

[0421]

<폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물 (PAG 티올 화합물)>

[0422]

실시에 M-7

[0423]

(1) 탈수 에스테르화 반응 공정

[0424]

짐로트 냉각관이 부착된 딥·스탁 장치, 테플론 (R) 제의 교반 날개와 교반 시일이 부착된 교반기, 유리 보호관 이 부착된 온도 센서를 구비한 유리제 반응기 내에, 소르비톨의 에틸렌옥사이드 300 몰 부가물 (SB-300), 3-메 르캅토프로피온산 (3-MPA), p-톨루엔설폰산 1 수화물 (PTS·1H₂O), 페노티아진 (PTZ), 시클로헥산을 표 13-1 에 나타내는 양으로 주입하였다. 딥·스탁 장치를 시클로헥산으로 채운 후, 반응계 내를 교반하면서, 환류할 때까지 가온하였다. 또한, 가온용 오일 배스의 온도는 $120 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 하였다. 반응계 내의 온도가 $110 \pm 5^\circ\text{C}$ 가 되도록 도중에서 시클로헥산을 첨가하면서, 44.5 시간 가온 환류하여 반응 종료로 하였다.

[0425]

에스테르 반응 종료 후의 LC 분석 결과는 표 13-2 에 나타내는 바와 같다.

[0426]

(2) 탈용매 공정

[0427]

반응 종료 후, 고화되지 않도록 교반하면서 60°C 까지 방랭시킨 후, 표 13-1 에 나타내는 양으로 30 % NaOH 수용액에 물을 첨가한 수용액을, 빠르게 반응기 내에 투입하였다. 계속해서 서서히 약 100°C 까지 가온하고, 시클로헥산을 증류 제거하였다. 가온을 정지시키고, 방랭시키면서 질소를 30 ml/분으로 90 분 버블링하여 잔존 시클로헥산을 제거하고, 목적 화합물 (PAG 티올 화합물 (7)) 의 수용액을 얻었다. 얻어진 목적 화합물 의 LC 분석 결과 및 GPC 분석 결과는 표 13-2 에 나타내는 바와 같다.

[0428]

실시에 M-8 ~ M-9

[0429]

실시에 M-7 에서 원료 화합물이나 반응 조건 등을 표 13-1 ~ 13-2 에 기재한 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 M-7 과 동일하게 하여 목적 화합물 (PAG 티올 화합물 (8) ~ (9)) 의 수용액을 얻었다. 에스테르화 공정 후 및 탈용매 공정 후의 LC 분석 결과 및 GPC 분석 결과를 표 13b 에 나타낸다. 또, 표 13-1 중, MiBA 란, 메르캅토이소부틸산을 의미한다.

[0430]

실시에 M-8 에서 얻은 PAG 티올 화합물 (8) 은, 상기 (II-2) 의 형태, 즉, 카르보닐기를 갖는 기가 카르보닐기 와 그 카르보닐기에 결합하는 제 3 급 이상의 탄소 원자를 갖는 것인 형태의 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물에 해당하고, 실시예 M-9 에서 얻은 PAG 티올 화합물 (9) 는, 상기 (II-1) 의 형태, 즉, 폴리알킬렌글리 콜 사슬의 카르보닐기를 갖는 기측의 말단의 적어도 1 단위가 탄소수 3 이상의 옥시알킬렌기인 형태의 폴리알킬

렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물에 해당한다.

[0431]

[표 13-1]

	생성물	(원료) 부가물	(원료) 티올기화물	에스테르화물 주입량 (g)				중화용액 주입량 (g)	
				부가물	티올기화물 화합물	PTS ·H ₂ O	PTZ	시클로헥산	물
실시예M-7	PAG 티올 화합물 (7)	SB-300	3-MPA	250.00	9.95	5.20	0.1300	13.00	3.46
실시예M-8	PAG 티올 화합물 (8)	SB-300	MIBA	250.00	12.17	5.24	0.1311	13.11	3.49
실시예M-9	PAG 티올 화합물 (9)	SB-300+12BO	3-MPA	250.00	10.02	5.20	0.1300	13.00	3.46
									251.17
									252.68
									250.50

