

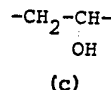
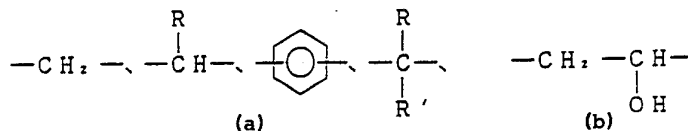
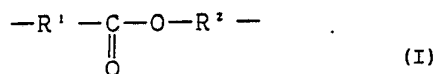


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ⁵ C04B 28/02, 24/24, 24/26 C08F 220/04, 220/20, 220/26 C08F 220/58, C08G 59/18 C08G 59/40		A1	(11) 国際公開番号 WO 91/01282
			(43) 国際公開日 1991年2月7日 (07. 02. 1991)
(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00946		(74) 代理人 弁理士 松本武彦 (MATSUMOTO, Takehiko) 〒545 大阪府大阪市阿倍野区阪南町1丁目25番6号 Osaka, (JP)	
(22) 国際出願日 1990年7月23日 (23. 07. 90)			
(30) 優先権データ 特願平1/190656 1989年7月25日 (25. 07. 89) JP 特願平1/228313 1989年9月5日 (05. 09. 89) JP 特願平1/262242 1989年10月9日 (09. 10. 89) JP 特願平1/297455 1989年11月17日 (17. 11. 89) JP		(81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許)*, DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), JP, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US.	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本触媒化学工業株式会社 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 田原秀行 (TAHARA, Hideyuki) [JP/JP] 〒533 大阪府大阪市東淀川区南江口3丁目1-49 Osaka, (JP) 伊藤 宏 (ITO, Hiroshi) [JP/JP] 〒569 大阪府高槻市北昭和台町18-17 Osaka, (JP) 森 泰宏 (MORI, Yasuhiro) [JP/JP] 〒515 三重県松阪市小黒田町525-6 Mie, (JP) 水島 真 (MIZUSHIMA, Makoto) [JP/JP] 〒564 大阪府吹田市中之島町4-52 Osaka, (JP)			

(54) Title: CEMENT ADMIXTURE, PRODUCTION THEREOF, AND CEMENT COMPOSITION

(54) 発明の名称 セメント混和剤、製造方法およびセメント組成物



(57) Abstract

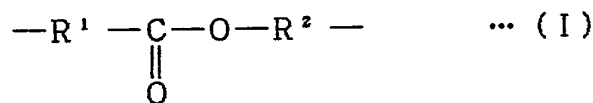
Conventional cement admixtures used in order to enhance the flowability of a cement composition or prevent slump loss are problematic in that their performances are unsatisfactory or they cause heterogeneity of a cement composition. To solve these problems, the invention provides a cement admixture comprising a cross-linked polymer wherein a linkage having a structural unit comprising at least one divalent group represented by formula (I) is formed between the main chains each having a structure of a water-soluble polymer with a molecular weight of 500 to 100,000 (I), wherein R¹ and R² represent each independently (a) or (b) provided that R¹ may be absent when R² represents (c); and R and R¹ represent each independently an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms.

* 追って通知があるまで、出願日が1990年10月3日より前の国際出願におけるDEの指定は、先のドイツ民主共和国の領域を除く、ドイツ連邦共和国の領域において有効である。

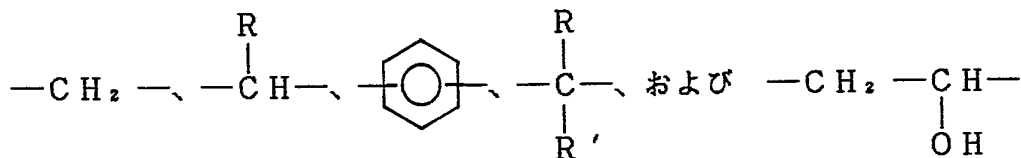
(57) 要約

セメント組成物の流動性を高めたり、スランプロスを防止したりするためにセメント混和剤が配合されるが、それらの性能が不十分であり、また、セメント混和剤がセメント組成物中で不均一になり硬化不良などの問題が生じている。

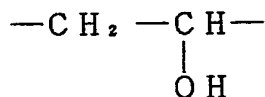
そこで、この発明は、これらの問題を解決するために、500以上、10000以下の分子量を有する水溶性ポリマーの構造を持つ主鎖同士の間、下記(I)式で表される2価の基のうちの少なくとも1個を構成単位として有する結合が形成されている架橋重合体からなるセメント混和剤を提供する。



[(I)式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ、独立に、



のうちのいずれかを表す。ただし、 R^2 が



である場合は R^1 はなくてもよい。 R および R' は、それぞれ、独立に、炭素数1～5のアルキル基を表す。]

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	ES ス페인	MG マダガスカル
AU オーストラリア	FI フィンランド	ML マリ
BB バルバドス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GB イギリス	NL オランダ
BG ブルガリア	GR ギリシャ	NO ノルウェー
BJ ベナン	HU ハンガリー	PL ポーランド
BR ブラジル	IT イタリア	RO ルーマニア
CA カナダ	JP 日本	SD スーダン
CF 中央アフリカ共和国	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SE スウェーデン
CG コンゴ	KR 大韓民国	SN セネガル
CH スイス	LI リヒテンシュタイン	SU ソビエト連邦
CM カメルーン	LK スリランカ	TD チャード
DE 西ドイツ	LU ルクセンブルグ	TG トーゴ
DK デンマーク	MC モナコ	US 米国

明 細 書

セメント混和剤、製造方法およびセメント組成物

〔技術分野〕

この発明は、スランプロス防止性能を有するセメント混和剤に関し、詳しくは、セメントモルタル、コンクリートなどのセメント組成物に配合して、その流動性を高め且つ流動性の経時的低下（以下、スランプロスと言う）を防止して、施工性を向上する薬剤、および、そのようなセメント混和剤を製造する方法に関する。さらに、この発明は、そのようなセメント混和剤が配合されているセメント組成物に関する。

〔背景技術〕

モルタルやコンクリートなどのセメント組成物は、セメントと水との水和反応などにより、配合後の時間の経過と共にコンシステンシーが低下し、作業性の低下をきたす。この現象は、一般にスランプロスと呼ばれている。

セメント組成物におけるスランプロスは、生コンクリートにおいて、運搬時間の制限、打設現場での待機時間等による品質変化、施工性不良、コールドジョイント等による耐久性低下などの障害をおこす。また、コンクリート二次製品製造工場などにおいて、セメント組成物のポンプ圧送を昼休みやトラブルによって一時中断し、その後圧送を再開した時に、圧送圧が急激に増加したりポンプが閉塞するなどの事故の原因となり、また型枠にセメント組成物を打ち込んだ後、何らかの理由で締め固めなどの成型が遅れた場合に未充填等の問題を生ずる。したがって、セメント組成物におけるスランプロスは、生コンクリート工場、二次製品製造工場その他において、セメント組成物の品質管理上および施工性改善のために解決しなければならない重要な課題である。

従来、スランプロスの防止対策としては、次のような方法が知られていた。

- (1) コンクリートの単位水量を増加する方法。
- (2) セメント混和剤の後添加による方法。
- (3) セメント混和剤の繰り返し添加による方法。
- (4) 凝結遅延剤の添加あるいはセメント混和剤との併用による方法。

(5) 粒状のセメント混和剤を使用する方法。

(6) 有機含水ゲル中にセメント混和剤を含有させる方法。

(7) アルカリにより徐々に加水分解をうけ、セメントに対する分散効果の徐放を行うセメント混和剤を添加する方法。

上記の(1)の方法は、セメント組成物の打設に至るまでのスランプロスを見込んで単位水量を増大する方法であるが、これにより施工性の改善は図れても、硬化物の強度低下や乾燥収縮によるひび割れ発生等により耐久性低下をきたすという品質上の不利あるいは所定強度を得るために単位セメント量を増大するという経済的な不利を伴う。

(2)の方法は、一時的な流動性改善策であり、スランプ維持の目的を終了した後にもセメント混和剤がセメント組成物中に局在的に残存し、局部的なブリージングの発生、ひいては強度低下などの悪影響をもたらす。

(3)の方法は、スランプロスした時点で混和剤を再添加する方法であり、スランプロスを完全に防止するものではない。しかも、繰り返し添加という作業性、経済性の不利がある。

(4)の方法は、オキシカルボン酸塩、リグニンスルホン酸塩、デキストリン、フミン酸等の遅延剤を単独使用あるいはセメント混和剤との併用により、セメント組成物の凝結時間を遅延させて流動性を維持させようとする方法であり、過剰添加の場合、強度低下や硬化不良などの事故を招く危険性が非常に大きい。

(5)の方法は、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物を粒状にしてセメント組成物中で徐々に溶解し、スランプロスを防止する方法（日本特開昭54-139929号公報）あるいはオレフィンとエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物との共重合物がセメント組成物中で徐々に加水分解し、スランプロスを防止する方法（日本特開昭60-16851号公報、日本特開平1-122947号公報）であるが、いずれも粒状の混和剤が溶液中に分散しており、混和剤の局在化、保存安定性に問題がある。さらに上記の混和剤の局在化、保存安定性の問題を改善するためにビニル系化合物とエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物との共重合物の分散液と剛体メディアと共に攪拌して微粒化セメント混和剤を得る方法（日本特

開昭 62-241855 号公報) も提案されているが、攪拌にサンドミル等の装置が必要であり、製造工程が煩雑になる。

(6)の方法は、ポリアクリル酸等の有機含水ゲル中にセメント分散剤を含有させ、セメントペースト中で徐々に分散剤を放出させる方法(日本特開昭 63-162562 号公報)であるが、水に溶解しないゲルを含むためやはり分離、沈降等の保存安定性に問題がある。

(7)の方法は、セメント混和剤として、ポリ(メタ)アクリル酸エステルと、リグニンスルホン酸ナトリウム・メラミンスルホン酸ナトリウム・ポリアクリル酸ナトリウムといったセメント分散剤とを併用する方法(日本特開昭 60-161365 号公報)や、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、*tert*-ブチルマレートとイソブチレンの共重合体を用いてセメント粒子の分散を図る方法(A.Ohta, Y.Tanaka, and T.Uryu: Polymer Preprints, Japan Vol.38, No.3(1989))である。これらのセメント混和剤として用いられる重合体では、その主鎖の炭素に直接結合しているカルボキシル基がすべてエステル化されている。このため、セメント組成物に配合されたときに水になじみにくく、セメント組成物が不均一になり、混和剤の局所的な存在により硬化不良などが起こりやすい。

このように、いずれの方法も各々欠点を有しており、未だ十分満足すべきセメント混和剤は見出されていない。

そこで、この発明は、上記欠点を改善し、セメント組成物に添加して、その流動性を高め且つスランブロスを防止することができるセメント混和剤を提供することを第 1 の課題とする。この発明は、そのような優れたセメント混和剤を製造する方法であって分子構造の設計が容易な製造方法を提供することを第 2 の課題とする。さらに、この発明は、上記優れたセメント混和剤をより少ない工程で製造することができる製造方法を提供することを第 3 の課題とする。さらにまた、この発明は、そのような優れたセメント混和剤が配合されているセメント組成物を提供することを第 4 の課題とする。

〔発明の開示〕

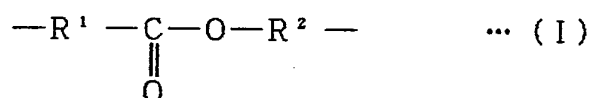
本発明者らは、上記(1)から(4)までの方法の欠点を改善するためには、セメント

組成物中でセメントに対する分散効果を徐々に発揮するようなセメント混和剤を用いる必要があると考え、そのようなセメント混和剤の検討を行った。ただし、上記(5)のセメント混和剤は、固体が水溶液に徐々に溶解していくという現象を利用しているため、上記(6)のセメント混和剤は、有機含水ゲル中にセメント分散剤が含有されているものであるため、それぞれ、上述のように混和剤が局部的に存在するという問題を生じる。また、上記(7)のセメント混和剤は、重合体の主鎖の炭素に直接結合しているカルボキシル基がすべてエステル化されているため、上述のような問題を生じる。

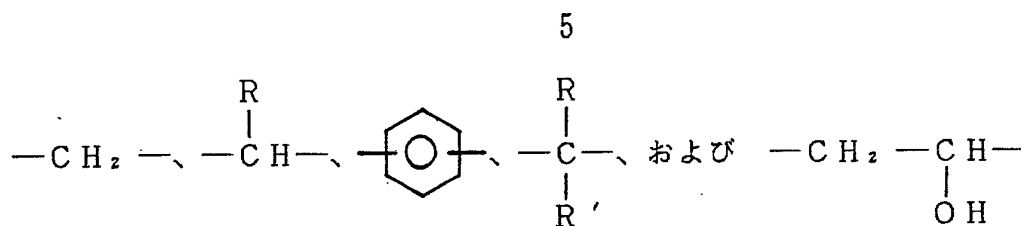
他方、セメント混和剤が練り混ぜ水の一部と予め混合され、水溶液あるいは水分散物になっていると取り扱いが簡便であるという利点があるが、通常の水に溶解しない固体や、含水ゲルからなるセメント混和剤はそのような利用形態は考えられない。上記従来のセメント混和剤の中で、溶解が加水分解により起こるものでは、通常の水に混合して保存しておくことが可能であるが、水中での分散状態が保持されず沈降するため保存安定性に劣るという問題もある。

このため、発明者らは、セメント混和剤として固体の水溶液への溶解や含水ゲル中の含有成分の放出により分散効果を徐々に発揮するのではなく、重合体が徐々に低分子量化していくことにより分散効果を徐々に発揮するようにすれば、混和剤がセメント組成物中に局部的に存在したり、水中での保存安定性が悪いといった問題を解決できると考えて、そのような重合体の検討を行った。その結果、特定の架橋鎖を含む架橋重合体が有効であることを見出して、この発明に到達した。

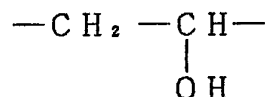
従って、上記第1の課題を解決するために、この発明は、500以上、1000.00以下分子量を有する水溶性ポリマーの構造を持つ主鎖同士の間、下記(Ⅰ)式で表される2価の基のうちの少なくとも1個を構成単位として有する結合が形成されている架橋重合体からなるセメント混和剤を提供する。



〔(Ⅰ)式中、R¹ および R² は、それぞれ、独立に、

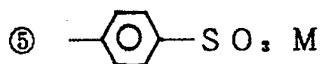
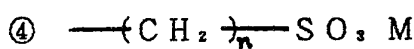
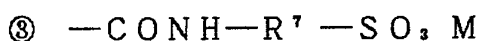
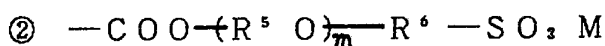
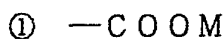


のうちのいずれかを表す。ただし、 R^2 が



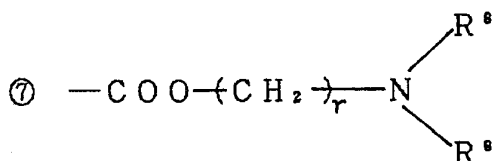
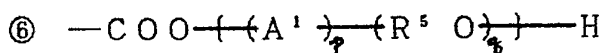
である場合は R^1 はなくてもよい。 R および R' は、それぞれ、独立に、炭素数1～5のアルキル基を表す。]

前記主鎖は、たとえば、下記①から⑤までの官能基のうちの少なくとも1種を有する。

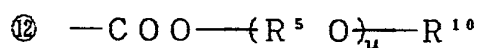
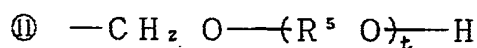
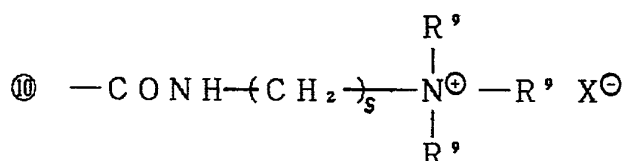
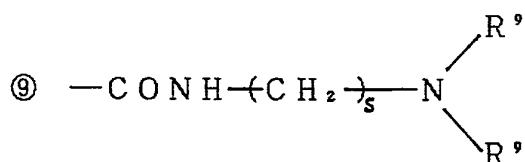
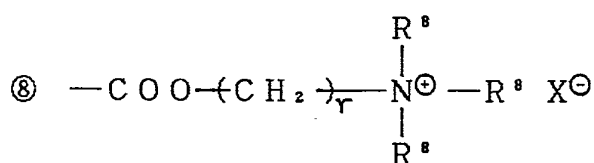


[ただし、 m は0または1～50の整数； n は0または1； M は水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^5 および R^6 はそれぞれ独立に炭素数2～4のアルキレン基； R^7 は炭素数1～5のアルキレン基を表す。なお、 m が2以上である場合、複数の $\text{R}^5 \text{ O}$ はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の $\text{R}^5 \text{ O}$ が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。]

また、前記主鎖は、たとえば、上記①から⑤までの官能基のうちの少なくとも1種、および、下記⑥から⑧までの官能基のうちの少なくとも1種を有する。



6



〔ただし、p は 1 ～ 10 の整数； q は 0 または 1 ～ 100 の整数； r および s はそれぞれ 1 ～ 3 の整数； t および u はそれぞれ 1 ～ 100 の整数； A¹ は炭素数 2 ～ 4 のアルキレンイミンの 2 価または 3 価の開環基（2 価の場合、直鎖状であり、3 価の場合、分岐状である）； R⁵ は炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基； R⁸ は CH₃ または C₂H₅； R⁹ は H、CH₃ または C₂H₅； R¹⁰ は H または炭素数 1 ～ 5 のアルキル基； X[⊖] はアニオン性対イオンを表す。なお、p が 2 以上の場合、複数の A¹ はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の A¹ が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。q が 0 でない場合、A¹ と R⁵O との配列は順番が逆でもよく、また、規則的でもランダムでもよい。q が 2 以上である場合、t が 2 以上である場合および u が 2 以上である場合、それぞれ、複数の R⁵O はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の R⁵O が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。1 つの式の中に同じ記号で表される基が 2 以上含まれる場合、すべて同一の基である必要はない。〕

上記第 2 の課題を解決するために、また、この発明は、500 以上、10000 以下の分子量を有する水溶性ポリマー同士を、上記 (I) 式で表される 2 価の基のうちの少なくとも 1 個を構成単位として有するか、および／または、形成

しうる架橋剤で結合して架橋重合体を得るセメント混和剤の製造方法を提供する。

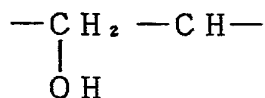
前記水溶性ポリマーは、たとえば、上記①から⑤までの官能基のうちの少なくとも1種を有する。あるいは、上記①から⑤までの官能基のうちの少なくとも1種、および、上記⑥から⑫までの官能基のうちの少なくとも1種を有する。

上記第3の課題を解決するために、さらにまた、この発明は、重合性二重結合を2以上有しこれら重合性二重結合同士の間に上記(1)式で表される2価の基のうちの少なくとも1種を構成単位として有する単量体(e)と、これと共重合可能な重合性二重結合を1つ有する単量体であって500以上100000以下の分子量を有する水溶性ポリマーとなりうる主鎖構造を形成しうる単量体(f)とを重合して架橋重合体を得るセメント混和剤の製造方法を提供するものである。

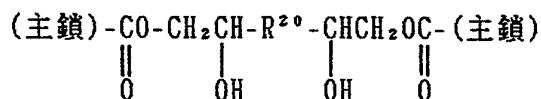
上記第4の課題を解決するために、この発明は、上記特定の架橋重合体からなるセメント混和剤、セメントおよび水を必須成分とするセメント組成物を提供する。また、上記特定の製造方法により得られたセメント混和剤、セメントおよび水を必須成分とするセメント組成物を提供する。

この発明で用いられる架橋重合体は、2以上の主鎖が互いに架橋されている構造を持っている。前記主鎖は、炭素-炭素結合のみからなるか、または、それを主体とする構造を有する。この主鎖は、架橋鎖が切断されることにより、セメント分散能を有する水溶性ポリマーとなるものである。なお、ここで架橋鎖とは、上記(I)式で表される2価の基(この基が1個だけ含まれる場合)、あるいは、上記(I)式で表される2価の基が2個以上含まれる場合には、一番遠く離れている前記2価の基から2価の基までの構造を意味する。

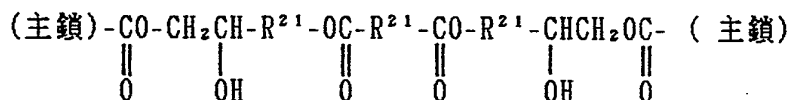
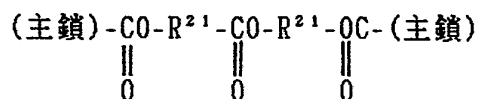
前記架橋結合は、上記(I)式で表される2価の基のうちの少なくとも1種を有する結合である。この結合は、エステル結合を有しているが、その位置が重要である。すなわち、主鎖の炭素原子から少なくとも炭素原子1個離れてエステル結合を有しているか、または、エステル結合が主鎖の炭素原子に直接結合している場合には(I)式の構造において R^2 が



であるかのいずれかである。このような結合は、たとえば、次の3つが挙げられるが、これらに限定するものではない。



〔ここで、 R^{20} は、たとえば、アルキレンオキシドから導かれる2価の基をあらわす。〕



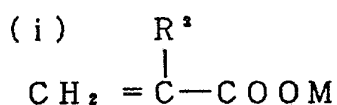
〔ここで、 R^{21} は、たとえば、アルキレン基を表す。なお、 R^{21} が2個以上ある場合、すべての R^{21} が同一の基である必要はない。〕

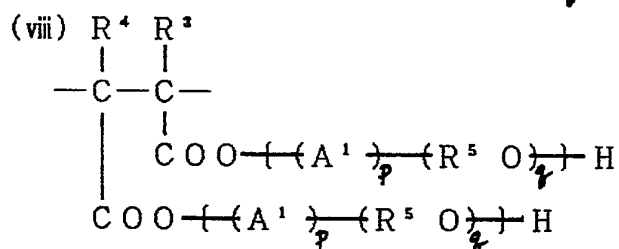
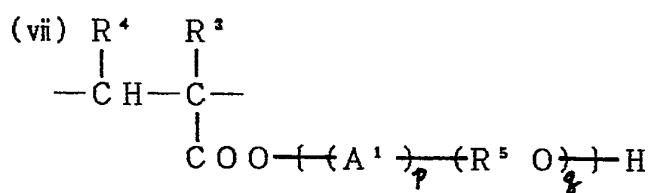
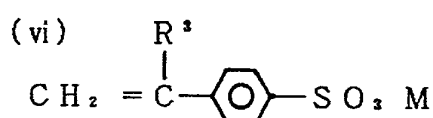
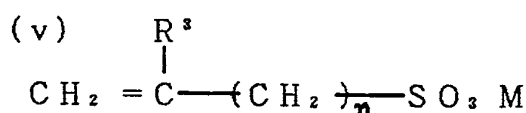
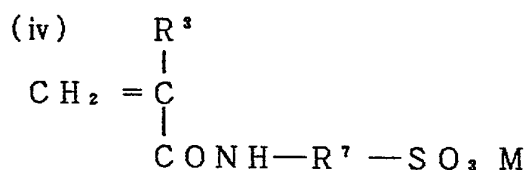
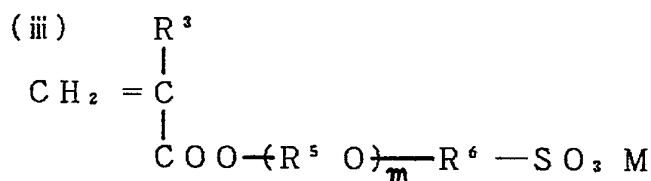
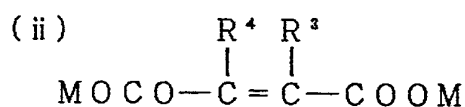
前記水溶性ポリマーのセメント分散能および水溶性は、たとえば、前記主鎖の有する上記①から⑤までの官能基のうちの少なくとも1種により与えられる。あ

るいは、上記①から⑤までの官能基のうちの少なくとも1種および上記⑥から⑫までの官能基のうちの少なくとも1種により与えられる。上記①から⑤までの官能基において、Mは、水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれかである。一価金属は、たとえば、ナトリウム、カリウムである。二価金属は、たとえば、マグネシウム、カルシウム、バリウムである。三価金属は、たとえば、アルミニウムである。有機アミン基は、たとえば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミンである。

前記水溶性ポリマーは、500以上、10000以下の平均分子量を有するものであり、好ましくは3000～50000の平均分子量、さらに好ましくは5000～30000の平均分子量を有するものである。このような水溶性ポリマーが上記特定の結合により互いに架橋され、架橋重合体を形成するのである。架橋重合体を形成するのに用いられる架橋剤は、たとえば、100以上、5000以下の平均分子量を有するものが好ましく、さらに好ましくは1000以下の平均分子量を有するものである。また、単量体(e)は、たとえば、200以上、5000以下の平均分子量を有するものが好ましい。なお、水溶性ポリマーは、架橋剤よりも大きい分子量を有している必要はない。水溶性ポリマーの分子量が前記範囲を外れると、分散性が劣ったり、空気量が異常に増大する等の問題がある。このため、前記架橋重合体は、水へのなじみがよく、好ましくは水への溶解性を示す。

前記水溶性ポリマーは、たとえば、下記(i)から(vi)までの単量体のうちの少なくとも1種を用いて導かれた単独重合体および共重合体、ならびに、これらの重合体の有する基COOMにアルキレンイミンおよびアルキレンオキシドのうちの少なくともアルキレンイミンを付加反応させて得られる下記(vii)および(viii)のうちの少なくとも一方の構成単位を有する付加反応生成物から選ばれる少なくとも1種である。

