

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-70688

(P2010-70688A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 0 8 F 20/02 (2006.01)	C 0 8 F 20/02	4 G 1 1 2
C 0 4 B 24/16 (2006.01)	C 0 4 B 24/16	4 J 0 1 1
C 0 4 B 28/02 (2006.01)	C 0 4 B 28/02	4 J 1 0 0
C 0 8 F 2/38 (2006.01)	C 0 8 F 2/38	
C 0 4 B 103/40 (2006.01)	C 0 4 B 103:40	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願2008-241572 (P2008-241572)	(71) 出願人	000004628
(22) 出願日	平成20年9月19日 (2008.9.19)		株式会社日本触媒
			大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
		(74) 代理人	100086586
			弁理士 安富 康男
		(74) 代理人	100112025
			弁理士 玉井 敬憲
		(72) 発明者	坂本 登
			大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
			日本触媒内
		(72) 発明者	湯浅 務
			大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
			日本触媒内
		Fターム(参考)	4G112 PB22
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (ポリ)アルキレングリコール鎖含有チオール重合体及びその用途

(57) 【要約】

【課題】各種性能、特に耐加水分解性能及び分散性能に著しく優れ、分散剤やセメント混和剤等の各種用途に有用な(ポリ)アルキレングリコール鎖含有チオール重合体変性単量体、該重合体を含む分散剤及びセメント混和剤、並びに、セメント組成物を提供する。

【解決手段】(ポリ)アルキレングリコール鎖を有する重合体であって、該(ポリ)アルキレングリコール鎖の少なくとも一端に硫黄原子含有基を介して結合した不飽和単量体成分由来の構成単位を含むポリマー部位を有し、上記(ポリ)アルキレングリコール鎖の末端の少なくとも一単位が、炭素数3以上のオキシアルキレン基であるか、又は、該硫黄原子含有基が、カルボニル基と該カルボニル基に結合する第三級以上の炭素原子とを有するものである。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

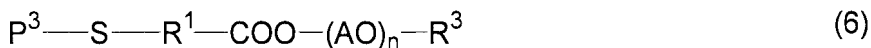
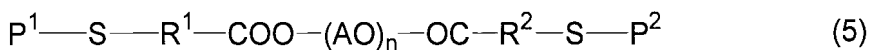
(ポリ)アルキレングリコール鎖を有する重合体であって、
 該重合体は、該(ポリ)アルキレングリコール鎖の少なくとも一端に硫黄原子含有基を介して結合した不飽和単量体成分由来の構成単位を含むポリマー部位を有し、
 該ポリマー部位を構成する不飽和単量体成分は、不飽和カルボン酸系単量体及び/又は不飽和(ポリ)アルキレングリコール系単量体を含むものであり、
 該(ポリ)アルキレングリコール鎖の末端の少なくとも一単位が、炭素数 3 以上のオキシアルキレン基であるか、又は、該硫黄原子含有基が、カルボニル基と該カルボニル基に結合する第三級以上の炭素原子とを有するものである
 ことを特徴とする(ポリ)アルキレングリコール鎖含有チオール重合体。

10

【請求項 2】

前記重合体は、下記一般式(5)又は(6)：

【化 1】



(式中、 P^1 、 P^2 及び P^3 は、同一又は異なって、不飽和カルボン酸系単量体及び/又は不飽和(ポリ)アルキレングリコール系単量体を含む不飽和単量体成分由来の構成単位を含むポリマー部位を表す。 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、有機残基を表す。 AO は、同一若しくは異なって、炭素数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上を表す。 n は、オキシアルキレン基の平均モル数を表し、1 ~ 1000 の整数である。 R^3 は、水素原子又は有機残基を表す。)で表される構造を有し、
 該一般式(5)若しくは(6)で表される構造中のエステル結合の片方又はその両方が、 R^1 、 R^2 、及び、 $(AO)_n$ からなる群より選択される少なくとも 1 種の基中の第三級以上の炭素原子と結合してなる

20

ことを特徴とする請求項 1 に記載の(ポリ)アルキレングリコール鎖含有チオール重合体。

【請求項 3】

前記重合体は、下記重合体(i) ~ (iv) からなる群より選択される少なくとも 1 種の重合体である

30

ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の(ポリ)アルキレングリコール鎖含有チオール重合体。

重合体(i)：(ポリ)アルキレングリコール鎖と、該(ポリ)アルキレングリコール鎖の片末端に硫黄原子含有基を介して結合した不飽和単量体成分由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、かつ該ポリマー部位を構成する不飽和単量体成分が、不飽和カルボン酸系単量体及び/又は不飽和(ポリ)アルキレングリコール系単量体を含む。

重合体(ii)：(ポリ)アルキレングリコール鎖と、該(ポリ)アルキレングリコール鎖の一端に硫黄原子含有基を介して結合した不飽和単量体成分由来の構成単位を含むポリマー部位とを有するブロックポリマー単位を繰り返して有し、かつ該ポリマー部位を構成する不飽和単量体成分が、不飽和カルボン酸系単量体及び/又は不飽和(ポリ)アルキレングリコール系単量体を含む。

40

重合体(iii)：(ポリ)アルキレングリコール鎖と、該(ポリ)アルキレングリコール鎖の両末端に硫黄原子含有基を介して結合した不飽和単量体成分由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、かつ該ポリマー部位を構成する不飽和単量体成分が、不飽和カルボン酸系単量体及び/又は不飽和(ポリ)アルキレングリコール系単量体を含む。

重合体(iv)：2 個の(ポリ)アルキレングリコール鎖と、該(ポリ)アルキレングリコール鎖を硫黄原子含有基を介して連結する不飽和単量体成分由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、かつ該ポリマー部位を構成する不飽和単量体成分が、不飽和カルボン

50

酸系単量体及び／又は不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体を含む。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載の（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体を含む

ことを特徴とする分散剤。

【請求項 5】

請求項 1～3 のいずれかに記載の（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体を含む

ことを特徴とするセメント混和剤。

【請求項 6】

セメントと、請求項 1～3 のいずれかに記載の（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体とを含む

ことを特徴とするセメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体及びその用途に関する。より詳しくは、分散剤やセメント混和剤等の各種用途に有用な（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体、それを含む分散剤及びセメント混和剤、並びに、セメント組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

（ポリ）アルキレングリコール鎖を含有する重合体は、その鎖長や構成するアルキレンオキシドを適宜調整することによって親水性や疎水性、立体反発等の特性が付与され、ソフトセグメントとして接着剤やシーリング剤用途、柔軟性付与成分用途、洗剤ビルダー用途等の様々な用途に広く用いられている。そして近年では、分散剤用途の他、セメント組成物、すなわち例えば、セメントに水を添加したセメントペースト、セメントペーストに細骨材である砂を混合したモルタル、モルタルに粗骨材である小石を混合させたコンクリート等に添加されるセメント混和剤用途等が検討されている。このようなセメント混和剤は、通常、減水剤等として用いられ、セメント組成物の流動性を高めてセメント組成物を減水させることにより、硬化物の強度や耐久性等を向上させる作用を発揮させることを目的として使用されている。

【0003】

従来のセメント混和剤としては、例えば、ナフタレン系やポリカルボン酸系のセメント混和剤が知られており、例えば、不飽和カルボン酸系単量体と不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体とを共重合させて得られるセメント混和剤用共重合体が開示されている（例えば、特許文献 1 参照。）。このセメント混和剤用共重合体においては、不飽和カルボン酸系単量体に由来するカルボキシル基がセメント粒子に吸着する吸着基となり、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に由来する（ポリ）アルキレングリコール鎖がセメント粒子を分散させる分散基として作用し、更にこの（ポリ）アルキレングリコール鎖の立体反発によって、ある程度高い分散性能を発揮するセメント混和剤を与えることが可能となっている。

しかしながら、セメント混和剤の使用量をより低減するために、更に高い分散性能を発揮することができるセメント混和剤の開発が求められていた。

【0004】

ところで、メルカプト基（チオール基、SH 基）は特異な反応性を有し、有機合成上有用な官能基であるため、分子中に少なくとも 1 個以上のメルカプト基を有するチオール化合物は、メルカプト基が持つ特異な反応性を利用して種々様々な用途に使用されている。例えば、従来、ソフトセグメントとして接着剤やシーリング剤用途、各種重合体への柔軟性付与成分用途等に有用であった（ポリ）アルキレングリコールの適用分野を拡大するもの

10

20

30

40

50

として、(ポリ)アルキレングリコールにメルカプト基を導入して得られるポリアルキレングリコールのチオール変性体が注目されている。

【0005】

従来の(ポリ)アルキレングリコールのチオール変性体としては、例えば、両末端又は片末端に二重結合を有するポリエーテルにチオカルボン酸を付加させた後、生成するチオエステル基を分解して得られる両末端又は片末端にメルカプト基を有するポリエーテル(例えば、特許文献2参照。)や、また、洗剤ビルダーに用いる生分解性水溶性重合体として、メルカプト基を有する化合物をポリエーテル化合物にエステル反応で導入した変性ポリエーテル化合物に対し、モノエチレン性不飽和単量体成分をブロック又はグラフト重合させて得られる重合体(例えば、特許文献3参照。)が開示されている。

10

しかしながら、これらの重合体は、昨今要望される更に高度のセメント分散性(減水性)を十分に発揮できる程度には至っていない。したがって、セメント混和剤の用途にも好適なものとすることによって、より多くの分野に有用な化合物とするための工夫の余地があった。

【特許文献1】特開2001-220417号公報

【特許文献2】特公平7-13141号公報

【特許文献3】特開平7-109487号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

20

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、各種性能、特に耐加水分解性能及び分散性能に著しく優れ、分散剤やセメント混和剤等の各種用途に有用な(ポリ)アルキレングリコール鎖含有チオール重合体、該重合体を含む分散剤及びセメント混和剤、並びに、セメント組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、(ポリ)アルキレングリコール鎖を有する重合体について種々検討するうち、不飽和カルボン酸系単量体及び/又は不飽和(ポリ)アルキレングリコール系単量体を含む不飽和単量体成分を用いて得られる重合体が、不飽和カルボン酸系単量体に由来するカルボキシル基がセメント粒子を吸着する作用を有し、不飽和(ポリ)アルキレングリコール系単量体に由来する(ポリ)アルキレングリコール鎖がセメント粒子を分散させる分散基として作用するため、ある程度高い分散性能を発揮することにまず着目した。そして、(ポリ)アルキレングリコール鎖を有し、かつ該(ポリ)アルキレングリコール鎖の少なくとも一端に硫黄原子含有基を介して当該ポリマー部位(不飽和カルボン酸系単量体及び/又は不飽和ポリアルキレングリコール系単量体を含む不飽和単量体成分から構成されるポリマー部位)を有する形態とすると、極めて高度の分散性を有する重合体となることを見いだした。また、このような重合体において、(ポリ)アルキレングリコール鎖とポリマー部位とが加水分解により切断されることがあることを見だし、(a)(ポリ)アルキレングリコール鎖の硫黄原子含有基に結合する末端の少なくとも一単位を、炭素数3以上のオキシアルキレン基とするか、又は、(b)硫黄原子含有基を、カルボニル基と該カルボニル基に結合する第三級以上の炭素原子とを有するものとする、該重合体に優れた耐加水分解性が付与され、種々の用途において該重合体の構造に由来する作用効果を十分に発現できることを見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到した。更に、このような重合体が分散剤やセメント混和剤の成分として特に好適であり、セメント組成物を調製する際にその配合量を著しく低減できるため、コンクリートを取り扱う土木・建設分野等で極めて有用なものとなることを見だし、本発明に到達したものである。

30

40

【0008】

すなわち本発明は、(ポリ)アルキレングリコール鎖を有する重合体であって、上記重合体は、該(ポリ)アルキレングリコール鎖の少なくとも一端に硫黄原子含有基を介して結

50

合した不飽和単量体成分由来の構成単位を含むポリマー部位を有し、上記ポリマー部位を構成する不飽和単量体成分は、不飽和カルボン酸系単量体及び／又は不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体を含むものであり、上記（ポリ）アルキレングリコール鎖の末端の少なくとも一単位が、炭素数３以上のオキシアルキレン基であるか、又は、該硫黄原子含有基が、カルボニル基と該カルボニル基に結合する第三級以上の炭素原子とを有するものである（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体である。

【０００９】

本発明はまた、上記（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体を含む分散剤又はセメント混和剤でもある。

本発明は更に、セメントと、上記（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体とを含むセメント組成物でもある。

以下に本発明を詳述する。

【００１０】

本発明の（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体は、（ポリ）アルキレングリコール鎖と、該（ポリ）アルキレングリコール鎖の少なくとも一端に硫黄原子含有基を介して結合した不飽和単量体成分由来の構成単位を含むポリマー部位とを有するものであるが、当該（ポリ）アルキレングリコール鎖と当該ポリマー部位との関係を模式的に示すと、下記一般式（１）で表すことができる。

【００１１】

【化１】

(PAG)-Z-(BL)

(1)

【００１２】

式中、PAGは（ポリ）アルキレングリコール鎖を表す。BLは、不飽和カルボン酸系単量体及び／又は不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体を含む不飽和単量体成分由来の構成単位を有するポリマー部位を表す。Zは、硫黄原子含有基を表す。

なお、以下では、上記一般式（１）において「PAG」で表される（ポリ）アルキレングリコール鎖を「（ポリ）アルキレングリコール鎖（１）」ともいい、「BL」で表されるポリマー部位を構成する不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体由来の（ポリ）アルキレングリコール鎖を「（ポリ）アルキレングリコール鎖（２）」ともいう。（ポリ）アルキレングリコール鎖（１）及び（２）は、実質的に直鎖状であることが好適である。

【００１３】

上記（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体の好適な形態としては、以下の重合体（i）～（iv）が挙げられ、上記（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体が、重合体（i）～（iv）からなる群より選択される少なくとも１種の重合体である形態もまた、本発明の好適な形態の１つである。

