

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480011846. X

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100348530C

[22] 申请日 2004.5.7

[21] 申请号 200480011846. X

[30] 优先权

[32] 2003. 5. 7 [33] JP [31] 128594/2003

[32] 2003. 10. 3 [33] JP [31] 346161/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/006479 2004.5.7

[87] 国际公布 WO2004/099100 英 2004.11.18

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.1

[73] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪

[72] 发明人 西川朋孝 上田富康 田中宏道

宫川实 岩井正吾

[56] 参考文献

JP6279082A 1994.10.4

JP9248438A 1997.9.22

JP10194808A 1998.7.28

CN1196714 1998.10.21

JP7126053A 1995.5.16

审查员 赵建华

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

权利要求书 1 页 说明书 63 页

[54] 发明名称

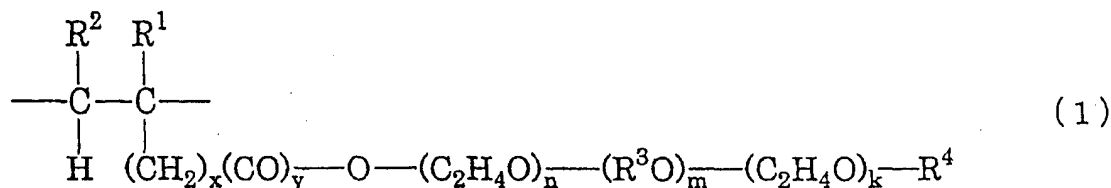
水泥外加剂和水泥外加剂复合物

[57] 摘要

本发明的水泥外加剂和水泥外加剂复合物可以改善水泥组合物的减水性能等，并提高由其形成的硬化产品的强度和耐用性，并且还可以调节这些组合物的粘度，以便于对其进行现场处理。上述水泥外加剂为包含特定部位的多羧酸聚合物的水泥外加剂，上述水泥外加剂复合物包含两种或两种以上的水泥外加剂，其中至少一种为所述水泥外加剂。

1. 一种包含多羧酸聚合物的水泥外加剂,

其中所述多羧酸聚合物具有由以下通式 (1) 表示的部位:



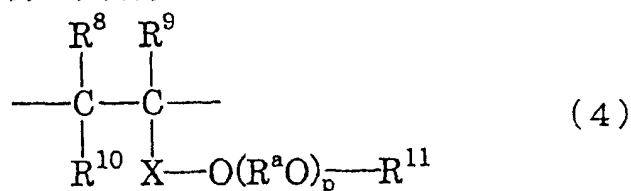
5

其中 R^1 和 R^2 为相同或不同, 且各自表示氢原子或甲基; R^3 为相同或不同, 并表示包含 3 至 18 个碳原子的亚烷基; x 表示 0 至 2 的数字; y 表示 0 或 1; n 和 k 表示氧乙烯基的平均加成摩尔数, 其中 n 是 1 至 200 的数字且 k 是 1 至 200 的数字; m 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 并且
 10 是 1 至 50 的数字; $n+m+k$ 是 3 至 200 的数字; R^4 表示氢原子或包含 1 至 20 个碳原子的烃基。

2. 一种包含两种或两种以上水泥外加剂的水泥外加剂复合物, 其中所述两种或两种以上水泥外加剂中的至少一种是权利要求 1 所述的水泥外加剂。

15

3. 如权利要求 2 所述的水泥外加剂复合物, 其中所述水泥外加剂包含至少一种聚合物, 所述聚合物选自具有由以下通式 (4) 表示的部位的聚合物、具有氮原子的聚合物和包含支化结构和氧化烯基的聚合物:



其中 R^8 、 R^9 和 R^{10} 为相同或不同, 各自表示氢原子或甲基; R^{11} 表示
 20 氢原子或包含 1 至 30 个碳原子的烃基; R^a 为相同或不同, 并表示包含 2 至 18 个碳原子的亚烷基; p 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 并且为 1 至 300 的数字; X 表示包含 1 至 5 个碳原子的二价亚烷基、 $-\text{CO}-$ 键、 $-\text{R}^b-\text{CO}-$ 键或直接链接; R^b 表示包含 1 至 5 个碳原子的二价亚烷基。

水泥外加剂 and 水泥外加剂复合物

5 技术领域

本发明涉及一种水泥外加剂和一种水泥外加剂复合物。更具体地，本发明涉及能够表现出高减水性能、并且还能够提供具有优异处理性能的水泥组合物的水泥外加剂和水泥外加剂复合物。

10 背景技术

包含多羧酸聚合物的水泥外加剂广泛地应用于水泥组合物，如水泥浆、灰浆和混凝土。目前在由水泥组合物构建土木工程和建筑结构等中，它们是必不可少的。这些水泥外加剂可以用作减水剂等。它们可以提高水泥组合物的流动性，从而降低水泥组合物对水的需要量，因此有效地提高了硬化产品的强度和耐用性等。在加气剂和大范围减水外加剂等多种情况中，作为上述的减水剂，以多羧酸聚合物作为主要成分的多羧酸减水剂已经取得了良好的效果，与萘等其它传统减水剂相比，该多羧酸减水剂具有更优越的减水性能。

然而，在这些水泥组合物中不仅需要水泥外加剂能够表现出减水性能，而且还需要改善水泥组合物的粘度，由此便于对其进行现场处理。因此，要求它们在构建土木工程和建筑结构的现场不仅能够展示出减水性能，还要能够提供一定程度的粘度，以便于对其进行现场处理。如果水泥外加剂能够展示出这种性能特性，则将会提高构建土木工程和建筑结构的工作效率。

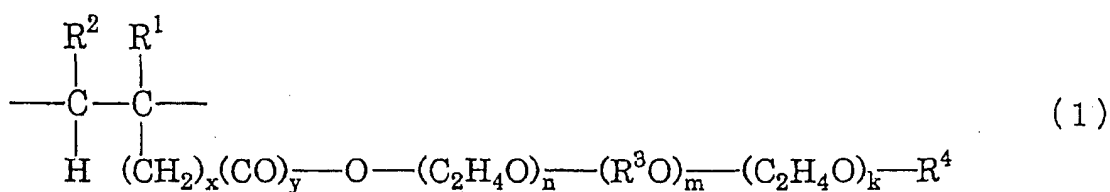
关于这种需求，日本特开平 09-248438 提出了一种用于降低诸如水泥等水硬性组合物的粘度的分散剂。但是，在建筑现场，需要使水泥组合物更易于处理并具有改善的基本性能。因此，需要提供能够满足这些要求的水泥外加剂。

发明内容

考虑到本领域的上述状况，本发明的目的是提供一种水泥外加剂以及水泥外加剂复合物，所述水泥外加剂能够改善水泥组合物的减水性等性能，并提高由其生产的硬化产品的强度和耐用性，并进而能够调节该组合物的粘度，以便于对其进行现场处理。

在寻找具有优异的减水性能和改善的加工性的水泥外加剂的研究过程中，本发明人首先注意到了以下事实，即包含聚乙二醇链的多羧酸聚合物可以对水泥组合物展示出减水性能等特性，他们发现，通过向中间位置（聚乙二醇链的指定位置）引入包含 3 个或 3 个以上碳原子的氧化烯部位（site），可以有效地改善水泥组合物等的粘度，由此可以得出通过使用水泥外加剂可以解决上述问题的结论。本发明人还发现，将两种或两种以上的上述水泥外加剂彼此混合，或者将一种或两种或两种以上的上述水泥外加剂与一种或两种或两种以上其它水泥外加剂混合，可以提供包含具有相应水泥外加剂的各种特性的水泥外加剂的混合物，因此可以充分有效地发挥其性能，最终实现本发明。

也就是说，本发明涉及包含多羧酸聚合物的水泥外加剂，其中所述多羧酸聚合物具有由以下通式（1）代表的部位：



（其中 R^1 和 R^2 可以相同或不同，且各自表示氢原子或甲基； R^3 可以相同或不同，并表示包含 3 至 18 个碳原子的亚烷基； x 表示 0 至 2 的数字； y 表示 0 或 1； n 和 k 表示氧乙烯基的平均加成摩尔数，其中 n 是 1 至 200 的数字且 k 是 1 至 200 的数字； m 表示氧化烯基的平均加成摩尔数，并且是 1 至 50 的数字； $n+m+k$ 是 3 至 200 的数字； R^4 表示氢原子或包含 1 至 20 个碳原子的烃基）。

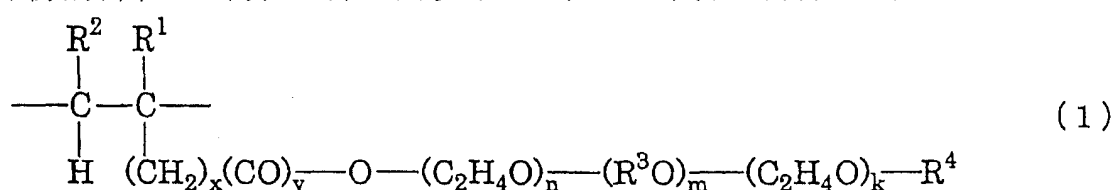
本发明还涉及包含两种或两种以上水泥外加剂的水泥外加剂复合物，

其中两种或两种以上的水泥外加剂中的至少一种是本发明的水泥外加剂。

具体实施方式

5 以下将详细描述本发明。

包含在本发明的水泥外加剂中的多羧酸聚合物是一种聚合物，该聚合物在一个分子中包含两个或两个以上羧酸或羧酸盐，并且在构成该聚合物的部位（部分）引入由以下通式（1）代表的特定结构：



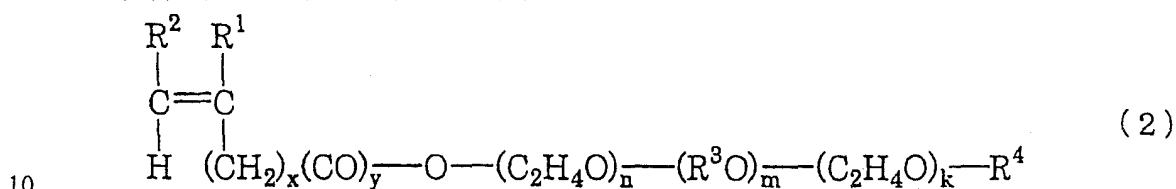
10 （其中 R^1 和 R^2 可以相同或不同，且各自表示氢原子或甲基； R^3 可以相同或不同，并表示包含 3 至 18 个碳原子的亚烷基； x 表示 0 至 2 的数字； y 表示 0 或 1； n 和 k 表示氧乙烯基的平均加成摩尔数，其中 n 是 1 至 200 的数字且 k 是 1 至 200 的数字； m 表示氧化烯基的平均加成摩尔数，并且是 1 至 50 的数字； $n+m+k$ 是 3 至 200 的数字； R^4 表示氢原子或
15 包含 1 至 20 个碳原子的烃基）。

由以上通式（1）中的重复单元数 n 、 m 和 k 表示的聚氧化烯链是所谓的 A-B-A 嵌段共聚物的形式，该特定结构是产生优异的减水性能和低粘度的因素之一。A 由具有高亲水性的氧化乙烯构成，B 由包含 3 至 18 个碳原子的疏水性氧化烯构成，其中疏水部分（B 表示的部分）位于亲水链（A 表示的部分）的内部。本发明的特征在于在该亲水链中具有疏水部分，因此同时表现出减水性能和低粘度。

在上述通式（1）中， n 和 k 可以相同或不同，且各自表示 1 至 200 的数字。如果它们超过 200，则在某些情况下粘度将会增加而可加工性恶化。它们优选为 1 至 60，更优选为 1 至 20。 m 表示 1 至 50 的数字，如果
25 超过 50，则在某些情况下减水性能将会恶化或者疏水性将会提高，导致与将要加入到水泥中的捏和水不相容和较低的可加工性。 m 的范围优选为 1 至 20，更优选为 1 至 5，进一步优选为 1 至 3。 $n+m+k$ 是 m 、 n 和

k 之和, 是 3 至 200 的数字。当 $n+m+k$ 超过 200 时, 粘度升高, 可加工性变差。其优选为 5 至 120 的数字, 更优选为 5 至 100 的数字, 进一步优选为 5 至 50 的数字。 R^3 可以相同或不同, 且各自表示包含 3 至 18 个碳原子的亚烷基, 其优选表示包含 3 个碳原子的 2-甲基亚乙基 (通常, 5 氧化丙烯为前体)。 R^4 表示氢原子或包含 1 至 20 个碳原子的烃基, 其优选表示甲基。

主要包含在本发明中的多羧酸聚合物可以通过聚合反应获得, 例如一种或两种或两种以上在一个分子中具有羧酸或羧酸盐以及可聚合双键的单体与由以下通式 (2) 代表的一种或两种或两种以上单体进行聚合:



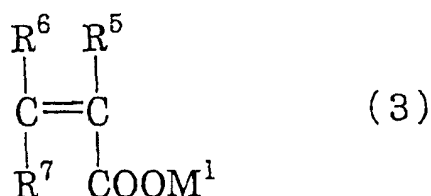
(其中 R^1 和 R^2 可以相同或不同, 且各自表示氢原子或甲基; R^3 可以相同或不同, 并表示包含 3 至 18 个碳原子的亚烷基; x 表示 0 至 2 的数字; y 表示 0 或 1; n 和 k 表示氧乙烯基的平均加成摩尔数, 其中 n 是 1 至 200 的数字且 k 是 1 至 200 的数字; m 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 并且是 1 至 50 的数字; $n+m+k$ 是 3 至 200 的数字; R^4 表示氢原子或包含 1 至 20 个碳原子的烃基)。当使用羧酸盐时, 例如可以使用碱金属盐、碱土金属盐或铵盐, 可以通过聚合这些羧酸盐或在聚合羧酸单体后形成盐来得到上述多羧酸聚合物。

可以通过以下方式来获得上述通式 (2) 表示的单体: 在不饱和醇或不饱和羧酸上加成适量氧化乙烯, 从而提供预定的重复单元数; 加成适量包含 3 至 18 个碳原子的氧化烯, 从而提供预定的重复单元数; 以及加成适量的氧化乙烯, 从而提供预定的重复单元数。此外, 还可以通过一种醇与不饱和羧酸的酯化反应, 或者通过该醇与不饱和羧酸酯的酯交换反应来获得该单体, 所述的醇通过以下方法获得: 在具有包含 1 至 20 个碳原子的烃基的醇或酚上加成适量的氧化乙烯, 从而提供预定的重复单元数; 加成适量的 3 至 18 个碳原子的氧化烯, 从而提供预定的重复单元数; 以及加入适量的氧化乙烯, 从而提供预定的重复单元数。

本发明中的共聚物（侧链；例如上述通式（1）和（2）中的（氧化乙烯）-（包含 3 至 18 个碳原子的氧化烯）-（氧化乙烯）侧链）的分析技术可以列举核磁共振谱（H-NMR 和 C-NMR 等）、气相色谱-质谱（GC-MS）、液相色谱-质谱（LC-MS）、毛细管电泳和其它各种分析方法
5 的组合。

作为上述不饱和醇，可以举出乙烯醇、烯丙醇、甲代烯丙醇、3-丁烯-1-醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇、3-甲基-2-丁烯-1-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-2-丁烯-1-醇和 2-甲基-3-丁烯-1-醇等。作为上述不饱和羧酸，可以举出丙烯酸和甲基丙烯酸等，这些不饱和羧酸的烷基酯可以用作上述不
10 饱和羧酸酯。作为包含 3 至 18 个碳原子的氧化烯，可以举出氧化丙烯、氧化丁烯、不饱和烃的环氧化合物等，其中优选氧化丙烯。优选作为包含 1 至 20 个碳原子的烃基的醇或酚为：烷基醇，例如甲醇、乙醇和丁醇；具有芳基的醇，例如苯甲醇；酚类，例如苯酚和对甲基苯酚等。其中优选诸如甲醇、乙醇等包含 1 至 3 个碳原子的醇和丁醇。

15 在一个分子中具有羧酸或羧酸盐和可聚合的双键并且可以与上述通式（2）表示的单体共聚的合适单体例如可以是以下通式（3）表示的单体：



（其中 R^5 、 R^6 和 R^7 可以或不同，且各自表示氢原子、甲基或由
20 $-(\text{CH}_2)_Z\text{COOM}^2$ 表示的基团，Z 是 0 至 2 的数字。由 $-(\text{CH}_2)_Z\text{COOM}^2$ 表示的基团可以与 $-\text{COOM}^1$ 或由 $-(\text{CH}_2)_Z\text{COOM}^2$ 表示的其它基团形成酸酐； M^1 和 M^2 可以相同或不同，且各自表示氢原子、金属原子、铵基或有机胺基（有机铵基））。作为这种单体，可以举出不饱和单羧酸单体和不饱和二羧酸单体等。

25 上述通式（3）中的 M^1 和 M^2 中的合适的金属原子可以为 一价金属原子，例如碱金属原子，如锂、钠和钾；二价金属原子，例如碱土金属原子，如钙和镁；和三价金属原子，如铝和铁。作为合适的有机胺基团

(有机铵基), 可以举出链烷醇胺基(链烷醇铵基), 如乙醇胺基(乙醇铵基)、二乙醇胺基(二乙醇铵基)和三乙醇胺基(三乙醇铵基), 以及三乙胺基(三乙铵基)。此外, 还可以是铵基。

5 作为由通式(3)表示的单体, 可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、衣康酸、柠康酸和富马酸等; 其一价金属盐、二价金属盐、铵盐和有机铵盐等。其中从改善水泥分散性能(分散性)的角度看, 优选使用甲基丙烯酸; 其一价金属盐、二价金属盐、铵盐和有机胺盐(有机铵盐)等。

由通式(1)表示的部位相对于上述多羧酸聚合物的总质量的质量比
10 优选为 10 质量%至 95 质量%。其更优选为 50 质量%至 90 质量%, 进一步优选为 65 质量%至 85 质量%。当上述多羧酸聚合物是通过上述通式(2)表示的单体(a)和上述通式(3)表示的单体(b)共聚而获得时, 相对于 100 质量%的(a)和(b)的总质量, (a)优选为 10 质量%至 95 质量%。其更优选为 50 质量%至 90 质量%, 进一步优选为 65 质量%至 85 质量%。包含单体(a)和(b)的单体成分还可以包含作为可
15 共聚成分的其它单体, 相对于 100 质量%的(a)和(b)的总质量, 该单体的量为 0 至 50 质量%。作为不同于单体(a)和(b)的合适的其它单体, 可以是例如苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、丙烯酰胺、(甲基)烯丙基磺酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基磺酸酯、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基磺酸酯、3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟丙基磺酸酯、3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟丙基磺苯基醚、3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟丙氧基磺基苯甲酸酯、4-(甲基)丙烯酰氧基丁基磺酸酯、(甲基)丙烯酰胺基甲基磺酸、(甲基)丙烯酰胺基乙基磺酸和 2-甲基丙磺酸(甲基)丙烯酰胺。这些单体可以单独使用, 或者
20 两种或两种以上组合使用。