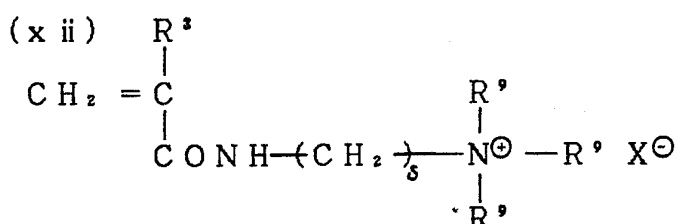
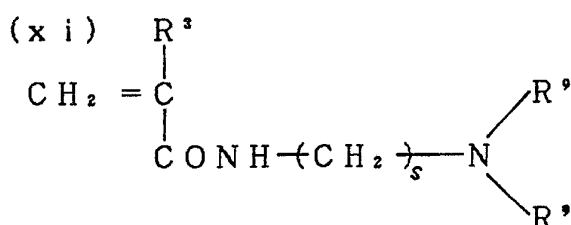
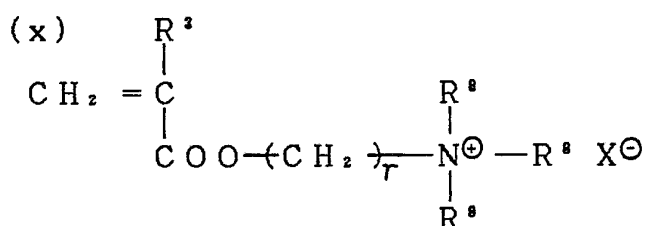
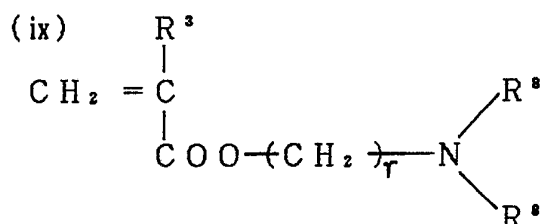


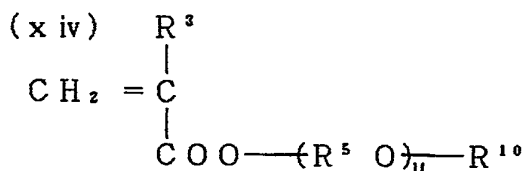
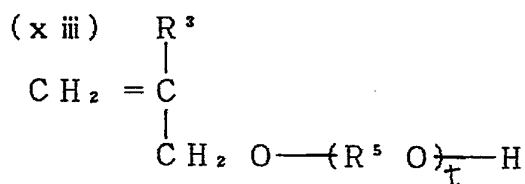


〔ただし、 m は0または1～50の整数； n は0または1； p は1～10の整数； q は0または1～100の整数； M は水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^3 および R^4 はそれぞれ独立にHまたは CH_3 ； R^5 および R^6 はそれぞれ独立に炭素数2～4のアルキレン基； R^7 は炭素数1～5のアルキレン基； A^1 は炭素数2～4のアルキレンイミンの2価または3価の開環基（2価の場合、直鎖状であり、3価の場合、分岐状である）を表す。なお、 m が2以上である場合および q が2以上である場合、それぞれ、複数の R^5O はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の R^5O が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい

。p が2以上である場合、複数の A^1 はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の A^1 が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。q が0でない場合、 A^1 と R^5 Oとの配列は順番が逆でもよく、また、規則的でもランダムでもよい。1つの式の中に同じ記号で表される基または数が2以上含まれる場合、すべて同一の基または数である必要はない。]

前記水溶性ポリマーは、また、たとえば、上記 (i) から (vi) までの単量体のうちの少なくとも1種、および、下記 (ix) から (xiv) までの単量体のうちの少なくとも1種を用いて導かれた共重合体、ならびに、これらの重合体の有する基 $COOM$ にアルキレンイミンおよびアルキレンオキシドのうちの少なくともアルキレンイミンを付加反応させて得られる上記 (vii) および (viii) のうちの少なくとも一方の構成単位を有する付加反応生成物から選ばれる少なくとも1種である。





〔ただし、 r および s はそれぞれ 1～3 の整数； t および u はそれぞれ 1～10 の整数； R^3 および R^4 はそれぞれ独立に H または CH_3 ； R^5 は炭素数 2～4 のアルキレン基； R^6 は CH_3 または C_2H_5 ； R^7 は H、 CH_3 または C_2H_5 ； R^{10} は H または炭素数 1～5 のアルキル基； $X^\ominus$ はアニオン性対イオンを表す。なお、 t が 2 以上である場合および u が 2 以上である場合、それぞれ、複数の $R^5 O$ はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の $R^5 O$ が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。1 つの式の中に同じ記号で表される基が 2 以上含まれる場合、すべて同一の基である必要はない。〕

水溶性ポリマーおよび架橋重合体が上記 (vii) および/または (viii) の基を有する場合、そのような水溶性ポリマーおよび架橋重合体はたとえばつぎのようにして得られる。基 $COOM$ を有する水溶性ポリマーのその基 $COOM$ に対してアルキレンイミンおよびアルキレンオキサイドのうちの少なくともアルキレンイミンを公知の方法により付加反応させるのである。アルキレンイミン単独付加、アルキレンイミンとアルキレンオキサイドとを共付加させることができ、共付加の場合には、それらを同時に前記 $COOM$ 基含有水溶性ポリマーに添加して反応させることもでき、また、逐次的にたとえばまずアルキレンイミンを反応させた後にアルキレンオキサイドを添加して反応させることもできる。この発明で用いられる炭素数 2～4 のアルキレンイミンとしては各種のものが挙げられるが、たとえば、エチレンイミン、プロピレンイミンなどが適当な例として挙げられる。

この発明で用いられる単量体 (i) の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ならびに、それらの一価金属塩、二価金属塩、三価金属塩、アンモニウム塩お

よび有機アミン塩を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

この発明で用いられる単量体 (ii) の例としては、マレイン酸、シトラコン酸、これらの無水物、ならびに、それらの一価金属塩、二価金属塩、三価金属塩、アンモニウム塩および有機アミン塩を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

この発明で用いられる単量体 (iii) の例としては、たとえば、2-スルホエチル (メタ) アクリレート、2-スルホプロピル (メタ) アクリレート、3-スルホプロピル (メタ) アクリレート、1-スルホプロパン-2-イル (メタ) アクリレート、2-スルホブチル (メタ) アクリレート、3-スルホブチル (メタ) アクリレート、4-スルホブチル (メタ) アクリレート、1-スルホブタン-2-イル (メタ) アクリレート、1-スルホブタン-3-イル (メタ) アクリレート、2-スルホブタン-3-イル (メタ) アクリレート、2-メチル-2-スルホプロピル (メタ) アクリレート、2-メチル-3-スルホプロピル (メタ) アクリレート、1, 1-ジメチル-2-スルホエチル (メタ) アクリレート等のスルホアルキル (メタ) アクリレート類およびその一価金属塩、二価金属塩、三価金属塩、アンモニウム塩もしくは有機アミン塩；スルホエトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、スルホプロポキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、スルホブトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、スルホエトキシポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、スルホプロポキシポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、スルホブトキシポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート等のスルホアルコキシポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレート類およびその一価金属塩、二価金属塩、三価金属塩、アンモニウム塩もしくは有機アミン塩を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

この発明で用いられる単量体 (iv) の例としては、たとえば、アクリルアミドメタンスルホン酸、アクリルアミドエタンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メタクリル

アミドメタンスルホン酸、メタクリルアミドエタンスルホン酸、およびそれらの一価金属塩、二価金属塩、三価金属塩、アンモニウム塩、または有機アミン塩を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

この発明で用いられる単量体(v)の例としては、たとえば、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、および、これらの一価金属塩、二価金属塩、三価金属塩、アンモニウム塩および有機アミン塩などを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

この発明で用いられる単量体(vi)の例としては、たとえば、p-スチレンスルホン酸などのスルホン化スチレン、ならびに、その一価金属塩、二価金属塩、三価金属塩、アンモニウム塩および有機アミン塩を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

この発明で用いられる単量体(ix)の例としては、たとえば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

この発明で用いられる単量体(x)の例としては、たとえば、上記単量体(ix)に従来公知の四級化剤、たとえばハロゲン化アルキル類、ハロゲン化アラルキル類、ジアルキル硫酸等を反応させて得られるものなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

この発明で用いられる単量体(xi)の例としては、たとえば、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジエチルアミノプロピルメタクリルアミドなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

この発明で用いられる単量体(xii)の例としては、たとえば、上記単量体(xi)に従来公知の四級化剤、たとえばハロゲン化アルキル類、ハロゲン化アラルキル類、ジアルキル硫酸等を反応させて得られるものなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

この発明で用いられる単量体(xiii)の例としては、たとえば、ポリエチレン

グリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノメタリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノメタリルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタリルエーテルなどのポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテルであり、これらの1種または2種以上を用いることができる。

この発明で用いられる単量体（xiv）の例としては、たとえば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

この発明では、単量体（f）として、たとえば、上記（i）から（vi）までの単量体の少なくとも1種を使用したり、または、これと上記（ix）から（xiv）までの単量体の少なくとも1種とを併用したりすることができる。

この発明で用いられる単量体（e）は公知の方法または公知の方法の組み合わせにより製造することができるが、代表的なものを例示すると、

① モノエステルジオールおよびポリエステルポリオールの少なくとも一方と、これらの化合物の水酸基と反応可能な官能基を有する重合性単量体との反応、

② モノエステルジカルボン酸およびポリエステルポリカルボン酸の少なくとも一方と、これらの化合物のカルボキシル基と反応可能な官能基を有する重合性単量体との反応、

③ ポリオールおよびポリエポキシ化合物の少なくとも一方と、重合性二重結合から少なくとも炭素原子1個離れてカルボキシル基を有する重合性単量体との反応、

④ ポリカルボン酸と、重合性二重結合から少なくとも炭素原子1個離れて水酸基またはエポキシ基を有する重合性単量体との反応、

⑤ モノエステルポリエポキシ化合物およびポリエステルポリエポキシ化合物の少なくとも一方と、これらの化合物のエポキシ基と反応可能な官能基を有する重合性単量体との反応、
等が挙げられる。

①の製造方法におけるモノエステルジオールおよびポリエステルポリオールとしては、ジオール化合物、たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等と2塩基酸、たとえば、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸等との反応生成物；または上記2塩基酸と環状エーテル、たとえばエチレンオキシド、プロピレンオキシド等との反応生成物；または上記ジオール化合物とオキシカルボン酸、たとえば、グリコール酸、 α -ヒドロキシアクリル酸、サリチル酸、マンデル酸等の反応生成物；または上記オキシカルボン酸と環状エーテルとの反応生成物；または上記ジオールまたは多価アルコール、たとえば、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等とラクトン、たとえば、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の反応生成物等が挙げられる。

①の製造方法における水酸基と反応可能な官能基を有する重合性単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルアジリジン、(メタ)アクリロイルオキシエチルアジリジン、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、塩化(メタ)アクリロイル、塩

化アリル等が挙げられる。

②の製造方法におけるモノエステルジカルボン酸および／またはポリエステルポリカルボン酸としては、①の製造方法に例示した化合物と同様のものを用いて得ることができる。

②の製造方法におけるカルボキシル基と反応可能な官能基を有する重合性単量体としては、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルアジリジン、（メタ）アクリロイルオキシエチルアジリジン、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、イソシアネートエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

③の製造方法におけるポリオールとしては、①の製造方法に例示したポリエステルポリオールの他に、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリブタジエンポリオールおよび水添ポリブタジエンポリオールが挙げられる。ポリカーボネートポリオールとしては、たとえば、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,4-ビス-（ヒドロキシメチル）-シクロヘキサン、2-メチルプロパノジオール、ジプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキシド2～6モル付加反応物等または上記のジオール化合物とシュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、ヘキサヒドロフタル酸等のジカルボン酸の反応生成物であるジオール、または、上記ジオール化合物とε-カプロラクトンまたはδ-バレロラクトン付加反応生成物であるポリエステルジオール等をジオール成分とするポリカーボネートポリオール；およびこのようなポリカーボネートポリオールのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドまたはε-カプロラクトンまたはδ-バレロラクトン付加反応生成物であるポリカーボネートポリオール等が挙げられる。このようなポリカーボネートポリオールは、市販品として容易に入手することができる。たとえばデスモフェン2020E（住友バイエルポリウレタン備製、平均分子量2000）、DN-980（日本ポリウレタン備製、平均分子量2000）、DN-981（日本ポリウレ

タンニ製、平均分子量1000)等が挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、たとえば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテルをエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のジオール化合物を開始剤として重合させることによって得られるポリエーテルポリオール等が挙げられる。このようなポリエーテルポリオールは市販品として容易に入手することができる。たとえば、サンニックスPP-1000(三洋化成ニ製、ポリプロピレングリコール、分子量1000)、PTG-500P(保土ヶ谷化学工業ニ製、ポリテトラメチレングリコール、分子量2000)等が挙げられる。ポリブタジエンポリオールとしては、分子末端に水酸基を有する、1,4-ブタジエンあるいは、1,2-ブタジエンの重合物が挙げられる。また、水添ポリブタジエンポリエーテルは、上記ポリブタジエンポリオールの分子中の不飽和二重結合を水素化したものを挙げる事ができる。また、これらは市販品として容易に入手することができる。たとえば、NISSO-PB G-1000、G-2000、G-3000(日本曹達ニ製、液状ポリブタジエングリコール)、NISSO-PB GI-1000、GI-2000、GI-3000(日本曹達ニ製、水添ポリブタジエングリコール)、Polybd R-45HT(出光石油化学ニ製、液状ポリブタジエングリコール)等が挙げられる。

③の製造方法における重合性二重結合から少なくとも炭素原子1個以上離れてカルボキシル基を有する重合性単量体としては2-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、4-カルボキシフェニル(メタ)アクリレート、 β -(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、 β -(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロゲンサクシネート、 β -(メタ)アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸等が挙げられる。

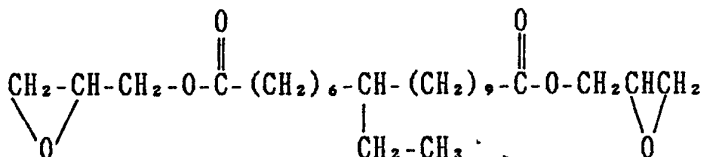
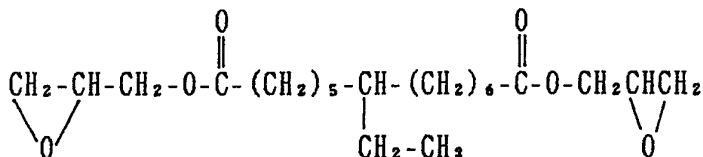
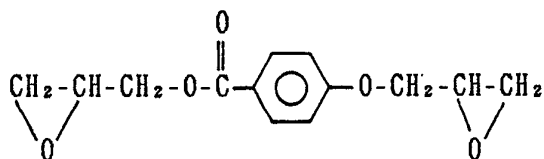
④の製造方法におけるポリカルボン酸としては、②の製造方法に例示したモノエステルジカルボン酸およびポリエステルポリカルボン酸の他に、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、トリカル

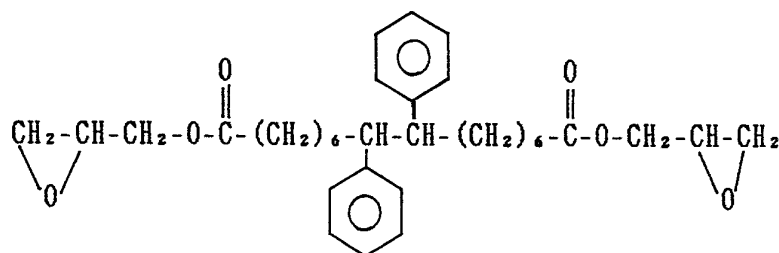
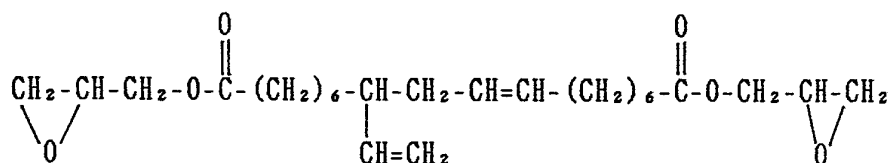
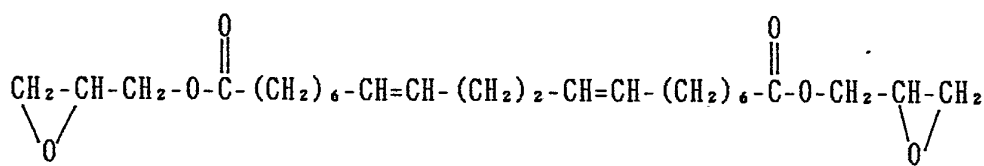
バリオン酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸等が挙げられる。

④の製造方法における重合性二重結合から少なくとも炭素原子1個以上離れて水酸基を有する重合性単量体としては、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-[(2-メチル-1-オキソ-2-プロペニル)オキシ]プロピルアクリレート等が挙げられる。

④の製造方法における重合性二重結合から少なくとも炭素原子1個以上離れてエポキシ基を有する重合性単量体としては、オキシラニルメチル(メタ)アクリレート、9-オキシラニルノニル(メタ)アクリレート、(3-メチルオキシラニル)メチル(メタ)アクリレート、アクリル酸9,10-エポキシ化オレイル(新日本理化(株)製、リカレジンESA)が挙げられる。

⑤の製造方法におけるモノエステルポリエポキシ化合物およびポリエステルポリエポキシ化合物としては、②の製造方法に例示したモノエステルジカルボン酸および/またはポリエステルポリカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応生成物、テレフタル酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸ジグリシジルエステル、下記構造式を有する化合物等が挙げられる。





⑤の製造方法におけるエポキシ基と反応可能な官能基を有する重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルエチルアミン、ビチルブチルアミン、アミノエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

また、単量体(e)は上記製造方法によって得られるだけでなく、市販品として容易に入手することができるものもある。たとえば、KAYARAD MAN DA、HX-220、HX-620、R-526、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120(日本化薬㈱製)等が挙げられる。

また、この発明において、水溶性ポリマーまたは架橋重合体を得るには、以上の単量体(i)~(vi)、(ix)~(xiv)および(e)の他に、水溶性ポリマーまたは架橋重合体の水溶性および架橋重合体のセメント混和剤としての性能を損なわない範囲で単量体(i)~(vi)、(ix)~(xiv)および(e)と共重合可能な単量体(g)を用いることができる。その使用量は、単量体(i)~(vi)、(ix)~(xiv)および(e)の合計に対して0~30重量%である。

単量体(g)の例としては、炭素数1~20個の脂肪族アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル；(メタ)アクリルアミド；マレイン酸、フマル酸、あるいは、これらの酸と炭素数1~20個の脂肪族アルコールまたは炭素数2~4

個のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～100のポリアルキレングリコールとのモノエステルあるいはジエステル；酢酸ビニル、酢酸プロペニル等の酢酸アルケニルエステル；スチレン、p-メチルスチレン等の芳香族ビニル；塩化ビニル等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

また、この発明では、特に、後述する後架橋方法において、水溶性ポリマーとして、従来公知のセメント分散剤用の重合体を使用することも可能である。そのような公知の重合体は、たとえば、特公昭53-38095号公報、特公昭58-38380号公報、特公昭59-15359号公報、特公平2-11542号公報、特開昭58-74552号公報、特開昭60-16848号公報、特開昭61-209945号公報、特開昭63-285141号公報、特開昭63-285142号公報、特開平63-236742号公報（以上、日本特許公報）などに記載されているものであり、1種または2種以上で使用される。

上記(i)～(vi)、(ix)～(xiv)および(e)の単量体を併用する場合、その組み合わせは適宜に設定すればよいが、たとえば、次のように設定することができる。

- (I) 単量体(i)および(xiv)。
- (II) 単量体(i)および(iv)。
- (III) 単量体(i)、(iv)および(xiv)。
- (IV) 単量体(i)および(iii)。
- (V) 単量体(i)、(iii)および(xiv)。
- (VI) 単量体(e)、(i)および(xiv)。
- (VII) 単量体(e)、(i)および(iv)。
- (VIII) 単量体(e)、(i)、(iv)および(xiv)。
- (IX) 単量体(e)、(i)および(iii)。
- (X) 単量体(e)、(i)、(iii)および(xiv)。

これらの単量体を用いて架橋重合体を得るには、たとえば、重合性二重結合を1個だけ有する単量体を重合させて直鎖状の水溶性ポリマーをあらかじめ作って

おき、同水溶性ポリマーが主鎖となるように架橋剤によりポリマー同士を架橋する方法（以下、このような製造方法を後架橋方法と言うことがある）と、重合性二重結合を2個以上有する単量体と重合性二重結合を1個だけ有する単量体とを併用し、重合とともに架橋も行う方法（以下、このような製造方法を一括架橋方法と言うことがある）がある。

後架橋方法の場合には、たとえば、上記（I）から（V）までのいずれかの組み合わせが採用される。一括架橋方法の場合には、たとえば、上記（VI）から（X）までのいずれかの組み合わせが採用される。

上記（I）の組み合わせの場合、単量体（xiv）と単量体（i）とは、単量体（xiv）1～99.9重量%および単量体（i）99～0.1重量%〔ただし、（xiv）と（i）の合計は100重量%である〕の比率で用いられるのが好ましく、（xiv）50～80重量%および（i）20～50重量%〔（xiv）と（i）の合計は100重量%である〕の比率で用いられるのがより好ましい。（xiv）が少なすぎるとスランプロス防止能が劣ることがあり、多すぎると連行空気が多くなることがある。また、（i）が少なすぎると分散能が劣ることがあり、多すぎると硬化遅延性が現れることがある。

上記（II）の組み合わせの場合、単量体（iv）と単量体（i）とは、単量体（iv）1～99重量%および単量体（i）1～99重量%〔ただし、（iv）と（i）の合計は100重量%である〕の比率で用いられるのが好ましく、（iv）1～40重量%および（i）60～99重量%〔（iv）と（i）の合計は100重量%である〕の比率で用いられるのがより好ましい。（iv）または（i）が上記範囲をはずれると、分散性が不足したり、材料分離を引き起こしたり、あるいは、スランプロスが増大したりすることがある。

上記（III）の組み合わせの場合、単量体（iv）、単量体（i）および単量体（xiv）は、単量体（iv）1～98重量%、単量体（i）1～98重量%および単量体（xiv）1～70重量%〔ただし、（iv）、（i）および（xiv）の合計は100重量%である〕の比率で用いられるのが好ましく、（iv）1～50重量%、（i）39～94重量%および（xiv）5～60重量%〔（iv）、（i）およ

び (x iv) の合計は 100 重量%である] の比率で用いられるのがより好ましい。
。(iv)、(i) および (x iv) のいずれかが上記範囲をはずれると、分散性不足、材料分離、スランプロス増大または空気量増加が起こることがある。

上記 (IV) の組み合わせの場合、単量体 (iii) と単量体 (i) とは、単量体 (iii) 1~99 重量%および単量体 (i) 1~99 重量%〔ただし、(iii) および (i) の合計は 100 重量%である] の比率で用いられるのが好ましく、(iii) 1~40 重量%および (i) 60~99 重量%〔(iii) と (i) の合計は 100 重量%である] の比率で用いられるのがより好ましい。(iii) または (i) が上記範囲をはずれると、分散性が不足したり、材料分離を引き起こしたり、あるいは、スランプロスが増大したりすることがある。

上記 (V) の組み合わせの場合、単量体 (iii)、単量体 (i) および単量体 (x iv) は、単量体 (iii) 1~98 重量%、単量体 (i) 1~98 重量%および単量体 (x iv) 1~70 重量%〔ただし、(iii)、(i) および (x iv) の合計は 100 重量%である] の比率で用いられるのが好ましく、(iii) 1~50 重量%、(i) 39~94 重量%および (x iv) 5~60 重量%〔(iii)、(i) および (x iv) の合計は 100 重量%である] の比率で用いられるのがより好ましい。
。(iii)、(i) および (x iv) のいずれかが上記範囲をはずれると、分散性不足、材料分離、スランプロス増大または空気量増加が起こることがある。

上記 (VI) の組み合わせの場合、単量体 (e)、単量体 (x iv) および単量体 (i) は、単量体 (e) 0.1~50 重量%、単量体 (x iv) 1~98.9 重量%および単量体 (i) 1~98.9 重量%〔ただし、(e)、(x iv) および (i) の合計は 100 重量%である] の比率で用いられるのが好ましい。

上記 (VII) の組み合わせの場合、単量体 (e)、単量体 (iv) および単量体 (i) は、単量体 (e) 0.1~50 重量%、単量体 (iv) 1~98.9 重量%および単量体 (i) 1~98.9 重量%〔ただし、(e)、(iv) および (i) の合計は 100 重量%である] の比率で用いられるのが好ましい。

上記 (VIII) の組み合わせの場合、単量体 (e)、単量体 (x iv)、単量体 (iv) および単量体 (i) は、単量体 (e) 0.1~50 重量%、単量体 (x iv) 1~

70重量%、単量体 (iv) 1～97.9重量%および単量体 (i) 1～97.9重量%〔ただし、(e)、(xiv)、(iv) および (i) の合計は100重量%である〕の比率で用いられるのが好ましく、(e) 1～20重量%、(xiv) 5～59重量%、(iv) 1～49重量%および (i) 39～93重量%〔ただし、(e)、(xiv)、(iv) および (i) の合計は100重量%である〕の比率で用いられるのがより好ましい。

上記 (IX) の組み合わせの場合、単量体 (e)、単量体 (iii) および単量体 (i) は、単量体 (e) 0.1～50重量%、単量体 (iii) 1～98.9重量%および単量体 (i) 1～98.9重量%〔ただし、(e)、(iii) および (i) の合計は100重量%である〕の比率で用いられるのが好ましい。

上記 (X) の組み合わせの場合、単量体 (e)、単量体 (xiv)、単量体 (iii) および単量体 (i) は、単量体 (e) 0.1～50重量%、単量体 (xiv) 1～70重量%、単量体 (iii) 1～97.9重量%および単量体 (i) 1～97.9重量%〔ただし、(e)、(xiv)、(iii) および (i) の合計は100重量%である〕の比率で用いられるのが好ましく、(e) 1～20重量%、(xiv) 5～59重量%、(iii) 1～49重量%および (i) 39～93重量%〔ただし、(e)、(xiv)、(iii) および (i) の合計は100重量%である〕の比率で用いられるのがより好ましい。

なお、単量体 (xiv) を用いるようにすると、スランプロス防止性能に優れた水溶性ポリマーを作製するのに好都合である。また、単量体 (iii) を用いるようにすると、空気連行性の非常に少ない水溶性ポリマーを作製するのに好ましい。

後架橋方法の場合、前記水溶性ポリマーを製造するには、重合開始剤を用いて前記単量体成分を重合させればよい。重合は溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行うことができる。