[0432]

[0433] [표 13-2]

	성질	반응 온도 /°C	반응 시간 /h	에스터트화 공정 후 분석값			탈염매 공정 후 분석값		
				부가물 소비율	평균 SH 도일수	GPC 순도	부가물 소비율	평균 SH 도일수	GPC 순도
실시에M-7	PAG 티올 화합물 (7)	110	43.5	99.0%	4.39	75.0%	98.0%	3.99	65.4%
실시에M-8	PAG 티올 화합물 (8)	110	70.0	99.5%	4.42	84.5%	99.2%	4.15	81.8%
실시에M-9	PAG 티올 화합물 (9)	110	70.0	99.3%	4.45	84.7%	99.1%	4.20	82.2%

[0434]

[0435] <폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 중합체>

[0436] 실시예 P-37 (BPT-107)

[0437] 단량체 용액으로서, 표 14-1 에 나타내는 양으로, 메타크릴산나트륨 (SMAA), 메타크릴산 (MAA), 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트 (평균 에틸렌옥사이드 부가수 25 몰, PGM25E), 실시예 M-7 에서 얻은 PAG 티올 화합물 (7) 및 수산화나트륨 (NaOH) 에 이온 교환수를 첨가하여 합계 100 g 으로 한 용액을 조정하였다.

[0438] 개시제 용액으로서, 표 14-1 에 나타내는 양으로, 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine)dihydrochloride (와코 준야쿠사 제조 V-50) 에 이온 교환수를 첨가하여 합계 50 g 으로 한 용액을 조정하였다.

[0439] 짐로트 냉각관, 테플론 (R) 제의 교반 날개와 교반 시일이 부착된 교반기, 질소 도입관, 온도 센서를 구비한 유리제 반응 용기에 이온 교환수 (100 g) 를 주입하고, 250 rpm 에서 교반하, 질소를 200 ml/분으로 도입하면서 80 °C 로 가온하였다.

[0440] 계속해서 상기 단량체 용액을 4 시간, 개시제 용액을 5 시간에 걸쳐 반응 용기 중에 적하하였다. 적하 완료 후 1 시간, 80 °C 로 유지하여 중합 반응을 완결시켰다. 실온까지 냉각 후, 30 % NaOH 수용액을 첨가하여 pH 를 6.0 으로 조정하고, 목적 중합체의 수용액을 얻었다. GPC 분석 결과를 표 14-2 에 나타낸다.

[0441] 실시예 P-38 ~ P-39 (BPT-127, BPT-128)

[0442] 실시예 P-37 에서 단량체 용액 및 개시제 용액의 종류나 주입량 등을 표 14-1 ~ 14-2 에 기재한 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 P-37 과 동일하게 하여 목적 중합체의 수용액을 얻었다. GPC 분석 결과를 표 14-2 에 나타낸다.

[0443] [표 14-1]

	생성 중합체 BPT-No.	단량체 용액										개시제 용액		가마: 주입 물
		PAG티올 화합물			종류	SMAA		MAA	PGM25E		물	NaOH		
		/g				/g			/g					
실시예 P-37	107	PAG 티올 화합물 (7)			10.70	0.94	6.71	44.15	37.19	0.31	0.067	49.93	100.00	
실시예 P-38	127	PAG 티올 화합물 (8)			10.70	0.94	6.71	44.15	37.19	0.31	0.067	49.93	100.00	
실시예 P-39	128	PAG 티올 화합물 (9)			10.70	0.94	6.71	44.15	37.19	0.31	0.067	49.93	100.00	

[0444]

[0445] [표 14-2]

	선택 중합체 BPT-No.	PAG 티올 화합물			주요 조성 (부)			GPC 분석 결과			
		종류	분기수	AOmol	SMAA	PGM-25E	PAG 티올 화합물	Mw	Mp	Mn	순분
실시예 P-37	107	PAG 티올 화합물 (7)	5	300	17.5	82.5	20	67012	67063	31639	95.4%
실시예 P-38	127	PAG 티올 화합물 (8)	5	300	17.5	82.5	20	67682	67734	31955	96.4%
실시예 P-39	128	PAG 티올 화합물 (9)	5	312	17.5	82.5	20	70363	70416	33221	96.8%

[0446]

[0447] 또, 표 14-1 ~ 14-2 중, 중합체의 조성은 NaOH 에 의한 완전 중화 환산 (카르복실산을 NaOH 로 완전 중화한 경우) 의 질량비로 나타내고 있고, 또한, PAG 티올 화합물은 외할로 고려하고 있기 때문에 합계는 100 % 로 되어 있지 않다.