25 上述多羧酸聚合物可以通过聚合这些单体而获得。作为聚合方法, 可以采用已知的聚合方法, 如使用聚合引发剂和选择性的链转移剂的水溶液聚合、在有机溶剂中聚合、乳液聚合或本体聚合。作为聚合引发剂, 可以使用已知的聚合引发剂。还可以组合使用过硫酸盐, 如过硫酸铵、过硫酸钠和过硫酸钾; 过氧化氢; 偶氮化合物, 如偶氮二-2-甲基丙基脒

盐酸盐和偶氮异丁腈；过氧化物如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰和氢过氧化枯烯等。此外，作为促进剂，可以组合使用诸如亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、莫尔盐（Mohr's salt）、焦亚硫酸氢钠、次硫酸甲醛钠、抗坏血酸和异抗坏血酸；胺化合物如乙二胺、乙二胺四乙酸钠和甘氨酸等还原剂。

- 5 这些聚合引发剂和促进剂可以单独使用，或两种或两种以上组合使用。

在上述聚合方法中，可以根据需要使用链转移剂。可以作为该链转移剂使用的是本领域中已知的一种或两种或两种以上链转移剂。合适的上述疏水性链转移剂为包含具有不少于 3 个碳原子的烃基的硫醇化合物或在 25℃在水中的溶解度不超过 10%的化合物。例如，可以举出硫醇链转移剂，例如丁硫醇、辛硫醇、癸硫醇、十二烷基硫醇、十六烷基硫醇、十八烷基硫醇、环己基硫醇、苯硫酚、巯基乙酸辛酯、2-巯基丙酸辛酯、3-巯基丙酸辛酯、巯基丙酸 2-乙基己酯、辛酸 2-巯基乙酯、1,8-二巯基-3,6-二氧杂辛烷、癸烷三硫醇和十二烷基硫醇；卤化物，例如四氯化碳、四溴化碳、二氯甲烷、三溴甲烷和一溴三氯乙烷；和不饱和烃化合物，例如 α-甲基苯乙烯二聚体、α-萜品烯、γ-萜品烯、二戊烯和萜品油烯。这些化合物可以单独使用，也可以两种或两种以上组合使用。此外，作为疏水性链转移剂，还可以使用硫醇链转移剂，例如巯基乙醇、二羟丙硫醇、巯基乙酸、巯基丙酸、巯基丙酸、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸、硫羟苹果酸和 2-巯基乙磺酸；伯醇，例如 2-氨基丙-1-醇；仲醇，例如异丙醇；亚磷酸、次磷酸以及它们的盐（例如次磷酸钠、次磷酸钾）、亚硫酸、氢硫酸、连二亚硫酸、偏亚硫酸以及它们的盐（例如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钠、偏亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸氢钾、连二亚硫酸钾、偏亚硫酸钾）；以及低级氧化物及其盐。这些化合物可以单独使用，也可以两种或两种以上组合使用。

- 25 对于将上述链转移剂加入到反应器中的方法，可以使用连续加料方法如滴加，和分批加料方法。链转移剂可以单独加入到反应器中，也可以预先与单体或溶剂和/或其它类似物混合。

上述聚合可以分批进行或连续进行。作为聚合步骤中必要时所使用的溶剂，可以使用任何已知溶剂，并且可以举出水；醇如甲醇、乙醇和

异丙醇；芳香烃或脂族烃如苯、甲苯、二甲苯、环己烷和正庚烷；酯如乙酸乙酯；和酮如丙酮和甲基乙基酮。这些化合物可以单独使用，也可以两种或两种以上组合使用。其中，考虑到单体成分和多羧酸聚合物产物的溶解性，选自水和包含 1 至 4 个碳原子的低级醇的一种或两种或两种以上的溶剂是优选的。

对于在上述聚合方法中将单体、聚合引发剂等加入到反应器中的方法，以下方法是合适的：将所有单体加入到反应器中，然后向其中加入聚合引发剂以进行聚合（共聚）的方法；将一些单体加入到反应器中，然后向其中加入聚合引发剂和其余单体以进行聚合的方法；和将反应溶剂加入到反应器中，然后向其中加入全部量的单体和聚合引发剂的方法。

在这些方法中，优选通过将聚合引发剂和单体逐滴连续加入至反应器中以进行聚合的方法，这是因为可使产品聚合物的分子量分布较窄（尖锐），从而可以改善能够提高水泥组合物的流动性的水泥分散性能等。此外，因为通过改善单体的可聚合性，可以更高程度地改善所得聚合物的储存稳定性，因此在聚合（共聚）反应过程中优选在将反应器中的溶剂浓度保持为小于或等于 50% 的条件下进行聚合（共聚）反应。更优选小于或等于 40%，进一步优选小于或等于 30%。

在上述聚合方法中，根据所采用的聚合方法、溶剂、聚合引发剂和链转移剂，适当地选择聚合温度和其它聚合条件。通常，聚合温度优选为 0℃～150℃。更优选为 40℃～120℃，进一步优选为 50℃～100℃，特别优选为 60℃～85℃。

通过上述聚合方法获得的聚合物可用作水泥外加剂的主要成分。必要时，可以在进一步用碱性物质中和后使用。优选用无机盐作为碱性物质，如一价或二价金属氢氧化物、氯化物和碳酸盐；氨；和有机胺。

对于本发明的多羧酸聚合物的重均分子量（Mw），通过凝胶渗透色谱法（下文称为“GPC”）测定的、并基于聚乙二醇当量表达的重均分子量优选为 3000 至 100000。更优选为 5000 至 80000，进一步更优选为 7000 至 40000。

(GPC 分子量测定条件)

所使用的柱: Tosoh TSK 保护柱 SWXL + TSK 凝胶 G4000SWXL + G3000SWXL + G2000SWXL

5 洗脱剂: 将三水合乙酸钠 (115.6g) 溶解在由 10999 g 水和 6001 g 乙醇构成的混合溶剂中, 并用乙酸将溶液的 pH 值进一步调节至 6.0, 以用作洗脱剂溶液。

注射体积: 100 μ L 的 0.5% 的洗脱剂溶液

洗脱剂流速: 0.8 mL/min (毫升/分钟)

柱温: 40°C

10 标准样品: 聚乙二醇, 峰顶分子量 (Mp) 272500、219300、85000、46000、24000、12600、4250、7100、1470

校准曲线的级数: 3 级

检测器: 日本 Waters 的 410 差示折光率检测器

分析软件: 日本 Waters 的 MILLENNIUM, 版本 3.21

15 本发明的水泥外加剂包含通过上述方法获得的多羧酸聚合物, 考虑到处理性能, 优选处于水溶液状态。本发明的水泥外加剂还可以包含其它添加剂。当水泥外加剂与水泥混合时, 允许加入添加剂。作为所述的其它水泥添加剂, 可以使用如下所示的那些已知的其它水泥添加剂 (成分)。

20 (a) 水溶性大分子物质: 不饱和羧酸聚合物, 如聚丙烯酸 (钠盐)、聚甲基丙烯酸 (钠盐)、聚马来酸 (钠盐) 和丙烯酸-马来酸共聚物钠盐; 聚氧化乙烯聚合物或聚氧化丙烯聚合物或其共聚物, 如聚乙二醇和聚丙二醇; 非离子纤维素醚, 如甲基纤维素、乙基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、羧乙基纤维素和羟丙基纤维素; 由微生物发酵产生的多糖, 如酵母葡聚糖、黄原胶、 β -1,3-葡聚糖 (可以是直链, 也可以是支链; 例如凝胶多糖、副淀粉、茯苓聚糖、硬葡聚糖、海带多糖); 聚丙烯酰胺; 聚乙烯醇; 淀粉; 磷酸淀粉; 藻酸钠; 明胶; 含氨基的丙烯酸共聚物及由其衍生的季铵产物等;

25

(b) 聚合物乳液：各种如(甲基)丙烯酸烷基酯等乙烯基单体的共聚物等；

(c) 缓凝剂：羟基羧酸（或其盐）和无机盐或有机盐，如葡糖酸、葡庚糖酸、阿糖酸、苹果酸和柠檬酸以及它们的钠盐、钾盐、钙盐、镁盐、铵盐和三乙醇胺盐；糖类，如单糖、二糖、三糖以及低聚糖，例如葡萄糖、果糖、半乳糖、蔗糖、木糖、芹菜糖、核糖和异构化的糖类、低聚糖如糊精、多聚糖如右旋糖苷、糖蜜以及包含这些糖类的混合物；糖醇如山梨糖醇；氟硅酸镁；磷酸及其盐或硼酸酯；氨基酸及其盐；碱溶性蛋白质；腐殖酸；丹宁酸；酚；多元醇如甘油；膦酸及其衍生物，如氨基三(亚甲基膦酸)、1-羟基乙叉基-1,1-二膦酸、乙二胺四(亚甲基膦酸)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)和它们的碱金属盐和碱土金属盐等；

(d) 早强剂或促凝剂：可溶性钙盐如氯化钙、亚硝酸钙、硝酸钙、溴化钙和碘化钙；氯化物如氯化铁和氯化镁；硫酸盐；氢氧化钾；氢氧化钠；碳酸盐；硫代硫酸盐；甲酸和甲酸盐如甲酸钙；链烷醇胺；高铝水泥；铝硅酸钙等；

(e) 矿物油消泡剂：煤油、液体石蜡等；

(f) 脂肪或油消泡剂：动物/植物油、芝麻油、蓖麻油以及由这些物质衍生的氧化烯加合物等；

(g) 脂肪酸消泡剂：油酸、硬脂酸以及由这些物质衍生的烯化氧加合物等；

(h) 脂肪酸酯消泡剂：单蓖麻油酸甘油酯、烯基丁二酸衍生物、山梨糖醇单月桂酸酯、山梨糖醇三油酸酯、天然蜡等；

(i) 氧化烯消泡剂：聚氧化烯如(聚)氧化乙烯-(聚)氧化丙烯加合物；(聚)氧化烷基醚如二乙二醇庚基醚、聚氧化乙烯油烯基醚、聚氧化丙烯丁基醚、聚氧化乙烯-聚氧化丙烯 2-乙基己基醚和包含 12 至 14 个碳原子的高级醇的氧化乙烯-氧化丙烯加合物；(聚)氧化烯（烷基）芳基醚如聚氧化丙烯苯基醚和聚氧化乙烯壬基苯基醚；通过氧化烯的加聚反应得自乙炔醇（如 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇和 3-甲基-1-丁炔-3-醇）的乙炔醚；(聚)氧化烯脂肪酸酯如二乙二醇油酸酯、

- 二乙二醇月桂酸酯和乙二醇二硬脂酸酯；(聚)氧化烯山梨聚糖脂肪酸酯，如聚氧化乙烯山梨聚糖单月桂酸酯和聚氧化乙烯山梨聚糖三油酸酯；(聚)氧化烯烷基（芳基）醚硫酸酯盐，如聚氧化丙烯甲基醚硫酸钠和聚氧化乙烯十二烷基苯酚醚硫酸钠；(聚)氧化烯烷基磷酸酯如(聚)氧化乙烯硬脂基磷酸酯；(聚)氧化烯烷基胺如聚氧化乙烯月桂胺；聚氧化烯酰胺等；
- 5 (j) 醇消泡剂：辛醇、十六醇、乙炔醇、二醇等；
- (k) 酰胺消泡剂：丙烯酸多胺等；
- (l) 磷酸酯消泡剂：磷酸三丁酯、辛基磷酸钠等；
- (m) 金属皂消泡剂：硬脂酸铝、油酸钙等；
- 10 (n) 硅酮消泡剂：二甲基硅油、硅酮膏剂、硅酮乳液、有机改性的聚硅氧烷（聚有机硅氧烷如二甲基聚硅氧烷）、氟硅油等；
- (o) AE（加气）剂：树脂皂、饱和或不饱和脂肪酸、羟基硬脂酸钠、硫酸月桂酯、ABS（烷基苯磺酸酯）、LAS（直链烷基苯磺酸酯）、链烷磺酸酯、聚氧化乙烯烷基（苯基）醚、聚氧化乙烯烷基（苯基）醚硫酸酯及其盐、聚氧化乙烯烷基（苯基）醚磷酸酯及其盐、蛋白质类物质、
- 15 烯基磺基丁二酸、 α -链烯炔磺酸酯等；
- (p) 其它表面活性剂：通过将大于或等于 10 摩尔氧化烯如氧化乙烯和/或氧化丙烯加入到包含 6 至 30 个碳原子的一元脂肪醇如十八醇或硬脂醇、包含 6 至 30 个碳原子的一元脂环醇如松香醇、包含 6 至 30 个碳
- 20 原子的单硫醇如十二烷基硫醇、包含 6 至 30 个碳原子的烷基酚如壬基苯酚、包含 6 至 30 个碳原子的胺如十二烷基胺、或包含 6 至 30 个碳原子的羧酸如月桂酸或硬脂酸而生成的聚氧化烯衍生物；包含通过醚键连接在一起的两个含磺基的苯基（可以具有烷基或烷氧基作为取代基）的烷基二苯基醚磺酸盐；各种阴离子表面活性剂如烷基乙酸铵和烷基三甲基
- 25 氯化铵；各种非离子表面活性剂；各种两性表面活性剂等；
- (q) 防水剂：脂肪酸（盐）、脂肪酸酯、脂肪和油、硅酮、石蜡、沥青、蜡等；
- (r) 腐蚀抑制剂：亚硝酸盐、磷酸盐、氧化锌等；

(s)防裂剂(crack inhibitor): 聚氧烷基醚; 链烷基二醇如 2-甲基-2,4-戊二醇等;

(t) 膨胀剂(expansive additive): 钙矾石物质、煤等。

作为其它已知的水泥添加剂(成分), 可以举出水泥湿润剂、增稠剂、
5 分离抑制剂、絮凝剂、降低干燥收缩的试剂、增加强度的试剂、自均化剂、腐蚀抑制剂、色差剂、抗真菌剂、高炉渣、飞灰、煤渣灰、渣灰(clinker ash)、壳灰(husk ash)、含硅烟雾、二氧化硅粉末、石膏等。这些已知的水泥外添加剂(成分)可以单独使用, 也可以两种或两种以上组合使用。

另外, 本发明的水泥外加剂可以与任何本领域熟知的通常所使用的水泥分散剂组合使用。作为上述水泥分散剂, 下列物质是合适的。

木质素磺酸盐; 多元醇衍生物; 萘磺酸-甲醛缩合物; 三聚氰胺磺酸-甲醛缩合物; 聚苯乙烯磺酸盐; 如日本特开平 01-113419 中所述的氨基磺酸化合物如氨基芳基磺酸-苯酚-甲醛缩合物; 如日本特开平 07-267705 中所述的包含以下成分的水泥分散剂: (a) 聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸
15 酯和(甲基)丙烯酸化合物的共聚物和/或所述共聚物的盐, (b) 聚亚烷基二醇单(甲基)烯丙基醚化合物和马来酸酐的共聚物和/或所述共聚物的水解产物和/或其盐, 和 (c) 聚亚烷基二醇单(甲基)烯丙基醚化合物和聚亚烷基二醇化合物的马来酸酯的共聚物和/或其盐; 如日本专利第 2508113 号公报所述的包含以下成分的混凝土外加剂: A, 聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸
20 酯和(甲基)丙烯酸(或其盐)的共聚物, B, 特定的聚乙二醇-聚丙二醇化合物, C, 特定的表面活性剂; 如日本特开昭 62-216950 所述的聚乙(丙)二醇(甲基)丙烯酸酯或聚乙(丙)二醇单(甲基)烯丙基醚、(甲基)烯丙基磺酸(或其盐)和(甲基)丙烯酸(或其盐)的共聚物;

如日本特开平 01-226757 所述的聚乙(丙)二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲
25 基)烯丙基磺酸(或其盐)和(甲基)丙烯酸(或其盐)的共聚物; 如日本特公平 05-36377 所述的聚乙(丙)二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)烯丙基磺酸(或其盐)或对(甲基)烯丙氧基苯磺酸(或其盐)和(甲基)丙烯酸(或其盐)的共聚物; 如日本特开平 04-149056 中所述的聚乙二醇单(甲基)烯丙基醚和马来酸(或其盐)的共聚物; 如日本特开平 05-170501 所述的聚

- 乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)烯丙基磺酸(或其盐)、(甲基)丙烯酸(或其盐)、链烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯和分子中具有酰胺基团的 α,β -不饱和单体的共聚物;如日本特开平 06-191918 所述的聚乙二醇单(甲基)烯丙基醚、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸(或其盐)和(甲基)烯丙基磺酸(或其盐)或对(甲基)烯丙氧基苯磺酸(或其盐)的共聚物;如日本特开平 05-43288 中所述的烷氧基聚亚烷基二醇单烯丙基醚和马来酸酐的共聚物或其水解产物或其盐;如日本特公昭 58-38380 中所述的聚乙二醇单烯丙基醚、马来酸和可与这些单体共聚的单体的共聚物或其盐或其酯;
- 10 如日本特公昭 59-18338 所述的聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酸单体和可与这些单体共聚的单体的共聚物;如日本特开昭 62-119147 所述的具有磺酸基的(甲基)丙烯酸酯和根据需要的可与这些单体聚合的单体的共聚物或其盐;如日本特开平 06-271347 所述的烷氧基聚亚烷基二醇单烯丙基醚和马来酸酐的共聚物与烯基封端的聚氧化烯衍生物的酯化反应产物;如日本特开平 06-298555 所述的烷氧基聚亚烷基二醇单烯丙基醚和马来酸酐的共聚物与羟基封端的聚氧化烯衍生物的酯化反应产物;如日本特开昭 62-68806 所述的将氧化乙烯加成到特定的不饱和醇(如 3-甲基-3-丁烯-1-醇)上获得的烯基醚单体、不饱和羧酸单体和可与它们共聚的单体的共聚物或其盐,或类似的多羧酸(或其盐)。这些
- 15 水泥分散剂可以单独使用,也可以两种或两种以上组合使用。

本发明还涉及包含两种或两种以上水泥外加剂的水泥外加剂复合物,其中至少一种或两种或两种以上水泥外加剂为本发明的水泥外加剂。

- 上述水泥外加剂复合物可以具有所混合的水泥外加剂的各种特性,因此,添加到水泥组合物中可以提高水泥组合物的减水性能并提高由其获得的硬化产物的强度和耐用性,而且还能提供便于对其进行现场处理的粘度水平。可以通过在加入水泥组合物等之前混合(掺合)水泥外加剂使该水泥外加剂复合物形成为混合物。可选地,可以将水泥外加剂单独加入水泥组合物等中,从而在水泥组合物中形成混合物。
- 25