溶媒中での重合は回分式でも連続式でも行うことができ、その際使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エチル；アセトン、メチルエ

チルケトン等のケトン化合物等が挙げられる。原料単量体および得られる水溶性ポリマーの溶解性ならびに水溶性ポリマーの使用時の便からは、水および炭素数1～4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましい。炭素数1～4の低級アルコール中でもメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールが特に有効である。

水媒体中で重合を行う時は、重合開始剤としてアンモニウムまたはアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の重合開始剤が使用される。この際亜硫酸水素ナトリウム等の促進剤を併用することもできる。また、低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、酢酸エチルあるいはケトン化合物を溶媒とする重合には、ベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等の脂肪族アゾ化合物等が重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。更に、水と低級アルコールの混合溶媒を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤あるいは重合開始剤と促進剤の組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。重合温度は、用いられる溶媒や重合開始剤により適宜定められるが、通常0～120℃の範囲内で行われる。

塊状重合は、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等の脂肪族アゾ化合物等を用い、50～150℃の温度範囲内で行われる。

この発明に用いられる架橋剤としては、上記(I)式で表される2価の基のうちの少なくとも1種を構成単位として有するか、および／または、形成しうる化合物である。好ましくは、水溶性ポリマーのもつ官能基（たとえばカルボキシル基、水酸基、アミノ基、スルホン酸基など）と反応しうる官能基を持つ化合物であれば特に制限はない。たとえば、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン

、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン脂肪酸エステル等のごとき多価アルコール類；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸ジグリシジルエステル等のごとき多価グリシジル化合物類などを例示することができる。

架橋剤として多価アルコールを用いる場合は、水溶性ポリマーを重合する際に重合性二重結合から少なくとも炭素原子1個以上離れたところにカルボキシル基を持つ単量体、たとえば、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸等を共重合し、さらに架橋剤の多価アルコールとエステル化することにより目的の構造を有する架橋重合体を得ることができる。

上記（I）の組み合わせの場合、得られた水溶性ポリマーは、カルボキシル基および／または水酸基を有する。上記（II）の組み合わせの場合、得られた水溶性ポリマーは、カルボキシル基および／またはスルホン酸基を有する。上記（III）の組み合わせの場合、得られた水溶性ポリマーは、カルボキシル基および／またはスルホン酸基および／または水酸基を有する。上記（IV）の組み合わせの場合、得られた水溶性ポリマーは、カルボキシル基および／またはスルホン酸基を有する。上記（V）の組み合わせの場合、得られた水溶性ポリマーは、カルボキシル基および／またはスルホン酸基および／または水酸基を有する。

架橋剤の使用量は前記水溶性ポリマーの有する官能基（カルボキシル基および／または水酸基および／またはスルホン酸基など）に対して官能基モル比（架橋剤の有する官能基／水溶性ポリマーの有する官能基）で0.001～1.0となるよ

うに用いることが好ましく、0.01～0.3がより好ましい。このモル比が前記範囲よりも少ないと、スランプロス防止効果が十分ではなく、セメント混和剤の性能が得られないことがあり、多いと性能の向上が認められないか、または、架橋重合体の取り扱いに問題がでることがある。

後架橋方法により架橋重合体を得るには、たとえば、水溶性ポリマーに架橋剤を反応させる方法と、水溶性ポリマーを疎水性有機溶剤中に懸濁、分散させて架橋剤を反応させる逆相懸濁法とがある。

反応温度は水溶性ポリマーと架橋剤が反応する温度であれば特に制限はないが、たとえば、20～200℃であり、好ましくは50～100℃である。

水溶性ポリマーと架橋剤を反応させることにより得られた架橋重合体の20%水溶液または水分散液の粘度は特に制限されないが、製造時や取扱性の点から、B型回転粘度計で測定したときに100000cps以下である(20℃において)ことが好ましい。

一括架橋方法により架橋重合体を得るには、たとえば、上記(VI)から(X)までの組み合わせで単量体を用い、水溶性ポリマーの製造のところで述べたようなやり方・条件で反応を行えばよい。

架橋重合体は、そのままでもセメント混和剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和したものをセメント混和剤の主成分として用いてもよい。このようなアルカリ性物質としては、一価金属および二価金属の水酸化物、塩化物および炭酸塩；アンモニア；有機アミン等が好ましいものとして挙げられる。

また、架橋重合体は他の公知のセメント混和剤と組み合わせて使用することも可能である。このような公知のセメント混和剤としては、たとえば、従来のセメント分散剤、空気連行剤、セメント湿潤分散剤、防水剤、強度増進剤、硬化促進剤等を挙げることができる。

この発明のセメント混和剤は、ポルトランドセメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬セメント、あるいは石膏等のセメント以外の水硬材料等に用いることができる。

この発明のセメント混和剤の使用法としては、たとえば、練り混ぜ水に溶解したのちセメント組成物調製時に練り混ぜ水と同時に添加する方法、あるいは既に練り上がったセメント組成物に添加する方法等のいずれの方法にも採用できる。

この発明のセメント混和剤の使用量は、セメント組成物のセメントに対して、固形分重量％として0.005～2.5％が良い。0.005％未満であると、十分なスランプロス防止性能が得られないことがある。また、2.5％を越える多量になると、経済的に不利であったり凝結遅延や連行空気量過多などの問題を引き起こしたりすることがある。

この発明によるスランプロス防止のメカニズムは次のように推察される。一般に特定の官能基を有するセメント混和剤はセメント粒子上に強く吸着することによりこれらの粒子を水中に有効に分散させる。しかし、セメントの水和反応がさらに進行し、セメント粒子上に新たに生成する析出鉱物（エトリンガイト等）によって分散剤は吸着、収蔵され、溶液中のセメント混和剤濃度が減少、セメント粒子の凝集が進行する。これを防止するためには何らかの方法により系中のセメント混和剤濃度が減少しないように混和剤を供給してやればよい。

そこで、本発明者らは、鋭意研究の結果、セメントペースト中で混練直後は架橋重合体の分子の大きさにより、セメントに対する吸着能力は弱く、経時的に外部の作用（アルカリによる加水分解等）により分散能力を有する分子に切断されていく混和剤を開発するに至った。この発明のセメント混和剤をセメントペーストに加えたことを想定してセメント混和剤である架橋重合体の水溶液のpHを12とし、室温にて攪拌放置した。その結果、架橋重合体の分子量分布を示すゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）は、第1図と第2図の対比、ならびに、第3図～第5図の対比にみるように著しく変化する。

架橋重合体が、主鎖同士の間を上記特定の結合を有していることにより、アルカリ性の媒体中で徐々に架橋結合が切断されていく。これは、上記特定の結合中のエステル結合が、アルカリにより徐々に加水分解を受けるからである。これにより、セメントの分散がより長時間維持されるようになる。

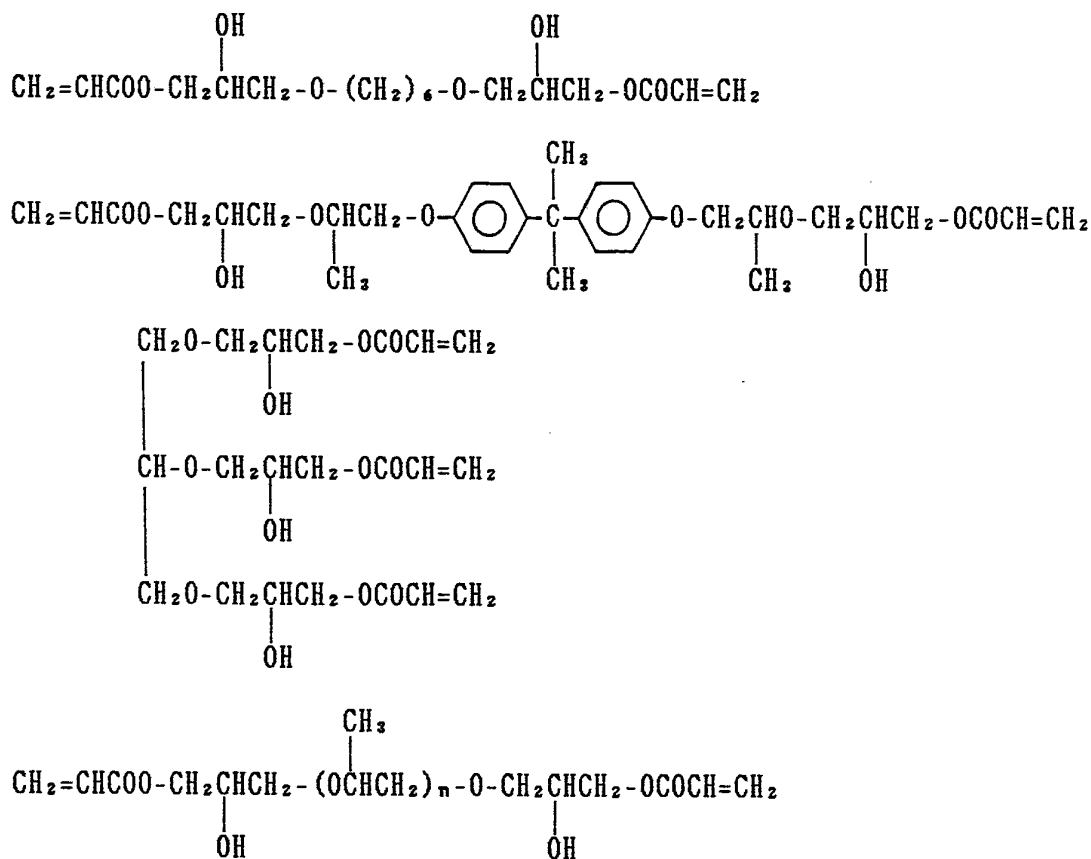
なお、上記特定の結合は、架橋剤または単量体（e）が有していてもよいが、後架橋方法においては架橋剤と水溶性ポリマーとの反応により生成されてもよい。たとえば、架橋剤および水溶性ポリマーのうちの一方がカルボキシル基を有し、他方がエポキシ基を有している場合、これらのカルボキシル基とエポキシ基との反応により上記（I）式で表される構造を持つ結合が形成される。

他方、主鎖の炭素に直接結合しているエステル結合であって上記（I）式で表される構造を持たないものは、アルカリ性の媒体中であっても前記温度範囲ではほとんど切断されないため、セメントの分散が長時間維持されにくく、スランプロス防止性能が劣っている。

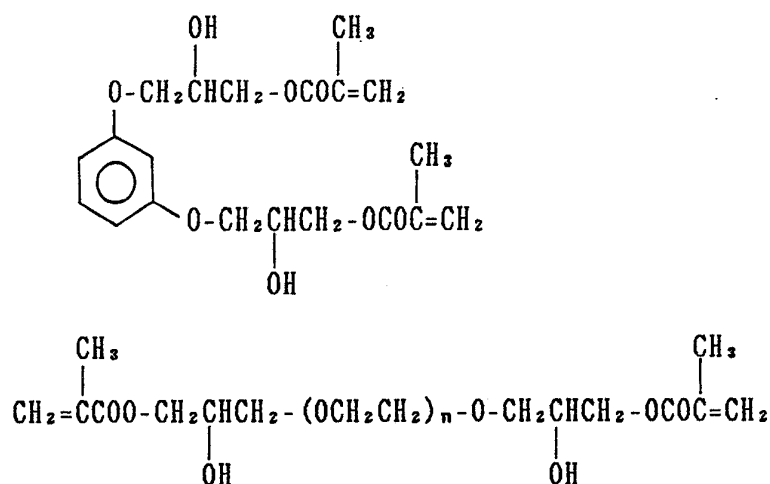
ただし、主鎖のすぐ隣にエステル結合があっても、このエステル結合から炭素原子1個離れた位置の炭素原子に水酸基が結合していれば、この水酸基により親水性と加水分解促進効果が得られ、スランプロス防止性能が向上する。このような構造は、たとえば、カルボキシ基とエポキシ基との反応により形成される。このような構造をもたらす架橋剤および単量体(e)の例を挙げるとたとえば下記のとおりである。

架橋剤では、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテルなどがある。

単量体(e)では、以下の構造を有する単量体などがある。



(ここで、 $n = 1$ 、約3、または、約11)



(ここで、 $n = 1、2、$ または、約 9)

なお、この発明のセメント混和剤は、上記特定の架橋重合体が水に溶解または分散されていてもよい。ここでいう分散とは、たとえば、架橋重合体製造時に副生するマイクロゲルなどが水に分散していることなどを言う。このように架橋重合体を水に溶解または分散しておく、取り扱いが簡便であるという利点がある上、セメント組成物を調製するときに練り混ぜ水の一部または全部として利用できる。しかも、従来のセメント混和剤において見られた分散安定性の問題（沈降など）が生じないのである。

上記特定の架橋重合体を水にあらかじめ溶解または分散しておく場合、架橋重合体と水の比率は、任意に設定すればよく、特に限定はない。

また、この発明のセメント混和剤は、架橋剤または単量体（e）などを変えること、あるいは、架橋剤または単量体（e）などの種類を変えることおよび組み合わせることにより、スランプロス防止性能の強弱を化学的に任意にコントロールすることができる。このことは他のスランプロス防止効果をねらった混和剤がスランプロス防止性能のコントロールが困難、あるいは出来ない（たとえばオレフィンとエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物との共重合物をセメント組成物中で徐々に加水分解させる方法（日本特開昭60-16851号公報）ではスランプロス防止性能を長時間持続させるには、共重合物の粒径を大きくする必要がある。そのため、混和剤中で粒子の沈降をまねく。）ことを考慮すると非常に優れた点である。架橋剤または単量体（e）などの量の少ない架橋重合体は、比較的

粘度の低い液体であり、他のスランプロス防止効果をねらった混和剤が異相の物質を混合・分散して使用するのに対して、根本的に安定性のよいものである。

しかし、このような理由によりこの発明のセメント混和剤が何らの制限を受けるものではない。

この発明のセメント混和剤は、セメントモルタルやコンクリート等のセメント組成物に対して大きな硬化遅延性をもたらすことなく高い流動性を発揮し、かつ、優れたスランプロス防止性能を有しているため、モルタル工事やコンクリート工事において、作業性に著しい改善をもたらすものである。

したがって、この発明のセメント混和剤は、たとえばレディミクストコンクリートをはじめとするコンクリートの流動化剤として有効に使用できるのはもちろんのこと、特にプラント同時添加型の高性能AE減水剤として高減水率配合のレディミクストコンクリートの製造を容易にし、その流動性を一定に保つことができる点がそのもっとも特徴的な点である。さらに、コンクリート二次製品製造用高性能減水剤としても、有効に使用できるものである。

更に、他の例としては、たとえば、セメントミルク、またはモルタルのグラウト用助剤、トレミー管により打設されるセメント配合物、水中コンクリート、連続地中壁用コンクリートなどの流動性保持と材料分離防止などの用途にも有効に使用できるものである。

この発明にかかるセメント混和剤の製造方法は、後架橋方法を利用する場合、架橋重合体または水溶性ポリマーの構造を設計しやすく、また、一括架橋方法を利用する場合、後架橋方法に比べてより少ない工程で架橋重合体を製造できる。

この発明にかかるセメント組成物は、上記特定のセメント混和剤を含んでいるので、硬化物の強度低下をもたらさないでスランプロスの起こりにくい経時的に安定なものである。

〔図面の簡単な説明〕

第1図は、実施例1で得られた架橋重合体のGPC溶出曲線、第2図は、同じ架橋重合体の水溶液にカセイソーダ水溶液を加えてpH12とし、室温で10分間攪拌した後のGPC溶出曲線、第3図は、実施例85で得られた共重合体のG

P C 溶出曲線、第 4 図は、同じ共重合体の水溶液にカセイソーダ水溶液を加えて p H 12 とし、室温で 30 分間攪拌した後の G P C 溶出曲線、第 5 図は、同じ共重合体の水溶液にカセイソーダ水溶液を加えて p H 12 とし、室温で 120 分間攪拌した後の G P C 溶出曲線である。

〔発明を実施するための最良の形態〕

次にこの発明のセメント混和剤、製造方法およびセメント組成物について実施例を挙げて更に詳細に説明するが、もちろんこの発明は、これだけに限定されるものではない。尚、例中特にことわりのない限り％は重量％、また部は重量部を表すものとする。以下では、架橋重合体を親水性樹脂または共重合体と称している。

—実施例 1—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 164.2 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。ついでメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（“NK-エステル M-9G”新中村化学㈱製、エチレンオキサイドの平均付加モル数 9 個）62.9 部、メタクリル酸 16.7 部、水 125.5 部からなる混合溶液と 2.5% 過硫酸アンモニウム水溶液 24.6 部を 4 時間で添加し、添加終了後さらに 2.5% 過硫酸アンモニウム水溶液 6.1 部を 1 時間で添加した。添加完了後、引き続き沸点で 1 時間保持し、重合反応を完了し、水溶性ポリマー（1）を得た。次に o-フタル酸ジグリシジルエステル（“デナコール EX-721”ナガセ化成工業㈱製）3.2 部を添加し、3 時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和を行い親水性樹脂（1）を得た。

—実施例 2—

多官能性化合物の o-フタル酸ジグリシジルエステルを 1.6 部としたほかは実施例 1 と同様の方法により親水性樹脂（2）を得た。

—実施例 3—

実施例 1 の o-フタル酸ジグリシジルエステルのかわりにポリエチレングリコールジグリシジエーテル（“デナコール EX-861”ナガセ化成工業㈱製、

エチレンオキシドの平均付加モル数約22個) 11.4部を添加するほかは実施例1と同様の方法により親水性樹脂(3)を得た。

—実施例4—

実施例1の α -フタル酸ジグリシジルエステルのかわりにアジピン酸ジグリシジルエステル(“デナコールEX-701”ナガセ化成工業(株)製)3.2部を添加するほかは実施例1と同様の方法により親水性樹脂(4)を得た。

—実施例5—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下HEMAと略す)17.6部、メタクリル酸14.4部、過酸化ベンゾイル(以下BPOと略す)1.0部、イソプロピルアルコール(以下IPAと略す)127部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。ついでHEMA20.9部、メタクリル酸17.1部、BPO1.1部、IPA150.9部からなる混合溶液を2時間で添加し、添加終了後さらに7%BPOのIPA溶液10.7部を1時間で添加した。添加完了後、引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了し、水溶性ポリマー(2)を得た。次に α -フタル酸ジグリシジルエステル(“デナコールEX-721”ナガセ化成工業(株)製)6.0部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和を行いIPAを留去して親水性樹脂(5)を得た。

—実施例6—

実施例5の α -フタル酸ジグリシジルエステルのかわりにポリエチレングリコールジグリシジルエーテル(“デナコールEX-861”ナガセ化成工業(株)製、エチレンオキシドの平均付加モル数約22個)21.5部を添加するほかは実施例5と同様の方法により親水性樹脂(6)を得た。

—実施例7—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水164.2部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。ついでポリエチレングリコールポリプロピレングリコ

35

ールメタクリレート（“ブレンマー70PEP-350B”日本油脂^{（株）}製、エチレンオキシドの平均付加モル数7個、プロピレンオキシドの平均付加モル数3個）62.9部、メタクリル酸16.7部、水125.5部からなる混合溶液と2.5%過硫酸アンモニウム水溶液24.6部を4時間で添加し、添加終了後さらに2.5%過硫酸アンモニウム水溶液6.1部を1時間で添加した。添加完了後、引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了し、水溶性ポリマー（3）を得た。次に α -フタル酸ジグリシジルエステル（“デナコールEX-721”ナガセ化成工業^{（株）}製）12.8部を添加し、3時間沸点を保持し、架橋反応を完了して親水性樹脂（7）を得た。

—実施例8—

多官能性化合物の α -フタル酸ジグリシジルエステルを0.64部としたほかは実施例7と同様の方法により親水性樹脂（8）を得た。

—実施例9—

実施例7の α -フタル酸ジグリシジルエステルのかわりにポリエチレングリコールジグリシジリエーテル（“デナコールEX-861”ナガセ化成工業^{（株）}製、エチレンオキシドの平均付加モル数約22個）11.4部を添加するほかは実施例7と同様の方法により親水性樹脂（9）を得た。

—実施例10—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水460.7部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で50℃まで加熱した。ついでメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（“NK-エステルM-23G”新中村化学^{（株）}製、エチレンオキシドの平均付加モル数23個）191.2部、メタクリル酸8.0部、16.5%カゼイン-ダ水溶液8.7部、水304.9部からなる混合溶液と15%過硫酸アンモニウム水溶液11.8部と15%亜硫酸水素ナトリウム水溶液5.9部を2時間で添加し、添加終了後さらに15%過硫酸アンモニウム水溶液5.9部と15%亜硫酸水素ナトリウム水溶液2.9部を1時間で添加した。添加完了後、引き続き50℃で1時間保持し、重合反応を完了し、水溶性ポリマー（4）を得た。次に α -フタル酸

36

ジグリシジルエステル（“デナコールEX-721”ナガセ化成工業㈱製）13.8部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了して親水性樹脂（10）を得た。

—実施例11—

実施例10の α -フタル酸ジグリシジルエステルのかわりにポリエチレングリコールジグリシジルーテル（“デナコールEX-861”ナガセ化成工業㈱製、エチレンオキシドの平均付加モル数約22個）27.3部を添加するほかは実施例10と同様の方法により親水性樹脂（11）を得た。

—実施例12—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水216.2部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で90℃まで加熱した。ついでメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（“NK-エステルM-9G”新中村化学㈱製、エチレンオキシドの平均付加モル数9個）20.0部、メタクリル酸86.2部、メタクリル酸ナトリウム72.1部、水278.9部からなる混合溶液と15%過硫酸アンモニウム水溶液137.0部と15%亜硫酸水素ナトリウム水溶液58.0部を4時間で添加し、添加終了後さらに15%過硫酸アンモニウム水溶液34.3部と15%亜硫酸水素ナトリウム水溶液27.3部を1時間で添加した。添加完了後、引き続き90℃で1時間保持し、重合反応を完了し、水溶性ポリマー（5）を得た。次に α -フタル酸ジグリシジルエステル（“デナコールEX-721”ナガセ化成工業㈱製）14.1部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和を行い親水性樹脂（12）を得た。

—実施例13—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水568.7部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。ついでメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（“NK-エステルM-9G”新中村化学㈱製、エチレンオキシドの平均付加モル数9個）40.0部、メタクリル酸127.4部、水261.8部からなる

混合溶液と2.5%過硫酸ナトリウム水溶液156.6部を4時間で添加した。添加完了後、引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了し、水溶性ポリマー(6)を得た。次に α -フタル酸ジグリシジルエステル(“デナコールEX-721”ナガセ化成工業(株)製)7.33部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和を行い親水性樹脂(13)を得た。

—実施例14—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水176.4部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。ついでメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(“NK-エステルM-9G”新中村化学(株)製、エチレンオキシドの平均付加モル数9個)62.9部、メタクリル酸16.7部、水125.5部からなる混合溶液と2.5%過硫酸アンモニウム水溶液14.8部を4時間で添加し添加終了後さらに2.5%過硫酸アンモニウム水溶液3.7部を1時間で添加した。添加完了後、引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了し、水溶性ポリマー(7)を得た。次に α -フタル酸ジグリシジルエステル(“デナコールEX-721”ナガセ化成工業(株)製)0.64部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和を行い親水性樹脂(14)を得た。

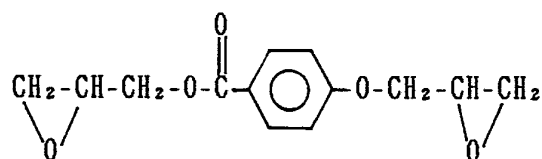
—実施例15—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水164.2部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。ついでメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数10個)62.9部、アクリル酸16.7部、水125.5部からなる混合溶液と2.5%過硫酸アンモニウム水溶液24.6部を4時間で添加し添加終了後さらに2.5%過硫酸アンモニウム水溶液6.1部を1時間で添加した。添加完了後、引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了し、水溶性ポリマー(8)を得た。次に α -フタル酸ジグリシジルエステル(“デナコールEX-721”ナガセ化成工業(株)製)3.2部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和を行い親水

性樹脂（15）を得た。

—実施例16—

実施例1の α -フタル酸ジグリシジルエステルのかわりに下記の構造を有する化合物（“デナコールEX-202”ナガセ化成工業（株）製）3.2部を添加するほかは実施例1と同様の方法により親水性樹脂（16）を得た。



—実施例17—

実施例1の α -フタル酸ジグリシジルエステルのかわりにポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（“デナコールEX-841”ナガセ化成工業（株）製、エチレンオキシドの平均付加モル数約13個）3.2部を添加するほかは実施例1と同様の方法により親水性樹脂（17）を得た。

—実施例18—

実施例1の α -フタル酸ジグリシジルエステルのかわりにソルビトールポリグリシジルエーテル（“デナコールEX-611”ナガセ化成工業（株）製）3.2部を添加するほかは実施例1と同様の方法により親水性樹脂（18）を得た。

上で得られた水溶性ポリマーの平均分子量（重量平均）をGPCにより求め、結果を第1表に示した。GPC測定の場合は下記のとおりであった。

カラム：東ソー（株）製ティーエスケイ（TSK）ゲル G4000SW +
G3000SW + G2000SW

溶離液：0.05M-CH₃COONa水溶液（CH₃COOHによりpH
6.0に調整したもの）／アセトニトリル＝59／41（容積％）

温度：40℃

流速：0.5 ml／分

標準試料：ポリエチレングリコール

また、上で得られた親水性樹脂の粘度をB型回転粘度計（精機工業研究所（株）、VG-A1型）により調べ、結果を第1表に示した。その測定は、親水性樹脂の

20%水溶液または水分散液を調製し、親水性樹脂の粘度が1万cps以下の場合は60r.p.m.で、1万～10万cpsの場合は6r.p.m.でそれぞれ20℃で行った。