【００１４】

重合体（i）：上記一般式（１）で表される重合体、すなわち、（ポリ）アルキレングリコール鎖と、該（ポリ）アルキレングリコール鎖の片末端に硫黄原子含有基を介して結合した不飽和単量体成分由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、かつ該ポリマー部位を構成する不飽和単量体成分が、不飽和カルボン酸系単量体及び／又は不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体を含む形態の重合体。

【００１５】

重合体（ii）：下記一般式（２）；

【００１６】

【化２】

-[(PAG)-Z-(BL)]-

(2)

【００１７】

で表される重合体、すなわち、（ポリ）アルキレングリコール鎖と、該（ポリ）アルキレ

ングリコール鎖の一端に硫黄原子含有基を介して結合した不飽和単量体成分由来の構成単位を含むポリマー部位とを有するブロックポリマー単位を繰り返して有し、かつ該ポリマー部位を構成する不飽和単量体成分が、不飽和カルボン酸系単量体及び／又は不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体を含む形態の重合体。

【 0 0 1 8 】

重合体（ i i i ）：下記一般式（ 3 ）；

【 0 0 1 9 】

【 化 3 】

(BL)-Z-(PAG)-Z-(BL) (3)

10

【 0 0 2 0 】

で表される重合体、すなわち、（ポリ）アルキレングリコール鎖と、該（ポリ）アルキレングリコール鎖の両末端のそれぞれに硫黄原子含有基を介して結合した不飽和単量体成分由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、かつ該ポリマー部位を構成する不飽和単量体成分が、不飽和カルボン酸系単量体及び／又は不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体を含む形態の重合体。

【 0 0 2 1 】

重合体（ i v ）：下記一般式（ 4 ）；

【 0 0 2 2 】

【 化 4 】

20

(PAG)-Z-(BL)-Z-(PAG) (4)

【 0 0 2 3 】

で表される重合体、すなわち、2個の（ポリ）アルキレングリコール鎖と、該（ポリ）アルキレングリコール鎖を硫黄原子含有基を介して連結する不飽和単量体成分由来の構成単位を含むポリマー部位とを有し、かつ該ポリマー部位を構成する不飽和単量体成分が、不飽和カルボン酸系単量体及び／又は不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体を含む形態の重合体。

【 0 0 2 4 】

上記（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体としてはまた、その重量平均分子量が、10000以上であることが好ましく、より好ましくは20000以上、更に好ましくは30000以上、特に好ましくは40000以上である。また、30000以下であることが好ましく、より好ましくは20000以下、更に好ましくは15000以下、特に好ましくは10000以下である。

30

なお、重量平均分子量は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

【 0 0 2 5 】

上記（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体において、（ポリ）アルキレングリコール鎖（1）の鎖長は、使用する高分子開始剤や高分子連鎖移動剤等の種類に依存するため、特に限定されるものではないが、例えば、アルキレンオキシドの平均付加モル数で1～1000モルであることが好ましい。中でも、セメント混和剤に配合した場合にセメント粒子をより効果的に分散させる観点から、10モル以上が好適である。より好ましくは20モル以上、更に好ましくは45モル以上、更に好ましくは70モル以上、更に好ましくは80モル以上、更に好ましくは90モル以上、更に好ましくは100モル以上、より更に好ましくは110モル以上、特に好ましくは120モル以上、最も好ましくは140モル以上である。また、500モル以下であることが好適である。より好ましくは400モル以下、更に好ましくは350モル以下、更に好ましくは300モル以下、更に好ましくは280モル以下、より更に好ましくは250モル以下、特に好ましくは220モル以下、最も好ましくは200モル以下である。

40

【 0 0 2 6 】

上記（ポリ）アルキレングリコール鎖（1）を構成するオキシアルキレン基としては、炭

50

素数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基であることが好ましい。中でも、例えば、セメント混和剤に配合した場合にセメント粒子の分散性や親水性をより向上させる観点から、炭素数 2 ~ 8 程度の比較的短鎖のオキシアルキレン基であることが好ましい。より好ましくは、炭素数 2 ~ 4 のオキシアルキレン基であり、更に好ましくは、主として炭素数 2 のオキシアルキレン基（オキシエチレン基）から（ポリ）アルキレングリコール鎖（1）が構成されることであり、これにより、本発明の（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体がより十分に親水性となり、該重合体により十分な水溶性及びセメント粒子の分散性能が付与されることとなる。

ここで、「主として」とは、例えば、（ポリ）アルキレングリコール鎖（1）を構成する全オキシアルキレン基（アルキレングリコール単位）100モル%に対し、オキシエチレン基が、50モル%以上となることが好ましい。より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは90モル%以上である。

【0027】

上記（ポリ）アルキレングリコール鎖（1）においてはまた、例えばセメント混和剤に配合してセメント組成物を製造した場合に、その粘性やこわばり感を低減できる等の観点から、該鎖中に炭素数3以上のオキシアルキレン基を導入することが好適である。これにより、（ポリ）アルキレングリコール鎖（1）にある程度の疎水性が付与され、セメント粒子に若干の構造（ネットワーク）をもたらすことが可能となる。

【0028】

この場合、上記炭素数3以上のオキシアルキレン基の含有割合は、（ポリ）アルキレングリコール鎖（1）を構成する全オキシアルキレン基（アルキレングリコール単位）100モル%に対し、1モル%以上であることが好ましく、より好ましくは3モル%以上、更に好ましくは5モル%以上、特に好ましくは7モル%以上である。また、炭素数3以上のオキシアルキレン基を導入しすぎると、得られる重合体の疎水性が高くなりすぎ、例えば、セメント粒子の分散性能をより十分に高めることができないおそれがあるため、50モル%以下であることが好ましく、より好ましくは30モル%以下、更に好ましくは20モル%以下、特に好ましくは10モル%以下である。

【0029】

上記炭素数3以上のオキシアルキレン基としては、導入の容易さ、セメント粒子との親和性等の観点から、炭素数3~8のオキシアルキレン基が好適である。より好ましくは、炭素数3のオキシプロピレン基や炭素数4のオキシブチレン基等である。

また上記炭素数3以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもよく、ランダム状に導入されていてもよいが、（炭素数2以上のオキシアルキレン基からなる（ポリ）アルキレングリコール鎖）-（炭素数3以上のオキシアルキレン基からなる（ポリ）アルキレングリコール鎖）-（炭素数2以上のオキシアルキレン基からなる（ポリ）アルキレングリコール鎖）のようにブロック状に導入されることが好ましい。これにより、より高い分散性を発揮することが可能になる。

【0030】

本発明の（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体が上記（ポリ）アルキレングリコール鎖（2）を有する場合、その鎖長としては、オキシアルキレン基の平均付加モル数として1~300モルであることが好ましい。より好ましくは4モル以上、更に好ましくは10モル以上、更に好ましくは15モル以上、より更に好ましくは20モル以上、特に好ましくは25モル以上、最も好ましくは30モル以上である。また、より好ましくは250モル以下、更に好ましくは200モル以下、更に好ましくは150モル以下、より更に好ましくは125モル以下、特に好ましくは100モル以下、最も好ましくは75モル以下である。

【0031】

上記（ポリ）アルキレングリコール鎖（2）を構成するオキシアルキレン基としては、上記（ポリ）アルキレングリコール鎖（1）を構成する該基と同様であることが好適であり、また、その構成単位が主として炭素数2のオキシアルキレン基（オキシエチレン基）で

10

20

30

40

50

あることが好ましい。この場合のオキシエチレン基の含有量については、上述したとおりである。

また上記（ポリ）アルキレングリコール鎖（１）と同様に、上記（ポリ）アルキレングリコール鎖（２）中に炭素数３以上のオキシアルキレン基を導入することが好適であり、その好ましい形態等についても上述したとおりである。

【００３２】

上記（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体においてはまた、上記（ポリ）アルキレングリコール鎖（１）の少なくとも一端に、硫黄原子含有基を介して、不飽和単量体成分由来の構成単位を含むポリマー部位が結合することになる。

上記硫黄原子含有基としては、例えば、 $-S-R^a-COO-$ 、 $-S-R^a-CO-$ 、 $-S-R^a-CO-NH-$ 、 $-S-R^a-CO-NH-CH_2-CH_2-$ 、 $-S-R^a-$ 、 $-S-R^a-O-$ 、 $-S-R^a-N-$ 、 $-S-R^a-S-$ 等（式中、 R^a は、２価の有機残基を表す。）が挙げられる。これらの硫黄原子含有基のうち、 $-S-R^a-COO-$ 又は $-S-R^a-CO-$ 等のカルボニル基を少なくとも含む基であることがより好適である。

10

【００３３】

上記 R^a で表される２価の有機残基としては、例えば、炭素数１～１８の直鎖又は分岐鎖アルキレン基、フェニル基、アルキルフェニル基、ピリジニル基、チオフェン、ピロール、フラン、チアゾール等の芳香族基であることが好適である。中でも、反応性の観点からは、炭素数１～８の炭化水素基を含む基であることが好ましく、より好ましくは炭素数１～６の炭化水素基を含む基であり、更に好ましくは炭素数１～６の炭化水素基であり、特に好ましくは炭素数１～６の分岐アルキレン基又は炭素数６の芳香族基である。また、耐加水分解性の観点からは、炭素数２以上であることが好ましい。最も好ましくは、炭素数２～６の分岐アルキレン基又は炭素数６の芳香族基であり、例えば、メルカプトイソブチル酸又はチオサリチル酸由来の２価の有機残基である。

20

なお、 R^a は、水酸基、アミノ基、アセチルアミノ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン基、スルホニル基、ニトロ基、ホルミル基等で一部置換されていてもよい。

上記 R^a はまた、末端基が炭化水素基であることが好適であり、また、この場合、上記硫黄原子含有基がカルボニル基を有する基である場合には、 R^a で表される有機残基中の末端炭素原子と当該カルボニル基中の炭素原子とが結合することが好適である。

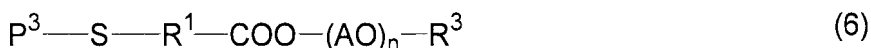
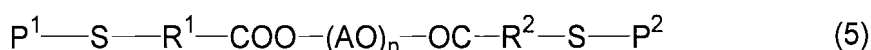
30

【００３４】

上記（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体の特に好ましい形態としては、下記一般式（５）又は（６）；

【００３５】

【化５】



40

【００３６】

（式中、 P^1 、 P^2 及び P^3 は、同一又は異なって、不飽和カルボン酸系単量体及び／又は不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体を含む不飽和単量体成分由来の構成単位を含むポリマー部位を表す。 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、有機残基を表す。 AO は、同一若しくは異なって、炭素数２～１８のオキシアルキレン基の１種又は２種以上を表す。 n は、オキシアルキレン基の平均モル数を表し、１～１０００の整数である。 R^3 は、水素原子又は有機残基を表す。）で表される構造を有する重合体である。

【００３７】

本発明の（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体はまた、（ａ）（ポリ）アルキレングリコール鎖の硫黄原子含有基に結合する末端の少なくとも一単位が、炭素数３

50

以上のオキシアルキレン基である形態か、又は、(b)硫黄原子含有基が、カルボニル基と該カルボニル基に結合する第三級以上の炭素原子とを有するものである形態、の(a)又は(b)のいずれか1以上の形態であることが適当である。

【0038】

上記(a)の形態とは、上記(ポリ)アルキレングリコール鎖(1)の末端基の少なくとも一つのアルキレングリコール単位が、炭素数3以上のオキシアルキレン基である形態である。上記炭素数3以上のオキシアルキレン基としては、例えば、炭素数3~18のオキシアルキレン基であることが好ましく、中でも、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシスチレン基、アルキルグリシジルエーテル残基等が好適である。より好ましくは、製造の容易さからオキシプロピレン基、オキシブチレン基である。

10

【0039】

上記(ポリ)アルキレングリコール鎖(1)の末端に位置する炭素数3以上のオキシアルキレン基はまた、第二級アルコール残基に由来するものが好ましい。中でも、当該第二級アルコール残基に由来する第三級以上の炭素原子と、上記一般式(5)若しくは(6)で表される構造中のエステル結合の片方又はその両方が、結合した形態であることが好適である。これによって、更に優れた耐加水分解性が付与されることになる。

なお、上記一般式(5)又は(6)で表される構造中のエステル結合とは、上記一般式(5)、(6)中の「 $-R^1-COO-$ 」で表される基中のエステル結合($-COO-$)、又は、上記一般式(5)中の $(AO)_n$ で表される末端酸素原子と「 $-OC-R^2-$ 」部位とから構成されるエステル結合($-COO-$)を意味する。

20

【0040】

上記炭素数3以上のオキシアルキレン基の導入量としては、求められる耐加水分解性の程度によるが、上記(ポリ)アルキレングリコール鎖(1)の両末端の存在数を100モル%とすると、50モル%以上であることが好ましい。より好ましくは100モル%以上であり、更に好ましくは150モル%以上であり、特に好ましくは200モル%以上である。

【0041】

上記(b)の形態においては、上記硫黄原子含有基が、カルボニル基と該カルボニル基に結合する第三級以上の炭素原子とを有するものであればよい。このような硫黄原子含有基としては、例えば、 $-S-R^b-COO-$ 、 $-S-R^b-CO-$ 、 $-S-R^b-CO-NH-$ 、 $-S-R^b-CO-NH-CH_2-CH_2-$ 等(式中、 R^b は、カルボニル基側末端に第三級以上の炭素原子を有する2価の有機残基を表す。)である形態であることが好適である。より好ましくは、 $-S-R^b-COO-$ 又は $-S-R^b-CO-$ である。

30

なお、ここでいう「カルボニル基」には、狭義のカルボニル基($-C(O)-$)のみならず、カルボキシル基中のカルボニル基や、アミド基($-N(H)-C(O)-$)も含むものとする。