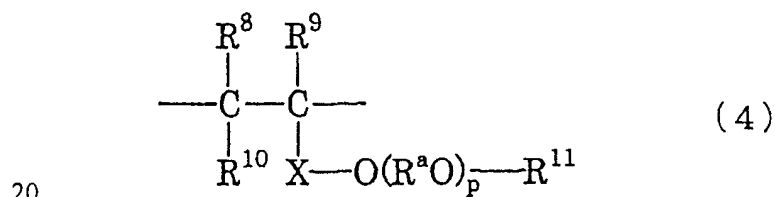
上述水泥外加剂复合物可以是混合物的形式，其中将上述本发明的水泥外加剂和其它水泥外加剂混合在一起。其实例包括 (I) 包含两种或两种以上本发明的水泥外加剂的混合物，和 (II) 包含一种或两种或两种以上的本发明的水泥外加剂和一种或两种或两种以上非本发明的水泥外加剂的混合物。

在上述的实施方案 (I) 或 (II) 中，当包含有两种或两种以上本发明的水泥外加剂时，则包含两种或两种以上具有由上述通式 (1) 表示的部位的具有不同的氧化烯链长或不同的共聚物组成的多羧酸聚合物。

此外，作为分离多羧酸聚合物的方法，可以例举浊点-分离法、凝胶渗透色谱法 (GPC)-制备法、液相色谱法 (LC)-制备法、毛细管电泳法和透析法等，并可以适当组合这些方法来分离多羧酸聚合物。

在实施方案 (II) 中，相对于 100% 的水泥外加剂中所有聚合物的固体物质，本发明的水泥外加剂的混合比例 (以固体物质计) 优选以 0.1 质量% 作为下限。更优选下限值为 1 质量%，进一步优选为 5 质量%，特别优选为 10 质量%。另一方面，上限值优选为 99.9 质量%，更优选为 70 质量%，进一步优选为 60 质量%，特别优选为 50 质量%。

在上述实施例 (II) 中，水泥外加剂复合物中与本发明的水泥外加剂不同的水泥外加剂优选包含由包含聚亚烷基二醇不饱和单体的单体成分构成的聚合物。优选包含具有由以下通式 (4) 表示的部位的聚合物：

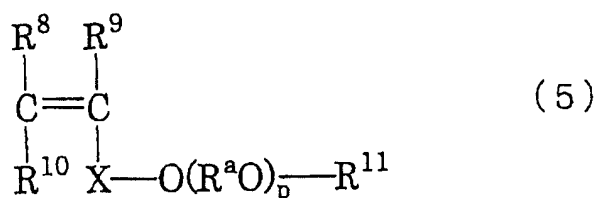


(其中 R^8 、 R^9 和 R^{10} 可以相同或不同，各自表示氢原子或甲基； R^{11} 表示氢原子或包含 1 至 30 个碳原子的烃基， R^a 可以相同或不同，并表示包含 2 至 18 个碳原子的亚烷基； p 表示氧化烯基的平均加成摩尔数，并且为 1 至 300 的数字； X 表示包含 1 至 5 个碳原子的二价亚烷基、-CO-键、- R^b -CO-键或直接键接； R^b 表示包含 1 至 5 个碳原子的二价亚烷基)。当 X 表示直接键接时，键接在 X 上的碳原子和氧原子彼此直接键连。此

外，还优选这样的实施方案，其中包含具有氮原子的聚合物或具有支化结构和氧化烯基的聚合物。

即本发明的水泥外加剂复合物中的水泥外加剂优选包含选自以下聚合物的至少一种聚合物：包含由以下通式（4）表示的部位的聚合物、具有氮原子的聚合物和包含支化结构和氧化烯基的聚合物。这些聚合物和制备它们的原料可以单独使用，也可以两种或两种以上组合使用。

由必需包含聚亚烷基二醇不饱和单体的单体成分构成的上述聚合物可以通过将包含聚亚烷基二醇不饱和单体的单体成分聚合而获得任何聚合物。所述聚亚烷基二醇不饱和单体优选为由以下通式（5）表示的单体：



（其中 R^8 、 R^9 和 R^{10} 可以相同或不同，各自表示氢原子或甲基； R^{11} 表示氢原子或包含 1 至 30 个碳原子的烃基， R^a 可以相同或不同，并表示包含 2 至 18 个碳原子的亚烷基； p 表示氧化烯基的平均加成摩尔数，并且为 1 至 300 的数字； X 表示包含 1 至 5 个碳原子的亚烷基、 $-\text{CO}-$ 键、 $-\text{R}^b-\text{CO}-$ 键或直接键接；当 X 表示直接键接时，键接在 X 上的碳原子和氧原子彼此直接键连； R^b 表示包含 1 至 5 个碳原子的二价亚烷基）。另外，聚合物优选包含不饱和羧酸单体作为单体成分，并且可以选择性地包含其它可共聚的单体。

此外，通式（5）中的 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^a 、 R^b 、 p 和 X 与上述通式（4）中的相同。

以（聚亚烷基二醇不饱和单体）/（不饱和羧酸单体）（摩尔比）计，在上述单体成分中聚亚烷基二醇不饱和单体和不饱和羧酸单体的含量比优选大于或等于 0.1 并小于或等于 2。更优选大于或等于 0.3 并小于或等于 1.2。

由 GPC 测定的基于聚亚烷基二醇当量表示的由主要包含聚亚烷基二醇不饱和单体的单体成分构成的聚合物的重均分子量优选大于或等于

1000。更优选大于或等于 3000，进一步优选大于或等于 5000，特别优选大于或等于 7000。另一方面，其优选小于或等于 500000。更优选小于或等于 300000，进一步优选小于或等于 100000，特别优选小于或等于 80000。当重均分子量小于 1000 或大于 500000 时，分散性能可能会下降。

- 5 上述不饱和羧基单体优选为如上所述的在一个分子中具有羧酸或羧酸盐以及可聚合的双键的单体。此外，也适合作为不饱和羧酸单体的是不饱和二羧酸单体与包含 1 至 22 个碳原子的醇的半酯；不饱和二羧酸与包含 1 至 22 个碳原子的胺的半酰胺；不饱和二羧酸单体与包含 2 至 4 个碳原子二醇的半酯；以及马来酰胺酸与包含 2 至 4 个碳原子二醇的半酰胺等。

- 10 上述聚亚烷基二醇不饱和单体优选为上述由通式 (5) 表示的单体，例如不饱和醇-聚亚烷基二醇加合物和聚亚烷基二醇酯单体是优选的。不饱和醇-聚亚烷基二醇加合物可以是具有这样结构的化合物，该结构使得将聚亚烷基二醇链加成到具有不饱和基团的醇上。聚亚烷基二醇酯单体
- 15 可以是任何一种具有以下结构的单体：不饱和基团通过酯键与聚亚烷基二醇链相连，合适的单体为不饱和羧酸聚亚烷基二醇酯化合物，特别是(烷氧基)聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯。

- 当通式 (5) 中有两种或两种以上由 $-(R^aO)-$ 表示的氧化烯基同时出现在同一个单体中时，由 $-(R^aO)-$ 表示的氧化烯基可以是任何加成形式，即
- 20 无规加成、嵌段加成、间规加成等。

- 上述由 $-(R^aO)-$ 表示的氧化烯基是包含 2 至 18 个碳原子的氧化烯加合物。这种氧化烯加合物具有由一种或两种或两种以上氧化烯形成的结构，所述氧化烯例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化异丁烯、氧化 1-丁烯和氧化 2-丁烯等。在该氧化烯加合物中，优选为氧化乙烯、氧化
- 25 丙烯和氧化丁烯的加合物。更优选主要由氧化乙烯形成的加合物。即，优选主要由氧化乙烯基形成的基团。在此情况下，“主要”是指相对于所出现的所有氧化烯基的数量，氧化乙烯基占主要部分。当氧化乙烯基在上述氧化烯基中占“主要部分”时，按照以上含意，相对于 100 摩尔%的所有氧化烯基团，其比例以摩尔%（摩尔百分比）计，优选为 50 摩尔

%至 100 摩尔%。如果小于 50 摩尔%，氧化烯基的亲水性可能会降低。更优选为大于或等于 60 摩尔%，进一步优选为大于或等于 70 摩尔%，特别优选为大于或等于 80 摩尔%，最优选为大于或等于 90 摩尔%。

由上述 R^aO 表示的氧化烯基的平均加成摩尔数 p 为 1 至 300。当 p 超过 300 时，单体的可聚合性可能会降低。 p 的范围优选为大于或等于 2，并且在 $-(R^aO)_p-$ 中，氧化乙烯基的平均加成摩尔数优选大于或等于 2。当 p 小于 2 或氧化乙烯基的平均加成摩尔数小于 2 时，将无法获得足够高的亲水性和空间位阻以分散水泥颗粒等，因此无法获得优异的流动性。要获得优异的流动性，优选 p 的范围大于或等于 3，但小于或等于 280。更优选 p 大于或等于 5，进一步优选大于或等于 10，特别优选大于或等于 20。另一方面， p 更优选小于或等于 250，特别优选小于或等于 150。对于所加入的氧化乙烯基的平均摩尔数，优选大于或等于 3，但小于或等于 280。更优选大于或等于 10，进一步优选大于或等于 20。另一方面，其更优选小于或等于 250，进一步优选小于或等于 200，特别优选小于或等于 150。平均加成摩尔数是指在每摩尔由氧化烯基形成的基团中，所加成的指定氧化烯基的摩尔数的平均值。为制备低粘度的混凝土，对于 p 的范围，其优选大于或等于 3，但小于或等于 100，更优选大于或等于 4 但小于或等于 50，进一步优选大于或等于 4 但小于或等于 30，最优选大于或等于 5 但小于或等于 25。

作为由通式 (5) 表示的单体，可以使用氧化烯基的平均加成摩尔数 p 不同的两种或两种以上单体的组合。作为合适的组合，例如可以为平均加成摩尔数 p 之差小于或等于 10（优选 p 之差小于或等于 5）的两种单体的组合、平均加成摩尔数 p 之差大于或等于 10（优选 p 之差大于或等于 20）的两种单体的组合、或者单体彼此之间的 p 之差大于或等于 10（优选 m 之差大于或等于 20）的大于或等于三种单体的组合。此外，关于组合使用的 p 的范围，可以将平均加成摩尔数 p 的范围为 40 至 300 的单体与平均加成摩尔数 p 的范围为 1 至 40 的单体（ p 之差大于或等于 10，优选大于或等于 20）组合，或者将平均加成摩尔数 p 的范围为 20 至 300 的

单体与平均加成摩尔数 p 的范围为 1 至 20 的单体 (m 之差大于或等于 10, 优选大于或等于 20) 组合。

当由通式 (5) 表示的单体为聚亚烷基二醇酯单体时, 对于由 $-(R^aO)_p-$ 表示的氧化烯基, 从用(甲基)丙烯酸来提高酯化反应生产率的角度考虑, 5 优选将氧化乙烯部位加成到具有(甲基)丙烯酸 ($R^8R^9C=CR^{10}-COOH$) 的酯键部位上。

对于上述 R^{11} , 如果碳原子数超过 30, 本发明的水泥外加剂复合物的疏水性变得过强, 使得无法获得良好的分散性能。从分散性能的角度来看, R^{11} 的优选实施方案为包含 1 至 20 个碳原子的烃基或氢, 更优选 10 为包含小于或等于 10 个碳原子的烃基, 进一步优选为包含小于或等于 5 个碳原子的烃基, 更进一步优选为包含小于或等于 3 个碳原子的烃基, 最优选为包含小于或等于 2 个碳原子的烃基。在这些烃基中, 优选饱和 15 烷基和不饱和烷基。这些烷基可以是直链的或支化的。为获得优异的防分离性能并向水泥组合物中引入适当的空气量, 优选包含大于或等于 5 个碳原子的烃基, 并优选包含小于或等于 20 个碳原子的烃基。更优选包含 5 至 10 个碳原子的烃基。在这些烃基中, 优选饱和烷基和不饱和烷基。这些烷基可以是直链的或支化的。

适合于作为上述不饱和醇-聚亚烷基二醇加合物的为例如乙烯醇-氧化烯加合物、(甲基)烯丙醇-氧化烯加合物、3-丁烯-1-醇-氧化烯加合物、 20 异戊二烯醇(3-甲基-3-丁烯-1-醇)-氧化烯加合物、3-甲基-2-丁烯-1-醇-氧化烯加合物、2-甲基-3-丁烯-2-醇-氧化烯加合物、2-甲基-2-丁烯-1-醇-氧化烯加合物和 2-甲基-3-丁烯-1-醇-氧化烯加合物等。

适合于作为上述不饱和醇-聚亚烷基二醇加合物的还有聚乙二醇单乙氧基醚、甲氧基聚乙二醇单乙氧基醚、聚乙二醇单(甲基)烯丙基醚、甲 25 氧基聚乙二醇单(甲基)烯丙基醚、聚乙二醇单(2-甲基-2-丙氧基)醚、聚乙二醇单(2-丁氧基)醚、聚乙二醇单(3-甲基-3-丁氧基)醚、聚乙二醇单(3-甲基-2-丁氧基)醚、聚乙二醇单(2-甲基-3-丁氧基)醚、聚乙二醇单(2-甲基-2-丁氧基)醚、聚乙二醇单(1,1-二甲基-2-丙氧基)醚、聚乙二醇-聚丙二醇单(3-甲基-3-丁氧基)醚、甲氧基聚乙二醇单(3-甲基-3-丁氧基)醚、乙氧基聚

乙二醇单(3-甲基-3-丁烯基)醚、1-丙氧基聚乙二醇单(3-甲基-3-丁烯基)醚、环己氧基聚乙二醇单(3-甲基-3-丁烯基)醚、1-辛氧基聚乙二醇单(3-甲基-3-丁烯基)醚、壬基烷氧基聚乙二醇单(3-甲基-3-丁烯基)醚、月桂基烷氧基聚乙二醇单(3-甲基-3-丁烯基)醚、十八烷基烷氧基聚乙二醇单(3-甲基-3-丁烯基)醚、苯氧基聚乙二醇单(3-甲基-3-丁烯基)醚、萘氧基聚乙二醇单(3-甲基-3-丁烯基)醚、甲氧基聚乙二醇单烯丙基醚、乙氧基聚乙二醇单烯丙基醚、苯氧基聚乙二醇单烯丙基醚、甲氧基聚乙二醇单(2-甲基-2-丙烯基)醚、乙氧基聚乙二醇单(2-甲基-2-丙烯基)醚、苯氧基聚乙二醇单(2-甲基-2-丙烯基)醚等。

10 适合于作为上述(烷氧基)聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯的化合物为(甲基)丙烯酸和烷氧基聚亚烷基二醇的酯化产物，特别优选主要由氧化乙烯基形成的烷氧基聚亚烷基二醇，它通过将 1 至 300 摩尔的包含 2 至 18 个碳原子的氧化烯基加成到包含 1 至 30 个碳原子的脂肪醇（如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、辛醇、2-乙基-1-己醇、壬醇、月桂醇、十六醇和 15 十八醇）、包含 3 至 30 个碳原子的脂环醇（如环己醇）、和包含 3 至 30 个碳原子的不饱和醇（如(甲基)烯丙醇、3-丁烯-1-醇和 3-甲基-3-丁烯-1-醇）的任意一种上而获得。

适合于作为所述酯化产物的是以下给出的这些(烷氧基)聚乙二醇单(聚)（包含 2 至 4 个碳原子的亚烷基二醇）(甲基)丙烯酸酯：

甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基{聚乙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、乙氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、乙氧基{聚乙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、乙氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、丙氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、丙氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、丙氧基{聚乙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、丙氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、丁氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、丁氧基{聚乙

- 二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、丁氧基{聚乙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、丁氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、戊氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、戊氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、戊氧基{聚乙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、戊氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、己氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、己氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、己氧基{聚乙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、己氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、庚氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、庚氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、庚氧基{聚乙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、庚氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、辛氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、辛氧基{聚乙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、辛氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、壬氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、壬氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、壬氧基{聚乙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、壬氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、癸氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、癸氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、癸氧基{聚乙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、癸氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十一烷氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、十一烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十一烷氧基{聚乙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十一烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十二烷氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、十二烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十二烷氧基{聚乙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十二烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十三烷氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、十三烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十三烷氧基{聚乙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十三烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十四烷氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、十四烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十四烷氧基{聚乙

二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十四烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇
-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十五烷氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、
十五烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十五烷氧基{聚乙
二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十五烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇
5 -(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十六烷氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、
十六烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十六烷氧基{聚乙
二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十六烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇
-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十七烷氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、
十七烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十七烷氧基{聚乙
10 二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十七烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇
-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十八烷氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、
十八烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十八烷氧基{聚乙
二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十八烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇
-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十九烷氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、
15 十九烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十九烷氧基{聚乙
二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、十九烷氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇
-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、环戊氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、环
戊氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、环戊氧基{聚乙二醇
-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、环戊氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇-(聚)丁二
20 醇}单(甲基)丙烯酸酯、环己氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、环己氧基{聚
乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、环己氧基{聚乙二醇-(聚)丁二醇}
单(甲基)丙烯酸酯、环己氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)
丙烯酸酯。

作为上述(烷氧基)聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯，不仅上述化合物
25 是合适的，下述化合物也是合适的：苯氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、
苯氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、苯氧基{聚乙二醇-(聚)
丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯、苯氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇-(聚)丁二醇}单
(甲基)丙烯酸酯、(甲基)烯丙氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)烯丙
氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇}单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)烯丙氧基{聚乙二醇

-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯和(甲基)烯丙氧基{聚乙二醇-(聚)丙二醇-(聚)丁二醇}单(甲基)丙烯酸酯。

适合于作为上述聚亚烷基二醇不饱和单体的不仅包括上述的化合物，还包括(烷氧基)聚亚烷基二醇单马来酸酯、(烷氧基)聚亚烷基二醇二马来酸酯等。作为这样的单体，以下单体是适合的。

由通过将 1 至 500 摩尔包含 2 至 18 个碳原子的氧化烯加成至包含 1 至 30 个碳原子或的醇或包含 1 至 30 个碳原子的胺上获得的烷基(聚)亚烷基二醇与上述不饱和二羧酸单体衍生的半酯和二酯；由上述不饱和二羧酸单体与包含 2 至 18 个碳原子的二醇的平均加成摩尔数为 2 至 500 的二醇的聚亚烷基二醇衍生的半酯或二酯；马来酰胺酸与包含 2 至 18 个碳原子的二醇的平均加成摩尔数为 2 至 500 的聚亚烷基二醇的半酰胺；(聚)亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯如三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯和(聚)乙二醇-(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯；(聚)亚烷基二醇二马来酸酯如三乙二醇二马来酸酯和聚乙二醇二马来酸酯等。