—実施例19—

セメントとして普通ポルトランドセメント（住友セメント製）、細骨材として淀川産川砂（比重2.51、粗粒率〔F. M.〕2.78）、粗骨材として高槻産碎石（比重2.68、粗粒率〔F. M.〕6.73）およびセメント混和剤として実施例1で得た親水性樹脂（1）を用い、単位セメント量 320 kg/m^3 、単位水量 173 kg/m^3 （水／セメント比54.2%）、単位細骨材量 934 kg/m^3 、単位粗骨材量 876 kg/m^3 （細骨材率52%）および親水性樹脂（1）を添加量0.12%（固形分比対セメント）の配合で、練り混ぜ量が30ℓとなるようにそれぞれの材料を計量し、可傾式ミキサーに全材料を投入した。直ちに回転数35r.p.m.で3分間練り混ぜを行い、目標スランプ18cm、目標空気量4.5%（目標空気量に達しない場合は微量の空気連行剤 山宗化学「ヴィンソル」を使用した。）の流動化コンクリートを調製した。得られた練り上がり直後の流動化コンクリートをサンプリングし、そのスランプおよび空気量を測定した。

練り上がり後、可傾式ミキサーの回転数を3r.p.m.に下げて、引き続き練り混ぜを行い、60分後、90分後および120分後の、スランプおよび空気量を測定して、それらの経時変化をみた。

また、得られた流動化コンクリートの圧縮強度および凝結時間も測定した。これらの測定結果を第1表に示した。

なお、スランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間の測定方法や圧縮強度供試体の採取方法は、すべて日本工業規格（JIS A6204）に準拠して行った。

—実施例20～36—

セメント混和剤として、第1表に示されたような実施例2～18で得た親水性樹脂（2）～（18）を第1表に示された添加量で使用する他は、実施例19と同様の操作を繰り返して流動化コンクリートを調製し、それらのスランプ、空気

量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第1表に示す。

—比較例1—

実施例19において親水性樹脂(1)の代わりに市販のナフタレンスルホン酸ナトリウム塩ホルマリン縮合物をセメント混和剤として添加量0.35%(対セメント)で使用する他は、実施例19と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第1表に示す。

—比較例2—

実施例19において親水性樹脂(1)の代わりに市販のリグニンスルホン酸ナトリウム塩をセメント混和剤として添加量0.35%(対セメント)で使用する他は、実施例19と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第1表に示す。

—比較例3—

実施例19において親水性樹脂(1)の代わりに実施例1で得た水溶性ポリマー(1)をセメント混和剤として添加量0.12%(対セメント)で使用する他は、実施例19と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第1表に示す。

—比較例4—

実施例19において親水性樹脂(1)の代わりに市販のナフタレンスルホン酸ナトリウム塩ホルマリン縮合物および高吸水性樹脂(ポリアクリル酸部分中和物架橋体)をセメント混和剤としてそれぞれ添加量0.35%、0.1%(対セメント)で使用する他は、実施例19と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第1表に示す。

第 1 表 (その1/3)

	水溶性ポリマー		使用したセメント混和剤				上段：スランプ (cm) 中段：空気層 (%) 下段：スランプ残存率 (%) (注3)				圧縮強度 材令28日 (kg/cm ²)	凝結時間 (時：分) (始発/終結)
	No.	分子量 (注1)	分子 量 (注2)	添加 量 (固形分の%) (対セメント)	粘 度 (c p s) (注2)	繰り上がり直後	60分後	90分後	120分後			
実施例19	(1)	20,000	親水性樹脂 (1)	3,500	0.12	17.7 4.9 —	19.3 5.2 109	18.5 5.1 105	17.8 4.8 101	352	5:25/7:18	
実施例20	(1)	20,000	親水性樹脂 (2)	30	0.12	18.7 4.3 —	18.5 4.6 99	18.3 4.3 98	17.6 4.0 94	340	5:17/7:08	
実施例21	(1)	20,000	親水性樹脂 (3)	1,010	0.12	18.0 4.8 —	17.0 4.9 94	15.8 5.0 88	12.3 4.8 68	360	5:10/7:11	
実施例22	(1)	20,000	親水性樹脂 (4)	3,000	0.12	18.4 4.6 —	18.9 4.9 103	18.0 5.0 98	17.2 4.7 93	325	5:23/7:10	
実施例23	(2)	23,000	親水性樹脂 (5)	2,800	0.18	18.3 4.1 —	17.7 4.3 97	17.5 4.3 96	17.1 4.0 93	320	5:05/7:03	
実施例24	(2)	23,000	親水性樹脂 (6)	120	0.18	17.8 4.6 —	16.6 4.9 93	15.0 4.9 84	11.8 4.6 66	328	5:17/7:20	
実施例25	(3)	18,000	親水性樹脂 (7)	82	0.14	17.3 4.8 —	20.2 4.9 117	19.8 5.0 114	18.8 4.7 109	365	5:36/7:29	
実施例26	(3)	18,000	親水性樹脂 (8)	30	0.10	18.8 4.8 —	17.0 5.2 90	16.8 5.2 89	16.6 5.0 88	332	5:18/7:21	

第 1 表 (その2/3)

	水溶性ポリマー		使用したセメント水和剤			上段:スランプ (cm) 中段:空気量 (%) 下段:スランプ残存率 (%) (注3)				圧縮強度 材令28日 (kg/cm ²)	凝結時間 (時:分) (始発/終結)
	No.	分子量 (注1)		粘度 (c p s) (注2)	添加量 (固形分の%) (対セメント)	繰り上がり直後	60分後	90分後	120分後		
実施例27	(3)	18,000	親水性樹脂 (9)	39	0.12	18.5 4.9	17.3 5.3 9.4	15.4 5.1 8.3	11.2 4.8 6.1	315	5:27/7:13
実施例28	(4)	26,000	親水性樹脂 (10)	76	0.20	17.5 4.0	18.3 4.3 10.5	18.0 4.5 10.3	17.3 4.2 9.9	310	5:10/7:07
実施例29	(4)	26,000	親水性樹脂 (11)	46	0.20	18.3 4.5	17.1 4.9 9.3	14.9 4.7 8.1	10.8 4.4 5.9	327	5:40/7:28
実施例30	(5)	15,000	親水性樹脂 (12)	33	0.30	17.4 3.8	18.0 3.5 10.3	17.8 3.6 10.2	17.2 3.4 9.9	310	6:10/8:05
実施例31	(6)	18,000	親水性樹脂 (13)	180	0.15	19.0 5.3	17.0 4.8 8.9	17.2 4.9 9.1	17.0 4.3 8.9	323	5:13/7:13
実施例32	(7)	87,000	親水性樹脂 (14)	2,600	0.16	18.2 4.1	18.4 4.7 10.1	18.0 4.8 9.9	17.2 4.6 9.5	330	5:08/7:18
実施例33	(8)	18,000	親水性樹脂 (15)	3,500	0.12	18.3 4.8	17.9 5.2 9.8	17.5 4.9 9.6	17.1 4.6 9.3	340	5:15/7:23
実施例34	(1)	20,000	親水性樹脂 (16)	6,000	0.25	5.0 3.2	18.0 5.9 3.6	19.5 5.9 3.9	18.3 5.8 3.6	343	5:52/7:49

第 1 表 (その3/3)

	水溶性ポリマー		使用したセメント混和剤			上段：スランプ (cm) 中段：空気量 (%) 下段：スランプ残存率 (%) (注3)				圧縮強度 材令28日 (kg/cm ²)	凝結時間 (時：分) (始発/終結)
	No.	分子重量 (注1)		粘度 (c p s) (注2)	添加量 (固形分の%) (対セメント)	繰り上がり直後	60分後	90分後	120分後		
実施例35	(1)	20,000	親水性樹脂 (17)	4,000	0.40	18.0 4.1	17.5 4.3 9.7	16.1 4.5 8.9	12.7 4.0 7.1	329	5:30/7:28
実施例36	(1)	20,000	親水性樹脂 (18)	4,800	0.12	18.2 4.8	16.8 4.9 9.2	14.2 4.6 7.8	10.4 4.2 5.7	338	5:24/7:19
比較例1	—	—	NSF (注4)	—	0.35	18.6 4.3	8.3 4.0 4.5	— — —	— — —	321	5:13/7:01
比較例2	—	—	LS (注5)	—	0.35	18.8 5.2	9.8 5.6 5.2	— — —	— — —	334	5:24/7:18
比較例3	—	—	水溶性ポリマ — (1)	—	0.12	18.3 4.4	13.3 4.8 7.3	— — —	— — —	320	5:21/7:31
比較例4	—	—	NSF+ 高吸水性樹脂 (注6)	—	0.35 0.10	17.4 5.3	10.4 6.0 6.0	— — —	— — —	313	7:10/9:45

(注1) GPCにて測定
 (注2) B型回転粘度計
 (注3) スランプ残存率 (%) = $\frac{20^\circ\text{C} \text{ 20\% で測定したスランプの重量}}{\text{スランプの重量}} \times 100$
 (注4) NSF: ナフトレンスルホン酸ナトリウム塩
 (注5) LS: リグニンスルホン酸ナトリウム塩
 (注6) ポリアクリル酸部分中和物架橋体

—実施例 37—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 147.4 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で 90℃まで加熱した。ついでメタクリル酸 48.0 部、水 75.1 部からなる混合溶液と 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 32.0 部、水 50.1 部からなる混合溶液と 15%過硫酸アンモニウム水溶液 31.6 部を 2 時間で添加し、添加終了後さらに 15%過硫酸アンモニウム水溶液 15.8 部を 1 時間で添加した。添加完了後、引き続き 90℃で 1 時間保持し、重合反応を完了し、水溶性ポリマー (37) を得た。次に水 46.2 部と o-フタル酸ジグリシジルエステル (“デナコール EX-721” ナガセ化成工業(株)製) 5.63 部を添加し、3 時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和を行ない親水性樹脂 (37) を得た。

—実施例 38—

架橋剤の o-フタル酸ジグリシジルエステルを 20.8 部としたほかは、実施例 37 と同様の方法により親水性樹脂 (38) を得た。

—実施例 39—

実施例 37 の o-フタル酸ジグリシジルエステルのかわりにアジピン酸ジグリシジルエステル (“デナコール EX-701” ナガセ化成工業(株)製) 6.00 部を添加するほかは実施例 37 と同様の方法により親水性樹脂 (39) を得た。

—実施例 40—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 147.4 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で 90℃まで加熱した。次いでメタクリル酸 48.0 部、水 75.1 部からなる混合溶液と 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 32.0 部、水 50.1 部からなる混合溶液と 30.0%過硫酸アンモニウム水溶液 31.7 部を 2 時間で添加し、添加終了後さらに 30.0%過硫酸アンモニウム水溶液 15.8 部を 1 時間で添加した。添加完了後、引き続き 90℃で 1 時間保持し、重合反応を完了し、水溶性ポリマー (38) を得た。次に o-フタル酸ジグリシジルエステル (“デナコ

ールEX-721”ナガセ化成工業(株)製) 2.24部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和を行ない親水性樹脂(40)を得た。

—実施例41—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水147.4部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で90℃まで加熱した。次いでメタクリル酸48.0部、水75.1部からなる混合溶液と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸32.0部、水50.1部からなる混合溶液と7.5%過硫酸アンモニウム水溶液31.6部を2時間で添加し、添加終了後さらに7.5%過硫酸アンモニウム水溶液15.8部を1時間で添加した。添加完了後、引き続き90℃で1時間保持し、重合反応を完了し、水溶液ポリマー(39)を得た。次にo-フタル酸ジグリシジルエステル(“デナコールEX-721”ナガセ化成工業(株)製) 1.88部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和を行ない親水性樹脂(41)を得た。

—実施例42—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水614.4部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で90℃まで加熱した。次いで2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸36.0部、水56.3部からなる混合溶液と、メタクリル酸324.0部、水506.8部からなる混合溶液と15%過硫酸アンモニウム水溶液175.0部を2時間で添加し、添加終了後さらに15%過硫酸アンモニウム水溶液87.5部を1時間で添加した。添加完了後、引き続き90℃で1時間保持し、重合反応を完了し、水溶性ポリマー(40)を得た。次にo-フタル酸ジグリシジルエステル(“デナコールEX-721”ナガセ化成工業(株)製) 62.5部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和を行い親水性樹脂(42)を得た。

—実施例43—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に2-ヒドロキシエチルメタクリレート14.4部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸3.2部、メタクリル酸14.4部、BPO0.96部およびIPA127.0部からなる混合物を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。ついで2-ヒドロキシエチルメタクリレート17.1部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸3.8部、メタクリル酸17.1部、BPO1.14部およびIPA150.9部からなる混合物を2時間で添加し、添加終了後さらにBPO0.70部、IPA10.0部からなる混合物を1時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了した。その後、カセイソーダ水溶液にて部分中和をおこない、IPAを留去して水溶性ポリマー(41)を得た。次に濃度20%に調整した水溶性ポリマー(41)の水溶液380.0部とo-フタル酸ジグリシジルエステル(“デナコールEX-721”ナガセ化成工業(株)製)3.10部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和をおこない親水性樹脂(43)を得た。

—実施例44—

実施例43のo-フタル酸ジグリシジルエステルのかわりにエチレングリコールジグリシジリエーテル(“デナコールEX-810”ナガセ化成工業(株)製)2.50部を添加するほかは実施例43と同様の方法により親水性樹脂(44)を得た。

—実施例45—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に2-ヒドロキシエチルメタクリレート14.4部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸3.2部、メタクリル酸14.4部、BPO1.14部およびIPA127.0部からなる混合物を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。ついで2-ヒドロキシエチルメタクリレート17.1部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸3.8部、メタクリル酸17.1部、BPO1.36部およびIPA150.9部からなる混合物を2時間で添加し、添加終了後さらにBPO0.83部、IPA10.0部からなる混

合物を1時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了した。その後、カセイソーダ水溶液にて部分中和をおこない、IPAを留去して水溶性ポリマー(42)を得た。次に濃度20%に調整した水溶性ポリマーの水溶液380.0部と α -フタル酸ジグリシジルエステル(“デナコールEX-721”ナガセ化成工業(株)製)3.10部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和をおこない親水性樹脂(45)を得た。

—実施例46—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水147.4部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で90℃まで加熱した。次いで2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸32.0部、水50.1部からなる混合溶液と、アクリル酸48.0部、水75.1部からなる混合溶液と15%過硫酸アンモニウム水溶液31.6部を2時間で添加し、添加終了後さらに15%過硫酸アンモニウム水溶液15.8部を1時間で添加した。添加完了後、引き続き90℃で一時間保持し、重合反応を完了し、水溶性ポリマー(43)を得た。次に水46.2部と α -フタル酸ジグリシジルエステル(“デナコールEX-721”ナガセ化成工業(株)製)5.63部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和をおこない親水性樹脂(46)を得た。

—実施例47—

実施例46の α -フタル酸ジグリシジルエステルのかわりにアジピン酸ジグリシジルエステル(“デナコールEX-701”ナガセ化成工業(株)製)5.02部を添加するほかは実施例46と同様の方法により親水性樹脂(47)を得た。

—実施例48—

実施例37の α -フタル酸ジグリシジルエステルのかわりにポリエチレングリコールジグリシジルーテル(“デナコールEX-841”ナガセ化成工業(株)製、エチレンオキサイドの平均付加モル数約13個)5.6部を添加するほかは実施例37と同様の方法により親水性樹脂(48)を得た。

—実施例 49—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 164.2 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いでメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（“NK-エステルM-9G”新中村化学機製、エチレンオキサイドの平均付加モル数 9 個）52.9 部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 10.0 部、メタクリル酸 16.7 部、水 125.5 部からなる混合溶液と 2.5% 過硫酸アンモニウム水溶液 24.6 部を 4 時間で添加し、添加終了後さらに 2.5% 過硫酸アンモニウム水溶液 6.1 部を 1 時間で添加した。添加完了後、引き続き沸点で 1 時間保持し、重合反応を完了し、水溶性ポリマー(44)を得た。次に o-フタル酸ジグリシジルエステル（“デナコールEX-721”ナガセ化成工業機製）3.2 部を添加し、3 時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和を行ない親水性樹脂(49)を得た。

以上で得られた水溶性ポリマーの平均分子量（重量平均）を上記条件で GPC により測定し、結果を第 2 表に示した。

また、以上で得られた親水性樹脂の粘度を上記のようにして調べ、結果を第 2 表に示した。

—実施例 50—

セメントとして普通ポルトランドセメント（住友セメント機製）、細骨材として淀川産川砂（比重 2.51，粗粒率〔F. M.〕2.78）、粗骨材として高槻産碎石（比重 2.68，粗粒率〔F. M.〕6.73）およびセメント混和剤として実施例 37 で得た親水性樹脂(37)を用い、単位セメント量 320 kg/m^3 、単位水量 173 kg/m^3 （水/セメント比 54.2%）、単位細骨材量 934 kg/m^3 、単位粗骨材量 876 kg/m^3 （細骨材率 52%）および親水性樹脂(37)を添加量 0.23%（固形分比対セメント）の配合で、練り混ぜ量が 30 l となるようにそれぞれの材料を計量し、可傾式ミキサーに全材料を投入した。直ちに回転数 35 r.p.m. で 3 分間練り混ぜを行い、目標スランプ 18 cm、目標空気量 4.5%（目標空気量に達しない場合は微量の空気連行剤、山宗化学機製「ヴィンソル」を使用した。）の

流動化コンクリートを調整した。得られた練り上り直後の流動化コンクリートをサンプリングし、そのスランプおよび空気量を測定した。

練り上り後、可傾式ミキサーの回転数を3 r.p.m.に下げて、引き続き練り混ぜを行い、60分後、90分後および120分後の、スランプおよび空気量を測定して、それらの経時変化をみた。

また、得られた流動化コンクリートの圧縮強度および凝結時間も測定した。これらの測定結果を第2表に示す。

なお、スランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間の測定方法や圧縮強度供試体の採取方法は、すべて日本工業規格（JIS A 6204）に準拠して行った。

—実施例51～62—

セメント混和剤として、第2表に示されたような実施例38～49で得た親水性樹脂(38)～(49)を第2表に示された添加量で使用する他は、実施例50と同様の操作を繰り返して流動化コンクリートを調製し、それらのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第2表に示す。

—比較例5—

実施例50において親水性樹脂(37)の代わりに実施例37で得た水溶性ポリマー(37)をセメント混和剤として添加量0.32%（対セメント）で使用する他は、実施例50と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第2表に示す。

第 2 表 (その1/2)

	水溶性ポリマー		使用したセメント選和剤			上段:スランプ (cm) 中段:空気量 (%) 下段:スランプ残存率 (%)				圧縮強度 材令28日 (kg/cm ²)	凝結時間 (時:分) (始発/終結)
	No.	分子重 (注1)		粘度 (c p s) (注2)	添加量 (固形分の%) (対セメント)	練り上がり直後	60分後	90分後	120分後		
実施例50	(37)	15,000	親水性樹脂 (37)	30.5	0.23	18.2 4.3	16.9 4.5 93	16.5 4.6 91	16.2 4.4 89	358	5:41/7:38
実施例51	(37)	15,000	親水性樹脂 (38)	2,790	0.24	17.8 5.0	18.0 4.6 101	18.2 4.8 102	17.6 4.6 99	363	5:08/7:12
実施例52	(37)	15,000	親水性樹脂 (39)	35.0	0.23	18.6 4.8	19.0 5.0 102	18.8 5.1 101	17.8 4.6 96	340	5:19/7:20
実施例53	(38)	6,600	親水性樹脂 (40)	14.3	0.18	18.4 4.8	18.3 5.0 99	17.8 5.0 97	17.2 4.5 93	330	5:19/7:21
実施例54	(39)	52,000	親水性樹脂 (41)	1,200	0.25	17.3 3.8	18.2 4.2 105	18.0 4.5 104	17.3 4.2 100	324	5:41/7:33
実施例55	(40)	8,000	親水性樹脂 (42)	7,800	0.33	19.4 5.2	18.0 4.3 93	17.5 4.3 90	17.0 4.1 88	318	6:05/7:53
実施例56	(41)	12,000	親水性樹脂 (43)	18.7	0.20	18.3 5.4	18.9 5.0 103	18.5 5.2 101	17.8 4.6 97	334	5:27/7:27
実施例57	(41)	12,000	親水性樹脂 (44)	17.2	0.20	18.6 4.7	17.9 4.5 96	15.1 4.3 81	11.5 4.1 62	325	5:30/7:23

第 2 表 (その2/2)

	水溶性ポリマー		使用したセメント混和剤				上段：スランブ (cm) 中段：空重量 (%) 下段：スランブ残存率 (%) (注 3)				圧縮強度 材各 28 日 (kg/cm ²)	凝結時間 (時：分) (始発/終結)
	No.	分子量 (注1)	粘度 (c p s) (注2)	添 加 量 (固形分の%) (対セメント)	練り上がり直後	60分後	90分後	120分後				
実施例 58	(42)	6,000	親水性樹脂 (45)	0.18	13.1	18.0 4.5	17.5 4.9 97	17.3 5.0 96	17.1 4.6 95	320	5:20/7:15	
実施例 59	(43)	17,000	親水性樹脂 (46)	0.21	34.2	19.0 4.2	17.2 4.5 91	17.5 4.7 92	17.0 4.3 89	329	5:30/7:13	
実施例 60	(43)	17,000	親水性樹脂 (47)	0.21	33.8	18.5 4.3	17.9 4.4 97	17.6 4.7 95	17.2 4.1 93	335	5:15/7:11	
実施例 61	(37)	15,000	親水性樹脂 (48)	0.35	35.4	17.8 4.1	17.2 4.1 97	14.8 3.8 83	12.1 3.7 68	321	5:30/7:19	
実施例 62	(44)	18,000	親水性樹脂 (49)	0.12	3,400	17.2 4.0	16.8 4.2 98	16.6 4.5 97	16.0 4.3 93	334	5:28/7:34	
比較例 5	—	—	水溶性ポリマ — (37)	0.32	—	18.9 3.8	7.0 3.9 37	— — —	— — —	303	6:53/9:05	

(注1) GPCにて測定

(注2) B型回転粘度計 20℃ 20% で測定

(注3) スランプ残存率 (%) = 60分後 (90分後または120分後) スランプ × 100
練り上がり直後スランプ

52

—実施例 63—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 37.2 部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で 95℃まで加熱した。次いで 2-スルホエチルメタクリレートナトリウム塩 5 部、アクリル酸 15 部、水 30 部からなる混合溶液と 5%過硫酸アンモニウム水溶液 8.5 部を 2 時間で添加し、添加終了後さらに 5%過硫酸アンモニウム水溶液 4.3 部を 1 時間で添加した。添加完了後、引き続き 95℃で 1 時間保持し、重合反応完了させ、平均分子量が 5200 の水溶性ポリマー (63) を得た。

次に α -フタル酸ジグリシジルエステル (“デナコール EX-721” ナガセ化成工業㈱製) 1.0 部を添加し、3 時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和をおこない親水性樹脂 (63) を得た。

—実施例 64—

実施例 63 の α -フタル酸ジグリシジルエステルのかわりにアジピン酸ジグリシジルエステル (“デナコール EX-701” ナガセ化成工業㈱製) 1.0 部を添加するほかは実施例 63 と同様の方法により親水性樹脂 (64) を得た。

—実施例 65—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 39.3 部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で 95℃まで加熱した。次いで 2-スルホエチルメタクリレートナトリウム塩 10 部、アクリル酸 10 部、水 30 部からなる混合溶液と 5%過硫酸アンモニウム水溶液 7.1 部を 2 時間で添加し、添加終了後さらに 5%過硫酸アンモニウム水溶液 3.6 部を 1 時間で添加した。添加完了後、引き続き 95℃で 1 時間保持し、重合反応完了させ、平均分子量が 4800 の水溶性ポリマー (64) を得た。

次に α -フタル酸ジグリシジルエステル (“デナコール EX-721” ナガセ化成工業㈱製) 2.0 部を添加し、3 時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和をおこない親水性樹脂 (65) を得た。

—実施例 66—

実施例 65 の α -フタル酸ジグリシジルエステルのかわりにポリエチレングリコ

ールジグリシジルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数9個）（“デナコールEX-832”ナガセ化成工業㈱製）2.0部を添加するほかは実施例65と同様の方法により親水性樹脂(66)を得た。

—実施例67—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水37.2部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃まで加熱した。次いで2-スルホエチルメタクリレートナトリウム塩5部、アクリル酸15部、水30部からなる混合溶液と2.3%過硫酸アンモニウム水溶液8.5部を2時間で添加し、添加終了後さらに2.3%過硫酸アンモニウム水溶液4.3部を1時間で添加した。添加完了後、引き続き95℃で1時間保持し、重合反応完了させ、平均分子量が20000の水溶性ポリマー(65)を得た。

次にo-フタル酸ジグリシジルエステル（“デナコールEX-721”ナガセ化成工業㈱製）1.0部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和をおこない親水性樹脂(67)を得た。

—実施例68—

実施例63のo-フタル酸ジグリシジルエステルのかわりにアジピン酸ジグリシジルエステル（“デナコールEX-701”ナガセ化成工業㈱製）1.2部を添加するほかは実施例63と同様の方法により親水性樹脂(68)を得た。

—実施例69—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水42.8部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃まで加熱した。次いで3-スルホプロポキシエチレングリコールモノアクリレートのナトリウム塩（エチレンオキシドの平均付加モル数10個）12部、アクリル酸8部、水30部からなる混合溶液と5%過硫酸アンモニウム水溶液4.8部を2時間で添加し、添加終了後さらに5%過硫酸アンモニウム水溶液2.4部を1時間で添加した。添加完了後、引き続き95℃で1時間保持し、重合反応完了させ、平均分子量が6500の水溶性ポリマー(66)を得た。

次にo-フタル酸ジグリシジルエステル（“デナコールEX-721”ナガセ

化成工業(株)製) 1.0部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和をおこない親水性樹脂(69)を得た。

—実施例70—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に2-ヒドロキシエチルメタクリレート14.4部、2-スルホエチルメタクリレート3.2部、メタクリル酸14.4部、BPO0.96部およびIPA127.0部からなる混合物を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。ついで2-ヒドロキシエチルメタクリレート17.1部、2-スルホエチルメタクリレート3.8部、メタクリル酸17.1部、BPO1.14部およびIPA150.9部からなる混合物を2時間で添加し、添加終了後さらにBPO0.70部、IPA10.0部からなる混合物を1時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了した。その後、カセイソーダ水溶液にて部分中和をおこない、IPAを留去して水溶性ポリマー(67)を得た。次に濃度20%に調整した水溶性ポリマー(67)の水溶液380.0部とo-フタル酸ジグリシジルエステル(“デナコールEX-721”ナガセ化成工業(株)製)3.10部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和をおこない親水性樹脂(70)を得た。