[0448] 실시예 P-37 ~ P-39 에서 얻은 중합체에 관해서, 이하와 같이 하여 가수분해 성능 (보존 안정 성능) 을 평가하였다.

[0449] <가수분해성 (60 ℃) 시험 방법>

[0450] 실시예 P-37 에서 얻은 중합체 BPT-107 을 45 질량% 포함하는 수용액, 실시예 P-38 에서 얻은 중합체 BPT-127 을 45 질량% 포함하는 수용액, 및 실시예 P-39 에서 얻은 중합체 BPT-128 을 45 질량% 포함하는 수용액을 각각 준비하고, 그 중합체 수용액의 pH 값을 각각 pH = 7 로 설정하였다. 이들 3 개의 중합체 수용액에 관해서, 액은 60 ℃ 에서 0~84 일간 보존한 경우의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 중합체 순분을 시간 경과에 따라 측정하였다. 또, pH 조정 직후 (보존 0 일) 를 기준으로 하는 중량 평균 분자량 (Mw) 의 저하율을 산출하였다. 보존 기간 중, 중합체 수용액의 액온은 60 ℃ 로 유지하였다.

[0451] 결과를 표 15 에 나타낸다. 또한, 표 15 에 기재된 Mw 저하율을 중합체마다 대비한 그래프를 도 1 에 나타낸다.

[0452] [표 15]

pH=7

중합체 No.	일	Mw	폴리머순분 (%)	Mw 저하율
BPT-107 (실시예 P-37)	0	66859	95.4	0.0%
	7	50743	95.1	31.8%
	14	48018	94.5	39.2%
	28	45973	94.4	45.4%
	56	43615	93.6	53.3%
	84	43335	93.8	54.3%
BPT-127 (실시예 P-38)	0	67503	96.4	0.0%
	7	65116	96.3	3.7%
	14	63674	96.4	6.0%
	28	61665	95.5	9.5%
	56	58599	94.9	15.2%
	84	54833	95.1	23.1%
BPT-128 (실시예 P-39)	0	70215	96.8	0.0%
	7	66988	96.5	4.8%
	14	66590	96.5	5.4%
	28	64956	95.9	8.1%
	56	63325	94.9	10.9%
	84	60362	95.0	16.3%

[0453]

[0454] 여기서, 에스테르 결합을 갖는 중합체에 있어서는, 에스테르 결합 부분의 가수분해를 진행하면, 분자량 (Mw 등) 이 저하된다. 구체적으로 상기 일반식 (1') 로 나타내는 중합체를 예로 들어 설명하면, (AO)_n 으로 나타내는 폴리알킬렌글리콜 사슬 (1) 의 말단 산소 원자와, Y 로 나타내는 기 중의 카르보닐기에 의해 형성되는 에스테르 결합 부분이 가수분해되고, 중합체의 분자량 (Mw 등) 이 저하된다. 그 때문에, 중량 평균 분자량 (Mw) 의 저하율이 작을수록 내가수분해성이 높다고 할 수 있다.

[0455] 이 관점에서, 표 15 및 도 1 로부터 Mw 저하율을 비교하면, 상기 (II-1) 및/또는 (II-2) 의 특정 구조를 갖는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물을 사용하여 얻은 중합체 BPT-127 (P-38) 및 중합체 BPT-128 (P-39) 는 모두 본 발명의 상기 (II-1) 또는 (II-2) 의 특정 구조를 갖지 않는 중합체 BPT-107 (P-37) 에 비교하여 Mw 저하율이 현저히 작다. 그 차이는 예를 들어 84 일 경과 후에 있어서 약 30 % 이상도 있다. 이 결과로부터, 상기 (II-1) 및/또는 (II-2) 의 특정 구조를 갖는 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 화합물을 사용함으로써, 중합체의 내가수분해성이 현저히 개선되고, 따라서, 장기에 걸쳐 보다 안정적으로 성능을 발휘할 수 있는 것을 알았다.