对于其它可共聚的单体，该单体可以是由包含聚亚烷基二醇不饱和单体的单体成分构成的聚合物的单体成分，可以使用以下化合物。

(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸甲酯以及(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸癸酯和(甲基)丙烯酸月桂酯；双官能团的(甲基)丙烯酸酯如二(甲基)丙烯酸己二醇酯；(甲基)丙烯酸化合物如(甲基)丙烯酸羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙基乙酯和(甲基)丙烯酸甲氧基丙基酯。

由上述不饱和二羧酸和包含 1 至 30 个碳原子的醇衍生的半酯和二酯；由上述不饱和二羧酸单体和包含 1 至 30 个碳原子的胺衍生的半酰胺或二酰胺；由上述不饱和二羧酸单体和包含 2 至 18 个碳原子的二醇衍生的半酯；由马来酰胺酸 (maleamine acid) 和包含 2 至 18 个碳原子的二醇衍生的半酰胺；多官能团的(甲基)丙烯酸酯如二(甲基)丙烯酸己二醇酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯和三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯；不饱

和磺酸及其一价金属盐、二价金属盐、铵盐和有机铵盐，例如乙烯基磺酸盐、(甲基)烯丙基磺酸盐、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基磺酸盐、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基磺酸盐、3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟丙基磺酸盐、3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟丙基磺苯基醚、3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基磺基苯甲酸盐、4-(甲基)丙烯酰氧基丁基磺酸盐、(甲基)丙烯酰胺基甲基磺酸盐、(甲基)丙烯酰胺基乙基磺酸盐、2-甲基丙磺酸(甲基)烯丙酰胺和苯乙烯磺酸；由不饱和单羧酸和包含 1 至 30 个碳原子的胺衍生的酰胺，例如甲基(甲基)丙烯酰胺；乙烯基芳香化合物，如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、溴苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯和对甲基苯乙烯； α -烯烃如己烯、庚烯和癸烯；烷基乙烯基醚如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚和丁基乙烯基醚；烯丙基酯如乙酸烯丙酯；烯丙基化合物如烯丙基醇；

链烷二醇单(甲基)丙烯酸酯如 1,4-丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、1,5-戊二醇单(甲基)丙烯酸酯和 1,6-己二醇单(甲基)丙烯酸酯；二烯烃如丁二烯、异戊二烯、异丁二烯(isobutylene)、2-甲基-1,3-丁二烯和 2-氯-1,3-丁二烯；不饱和酰胺如(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯基烷基酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺和 N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺；不饱和氰基化合物如(甲基)丙烯腈和 α -氯代丙烯腈；不饱和酯如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯；不饱和胺如(甲基)丙烯酸氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸甲基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基丙基酯、(甲基)丙烯酸二丁基氨基乙基酯和乙烯基吡啶；二乙烯基芳香化合物如二乙烯基苯；氰尿酸酯如氰尿酸三烯丙酯；和硅氧烷衍生物如聚二甲基硅氧烷丙基氨基马来酰胺酸、聚二甲基硅氧烷氨基亚丙基氨基马来酰胺酸、聚二甲基硅氧烷-二(丙基氨基马来酰胺酸)、聚二甲基硅氧烷-二(二亚丙基氨基马来酰胺酸)、聚二甲基硅氧烷-(1-丙基-3-丙烯酸酯)、聚二甲基硅氧烷-(1-丙基-3-甲基丙烯酸酯)、聚二甲基硅氧烷-二(1-丙基-3-丙烯酸酯)和聚二甲基硅氧烷-二(1-丙基-3-甲基丙烯酸酯)。

作为上述其它可共聚的单体，可以使用以下包含多支链聚氧化烯基的乙烯单体 (1) 至 (3)：(1) 通过将甲基丙烯酸缩水甘油酯加成至多支链的聚合物获得的大分子单体 (macromer)，其中所述多支链的聚合物通

过将氧化烯加成至聚亚烷基亚胺获得；(2) 通过将氧化烯加成至聚亚烷基亚胺获得的多支链的聚合物的(甲基)丙烯酸酯大分子单体；和(3) 通过将氧化烯加成至聚亚烷基亚胺获得的多支链的聚合物的马来酸酯大分子单体。作为上述的多支链的聚合物，也可以使用通过将氧化烯加成至聚酰胺聚亚胺和多元醇而获得的化合物。

作为上述的聚亚烷基亚胺，可以举出例如通过一种或两种或两种以上包含 2 至 8 个碳原子的亚烷基亚胺（例如亚乙基亚胺、亚丙基亚胺、1,2-亚丁基亚胺、2,3-亚丁基亚胺和 1,1-二甲基亚乙基亚胺）以传统方式聚合而获得的均聚物或共聚物。该聚亚烷基亚胺可以具有任何一种直链结构、支链结构和三维交联结构。此外，还可以使用乙二胺、二乙撑三胺、三乙撑四胺、四乙撑五胺等。这种聚亚烷基亚胺通常在其结构中不仅具有叔氨基，还具有分别带有活性氢原子的伯氨基和仲胺基（亚胺基）。

聚亚烷基亚胺的重均分子量优选为 100 至 100000。更优选为 300 至 50000，进一步优选为 600 至 10000。

适合于用作上述氧化烯的化合物是包含 2 至 8 个碳原子的氧化烯，如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化异丁烯、氧化 1-丁烯、氧化 2-丁烯、氧化三甲基乙烯、四氢呋喃、氧化四甲基乙烯、一氧化丁二烯和氧化辛烯；此外，脂肪族环氧化物如氧化二戊烷乙烯和氧化二己烷乙烯；脂环族环氧化物，如氧杂环丁烷、氧杂环戊烷、四氢呋喃和氧化辛烯；和芳族环氧化物如氧化苯乙烯、氧化 1,1-二苯基乙烯等。其中优选氧化乙烯、氧化丙烯和氧化丁烯。更优选主要由氧化乙烯形成。

在上述氧化烯加合物中氧化亚烷基的平均加成摩尔数优选大于或等于 0.5，并小于或等于 300。更优选大于或等于 1，进一步优选大于或等于 1.5，特别优选大于或等于 2，最优选大于或等于 3。另一方面，其更优选小于或等于 200，进一步优选小于或等于 150，特别优选小于或等于 100，最优选小于或等于 50。当上述氧化烯加合物中氧化亚烷基的平均加成摩尔数不在该范围内时，则所生成的聚合物的疏水性会不足。

作为本发明的包含聚亚烷基二醇不饱和单体的聚合物的优选实施方案，可以包括：(i) 具有由上述通式 (1) 表示的部位的如上所述的多羧

酸聚合物；(ii) 通过将包含单(聚氧化烯)不饱和单体 (A)、不饱和羧酸单体 (B)、聚(聚氧化烯)不饱和单体 (C) 和不饱和羧酸衍生物单体 (D) 的单体成分共聚获得的聚合物；和 (iii) 通过将包含 20 摩尔%至 90 摩尔%的烷基(甲基)丙烯酸酯单体、5 摩尔%至 60 摩尔%的聚亚烷基二醇不
5 饱和单体和 5 摩尔%至 70 摩尔%的不饱和羧酸单体的单体成分聚合获得的聚合物。这些实施方案中的两种或两种以上可以组合使用。

以下将介绍上述实施方案 (ii)。

在上述实施方案 (ii) 中，单体成分中各种单体的含量比优选为 20 质量%至 99 质量%的单(聚氧化烯)不饱和单体 (A)、0.1 质量%至 50 质
10 量%的不饱和羧酸单体 (B)、0.1 质量%至 60 质量%的聚(聚氧化烯)不饱和单体 (C) 和 0.1 质量%至 30 质量%的不饱和羧酸衍生物单体 (D)。上述单体的含量比是当以待共聚的单体成分的总量为 100 质量%时的值。

上述单(聚氧化烯)不饱和单体 (A) 的含量比优选为大于或等于 20 质量%，更优选为大于或等于 25 质量%，进一步优选为大于或等于 35
15 质量%，特别优选为大于或等于 45 质量%。此外，其优选为小于或等于 99 质量%，更优选为小于或等于 90 质量%，进一步优选为小于或等于 80 质量%，并特别优选为小于或等于 70 质量%。

上述不饱和羧酸单体 (B) 的含量比优选为大于或等于 0.1 质量%，更优选为大于或等于 1 质量%，更优选为大于或等于 3 质量%，进一步
20 优选为大于或等于 5 质量%，最优选为大于或等于 10 质量%。此外，优选为小于或等于 50 质量%，更优选为小于或等于 40 质量%，进一步优选为小于或等于 35 质量%，并特别优选为小于或等于 30 质量%。

上述聚(聚氧化烯)不饱和单体 (C) 的含量比优选为大于或等于 0.1 质量%，更优选为大于或等于 3 质量%，进一步优选为大于或等于 5 质
25 量%，并特别优选为大于或等于 10 质量%。此外，其优选为小于或等于 60 质量%，更优选为小于或等于 50 质量%，进一步优选为小于或等于 40 质量%，并特别优选为小于或等于 30 质量%。

上述不饱和羧酸衍生物单体 (D) 的含量比优选为大于或等于 0.1 质量%，更优选为大于或等于 2 质量%，进一步优选为大于或等于 3 质量

%, 并特别优选为大于或等于 5 质量%。此外, 其优选为小于或等于 30 质量%, 更优选小于或等于 25 质量%, 进一步优选为小于或等于 20 质量%, 并特别优选为小于或等于 15 质量%。

除上述单体 (A) 至 (D) 外, 还可以组合使用能够与单体 (A) 至 (D) 共聚的单体 (E)。当使用单体 (E) 时, 比例优选为如下: 全部单体 (A) 至 (D) / 单体 (E) = 100 至 60/40 至 0 (质量%)。

更优选全部单体 (A) 至 (D) / 单体 (E) = 100 至 65/35 至 0 (质量%), 进一步优选全部单体 (A) 至 (D) / 单体 (E) = 100 至 75/25 至 0 (质量%), 并特别优选全部单体 (A) 至 (D) / 单体 (E) = 100 至 85/15 至 0 (质量%)。

单(聚氧化烯)不饱和单体 (A) 优选类似于上述聚亚烷基二醇不饱和单体。不饱和羧酸单体 (B) 优选类似于上述不饱和羧酸单体。不饱和羧酸衍生物单体 (D) 优选由上述其它可共聚的单体的不饱和羧酸衍生的化合物。作为上述单体 (E), 优选为除单体 (D) 外的上述其它可共聚的单体。

作为聚(聚氧化烯)不饱和单体 (C), 只要在一个分子中包含不饱和基团和两个或两个以上聚氧化烯基, 则可以使用任何单体, 而没有任何特殊限制。其优选实施例可以包括具有可聚合的不饱和基团和聚氧化烯基的聚亚烷基亚胺单体和具有将氧化烯基连接到多元醇的残基上而获得的结构的单体。另外, 可以使用作为其它可共聚的单体描述的上述含多支链的聚氧化烯基的乙烯单体 (1) 至 (3)。

上述包含不饱和基团和聚氧化烯基的聚亚烷基亚胺单体可以通过以下两种化合物的反应而获得, 所述两种化合物分别为, 通过将氧化烯加成到聚亚烷基亚胺的氨基或亚氨基的氮原子上而获得的化合物, 和包含能与羟基、氨基或亚胺基反应的官能团的不饱和化合物。加成氧化烯的氨基或亚氨基的氮原子具有活性氢原子。

当获得了包含不饱和基团和聚氧化烯基的聚亚烷基亚胺单体时, 适合于向通过将氧化烯加成到聚亚烷基亚胺上而获得的上述化合物中引入不饱和基团的方法有, 例如, 包括以下步骤不饱和基团的引入方法: 使

通过向聚亚烷基亚氨加成氧化烯获得的化合物的羟基与不饱和化合物如(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸烷基酯进行酯交换反应；包括以下步骤不饱和基团的引入方法：使通过向聚亚烷基亚氨加成氧化烯获得的化合物的氨基与不饱和化合物如(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸烷基酯进行酰胺化；

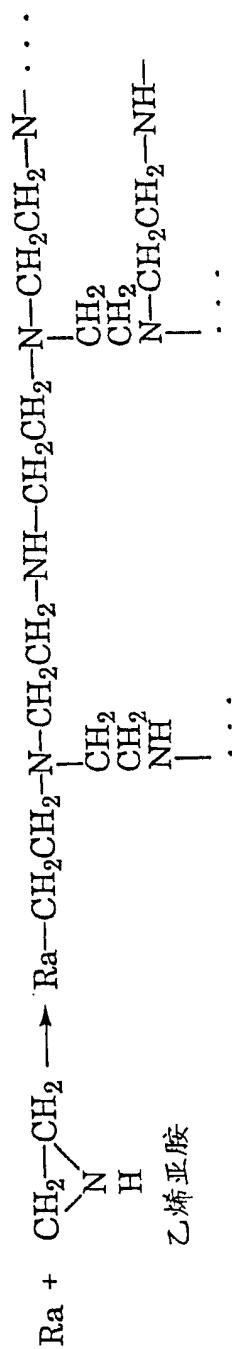
- 5 和包括以下步骤不饱和基团的引入方法：使通过将氧化烯加成到聚亚烷基亚氨而获得的化合物的羟基与环氧化合物如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯或(甲基)烯丙基缩水甘油基醚反应。

上述聚亚烷基亚氨优选与以上所述相同，而且将要加成到聚亚烷基亚氨上的氧化烯优选与以上所述相同。

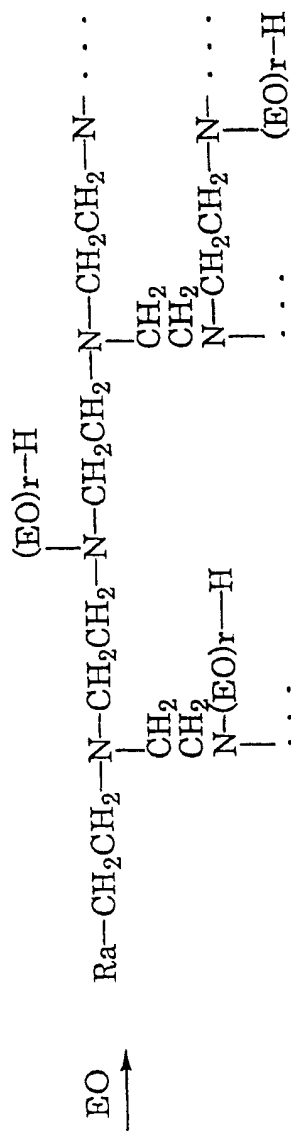
- 10 作为上述不饱和化合物，可以举出例如不饱和羧酸如(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸和柠康酸；不饱和羧酸酐如(甲基)丙烯酸酐和马来酸酐；不饱和羧酸卤化物如(甲基)丙烯酰氯；不饱和羧酸酯如具有包含 1 至 30 个碳原子的烷基基团的(甲基)丙烯酸烷基酯、具有包含 1 至 30 个碳原子的烷基基团的马来酸单酯和具有包含 1 至 30 个碳原子的烷基基团的马来酸二酯；和环氧化合物如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和(甲基)烯丙基缩水甘油基醚。
- 15

- 如下所示，作为获得具有上述不饱和基团和聚氧化烯基的聚亚烷基亚氨单体的反应式的实例，可以是以下反应式，根据该反应式，使用引发剂由亚乙基亚胺合成聚乙烯亚胺，然后通过将氧化乙烯加成到聚乙烯亚胺的带有活性氢原子的氮原子上，由此获得聚乙烯亚胺-氧化乙烯加合物，然后与甲基丙烯酸进行酯交换反应。还可以采用包括以下步骤的方法：合成聚乙烯亚胺，然后将氧化乙烯加成到聚乙烯亚胺的带有活性氢原子的氮原子上，然后将所得聚乙烯亚胺-氧化乙烯加合物与甲基丙烯酸缩水甘油酯反应。
- 20

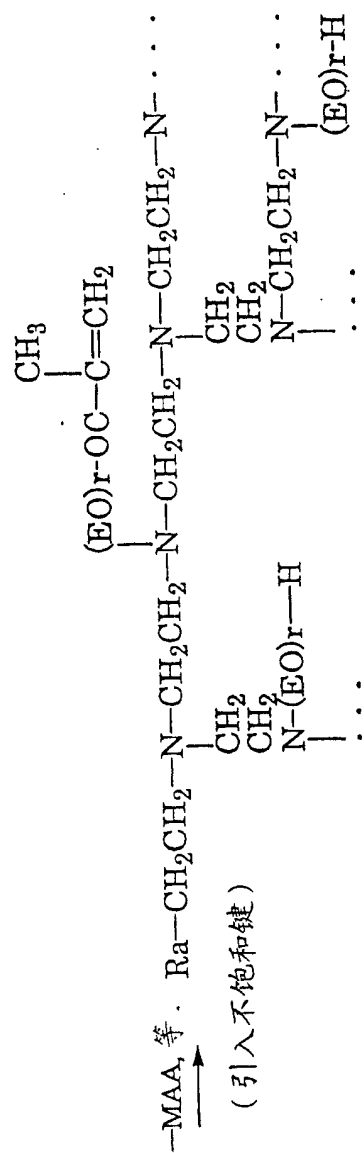
25



聚 乙 烯 亚 胺



聚 乙 烯 亚 胺 EO 加 合 物



在上述反应式中，Ra 表示引发剂，EO 表示氧化乙烯， $-(EO)_r-H$ 表明该基团是将 r 个氧化乙烯分子加成到聚乙烯亚胺的带有活性氢原子的氮原子上所获得的基团，MAA 表示甲基丙烯酸。化学式中的符号“...”是指聚合物链以同样的方式延伸。

- 5 上述具有不饱和基团和聚氧化烯基的聚亚烷基亚氨单体具有聚亚烷基亚氨链。该聚亚烷基亚氨链优选主要由亚乙基亚胺形成。

关于上述包含不饱和基团和聚氧化烯基的聚亚烷基亚氨单体，每个聚亚烷基亚氨链中的亚烷基亚胺的平均聚合数优选为 2 至 300。当平均聚合数小于 2 时，则聚亚烷基亚氨单体的功能将不能充分发挥；当平均聚合数大于 300 时，则聚亚烷基亚氨单体的聚合性可能会降低。平均聚合数更优选为 2 至 100，进一步优选为 3 至 100，更进一步优选为 5 至 100，特别优选为 5 至 75，最优选 5 至 50。在此情况下，将二乙撑三胺的平均聚合数看作 2，将三乙撑四胺的平均聚合数看作 3。

上述包含不饱和基团和聚氧化烯基的聚亚烷基亚氨单体具有一个或多个由一个氧化烯基形成的基团，或者由加成两个或两个以上氧化烯基而得到的一个或多个基团。由加成两个或两个以上氧化烯基而得到的一个或多个基团由一种或两种或两种以上氧化烯基构成，当其由两种或两种以上氧化烯基构成时，两种或两种以上氧化烯基可以是任何加成方式，例如可以是以无规、嵌段或间规加成方式。当由上述氧化烯基形成的多个基团出现在同一个分子中时，这些基团可以是相同的，也可以是不同的。由上述氧化烯基形成的这些基团优选主要由氧化乙烯基构成。