—実施例71—

実施例70のo-フタル酸ジグリシジルエステルのかわりにエチレングリコールジグリシジリエーテル(“デナコールEX-810”ナガセ化成工業(株)製)2.50部を添加するほかは実施例70と同様の方法により親水性樹脂(71)を得た。

—実施例72—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に2-ヒドロキシエチルメタクリレート14.4部、2-スルホエチルメタクリレート3.2部、メタクリル酸14.4部、BPO1.14部およびIPA127.0部からなる混合物を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。ついで2-ヒドロキシエチルメタクリレート17.1部、スルホエチルメタクリレート3.8部、メタクリル酸17.1部、BPO1.36部および

I P A 150.9部からなる混合物を2時間で添加し、添加終了後さらにB P O 0.83部、I P A 10.0部からなる混合物を1時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了した。その後、カセイソーダ水溶液にて部分中和をおこない、I P Aを留去して水溶性ポリマー(68)を得た。次に濃度20%に調整した水溶性ポリマー(68)の水溶液380.0部と α -フタル酸ジグリシジルエステル(“デナコールEX-721”ナガセ化成工業^(株)製)3.10部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和をおこない親水性樹脂(72)を得た。

—実施例73—

実施例63の α -フタル酸ジグリシジルエステルのかわりにポリエチレングリコールジグリシジリエーテル(“デナコールEX-841”ナガセ化成工業^(株)製、エチレンオキシドの平均付加モル数約13個)1.0部を添加するほかは実施例63と同様の方法により親水性樹脂(73)を得た。

以上で得られた水溶性ポリマーの平均分子量(重量平均)を上記条件でGPCにより測定し、結果を第3表に示した。

また、以上で得られた親水性樹脂の粘度を上記のようにして調べ、結果を第3表に示した。

—実施例74—

セメントとして普通ポルトランドセメント(住友セメント^(株)製)、細骨材として淀川産川砂(比重2.51, 粗粒率[F. M.] 2.78)、粗骨材として高槻産碎石(比重2.68, 粗粒率[F. M.] 6.73)およびセメント混和剤として実施例63で得た親水性樹脂(63)を用い、単位セメント量 320 kg/m^3 、単位水量 173 kg/m^3 (水/セメント比54.2%)、単位細骨材量 934 kg/m^3 、単位粗骨材量 876 kg/m^3 (細骨材率52%)および親水性樹脂(63)を添加量0.23%(固形分比対セメント)の配合で、練り混ぜ量が 30 l となるようにそれぞれの材料を計量し、可傾式ミキサーに全材料を投入した。直ちに回転数35 r.p.m.で3分間練り混ぜを行い、目標スランプ18 cm、目標空気量4.5%(目標空気量に達しない場合は微量の空気連行剤、山宗化学^(株)製「ヴァインソル」を使用した。)の

56

流動化コンクリートを調整した。得られた練り上り直後の流動化コンクリートをサンプリングし、そのスランプおよび空気量を測定した。

練り上り後、可傾式ミキサーの回転数を2 r.p.m.に下げて、引き続き練り混ぜを行い、60分後、90分後および120分後の、スランプおよび空気量を測定して、それらの経時変化をみた。

また、得られた流動化コンクリートの圧縮強度および凝結時間も測定した。これらの測定結果を第3表に示した。

なお、スランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間の測定方法や圧縮強度供試体の採取方法は、すべて日本工業規格（JIS A 6204）に準拠して行った。

—実施例75～84—

セメント混和剤として、第3表に示されたような実施例64～73で得た親水性樹脂(64)～(73)を第3表に示された添加量で使用する他は、実施例74と同様の操作を繰り返して流動化コンクリートを調製し、それらのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第3表に示す。

—比較例6—

実施例74において親水性樹脂(63)の代わりに実施例63で得た水溶性ポリマー(63)をセメント混和剤として添加量0.32%（対セメント）で使用する他は、実施例74と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第3表に示す。

第 3 表 (その1/2)

	水溶性ポリマー		使用したセメント混和剤					上段：スランプ (cm) 中段：空気量 (%) 下段：スランプ残存率 (%) (注3)				圧縮強度 材令28日 (kg/cm ²)	凝結時間 (時：分) (始発/終結)
	No.	分子量 (注1)	親水性樹脂 (注2)	粘度 (c p s) (注2)	添加量 (固形分の%) (対セメント)	練り上がり直後	60分後	90分後	120分後				
実施例74	(63)	5, 200	親水性樹脂 (63)	11.3	0.23	18.4 4.8	18.2 4.3 99	18.0 4.4 98	17.3 4.0 94	325	5：35／7：18		
実施例75	(63)	5, 200	親水性樹脂 (64)	12.5	0.23	18.8 4.7	18.5 4.5 98	18.2 4.7 97	17.5 4.4 93	318	5：20／7：18		
実施例76	(64)	4, 800	親水性樹脂 (65)	30.6	0.22	18.2 4.9	18.8 4.8 103	19.0 5.1 104	18.0 4.8 99	338	5：10／7：13		
実施例77	(64)	4, 800	親水性樹脂 (66)	35.0	0.25	18.9 4.7	17.8 4.4 94	15.8 4.5 84	12.1 4.1 64	345	5：18／7：15		
実施例78	(65)	20, 000	親水性樹脂 (67)	123	0.27	18.4 4.2	18.2 4.6 99	17.8 4.8 97	17.2 4.5 93	350	5：25／7：30		
実施例79	(65)	20, 000	親水性樹脂 (68)	20.1	0.23	18.2 4.6	18.5 4.9 102	18.0 4.9 99	17.0 4.3 93	320	5：25／7：10		
実施例80	(66)	6, 500	親水性樹脂 (69)	15.3	0.23	18.4 4.5	17.4 4.6 95	17.2 4.9 93	16.8 4.6 91	350	5：19／7：16		
実施例81	(67)	12, 500	親水性樹脂 (70)	18.7	0.20	18.9 4.9	18.6 4.4 98	18.5 4.6 98	17.8 4.2 94	344	5：11／7：07		

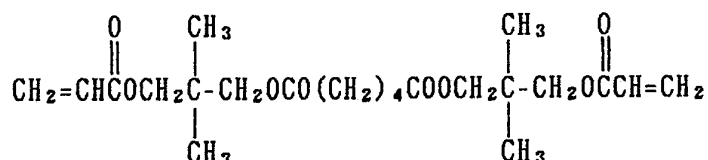
第 3 表 (その2/2)

	水溶性ポリマー		使用したセメント混和剤			上段:スランプ (cm) 中段:空気量 (%) 下段:スランプ残存率 (%) (注3)				圧縮強度 材令28日 (kg/cm ²)	凝結時間 (時:分) (始結/終結)
	No.	分子量 (注1)		粘度 (cps) (注2)	添加量 (固形分の%) (対セメント)	練り上がり直後	60分後	90分後	120分後		
実施例82	(67)	12,500	親水性樹脂 (71)	16.4	0.20	18.6 4.4	18.0 4.2 97	15.6 4.4 84	10.8 4.0 58	333	5:25/7:31
実施例83	(68)	6,300	親水性樹脂 (72)	13.1	0.18	18.0 4.3	17.6 4.8 98	17.1 4.9 95	16.8 4.7 93	318	5:20/7:26
実施例84	(63)	6,200	親水性樹脂 (73)	12.8	0.30	18.5 4.0	17.4 3.8 94	15.5 3.8 84	12.0 3.9 65	349	5:18/7:21
比較例6	—	—	水溶性ポリマ ー(63)	—	0.14	18.6 4.0	8.0 4.2 43	— — —	— — —	301	5:50/7:58

(注1) GPCにて測定
(注2) 20℃ 20% で測定
(注3) B型回転粘度計
スランプ残存率 (%) = 60分後 (90分後または120分後) スランプ × 100
練り上がり直後スランプ

—実施例 85—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に IPA 760.9 部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いで下記の構造



を有する化合物（“KAYARAD R-526”日本化薬㈱製）48.0 部とメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（“NK-エステル M-9 G”新中村化学㈱製、エチレンオキサイドの平均付加モル数 9 個）278.0 部、メタクリル酸 108.2 部、メタクリル酸ナトリウム 15.1 部、水 624.2 部からなる混合溶液と 2.5% 過硫酸アンモニウム水溶液 151.7 部を 4 時間で添加し、添加終了後さらに 2.5% 過硫酸アンモニウム水溶液 37.9 部を 1 時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で 1 時間保持し、重合反応を完了させた。その後、IPA を留去し、カセイソーダ水溶液にて完全中和して共重合体 (85) の水溶液を得た。この共重合体 (85) の 20% 水溶液の粘度は第 4 表に示した通りであった。

共重合体 (85) の GPC を測定し、溶出曲線を第 3 図に示した。同共重合体 (85) の水溶液にカセイソーダを加えて pH 12 として室温で攪拌し、30 分間攪拌した後および 120 分間攪拌した後の GPC を測定した。30 分後の GPC 溶出曲線を第 4 図に、120 分後の GPC 溶出曲線を第 5 図に示した。

第 3 図～第 5 図にみるように、溶出時間 60 分付近の高分子量体が減少し、80 分付近のセメントの分散性を有する部分が増加した。

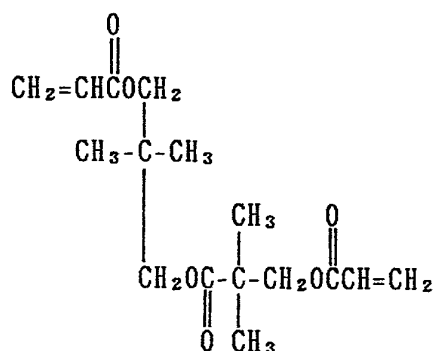
—実施例 86—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に IPA 836.5 部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いで実施例 85 で用いた化合物（“KAYARAD R-526”日本化薬㈱製）48.0 部とメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（“NK-エステル M-9 G”新中村化学㈱製、エチレンオキ

サイドの平均付加モル数9個) 278.0部、メタクリル酸108.2部、メタクリル酸ナトリウム15.1部、水624.2部からなる混合溶液と2.5%過硫酸アンモニウム水溶液91.2部を4時間で添加し、添加終了後さらに2.5%過硫酸アンモニウム水溶液22.8部を1時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了させた。その後、IPAを留去し、カセイソーダ水溶液にて完全中和して共重合体(86)の水溶液を得た。この共重合体(86)の20%水溶液の粘度は第4表に示した通りであった。

—実施例87—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にIPA760.9部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いで下記の構造

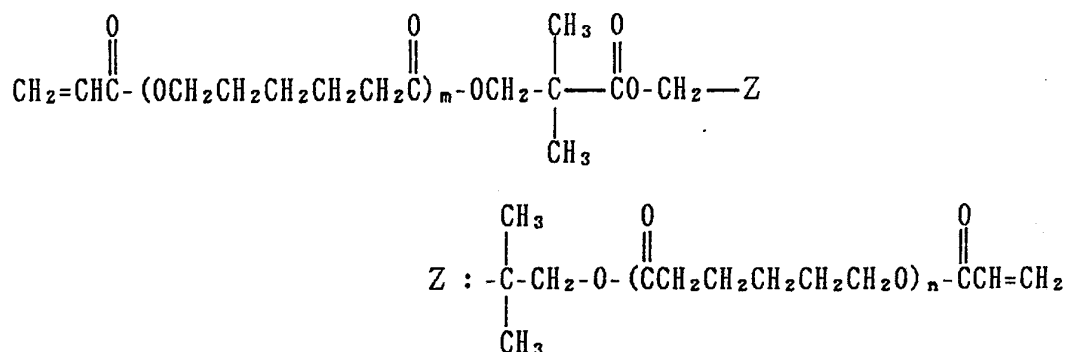


を有する化合物(“KAYARAD MANDA”日本化薬(株)製)48.0部とメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(“NK-エステル M-9 G”新中村化学(株)製、エチレンオキシドの平均付加モル数9個)278.0部、メタクリル酸108.2部、メタクリル酸ナトリウム15.1部、水624.2部からなる混合溶液と2.5%過硫酸アンモニウム水溶液151.7部を4時間で添加し、添加終了後さらに2.5%過硫酸アンモニウム水溶液37.9部を1時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了させた。その後、IPAを留去し、カセイソーダ水溶液にて完全中和して共重合体(87)の水溶液を得た。この共重合体(87)の20%水溶液の粘度は第4表に示した通りであった。

—実施例88—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反

応容器に IPA 760.9 部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いで下記の構造



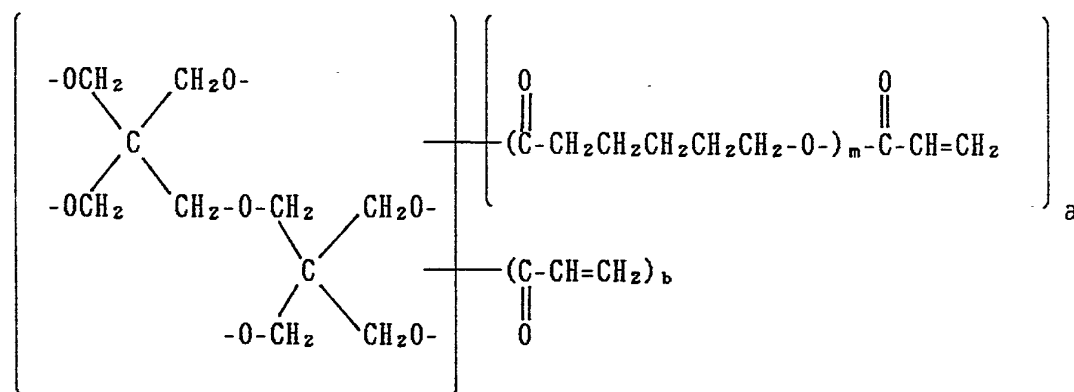
$$\bar{m} + \bar{n} = 2$$

〔ここで、 $\bar{m}$, $\bar{n}$ は m , n の平均値を表す〕

を有する化合物（“KAYARAD HX-220”日本化薬製）48.0 部とメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（“NK-エステル M-9G”新中村化学製、エチレンオキサイドの平均付加モル数 9 個）278.0 部、メタクリル酸 108.2 部、メタクリル酸ナトリウム 15.1 部、水 624.2 部からなる混合溶液と 2.5% 過硫酸アンモニウム水溶液 151.7 部を 4 時間で添加し、添加終了後さらに 2.5% 過硫酸アンモニウム水溶液 37.9 部を 1 時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で 1 時間保持し、重合反応を完了させた。その後、IPA を留去し、カセイソーダ水溶液にて完全中和して共重合体 (88) の水溶液を得た。この共重合体 (88) の 20% 水溶液の粘度は第 4 表に示した通りであった。

—実施例 89—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に IPA 760.9 部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いで下記の構造



$$\overline{m} = 1, \quad \overline{a} = 2, \quad \overline{b} = 4$$

〔ここで、 $\overline{a}$ 、 $\overline{b}$ および $\overline{m}$ は、 a 、 b および m の平均値を表す〕

を有する化合物（“KAYARAD DPCA-20”日本化薬製）48.0部とメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（“NK-エステル M-9G”新中村化学製、エチレンオキシドの平均付加モル数9個）278.0部、メタクリル酸108.2部、メタクリル酸ナトリウム15.1部、水624.2部からなる混合溶液と2.5%過硫酸アンモニウム水溶液151.7部を4時間で添加し、添加終了後さらに2.5%過硫酸アンモニウム水溶液37.9部を1時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で一時間保持し、重合反応を完了させた。その後、IPAを留去し、カセイソーダ水溶液にて完全中和して共重合体(89)の水溶液を得た。この共重合体(89)の20%水溶液の粘度は第4表に示した通りであった。

—実施例90—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にIPA797.0部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いで実施例88で用いた化合物（“KAYARAD HX-220”日本化薬製）48.0部とメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（“NK-エステル M-9G”新中村化学製、エチレンオキシドの平均付加モル数9個）314.5部、メタクリル酸75.0部、メタクリル酸ナトリウム10.5部、水625.5部からなる混合溶液と2.5%過硫酸アンモニウム水溶液122.8部を4時間で添加し、添加終了後さらに2.5%過硫酸ア

ンモニウム水溶液 30.7 部を一時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で一時間保持し、重合反応を完了させた。その後、IPA を留去し、カセイソーダ水溶液にて完全中和して共重合体(90)の水溶液を得た。この共重合体(90)の20%水溶液の粘度は第4表に示した通りであった。

—実施例 91—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に IPA 164.2 部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いで実施例85で用いた化合物（“KAYARAD R-526”日本化薬㈱製）9.6 部とポリエチレングリコールポリプロピレングリコールメタクレレート（“ブレンマー 70 PEP-350 B”日本油脂㈱製、エチレンオキシドの平均付加モル数7個、プロピレンオキシドの平均付加モル数3個）62.9 部、メタクリル酸 16.7 部、水 125.5 部からなる混合溶液と 2.5%過硫酸アンモニウム水溶液 24.6 部を4時間で添加し、添加終了後さらに 2.5%過硫酸アンモニウム水溶液 6.1 部を1時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了させた。その後、IPA を留去し、カセイソーダ水溶液にて完全中和して共重合体(91)の水溶液を得た。この共重合体(91)の20%水溶液の粘度は第4表に示した通りであった。

—実施例 92—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に IPA 760.9 部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いで実施例85で用いた化合物（“KAYARAD R-526”日本化薬㈱製）48.0 部とメトキシポリエチレングリコールモノメタクレレート（“NK-エステル M-23 G”新中村化学㈱製、エチレンオキシドの平均付加モル数23個）278.0 部、メタクリル酸 108.2 部、メタクリル酸ナトリウム 15.1 部、水 624.2 部からなる混合溶液と 2.5%過硫酸アンモニウム水溶液 151.7 部を4時間で添加し、添加終了後さらに 2.5%過硫酸アンモニウム水溶液 37.9 部を1時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了させた。その後、IPA を留去し、カセイソーダ水溶

液にて完全中和して共重合体(92)の水溶液を得た。この共重合体(92)の20%水溶液の粘度は第4表に示した通りであった。

—実施例93—

実施例85で用いた化合物(“KAYARAD R-526”日本化薬(株)製)を72.0部としたほかは実施例85と同様の方法により共重合体(93)を得た。この共重合体(93)の20%水溶液の粘度は第4表に示した通りであった。

—実施例94—

実施例85で用いた化合物(“KAYARAD R-526”日本化薬(株)製)を24.0部としたほかは実施例85と同様の方法により共重合体(94)を得た。この共重合体(94)の20%水溶液の粘度は第4表に示した通りであった。

—実施例95—

実施例85で用いたメタクリル酸のかわりにアクリル酸108.2部、メタクリル酸ナトリウムのかわりにアクリル酸ナトリウム15.1部としたほかは実施例85と同様の方法により、共重合体(95)を得た。この共重合体(95)の20%水溶液の粘度は第4表に示した通りであった。

—実施例96—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に実施例85で用いた化合物(“KAYARAD R-526”日本化薬(株)製)4.00g、HEMA17.6部、メタクリル酸14.4部、BPO1.0部及びIPA127.0部からなる混合物を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。ついで実施例85で用いた化合物(“KAYARAD R-526”日本化薬(株)製)4.66g、HEMA20.9部、メタクリル酸17.1部、BPO1.1部及びIPA150.9部からなる混合物を2時間で添加し、添加終了後さらに7%BPOのIPA溶液10.7部を1時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了した。その後、IPAを除去し、カセイソーダ水溶液にて完全中和して共重合体(96)の水溶液を得た。この共重合体(96)の20%水溶液の粘度は第4表に示した通りであった。

—比較例7—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にIPA 390.0部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いでメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（“NK-エステル M-9G”新中村化学製、エチレンオキサイドの平均付加モル数9個）133.0部、メタクリル酸27.0部、BPO 2.4部、IPA 240.0部からなる混合溶液を2時間で添加し、添加終了後さらに4.9%のBPO溶液10.5部を一時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で2時間保持し、重合反応を完了させた。その後、IPAを留去し、カセイソーダ水溶液にて完全中和して比較共重合体（1）の水溶液を得た。この比較共重合体（1）の20%水溶液の粘度は第4表に示した通りであった。

—実施例97—

セメントとして普通ポルトランドセメント（住友セメント製）、細骨材として淀川産川砂（比重2.51，粗粒率〔F. M.〕2.78）、粗骨材として高槻産碎石（比重2.68，粗粒率〔F. M.〕6.73）およびセメント混和剤として実施例85で得た共重合体（1）を用い、単位セメント量 320 kg/m^3 、単位水量 173 kg/m^3 （水/セメント比54.2%）、単位細骨材量 934 kg/m^3 、単位粗骨材量 876 kg/m^3 （細骨材率52%）およびセメント混和剤である共重合体（85）を添加量0.10%（固形分比対セメント）の配合で、練り混ぜ量が 30 l となるようにそれぞれの材料を計量し、可傾式ミキサーに全材料を投入した。直ちに回転数 35 r.p.m. で3分間練り混ぜを行い、目標スランプ 18 cm 、目標空気量4.5%（目標空気量に達しない場合は微量の空気連行剤 山宗化学製「ヴィンソル」を使用した。）の流動化コンクリートを調製した。得られた練り上り直後の流動化コンクリートをサンプリングし、そのスランプおよび空気量を測定した。

練り上り後、可傾式ミキサーの回転数を 3 r.p.m. に下げて、引き続き練り混ぜを行い、60分後、90分後および120分後の、スランプおよび空気量を測定して、それらの経時変化をみた。

また、得られた流動化コンクリートの圧縮強度および凝結時間も測定した。これらの測定結果を第4表に示した。

なお、スランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間の測定方法や圧縮強度供試体の採取方法は、すべて日本工業規格（J I S A 6 2 0 4）に準拠して行った。

上記共重合体の加水分解後の平均分子量（重量平均）を上記の条件でG P Cにより測定し、結果を第4表に示した。加水分解は、共重合体をカセイソーダ水溶液中でp H 1 2で1 2 0分攪拌することにより行った。

また、以上で得られた共重合体の粘度を上記のようにして調べ（ただし、温度は2 0℃および2 5℃）、結果を第4表に示した。

—実施例98～108—

セメント混和剤として、第4表に示されたような実施例86～96で得た共重合体(86)～(96)を第4表に示された添加量で使用する他は、実施例97と同様の操作を繰り返して流動化コンクリートを調製し、それらのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第4表に示す。

—実施例109—

セメント混和剤として、実施例85で得た共重合体(85)と比較例7で得た比較共重合体(1)とを第4表に示された添加量で使用する他は、実施例97と同様の操作を繰り返して流動化コンクリートを調製し、それらのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第4表に示す。

—実施例110—

セメント混和剤として、実施例85で得た共重合体(85)とナフタレンスルホン酸ナトリウム塩ホルマリン縮合物とを第4表に示された添加量で使用する他は、実施例97と同様の操作を繰り返して流動化コンクリートを調製し、それらのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第4表に示す。

—実施例111—

セメント混和剤として、実施例85で得た共重合体(85)とリグニンスルホン酸ナトリウム塩とを第4表に示された添加量で使用する他は、実施例97と同様の操作を繰り返して流動化コンクリートを調製し、それらのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第4表に示す。

—比較例 8—

実施例97において共重合体(85)の代わりに比較例7で得た比較共重合体(1)をセメント混和剤として添加量0.10%（対セメント）で使用する他は、実施例97と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第4表に示す。

第 4 表 (その1/2)

	使用したセメント油和剤				上段：スランプ (cm) 中段：空気量 (%) 下段：スランプ残存率 (%) (注3)				圧縮強度 材令28日 (kg/cm ²)	凝結時間 (時：分) (始発/終結)	共重合体の加水分解後の分子量 (注1)
		粘度 (cps) (注2)		添加量 (固形分の%) (対セメント)	練り上がり直後	60分後	90分後	120分後			
		20℃	25℃								
実施例97	共重合体 (85)	83.2	77.5	0.10	17.8 5.2 —	18.9 5.0 106	18.5 5.1 104	17.3 4.9 97	323	5：18／7：30	20,000
実施例98	共重合体 (86)	290	260	0.10	16.8 4.9 —	18.0 4.8 107	18.2 4.9 108	17.0 4.7 101	340	5：25／7：29	35,000
実施例99	共重合体 (87)	71.3	68.2	0.12	18.4 4.5 —	18.3 4.8 99	18.0 4.7 98	17.8 4.4 97	338	5：09／7：13	18,000
実施例100	共重合体 (88)	90.8	80.4	0.10	18.8 4.9 —	18.6 4.3 99	18.2 4.2 97	17.6 4.0 94	325	5：15／7：20	24,000
実施例101	共重合体 (89)	129	103	0.10	17.8 5.2 —	17.9 5.0 101	18.0 4.8 101	17.6 4.4 99	320	5：13／7：12	28,000
実施例102	共重合体 (90)	60.3	54.8	0.10	18.3 5.0 —	17.2 4.8 94	17.2 4.7 94	17.0 4.3 93	331	5：21／7：25	12,000
実施例103	共重合体 (91)	82.1	74.5	0.08	18.5 4.9 —	18.8 4.5 102	18.6 4.4 101	18.0 4.0 97	343	5：26／7：18	21,000
実施例104	共重合体 (92)	103	94.8	0.14	18.2 4.3 —	19.0 4.5 104	19.0 4.7 104	18.5 4.6 102	329	5：25／7：28	26,000
実施例105	共重合体 (93)	140	121.0	0.14	17.3 4.8 —	19.4 4.9 112	19.0 5.1 110	18.5 5.0 107	340	5：13／7：24	20,000

第 4 表 (その2/2)

	使用したセメント混和剤					上段：スランブ (cm) 中段：空気量 (%) 下段：スランブ残存率 (%)				圧縮強度 材令28日 (kg/cm ²)	凝結時間 (時：分) (始発／終結)	共重合体の加水分解後の分子重量 (注1)
	粘度 (cps) (注2)		添加量 (固形分の%) (対セメント)	(注3)								
	20℃	25℃		繰り上がり直後								
				60分後	90分後	120分後						
実施例106	共重合体 (94)	46.3	41.5	0.10	18.5 4.1 —	18.0 4.3 97	17.5 4.2 95	17.0 3.9 92	333	5：11／7：29	20.000	
実施例107	共重合体 (95)	68.4	63.7	0.11	17.5 4.4 —	18.0 5.0 103	17.8 5.1 102	17.0 4.5 97	319	5：19／7：15	18.000	
実施例108	共重合体 (96)	61.4	58.4	0.23	17.8 3.8 —	18.8 4.0 106	18.7 4.4 105	17.9 4.0 101	324	5：10／7：11	12.000	
実施例109	共重合体 (85) + 比較共重合体 (1)	—	—	0.05 + 0.05	19.1 4.6 —	18.8 4.5 98	18.0 4.4 94	17.2 4.0 90	330	5：18／7：25	—	
実施例110	共重合体 (85) + NSF (注4)	—	—	0.05 + 0.16	18.3 4.2 —	18.5 4.4 101	17.8 4.0 97	17.0 4.0 93	319	5：12／7：13	—	
実施例111	共重合体 (85) + LS (注5)	—	—	0.05 + 0.16	17.9 4.0 —	18.3 4.1 102	17.8 4.2 99	17.1 4.0 96	327	5：20／7：18	—	
比較例8	比較共重合体 (1)	25.0	23.1	0.10	18.2 4.0 —	13.4 4.5 74	— — —	— — —	330	5：28／7：21	—	