上記 R^b で表される2価の有機残基としては、上記 R^a で表される2価の有機残基のうち、カルボニル基側末端に第三級以上の炭素原子を有する基であればよく、中でも、炭素数2~6の分岐アルキレン基又は炭素数6の芳香族基であることが好ましい。より好ましくは、メルカプトイソブチル酸又はチオサリチル酸由来の2価の有機残基である。

40

【0042】

本発明の(ポリ)アルキレングリコール鎖含有チオール重合体の特に好ましい形態は、上記(a)及び(b)の形態の中でも、上記一般式(5)若しくは(6)で表される構造中のエステル結合の片方又はその両方が、 R^1 、 R^2 、及び、 $(AO)_n$ からなる群より選択される少なくとも1種の基中の第三級以上の炭素原子と結合してなる形態である。

すなわち、上記一般式(5)又は(6)中の「 $-R^1-COO-$ 」部位中のエステル結合($-COO-$)、及び、上記一般式(5)中の $(AO)_n$ で表される末端酸素原子と「 $-OC-R^2-$ 」部位とから構成されるエステル結合($-COO-$)のうち、少なくとも一つのエステル結合が、 R^1 、 R^2 、及び、 $(AO)_n$ からなる群より選択される少なくとも1種の基に含まれる第三級以上の炭素原子と結合してなる形態であることが好ましい。

50

このような形態に特定することによって、耐加水分解性が更に向上され、本発明の（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体に由来する種々の作用効果が更に発揮されることになる。

【0043】

本発明の（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体において、（ポリ）アルキレングリコール鎖（１）に硫黄原子含有基を介して結合したポリマー部位としては、複数個の不飽和単量体残基から構成され、その少なくとも１種が不飽和カルボン酸系単量体（以下、「単量体（a）」ともいう。）又は不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体（以下、「単量体（b）」ともいう。）である。

このように上記（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体は、ポリマー部位において、不飽和カルボン酸系単量体由来のカルボキシル基、及び／又は、不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体由来の（ポリ）アルキレングリコール鎖（２）とを有するため、これらの相乗効果によってセメント粒子を極めて効果的に分散させることができるものと考えられる。

10

【0044】

すなわち具体的には、例えば、上記不飽和単量体成分として不飽和カルボン酸系単量体（a）を少なくとも用いる場合には、（ポリ）アルキレングリコール鎖（１）の両末端又は片末端に（硫黄原子含有基を介して）該単量体（a）由来のカルボキシル基を有するため、セメント粒子に対してカルボキシル基を介して付着し、ポリアルキレングリコール鎖（１）の立体反発によって、セメント粒子を効果的に分散させることができると考えられる。また、上記不飽和単量体成分として不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体（b）を少なくとも用いる場合には、ポリアルキレングリコール鎖（１）の両末端又は片末端に（硫黄原子含有基を介して）該単量体（b）由来のポリアルキレングリコール鎖（ポリアルキレングリコール鎖（２））を有するため、ポリアルキレングリコール鎖（１）の立体反発に、ポリアルキレングリコール鎖（２）の立体反発が加わって、その相乗効果により、セメント粒子を分散させる性能が向上すると考えられる。

20

なお、上記ポリマー部位におけるカルボキシル基の個数や、（ポリ）アルキレングリコール鎖（２）の鎖長及び個数は、使用される不飽和カルボン酸系単量体や不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体の種類や量に依存するため、特に限定されるものではない。

【0045】

30

上記（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール系重合体としてはまた、１分子中に（ポリ）アルキレングリコール鎖とメルカプト基及び／又はジスルフィド結合とを有する化合物の存在下で、不飽和カルボン酸系単量体（以下、「単量体（a）」ともいう。）及び／又は不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体（以下、「単量体（b）」ともいう。）を含む不飽和単量体成分を重合して得られるものであることが好適であり、このような重合工程を含む製造方法もまた、本発明の好適な実施形態の１つである。

なお、上記重合反応に単量体（a）を使用することにより、上記重合体に、不飽和カルボン酸系単量体由来のカルボキシル基が導入されることになり、また、上記重合反応に単量体（b）を使用することにより、不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体由来の（ポリ）アルキレングリコール鎖（２）が導入されることになる。

40

【0046】

上記重合工程において、不飽和カルボン酸系単量体（単量体（a））としては、例えば、下記式（７）；

【0047】

【化６】



50

【 0 0 4 8 】

(式中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一若しくは異なって、水素原子、メチル基又は $(CH_2)_xCOOM^2$ (ここで、 $-(CH_2)_xCOOM^2$ は、 $-COOM^1$ 又は他の $-(CH_2)_xCOOM^2$ と無水物を形成していてもよい。)を表す。 x は、0 ~ 2 の整数である。 M^1 及び M^2 は、同一若しくは異なって、水素原子、一価金属、二価金属、三価金属、第 4 級アンモニウム塩基又は有機アミン塩基を表す。)で表される化合物が好ましい。

【 0 0 4 9 】

上記一般式 (7) で表される単量体 (a) の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸系単量体；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のジカルボン酸系単量体；これらのカルボン酸の無水物又は塩 (例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、三価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩) 等が挙げられる。これらの単量体は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。これらの単量体のうち、重合性の観点から、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸及びこれらの塩が好ましく、中でも、アクリル酸、メタクリル酸及びこれらの塩がより好ましい。

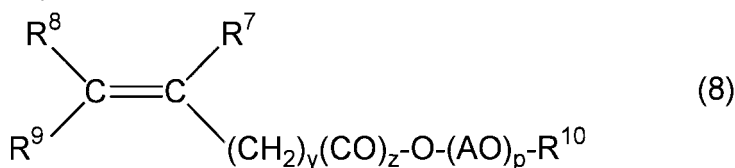
10

【 0 0 5 0 】

上記不飽和 (ポリ) アルキレングリコール系単量体 (単量体 (b)) としては、例えば、下記式 (8)；

【 0 0 5 1 】

【化 7】



20

【 0 0 5 2 】

(式中、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 R^{10} は、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す。 AO は、同一若しくは異なって、炭素数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上を表す (ここで、2 種以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもランダム状に導入されていてもよい。))。 y は、0 ~ 2 の整数である。 z は 0 又は 1 である。 p は、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1 ~ 300 の整数である。)で表される化合物が好適である。

30

【 0 0 5 3 】

上記一般式 (8) において、 R^{10} は、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表すが、該炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、例えば、炭素数 1 ~ 20 の脂肪族アルキル基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式アルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基等が挙げられる。

上記 R^{10} はまた、セメント粒子の分散性の観点から親水性基であることが好ましく、具体的には、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であることが好適である。より好ましくは、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、更に好ましくは、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。

40

【 0 0 5 4 】

上記一般式 (8) において、 $-(AO)_p-$ で表される (ポリ) アルキレングリコール鎖は、上述した (ポリ) アルキレングリコール鎖 (2) に相当し、その好ましい形態等については上述したとおりである。

【 0 0 5 5 】

上記一般式 (8) で表される単量体 (b) の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、1 - ペタノール、1 - ヘキサノール、オクタノール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素

50

数 1 ~ 20 の飽和脂肪族アルコール類、アリルアルコール、メタリルアルコール、クロチルアルコール、オレイルアルコール等の炭素数 3 ~ 20 の不飽和脂肪族アルコール類、シクロヘキサノール等の炭素数 3 ~ 20 の脂環式アルコール類、フェノール、フェニルメタノール（ベンジルアルコール）、メチルフェノール（クレゾール）、p-エチルフェノール、ジメチルフェノール（キシレノール）、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、フェニルフェノール、ナフトール等の炭素数 6 ~ 20 の芳香族アルコール類のいずれかに、炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを付加することによって得られるアルコキシポリアルキレングリコール類と、（メタ）アクリル酸やクロトン酸とのエステル化物；炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを重合したポリアルキレングリコール類と（メタ）アクリル酸、クロトン酸とのエステル化物；等を挙げることができ、これらは、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。これらの不飽和エステル類のうち、（メタ）アクリル酸のアルコキシポリアルキレングリコール類のエステルが好ましい。

10

【0056】

上記単量体（b）の具体例としてはまた、ビニルアルコール、アリルアルコール、メタリルアルコール、3-ブテン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール、2-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-1-オール、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等の不飽和アルコールに、アルキレンオキシドを 1 ~ 300 モル付加した化合物を挙げることができ、これらは、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。これらの不飽和エーテル類のうち、（メタ）アリルアルコール、3-メチル-3-ブテン-1-オールを用いた化合物が好ましい。

20

なお、上記不飽和エステル類及び不飽和エーテル類において、アルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドから選択される 1 種又は 2 種以上のアルキレンオキシドを用いることが好適である。2 種以上のアルキレンオキシドを付加させる場合、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれであってもよい。

【0057】

上記重合工程で使用される不飽和単量体成分としてはまた、上記単量体（a）及び／又は単量体（b）の他に、共重合可能な単量体（以下、「単量体（c）」ともいう。）を含んでいてもよい。上記単量体（c）としては、以下の 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

30

マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類と、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアルコール、炭素数 2 ~ 18 のグリコール若しくはこれらのグリコールの付加モル数 2 ~ 300 のポリアルキレングリコール、又は、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアルコールに炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを付加してなるアルキレンオキシドの付加モル数 2 ~ 300 のアルコキシポリアルキレンオキシドとのモノエステル、ジエステル類；

上記不飽和ジカルボン酸類と、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミン及び炭素数 2 ~ 18 のグリコールの片末端アミノ化物、又は、これらのグリコールの付加モル数 2 ~ 300 のポリアルキレングリコールの片末端アミノ化物とのモノアミド、ジアミド類；

40

【0058】

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸類と、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアルコール、炭素数 2 ~ 18 のグリコール若しくはこれらのグリコールの付加モル数 2 ~ 300 のポリアルキレングリコール、又は、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアルコールに炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを付加してなるアルキレンオキシドの付加モル数 2 ~ 300 のアルコキシポリアルキレングリコールとのエステル類；

上記不飽和モノカルボン酸と、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミン及び炭素数 2 ~ 18 のグリコールの片末端アミノ化物、又は、これらのグリコールの付加モル数 2 ~ 300 のポリアルキレングリコールの片末端アミノ化物とのアミド類；

50

【 0 0 5 9 】

スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸アクリルアミド、2-メチルプロパンスルホン酸メタクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びに、これらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；

アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリルアルキルアミド、メタクリルアルキルアミド等の不飽和アミド類；

ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート等の不飽和アミノ化合物類；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；

メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等の炭素数3～20のアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類；

スチレン等の芳香族ビニル類；等。

【 0 0 6 0 】

上記不飽和単量体成分における単量体(a)、単量体(b)及び単量体(c)の質量比((a)/(b)/(c)の質量比率)としては、単量体(a)が主成分である場合には、50～99/50～1/0～40であることが好ましく、より好ましくは55～95/45～5/0～40、更に好ましくは60～90/40～10/0～40、特に好ましくは65～85/35～15/0～40である。また、単量体(b)が主成分である場合には、1～50/99～50/0～40であることが好ましく、より好ましくは2～40/98～60/0～40、更に好ましくは5～30/95～70/0～40、特に好ましくは7.5～25/92.5～75/0～40である。

【 0 0 6 1 】

上記重合工程はまた、1分子中に(ポリ)アルキレングリコール鎖とメルカプト基及び/又はジスルフィド結合とを有する化合物の存在下で行われることになるが、当該化合物の使用により、上記重合体中に(ポリ)アルキレングリコール鎖(1)が導入されることになる。すなわち、上記重合体が有する(ポリ)アルキレングリコール鎖(1)は、1分子中に(ポリ)アルキレングリコール鎖とメルカプト基及び/又はジスルフィド結合とを有する化合物が有する(ポリ)アルキレングリコール鎖に由来するものである。

ここで、(ポリ)アルキレングリコール鎖(1)の量と、単量体(a)、単量体(b)及び単量体(c)の使用量との関係は、(単量体(a)+単量体(b)+単量体(c))の和を100%とした際の(ポリ)アルキレングリコール鎖(1)の比率(単位は質量%)として表すと、単量体(a)が主成分である場合には、50～99であることが好ましく、より好ましくは55～95、更に好ましくは60～90、特に好ましくは65～85である。また、単量体(b)が主成分である場合には、0.5～50であることが好ましく、より好ましくは1～45、更に好ましくは2～40、より更に好ましくは3～35、特に好ましくは4～30、最も好ましくは5～25である。

【 0 0 6 2 】

上記1分子中に(ポリ)アルキレングリコール鎖とメルカプト基及び/又はジスルフィド結合とを有する化合物としては、例えば、(ポリ)アルキレングリコール鎖と少なくとも1個以上のメルカプト基及び/又はジスルフィド結合とがカルボニル基を含む有機残基を介して結合した構造を有する化合物であって、かつ、(a)(ポリ)アルキレングリコール鎖の末端の少なくとも一単位が、炭素数3以上のオキシアルキレン基であるか、又は、(b)カルボニル基を含む有機残基が、カルボニル基側末端に第三級以上の炭素原子を有するものである形態の化合物が好適である。

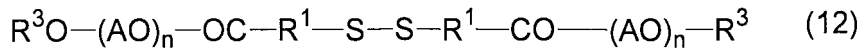
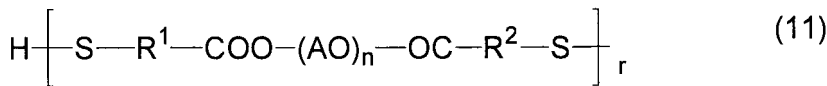
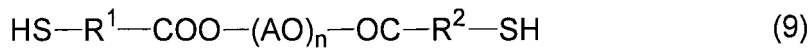
【 0 0 6 3 】

このような化合物として具体的には、例えば、下記一般式(9)で表されるジエステル化合物、下記一般式(10)で表されるモノエステル化合物、下記一般式(11)で表されるジエステル化合物のr量体、下記一般式(12)で表されるモノエステルの二量体等であって、かつ(a)又は(b)のいずれか1以上を満たす形態のものが好適である。中で