在上述具有不饱和基团和聚氧化烯基的聚亚烷基亚氨单体中，氧化乙烯基的平均加成摩尔数优选为例如 0 至 300。当它超过 300 时，则聚亚烷基亚氨不饱和单体的聚合性可能会降低。它更优选为 0.3 至 270，进一步优选为 0.5 至 250，特别优选为 1 至 220，最优选为 2 至 200。当聚亚烷基亚氨不饱和单体中氧化烯基的平均加成摩尔数不在此范围内时，则多羧酸共聚物用于改善水泥组合物流动性的功能作用无法充分发挥。此外，上述平均加成摩尔数为 0 的聚亚烷基亚氨单体中不包含任何氧化烯基。

具有不饱和基团和聚氧化烯基的聚亚烷基亚胺单体的重均分子量优选为例如 1000 至 500000。更优选为 3000 至 300000，进一步优选为 8000 至 200000，更进一步优选为 10000 至 100000，并且特别优选为 15000 至 80000。

- 5 具有由氧化烯基连接到多元醇的残基上而形成的结构的上述单体可以由如下方式制得，例如使由氧化烯加成到多元醇的羟基上而获得的化合物与包含能够与所述化合物的羟基反应的官能团的不饱和化合物反应。

- 10 上述多元醇残基是指具有将多元醇的羟基上的活性氢原子除去后所得到的结构的基团，但它并不特别限于当用多元醇反应时形成的基团。对于要加成到多元醇的羟基上的氧化烯，可以举出与上面提到的那些相同的氧化烯。

- 15 作为具有由氧化烯基连接到多元醇残基上而获得的结构的单体的制备方法，可以举出，例如（1）包括引入通过将氧化烯加成到多元醇而获得的化合物的方法，和（2）包括以下步骤的方法：将大于或等于 1 摩尔的缩水甘油与每一摩尔的不饱和醇的不饱和醇-聚亚烷基二醇加合物进行加成反应，以在每个分子中生成两个或两个以上羟基，然后加成氧化烯。

- 20 在上述方法（1）中，优选例如通过以下方法进行不饱和基团的引入：采用用于引入不饱和基团的不饱和化合物如（甲基）丙烯酸或（甲基）丙烯酸烷基酯（如（甲基）丙烯酸甲酯）来对通过将氧化烯加成到多元醇残基而获得的化合物的羟基进行酯化或酯交换的方法；将通过将氧化烯加成到多元醇而获得的化合物的羟基与用于引入不饱和基团的包含 2 至 5 个碳原子的环氧化合物（（甲基）丙烯酸缩水甘油酯或（甲基）烯丙基缩水甘油基醚）反应的方法；或者采用用于引入不饱和基团的包含 2 至 5 个碳原子的卤代烯烃如（甲基）烯丙基氯进行醚化的方法。作为烯基化合物的不饱和基团，25 优选为包含大于或等于 4 个碳原子的不饱和基团，更优选为包含大于或等于 5 个碳原子的不饱和基团。对于烯丙基基团，优选为甲基烯丙基和异戊二烯基（3-甲基-3-丁烯基）基团。此外，还优选为（甲基）丙烯酰基。

对上述多元醇没有特别的限制，可以是任何一种每个分子中平均具有三个或三个以上羟基的化合物。优选的形式为多元醇残基由三种元素，即碳、氢和氧构成的化合物。

上述多元醇优选包含三个或三个以上羟基，但要小于或等于 300 个羟基。当羟基的数量小于 3 时，具有由氧化烯基连接到多元醇残基获得的结构的功能可能无法达到令人满意的程度。当羟基的数量超过 300 时，具有由氧化烯基连接到多元醇残基获得的结构的功能可能会降低。该羟基的数量更优选为大于或等于 4，进一步优选为大于或等于 5，最优选为大于或等于 6。另一方面，其更优选为小于或等于 100，进一步优选为小于或等于 50，最优选为小于或等于 25。

适合于用作多元醇的是聚缩水甘油、甘油、聚甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,3,5-戊三醇、赤藓醇、季戊四醇、二季戊四醇、山梨糖醇、山梨聚糖、山梨糖醇-甘油缩合物、核糖醇、阿糖醇、木糖醇和甘露醇等。

糖类也适合用作多元醇，例如己糖类，例如葡萄糖、果糖、甘露糖、indose、山梨糖、古洛糖、塔罗糖、塔格糖、半乳糖、阿洛糖、阿洛酮糖和阿卓糖；戊糖类，例如阿拉伯糖、核酮糖、核糖、木糖、木酮糖和来苏糖；四糖类，例如苏糖、赤藓酮糖和赤藓糖；其它糖类如鼠李糖、纤维二糖、麦芽糖、异麦芽糖、海藻糖、蔗糖、棉子糖、龙胆三糖和松三糖；由这些糖衍生的糖醇和糖酸（糖类：葡萄糖；糖醇：葡糖醇；糖酸：葡糖酸）等。此外，上述明确指出的化合物的部分醚化的或部分酯化的衍生物也是合适的。

下面将介绍上述实施方案 (iii)。

在上述实施方案 (iii) 中，单体通过将包含 20 摩尔%至 90 摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯单体、5 摩尔%至 60 摩尔%的聚亚烷基二醇不饱
和单体和 5 摩尔%至 70 摩尔%的不饱和羧酸单体的单体成分聚合而获得。

在所述单体成分中，(甲基)丙烯酸烷基酯单体的比例是 20 摩尔%至 90 摩尔%。如果(甲基)丙烯酸烷基酯单体的比例小于 20 摩尔%，水泥组

合物的粘度可能不会充分降低。优选范围为 20 摩尔%至 70 摩尔%。更优选为 20 摩尔%至 60 摩尔%，进一步优选为 22 摩尔%至 55 摩尔%。聚亚烷基二醇不饱和单体的比例为 5 摩尔%至 60 摩尔%，但是优选为 10 摩尔%至 50 摩尔%。更优选为 15 摩尔%至 40 摩尔%。不饱和羧酸单体的比例是 5 摩尔%至 70 摩尔%，但优选为 19 摩尔%至 65 摩尔%。更优选为 30 摩尔%至 60 摩尔%。此外，当除了上述的(甲基)丙烯酸烷基酯单体、聚亚烷基二醇不饱和单体和不饱和羧酸单体之外还包含第四种成分时，其比例优选为 0 至 30 摩尔%。这些“摩尔% (百分比)”的值是以(甲基)丙烯酸烷基酯单体、聚亚烷基二醇不饱和单体、不饱和羧酸单体和第四种成分的总和是 100 摩尔%为基础计算得到的。

上述实施方案(iii)中的聚合物的重均分子量优选小于或等于 20000。当该值超过 20000 时，无法充分改善水泥组合物的坍落度保持性能 (slump-retaining ability)，因此水泥组合物可能不易处理。重均分子量优选为 4000 至 18000，更优选 5000 至 14000，进一步优选为 6000 至 12000。不饱和羧基单体与以上所述的不饱和羧基单体相同，(甲基)丙烯酸烷基酯优选为上述其它可共聚的单体中的(甲基)丙烯酸烷基酯。

作为聚亚烷基二醇不饱和单体，优选使用上述那些聚亚烷基二醇不饱和单体，并优选那些聚亚烷基二醇链长小于或等于 25 摩尔的聚亚烷基二醇不饱和单体。因此，由于氧化烯基的亲水性和聚亚烷基二醇的空间排斥，可以充分发挥改善水泥组合物的分散性能的功能。

在此情况下，由上述通式(5)中的 R^aO 表示的氧化烯基的平均加成摩尔数 p 为小于或等于 25。 p 的优选范围为大于或等于 2，并且在 $-(R^aO)_p-$ 中氧化乙烯基的平均加成摩尔数优选为大于或等于 2。当 p 小于上述摩尔数时，可能无法获得足够大的空间位阻以分散水泥颗粒等。当氧化乙烯基的平均加成摩尔数小于上述摩尔数时，可能无法获得足够大的亲水性以分散水泥颗粒等。 p 的上限和氧化乙烯基的平均加成摩尔数优选小于或等于 24，更优选小于或等于 20，进一步优选小于或等于 15。 p 的范围和 $-(R^aO)_p-$ 中所加入的氧化乙烯基的平均摩尔数的范围优选为 2 至 25。更优选它们为 2 至 24，进一步优选为 6 至 20。

作为聚亚烷基二醇不饱和单体，可以使用氧化烯基的平均加成摩尔数 p 不同的两种或两种以上单体的组合。作为合适的组合，例如，可以为平均加成摩尔数 p 之差小于或等于 5（优选 p 之差小于或等于 3）的两种单体的组合、平均加成摩尔数 p 之差大于或等于 5（优选 p 之差大于或等于 10）的两种单体的组合、或彼此之间的 p 之差大于或等于 5 的三种或三种以上单体的组合。此外，对于组合使用的 p 的范围，可以将平均加成摩尔数 p 的范围为 20 至 25 的单体与所加入的 p 的范围为 1 至 20 的单体进行组合（ p 之差大于或等于 10，优选大于或等于 20）。

本发明中由包含聚亚烷基二醇不饱和单体的单体成分构成的聚合物可以通过与将用于本发明的水泥外加剂的多羧酸聚合物的聚合方法相同的方法获得，优选的方法可以包含以下步骤：(i) 在反应过程中，将反应器中的单体成分的摩尔比至少改变一次，和/或 (ii) 使用包含水溶性聚合物和作为溶剂的水的混合物进行聚合。

方法 (i) 优选涉及至这样的步骤：在聚氧化烯不饱和单体 (A)、不饱和羧酸单体 (B) 和其它不饱和单体 (C) 的聚合过程中将摩尔比 A/C 至少改变一次，其中单体 (A)、(B) 和 (C) 从初始阶段进料至该点的摩尔数分别用 A 、 B 和 C 表示。另外，上述方法优选涉及这样的步骤：在聚合过程中将摩尔比 $A/C1$ 和 $A/C2$ 中的至少一个摩尔比至少改变一次，其中 $C1$ 和 $C2$ 分别表示(甲基)丙烯酸酯单体和优选作为单体 (C) 的包含多支链的聚氧化烯基的乙烯单体从初始阶段进料至该时刻的摩尔数。在此情况下，如果(甲基)丙烯酸酯单体和包含多支链的聚氧化烯基的乙烯单体同时用作单体 (C)，则在聚合过程中可以改变摩尔比 $C1/C2$ ，也可以不改变。此外，在聚合过程中，可以改变摩尔比 B/C ，也可以不改变。

在方法 (i) 中，优选单体 (A) 和单体 (B) 的摩尔比在聚合过程中保持恒定。在此情况下，在聚合过程中摩尔比 A/B 为常数，优选在聚合过程中将摩尔比 $A/C1$ 和 $A/C2$ 中的至少一个摩尔比至少改变一次。

上述摩尔比的改变可以通过增加摩尔比、降低摩尔比，或组合增加和降低比例以及改变变化程度来进行。可以逐步或连续地改变摩尔比。作为以该方式在聚合过程中改变摩尔比的方法，可以实施向聚合容器中

逐滴加入一种或所有的单体(A)、单体(B)和单体(C),并逐步或连续地改变单体的滴定速率的方法。优选改变其它不饱和单体(C)的滴定速率。因此,在聚合过程中将摩尔比 A/C 至少改变一次以提供共聚物。

顺便提一下,由于在聚合过程中摩尔比 A/C 可能会至少改变一次,所以,例如通过进行单体(A)和单体(B)的聚合以及单体(A)、单体(B)和单体(C)的聚合,可以改变摩尔比。在此情况下,将存在生产单体(A)和单体(B)的共聚物的聚合周期和生产单体(A)、单体(B)和单体(C)的共聚物的聚合周期。当逐滴加入单体(C)时,在进行了单体(A)和单体(B)的聚合后,通过在反应过程中逐滴加入单体(C)以将摩尔比 A/C 至少改变一次,来进行单体(A)、单体(B)和单体(C)的聚合。

作为上述丙烯酸酯单体(C1),优选所列举的(甲基)丙烯酸酯作为上述其它可共聚的单体。作为上述包含多支链的聚氧化烯基的乙烯单体(C2),优选所列举的包含多支链的聚氧化烯基的乙烯单体作为上述其它可共聚的单体。关于单体的使用比例,当将不饱和羧酸单体(B)的使用比例定为 100 摩尔%时,(甲基)丙烯酸酯单体(C1)的使用比例优选大于或等于 0.1 摩尔%,并小于或等于 100 摩尔%。其更优选大于或等于 1 摩尔%,并小于或等于 60 摩尔%。进一步优选大于或等于 3 摩尔%,并小于或等于 30 摩尔%。

此外,包含多支链的聚氧化烯基的乙烯单体(C2)优选大于或等于 0.01 摩尔%,并小于或等于 10 摩尔%。更优选大于或等于 0.05 摩尔%并小于或等于 5 摩尔%,进一步优选大于或等于 0.1 摩尔%并小于或等于 3 摩尔%。

在上述改变摩尔比的方法中,包含至少两种不同的共聚物,所述共聚物具有不同的各单体单元的摩尔比 A/B/C。从使用共聚物的水泥外加剂具有各共聚物的各种特性,并充分展示出本发明的效果的观点来看,优选在聚合过程中通过改变各种单体成分的摩尔比,形成具有不同的摩尔比 A/B/C 的三种或三种以上不同类型共聚物的混合物。

此外, 优选形成包含至少三种共聚物的混合物, 这些共聚物选自通过聚合包含三种或三种以上的单体, 即单体(A)、单体(B)和单体(C)的单体成分而获得的共聚物和通过聚合包含两种单体, 即单体(A)和单体(B)的单体成分而获得的共聚物。即优选形成包含三种或三种以上具有不同摩尔比 A/B/C 的共聚物的共聚物混合物, 或包含两种或两种以上具有不同摩尔比 A/B/C 的共聚物和一种或多种通过用两种单体, 即单体(A)和单体(B)获得的共聚物的共聚物混合物。

在上述方法(ii)中, 水溶性聚合物优选为具有支化结构的水溶性聚合物和/或多羧酸聚合物。

10 即单体成分的聚合优选通过使用以下(1)至(3)中的任一种作为溶剂来进行: (1) 具有支化结构的水溶性聚合物与水的混合物; (2) 多羧酸聚合物和水的混合物; 和(3) 具有支化结构的水溶性聚合物、多羧酸聚合物和水的混合物。

如前所述, 在方法(ii)中, 当用于聚合的溶剂必须含水时, 则将包
15 含水溶性聚合物和水的混合物用作聚合用溶剂, 并且当将水溶性聚合物用作溶剂时, 那些不具有可聚合的不饱和双键因而不会进入聚合物的溶剂是优选的。例如, 优选使用除所谓的大分子单体(macromonomer)以外的水溶性聚合物。

多羧酸聚合物可以以水泥外加剂的形式使用, 或者多羧酸单体可以是具有支化结构的水溶性聚合物。
20

在聚合中要用作上述聚合反应中的溶剂的水溶性聚合物的浓度优选大于或等于1质量%并小于或等于80质量%(其中水溶性聚合物和水的总量为100质量%), 以充分展示出水溶性聚合物作为溶解度改善剂的作用。其更优选为大于或等于3质量%并小于或等于60质量%, 进一步优选为大于或等于5质量%并小于或等于40质量%。
25

当假定待合成的聚合物的量为100质量%时, 将用作待合成的聚合物的溶剂的水溶性聚合物的量优选为1质量%至500质量%。更优选为1质量%至300质量%, 进一步优选为1质量%至80质量%, 特别优选为5质量%至60质量%, 最优选为10质量%至40质量%。

此外，当假定将用于聚合的单体成分的总量为 100 质量%时，用作将用于聚合的单体成分的溶剂的水溶性聚合物的量优选为大于或等于 2 质量%，更优选为超过 10 质量%。

对于上述将用作溶剂的水溶性聚合物，具有支化结构的水溶性聚合物可以是，一种或两种或两种以上具有形成聚合物的链为支化结构的聚合物，优选使用选自下由下列物质组成的组中的至少一种聚合物：加成到聚亚烷基亚氨上的氧化烯（聚亚烷基亚氨-氧化烯加合物）、加成到多元醇上的氧化烯（多元醇-氧化烯加合物）、其它具有支化结构的氧化烯（除聚亚烷基亚氨-氧化烯加合物和多元醇-氧化烯加合物以外具有支化结构的氧化烯）和具有支化结构的聚酰胺型多胺。

此外，作为将用作溶剂的多羧酸聚合物，优选是水溶性的并且优选聚氧化烯基的平均加成摩尔数大于或等于 10。因此，该聚合物可以作为溶解度改善剂充分展示其作用。更优选其大于或等于 25 并小于或等于 200，进一步优选大于或等于 25 并小于或等于 100。

对于将用作溶剂的水溶性聚合物的水溶性，优选 HLB（亲水亲油平衡值）来规定其水溶性。将用作溶剂的多羧酸聚合物优选具有大于或等于 19 的 HLB，其它水溶性聚合物优选具有大于或等于 15 的 HLB。

上述方法 (ii) 适用于用于聚合的单体成分的水溶性比较低的情况和/或待制备的聚合物的疏水性比较高、并且在聚合过程中能够有效抑制形成凝胶的情况。在此情况下，将用作溶剂的聚合物有效地起到溶解度改善剂的作用。并且在此情况下，水溶性和疏水性的程度优选在 HLB 的基础上进行规定，单体成分的 HLB 平均值和/或将生成的聚合物的 HLB 优选小于 19.5。

如果单体成分和将生成的聚合物的 HLB 小于 19.5，则方法 (ii) 可以有效地抑制此聚合体系中凝胶的形成，而传统的制备方法中产生凝胶的可能性非常大。HLB 更优选小于或等于 19，更优选小于或等于 18.5。在传统生产方法中，如果单体成分和将生成的聚合物的 HLB 为 18.5 至 19，则将产生大量的凝胶。如果小于或等于 18.5，则使聚合变得困难的可能性非常大。例如，单体成分聚集在聚合体系中，使得无法进行均匀

的聚合：将生成的聚合物具有非常高的分子量以至于不溶于水；仅促进了具有高疏水性的单体成分的聚合，并且无法充分促进共聚。

如果聚合体系的 pH（即聚合溶液的 pH）大于或等于 1.5 并小于或等于 7，则也可以优选使用方法（ii）。pH 更优选小于或等于 5。如果 pH 超出此范围，将生成的聚合物的水溶性将会增大；因此，即使 pH 很高并且单体成分和将生成的聚合物的 HLB 很低，也难以形成凝胶，在某些情况下方法（ii）无法充分展示其有利的作用。但是，如果 pH 太高，单体成分中的酸单体的聚合率可能会下降。因此，为了有效地发挥方法（ii）的作用，优选将 pH 控制在上述范围内。