(注1) GPCにて測定
 (注2) B型回転粘度計
 (注3) スランブ残存率 (%) = 60分後 (90分後または120分後) スランブ × 100
 (注4) NSF: ナフタレンスルホン酸ナトリウム塩
 (注5) LS: リグニンスルホン酸ナトリウム塩

—実施例 112—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 707.5 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いで 80% アクリル酸水溶液 200.0 部と、5% 過硫酸ナトリウム水溶液 195.6 部を 4 時間で添加した。添加終了後、引き続き沸点で 1 時間保持し、重合反応を完了した。その後、カイソーダ水溶液にて部分中和をおこない、平均分子量が 4000 の水溶性ポリマー(112)を得た。次に水を留去して、濃度を 40% に調整した水溶性ポリマー(112)の水溶液 536.3 部に実施例 16 で用いた化合物(“デナコール EX-202”ナガセ化成工業(株)製) 17.2 部を添加し、3 時間沸点を保持し、反応を完了した。その後、カセイソーダ水溶液にて完全中和をおこない親水性樹脂(112)を得た。

—実施例 113—

実施例 112 において、実施例 16 で用いた化合物のかわりにポリエチレングリコールジグリシジルエーテル(“デナコール EX-841”ナガセ化成工業(株)製、エチレンオキシドの平均付加モル数約 13 個) 10.7 部を添加するほかは実施例 112 と同様の方法により親水性樹脂(113)を得た。

—実施例 114—

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素ガス導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 300 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 95℃まで加熱した。

次いで、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートの 4 級塩 107.7 部および水 100.0 部からなる単量体溶液と、アクリル酸ナトリウム 52.3 部および水 162.2 部からなる単量体溶液と、5% 過硫酸アンモニウム水溶液 77.8 部のそれぞれを 2 時間で添加した。添加完了後引き続き 95℃の温度に 1 時間保持し、重合反応を完了させ、平均分子量が 28000 の水溶性ポリマー(113)を得た。

次に o-フタル酸ジグリシジルエステル(“デナコール EX-721”ナガセ化成工業(株)製) 12.8 部を添加し、3 時間沸点を保持し、反応を完了して、親水

性樹脂(114)を得た。

—実施例 115—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にポリアルキレングリコールモノアリルエーテル（平均1分子当り10個のエチレンオキシド単位を含むもの）378.9部および水188.5部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃まで加熱した。次いでマレイン酸88.2部、過硫酸アンモニウム14部、水132.3部からなる混合溶液を120分で添加した。添加終了後さらに20%過硫酸アンモニウム水溶液14部を20分で添加した。添加終了後引き続き95℃で100分保持し、重合反応を完了させ、40%カセイソーダ水溶液を加えて部分中和をおこない平均分子量が3000の水溶性ポリマー(114)を得た。

次に実施例16で用いた化合物（“デナコールEX-202”ナガセ化成工業（株）製）28.4部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和をおこない親水性樹脂(115)を得た。

—実施例 116—

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にポリエチレングリコールモノアリルエーテル（平均1分子当り10個のエチレンオキシド単位を含むもの）30部及び水475部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃まで加熱した。次いで38%アクリル酸ナトリウム水溶液447部と5%過硫酸アンモニウム水溶液40部をそれぞれ120分で添加し、添加終了後さらに5%過硫酸アンモニウム水溶液8部を20分で添加した。添加終了後引き続き95℃で120分保持し、重合反応を完了させ、平均分子量が5200の水溶性ポリマー(115)を得た。

次に実施例16で用いた、化合物（“デナコールEX-202”ナガセ化成工業（株）製）20.0部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了して、親水性樹脂(116)を得た。

—実施例 117—

温度計、攪拌機、滴下ロード、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反

応容器にポリエチレングリコールモノアリルエーテル（平均1分子当り30個のエチレンオキシド単位を含むもの）60部及び水524部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃まで加熱した。次いで38%メタクリル酸ナトリウム368部と5%過硫酸アンモニウム水溶液40部を120分で添加し、添加終了後さらに5%過硫酸アンモニウム水溶液8部を20分で添加した。添加終了後引き続き95℃で120分保持し、重合反応完了させ、平均分子量が18000の水溶性ポリマー(116)を得た。

次に実施例16で用いた化合物（“デナコールEX-202”ナガセ化成工業（株）製）20.0部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了して、親水性樹脂(117)を得た。

—実施例118—

実施例117において、実施例16で用いた化合物のかわりにポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（“デナコールEX-830”ナガセ化成工業（株）製、エチレンオキシドの平均付加モル数約9個）20.0部を添加するほかは実施例117と同様の方法により親水性樹脂(118)を得た。

—実施例119—

温度計、攪拌機、3本の滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水801.2部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で、95℃まで加熱した。次いで、アクリル酸314.4部、アクリル酸ナトリウム45.6部および水360部からなる混合物と、過硫酸アンモニウム11.1部および水99.6部からなる混合物と、亜硫酸水素ナトリウム50.5部および水117.7部からなる混合物とを、それぞれの滴下ロートから240分で添加した。添加終了後、60分間95℃に温度を保持して重合反応を完了させた。

次に、重合反応生成物の温度を40℃まで冷却し、これにエチレンジアミン166.7部を1時間で添加した。添加終了後90℃に昇温し、120分間この温度を保持して付加反応を完了させ、水溶性ポリマー(117)を得た。このポリマー(117)のアミノエチル化率を、導電率滴定によって未反応カルボキシル基を定量することにより求めた結果、ポリマー中のカルボキシル基1モルあたりのエチレンジ

ミン反応モル数は0.8であった。

次に実施例16で用いた化合物（“デナコールEX-202”ナガセ化成工業（株）製）35.3部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了して親水性樹脂(119)を得た。

—実施例120—

温度計、攪拌機、3本の滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水278.6部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃まで加熱した。次いでメタクリル酸160部及び水240部からなる混合物と、過硫酸アンモニウム12.1部および水68.8部からなる混合物を120分で添加した。引き続いて過硫酸アンモニウム6.1部および水34.4部からなる混合物を60分で添加した。添加終了後、60分間95℃に温度を保持して重合反応を完了させた。

次に、重合反応生成物の温度を30℃まで冷却し、水255.6部を加えて40℃に加熱した。これにエチレンジイミン63.9部を1時間で添加した。添加終了後90℃に昇温し、120分間この温度を保持して付加反応を完了させ、水溶性ポリマーの水溶液(118)を得た。このポリマー(118)のアミノエチル化率を、導電率滴定によって未反応カルボキシル基を定量することにより求めた結果、ポリマー中のカルボキシル基1モルあたりのエチレンジイミン反応モル数は0.8であった。

次に実施例16で用いた化合物（“デナコールEX-202”ナガセ化成工業（株）製）15.43部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了して親水性樹脂(120)を得た。

—実施例121—

攪拌装置、温度計、圧力計および2本のガス導入管を備えたスチール製オートクレーブに無水マレイン酸89部、BPO15.0部およびジクロロエタン875部を取り、容器内を攪拌しながらエチレンで10 kg/cm²の加圧と脱圧を数回繰り返えし、十分空気と置換した。さらにエチレンを加えて20～30 kg/cm²に保ちながら70℃で10時間重合反応した。反応生成物は濾過して容易に取り出すこ

とができ、これを真空乾燥して95.1部のカルボキシル基含有重合体を得た。

このようにして得られたカルボキシル基含有重合体中の無水マレイン酸とエチレンの構成比率を水酸化ナトリウム水溶液の滴定により分析した結果、無水マレイン酸：エチレン＝29：71（モル比）であった。また、高速液体クロマトグラフィーにより、カルボキシル基含有重合体の数平均分子量を測定したところ21000であった。

次に温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にカルボキシル基含有重合体95.1部および水403.2部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で加熱して80℃で2時間保ち、カルボキシル基含有重合体の水溶液とした。次に、この水溶液を冷却して40℃に保ちながら、これにエチレンジイミン39.3部を1時間で添加した。添加終了後90℃に昇温し、120分間この温度を保持して付加反応を完了させ、水溶性ポリマー(119)の水溶液を得た。

この水溶性ポリマー(119)のアミノエチル化率を、導電率滴定によって未反応カルボキシル基を定量することにより求めた結果、水溶性ポリマー(119)中のカルボキシル基1モルあたりのエチレンジイミン反応モル数は0.8であった。

次に α -フタル酸ジグリシジルエステル（“デナコールEX-721”ナガセ化成工業(株)製）8.1部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了して親水性樹脂(121)を得た。

—実施例122—

実施例121で用いたのと同じガラス製反応容器に、無水マレイン136.3部およびメチルエチルケトン221.3部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で92℃まで加熱した。次いで、スチレン144.9部およびメチルエチルケトン144.9部からなる混合物と、BPO13.9部およびメチルエチルケトン55.6部からなる混合物を120分で添加した。添加終了後、60分間92℃に温度を保持して重合反応を完了させた。反応生成物をエバポレートしたところ、280.7部のカルボキシル基含有重合体を得た。

このようにして得られたカルボキシル基含有重合体の数平均分子量を測定した

ところ、35000であった。

次に、上記反応に用いたのと同じ反応容器にカルボキシル基含有重合体280.7部および水1076部を仕込み仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で加熱して40℃に保ちながら、これにエチレンジイミン78.0部を1時間で添加した。添加終了後90℃に昇温し、120分間この温度を保持して付加反応を完了させ、水溶性ポリマー(120)の水溶液を得た。

この水溶性ポリマー(120)のアミノエチル化率を、導電率滴定によって未反応カルボキシル基を定量することにより求めた結果、水溶性ポリマー(120)中のカルボキシル基1モルあたりのエチレンジイミン反応モル数は8.0であった。

次に、*o*-フタル酸ジグリシジルエステル(“デナコールEX-721”ナガセ化成工業(株)製)21.5部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了して親水性樹脂(122)を得た。

—実施例123—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水320.0部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃まで加熱し、次いで

ースチレンスルホン酸ナトリウム136.0部、アクリル酸24.0部、水160.0部からなる混合溶液と、10%過硫酸アンモニウム水溶液106.7部を2時間で添加し、添加終了後さらに10%過硫酸アンモニウム水溶液53.3部を1時間で添加した。添加終了後引き続き95℃で1時間保持し、重合反応完了させ、平均分子量が17000の水溶性ポリマー(121)を得た。

次に、*o*-フタル酸ジグリシジルエステル(“デナコールEX-721”ナガセ化成工業(株)製)128.0部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和をおこない親水性樹脂(123)を得た。

—実施例124—

オートクレーブ中、窒素雰囲気下で無水マレイン酸98部、下記に示すC₅オレフィン混合物

iso-ペンタン…15.34%

76

n-ペンタン...	15.28%
2-メチルブテン-1...	41.97%
ペンテン-1...	26.56%
イソブレン...	0.85%

110部、BPO4部およびベンゼン400部の混合物を70～75℃にて8時間、加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した生成物を濾別集収し、乾燥して重合体96部を得た。この重合体84部と10%水酸化ナトリウム水溶液400部とを80～90℃にて加熱攪拌し、平均分子量4500の水溶性ポリマー(122)を得た。次にo-フタル酸ジグリシジルエステル(“デナコールEX-721”ナガセ化成工業(株)製)10.1部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了して、親水性樹脂(124)を得た。

—実施例125—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水2326部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃まで加熱した。次いで2-スルホエチルメタクリレートナトリウム塩386.8部、アクリル酸53.8部、水13.5部からなる混合溶液と、アクリル酸ナトリウム485.4部、水826.6部からなる混合溶液と、10%過硫酸アンモニウム水溶液251.4部を2時間で添加し、添加終了後さらに10%過硫酸アンモニウム水溶液41.9部を20分で添加した。添加完了後、引き続き95℃で1時間保持し、重合反応を完了させ、平均分子量が4000の水溶性ポリマー(123)を得た。

次にこのポリマー(123)100部と実施例1で得られた水溶性ポリマー(1)100部とo-フタル酸ジグリシジルエステル(“デナコールEX-721”ナガセ化成工業(株)製)2.34部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和を行ない親水性樹脂(125)を得た。

—比較例9—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にメチルアクリレート16.0部、アクリル酸16.0部、BPO0.64部、

I P A 124.8部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。30分間沸点を保持した後、メチルアクリレート64.0部、アクリル酸64.0部、B P O 2.56部、I P A 499.2部からなる混合溶液を3時間で添加し、添加終了後さらにB P O 0.32部、I P A 6.08部からなる分散液を攪拌しながら1時間ごとに2回添加した。添加終了後引き続き沸点で2時間保持し、重合反応を完了させた。その後、I P Aを留去し、カセイソーダ水溶液にて完全中和をおこない平均分子量18000の比較共重合体(3)を得た。

—比較例10—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応器にポリエチレングリコールジメタクリレート(エチレンオキシド平均付加モル数9個)5.30部、メタクリル酸32.0部、B P O 1.0部およびI P A 127.0部からなる混合物を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。ついでポリエチレングリコールジメタクリレート6.17部、メタクリル酸38.0部、B P O 1.1部およびI P A 150.9部からなる混合物を2時間で添加し、添加終了後さらに7%B P OのI P A溶液10.7部を1時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了した。その後、I P Aを留去し、カセイソーダ水溶液にて完全中和して比較共重合体(4)の水溶液を得た。

以上で得られた水溶性ポリマーの平均分子量(重量平均)、および、以上で得られた共重合体の加水分解(上記やり方による)後の平均分子量(重量平均)を上記条件のG P Cにより測定し、結果を第5表に示した。

また、以上で得られた親水性樹脂および共重合体の粘度を上記のようにして調べ、結果を第5表に示した。

—実施例126—

セメントとして普通ポルトランドセメント(住友セメント(株)製)、細骨材として淀川産川砂(比重2.51, 粗粒率[F. M.] 2.78)、粗骨材として高槻産碎石(比重2.68, 粗粒率[F. M.] 6.73)およびセメント混和剤として実施例112で得た親水性樹脂(112)を用い、単位セメント量320 kg/m³、単位

水量 173 kg/m^3 (水/セメント比 54.2%)、単位骨材量 934 kg/m^3 、単位粗骨材量 876 kg/m^3 (細骨材率 52%) および親水性樹脂(112)を添加量 0.12% (固形分比対セメント)の配合で、練り混ぜ量が 30 l となるようにそれぞれの材料を計量し、可傾式ミキサーに全材料を投入した。直ちに回転数 35 r.p.m. で3分間練り混ぜを行い、目標スランプ 18 cm 、目標空気量 4.5% (目標空気量に達しない場合は微量の空気連行剤 山宗化学製「ヴァインソル」を使用した。)の流動化コンクリートを調製した。得られた練り上り直後の流動化コンクリートをサンプリングし、そのスランプおよび空気量を測定した。

練り上り後、可傾式ミキサーの回転数を 2 r.p.m. に下げて、引き続き練り混ぜを行い、60分後、90分後および120分後の、スランプおよび空気量を測定して、それらの経時変化をみた。

また、得られた流動化コンクリートの圧縮強度および凝結時間も測定した。これらの測定結果を第5表に示した。

なお、スランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間の測定方法や圧縮強度供試体の採取方法は、すべて日本工業規格 (JIS A 6204) に準拠して行った。

—実施例 127～139—

セメント混和剤として、第5表に示されたような実施例 113～125 で得られた親水性樹脂(113)～(125)を第5表に示された添加量で使用する他は、実施例 126 と同様の操作を繰り返して流動化コンクリートを調製し、それらのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第5表に示す。

—比較例 11—

実施例 126 において親水性樹脂(112)の代わりに比較共重合体(3)をセメント混和剤として添加量 0.40% (対セメント)で使用する他は、実施例 126 と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第5表に示す。

—比較例 12—

実施例 126 において親水性樹脂(112)の代わりに比較共重合体(4)をセメン

ト混和剤として添加量0.35%（対セメント）で使用する他は、実施例126と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第5表に示す。

第 5 表 (その1/2)

	水溶性ポリマー		使用したセメント混和剤			上段：スランプ (cm) 中段：空気量 (%) 下段：スランプ残存率 (%) (注3)				圧縮強度 材令 28 日 (kg/cm ²)	凝結時間 (時：分) (始発/最終)
	No.	分子置 (注1)		粘 度 (c p s) (注2)	添 加 量 (固形分の%) (対セメント)	練り上がり直後	6 0 分後	9 0 分後	1 2 0 分後		
実施例126	(112)	4, 0 0 0	親水性樹脂 (1 1 2)	8, 0 0 0	0.3 0	1 2.3 4.0 —	1 7.4 4.9 1 4.1	1 8.5 5.1 1 5.0	1 7.0 5.0 1 3.8	3 1 8	5 : 4 8 / 7 : 4 1
実施例127	(112)	4, 0 0 0	親水性樹脂 (1 1 3)	9, 0 0 0	0.4 0	1 8.0 4.0 —	1 6.9 3.9 9 4	1 4.8 3.8 8 2	1 0.9 3.7 6 1	3 0 3	5 : 5 8 / 7 : 4 8
実施例128	(113)	2 8, 0 0 0	親水性樹脂 (1 1 4)	4 9.1	0.3 0	1 7.8 4.5 —	1 7.7 4.2 9 9	1 7.4 4.3 9 8	1 7.0 4.0 9 6	3 4 0	5 : 1 3 / 7 : 2 5
実施例129	(114)	3, 0 0 0	親水性樹脂 (1 1 5)	3 0.4	0.2 0	1 8.3 4.9 —	1 9.0 4.9 1 0.4	1 8.0 4.9 9 8	1 7.4 4.3 9 5	3 3 9	5 : 4 0 / 7 : 5 0
実施例130	(115)	5, 2 0 0	親水性樹脂 (1 1 6)	4 6.7	0.2 0	1 7.8 4.5 —	1 8.4 4.6 1 0.3	1 7.9 4.7 1 0.1	1 7.1 4.3 9 6	3 2 5	5 : 2 7 / 7 : 4 1
実施例131	(116)	1 8, 0 0 0	親水性樹脂 (1 1 7)	7 3.4	0.2 2	1 7.8 4.1 —	1 8.4 4.5 1 0.3	1 8.0 4.6 1 0.1	1 7.4 4.1 9 8	3 1 8	5 : 3 8 / 7 : 4 4
実施例132	(116)	1 8, 0 0 0	親水性樹脂 (1 1 8)	8 4.3	0.3 5	1 7.3 4.3 —	1 7.0 4.3 9 8	1 4.8 4.2 8 6	1 2.1 4.0 7 0	3 2 9	5 : 1 7 / 7 : 2 4
実施例133	(117)	6, 4 0 0	親水性樹脂 (1 1 9)	3 8.1	0.3 0	1 8.3 4.0 —	1 8.7 4.2 1 0.2	1 8.4 4.5 1 0.1	1 7.8 4.4 9 7	3 3 1	5 : 2 4 / 7 : 1 9

第 5 表 (その2/2)

	水溶性ポリマー		使用したセメント混和剤				上段：スランプ (cm) 中段：空気量 (%) 下段：スランプ残存率 (%) (注3)				圧縮強度 材令28日 (kg/cm ²)	凝結時間 (時：分) (始発/終結)
	No.	分子量 (注1)	親水性樹脂 (120)	粘度 (c p s) (注2)	添加量 (固形分の%) (対セメント)	練り上がり直後	60分後	90分後	120分後			
実施例134	(118)	7,800	親水性樹脂 (120)	55.8	0.30	17.2 3.8	18.8 4.0 1.09	18.4 4.7 1.07	17.3 4.4 1.01	320	5:31/7:28	
実施例135	(119)	25,000	親水性樹脂 (121)	80.4	0.30	18.8 4.5	18.5 4.8 9.8	18.0 4.5 9.6	17.0 4.3 9.0	311	5:19/7:30	
実施例136	(120)	40,000	親水性樹脂 (122)	104.5	0.30	18.3 4.7	18.0 4.3 9.8	17.3 4.2 9.5	17.1 4.0 9.3	340	5:13/7:28	
実施例137	(121)	17,000	親水性樹脂 (123)	43.1	0.26	18.4 3.7	18.0 3.9 9.8	17.4 4.0 9.5	16.8 3.7 9.1	333	5:04/7:11	
実施例138	(122)	4,500	親水性樹脂 (124)	31.3	0.23	17.8 4.0	17.6 4.5 9.9	17.0 4.3 9.6	16.6 4.0 9.3	314	5:20/7:14	
実施例139	(123) (1)	4,000 20,000	親水性樹脂 (125)	52.0	0.20	16.2 4.3	19.8 4.5 1.22	19.2 4.4 1.19	19.0 4.3 1.17	353	5:18/7:24	
比較例11	—	18,000	比較共重合体 (3)	18.4	0.40	17.9 3.8	8.1 4.0 4.5	— — —	— — —	338	5:45/7:51	
比較例12	—	20,000	比較共重合体 (4)	41.3	0.35	18.2 4.2	7.5 4.0 4.1	— — —	— — —	302	6:25/8:31	

(注1) GPCにて測定
 (注2) B型回転粘度計
 (注3) スランプ残存率 (%) = 60分後 (9.0分後または12.0分後) スランプ × 100
 練り上がり直後スランプ

—実施例140—

温度計、攪拌機、滴下ロート、N₂ ガス導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水58.1部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で50℃まで加熱した。次いで、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸5.21部、メタクリル酸ナトリウム0.42部、メタクリル酸20.5部、メトキシポリエチレングリコールモノメタアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数9個）93.9部および水187.7部からなる単量体混合溶液と、20%過硫酸アンモニウム水溶液18.2部と、20%亜硫酸水素ナトリウム水溶液9.12部とのそれぞれを4時間で添加し、添加終了後さらに20%過硫酸アンモニウム水溶液4.6部および20%亜硫酸水素ナトリウム水溶液2.3部を1時間で添加した。添加完了後引き続き50℃の温度に1時間保持し、重合反応を完了させ、平均分子量が12000の水溶性ポリマー(140)の水溶液を得た。

次に水200.0部とo-フタル酸ジグリシジルエステル（“デナコールEX-721”ナガセ化成工業(株)製）4.0部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和を行ない親水性樹脂(140)を得た。

—実施例141—

温度計、攪拌機、滴下ロート、N₂ ガス導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水58.1部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で50℃まで加熱した。次いで、2-スルホエチルメタクリレートナトリウム塩5.21部、メタクリル酸ナトリウム0.42部、メタクリル酸20.5部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数9個）93.9部および水187.7部からなる単量体混合溶液と、20%過硫酸アンモニウム水溶液18.2部と、20%亜硫酸水素ナトリウム水溶液9.12部とのそれぞれを4時間で添加し、添加終了後さらに20%過硫酸アンモニウム水溶液4.6部と20%亜硫酸水素ナトリウム水溶液2.3部を1時間で添加した。添加完了後引き続き50℃の温度に1時間保持し、重合反応を完了させ、平均分子量が10000の水溶性ポリマー(141)の20%水溶液を得た。次にo-フ

タル酸ジグリシジルエステル（“デナコールEX-721”ナガセ化成工業^(株)製）3.2部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和を行ない親水性樹脂(141)を得た。

—実施例142—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水707.5部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。

次いで80%アクリル酸水溶液180.0部とビニルスルホン酸16.0部と5%過硫酸ナトリウム水溶液195.6部を4時間で添加した。添加終了後、引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了した。その後、カセイソーダ水溶液にて部分中和をおこない、平均分子量が5000の水溶性ポリマー(142)を得た。次に水を留去して、濃度を40%に調整した水溶性ポリマー(142)の水溶液500.0部に実施例16で用いた化合物（“デナコールEX-202”ナガセ化成工業^(株)製）10.0部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和をおこない親水性樹脂(142)を得た。

—実施例143—

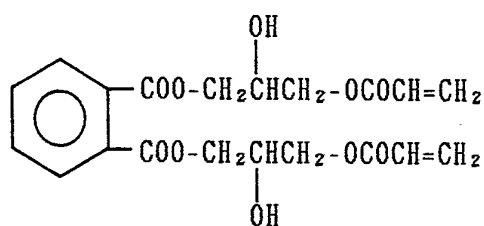
温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水707.5部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いで80%アクリル酸水溶液180.0部とジェチルアミノエチルメタクリアミド16.0部と5%過硫酸ナトリウム水溶液195.6部を4時間で添加した。添加終了後、引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了した。その後、カセイソーダ水溶液にて部分中和をおこない、平均分子量が6000の水溶性ポリマー(143)を得た。次に水を留去して、濃度を40%に調整した水溶性ポリマー(143)の水溶液500.0部に実施例16で用いた化合物（“デナコールEX-202”ナガセ化成工業^(株)製）10.0部を添加し、3時間沸点を保持し、反応を完了した。その後カセイソーダ水溶液にて完全中和をおこない親水性樹脂(143)を得た。

—実施例144—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器にIPA 760.9部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いで上記の構造を有する化合物（“KAYARA D R-526”日本化薬㈱製）48.0部と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸40.1部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（“NK-エステル M-9G”新中村化学㈱製、エチレンオキシドの平均付加モル数9個）237.9部、メタクリル酸108.2部、メタクリル酸ナトリウム15.1部、水624.2部からなる混合溶液と、2.5%過硫酸アンモニウム水溶液151.7部を4時間で添加し、添加終了後さらに2.5%過硫酸アンモニウム水溶液37.9部を1時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了させた。その後、IPAを留去し、カセイソーダ水溶液にて完全中和して共重合体(144)の水溶液を得た。この共重合体(144)の20%水溶液の粘度は第6表に示した通りであった。

—実施例145—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にIPA 760.9部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いで下記の構造