[0456] <시멘트 분산 성능의 평가 방법 : 모르타르 시험>

[0457] 시험예 15 ~ 19

[0458] 모르타르 시험은 시험예 1 과 동일하게 하여 실시하였다. 중합체의 첨가량 (시멘트 질량에 대한 고휘분, 질량%) 및 15 타 플로우값을 표 16 에 나타낸다.

[0459] [표 16]

	실시예/ 비교예	사용 중합체	첨가량 질량% 대 C	15타플로우값 /mm
시험예 15	실시예	BPT-107	0.065	200
시험예 16	실시예	BPT-127	0.065	199
시험예 17	실시예	BPT-128	0.065	201
시험예 18	비교예	F-1	0.065	189
시험예 19	비교예	F-1	0.0725	200

[0460]

[0461] 표 16 에 있어서, 「실시예」란, 실시예에 해당하는 시험예인 것을 의미하고, 「비교예」란, 비교예에 해당하는 시험예인 것을 의미한다. 또, 15 타 플로우값이 클수록, 중합체에 의한 모르타르 분산 성능이 높은 것을 나타낸다.

[0462] 표 16 의 결과로부터, 이하의 것을 알았다.

[0463] 시험예 16~17 에서 사용한 본 발명의 폴리알킬렌글리콜 사슬 함유 티올 중합체는, 동일 첨가량 (0.065 %) 에서

는, 시험에 18 에서 사용한 비교 중합체 F-1 (상기 비교예 1 에 의해 얻은 비교 중합체 F-1) 로부터, 15 타 플로우값이 10 mm 이상 커졌다. 또한, 비교 중합체 F-1 의 첨가량을 늘린 시험 결과 (시험에 19) 로부터, 비교 중합체 F-1 을 사용하여 15 타 플로우값을, 시험에 16~17 과 동일한 200 mm 로 하기 위해서는, 첨가량이 0.0725 % 정도 필요한 것을 알 수 있다. 요컨대 본 발명의 중합체는, 비교 중합체 F-1 에 비교하여 10 % 적은 첨가량 ($0.065/0.0725 = 90 \%$) 으로 동일한 플로우값이 얻어진다고 할 수 있기 때문에, 시멘트 분산성이 매우 높은 것을 알았다.

[0464]

또한 시험에 15 (중합체 BPT-107) 와 시험에 16~17 (중합체 BPT-127 및 중합체 BPT-128) 을 비교하면, 이들의 성능차는 거의 없다. 이것은, 중합체 BPT-107 이, 중합체 BPT-127 및 중합체 BPT-128 이 갖는 상기 일반식 (1) 로 나타내는 구조와 유사한 구조를 갖고 (단, 중합체 BPT-107 은 상기 (II-1) 또는 (II-2) 의 특정 구조를 갖지 않는다), 주사슬에 (AO)_n 으로 나타내는 (폴리)알킬렌글리콜 사슬 (1) 을 갖는 것에서 기인되는 것으로 생각된다. 또, 비교 중합체 F-1 은 이러한 (폴리)알킬렌글리콜 사슬 (1) 을 갖지 않는 통상의 중합체, 즉, 상기 일반식 (1) 중의 Z 부위만에 해당하는 중합체이다. 그러나, 상기 서술한 가수분해성 시험 결과로부터 명확한 바와 같이, 상기 (II-1) 또는 (II-2) 의 특정 구조를 갖지 않는 중합체 BPT-107 은, 시간 경과에 따라 가수분해되기 쉬운 것에 대하여, 상기 (II-1) 및/또는 (II-2) 의 특정 구조를 갖는 중합체 (중합체 BPT-127 및 BPT-128) 는 내가수분해성이 현저히 높으므로, 장기에 걸쳐 보다 안정적으로 높은 분산 성능을 발휘할 수 있다는 점에서, 보다 우수한 효과를 갖는다고 할 수 있다.

도면

도면1