10 上述 HLB 优选根据 Griffin 的 HLB 计算，并由以下方程计算：

$$\text{HLB} = (\text{亲水基团的分子量}) / (\text{整体分子量}) \times 100/5 = (\text{亲水基团的质量}\%) / 5$$

例如在上述 Griffin 的 HLB 中，烷基是疏水基团，而 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 是亲水基团，并且用 44 作为分子量进行计算。顺便指出，在氧化丙烯链
15 $(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})$ 中，甲基被认为是疏水基团，其它基团被认为是亲水基团（这不是根据 Griffin 的 HLB 确定的）。

对于在方法（ii）中将用作溶剂的多羧酸聚合物，将 HLB 应用于侧链（羧酸除外）。但不包括酯部分（ COO ）。

例如，可按以下方法进行计算。

20 在甲基丙烯酸甲酯（MMA）的情况中，侧链为甲基，且 HLB 值为 0。在甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯（氧化乙烯的平均加成摩尔数：10）中，侧链为甲氧基聚乙二醇（甲氧基 PEG），且 HLB 如下。

$$\text{HLB} = (44 \times 10) / (15 + 44 \times 10) \times 100/5 = 19.34$$

当单体成分的组成为 MMA/甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯（60/40
25 摩尔比）时，HLB 如下。

$$\text{HLB} = (44 \times 10 \times 40) / \{15 \times 60 + (15 + 44 \times 10) \times 40\} \times 100/5 = 18.4$$

顺便指出，侧链是指当由“X-（侧链）”表示单体时（例如 X 表示 $\text{C}=\text{C}-\text{COO}$, $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ 等），由“（侧链）”所表示的部分。

在上述方法(ii)中,作为水溶性聚合物的存在方式和聚合方法,可以通过将要用作溶剂的聚合物或单体成分装入反应罐进行聚合,或者通过将它们逐滴加入反应罐中以进行聚合。例如,优选以下方法(1)至(3):

- (1)向反应罐中装入水和水溶性聚合物,并向其中逐滴加入单体成分以进行聚合; (2)向反应罐中装入水和单体成分,并向其中逐滴加入水溶性聚合物以进行聚合; 和 (3)向反应罐中装入水、水溶性聚合物和单体成分以进行聚合。

在通过聚合反应获得水溶性聚合物的反应罐中,可以新加入单体成分,优选逐滴新加入单体成分以进行聚合。在此情况下,优选使用水溶性聚合物而不是多羧酸聚合物作为溶剂,更优选使用具有支化结构的水溶性聚合物作为溶剂。此外,优选以如下方式进行聚合:由于作为溶剂的聚合物的作用,使得能够充分抑制凝胶的形成。

在上述方法(ii)中,可以抑制凝胶形成。当假定待聚合的单体成分的总量为100质量%时,凝胶量优选小于或等于5质量%,更优选小于或等于0.1质量%。因此,可以改善本发明的水泥外加剂复合物的品质。使用根据JIS Z 8801的标准滤网(筛目尺寸为1mm)过滤聚合反应溶液后,可以通过测量凝胶总质量,即残留在滤网上的凝胶和处于含水状态附着在反应器、搅拌叶片、温度计等上的凝胶来计算凝胶的质量。

对于上述具有支化结构的水溶性聚合物,优选使用选自聚亚烷基亚氨-氧化烯加合物、多元醇-氧化烯加合物、与这两种加合物不同的具有支化结构的氧化烯和上述的具有支化结构的聚酰胺型多胺中的至少一种。

聚亚烷基亚氨-氧化烯加合物可以是任何包含氧化烯基团的聚亚烷基亚氨,它优选为通过将氧化烯加成到聚亚烷基亚氨的氨基和/或亚氨基的氮原子上而获得的化合物,这在上述的聚(聚氧化烯)不饱和单体(C)中进行过描述。

多元醇-氧化烯加合物可以是任何具有由将氧化烯基连接到多元醇残基上而获得的结构的化合物,并且它优选由将氧化烯加成到多元醇的羟基上而获得的化合物,这在上述的聚(聚氧化烯)不饱和单体(C)中进行过描述。

作为与这些不同的具有支化结构的氧化烯，可以举出通过使氧化烯反应而获得的树枝状化合物。该树枝状化合物是具有支化结构的化合物，所述结构包含从分子的中心部辐射延伸的大量直链部位。例如，可以举出具有树枝状结构的化合物，该结构由包括至少一个分枝点的中心分枝部5 部和从这里辐射延伸的直链部构成，并且在每个单独的分子中包括至少三个直链部，或者是它们具有交联结构的化合物。树枝状化合物中直链部的数目优选为 3 至 500，更优选为 10 至 200。

作为生产上述树枝状化合物的方法，可以举出以下方法：使用在一个分子中包含至少一个活性氢原子的化合物作为起始物质，并通过加入10 增链剂进行反应。可以根据需要加入支化剂，在此情况下，可以依次或同时加入起始物质、支化剂和增链剂以进行反应。

作为上述起始物质，例如，当反应仅通过加入增链剂而不使用支化剂进行时，优选在一个分子中包含三个或三个以上能够与增链剂反应的活性官能团的化合物。此外，当通过使用支化剂来促进支化时，起始物15 质优选为在一个分子中包含一个或多个能够与支化剂或增链剂反应的官能团的化合物。作为该起始物质，可以举出例如，多糖如山梨糖醇；多羧酸如柠檬酸；多胺如乙二胺和二乙撑三胺等。

上述增链剂可以是通过连续地与活性氢原子进行加成反应，能够使分子链增长，同时在终端保留一个或多个活性氢原子的任何化合物。优20 选使用氧化烯，也可以使用上述化合物。上述支化剂可以是通过与一个活性氢原子反应能够变成具有两个和两个以上新的活性氢原子的分子形式的任何化合物，并且该试剂可以是通过与主要是直分子链的末端反应并成为分子链的一部分而用于支化的活性化合物。作为该支化剂，例如，可以优选使用缩水甘油等，它们能够通过环氧基的开环反应加入一个分25 子，由此加入两个羟基。

在由氧化烯的加成而获得的化合物中，氧化烯的平均加成摩尔数优选大于或等于 10 并小于或等于 300。当它超过 300 时，提供这些化合物的单体的聚合性将下降。其更优选为大于或等于 15，进一步优选大于或

等于 20。另一方面，其更优选小于或等于 270，进一步优选小于或等于 250，特别优选小于或等于 220，最优选小于或等于 200。

具有支化结构的聚酰胺型多胺可以是在每个分子中具有两个或两个以上氨基和两个或两个以上酰胺键的任何化合物，优选为以下聚酰胺型多胺化合物：将 1.0 摩尔聚亚烷基聚胺（下文也称为“化合物（d1）”）与 0.8 至 0.95 摩尔二元酸和/或二元酸与包含 1 至 4 个碳原子的醇的酯（下文也称为“化合物（d2）”）反应而获得聚酰胺型多胺，向该聚酰胺型多胺的总量为 1 摩尔的氨基和亚氨基加成 0 至 8 摩尔包含 2 至 4 个碳原子的氧化烯，从而获得聚酰胺型多胺化合物。在此情况下，通过化合物（d1）和化合物（d2）缩聚获得的产物为具有恒定链长范围的聚酰胺型多胺，所述链长是通过以 5/4 至 20/19 的化合物（d1）/化合物（d2）的平均摩尔比进行缩聚形成的。并且，向该聚酰胺型多胺的总量为 1 摩尔的氨基和亚氨基加成 0 至 8 摩尔包含 2 至 4 个碳原子的氧化烯可以提供聚酰胺型多胺化合物。

适合于作为包含 2 至 4 个碳原子的氧化烯的是一种或两种或两种以上氧化乙烯、氧化丙烯和氧化丁烯。

上述化合物（d1）可以是在每个分子中具有多个烯基和多个氨基和/或亚氨基的任何化合物。适用的是一种或两种或两种以上二乙撑三胺、三乙撑四胺、四乙撑五胺、五乙撑六胺、二丙撑三胺、三丙撑四胺和四丙撑五胺。其中，从易得性和生产成本的角度考虑，优选使用二乙撑三胺和三乙撑四胺。

适合于用作上述化合物（d2）（二元酸和/或二元酸与包含 1 至 4 个碳原子的醇的酯）的是一种或两种或两种以上丙二酸、丁二酸、富马酸、马来酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、邻苯二甲酸、壬二酸和癸二酸，以及它们与包含 1 至 4 个碳原子的醇的酯。其中，从易得性和生产成本的角度考虑，优选使用己二酸。

适合作为用于形成上述化合物（d2）并包含 1 至 4 个碳原子的醇为一种或两种或两种以上的甲醇、乙醇、丙醇和丁醇，包括其异构体。

通过将化合物(d1)与化合物(d2)反应而获得聚酰胺型多胺,反应中可以使用或不使用除这些化合物之外的其它化合物。为获得上述聚酰胺型多胺,必须对化合物(d1)和化合物(d2)进行缩聚,例如,在此情况下,可以使用缩聚技术。在此反应方法中,各种化合物可以一起
5 同时进行反应,也可以逐步或依次进行反应。

作为将用作溶剂的多羧酸聚合物,优选使用通过聚合包含聚亚烷基二醇不饱和单体、不饱和羧酸单体和根据需要的其它不饱和单体的单体成分而获得的聚合物。

关于上述用作溶剂的多羧酸聚合物中单体成分的摩尔比,优选摩尔
10 比(聚亚烷基二醇不饱和单体/不饱和羧基单体/其它不饱和单体)为3至60/20至95/0至50。更优选为5至50/30至90/0至20。

具有支化结构的水溶性聚合物和/或多羧酸聚合物的重均分子量优选为5000至100000,更优选为10000至40000,进一步优选为15000至20000。

15 对于可以包含在本发明的水泥外加剂复合物中的具有氮原子的聚合物,合适的是聚乙烯亚胺的氧化烯加合物、聚乙烯亚胺、聚酰胺型多胺、聚乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮共聚物、聚丙烯酰胺、聚丙烯酰胺共聚物、具有氮原子的单体和可共聚单体的共聚物等。另外,作为具有氮原子的聚合物,还可以使用上述方法(ii)中的上述水溶性聚合物中所
20 述的具有氮原子的聚合物。

适合作为上述聚亚烷基亚氨的氧化烯加合物中的氧化烯的是与上述的那些相同的氧化烯,氧化烯基的平均加成摩尔数优选大于或等于1并小于或等于100,更优选小于或等于50,进一步优选小于或等于20,最优选小于或等于10。上述具有氮原子的聚合物的重均分子量优选大于或
25 等于1000并小于或等于1000000。其更优选大于或等于5000并小于或等于100000,进一步优选大于或等于10000并小于或等于50000。

作为可以包含在本发明的水泥外加剂复合物中的具有支化结构和氧化烯基的聚合物,优选使用加成至多元醇上的氧化烯(多元醇-氧化烯加合物)和具有支化结构的氧化烯(除聚亚烷基亚氨-氧化烯加合物和多元

醇-氧化烯加合物以外的具有支化结构的氧化烯)。此外,还可以使用上述方法(ii)中的水溶性聚合物中除具有氮原子的聚合物以外的那些聚合物。

可以将本发明的水泥外加剂和水泥外加剂复合物易与已知的水泥外加剂相同的方式加入到水泥组合物,如水泥浆、灰浆、混凝土等中使用。

5 并且,它们也可以适用于超高强度混凝土。

适合用作上述水泥组合物的为通常所使用的包含水泥、水、细集料、粗集料等的水泥组合物。可以向水泥组合物中加入细粉末,例如飞灰、高炉矿渣、含硅烟雾和石灰石。术语“超高强度混凝土”是指在水泥组合物领域里通常如此称呼的一种混凝土,即为这样的混凝土:在硬化产
10 品的强度方面,即使是在与传统的水平相比,降低水/水泥比的情况下,该混凝土也可以具有与传统混凝土品种相当或更高的强度。例如,即使当水/水泥比小于或等于 25 质量%,进而小于或等于 20 质量%,特别是小于或等于 18 质量%,特别是小于或等于 14 质量%,尤其是约 12 质量%时,该种混凝土显示出可使用性,在常规应用中不会出现任何问题,
15 并且硬化产品显示出了大于或等于 60N/mm^2 、进而大于或等于 80N/mm^2 、更进而大于或等于 100N/mm^2 、特别是大于或等于 120N/mm^2 、特别是大于或等于 160N/mm^2 、尤其是大于或等于 200N/mm^2 的压缩强度。

适合于作为上述水泥的是普通的、早期强度高的、早期强度超高的、中等热度的、白色的或类似的硅酸盐水泥;混合的硅酸盐水泥,如高铝
20 水泥、钙-铝水泥、硅酸盐飞灰水泥、硅酸盐高炉矿渣水泥、硅石水泥等。关于每 1m^3 混凝土中所述水泥的配方量和单位水含量,例如,为生产高耐用性和高强度混凝土,单位水含量优选为 100kg/m^3 至 185kg/m^3 ,水/水泥比优选为 10%至 70%。更优选单位水含量为 120kg/m^3 至 175kg/m^3 ,水/水泥比为 20%至 65%。

25 关于本发明的水泥外加剂和水泥外加剂复合物向水泥组合物中的加入量的比例,相对于作为 100 质量%的水泥的总质量,优选本发明中所包含的多羧酸聚合物的量为大于或等于 0.01 质量%并小于或等于 10 质量%。如果其小于 0.01 质量%,则会导致性能特性不足。如果其超过 10 质量%,则经济性不佳。其更优选大于或等于 0.05 质量%并小于或等于 8

质量%，进一步优选大于或等于 0.1 质量%并小于或等于 5 质量%。所述质量百分数的值为固体物质的对比值。

可以举出在上述水泥组成中除水泥和水以外的成分的下列组合（1）至（6）作为特别优选的实施方案：

5 （1）作为两种必需成分的<1>本发明的水泥外加剂和氧化烯<2>消泡剂的组合。氧化烯消泡剂<2>相对于水泥外加剂<1>的混合质量比优选为 0.01 质量%至 20 质量%。

 （2）作为三种必需成分的<1>本发明的水泥外加剂、<2>氧化烯消泡剂和<3>AE(加气)剂的组合。可以用作氧化烯消泡剂的是聚氧化烯、聚
10 氧化烯烷基醚、聚氧化烯乙炔醚、聚氧化烯烷基胺。其中，特别优选聚氧化烯烷基胺。关于水泥外加剂<1>和消泡剂<2>的混合质量比，氧化烯消泡剂<2>相对于水泥外加剂<1>的混合质量比优选为 0.01 质量%至 20 质量%。同时，AE 剂<3>相对于水泥的混合质量比优选为 0.001 质量%至 2 质量%。

15 （3）作为两种必需成分的<1>本发明的水泥外加剂和<2>抗材料分离剂（material segregation reducing agent）的组合。其中，可以用作抗材料分离剂的是各种增稠剂如非离子纤维素醚、和包含疏水取代基作为部分结构的化合物，该疏水取代基具有包含 4 至 30 个碳原子的烃链和由平均加成 2 至 300 摩尔包含 2 至 18 个碳原子的氧化烯获得的聚氧化烯链。
20 水泥外加剂<1>和抗材料分离剂<2>之间的质量比优选为 10/90 至 99.99/0.01，更优选为 50/50 至 99.9/0.1。包含此组合的水泥组合物适于用作高流动性混凝土、自填充混凝土和自均化组合物。

 （4）作为两种必需成分的<1>本发明的水泥外加剂和<2>缓凝剂的组合。其中，可以用作缓凝剂的是羟基羧酸如葡糖酸（盐）和柠檬酸（盐）；
25 糖类如葡萄糖；糖醇如山梨糖醇；和磷酸如氨基三(亚甲基磷酸)等。特别优选为羟基羧酸。水泥外加剂<1>和缓凝剂<2>之间的混合质量比优选为 10/90 至 99.1/0.1，更优选为 20/80 至 99/1。

 （5）作为两种必需成分的<1>本发明的水泥外加剂和<2>促凝剂的组合。其中，可以用作促凝剂的是可溶性钙盐如氯化钙、亚硝酸钙和硝

酸钙；氯化物如氯化铁和氯化镁；硫代硫酸盐；甲酸和甲酸盐如甲酸钙。水泥外加剂<1>和促凝剂<2>之间的混合质量比优选为 0.1/99.9 至 90/10，更优选为 1/99 至 70/30。

(6) 作为两种必需成分的<1>本发明的水泥外加剂和<2>分子中包含
5 含磺酸基的磺酸（型）分散剂的组合。可以用作磺酸分散剂的是木质素磺酸盐、萘磺酸-甲醛缩合物、三聚氰胺磺酸-甲醛缩合物、聚苯乙烯磺酸盐、氨基芳基磺酸-苯酚-甲醛缩合物等。水泥外加剂<1>和磺酸分散剂<2>之间的混合质量比优选为 5/95 至 95/5，更优选为 10/90 至 90/10。

在本发明中，当将水泥外加剂复合物用在水泥组合物中时，优选根
10 据水泥组合物的所需性能和混合条件改变聚合物的配方形式（混合形式）。例如，从压缩强度的角度来考虑，优选混合两种引入有 PPG（聚丙二醇）骨架的聚合物，而不是混合一种所述聚合物。因此，与混合一种聚合物相比，压缩强度可以提高 3% 至 15%。此外，状态和坍落度保持性能也变得优异。在一种聚合物中 PO（氧化丙烯）的摩尔比优选为 3 摩
15 尔%至 20 摩尔%，特别优选为 8 摩尔%至 15 摩尔%。另一方面，从减水性能角度考虑，优选混合一种引入有 PPG 骨架的聚合物。当将两种聚合物混合时，水泥外加剂复合物的加入量可能会趋于增加。在一种聚合物中 PO 的摩尔比优选为 3 摩尔%至 20 摩尔%，特别优选为 8 摩尔%至 15 摩尔%。

20 具有上述成分的本发明的水泥外加剂和水泥外加剂复合物适用于各种水泥组合物等，另外，还可以提供便于对其进行现场处理的粘度水平，因此使用本发明的水泥外加剂能够改善水泥组合物的减水性能，并能提高由其得到硬化产品的强度和耐用性，还可以提供便于对水泥组合物进行现场处理的粘度，从而提高构建土木工程和建筑结构的工作效率。

25

实施例

以下实施例更具体地说明了本发明。但是，它们绝不限本发明的范围。除非另有说明，则在实施例中的“份”是指“质量份”，“%”是指“质量%”。

在以下实施例中，聚合物的重均分子量是使用以下条件测量的。

<GPC 分子量测试条件>

所使用的柱：Tosoh TSK 保护柱 SWXL + TSK 凝胶 G4000SWXL + G3000SWXL + G2000SWXL

- 5 洗脱剂：将三水合乙酸钠（115.6g）溶解在由 10999 g 水和 6001 g 乙腈构成的混合溶剂中，并用乙酸将溶液的 pH 值进一步调节至 6.0，以用作洗脱剂溶液。