を有する化合物（“DA-721”ナガセ化成工業㈱製）48.0部、2-スルホエチルメタクリレート40.1部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（“NK-エステル M-9G”新中村化学㈱製、エチレンオキシドの平均付加モル数9個）237.9部、メタクリル酸108.2部、メタクリル酸ナトリウム15.1部、水624.2部からなる混合溶液と、2.5%過硫酸アンモニウム水溶液151.7部を4時間で添加し、添加終了後さらに2.5%過硫酸アンモニウム水溶液37.9部を1時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で1時間保持し

、重合反応を完了させた。その後、IPAを留去し、カセイソーダ水溶液にて完全中和して共重合体(145)の水溶液を得た。この共重合体(145)の20%水溶液の粘度は第6表に示した通りであった。

—実施例146—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にIPA760.9部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いで上記の構造を有する化合物(“KAYARAD R-526”日本化薬(株)製)48.0部とN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート40.1部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(“NK-エステル M-9G”新中村化学(株)製、エチレンオキシドの平均付加モル数9個)237.9部、メタクリル酸108.2部、メタクリル酸ナトリウム15.1部、水624.2部からなる混合溶液と、2.5%過硫酸アンモニウム水溶液151.7部を4時間で添加し、添加終了後さらに2.5%過硫酸アンモニウム水溶液37.9部を1時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了させた。その後、IPAを留去し、カセイソーダ水溶液にて完全中和して共重合体(146)の水溶液を得た。この共重合体(146)の20%水溶液の粘度は第6表に示した通りであった。

—実施例147—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にIPA760.9部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いで上記の構造を有する化合物(“KAYARAD R-526”日本化薬(株)製)48.0部、スチレンスルホン酸60.2部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(“NK-エステル M-9G”新中村化学(株)製、エチレンオキシドの平均付加モル数9個)217.8部、メタクリル酸108.2部、メタクリル酸ナトリウム15.1部、水624.2部からなる混合溶液と、2.5%過硫酸アンモニウム水溶液151.7部を4時間で添加し、添加終了後さらに2.5%過硫酸アンモニウム水溶液37.9部を1時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了させた。その後、IP

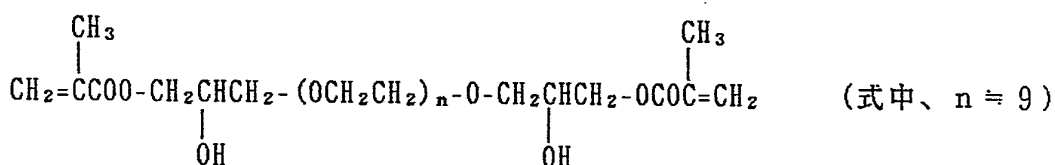
Aを留去し、カセイソーダ水溶液にて完全中和して共重合体(147)の水溶液を得た。この共重合体(147)の20%水溶液の粘度は第6表に示した通りであった。

—実施例148—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にIPA 760.9部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いで上記の構造を有する化合物(“KAYARAD R-526”日本化薬(株)製) 48.0部、ビニルスルホン酸60.2部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(“NK-エステル M-9G”新中村化学(株)製、エチレンオキサイドの平均付加モル数9個) 217.8部、メタクリル酸108.2部、メタクリル酸ナトリウム15.1部、水624.2部からなる混合溶液と、2.5%過硫酸アンモニウム水溶液151.7部を4時間で添加し、添加終了後さらに2.5%過硫酸アンモニウム水溶液37.9部を1時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了させた。その後、IPAを留去し、カセイソーダ水溶液にて完全中和して共重合体(148)の水溶液を得た。この共重合体(148)の20%水溶液の粘度は第6表に示した通りであった。

—実施例149—

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にIPA 760.9部を仕込み、攪拌下に反応容器を窒素置換し、窒素雰囲気中で沸点まで加熱した。次いで下記の構造



を有する化合物(“DM-832”ナガセ化成工業(株)製) 50.0部、ジエチルアミノエチルメタクリルアミド80.3部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(“NK-エステル M-9G”新中村化学(株)製、エチレンオキサイドの平均付加モル数9個) 197.7部、メタクリル酸108.2部、メタクリル酸ナトリウム15.1部、水624.2部からなる混合溶液と、2.5%過硫酸アンモニウム水溶液151.7部を4時間で添加し、添加終了後さらに2.5%過硫酸アン

モニウム水溶液 37.9部を1時間で添加した。添加終了後引き続き沸点で1時間保持し、重合反応を完了させた。その後、IPAを留去し、カセイソーダ水溶液にて完全中和して共重合体(149)の水溶液を得た。この共重合体(149)の20%水溶液の粘度は第6表に示した通りであった。

以上で得られた水溶性ポリマーの平均分子量(重量平均)、および、以上で得られた共重合体の加水分解(上記やり方による)後の平均分子量(重量平均)を上記条件のGPCにより測定し、結果を第6表に示した。

また、以上で得られた親水性樹脂および共重合体の粘度は、上記条件により測定し、結果を第6表に示した。

—実施例150—

セメントとして普通ポルトランドセメント(住友セメント製)、細骨材として淀川産川砂(比重2.51, 粗粒率(F. M.) 2.78)、粗骨材として高槻産碎石(比重2.68, 粗粒率(F. M.) 6.73)およびセメント混和剤として実施例140で得た親水性樹脂(140)を用い、単位セメント量 320 kg/m^3 、単位水量 173 kg/m^3 (水/セメント比54.2%)、単位骨材量 934 kg/m^3 、単位粗骨材量 876 kg/m^3 (細骨材率52%)および親水性樹脂(140)を添加量0.15%(固形分比対セメント)の配合で、練り混ぜ量が30ℓとなるようにそれぞれの材料を計量し、可傾式ミキサーに全材料を投入した。直ちに回転数35 r.p.m.で3分間練り混ぜを行い、目標スランプ18 cm、目標空気量4.5%(目標空気量に達しない場合は微量の空気連行剤 山宗化学製「ヴィンソル」を使用した。)の流動化コンクリートを調製した。得られた練り上り直後の流動化コンクリートをサンプリングし、そのスランプおよび空気量を測定した。

練り上り後、可傾式ミキサーの回転数を3 r.p.m.に下げて、引き続き練り混ぜを行い、60分後、90分後および120分後の、スランプおよび空気量を測定して、それらの経時変化をみた。

また、得られた流動化コンクリートの圧縮強度および凝結時間も測定した。これらの測定結果を第6表に示した。

なお、スランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間の測定方法や圧縮強度供試

体の採取方法は、すべて日本工業規格（J I S A 6 2 0 4）に準拠して行った。

—実施例 1 5 1 ～ 1 5 3—

セメント混和剤として、第 6 表に示されたような実施例 1 4 1 ～ 1 4 3 で得られた親水性樹脂(141) ～ (143) を第 6 表に示された添加量で使用する他は、実施例 1 5 0 と同様の操作を繰り返して流動化コンクリートを調製し、それらのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第 6 表に示す。

—実施例 1 5 4 ～ 1 5 9—

セメント混和剤として、第 6 表に示されたような実施例 1 4 4 ～ 1 4 9 で得られた共重合体(144) ～ (149) を第 6 表に示された添加量で使用する他は、実施例 1 5 0 と同様の操作を繰り返して流動化コンクリートを調製し、それらのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第 6 表に示す。

第 6 表 (その1/2)

	水溶性ポリマー		使用したセメント混和剤				上段：スランプ (cm) 中段：空気量 (%) 下段：スランプ残存率 (%) (注3)				圧縮強度 材令28日 (kg/cm ²)	凝結時間 (時：分) (始発/終結)
	No.	分子量 (注1)		粘度 (c p s) (注2)	添加量 (固形分の%) (対セメント)	練り上がり直後	60分後	90分後	120分後			
実施例150		(140)	12,000	親水性樹脂 (140)	2,100	0.15	18.9 5.1 —	18.9 5.1 100	18.0 5.0 95	17.5 4.9 93	338	5:10/7:40
実施例151		(141)	10,000	親水性樹脂 (141)	900	0.15	18.4 4.8 —	18.0 4.9 98	17.4 4.7 95	17.0 4.6 92	350	5:12/7:29
実施例152		(142)	5,000	親水性樹脂 (142)	1,200	0.22	18.6 4.3 —	18.8 4.5 101	18.3 4.8 98	17.5 4.5 94	343	5:40/7:51
実施例153		(143)	6,000	親水性樹脂 (143)	1,800	0.26	18.0 4.0 —	18.3 4.3 102	18.4 4.7 102	17.8 4.5 99	330	5:38/7:43
実施例154	—		15,000 (注4)	共重合体 (144)	90.4	0.12	18.3 4.5 —	18.5 4.7 101	18.4 4.9 101	17.8 4.6 97	337	5:30/7:40
実施例155	—		12,000 (注4)	共重合体 (145)	68.3	0.12	17.8 4.3 —	18.5 4.6 104	18.2 4.5 102	17.1 4.1 96	351	5:21/7:15

第 6 表 (その2/2)

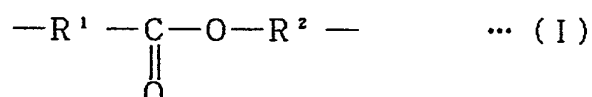
	水溶性ポリマー		使用したセメント混和剤			上段：スランブ (cm) 中段：空気量 (%) 下段：スランブ残存率 (%) (注3)				圧縮強度 材令 28 日 (kg/cm ²)	凝結時間 (時：分) (始発／終結)
	No.	分子量 (注1)	粘 度 (c p s) (注2)	添 加 量 (固形分の%) (対セメント)	練り上がり直後						
						60分後	90分後	120分後			
実施例156	—	13,000 (注4)	共重合体 (146)	75.4	0.14	18.3 4.0 —	18.5 4.5 101	18.0 4.7 98	17.3 4.1 95	320	5：13／7：27
実施例157	—	13,000 (注4)	共重合体 (147)	80.1	0.12	18.1 4.3 —	18.3 4.6 101	18.5 4.8 102	18.0 4.2 99	341	5：18／7：21
実施例158	—	10,000 (注4)	共重合体 (148)	61.8	0.12	17.8 4.0 —	18.0 4.4 101	18.2 4.6 102	17.5 4.2 98	323	5：29／7：41
実施例159	—	12,000 (注4)	共重合体 (149)	78.5	0.12	18.5 4.8 —	17.8 4.7 96	16.5 4.5 89	12.4 4.1 67	337	5：10／7：15

(注1) GPCにて測定
(注2) B型回転粘度計 20℃ 20% で測定
(注3) スランブ残存率 (%) = 60分後 (90分後または120分後) スランブ / 練り上がり直後スランブ × 100
(注4) 共重合体の加水分解後の分子重

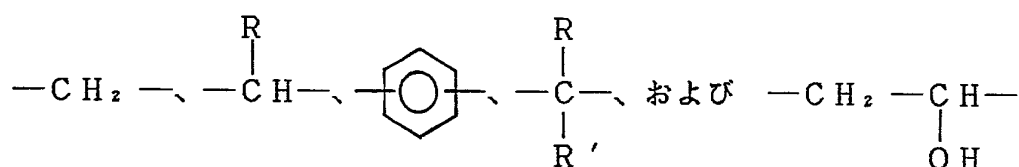
第1表から第6表までの結果から、この発明のセメント混和剤は、ほとんど硬化遅延性を示すことなく、優れたスランプロス防止性能を発揮することは明白である。

請求の範囲

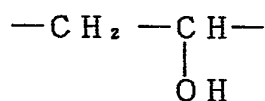
1 500以上、100000以下の分子量を有する水溶性ポリマーの構造を持つ主鎖同士の間、下記(I)式で表される2価の基のうちの少なくとも1個を構成単位として有する結合が形成されている架橋重合体からなるセメント混和剤。



[(I)式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ、独立に、

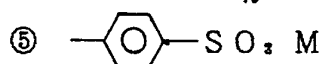
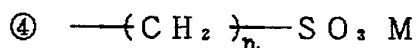
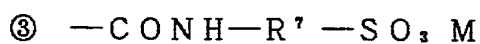
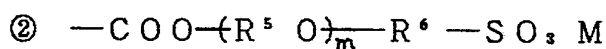
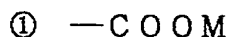


のうちのいずれかを表す。ただし、 R^2 が



である場合は R^1 はなくてもよい。 R および R' は、それぞれ、独立に、炭素数1～5のアルキル基を表す。]

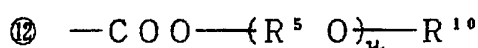
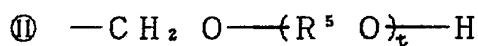
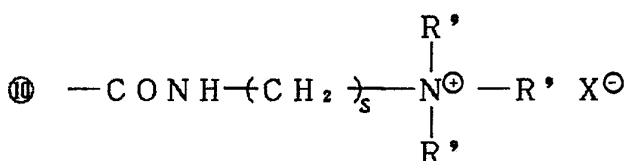
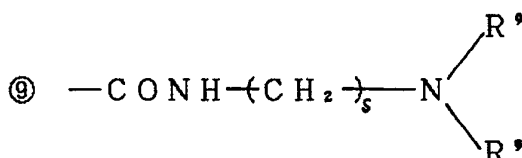
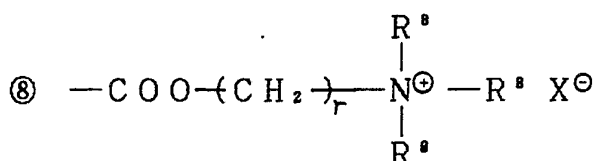
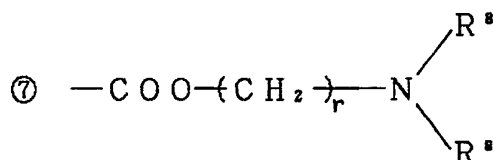
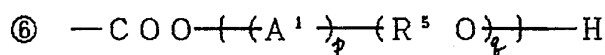
2 主鎖が、下記①から⑤までの官能基のうちの少なくとも1種を有する請求項1記載のセメント混和剤。



[ただし、 m は0または1～50の整数； n は0または1； M は水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^5 および R^6 はそれぞれ独立に炭素数2～4のアルキレン基； R^7 は炭素数1～5のアルキレン基を表す。なお、 m が2以上である場合、複数の R^5O はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の R^5O が互いに異なる基である場合、

それらの配列は規則的でもランダムでもよい。]

3 主鎖が、下記⑥から⑫までの官能基のうちの少なくとも1種の官能基をも有する請求項2記載のセメント混和剤。

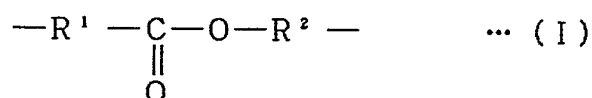


[ただし、pは1～10の整数；qは0または1～100の整数；rおよびsはそれぞれ1～3の整数；tおよびuはそれぞれ1～100の整数；A¹は炭素数2～4のアルキレンイミンの2価または3価の開環基（2価の場合、直鎖状であり、3価の場合、分岐状である）；R⁵は炭素数2～4のアルキレン基；R⁶はCH₃またはC₂H₅；R⁷はH、CH₃またはC₂H₅；R¹⁰はHまたは炭素数1～5のアルキル基；X[⊖]はアニオン性対イオンを表す。なお、pが2以上の場合、複数のA¹はすべて同じ基である必要はなく、また、複数のA¹が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。qが0でない場合、A¹とR⁵Oとの配列は順番が逆でもよく、また、規則的でもランダムでもよい。qが2以上である場合、tが2以上である場合およびuが2以上であ

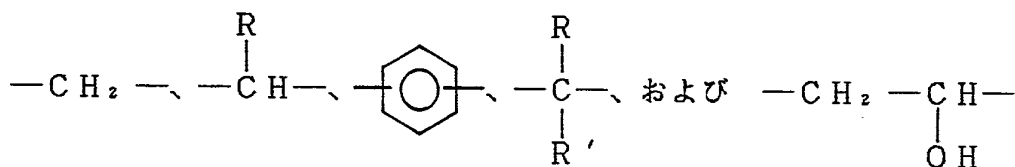
る場合、それぞれ、複数の R^5 O はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の R^5 O が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。1つの式の中に同じ記号で表される基が2以上含まれる場合、すべて同一の基である必要はない。]

4 架橋重合体が、その20重量%水溶液または水分散液の状態(温度20℃)において100000cps以下の粘度を有する請求項1から3までのいずれかに記載のセメント混和剤。

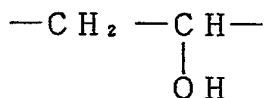
5 500以上、100000以下の分子量を有する水溶性ポリマー同士を、下記(I)式で表される2価の基のうちの少なくとも1個を構成単位として有するか、および/または、形成しうる架橋剤で結合して架橋重合体を得るセメント混和剤の製造方法。



[(I)式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ、独立に、

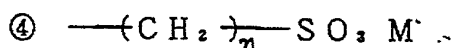
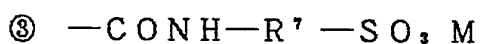
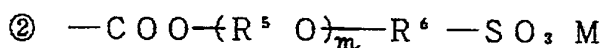
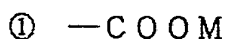


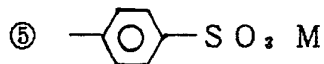
のうちのいずれかを表す。ただし、 R^2 が



である場合は R^1 はなくてもよい。 R および R' は、それぞれ、独立に、炭素数1~5のアルキル基を表す。]

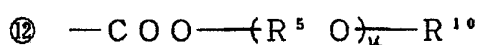
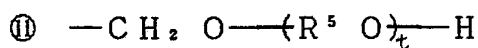
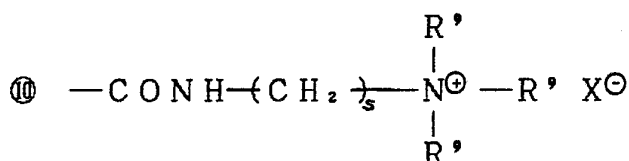
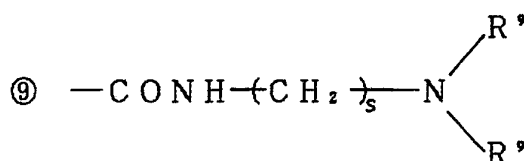
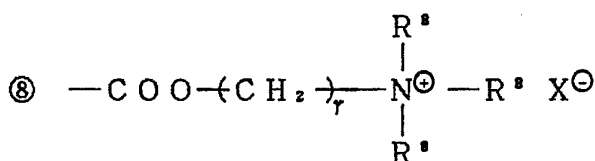
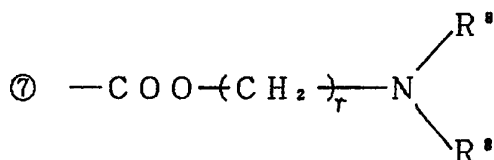
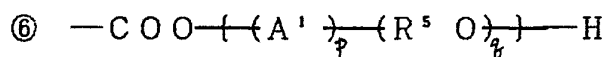
6 水溶性ポリマーが、下記①から⑤までの官能基のうちの少なくとも1種を有する請求項5記載のセメント混和剤の製造方法。





〔ただし、 m は0または1～50の整数； n は0または1； M は水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^5 および R^6 はそれぞれ独立に炭素数2～4のアルキレン基； R^7 は炭素数1～5のアルキレン基を表す。なお、 m が2以上である場合、複数の R^5 はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の R^5 が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。〕

7 水溶性ポリマーが、下記⑥から⑫までの官能基のうちの少なくとも1種の官能基をも有する請求項6記載のセメント混和剤の製造方法。



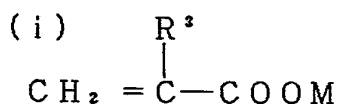
〔ただし、 p は1～10の整数； q は0または1～100の整数； r および s はそれぞれ1～3の整数； t および u はそれぞれ1～100の整数； A' は炭素数2～4のアルキレンイミンの2価または3価の開環基（2価の場合、直鎖状であり、3価の場合、分岐状である）； R^5 は炭素数2～4のアルキレン基； R^8 は

CH_3 または C_2H_5 ; R^9 は H 、 CH_3 または C_2H_5 ; R^{10} は H または炭素数 1~5 のアルキル基 ; $\text{X}^\ominus$ はアニオン性対イオンを表す。なお、 p が 2 以上の場合、複数の A^1 はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の A^1 が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。 q が 0 でない場合、 A^1 と R^5O との配列は順番が逆でもよく、また、規則的でもランダムでもよい。 q が 2 以上である場合、 t が 2 以上である場合および u が 2 以上である場合、それぞれ、複数の R^5O はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の R^5O が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。1つの式の中に同じ記号で表される基が 2 以上含まれる場合、すべて同一の基である必要はない。]

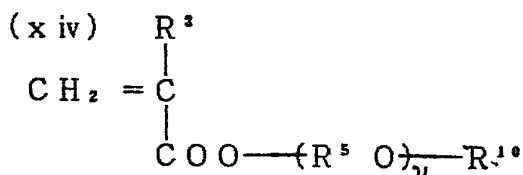
8 下記 (x iv) の (ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体と下記 (i) の (メタ) アクリル酸系単量体とを、(ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体 (x iv) 1~99.9 重量%および (メタ) アクリル酸系単量体 (i) 99~0.1 重量% [ただし、(x iv) と (i) の合計は 100 重量%である] の比率で用いて導かれた水溶性ポリマーと、

水溶性ポリマーの有する官能基 (カルボキシル基および/または水酸基) と反応しうる官能基を有する架橋剤を、

[架橋剤の有する官能基] / [水溶性ポリマーの有する官能基] = 0.001~1.0 のモル比となる量用いて反応させて架橋重合体を得る請求項 7 記載のセメント混和剤の製造方法。



[ただし、 M は水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか ; R^9 は H または CH_3 を表す。]

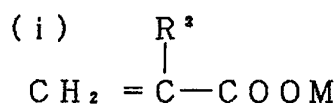


〔ただし、 u は1～10.0の整数； R^2 はHまたは CH_3 ； R^5 は炭素数2～4のアルキレン基； R^{10} はHまたは炭素数1～5のアルキル基を表す。なお、 u が2以上である場合、複数の R^5 Oはすべて同じ基である必要はなく、また、複数の R^5 Oが互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。〕

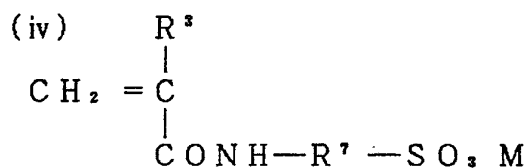
9 下記 (iv) の単量体と下記 (i) の (メタ) アクリル酸系単量体とを、単量体 (iv) 1～99重量%および単量体 (i) 1～99重量%〔ただし、(iv) と (i) の合計は10.0重量%である〕の比率で用いて導かれた水溶性ポリマーと、

水溶性ポリマーの有する官能基 (カルボキシル基および/またはスルホン酸基) と反応しうる官能基を有する架橋剤を、

〔架橋剤の有する官能基〕 / 〔水溶性ポリマーの有する官能基〕 = 0.001～1.0のモル比となる量用いて反応させて架橋重合体を得る請求項6記載のセメント混和剤の製造方法。



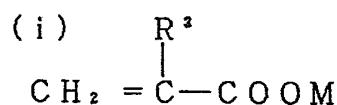
〔ただし、 M は水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^2 はHまたは CH_3 を表す。〕



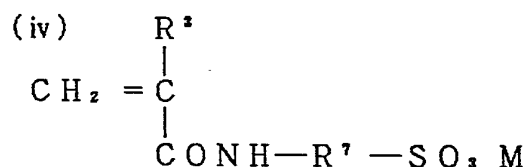
〔ただし、 M は水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^2 はHまたは CH_3 ； R^7 は炭素数1～5のアルキレン基を表す。〕

10 下記 (iv) の単量体と下記 (i) の (メタ) アクリル酸系単量体と下記 (xiv) の (ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体とを、単量体 (iv) 1～98重量%、単量体 (i) 1～98重量%および単量体 (xiv) 1～70重量%〔ただし、(iv)、(i) および (xiv) の合計は1

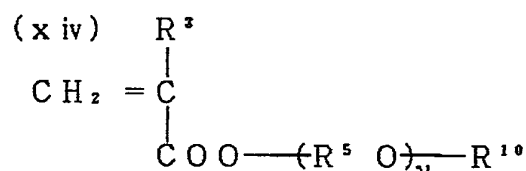
00重量%である]の比率で用いて導かれた水溶性ポリマーと、
 水溶性ポリマーの有する官能基（カルボキシル基および／またはスルホン酸基お
 よび／または水酸基）と反応しうる官能基を有する架橋剤を、
 [架橋剤の有する官能基] / [水溶性ポリマーの有する官能基] = 0.001 ~ 1.
 0のモル比となる量用いて反応させて架橋重合体を得る請求項7記載のセメント
 混和剤の製造方法。



[ただし、Mは水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有
 機アミン基のうちのいずれか；R³はHまたはCH₃を表す。]



[ただし、Mは水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有
 機アミン基のうちのいずれか；R³はHまたはCH₃；R⁷は炭素数1~5のア
 ルキレン基を表す。]

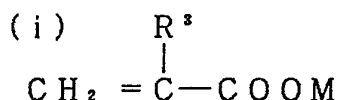


[ただし、uは1~100の整数；R³はHまたはCH₃；R⁵は炭素数2~4
 のアルキレン基；R¹⁰はHまたは炭素数1~5のアルキル基を表す。なお、uが
 2以上である場合、複数のR⁵Oはすべて同じ基である必要はなく、また、複数
 のR⁵Oが互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでも
 よい。]

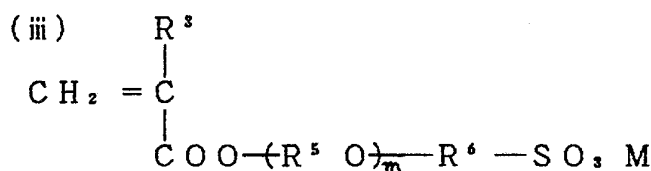
11 下記(iii)の単量体と下記(i)の(メタ)アクリル酸系単量体とを、単
 量体(iii)1~99重量%および単量体(i)1~99重量%[ただし、(iii)
 と(i)の合計は100重量%である]の比率で用いて導かれた水溶性ポリマー
 と、