も、下記一般式(9)若しくは(10)で表される化合物、又は、それを含む混合物であって、かつ(a)又は(b)のいずれか1以上を満たす形態のものがより好ましい。

【0064】

【化8】



【0065】

上記一般式(9)～(12)中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、2価の有機残基を表す。 R^3 は、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。 AO は、同一若しくは異なって、炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上を表す(ここで、2種以上のオキシアルキレン基は、ブロック状に導入されていてもランダム状に導入されていてもよい。)。nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1～1000の整数である。rは、2以上の整数を表す。

【0066】

上記一般式(9)～(12)において、 R^1 及び R^2 で表される2価の有機残基としては、上述した R^a と同様の形態であることが好適である。

また上記(AO)_nで表される(ポリ)アルキレングリコール鎖は、上述した(ポリ)アルキレングリコール鎖(1)に相当し、その好ましい形態等については上述したとおりである。また、上記(9)～(12)中の R^1 及び/又は R^2 やnを適宜調整することにより、(AO)_nで表される(ポリ)アルキレングリコール鎖(1)が、上記化合物(すなわち、1分子中に(ポリ)アルキレングリコール鎖とメルカプト基及び/又はジスルフィド結合とを有する化合物)100質量%中、50質量%以上占めるようにすることが好適である。これにより、上記化合物におけるAOの寄与率が高くなることから、上記化合物の特性を、AOを適宜選択することによって容易に調節することが可能となる。より好ましくは80質量%以上である。

【0067】

上記一般式(9)で表される化合物(チオール変性単量体ともいう。)としては、例えば、(ポリ)アルキレングリコール鎖の両末端の-OH基に、1分子中にカルボキシル基又は水酸基とメルカプト基とを有する化合物(以下、「チオール基含有化合物」ともいう。)を、p-トルエンスルホン酸等の酸触媒を用いてエステル化させた後、必要に応じてアルカリを用いて酸触媒の中和工程を行い、更に脱溶媒工程を行うことにより製造することができる。この場合、上記一般式(9)で表される化合物が主として生成され、上記一般式(10)～(12)で表される化合物が副次的に生成する。

上記チオール基含有化合物としては、例えば、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、メルカプトイソブチル酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、メルカプトステアリン酸、メルカプト酢酸、メルカプト酪酸、メルカプトオクタン酸、メルカプト安息香酸、メルカプトニコチン酸、システイン、N-アセチルシステイン、メルカプトチアゾール酢酸等のメルカプト基含有カルボン酸(メルカプトカルボン酸)や、メルカプトエタノール等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、1分子中にカルボキシル基とメルカプト基とを有する化合物、すなわちメルカプトカルボン酸が好適であり、特に、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、メルカプトイソブチル酸、チオサリチル酸が好適である。

【0068】

上記反応は、酸化防止剤の存在下で行われることが好ましい。これにより、原料のチオー

10

20

30

40

50

ル基含有化合物（より好ましくはメルカプトカルボン酸）と、生成物である上記一般式（9）で表される化合物とについて、ジスルフィド化合物や、上記一般式（11）及び（12）で表される多量体の生成を抑制することができる。

【0069】

上記酸化防止剤としては、通常使用される酸化防止剤を使用すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、フェノチアジン及びその誘導体；ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、メトキノン、ブチルヒドロキノン、ブチルカテコール、ナフトヒドロキノン、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、トコフェロール、トコトリエノール、カテキン等のフェノール系化合物；トリ-p-ニトロフェニルメチル、ジフェニルピクリルヒドロジン、ピクリン酸等のニトロ化合物；ニトロソベンゼン、クペロン等のニトロソ化合物；ジフェニルアミン、ジ-p-フルオロフェニルアミン、N-(3-N-オキシアニリノ-1,3-ジメチルブチリデン)アニリンオキシド等のアミン系化合物；TEMPOラジカル(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy)、ジフェニルピクリルヒドラジル、ガルビノキシル、フェルダジル等の安定ラジカル；アルコール酸やエリソルビン酸及びその塩又はエステル；ジチオベンゾイルジスルフィド；塩化銅(II)；メルカプトエタノール、ジチオスレイトール、グルタチオン等のチオール類；Tris(2-carboxyethyl)phosphine塩酸塩等が挙げられ、これらは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。中でも、ラジカル捕捉剤や重合禁止剤としての機能をより有効に発揮できる化合物である、フェノチアジン及びその誘導体、フェノール系化合物、アスコルビン酸やエリソルビン酸及びそのエステルが好適であり、フェノチアジン、ヒドロキノン、メトキノンがより好適である。

10

20

【0070】

上記一般式（10）で表される化合物（チオール変性単量体ともいう。）としては、例えば、一方の末端を保護したポリアルキレングリコールの-OH基に、チオール基含有化合物を、p-トルエンスルホン酸等の酸触媒を用いてエステル化させた後、必要に応じて、アルカリを用いて酸触媒の中和工程を行い、更に脱溶媒工程を行うことにより製造することもできる。この場合、上記一般式（10）で表される化合物が主として生成され、上記一般式（12）で表される化合物が副次的に生成する。エステル化に際して、必要に応じて、フェノチアジン等の酸化防止剤を用いてもよい。

なお、上記エステル化反応に使用可能なチオール基含有化合物としては、上記一般式（9）で表される化合物の説明において上述したとおりである。

30

【0071】

上記一般式（9）～（12）で表される化合物はまた、上記（a）又は（b）を満たすものが好ましいが、上記（a）及び（b）の両方を満たすものであってもよい。

上記（a）の形態において、上記炭素数3以上のオキシアルキレン基については上述したとおりである。

上記（a）の形態の化合物の中でも、(AO)_nで表される（ポリ）アルキレングリコール鎖（1）の末端の少なくとも一単位が、第二級アルコール残基に由来する炭素数3以上のオキシアルキレン基であり、かつ該第二級アルコール残基に由来する第三級以上の炭素原子と、上記一般式（9）～（12）で表される構造中のエステル結合の片方又はその両方とが、結合してなる形態であることが好適である。

40

【0072】

すなわち上記一般式（9）～（12）で表される化合物の特に好ましい形態は、構造中のエステル結合の片方又はその両方が、R¹、R²、及び、(AO)_nからなる群より選択される少なくとも1種の基中の第三級以上の炭素原子と結合してなる形態である。つまり、上記一般式（9）～（12）中の「-R¹-COO-」部位中のエステル結合（-COO-）、及び、上記一般式（9）又は（11）中の(AO)_nで表される末端酸素原子と「-OC-R²-」部位とから構成されるエステル結合（-COO-）のうち、少なくとも一つのエステル結合が、R¹、R²、及び、(AO)_nからなる群より選択される少なくとも1種の基に含まれる第三級以上の炭素原子と結合してなる形態であることが好まし

50

い。

これにより、得られる本発明の（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体の耐加水分解性が更に向上され、該重合体に由来する種々の作用効果が更に発揮されることになる。

【0073】

また上記（AO） n で表される（ポリ）アルキレングリコール鎖の末端に炭素数3以上のオキシアルキレン基を導入する方法としては、通常の手法を用いればよく、例えば、（ポリ）アルキレングリコール鎖（1）の原料となる（ポリ）アルキレングリコール（又は、アルコキシ（ポリ）アルキレングリコール、アミノキシ（ポリ）アルキレングリコール、若しくは、それらの化合物の（ポリ）アルキレングリコールにカルボキシル基を導入した化合物が有する（ポリ）アルキレングリコール）に、炭素数3以上のアルキレンオキシドを付加することにより、これらの基を導入することができる。

この付加反応の際には、炭素数3以上のオキシアルキレン基（より好ましくは第二級アルコール残基）の導入率を高めるために、触媒としてアルカリ金属、アルカリ土類金属及びそれらの酸化物又は水酸化物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を用いることが好ましい。より好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムであり、最も好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。

また付加反応の際の反応温度は、導入率を高めるために50～200であることが好ましい。より好ましくは70～170、更に好ましくは90～150、特に好ましくは100～130である。

【0074】

ここで、上述したように、上記（a）の形態の化合物の特に好ましい形態は、（ポリ）アルキレングリコール鎖（1）の末端の少なくとも一単位が、第二級アルコール残基に由来する炭素数3以上のオキシアルキレン基であり、かつ該第二級アルコール残基に由来する第三級以上の炭素原子と、上記一般式（9）～（12）で表される構造中のエステル結合の片方又はその両方とが、結合してなる形態である。このような形態の化合物は、上記付加反応において、炭素数3以上のアルキレンオキシドとして第二級アルコール残基に由来するものを使用し、触媒として、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物を用いて、低温で反応させることにより、優先的に製造することができる。用いる触媒としては、より好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムであり、最も好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。また、反応温度は50～200であることが好ましい。より好ましくは70～170、更に好ましくは90～150、特に好ましくは100～130である。

【0075】

上記（b）の形態においては、上記 R^1 及び/又は R^2 で表される2価の有機残基が、カルボニル基側末端に第三級以上の炭素原子を有することになるが、このような有機残基は、上述した R^b に相当する。

なお、上記一般式（9）～（12）で表される化合物が上記（b）を満たすものである場合、このような化合物としては、上記一般式（9）又は（10）で表される化合物の製造方法において、チオール基含有化合物として、カルボキシル基側に第三級以上の炭素原子を有するメルカプトカルボン酸を用いることにより製造することができる。このようなメルカプトカルボン酸としては、例えば、メルカプトイソブチル酸、チオサリチル酸が好適である。

【0076】

上記（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体の製造に、上記一般式（9）で表される化合物又は該化合物を含む混合物（上記一般式（10）～（12）で表される化合物を含む）を使用した場合、チオール基（メルカプト基）から熱、光、放射線等を使用して発生したラジカル、若しくは、必要に応じて別に使用した重合開始剤によって発生したラジカルが、チオール基に連鎖移動するか、又は、ジスルフィド結合を開裂させ、オキ

シアルキレン基からなる（ポリ）アルキレングリコール鎖（１）の両末端に、硫黄原子含有基を介して、単量体が次々に付加し、当該重合体が形成されることになる。

【００７７】

この場合、 n 個のオキシアルキレン基からなる（ポリ）アルキレングリコール鎖（１）の両末端に、硫黄原子含有基を介して、単量体（ a ）由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体（ b ）由来の p 個のオキシアルキレン基からなる（ポリ）アルキレングリコール鎖（２）を有する構成単位と、単量体（ c ）を使用した場合には更に単量体（ c ）由来の構成単位とを有する重合体が主として生成する。それ以外に、上記重合体の構造が２回又はそれ以上繰り返されている重合体や、単量体（ a ）由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体（ b ）由来の p 個のオキシアルキレン基からなる（ポリ）アルキレングリコール鎖（２）を有する構成単位と、単量体（ c ）を使用した場合には更に単量体（ c ）由来の構成単位とを有する重合体が副次的に生成する。更に、単量体（ a ）と単量体（ b ）との重合体や、単量体（ a ）と単量体（ b ）と単量体（ c ）との重合体が生成することもある。

10

【００７８】

このような生成物について、上述した重合体（ i ）～（ iv ）の分類を用いて示すと、上記一般式（９）で表される化合物又は該化合物を含む混合物（上記一般式（１０）～（１２）で表される含む）の存在下で重合反応を行う場合、単量体（ a ）と単量体（ b ）とを使用するか、又は、単量体（ a ）と単量体（ b ）と単量体（ c ）とを使用すると、重合体（ iii ）及び重合体（ $iiii$ ）が重合体混合物として生成する。

20

【００７９】

上記一般式（９）で表される化合物の使用量と、単量体（ a ）、単量体（ b ）及び単量体（ c ）の使用量との関係は、（単量体（ a ）＋単量体（ b ）＋単量体（ c ））の和を１００％とした際の上記一般式（９）で表される化合物の比率（単位は質量％）として表すと、単量体（ a ）が主成分である場合には、５０～９９であることが好ましく、より好ましくは５５～９５、更に好ましくは６０～９０、特に好ましくは６５～８５である。また、単量体（ b ）が主成分である場合には、０．５～５０であることが好ましく、より好ましくは１～４５、更に好ましくは２～４０、より更に好ましくは３～３５、特に好ましくは４～３０、最も好ましくは５～２５である。

【００８０】

また上記（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体の製造に、上記一般式（１０）で表される化合物又は該化合物を含む混合物（上記一般式（１２）で表される化合物を含む）を使用した場合、チオール基（メルカプト基）から熱、光、放射線等を使用して発生したラジカル、若しくは、必要に応じて別に使用した重合開始剤によって発生したラジカルが、チオール基に連鎖移動するか、又は、ジスルフィド結合を開裂させ、オキシアルキレン基からなる（ポリ）アルキレングリコール鎖（１）の両末端に、硫黄原子含有基を介して、単量体が次々に付加し、当該重合体が形成されることになる。

30

【００８１】

この場合、 n 個のオキシアルキレン基からなる（ポリ）アルキレングリコール鎖（１）の一端に、硫黄原子含有基を介して、単量体（ a ）由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体（ b ）由来の p 個のオキシアルキレン基からなる（ポリ）アルキレングリコール鎖（２）を有する構成単位と、単量体（ c ）を使用した場合には更に単量体（ c ）由来の構成単位とを有する重合体が主として生成する。それ以外に、単量体（ a ）由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体（ b ）由来の p 個のオキシアルキレン基からなる（ポリ）アルキレングリコール鎖（２）を有する構成単位と、単量体（ c ）を使用した場合には更に単量体（ c ）由来の構成単位とを有するポリマー部位の両末端に、硫黄原子含有基を介して、 n 個のオキシアルキレン基からなる（ポリ）アルキレングリコール鎖（１）が結合した重合体や、単量体（ a ）由来のカルボキシル基を有する構成単位と、単量体（ b ）由来の p 個のオキシアルキレン基からなる（ポリ）アルキレングリコール鎖（２）を有する構成単位と、単量体（ c ）を使用した場合には更に単量体（ c ）由来の構成単位