注射体积：100 μ L 聚合物浓度为 0.5% 的洗脱剂溶液

洗脱剂流速：0.8 mL/min

- 10 柱温：40 $^{\circ}$ C

标准样品：聚乙二醇，峰顶分子量（Mp）272500、219300、85000、46000、24000、12600、4250、7100、1470

校准曲线的级数：3 级

检测器：日本 Waters 的 410 差示折光率检测器

- 15 分析软件：日本 Waters 的 MILLENNIUM，版本 3.21

制备例 1

（ $\text{H}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_{13}-(\text{OC}_3\text{H}_6)_2-(\text{OC}_2\text{H}_4)_{10}-\text{OCH}_3$ 的制备）

- 20 向装有温度计、搅拌器、原料入口管和氮气入口管的反应设备中装入 1100g 聚乙二醇（ $n=10$ ）单甲基醚和 0.5g 氢氧化钾。用氮气吹扫该反应器，并加热到 120 $^{\circ}$ C。在保持该温度的同时，用 3 小时加入 235g 氧化丙烯。加入后，将反应溶液在 120 $^{\circ}$ C 熟化 2 小时，并在 120 $^{\circ}$ C 再次用氮气吹扫该反应器。然后，用 3 小时加入 1165g 氧化乙烯。加入后，将反应溶液在 120 $^{\circ}$ C 进一步老化 1 小时，以获得羟值为 48mg KOH/g 的亚烷基二
- 25 醇单甲基醚。

制备例 2

（单体（a）的制备）

向装有温度计、搅拌器、原料入口管和冷凝水分离管的反应器中装入 2203g 的在制备例 1 中获得的亚烷基二醇单甲基醚、450g 甲基丙烯酸、59g 对甲苯磺酸一水合物、0.5g 吩噻嗪和 265g 作为共沸溶剂的环己烷。在将温度在 115℃保持 20 小时的同时，通过分离冷凝水进行酯化反应。

- 5 在酯化率（亚烷基二醇单甲基醚的转化率）为 99%时，加入 556g 蒸馏水和 46 g 30%的氢氧化钠溶液。然后，再次加热反应器以通过共沸除掉环己烷，并加入蒸馏水以获得 70%具有单体（a）结构的酯化合物（a-1）和 10%未反应的甲基丙烯酸的混合物的水溶液。

10 实施例 A

- 向装有温度计、搅拌器、滴加设备、氮气入口管和回流冷凝器的反应器中装入 50g 蒸馏水并将内容物加热至 80℃。然后，向反应器中用 4 小时逐滴加入包含 203g 制备例 2 中获得的酯化产物（a-1）和甲基丙烯酸的混合物、17.6g 甲基丙烯酸、76.6g 蒸馏水和 2.8 g 3-巯基丙酸的溶液，
- 15 并用 5 小时逐滴加入包含 47.9g 蒸馏水和 2.1g 过硫酸铵的溶液。然后将反应混合物在反应器中在将温度在 80℃保持 1 小时的条件下熟化，然后冷却，用 30%氢氧化钠水溶液将混合物中和至 pH 值为 7。此外，加入蒸馏水，以获得含有重均分子量为 14000 的聚合物的水泥外加剂（1）（固体物质浓度为 20%），所述聚合物具有 75%的由酯化产物（a-1）衍生的
- 20 部位。

实施例 B

- 向装有温度计、搅拌器、滴加设备、氮气入口管和回流冷凝器的反应器中装入 50g 蒸馏水，并将内容物加热至 80℃。然后，向反应器中用
- 25 4 小时逐滴加入包含 214 g 制备例 2 中获得的酯化产物（a-1）和甲基丙烯酸的混合物、8.6g 甲基丙烯酸、74.8 g 蒸馏水和 2.4 g 3-巯基丙酸的溶液，并用 5 小时逐滴加入包含 47.9g 蒸馏水和 2.1g 过硫酸铵的溶液。然后将反应混合物在反应器中在将温度在 80℃保持 1 小时的条件下熟化，然后冷却，用 30%氢氧化钠水溶液将混合物中和至 pH 值为 7。此外，加入蒸

馏水，以获得含有重均分子量为 15000 的聚合物的水泥外加剂 (2) (固体物质浓度为 20%)，所述聚合物具有 80% 的由酯化产物 (a-1) 衍生的部位。

5 实施例 C

向配有温度计、搅拌器、滴加设备、氮气入口管和回流冷凝器的反应器中装入 50g 蒸馏水，并将内容物加热至 80℃。然后，向反应器中用 4 小时逐滴加入包含 214 g 制备例 2 中获得的酯化产物 (a-1) 和甲基丙烯酸的混合物、8.6g 甲基丙烯酸、74.8 g 蒸馏水和 1.3 g 3-巯基丙酸的溶液，并用 5 小时逐滴加入包含 47.9g 蒸馏水和 2.1g 过硫酸铵的溶液。然后将反应混合物在反应器中在将温度在 80℃ 保持 1 小时的条件下熟化，然后冷却，用 30% 氢氧化钠水溶液将混合物中和至 pH 值为 7。此外，向其中加入蒸馏水，以获得含有重均分子量为 20000 的聚合物的水泥外加剂 (3) (固体物质浓度为 20%)，所述聚合物具有 80% 的由酯化产物 (a-1) 衍生的部位。

比较例 A

向配有温度计、搅拌器、滴加设备、氮气入口管和回流冷凝器的反应器中装入 333.7g 蒸馏水，并将内容物加热至 80℃。然后，向反应器中用 4 小时逐滴加入包含 375.3g 甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯 (所加入的氧化乙烯的平均摩尔数为 25)、74.7g 甲基丙烯酸、112.5g 蒸馏水和 3.8 g 3-巯基丙酸的溶液，并用 5 小时逐滴加入包含 94.8g 蒸馏水和 5.2g 过硫酸铵的溶液。然后将反应混合物在反应器中在将温度在 80℃ 保持 1 小时的条件下熟化，然后冷却。之后，用 30% 氢氧化钠水溶液将混合物中和至 pH 值为 7。再加入蒸馏水，以获得包含重均分子量为 22000 的聚合物的水泥外加剂 (比较 1) (固体物质浓度为 20%)。

使用实施例 A 至 C 和比较例 A 中获得的各种水泥外加剂制备混凝土，并用铲子评价其流动性和混合条件。结果如表 1 所示。

<混凝土测试>

(混凝土配方)

对于单位量的配方,可以使用 172 kg/m³ 水、491 kg/m³ 水泥 (Taiheiyo Cement 的产品, 普通硅酸盐水泥)、909.8 kg/m³ 粗集料 (Oume 碎石)、
5 744.5 kg/m³ 细集料 (Ohigawa 河砂)。

向其中混合消泡剂 MA404 (Pozzolith Bussan Co., Ltd 的产品) 和 AE 剂 MA303A (Pozzolith Bussan Co., Ltd 的产品), 混合量分别为水泥质量的 0.003% 和 0.01%。

水泥外加剂相对于水泥质量的混合量以外加剂的固体物质量来计
10 算, 以% (质量%) 显示在表 1 中。

将水泥、细集料和粗集料以上述量加入到 50L 的强制式搅拌机中干混 10 秒。然后, 加入配制有各种水泥外加剂的水, 并进一步混合 60 秒以生产混凝土。按照日本工业标准 (JIS A 1101、1128 和 6204) 测量所获得的混凝土的坍落度流动值 (slump flow value) 和空气量 (空气含量)。
15 在坍落度测试中, 测量了从拔起坍落度筒的时刻到混凝土停止流动的时刻所需的时间, 并将它确定为表 1 中所示的流动停止值。

混凝土状况表示使用铲子混合混凝土时的感觉, 并以从 1 分到 5 分的 5 个记分点来评价。即触感很轻并潮湿而感觉不粘的优异状态用 5 分表示, 触感很重很稠并且感觉很粘很硬的较差状态用 1 分表示, 分数越
20 高意味着混凝土更好且更易处理。

表 1

水泥外 加剂	所加入的量 (质量%)	坍落度流动值 (mm)	流动停止值 (秒)	空气量 (体积%)	混凝土状况 (分)
(1)	0.15	540	11.4	4.0	4
(2)	0.14	480	10.3	4.6	5
(3)	0.14	500	10.8	4.5	5
(比较 1)	0.13	520	13.3	3.7	1

如表 1 中所示, 本发明的水泥外加剂具有较短的流动停止值, 这表明粘度较低, 使用铲子进行混合时感觉很好, 因此它们容易处理、建筑可适用性优异。

5 制备例 3

向配有温度计、搅拌器、滴加设备和回流冷凝器的玻璃制反应装置中装入 754g 聚乙烯亚胺-氧化乙烯加合物 (通过将平均 20 摩尔的氧化乙烯加成到分子量为 600 的聚乙烯亚胺的活性氢原子上而获得的化合物)、1.27g 乙酸和 0.15g 对甲氧基苯酚, 在搅拌下将内容物加热到 90°C。将反应体系的温度保持在 90°C, 用 30 分钟加入 12.5g 甲基丙烯酸缩水甘油酯。加入完成后, 继续在 90°C 搅拌 1 小时, 然后将内容物冷却至 60°C, 再加入 768g 水和 14.3g 乙酸, 以获得聚乙烯亚胺-氧化乙烯加合物的大分子单体水溶液。

15 制备例 4

向配有温度计、搅拌器、滴加设备、氮气入口管和回流冷凝器的反应器中装入 700 g 蒸馏水, 并将内容物加热至 70°C。然后, 向反应器中用 5 小时逐滴加入包含 832.5 g 甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯 (所加入的氧化乙烯的平均摩尔数为 10)、260.5 g 甲基丙烯酸、154.1 g 甲基丙烯酸甲酯、36.2 g 48% 的氢氧化钠水溶液、40.2 g 3-巯基丙酸和 243g 蒸馏水的溶液。然后, 用 6 小时逐滴加入 240 g 2.1% 的过氧化氢水溶液, 用 6 小时逐滴加入 240 g 2.7% 的 L-抗坏血酸水溶液。从开始滴加这些溶液起 4 小时零 5 分钟后, 逐滴加入 208g 制备例 3 中获得的大分子单体溶液, 滴加速度为 3.78 g/min。滴加完所有溶液后, 将温度在 70°C 保持 1 小时。之后, 冷却反应混合物, 然后用 30% 氢氧化钠水溶液将混合物中和至 pH 值为 7, 由此获得重均分子量为 6000 的水泥外加剂, 该重均分子量由凝胶渗透色谱法测定, 并基于聚乙二醇当量表达。

制备例 5

向配有温度计、搅拌器、滴加设备、氮气入口管和回流冷凝器的反应器中装入 995g 蒸馏水，并将内容物加热到 70℃。然后，向反应器中用 5 小时逐滴加入包含 1067g 甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯（所加入的氧化乙烯的平均摩尔数为 6）、283 g 甲基丙烯酸、41.2 g 48% 的氢氧化钠水溶液、20 g 3-巯基丙酸和 354 g 蒸馏水的溶液，并用 6 小时逐滴加入 240 g 6.5% 的过硫酸铵水溶液。滴加完成后，将温度在 70℃ 保持 1 小时。之后冷却反应混合物，然后用 30% 氢氧化钠水溶液将混合物中和至 pH 值为 7，由此获得重均分子量为 14000 的水泥外加剂，该重均分子量由凝胶渗透色谱法确定，并基于聚乙二醇当量表达。

10

制备例 6

向配有温度计、搅拌器、滴加设备和回流冷凝器的反应装置中装入 1200g 聚乙烯亚胺-氧化乙烯加合物（通过将平均 3 摩尔的氧化乙烯加到分子量为 600 的聚乙烯亚胺的活性氢原子上而获得的化合物）、0.25g 甲
15 苯醌（methoquinone）、37.5g 乙酸，并在搅拌下在回流冷凝的条件下将内容物加热到 90℃。将温度在 90℃ 保持 30 分钟后，用 1 小时向反应器中逐滴加入 94.7g 甲基丙烯酸缩水甘油酯。然后在 90℃ 将内容物熟化 1 小时，然后冷却至 65℃，并加入 1980g 蒸馏水和 157.2g 甲基丙烯酸。将内容物进一步冷却至室温，以获得聚乙烯亚胺-氧化乙烯加合物的大分子单
20 体。

制备例 7

向配有温度计、搅拌器、滴加设备和回流冷凝器的玻璃制反应装置中装入 344g 蒸馏水，在搅拌下将反应装置的内部用氮气进行吹扫，并将
25 内容物加热至 70℃。然后，向反应器中用 5 小时内逐滴加入由 1076 g 甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯（所加入的氧化乙烯的平均摩尔数为 4）、190 g 甲基丙烯酸、754.6 g 在制备例 6 中获得的聚乙烯亚胺-氧化乙烯加合物的大分子单体溶液、21.7 g 48% 的氢氧化钠水溶液、44.6 g 3-巯基丙酸和 287 g 蒸馏水构成的单体水溶液，并用 6 小时分别逐滴加入 240 g 2.0

%的过氧化氢水溶液和 240 g L-抗坏血酸水溶液。然后，将温度在 70℃再保持 1 小时，然后结束聚合反应，由此获得重均分子量为 10000 的多羧酸水泥外加剂。

如表 2 所示，通过单独使用水泥外加剂或以混合物的形式使用水泥外加剂，以与上述相同的条件进行混凝土测试。结果如表 2 所示。

表 2

外加剂 (混合比)	加入量 (质量%)	坍落度流动值 (mm)			减水 性能	保持 性能	混凝土 状况 (分)
		刚混合后	30 分钟后	60 分钟后			
A-1	0.17	590	405	310	◎	△	4
A-1/B(30/70)	0.275	520	450	410	○	○	4
A-1/B/C (27/63/10)	0.275	525	450	410	○	○	5
B	0.5	490	500	510	×	◎	4
A-1/D/E/C (27/44/19/10)	0.28	510	470	430	○	○	5

在表 2 中，“A-1”表示实施例 B 中制备的水泥外加剂 (2)，“B”表示制备例 4 中制备的水泥外加剂，“C”表示聚乙烯亚胺-氧化乙烯加合物（通过将平均 20 摩尔的氧化乙烯加成到分子量为 600 的聚乙烯亚胺的活性氢原子上而获得的化合物），“D”表示制备例 5 中制备的水泥外加剂，“E”表示制备例 7 中制备的多羧酸水泥外加剂。外加剂的混合比为固体物质的质量比，加入量是指相对于水泥基于质量%的固体物质量。如上所述对混凝土的状况进行评价，基于以下标准对减水性能和保持性能进行评价：

- ◎：非常好
- ：好
- △：略差
- ×：差

如表 2 中所示，单独使用 A-1 和 B 的情况下，混凝土状况都非常好。但是在单独使用 A-1 时，仍存在提高坍落度流动的保持性能的空间，在单独使用 B 时，仍存在提高减水性能的空间。但是，它们的混合提供了

具有优异的减水性能和保持性能的外加剂，而同时不会破坏优异的混凝土状况。此外，C 的加入改善了混凝土状况。此外，向 A-1 中加入 C、D 和 E 提供了具有优异的减水性能、保持性能和混凝土状况的外加剂。

5 实施例 1 至 27，比较例 1 至 7

采用表 3 中所示的单体获得了成分比如表 4 所示的聚合物 (1) 至 (21)。每种聚合物的重均分子量 (Mw) 如表 4 中所示。通过混合表 3 中所示的这些聚合物或加合物，可以获得本发明的水泥外加剂复合物 (实施例 1 至 27) 和用于比较的水泥外加剂复合物 (比较例 1 至 7)。所使用的聚合物和加合物的种类及其混合比如表 5 中所示。

表 3

单体	结构式或说明
单体 (1)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{13}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}-\text{CH}_3$
单体 (2)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_7-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6-\text{CH}_3$
单体 (3)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{4.5}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{1.5}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4-\text{CH}_3$
单体 (4)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{26}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}-\text{H}$
单体 (5)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{25}-\text{CH}_3$
单体 (6)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}-\text{CH}_3$
单体 (7)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6-\text{CH}_3$
单体 (8)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4-\text{CH}_3$
单体 (9)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{50}-\text{H}$
单体 (10)	甲基丙烯酸
单体 (11)	丙烯酸
单体 (12)	马来酸
单体 (13)	通过向 1 摩尔聚亚烷基亚胺-氧化烯加合物加成 1.5 摩尔甲基丙烯酸缩水甘油酯而获得化合物，其中聚亚烷基亚胺-氧化烯加合物通过将 3 摩尔氧化乙烯 (EO) 加成到 1 当量得自聚乙烯亚胺 (Mw=600) 的氨基上的活性氢原子 (-NH) 上而获得
加合物 (1)	通过将 3 摩尔氧化乙烯加成到 1 当量得自聚乙烯亚胺 (Mw=1800) 的氨基上的活性氢原子 (-NH) 上而获得的聚亚烷基亚胺-氧化烯加合物
加合物 (2)	通过将 20 摩尔氧化乙烯加成到 1 当量的得自聚乙烯亚胺 (Mw=600) 的氨基上的活性氢原子 (-NH) 上而获得的聚亚烷基亚胺-氧化烯加合物
加合物 (3)	通过依次将 10 摩尔氧化乙烯、6 摩尔氧化丙烯以及 10 摩尔氧化乙烯加成到 1 当量的得自聚乙烯亚胺 (Mw=600) 的氨基上的活性氢原子 (-NH) 上而获得的聚亚烷基亚胺-氧化烯加合物
加合物 (4)	通过依次将 3 摩尔氧化乙烯、6 摩尔氧化丙烯以及 80 摩尔氧化乙烯加成到 1 当量的得自聚乙烯亚胺 (Mw=600) 的氨基上的活性氢原子 (-NH) 上而获得的聚亚烷基亚胺-氧化烯加合物