水溶性ポリマーの有する官能基（カルボキシル基および／またはスルホン酸基）と反応しうる官能基を有する架橋剤を、

〔架橋剤の有する官能基〕／〔水溶性ポリマーの有する官能基〕＝0.001～1.0のモル比となる量用いて反応させて架橋重合体を得る請求項6記載のセメント混和剤の製造方法。



〔ただし、Mは水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^3 はHまたは CH_3 を表す。〕



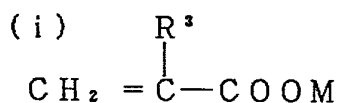
〔ただし、mは0または1～50の整数；Mは水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^3 はHまたは CH_3 ； R^5 および R^6 はそれぞれ独立に炭素数2～4のアルキレン基を表す。なお、mが2以上である場合、複数の $R^5 O$ はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の $R^5 O$ が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。〕

12 下記 (iii) の単量体と下記 (i) の（メタ）アクリル酸系単量体と下記 (xiv) の（ポリ）アルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体とを、単量体 (iii) 1～98重量%、単量体 (i) 1～98重量%および単量体 (xiv) 1～70重量%〔ただし、(iii)、(i)および(xiv)の合計は100重量%である〕の比率で用いて導かれた水溶性ポリマーと、

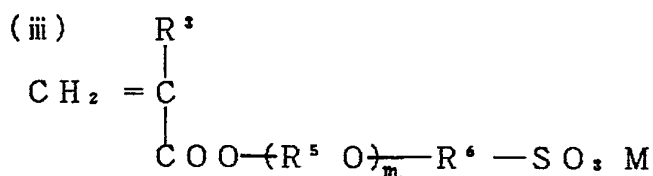
水溶性ポリマーの有する官能基（カルボキシル基および／またはスルホン酸基および／または水酸基）と反応しうる官能基を有する架橋剤を、

〔架橋剤の有する官能基〕／〔水溶性ポリマーの有する官能基〕＝0.001～1.0のモル比となる量用いて反応させて架橋重合体を得る請求項7記載のセメント混和剤の製造方法。

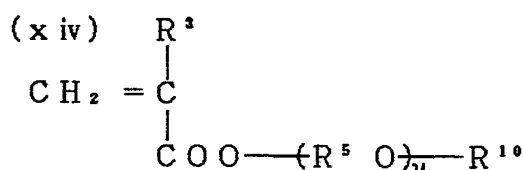
1 0 0



〔ただし、Mは水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^3 はHまたは CH_3 を表す。〕



〔ただし、mは0または1～50の整数；Mは水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^3 はHまたは CH_3 ； R^5 および R^6 はそれぞれ独立に炭素数2～4のアルキレン基を表す。なお、mが2以上である場合、複数の $R^5 O$ はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の $R^5 O$ が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。〕



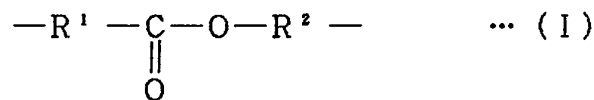
〔ただし、uは1～100の整数； R^3 はHまたは CH_3 ； R^5 は炭素数2～4のアルキレン基； R^{10} はHまたは炭素数1～5のアルキル基を表す。なお、uが2以上である場合、複数の $R^5 O$ はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の $R^5 O$ が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。〕

13 架橋剤が100～5000の分子量を持つ請求項5から12までのいずれかに記載のセメント混和剤の製造方法。

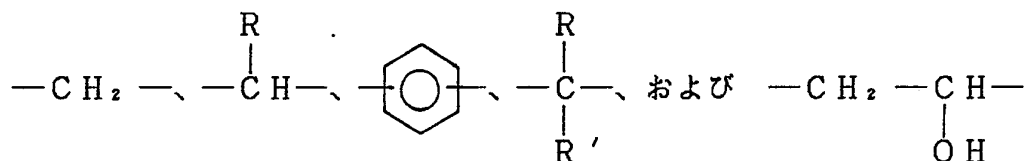
14 架橋重合体が、その20重量%水溶液または水分散液の状態（温度20℃）において100000cps以下の粘度を有する請求項13記載のセメント混和剤の製造方法。

15 重合性二重結合を2以上有しこれら重合性二重結合同士の間に下記（I）式で表される2価の基のうちの少なくとも1個を構成単位として有する単量体（

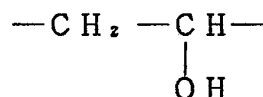
e) と、これと共重合可能な重合性二重結合を1つ有する単量体であって500以上100000以下の分子量を有する水溶性ポリマーとなりうる主鎖構造を形成しうる単量体(f)とを重合して架橋重合体を得るセメント混和剤の製造方法。



[(I) 式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ、独立に、

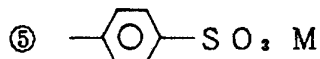
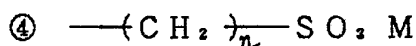
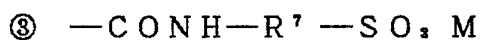
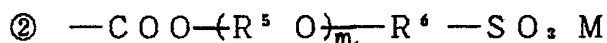
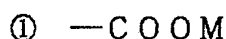


のうちのいずれかを表す。ただし、 R^2 が



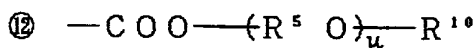
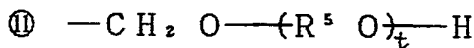
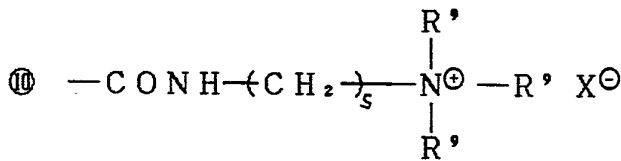
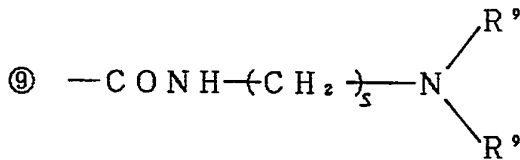
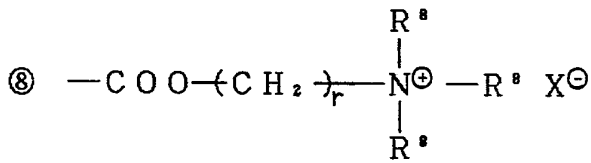
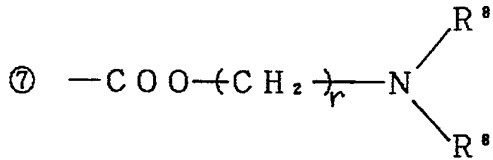
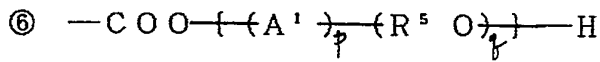
である場合は R^1 はなくてもよい。 R および R' は、それぞれ、独立に、炭素数1～5のアルキル基を表す。]

16 水溶性ポリマーが、下記①から⑤までの官能基のうちの少なくとも1種を有する請求項15記載のセメント混和剤の製造方法。



[ただし、 m は0または1～50の整数； n は0または1； M は水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^5 および R^6 はそれぞれ独立に炭素数2～4のアルキレン基； R^7 は炭素数1～5のアルキレン基を表す。なお、 m が2以上である場合、複数の R^5O はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の R^5O が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。]

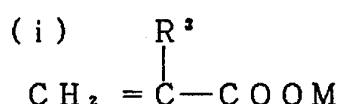
17 水溶性ポリマーが、下記⑥から⑫までの官能基のうちの少なくとも1種の官能基をも有する請求項16記載のセメント混和剤の製造方法。



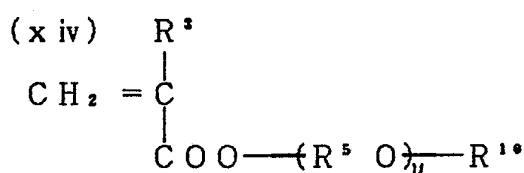
〔ただし、p は1～10の整数；q は0または1～100の整数；r および s はそれぞれ1～3の整数；t および u はそれぞれ1～100の整数；A¹ は炭素数2～4のアルキレンイミンの2価または3価の開環基（2価の場合、直鎖状であり、3価の場合、分岐状である）；R⁵ は炭素数2～4のアルキレン基；R⁶ はCH₃またはC₂H₅；R⁹ はH、CH₃またはC₂H₅；R¹⁰ はHまたは炭素数1～5のアルキル基；X[⊖] はアニオン性対イオンを表す。なお、p が2以上の場合、複数のA¹ はすべて同じ基である必要はなく、また、複数のA¹ が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。q が0でない場合、A¹ とR⁵ Oとの配列は順番が逆でもよく、また、規則的でもランダムでもよい。q が2以上である場合、t が2以上である場合およびu が2以上である場合、それぞれ、複数のR⁵ Oはすべて同じ基である必要はなく、また、複数

の R^5 O が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。1つの式の中に同じ記号で表される基が2以上含まれる場合、すべて同一の基である必要はない。]

18 単量体 (e)、下記 (xiv) の (ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体および下記 (i) の (メタ) アクリル酸系単量体を、単量体 (e) 0.1 ~ 50 重量%、(ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体 (xiv) 1 ~ 98.9 重量%および (メタ) アクリル酸系単量体 (i) 1 ~ 98.9 重量% [ただし、(e)、(xiv) および (i) の合計は 100 重量%である] の比率で用いて架橋重合体を得る請求項 17 記載のセメント混和剤の製造方法。

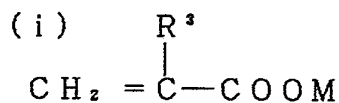


[ただし、M は水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^3 は H または CH_3 を表す。]

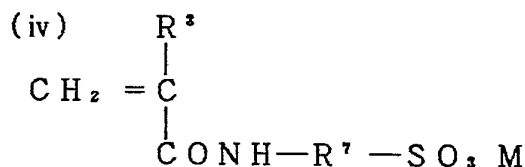


[ただし、u は 1 ~ 100 の整数； R^3 は H または CH_3 ； R^5 は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基； R^{10} は H または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す。なお、u が 2 以上である場合、複数の R^5 O はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の R^5 O が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。]

19 単量体 (e)、下記 (iv) の単量体および下記 (i) の (メタ) アクリル酸系単量体を、単量体 (e) 0.1 ~ 50 重量%、単量体 (iv) 1 ~ 98.9 重量% および (メタ) アクリル酸系単量体 (i) 1 ~ 98.9 重量% [ただし、(e)、(iv) および (i) の合計は 100 重量%である] の比率で用いて架橋重合体を得る請求項 16 記載のセメント混和剤の製造方法。

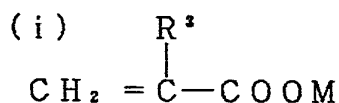


〔ただし、Mは水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^3 はHまたは CH_3 を表す。〕

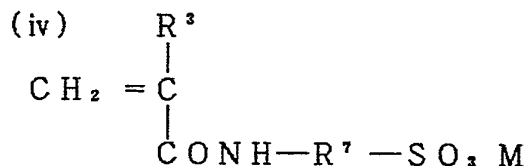


〔ただし、Mは水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^3 はHまたは CH_3 ； R^7 は炭素数1～5のアルキレン基を表す。〕

20 単量体 (e)、下記 (xiv) の (ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体、下記 (iv) の単量体および下記 (i) の (メタ) アクリル酸系単量体を、単量体 (e) 0.1～50重量%、(ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体 (xiv) 1～70重量%、単量体 (iv) 1～97.9重量%および (メタ) アクリル酸系単量体 (i) 1～97.9重量%〔ただし、(e)、(xiv)、(iv) および (i) の合計は100重量%である〕の比率で用いて架橋重合体を得る請求項17記載のセメント混和剤の製造方法。

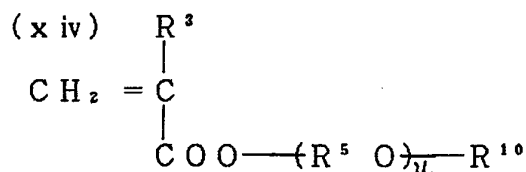


〔ただし、Mは水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^3 はHまたは CH_3 を表す。〕



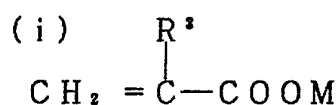
〔ただし、Mは水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^3 はHまたは CH_3 ； R^7 は炭素数1～5のアルキレン基を表す。〕

1 0 5

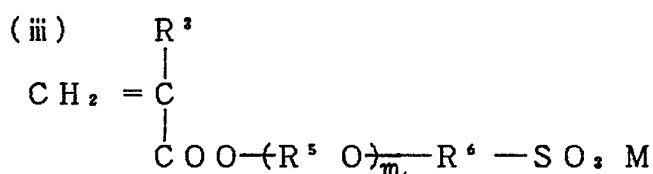


〔ただし、 u は 1 ～ 100 の整数； R^3 は H または CH_3 ； R^5 は炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基； R^{10} は H または炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を表す。なお、 u が 2 以上である場合、複数の $R^5 O$ はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の $R^5 O$ が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。〕

21 単量体 (e)、下記 (iii) の単量体および下記 (i) の (メタ) アクリル酸系単量体を、単量体 (e) 0.1 ～ 50 重量%、単量体 (iii) 1 ～ 98.9 重量% および (メタ) アクリル酸系単量体 (i) 1 ～ 98.9 重量%〔ただし、(e)、(iii) および (i) の合計は 100 重量%である〕の比率で用いて架橋重合体を得る請求項 16 記載のセメント混和剤の製造方法。



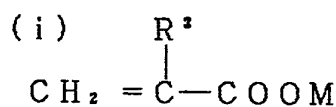
〔ただし、 M は水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^3 は H または CH_3 を表す。〕



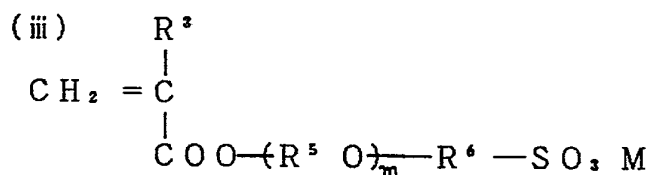
〔ただし、 m は 0 または 1 ～ 50 の整数； M は水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^3 は H または CH_3 ； R^5 および R^6 はそれぞれ独立に炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基を表す。なお、 m が 2 以上である場合、複数の $R^5 O$ はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の $R^5 O$ が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。〕

22 単量体 (e)、下記 (xiv) の (ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体、下記 (iii) の単量体および下記 (i) の (メタ)

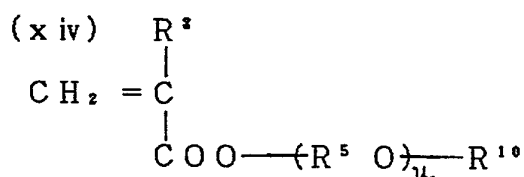
）アクリル酸系単量体を、単量体（e）0.1～50重量％、（ポリ）アルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体（xiv）1～70重量％、単量体（iii）1～97.9重量％および（メタ）アクリル酸系単量体（i）1～97.9重量％〔ただし、（e）、（xiv）、（iii）および（i）の合計は100重量％である〕の比率で用いて架橋重合体を得る請求項17記載のセメント混和剤の製造方法。



〔ただし、Mは水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^3 はHまたは CH_3 を表す。〕



〔ただし、mは0または1～50の整数；Mは水素、一価金属、二価金属、三価金属、アンモニウム基および有機アミン基のうちのいずれか； R^3 はHまたは CH_3 ； R^5 および R^6 はそれぞれ独立に炭素数2～4のアルキレン基を表す。なお、mが2以上である場合、複数の $R^5 O$ はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の $R^5 O$ が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。〕



〔ただし、uは1～100の整数； R^3 はHまたは CH_3 ； R^5 は炭素数2～4のアルキレン基； R^{10} はHまたは炭素数1～5のアルキル基を表す。なお、uが2以上である場合、複数の $R^5 O$ はすべて同じ基である必要はなく、また、複数の $R^5 O$ が互いに異なる基である場合、それらの配列は規則的でもランダムでもよい。〕

23 単量体（e）が、下記①から⑤までの単量体から選ばれる少なくとも1種

である請求項 18 から 22 までのいずれかに記載のセメント混和剤の製造方法。

① モノエステルジオールおよびポリエステルポリオールの少なくとも一方と、これらの化合物の水酸基と反応可能な官能基を有する重合性単量体との反応物。

② モノエステルジカルボン酸およびポリエステルポリカルボン酸の少なくとも一方と、これらの化合物のカルボキシル基と反応可能な官能基を有する重合性単量体との反応物。

③ ポリオールおよびポリエポキシ化合物の少なくとも一方と、重合性二重結合から少なくとも炭素原子 1 個離れてカルボキシル基を有する重合性単量体との反応物。

④ ポリカルボン酸と、重合性二重結合から少なくとも炭素原子 1 個離れて水酸基またはエポキシ基を有する重合性単量体との反応物。

⑤ モノエステルポリエポキシ化合物およびポリエステルポリエポキシ化合物の少なくとも一方と、これらの化合物のエポキシ基と反応可能な官能基を有する重合性単量体との反応物。

24 架橋重合体が、その 20 重量%水溶液または水分散液の状態（温度 20℃）において 100000 cps 以下の粘度を有する請求項 15 から 22 までのいずれかに記載のセメント混和剤の製造方法。

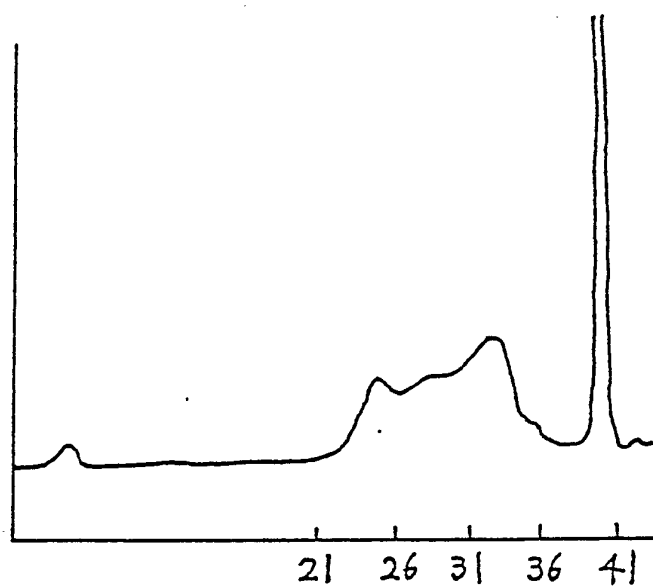
25 架橋重合体が、その 20 重量%水溶液または水分散液の状態（温度 20℃）において 100000 cps 以下の粘度を有する請求項 23 記載のセメント混和剤の製造方法。

26 請求項 1 記載のセメント混和剤、セメントおよび水を必須成分とするセメント組成物。

27 請求項 5 または 15 記載の製造方法により得られるセメント混和剤、セメントおよび水を必須成分とするセメント組成物。

- 1/2 -

第 1 図



溶出時間(分)

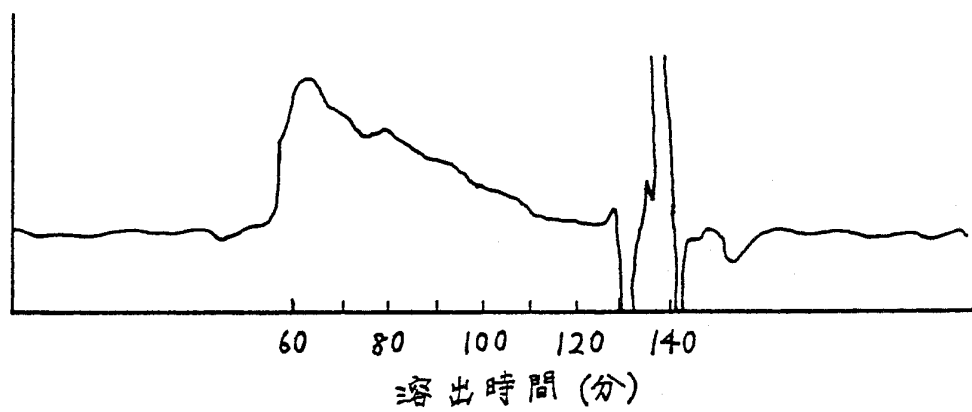
第 2 図



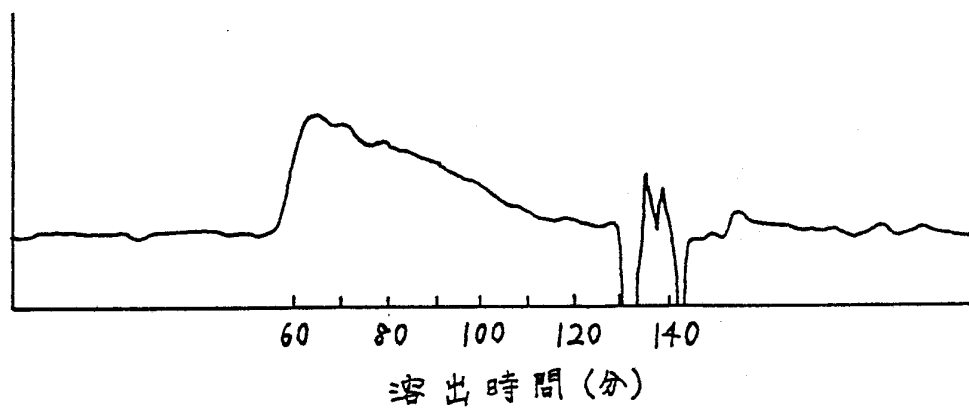
溶出時間(分)

2/2

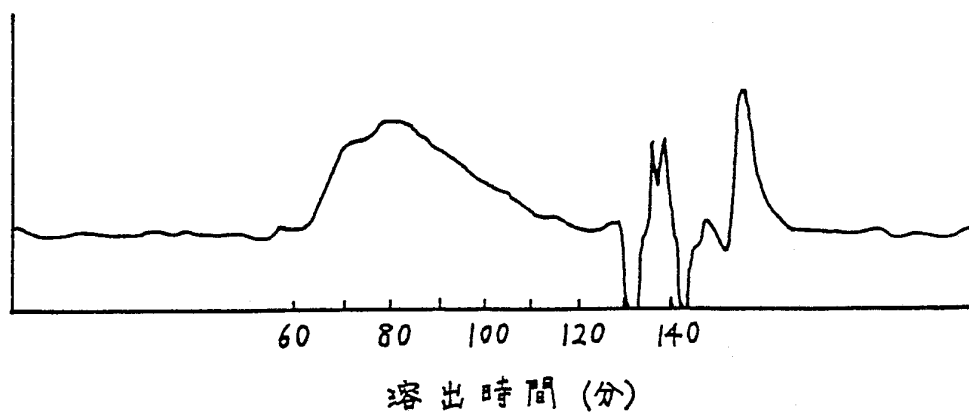
第 3 図



第 4 図



第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/00946

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl ³ C04B28/02, 24/24, 24/26, C08F220/04, 220/20, 220/26, 220/58, C08G59/18, 59/40		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C04B28/02, 24/24, 24/26, C08F220/04, 220/20, 220/26, 220/58, C08G59/18, 59/40	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
Jitsuyo Shinan Koho		1926 - 1990
Kokai Jitsuyo Shinan Koho		1971 - 1990
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	JP, A, 63-291840 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 29 November 1988 (29. 11. 88), (Family: none)	1-7, 11, 13-17, 21, 23-27
A	JP, A, 63-291840 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 29 November 1988 (29. 11. 88), (Family: none)	8-10, 12, 18-20
A	JP, A, 62-292664 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 19 December 1987 (19. 12. 87), Pages 2, 3, 4, 8, 9 (Family: none)	1 - 27
A	JP, A, 62-216950 (Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.), 24 September 1987 (24. 09. 87), Pages 1, 5, 6 (Family: none)	1 - 27
A	JP, A, 62-119147 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.),	1 - 27
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
October 9, 1990 (09. 10. 90)		October 22, 1990 (22. 10. 90)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A	30 May 1987 (30. 05. 87), Pages 2, 4, 6 (Family: none) JP, A, 62-30648 (Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.), 9 February 1987 (09. 02. 87), Pages 1, 3 (Family: none)	1 - 27
---	--	--------

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers, because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claim numbers, because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claim numbers, because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 90/ 00946

I. 発明の属する分野の分類			
国際特許分類 (IPC)			
Int. Cl.⁸ 004B28/02, 24/24, 24/26 008F220/04, 220/20, 220/26, 220/58, 008G59/18, 59/40			
II. 国際調査を行った分野			
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料			
分 類 体 系	分 類 記 号		
I P O	004B28/02, 24/24, 24/26 008F220/04, 220/20, 220/26, 220/58 008G59/18, 59/40		
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの			
日本国実用新案公報 1926-1990年 日本国公開実用新案公報 1971-1990年			
III. 関連する技術に関する文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		請求の範囲の番号
X	JP, A, 63-291840 (日本触媒化学工業株式会社), 29. 11月. 1988 (29. 11. 88) (ファミリーなし)		1-7, 11 13-17, 21, 23-27
A	JP, A, 63-291840 (日本触媒化学工業株式会社), 29. 11月. 1988 (29. 11. 88) (ファミリーなし)		8-10, 12, 18-20
A	JP, A, 62-292664 (日本触媒化学工業株式会社), 19. 12月. 1987 (19. 12. 87), 第2, 3, 4頁, 第8, 9頁 (ファミリーなし)		1-27
A	JP, A, 62-216950 (竹本油脂株式会社), 24. 9月. 1987 (24. 09. 87), 第1頁, 第5, 6頁 (ファミリーなし)		1-27
A	JP, A, 62-119147 (日本触媒化学工業株式会社), 30. 5月. 1987 (30. 05. 87),		1-27
※引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の 日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出 願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解 のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新 規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の 文献との、当業者にとって自明である組合せによって進 歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリーの文献			
IV. 認 証			
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日	
09. 10. 90		22.10.90	
国際調査機関		権限のある職員	
日本国特許庁 (ISA/JP)		4 G 6 7 9 1	
		特許庁審査官 宮 本 晴 視	

第2ページから続く情報

A	(重欄の続き) 第2頁, 第4頁, 第6頁 (ファミリーなし) JP, A, 62-30648 (竹本油脂株式会社), 9. 2月, 1987 (09. 02. 87), 第1頁, 第3頁 (ファミリーなし)	1-27
---	---	------

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

- ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
- ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
- ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

- ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
- ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
- ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
- ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。

☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。