40

50

とを有する重合体が副次的に生成する。更に、単量体 (a) と単量体 (b) との重合体や、単量体 (a) と単量体 (b) と単量体 (c) との重合体が生成することもある。

【0082】

このような生成物について、上述した重合体 (i) ~ (iv) の分類を用いて示すと、上記一般式 (10) で表される化合物又は該化合物を含む混合物 (上記一般式 (12) で表される化合物を含む) の存在下で重合反応を行う場合、単量体 (a) と単量体 (b) とを使用するか、又は、単量体 (a) と単量体 (b) と単量体 (c) とを使用すると、重合体 (i) 及び重合体 (iv) が重合体混合物として生成する。

【0083】

上記一般式 (10) で表される化合物の使用量と、単量体 (a)、単量体 (b) 及び単量体 (c) の使用量との関係は、(単量体 (a) + 単量体 (b) + 単量体 (c)) の和を 100% とした際の上記一般式 (10) で表される化合物の比率 (単位は質量%) として表すと、単量体 (a) が主成分である場合には、50 ~ 99 であることが好ましく、より好ましくは 55 ~ 95、更に好ましくは 60 ~ 90、特に好ましくは 65 ~ 85 である。また、単量体 (b) が主成分である場合には、0.5 ~ 50 であることが好ましく、より好ましくは 1 ~ 45、更に好ましくは 2 ~ 40、より更に好ましくは 3 ~ 35、特に好ましくは 4 ~ 30、最も好ましくは 5 ~ 25 である。

【0084】

上記重合工程には、上記一般式 (9) で表される化合物若しくは該化合物を含む混合物、又は、上記一般式 (10) で表される化合物若しくは該化合物を含む混合物以外に、通常使用されるラジカル重合開始剤を併用してもよい。ラジカル重合開始剤としては、既知のあらゆるラジカル重合開始剤が使用可能である。

【0085】

上記重合開始剤の使用量は、上記一般式 (9) 又は (10) で表される化合物の種類や量に応じて適宜調節すればよく、特に限定されるものではないが、ラジカル重合開始剤が重合する単量体に対して少なすぎると、ラジカル濃度が低すぎて重合反応が遅くなり、逆に多すぎると、ラジカル濃度が高すぎて、メルカプト基やジスルフィド結合からの重合より単量体からの重合が優先し、ブロックポリマーの収率が充分とはならないおそれがある。それゆえ、ラジカル重合開始剤の使用量は、不飽和単量体成分 100 モル% に対して、好ましくは 0.001 モル% 以上、より好ましくは 0.01 モル% 以上、更に好ましくは 0.1 モル% 以上、特に好ましくは 0.2 モル% 以上であり、また、好ましくは 10 モル% 以下、より好ましくは 5 モル% 以下、更に好ましくは 2 モル% 以下、特に好ましくは 1 モル% 以下である。

【0086】

上記重合工程において、水を溶媒に用いて溶液重合を行う場合には、重合後に不溶成分を除去する必要がないため、水溶性のラジカル重合開始剤を用いることが好適である。

例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオンアミジン) 二塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2, 2' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 二塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2 - (カルバモイルアゾ) イソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物、2, 4' - アゾビス {2 - メチル - N - [2 - (1 - ヒドロキシブチル)] プロピオンアミド} 等のアゾアミド化合物、4, 4' - アゾビス (4 - シアノ吉草酸) と (アルコキシ) ポリエチレングリコールとのエステル等のマクロアゾ化合物等の水溶性アゾ開始剤；等が使用される。これらの重合開始剤は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。これらの重合開始剤のうち、メルカプト基やジスルフィド結合からラジカルを発生させやすい水溶性アゾ開始剤が好適である。

【0087】

この際、亜硫酸水素ナトリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、メタ二亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム、モール塩等の Fe (II) 塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物、ヒドロキシルアミン塩酸塩、チオ尿素、L - アスコルビン酸又はその塩、エリソ

10

20

30

40

50

ルビン酸又はその塩若しくはエステル等の促進剤（還元剤）を併用することもできる。これらの促進剤（還元剤）は、単独で用いても２種以上を併用してもよい。特に、過酸化水素と有機系還元剤との組み合わせが好ましく、有機系還元剤としては、Ｌ－アスコルビン酸又はその塩、Ｌ－アスコルビン酸エステル、エリソルビン酸又はその塩、エリソルビン酸エステル等が好適である。なお、促進剤（還元剤）の使用量は、特に限定されるものではないが、例えば、併用される重合開始剤１００モル％に対して、好ましくは１０モル％以上、より好ましくは２０モル％以上、更に好ましくは５０モル％以上であり、また、好ましくは１０００モル％以下、より好ましくは５００モル％以下、更に好ましくは４００モル％以下である。

【００８８】

上記重合工程において、低級アルコール類、芳香族若しくは脂肪族炭化水素類、エステル類、ケトン類を溶媒に用いて溶液重合を行う場合、又は、塊状重合を行う場合には、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド等のパーオキシド；ｔ－ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物、２，２’－アゾビス（Ｎ－ブチル－２－メチルプロピオンアミド）等のアゾアミド化合物、２，２’－アゾビス〔２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン〕二塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）等のアゾ化合物、４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）と（アルコキシ）ポリエチレングリコールとのエステル等のマクロアゾ化合物；等がラジカル重合開始剤として使用される。これらの重合開始剤は、単独で用いても

10

20

【００８９】

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。なお、促進剤の使用量は、特に限定されるものではないが、例えば、併用する重合開始剤１００モル％に対して、好ましくは１０モル％以上、より好ましくは２０モル％以上、更に好ましくは５０モル％以上であり、また、好ましくは１０００モル％以下、より好ましくは５００モル％以下、更に好ましくは４００モル％以下である。

【００９０】

上記重合工程において、水と低級アルコールとの混合溶媒を用いる場合には、上記ラジカル重合開始剤、又は、上記ラジカル重合開始剤と促進剤との組合せの中から適宜選択して用いることができる。

30

【００９１】

上記重合反応には、上記一般式（９）又は（１０）で表される化合物以外に、連鎖移動剤を併用してもよい。使用可能な連鎖移動剤としては、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、３－メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、２－メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤；イソプロピルアルコール等の２級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸及びその塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等）、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸及びその塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜二チオン酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等）の低級酸化物及びその塩；等の通常使用される親水性連鎖移動剤が挙げられる。

40

【００９２】

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

なお、上記連鎖移動剤としては、１種又は２種以上使用することができ、また、親水性連鎖移動剤と疎水性連鎖移動剤とを組み合わせ用いてもよい。

【００９３】

50

上記連鎖移動剤の使用量は、上記一般式(9)又は(10)で表される化合物の種類や量に応じて適宜調節すればよく、特に限定されるものではないが、不飽和単量体成分の合計モル数100モル%に対して、好ましくは0.1モル%以上、より好ましくは0.25モル%以上、更に好ましくは0.5モル%以上であり、また、好ましくは20モル%以下、より好ましくは15モル%以下、更に好ましくは10モル%以下である。

【0094】

上記重合工程としては、溶液重合や塊状重合等の方法により行うことができる。溶液重合は、回分式でも連続式でもそれらの2種以上の組み合わせでも行うことができる。また、重合の際、必要に応じて使用される溶媒としては、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族又は脂肪族炭化水素類；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0095】

上記重合工程において、重合温度は、使用する溶媒や重合開始剤の種類に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではないが、好ましくは0℃以上、より好ましくは30℃以上、更に好ましくは50℃以上、更に好ましくは70℃以上であり、また、好ましくは150℃以下、より好ましくは120℃以下、更に好ましくは100℃以下、更に好ましくは90℃以下である。

20

また不飽和単量体成分の反応容器への添加方法としては特に限定されず、例えば、全量を反応容器に初期に一括投入する方法；全量を反応容器に分割又は連続投入する方法；一部を反応容器に初期に投入し、残りを反応容器に分割又は連続投入する方法；のいずれであってもよい。また、ラジカル重合開始剤や連鎖移動剤は、反応容器に初めから仕込んでよく、反応容器へ滴下してもよく、また、目的に応じてこれらを組み合わせてもよい。

【0096】

上記重合工程において、所定の分子量の共重合体を再現性よく得るには、重合反応を安定に進行させることが必要であることから、溶液重合する場合には、使用する溶媒の25における溶存酸素濃度を5ppm以下の範囲とすることが好ましい。より好ましくは4ppm以下、更に好ましくは2ppm以下、最も好ましくは、1ppm以下である。なお、溶媒に単量体を添加後、窒素置換等を行う場合には、単量体をも含んだ系の溶存酸素濃度を上記範囲内とすることが好ましい。

30

【0097】

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

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

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

40

(3) 容器内に入れた溶媒に窒素等の不活性ガスを長時間バブリングする。

(4) 溶媒を一旦沸騰させた後、窒素等の不活性ガス雰囲気下で冷却する。

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

【0098】

上記重合反応により得られた重合体は、取り扱い性の観点から、水溶液状態で弱酸性以上のpH範囲に調整しておくことが好ましい。より好ましくは、pH4以上、更に好ましくはpH5以上、特に好ましくはpH5.5以上である。一方、重合反応をpHが7を超える条件で行ってもよいが、その場合、重合率の低下が起こると同時に、重合性が充分とは

50

ならず分散性能が低下するため、酸性から中性のpH範囲で共重合反応を行うことが好ましい。より好ましくはpH7以下である。このように重合系がpH7以下になる好ましい重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物等の水溶性アゾ開始剤、過酸化水素、過酸化水素と有機系還元剤との組み合わせを用いることが好ましい。

従って、低いpHで重合反応を行った後にアルカリ性物質を添加してより高いpHに調整することが好ましい。

【0099】

好適な実施形態として、具体的には、pH6未満で共重合反応を行った後にアルカリ性物質を添加してpH6以上に調整する方法；pH5未満で共重合反応を行った後にアルカリ性物質を添加してpH5以上に調整する方法；pH5未満で共重合反応を行った後にアルカリ性物質を添加してpH6以上に調整する方法等が挙げられる。pHの調整は、例えば、一価金属又は二価金属の水酸化物や炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン等のアルカリ性物質を用いて行うことができる。また、pHを下げる必要がある場合、特に、重合の際にpHの調整が必要な場合は、例えば、リン酸、硫酸、硝酸、アルキルリン酸、アルキル硫酸、アルキルスルホン酸、（アルキル）ベンゼンスルホン酸等の酸性物質を用いてpHの調整を行うことができ、これらの酸性物質の中では、pH緩衝作用がある点等からリン酸が好ましい。また、反応終了後、必要ならば濃度調整を行うこともできる。

【0100】

上記重合工程により得られた重合体混合物は、必要に応じて、個々の重合体を単離する工程に付してもよいが、作業効率や製造コスト等の観点から、個々の重合体を単離することなく、例えば、分散剤（特にセメント混和剤）等の各種用途に使用することができる。

なお、このように上記（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体を含む分散剤及びセメント混和剤もまた、本発明の1つである。

以下、代表的な分散剤として、セメント混和剤について説明する。

【0101】

本発明のセメント混和剤において、上記（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体の配合量としては、所望の分散性能に応じて適宜調節すればよいが、例えば、固形分換算で、セメント混和剤の全質量100質量%に対して、50質量%以上であることが好適である。より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上、特に好ましくは80質量%以上である。

上記セメント混和剤には、必要に応じて、上記重合体以外にポリカルボン酸系重合体を配合してもよい。その際、配合量は、上記重合体／ポリカルボン酸系重合体の比率（単位は質量%）で、90/10～10/90とすることが好適である。より好ましくは80/20～20/80、更に好ましくは70/30～30/70、特に好ましくは60/40～40/60である。

【0102】

上記セメント混和剤にはまた、必要に応じて、消泡剤（（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物やジエチレングリコールヘブチルエーテル等）や、ポリアルキレンイミン（エチレンイミンやプロピレンイミン等）等のポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物を配合することができる。

【0103】

上記セメント混和剤には更に、従来公知のセメント混和剤の1種又は2種以上含んでもよい。従来公知のセメント混和剤としては、従来公知のポリカルボン酸系混和剤及び分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系混和剤が好ましい。これらの従来公知のセメント混和剤を併用することにより、セメントの銘柄やロット番号によらず、安定した分散性能を発揮するセメント混和剤となる。

【0104】

上記スルホン酸系混和剤は、主にスルホン酸基によってもたらされる静電的反発によりセ

メントに対する分散性を発現する混和剤であって、従来公知の各種スルホン酸系混和剤を用いることができるが、分子中に芳香族基を有する化合物であることが好ましい。例えば、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、メチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、アントラセンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等のポリアルキルアールスルホン酸塩系；メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等のメラミンホルマリン樹脂スルホン酸塩系；アミノアールスルホン酸 - フェノール - ホルムアルデヒド縮合物等の芳香族アミノスルホン酸塩系；リグニンスルホン酸塩、変性リグニンスルホン酸塩等のリグニンスルホン酸塩系；ポリスチレンスルホン酸塩系等の各種スルホン酸系混和剤が挙げられる。水 / セメント比が高いコンクリートの場合には、リグニンスルホン酸塩系の混和剤が好適に使用され、一方、より高い分散性能が要求される水 / セメント比が中程度のコンクリートの場合には、ポリアルキルアールスルホン酸塩系、メラミンホルマリン樹脂スルホン酸塩系、芳香族アミノスルホン酸塩系、ポリスチレンスルホン酸塩系等の混和剤が好適に使用される。なお、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系混和剤は、単独で用いても２種類以上を併用してもよい。

10

【 0 1 0 5 】

上記セメント混和剤としてはまた、上記のスルホン酸系混和剤以外に、オキシカルボン酸系化合物を併用することができる。オキシカルボン酸系化合物を含有させることにより、高温の環境下においても、より高い分散保持性能を発揮することができる。

上記オキシカルボン酸系化合物としては、炭素数 4 ~ 10 のオキシカルボン酸又はその塩が好ましく、オキシカルボン酸系化合物としてグルコン酸又はその塩を使用することが好ましい。