表 4

聚合物	组成			比例 (重量%)			分子量
聚合物 (1)	单体 (1)	单体 (10)	-	75.0	25.0	-	14000
聚合物 (2)	单体 (1)	单体 (10)	单体 (10)	75.0	15.0	10.0	13600
聚合物 (3)	单体 (1)	单体 (10)	-	90.5	9.5	-	21300
聚合物 (4)	单体 (1)	单体 (10)	-	90.5	9.5	-	35800
聚合物 (5)	单体 (1)	单体 (10)	-	92.5	7.5	-	40500
聚合物 (6)	单体 (2)	单体 (10)	-	87.5	12.5	-	22000
聚合物 (7)	单体 (2)	单体 (10)	-	87.5	12.5	-	17000
聚合物 (8)	单体 (3)	单体 (10)	-	85.0	15.0	-	22000
聚合物 (9)	单体 (3)	单体 (10)	-	85.0	15.0	-	17000
聚合物 (10)	单体 (4)	单体 (11)	-	85.0	15.0	-	38000
聚合物 (11)	单体 (4)	单体 (11)	-	92.7	7.5	-	35000
聚合物 (12)	单体 (4)	单体 (12)	-	87.5	12.5	-	30000
聚合物 (13)	单体 (5)	单体 (10)	-	80.0	20.0	-	22000
聚合物 (14)	单体 (5)	单体 (10)	-	87.5	12.5	-	20000
聚合物 (15)	单体 (5)	单体 (10)	-	90.5	9.5	-	37000
聚合物 (16)	单体 (6)	单体 (10)	-	75.0	25.0	-	20000
聚合物 (17)	单体 (7)	单体 (10)	-	75.0	25.0	-	8500
聚合物 (18)	单体 (8)	单体 (10)	单体 (13)	60.0	20.0	20.0	9000
聚合物 (19)	单体 (9)	单体 (11)	-	85.0	15.0	-	38000
聚合物 (20)	单体 (9)	单体 (11)	-	92.7	7.5	-	35000
聚合物 (21)	单体 (9)	单体 (12)	-	87.5	12.5	-	30000

表 4 中“重量%”表示“质量%”。

表 5

	聚合物和加合物的种类				混合比（重量%）			
	聚合物 A	聚合物 B	聚合物 C	加合物	聚合物 A	聚合物 B	聚合物 C	加合物
实施例 1	聚合物(1)	聚合物(3)	-	-	30	70	-	-
实施例 2	聚合物(1)	聚合物(4)	-	-	30	70	-	-
实施例 3	聚合物(1)	聚合物(4)	-	-	20	80	-	-
实施例 4	聚合物(1)	聚合物(5)	-	-	30	70	-	-
实施例 5	聚合物(1)	聚合物(3)	-	加合物(2)	30	60	-	10
实施例 6	聚合物(1)	聚合物(3)	-	加合物(3)	30	60	-	10
实施例 7	聚合物(1)	聚合物(3)	-	加合物(4)	30	60	-	10
实施例 8	聚合物(2)	聚合物(5)	-	-	30	70	-	-
实施例 9	聚合物(1)	聚合物(17)	聚合物(18)	加合物(1)	23	47	15	15
实施例 10	聚合物(1)	聚合物(17)	聚合物(18)	加合物(3)	23	47	15	15
实施例 11	聚合物(1)	聚合物(17)	聚合物(18)	加合物(4)	23	47	15	15
实施例 12	聚合物(1)	聚合物(17)	聚合物(6)	加合物(4)	23	47	15	15
实施例 13	聚合物(13)	聚合物(17)	聚合物(6)	加合物(4)	23	47	15	15
实施例 14	聚合物(1)	聚合物(7)	-	加合物(4)	30	60	-	10
实施例 15	聚合物(13)	聚合物(7)	-	加合物(4)	30	60	-	10
实施例 16	聚合物(1)	聚合物(17)	-	加合物(4)	10	80	-	10
实施例 17	聚合物(1)	聚合物(17)	-	-	20	80	-	-
实施例 18	聚合物(1)	聚合物(7)	-	加合物(3)	30	60	-	10
实施例 19	聚合物(1)	聚合物(8)	-	-	30	70	-	-
实施例 20	聚合物(1)	聚合物(9)	-	-	30	70	-	-
实施例 21	聚合物(16)	聚合物(9)	-	-	30	70	-	-
实施例 22	聚合物(16)	聚合物(9)	-	加合物(4)	30	60	-	10
实施例 23	聚合物(10)	聚合物(7)	-	-	20	80	-	-
实施例 24	聚合物(10)	聚合物(17)	-	-	20	80	-	-
实施例 25	聚合物(11)	聚合物(7)	-	-	30	70	-	-
实施例 26	聚合物(12)	聚合物(7)	-	-	20	80	-	-
实施例 27	聚合物(12)	聚合物(17)	-	-	20	80	-	-
比较例 1	聚合物(13)	聚合物(14)	-	-	30	70	-	-
比较例 2	聚合物(13)	聚合物(15)	-	-	40	60	-	-
比较例 3	聚合物(16)	聚合物(17)	聚合物(18)	加合物(1)	23	47	15	15
比较例 4	聚合物(13)	聚合物(17)	聚合物(18)	加合物(2)	23	47	15	15
比较例 5	聚合物(13)	聚合物(17)	-	加合物(2)	10	80	-	10
比较例 6	聚合物(19)	聚合物(14)	-	-	20	80	-	-
比较例 7	聚合物(20)	聚合物(14)	-	-	30	70	-	-

表 5 中“重量%”表示“质量%”。

<混凝土测试>

使用实施例 1 至 27 和比较例 1 至 7 中所示的水泥外加剂制备混凝土，并对每种混凝土的各种性能进行评价。混凝土配方的比例如表 6 所示。

5 表 6

W/C (质量%)	细集料比例 (体积%)	混合单位量 (kg/m ³)				
		空气	水	水泥	粗集料	细集料
45	48.1	45	172.0	382.2	909.8	835.1
30	42.9	45	172.0	573.3	909.8	676.6

对表 6 的说明如下。

W/C (质量%)：水/水泥×100

细集料比例 (体积%)：细集料量/（粗集料＋细集料）×100

10 水泥：混合由 Taiheiyo Cement、Sumitomo Osaka Cement 和 Ube Mitsubishi Cement 生产的三种普通硅酸盐水泥

粗集料：青森县八户出产的石灰碎石

细集料：千叶县出产的坑砂

按照上述配方，用盘状强制式搅拌机（pan forced action mixer）（转
15 速为 40 rpm；容量为 50L）来混合混凝土。混合方法如下，且每批混合 30 升混凝土。

W/C 45（当 W/C 为 45 质量%时）：同时加入粗集料、细集料和水泥，并将混合物干混 10 秒。然后，向其中加入混合有水泥外加剂的水以进行 90 秒的混合，从而生产混凝土。

20 W/C 30（当 W/C 为 30 质量%时）：同时加入细集料和水泥，并将混合物干混 10 秒。然后，向其中加入混合有水泥外加剂的水以进行 60 秒的混合。进而，向其中加入粗集料，将混合物混合 60 秒以生产混凝土。

当 W/C 为 45 质量%时的结果和当 W/C 为 30 质量%时的结果分别如表 7 和表 8 中所示。

表 7 (W/C=45%)

	*1 添加剂 重量%	*2 消泡剂 重量%	*3AE 剂 重量%	坍落度流动值			*4 坍落度流 动下降率 %	初始空气 量 体积%	*5 压缩 强度 N/mm ²	评价项目			
				初始 阶段	30 分 钟后	60 分 钟后				*6 减 水性能	*7 坍落度保 持性能	*8 状况	*9 压缩 强度
				mm	mm	mm							
实施例 1	0.18	0.007	0.01	430	405	375	-12.8	4.2	48.6	○	◎	○	○
实施例 2	0.16	0.007	0.01	405	355	325	-19.8	4.6	49.1	◎	○	○	○
实施例 3	0.16	0.005	0.01	425	415	355	-16.5	4.9	49.7	◎	○	○~△	○
实施例 4	0.19	0.005	0.01	400	370	355	-11.3	4.5	48.8	△	◎	○~△	○
实施例 5	0.16	0.005	0.01	410	375	340	-17.1	4.0	48.6	○	○	○~△	○
实施例 6	0.17	0.007	0.01	405	385	350	-13.6	4.1	50.4	○	◎	○	○
实施例 7	0.17	0.007	0.01	410	395	355	-13.4	3.9	51.3	○	◎	○	○
实施例 8	0.16	0.005	0.01	410	360	330	-19.5	4.5	50.9	○	○	○	○
实施例 9	0.18	0	0.001	420	350	335	-20.2	4.2	46.8	○	△	○	○
实施例 10	0.17	0	0.001	400	360	330	-17.5	4.8	49.5	○	○	○	○
实施例 11	0.17	0	0.001	415	370	340	-18.1	4.6	50.0	○	○	○	○
实施例 12	0.15	0	0.001	385	335	305	-20.8	4.4	51.3	◎	△	○	○
实施例 13	0.15	0	0.001	390	345	310	-20.5	4.7	51.8	◎	△	○~△	○
实施例 14	0.17	0	0	430	390	340	-20.9	4.3	53.1	○	△	○	◎
实施例 15	0.16	0	0	415	370	330	-20.5	4.5	54.0	◎	△	○~△	◎
实施例 16	0.17	0	0	395	365	330	-16.5	5.0	48.6	○	○	○	○
实施例 17	0.17	0	0	395	345	320	-19.0	5.1	47.3	○	○	○	○
实施例 18	0.18	0	0.001	405	385	345	-14.8	4.7	49.7	○	◎	○	○
实施例 19	0.18	0	0.001	420	375	340	-19.0	4.5	48.4	○	○	○	○
实施例 20	0.18	0	0.002	405	370	330	-18.5	4.2	47.9	○	○	○	○
实施例 21	0.18	0	0.002	410	380	350	-14.6	4.4	47.3	○	◎	○	○

实施例 22	0.17	0	0.002	410	375	335	-18.3	4.7	47.9	○	○	○	○
实施例 23	0.14	0	0.003	405	365	325	-19.8	4.2	49.5	◎	○	○	○
实施例 24	0.13	0	0.004	395	360	310	-21.5	4.5	48.2	○	△	○	○
实施例 25	0.15	0	0.003	415	380	335	-19.3	4.0	48.6	○	○	○	○
实施例 26	0.16	0	0.004	405	365	330	-18.5	3.8	48.2	○	○	○	○
实施例 27	0.15	0	0.003	405	350	315	-22.2	4.3	47.7	○	△	○	○
比较例 1	0.16	0	0.002	410	350	305	-25.6	5.1	45.9	○	×	×	△
比较例 2	0.18	0	0.002	405	365	320	-21.0	4.8	45.9	△	△	×	△
比较例 3	0.18	0	0.001	420	340	325	-22.6	4.4	45.0	△	△	△~×	△
比较例 4	0.17	0	0.001	410	345	305	-25.6	4.7	46.4	○	×	×	△
比较例 5	0.16	0	0.002	405	320	295	-27.2	4.2	45.5	○	×	×	△
比较例 6	0.16	0	0.002	390	310	270	-30.8	4.6	45.9	○	×	×	△
比较例 7	0.16	0	0.002	395	300	260	-34.2	4.5	46.4	○	×	×	△

对表 7 的说明如下。

“重量%”表示固体相对于 100%的水泥固体的质量比。

表 7 和表 8 中的坍落度流动值通过以下方法测量：

将通过上述生产混凝土的方法获得的新混合的混凝土（混合好的混凝土）用铲子再来回混合两次，然后测量坍落度流动值：将坍落度流动值定义为初始阶段值。此外，从混合开始起 30 分钟后和 60 分钟后用铲子再来回混合两次（恰好在开始与所加入的混合水进行混合之前），然后测量坍落度流动值：将坍落度流动值分别定义为 30 分钟后的值和 60 分钟后的值。

- 10 *1 将聚合物 A、B、C 和加合物混合后的总量
- *2 使用由 NMB 公司生产的消泡剂（商标：MICROAIR 404）
- *3 使用由 NMB 公司生产的 AE 剂（商标：MICROAIR 303）
- *4 用以下公式计算

$$\{(\text{经过 60 分钟后的坍落度流动值}) - (\text{初始坍落度流动值})\} / \text{初始坍落度流动值}$$
- 15 *5 在水中固化 7 日后的压缩强度测量值；测量按照 JIS A1108 进行
- *6 根据添加剂（*1）的用量如下评价
 ◎：小于或等于 0.16 质量%
 ○：大于 0.16 质量%并小于或等于 0.18 质量%
20 △：大于 0.18 质量%并小于或等于 0.22 质量%
 ×：大于 0.22 质量%
- *7 用坍落度流动下降率（*4）如下评价
 ◎：小于或等于-15%
 ○：大于-15%并小于或等于-20%
25 △：大于-20%并小于或等于-25%
 ×：大于-25%
- *8 混凝土状况
 ○：混合时阻力很小；轻而滑的混凝土
 △：介于○与×之间

×：混合时阻力很大；重而粘的混凝土

*9 用压缩强度（*5）如下评价

◎：大于或等于 52 (N/mm²)

○：大于或等于 47 (N/mm²)

5 △：小于 47 (N/mm²)

表 8 (W/C=30%)

	*1 添加剂 重量%	*2 消泡剂 重量%	*3 A.E. 剂 重量%	坍落度流动值			*4 坍落度流动 下降率 %	初始空气		评价项目		
				初始阶段	30 分钟后	60 分钟后		体积%	气量	*5 减水 性能	*6 坍落度保 持性能	*7 状况
				mm	mm	mm						
实施例 1	0.38	0.003	0.005	605	580	520	-14.0	5.1	△	△	△	○
实施例 2	0.35	0.003	0.005	610	565	525	-13.9	4.6	○	○	△	○
实施例 3	0.37	0.003	0.005	600	585	560	-6.7	4.8	△	△	○	○~△
实施例 4	0.40	0.004	0.005	600	595	575	-4.2	4.8	△	△	◎	○~△
实施例 5	0.34	0.002	0.005	590	575	515	-12.7	5.1	○	○	○	○~△
实施例 6	0.36	0.003	0.005	610	600	580	-4.9	5.1	△	△	◎	○
实施例 7	0.34	0.003	0.005	600	555	520	-13.3	4.5	○	○	△	○
实施例 8	0.37	0	0.004	605	585	550	-9.1	4.5	△	△	○	○
实施例 9	0.38	0	0.003	615	640	595	-3.3	4.5	△	△	◎	○
实施例 10	0.36	0	0.003	605	620	580	-4.1	4.2	△	△	◎	○
实施例 11	0.35	0	0.004	595	605	565	-5.0	4.2	○	○	◎	○
实施例 12	0.33	0	0.003	595	590	545	-8.4	4.5	○	○	○	○
实施例 13	0.32	0	0.003	605	595	540	-10.7	4.1	○	○	△	○~△
实施例 14	0.39	0	0.007	570	540	490	-14.0	3.9	△	△	△	○
实施例 15	0.37	0	0.007	585	525	500	-14.5	4.9	△	△	△	○~△
实施例 16	0.32	0	0.003	615	655	645	4.9	4.6	○	○	◎	○
实施例 17	0.33	0	0.002	605	610	590	-2.5	4.3	○	○	◎	○
实施例 18	0.39	0	0.002	595	565	540	-9.2	5.2	△	△	○	○
实施例 19	0.37	0	0.001	600	580	550	-8.3	5.0	△	△	○	○
实施例 20	0.37	0	0.002	605	590	555	-8.3	4.6	△	△	○	○
实施例 21	0.37	0	0.001	590	575	550	-6.8	4.7	△	△	○	○
实施例 22	0.35	0	0.001	615	585	555	-9.8	4.8	○	○	○	○

实施例 23	0.32	0	0.005	600	570	535	-10.8	4.5	○	△	○
实施例 24	0.30	0	0.005	610	560	530	-13.1	4.3	○	△	○
实施例 25	0.38	0	0.003	595	570	540	-9.2	4.1	○	○	○
实施例 26	0.35	0	0.003	600	575	525	-12.5	4.6	○	△	○
实施例 27	0.33	0	0.003	605	550	515	-14.9	5.1	○	△	○
比较例 1	0.32	0	0.003	605	575	525	-13.2	4.8	○	△	×
比较例 2	0.42	0	0.003	620	585	545	-12.1	4.6	×	△	×
比较例 3	0.42	0	0.003	615	685	665	8.1	4.5	△	◎	△~×
比较例 4	0.37	0	0.003	610	605	555	-9.0	4.3	△	○	×
比较例 5	0.33	0	0.003	585	520	465	-20.5	4.9	○	×	×
比较例 6	0.32	0	0.003	605	565	520	-14.0	4.2	○	△	×
比较例 7	0.32	0	0.003	600	550	505	-15.8	3.9	○	×	×

表 8 的说明如下。

“重量%”表示固体相对于 100% 的水泥固体的质量比。

*1 将聚合物 A、B、C 和加合物混合后的总量

*2 使用由 NMB 公司生产的消泡剂（商标：MICROAIR 404）

5 *3 使用由 NMB 公司生产的 AE 剂（商标：MICROAIR 303）

*4 用以下公式计算

$$\frac{\{(\text{经过 60 分钟后的坍落度流动值}) - (\text{初始坍落度流动值})\}}{\text{初始坍落度流动值}}$$

*5 根据添加剂（*1）的用量如下评价

10 ◎：小于或等于 0.30 质量%

○：大于 0.30 质量%并小于或等于 0.35 质量%

△：大于 0.35 质量%并小于或等于 0.40 质量%

×：大于 0.40 质量%

*6 用坍落度流动下降率（*4）如下评价

15 ◎：小于或等于-5%

○：大于-5%并小于或等于-10%

△：大于-10%并小于或等于-15%

×：大于-15%

*7 混凝土状况

20 ○：混合时阻力很小；轻而滑的混凝土

△：介于○与×之间

×：混合时阻力很大；重而粘的混凝土

如表 7 中所示，在配方条件为 W/C=45 质量%时，发现相对于混合
25 一种引入有 PPG（聚丙二醇）骨架的聚合物的情况，混合两种聚合物能获得更好的混凝土状况和坍落度保持性能，特别是发现可以将压缩强度提高 3%至 15%。另外，在一种聚合物中 PO（氧化丙烯）的摩尔比优选为 8 摩尔%至 15 摩尔%。另一方面，如表 8 中所示，在配方条件为 W/C=30 质量%时，发现当混合一种引入有 PPG 骨架的聚合物时具有较高的

减水性能。当混合两种聚合物时，加入量趋于增加。在一种聚合物中 PO 的摩尔比优选为 8 摩尔%至 15 摩尔%。

此外，比较例 1 至 7 是这样的实施方案，其中组合使用了未引入 PPG 骨架的聚合物，但通过与实施例进行比较，可以很清楚地发现它们的状况比较差，并且不能提供强度。

关于实施例与比较例的对应情况，分别为实施例 1 至 4 对应于比较例 1 和 2，实施例 9 至 12 对应于比较例 3 和 4，实施例 14 至 22 对应于比较例 1、2 和 5，实施例 23 至 25 对应于比较例 6，实施例 26 和 27 对应于比较例 7。

10 本申请根据 35 U.S.C. § 119 要求 2003 年 5 月 7 日提交的题目为“CEMENT ADMIXTURE”的日本专利申请 2003-128594 和 2003 年 10 月 3 日提交的题目为“CEMENT ADMIXTURE AND CEMENT ADMIXTURE COMPOSITE”的日本专利申请 2003-346161 的优先权。这些申请的全部内容以参考的形式在此引入。

15