20

【 0 1 0 6 】

上記セメント混和剤としては更に、必要に応じて、下記の (1) ~ (1 1) に例示するような従来公知のセメント添加剤 (材) と併用してもよい。

- (1) 水溶性高分子物質
- (2) 高分子エマルジョン
- (4) 早強剤・促進剤
- (5) オキシアルキレン系以外の消泡剤
- (6) A E 剤
- (7) その他界面活性剤
- (8) 防水剤
- (9) 防錆剤
- (1 0) ひび割れ低減剤
- (1 1) 膨張材

30

【 0 1 0 7 】

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

【 0 1 0 8 】

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

40

【 0 1 0 9 】

上記セメント混和剤は、各種水硬性材料、すなわち、セメントや石膏等のセメント組成物

50

やそれ以外の水硬性材料に用いることができる。このような水硬性材料と水と本発明のセメント混和剤とを含有し、更に必要に応じて、細骨材（砂等）や粗骨材（碎石等）を含む水硬性組成物の具体例としては、例えば、セメントペースト、モルタル、コンクリート、プラスター等が挙げられる。

【0110】

上記水硬性組成物の中では、水硬性材料としてセメントを使用するセメント組成物が最も一般的であり、該セメント組成物としては、本発明のセメント混和剤、セメント及び水を必須成分として含有することが好適である。このようなセメント組成物もまた、本発明の1つである。すなわち、セメントと、上記（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール系重合体とを含むセメント組成物もまた、本発明の1つである。

10

【0111】

本発明のセメント組成物において、セメントとしては特に限定されず、例えば、ポルトランドセメント（普通、早強、超早強、中庸熟、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形）、各種混合セメント（高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント）、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント（1クリンカー速硬性セメント、2クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント）、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント（低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ビーライト高含有セメント）、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント（都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を原料として製造されたセメント）等が挙げられ、更に、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏を添加してもよい。また、骨材としては、砂利、碎石、水砕スラグ、再生骨材等以外に、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハイアルミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材が使用可能である。

20

【0112】

上記セメント組成物において、その1 m³当りの単位水量、セメント使用量及び水/セメント比としては、単位水量が好ましくは100 kg/m³以上、185 kg/m³以下、より好ましくは120 kg/m³以上、175 kg/m³以下であり、使用セメント量が好ましくは200 kg/m³以上、800 kg/m³以下、より好ましくは250 kg/m³以上、800 kg/m³以下であり、水/セメント比（質量比）が好ましくは0.1以上、0.7以下、より好ましくは0.2以上、0.65以下であり、貧配合から富配合まで幅広く使用可能である。本発明のセメント混和剤は、高減水率領域、すなわち、水/セメント比（質量比）= 0.15以上、0.5以下（好ましくは0.15以上、0.4以下）といった水/セメント比の低い領域においても使用可能である。更に、単位セメント量が多く水/セメント比が小さい高強度コンクリートや、単位セメント量が300 kg/m³以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。

30

【0113】

上記セメント組成物における本発明の（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体の配合割合としては、例えば、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、固形分換算でセメント質量の0.01質量%以上、10質量%以下とすることが好ましい。これにより、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上等の各種の好ましい諸効果をもたらされる。0.01%未満であると、性能的に充分とはならないおそれがあり、また、10質量%を超えると、分散性を向上させる効果が実質的に飽和することに加え、必要以上に本発明のセメント混和剤を使用することになり、製造コストが上昇することがある。より好ましくは、0.02質量%以上、5質量%以下、更に好ましくは0.05質量%以上、3質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以上、2.0質量%以下である。

40

【0114】

上記セメント組成物は、高減水率領域においても高い分散性と分散保持性能を有し、かつ、低温時においても十分な初期分散性と粘性低減性とを発揮し、優れたワーカビリティを

50

有することから、レディーミクストコンクリート、コンクリート２次製品（プレキャストコンクリート）用のコンクリート、遠心成形用コンクリート、振動締め固め用コンクリート、蒸気養生コンクリート、吹付けコンクリート等に有効であり、更に、中流動コンクリート（スランプ値が２２～２５ｃｍの範囲のコンクリート）、高流動コンクリート（スランプ値が２５ｃｍ以上で、スランプフロー値が５０～７０ｃｍの範囲のコンクリート）、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材等の高い流動性を要求されるモルタルやコンクリートにも有効である。

【発明の効果】

【０１１５】

本発明の（ポリ）アルキレングリコール鎖含有チオール重合体は、上述の構成よりなり、各種性能、特に耐加水分解性能及び分散性能に著しく優れ、分散剤やセメント混和剤等の各種用途に有用なものである。また、このような重合体を用いれば、セメント組成物を調製する際にその配合量を低減できるので、セメントの優れた特性を損なうことがなく、コンクリートを取り扱う土木・建設分野等で多大の貢献をなすものである。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【０１１６】

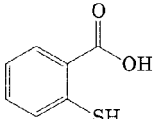
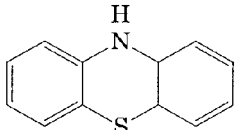
以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「％」は「質量％」を意味するものとし、また、表中の「－」は測定・分析していないこと、又は、表記の成分を使用していないことを意味するものとする。

20

本明細書に記載の各略号について、表１に示す。

【０１１７】

【表 1】

略号	種類	メーカー	化合物名	構造	分子量
APS	開始剤 (過硫酸系)	和光純薬	過硫酸アンモニウム	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	228.20
V-50	開始剤 (アゾ系)	和光純薬	2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン アミジン)2塩酸塩	$(\text{NH})=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{N}-$ $\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$	271.19
H_2O_2	開始剤	和光純薬	過酸化水素		
L-AS	開始剤 (還元剤)	和光純薬	L-アスコルビン酸		176.12
MPA又は 3-MPA	チオール基 含有化合物	和光純薬	3-メルカプトプロピオン酸	$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	106.14
MiBA	チオール基 含有化合物	東京化成	メルカプトイソブチル酸	$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	120.17
TSA	チオール基 含有化合物	和光純薬	チオサリチル酸		154.19
PTS($\cdot 1\text{H}_2\text{O}$)	酸触媒	和光純薬	p-トルエンスルホン酸(1水和物)	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}(\cdot 1\text{H}_2\text{O})$	(190.22)
PTZ	酸化防止剤 重合禁止剤	和光純薬	フェノチアジン		199.27
PAO又は PAG	モノマー原料	合成	ポリアルキレンオキシド ポリアルキレングリコール	$\text{HO}-(\text{R}-\text{O})_n-\text{H}$: Rはアルキル基	
MPEG又は PGM	モノマー原料	合成	メキシポリエチレングリコール	$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$	
IPN	モノマー原料	クラレ	3-メチル-3-ブテン-1-オール	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	86.13
(S)MAA	モノマー	日本触媒	メタクリル酸(ナトリウム)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ 又はNa塩	86.088 (108.07)
(S)AA	モノマー	日本触媒	アクリル酸(ナトリウム)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ 又はNa塩	72.06 (94.042)
PGM-nE	モノマー	合成	メキシポリエチレン グリコールメタクリレート	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$	
IPN-n	モノマー	合成	イソプレノール nEO付加物	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$	

【0118】

まず、ポリアルキレングリコール(「PAG」とも称す。)、エステル化合物(「PAGチオール」とも称す。)、(ポリ)アルキレングリコール鎖含有チオール重合体及び比較重合体のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)分析条件・解析条件及び液体クロマトグラフィー(LC)分析条件・解析条件について説明する。また、PAGチオール、(ポリ)アルキレングリコール鎖含有チオール重合体及び比較重合体の固形分を求める測定法についても説明する。

【0119】

<GPC分析法>

原料PAGは、下記条件で数平均分子量(Mn)を分析し、このMnから、PAG中のオキシアルキレン基(AO)の平均付加モル数(AO繰り返し単位数)を算出した。また、実施例で得た本発明重合体及び比較例で得た比較重合体の重量平均分子量及び数平均分子量は、以下のような測定条件を用いて測定した。

装置: Waters Alliance(2695)

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

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

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

溶離液：水10999g、アセトニトリル6001gの混合溶媒に酢酸ナトリウム三水合物115.6gを溶解し、更に酢酸でpH6.0に調整した溶液を使用した。

校正曲線作成用標準物質：ポリエチレングリコール（ピークトップ分子量（Mp）272500、219300、107000、50000、24000、12600、7100、4250、1470）

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

流量：1.0mL/min

カラム温度：40

測定時間：45分

試料液注入量：100μL（PAG、PAGチオールは試料濃度0.4質量%、重合体は試料濃度0.5質量%の溶離液溶液）

【0120】

<GPC解析条件（重合体の分析：G-3）>

得られたRIクロマトグラムにおいて、ポリマー溶出直前・溶出直後のベースラインにおいて平らに安定している部分を直線で結び、ポリマーを検出・解析した。ただし、単量体、単量体由来の不純物、PAGチオール由来と思われる低分子量体ピーク等がポリマーピークに一部重なって測定された場合、それらとポリマーの重なり部分の最凹部において垂直分割して重合体部と単量体部とを分離し、重合体部のみの分子量・分子量分布を測定した。重合体部とそれ以外が完全に重なり分離できない場合はまとめて計算した。

重合体純分の計算：

RI検出器によるピーク面積の比より、下記のようにして計算した。

重合体純分 = (重合体ピーク面積) / (重合体ピーク面積 + 重合体以外のピーク面積)

【0121】

<LC分析法>

LCによる分析法の一例を示す。但し、PAGチオールの構造によってはこの条件で分析できないものがあり、その際は適宜LCカラムや溶離液等の条件を変更して分析を行った。

装置：Waters Alliance (2695)

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

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

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

溶離液：アセトニトリル / 100mM酢酸イオン交換水溶液 = 40 / 60（質量%）の混合物に30%NaOH水溶液を加えてpH4.0に調整した溶液を使用した

流量：0.6mL/min

カラム温度：40

試料液注入量：100μL（試料濃度1質量%の溶離液溶液）

【0122】

<LC解析条件：PAGチオールの分析>

総エステル化率の計算：

RI検出器によるピーク面積の比より、下記のようにして計算した。

総エステル化率 = (モノエステルピーク面積 + ジエステルピーク面積) / (原料PAG面積 + モノエステルピーク面積 + ジエステルピーク面積)

ジエステル / 総エステル比の計算：

10

20

30

40

50

R I 検出器によるピーク面積の比より、下記のようにして計算した。

ジエステル / 総エステル比 = (ジエステルピーク面積) / (モノエステルピーク面積 + ジエステルピーク面積)

なお、ここでのモノエステルとは、モノチオール変性単量体であり、ジエステルとは、ジチオール変性体である。

【0123】

< 固形分の測定法 >

試料約 0.5 g をアルミ皿に量り採り、水約 1 g で希釈して均一に広げた。窒素雰囲気下、130℃で1時間乾燥させ、デシケーター中で放冷した後、乾燥後質量を量った。乾燥前後の質量差により固形分（不揮発分）濃度を計算した。

PAGチオールや、重合体の水溶液の濃度としては、特に断りがない限り、上記の手順で測定した固形分を用いた。

【0124】

(PAG)

原料 PAG (PAG No. G-3、G-12、G-13 及び G-14) について、表 2 に示す。

【0125】

【 表 2 】

PAG No.	種類	(EO)/(AO)wt	メーカー	型番	Mw	Mn	Mw/Mn	純度	(AO)n	測定法	末端2級OH率
G-3	PEG	100%	Aldrich	373001	4770	4656	1.02	98.36%	105.8	GPC	0%
G-12	PEG	100%	合成品	400	4143	4072	1.02	98.64%	92.5	GPC	0%
G-13	G-12のPEG+4PO	94.6%	合成品	—	—	4304	—	—	96.5	重量	94.1%
G-14	G-12のPEG+4BO	93.4%	合成品	—	—	4360	—	—	96.5	重量	92.9%

【 0 1 2 6 】

10

20

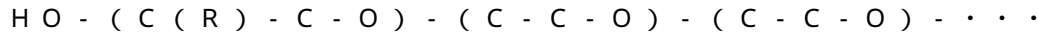
30

40

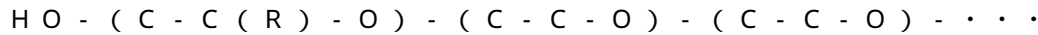
50

表 2 中、「PEG」とはポリエチレングリコールを意味する（以下、同様である。）。また、「(EO)/(AO)wt」とは、PAGを構成する全アルキレンオキシド(AO)100質量%中のエチレンオキシドの質量割合を意味し、「末端2級OH率」とは、PAGの末端に位置する第2級アルコール残基に由来する水酸基数を、PAGの全末端の水酸基数で除した値(%)、すなわち「末端2級OH率(%) = 末端第2級OH基数 / 全末端のOH基数」を意味し、NMRで分析可能である。

ここで、PAGの末端が第2級アルコール残基に由来する基である場合の構造を模式的に示すと、例えば、下記式：



(Rは、有機残基を表す。)となり、また、PAGの末端が第1級アルコール残基に由来するものである場合の構造は、例えば、下記式：



のように示される。

【0127】

表 2 中、G-12～G-14のPAGは、特開2002-173593号公報に記載の方法によって合成した。すなわち、以下のようにして合成した。なお、原料アルコールの沸点が低く減圧脱水できない場合は、別途アルコールの一部をナトリウムアルコキシドに調整して反応を行った。また、AO(アルキレンオキシド)付加数が多く反応が1段で終了できないポリアルキレングリコールについては、所定のAO付加数になるまで同様の手順を繰り返して合成した。

(1) ポリアルキレングリコールの合成法(エチレンオキシドの付加)

原料アルコール、及び、仕上がり重量に対して500ppmの水酸化ナトリウム(30%水溶液)を、攪拌器を備えた耐圧反応容器に仕込んだ。オイルバスを用いて反応系内を100に加温し、系内に窒素をゆっくりとバブリングしながら、真空ポンプで2時間100 Torrに減圧し、水分を留去した。反応器内を150に加温し、窒素を導入して内圧を0.2MPaに調整した。反応器内温を150±2に保ちながら、所定量のエチレンオキシドを添加した。但し、反応器内圧は0.8MPaを超えないように、反応器内のエチレンオキシド分圧は50%を超えないようにした。エチレンオキシドの添加終了後、反応器内を1時間150に保ち、反応を完結させた。

(2) ポリアルキレングリコールの合成法(プロピレンオキシド、ブチレンオキシドの付加)

反応温度を125とした以外は、(1)と同様の手順で行った。

【0128】

比較製造例P13、製造例P26～P30

(PAGチオールの製造)

表4-1～4-2に示すように、所定のPAG、チオール基含有化合物(1分子中にカルボキシル基又は水酸基とメルカプト基とを有する化合物)、酸触媒及び酸化防止剤を原料として、所定の仕込み量(単位:g)を仕込み、所定の反応温度・反応時間で、チオール変性単量体(PAGチオール)を調製した。得られた生成物の主成分の構造等を表4-4に示す。

また表4-1中の製法1は、以下の通りである。

【0129】

<製法1>

(1) エステル化工程

ジムロート冷却管付の水分定量受器、テフロン(登録商標)製の攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、ガラス保護管付温度センサーを備えたガラス製反応器内に原料を仕込んだ。水分定量受器をシクロヘキサン(溶媒)で満たした後、反応系内を攪拌しながら、還流するまで加温した。反応系内の温度が110±5になるように途中でシクロヘキサンを加えながら所定時間加温し、脱水エステル化反応を行った。

なお、反応時間は、理論脱水量への到達及びLCとGPCの分析結果により決定した。

(2) 脱溶媒工程

エステル化工程後、固化しないように攪拌しながら反応溶液を60℃以下に放冷した後、所定量の30% NaOH水溶液と水の混合物を速やかに反応器内に投入した。次に、この反応溶液を約70℃まで昇温し、還流が落ち着いてから徐々に約100℃まで加温してシクロヘキサンを留去した。溶媒留去後、加温を停止し、放冷しながら窒素を30 mL / 分で90分バブリングして残存シクロヘキサンを除去し、チオール変性単量体(PAGチオール)の水溶液を得た。

(3) ^1H -NMR分析

PAGチオールのエステル化工程後のサンプルを一部採取し、溶媒を重クロロホルムに置換して ^1H -NMRスペクトルを測定した。

(i) 測定条件

機器: Varian 400 MHz - NMR Unity plus

溶媒: CDCl_3 (TMSを0.05 vol %含有)

温度: 30

積算: 32回

(ii) 結果

下記表3のようになった。

【0130】

【表3】

	Sample	ppm	Peak	Proton
reactant	3-MPA	2.5	t	$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{S}-$
reactant	3-MPA	2.8	t	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{S}-$
reactant	PEG	3.5	m	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$
product	T-9	2.5	t	$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{S}-$
product	T-9	2.9	t	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{S}-$
product	T-9	3.5	m	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$
product	T-9	4.2	t	$-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-$

【0131】

表3より、原料由来のピーク位置が一部シフトし、エステル結合由来のピークが生成したことから、目的物であるPEGと3-MPAのエステル化物が生成したことを確認した。なお、表3では、比較製造例P13で得たT-9についての解析結果しか記載していないが、製造例P26～P30で得た生成物も同様の解析結果となる。

【0132】

比較製造例P13、製造例P26～P30について、エステル化工程後の反応粗生成物の総エステル化率、ジエステル/総エステル、及び、チオール変性単量体純分をそれぞれ分析した。また、脱溶媒工程後に得られたチオール変性単量体(PAGチオール)の総エステル化率、ジエステル/総エステル、及び、チオール変性単量体純分をそれぞれ分析した。その結果を表4-3に示す。

【0133】

10

20

30

40

【表 4 - 1】

	製法	実験条件										中和・脱溶媒工程	
		エステル化工程											
		原料 PAG	PAG 種類	PAG (n)	チオール基 含有化合物 種類	チオール基含 有化合物 mol比 対OH基	PTS・ 1H ₂ Owt% 対(PAG +チオール基 含有化合物)	PTZppm 対(PAG +チオール 基含有化 合物)	反応 温度 /°C	反応 時間 /h	中和 /PTS mol%	脱溶媒時 濃度	
比較製造例P13	1	G-3	PEG	105.8	3-MPA	110%	2.0%	500	110	38.0	95%	60%	
製造例P26	1	G-3	PEG	105.8	MIBA	110%	2.0%	500	110	54.0	95%	50%	
製造例P27	1	G-3	PEG	105.8	TSA	110%	2.0%	500	110	300.0	95%	50%	
製造例P28	1	G-13	PEG+4PO(※)	92+4(※)	3-MPA	110%	2.0%	500	110	66.0	95%	50%	
製造例P29	1	G-14	PEG+4BO(※)	92+4(※)	3-MPA	110%	2.0%	500	110	66.5	95%	50%	
製造例P30	1	G-14	PEG+4BO(※)	92+4(※)	3-MPA	130%	2.0%	500	110	66.5	95%	50%	

※この場合、「(PO)₂-(EO)₉₂-(PO)₂」又は「(BO)₂-(EO)₉₂-(BO)₂」のように、両末端にPO又はBOが導入される。

【表 4 - 2】

	仕込量							PAGチオール No.
	釜仕込				中和			
	原料 PAG	チオール 基含有化 合物	PTS ・1H ₂ O	PTZ	シクロヘキサン	30% NaOH	水	
比較製造例P13	290.00	14.54	6.09	0.1523	15.23	4.06	190.41	T-9
製造例P26	250.00	14.20	5.28	0.1321	13.21	3.52	252.09	T-36
製造例P27	250.00	18.21	5.36	0.1341	13.41	3.57	255.61	T-37
製造例P28	250.00	13.56	5.27	0.1318	13.18	3.51	251.38	T-38
製造例P29	250.00	13.39	5.27	0.1317	13.17	3.51	251.25	T-39
製造例P30	250.00	15.82	5.32	0.1329	13.29	3.54	251.17	T-40

【 0 1 3 5 】

【表 4 - 3】

	エステル化後分析値			脱溶媒後分析値		
	LC		GPC	LC		GPC
	総エステル 化率	ジエステル /総エステル	単量体 純分	総エステル 化率	ジエステル /総エステル	単量体 純分
比較製造例P13	99.9%	90.0%	93.8%	98.7%	91.2%	92.5%
製造例P26	95.4%	85.3%	92.8%	96.8%	84.8%	92.2%
製造例P27	88.8%	58.1%	88.1%	79.9%	50.4%	87.8%
製造例P28	98.9%	86.6%	89.3%	97.9%	85.6%	84.3%
製造例P29	93.4%	87.6%	89.6%	92.5%	86.7%	82.0%
製造例P30	99.2%	96.1%	91.9%	97.8%	97.2%	91.2%

【 0 1 3 6 】

【表 4 - 4】

	PAGチオール No.	PAG (_n)	チオール基 含有化合物 種類	PAGチオール主成分の構造
比較製造例P13	T-9	105	MPA	
製造例P26	T-36	105	MiBA	
製造例P27	T-37	105	TSA	
製造例P28	T-38	92+4PO	MPA	
製造例P29	T-39	92+4BO	MPA	
製造例P30	T-40	92+4BO	MPA	

※「Me」とは、メチル基を意味し、「Et」とは、エチル基を意味する。

10

20

30

40

【 0 1 3 7 】

比較例 F 9 3、実施例 F 9 5 ~ F 9 7

((ポリ) アルキレングリコール鎖含有チオール重合体)

50

次に、比較製造例 P 1 3、製造例 P 2 6、P 2 8 又は P 2 9 で得られたチオール変性単量体（P A G チオール）を用いて、不飽和カルボン酸系単量体としての（メタ）アクリル酸と、不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体としてのポリアルキレンエチレングリコール系モノマー（以下、「P E G モノマー」ともいう。）とを重合して得られる重合体の実施例及び参考例について説明する。

表 5 - 1 ~ 5 - 2 に記載する重合条件で重合体を合成した。各重合体についての分析結果は表 5 - 1 に記載する通りである。

なお、これらの実施例及び比較例では、重合体の組成は、S M A A 換算（不飽和カルボン酸系単量体を N a O H で完全中和した場合）の質量比で表しており、P A G チオールは外割で考慮しているので、合計は 1 0 0 % になっていない。

【 0 1 3 8 】

【表 5 - 1】

	重合体 No.	重合条件													重合体		
		PAGチオール		PEGモノマー	開始剤	開始剤	組成 (wt)			温度 /°C	反応時間	GPC					
		種類	EO mol	種類	種類	mol% 対モノマー	SMAA	PEG モノマー	PAG チオール	モノマー滴下/ 開始剤滴下/ 熟成時間	Mw	Mp	Mn	純分		解析法	
比較例F93	B-136	F-1	T-9	105.8	PGM25E	V50	0.20%	17.5	82.5	10	80	4/5/1	47238	44583	23766	96.6%	G-3
実施例F95	B-138	F-1	T-36	105.8	PGM25E	V50	0.20%	17.5	82.5	10	80	4/5/1	46492	44944	24224	96.6%	G-3
実施例F96	B-139	F-1	T-38	92±4	PGM25E	V50	0.20%	17.5	82.5	10	80	4/5/1	44419	43901	23438	96.5%	G-3
実施例F97	B-140	F-1	T-39	92±4	PGM25E	V50	0.20%	17.5	82.5	10	80	4/5/1	43222	40365	22928	96.4%	G-3

【表 5 - 2】

	重合体 No.	仕込量												
		滴下モノマー					滴下移動剤		滴下開始剤		反応器仕込			
		SMAA /g	MAA /g	PEGモノマー /g	PAGチオール /g	水 /g	NaOH /g	PAGチオール /g	水 /g	開始剤 /g	水 /g	PEGモノマー /g	酸モノマー /g	水 /g
比較例F93	B-136	3.32	23.79	156.43	18.96	78.75	1.10	—	—	0.237	44.76	—	—	123.75
実施例F95	B-138	3.32	23.79	156.43	18.96	78.75	1.10	—	—	0.237	44.76	—	—	123.75
実施例F96	B-139	3.32	23.79	156.43	18.96	78.75	1.10	—	—	0.237	44.76	—	—	123.75
実施例F97	B-140	3.32	23.79	156.43	18.96	78.75	1.10	—	—	0.237	44.76	—	—	123.75

また表中の製法 F - 1 は、以下の通りである。

< 製法 F - 1 >

単量体溶液として、所定量の単量体、PAGチオール、水酸化ナトリウムの水溶液を調製した。開始剤溶液として、所定量の開始剤水溶液を調製した。

ジムロート冷却管、テフロン（登録商標）製の攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、窒素ガス導入管、温度センサーを備えたガラス製反応器内に所定量の水を仕込み、250rpmで攪拌下、窒素ガスを100～200mL/minで導入しながら所定温度まで加温した。続いて、所定量の単量体溶液を4時間、開始剤溶液を5時間かけて反応器内に滴下し、滴下完了後、所定温度で1時間保持して重合反応を完結させた。室温まで冷却後、必要に応じて、30%NaOH水溶液を加えてpHを調整し、重合体の水溶液を得た。

10

【0141】

なお、上述した製法 F - 1 において得られた重合体は、（ポリ）アルキレングリコール鎖（1）の両末端に硫黄原子含有基を介して結合したポリマー部位を有し、該ポリマー部位が不飽和カルボン酸系単量体（メタクリル酸）由来のカルボキシル基と、不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体（メトキシポリエチレングリコールメタクリレート）由来の（ポリ）アルキレングリコール鎖（2）とを有する重合体（iii）を主成分とし、（ポリ）アルキレングリコール鎖（1）の片末端に硫黄原子含有基を介して結合したポリマー部位（前記と同様の構造）を有する重合体（i）と、（ポリ）アルキレングリコール鎖（1）の片末端に硫黄原子含有基を介して結合したポリマー部位（前記と同様の構造）を有する構成単位を、繰り返しして有する重合体（ii）と、ポリマー部位（前記と同様の構造）の両末端に硫黄原子含有基を介して結合した（ポリ）アルキレングリコール鎖（1）を有する重合体（iv）とを、少量含む混合物であった。

20

【0142】

比較例 F 9 3 及び実施例 F 9 5 ～ F 9 7 で得た重合体について、以下のようにして加水分解性能（保存安定性能）を評価した。

< 加水分解性（60）試験方法 >

比較例 F 9 3 で得た比較重合体 B - 1 3 6、実施例 F 9 5 で得た重合体 B - 1 3 8、実施例 F 9 6 で得た重合体 B - 1 3 9、又は、実施例 F 9 7 で得た重合体 B - 1 4 0 を 4 5 質量%含む水溶液を各々準備し、該重合体水溶液の pH 値を、5.5、6又は7の3段階に設定した。この1重合体につき3種類の重合体水溶液について、液温60℃にて0～135日間保存した場合の重量平均分子量（Mw）、ピークトップ分子量（Mp）、数平均分子量（Mn）及び重合体純分を経時的に測定した。また、pH調整直後（保存0日）を基準とする重量平均分子量（Mw）の低下率を算出した。保存期間中、重合体水溶液の液温は60℃に維持した。結果を表6-1～6-4に示す。また、表6-1～6-4に記載のMw低下率をpH値ごとに対比したグラフを図1～3に示す。

30

【0143】

【表 6 - 1】

比較例F93

重合体 No.	pH	Days	Mw	Mp	Mn	ポリマー純分(%)	Mw低下率(%)
B-136	pH5.5	0	48527	45837	24204	96.48	0.0
		3	45884	43925	23088	96.84	5.8
		7	44818	43910	21940	96.51	8.3
		14	43190	39512	21038	94.63	12.4
		28	38865	38111	18902	95.90	24.9
		42	38343	38545	18230	95.68	26.6
		56	35605	35887	17154	96.01	36.3
		84	33639	33174	15535	95.67	44.3
		135	29764	30081	13698	94.36	63.0
B-136	pH6	0	48605	45895	24447	96.66	0.0
		3	46208	44565	23031	96.69	5.2
		7	44703	43338	22246	96.38	8.7
		14	38792	38470	16984	94.80	25.3
		28	38970	38398	19437	95.40	24.7
		42	38813	38701	18881	95.17	25.2
		56	35783	35309	17223	94.52	35.8
		84	33766	33407	15331	94.07	43.9
		135	29288	29517	13670	92.58	66.0
B-136	pH7	0	48527	45837	24204	96.48	0.0
		3	38394	37866	17507	96.18	26.4
		7	36830	36412	16902	96.22	31.8
		14	34852	34554	16643	95.56	39.2
		28	33368	33613	15306	95.50	45.4
		42	33755	34508	15997	95.22	43.8
		56	31656	32454	14254	94.70	53.3
		84	31453	31956	14137	94.91	54.3
		135	28259	28600	12960	93.32	71.7

【 0 1 4 4 】

【表 6 - 2】

実施例F95

重合体 No.	pH	Days	Mw	Mp	Mn	ポリマー純分(%)	Mw低下率(%)
B-138	pH5.5	0	47783	45886	25022	96.81	0.0
		3	44295	43453	22633	96.77	7.9
		7	44644	43786	22240	96.56	7.0
		14	43537	40011	22632	95.97	9.8
		28	41854	39473	21373	96.32	14.2
		42	41673	40826	20380	95.38	14.7
		56	39799	39091	20271	95.89	20.1
		84	37029	36855	18151	95.75	29.0
		135	32369	33086	15893	94.20	47.6
B-138	pH6	0	47411	46054	24304	96.62	0.0
		3	44406	43329	23081	96.48	6.8
		7	45061	43889	22972	96.31	5.2
		14	43775	40239	22142	95.69	8.3
		28	42681	39701	22189	95.59	11.1
		42	41533	39520	20991	95.05	14.2
		56	40766	39542	21343	94.86	16.3
		84	38915	37879	19663	94.48	21.8
		135	33087	33274	16979	92.78	43.3
B-138	pH7	0	47086	46249	23679	96.23	0.0
		3	45179	43667	23136	96.07	4.2
		7	45421	45461	22807	96.16	3.7
		14	44415	40382	23216	96.24	6.0
		28	43014	39416	22376	95.37	9.5
		42	41713	39332	21655	95.51	12.9
		56	40875	39306	21018	94.74	15.2
		84	38248	37582	19416	94.89	23.1
		135	33097	33604	17019	92.78	42.3

【 0 1 4 5 】

10

20

30

40

【表 6 - 3】

実施例F96

重合体 No.	pH	Days	Mw	Mp	Mn	ポリマー純分(%)	Mw低下率(%)
B-139	pH5.5	0	45880	45627	23853	96.34	0.0
		3	42654	39707	21252	96.04	7.6
		7	42892	43007	21874	96.33	7.0
		14	40960	39858	19490	95.80	12.0
		28	39586	38989	20875	96.09	15.9
		42	40158	39857	20294	95.88	14.2
		56	38211	37913	19763	95.86	20.1
		84	34610	35054	17930	96.48	32.6
		135	30565	31418	15390	94.27	50.1
B-139	pH6	0	45661	41518	23405	96.23	0.0
		3	43038	42914	22740	96.55	6.1
		7	43083	43346	22299	96.10	6.0
		14	42560	39796	23310	96.39	7.3
		28	40682	39458	21318	95.63	12.2
		42	41456	40864	21246	94.74	10.1
		56	39159	38829	20597	94.21	16.6
		84	37279	37167	19140	95.26	22.5
		135	32098	32886	16446	92.89	42.3
B-139	pH7	0	45413	41296	23616	96.45	0.0
		3	42516	42789	22430	96.46	6.8
		7	42799	39561	22223	96.59	6.1
		14	42098	39687	22691	96.77	7.9
		28	40689	39195	21629	95.7	11.6
		42	41779	40356	21554	95.09	8.7
		56	39049	39165	20599	95.06	16.3
		84	35953	36480	16951	93.56	26.3
		135	32595	33283	16975	93.11	39.3

10

20

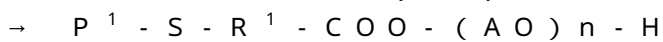
30

【表 6 - 4】
実施例F97

重合体 No.	pH	Days	Mw	Mp	Mn	ポリマー純分(%)	Mw低下率(%)
B-140	pH5.5	0	44380	41742	23353	96.37	0.0
		3	42669	43790	22820	96.81	4.0
		7	42424	40416	22111	96.45	4.6
		14	40700	39636	21681	96.49	9.0
		28	39164	39089	20701	96.00	13.3
		42	39493	39586	20811	96.04	12.4
		56	37642	38213	19496	95.66	17.9
		84	34744	35889	17553	95.69	27.7
		135	30942	32534	15657	94.07	43.4
B-140	pH6	0	44315	41372	23166	96.48	0.0
		3	42301	39882	22773	96.62	4.8
		7	41706	42882	22190	96.29	6.3
		14	40951	39850	21890	96.21	8.2
		28	40003	39578	21906	95.82	10.8
		42	40506	40507	21037	94.93	9.4
		56	38718	39034	20698	95.10	14.5
		84	36733	37271	18774	95.17	20.6
		135	32297	33941	16815	93.08	37.2
B-140	pH7	0	44088	45390	23030	96.64	0.0
		3	42229	43512	22226	95.74	4.4
		7	42062	42900	22142	96.38	4.8
		14	41812	40152	22556	96.39	5.4
		28	40786	39964	21824	95.71	8.1
		42	41458	40872	22195	95.49	6.3
		56	39762	39514	20622	94.75	10.9
		84	37901	38294	19359	94.83	16.3
		135	33909	35314	17831	93.08	30.0

【 0 1 4 7 】

ここで、エステル結合を有する重合体においては、エステル結合部分の加水分解を進むと、分子量（Mw等）が低下することになる。具体的に上記一般式（5）で表される重合体を例にして説明すると、例えば、



のようになり、分子量（Mw等）が低下することになる。そのため、重量平均分子量（Mw）の低下率が小さいほど、耐加水分解性が高いといえる。

この観点から、表 6 - 1 ~ 6 - 4 及び図 1 ~ 3 より Mw 低下率を比較すると、本発明の重合体 B - 1 3 8（実施例 F 9 5）、重合体 B - 1 3 9（実施例 F 9 6）及び B - 1 4 0（

実施例 F 9 7) はいずれも、比較重合体 B - 1 3 6 (比較例 F 9 3) に比較して M w 低下率が著しく小さい。その差は、例えば、1 3 5 日経過後において、p H = 5 . 5 で 1 0 % 以上、p H = 6 で 2 0 % 以上、p H = 7 で約 3 0 % 以上もある。この結果から、本発明の (ポリ) アルキレングリコール鎖含有チオール重合体では耐加水分解性が顕著に改善され、よって、長期にわたってより安定的に性能を発揮できることが分かった。

【 0 1 4 8 】

比較例 F 1

(比較用重合体)

次に、P A G チオールの非存在下で、(メタ) アクリル酸とポリエチレングリコール系モノマー (以下「P E G モノマー」ともいう。) とを重合して得られる比較重合体の比較例について説明する。

表 7 - 1 ~ 7 - 2 に記載する重合条件で、重合体を合成した。各重合体についての分析結果は表 7 - 1 に記載する通りである。

【 0 1 4 9 】

【表 7 - 1】

	製法	PAGチオール		PEG モ/マ-	開始剤	組成 (wt)			温度/℃	反応時間	重合体	GPC			重合体	
		種類	EOmol	種類	種類	SMAA	PGM-E	PAG チオール		モ/マ-滴下/ 開始剤滴下/ 熟成時間		No.	Mw	Mp		Mn
比較例F-1	F-4	—	—	PGM25E	APS	20	80	—	80	4/5/1	F-1	24200	18600	12600	95.3%	G-3

【表 7 - 2】

	仕込量														
	滴下モノマー						滴下開始剤			反応器仕込			総計		
	SMAA /g	MAA /g	PEG ϵ /マ- /g	MPA /g	水 /g	NaOH /g	計 /g	開始剤 /g	水 /g	計 /g	PEG ϵ /マ- /g	酸モ/マ- /g		水 /g	計 /g
比較例F1	0.93	73.29	371.72	4.06	112.50	—	562.50	5.1283	82.37	87.50	—	—	350.00	350.00	1000.00

これらの表では、重合体の組成は、SMAA換算（不飽和カルボン酸系単量体をNaOHで完全中和した場合）の質量比で表している。

表中の製法F-4は、以下の通りである。

<製法F-4>

単量体/連鎖移動剤溶液として、所定量の単量体及び連鎖移動剤を含む水溶液を調製した。また、開始剤溶液として、所定量の開始剤水溶液を調製した。

ジムロート冷却管、テフロン（登録商標）製の攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、窒素ガス導入管、温度センサーを備えたガラス製反応器内に所定量の水を仕込み、200rpmで攪拌下、窒素ガスを100~200mL/minで導入しながら所定温度まで加温した。続いて、所定量の単量体溶液を4時間、開始剤溶液を5時間かけて反応器内に滴下し、滴下完了後、所定温度で1時間保持して重合反応を完結させた。室温まで冷却後、必要に応じて、30%NaOH水溶液を加えてpHを調整し、比較重合体の水溶液を得た。

得られた比較重合体は、不飽和カルボン酸系単量体（メタクリル酸）由来のカルボキシル基と不飽和（ポリ）アルキレングリコール系単量体（メトキシポリエチレングリコールメタクリレート）由来の（ポリ）アルキレングリコール鎖（2）とを有するが、（ポリ）アルキレングリコール鎖（1）を有しない重合体である。

【0152】

（分散剤、セメント混和剤）

試験例1-1~5-3

次に、実施例F95~F97で得た本発明の重合体及び比較例F93で得た比較重合体の分散性能等の評価を行った試験例について説明する。

なお、試験例2-1~5-3で用いた重合体については、上述した比較例F93又は実施例F95~F97で重合体水溶液を得た後、表8に示すpH値に調整した直後（すなわち、重合体の加水分解前）に、以下のモルタル試験を行った。

【0153】

<分散性能の評価方法：モルタル試験>

モルタル試験は、温度が20±1、相対湿度が60%±10%の環境下で行った。

モルタル配合は、C/S/W=550/1350/220（g）とした。ただし、

C：普通ポルトランドセメント（太平洋セメント社製）

S：セメント強さ試験用標準砂（セメント協会製）

W：本発明重合体又は比較重合体、及び、消泡剤のイオン交換水溶液

Wとして、表8に示した添加量の重合体水溶液を量り取り、消泡剤MA-404（ポゾリス物産製）を有姿でポリマー固形分に対して10質量%加え、更にイオン交換水を加えて所定量とし、十分に均一溶解させた。表8において重合体の添加量は、セメント重量に対する重合体固形分の重量%で表されている。

ホバート型モルタルミキサー（型番N-50；ホバート社製）にステンレス製ビーター（攪拌羽根）を取り付け、C、Wを投入し、1速で30秒間混練した。更に1速で混練しながら、Sを30秒かけて投入した。S投入終了後、2速で30秒間混練した後、ミキサーを停止し、15秒間モルタルの掻き落としを行い、その後、75秒間静置した。75秒間静置後、更に60秒間2速で混練を行い、モルタルを調製した。

【0154】

モルタルを混練容器からポリエチレン製1L容器に移し、スパチュラで20回攪拌した後、直ちにフローテーブル（JIS R5201-1997に記載）に置かれたフローコーン（JIS R5201-1997に記載）に半量詰めて15回つき棒で突き、更にモルタルをフローコーンのすりきりいっぱいまで詰めて15回つき棒で突き、最後に不足分を補い、フローコーンの表面をならした。その後、直ちにフローコーンを垂直に引き上げ、広がったモルタルの直径（最も長い部分の直径（長径）及び前記長径に対して90度をなす部分の直径）を2箇所測定し、その平均値を0打フロー値とした。0打フロー値を測定後、直ちに15秒間に15回の落下運動を与え、広がったモルタルの直径（最も長い部分の直径（長径）及び前記長径に対して90度をなす部分の直径）を2箇所測定し、その平

10

20

30

40

50

均値を 15 打フロー値とした。また、必要に応じてモルタル空気量の測定も行った。
 なお、15 打フロー値は、数値が大きいほど、分散性能が優れている。また、この条件で
 重合体等の分散剤なしでモルタルを調製すると、充分混練ができずモルタルに流動性が出
 ない。0 打フロー値は 105 mm 前後、15 打フロー値は 145 mm 前後となる。

【0155】

【表 8】

	比較例／ 実施例	重合体 No.	pH	添加量(wt%/C)	15打フロー値(mm)
試験例1-1	比較例	F-1	—	0.080%	194
試験例1-2		F-1	—	0.085%	203
試験例2-1	比較例	B-136	(pH5.5)	0.070%	203
試験例2-2		B-136	(pH6)	0.070%	203
試験例2-3		B-136	(pH7)	0.070%	203
試験例3-1	実施例	B-138	(pH5.5)	0.070%	206
試験例3-2		B-138	(pH6)	0.070%	202
試験例3-3		B-138	(pH7)	0.070%	199
試験例4-1	実施例	B-139	(pH5.5)	0.070%	202
試験例4-2		B-139	(pH6)	0.070%	202
試験例4-3		B-139	(pH7)	0.070%	206
試験例5-1	実施例	B-140	(pH5.5)	0.070%	209
試験例5-2		B-140	(pH6)	0.070%	201
試験例5-3		B-140	(pH7)	0.070%	201

【0156】

表 8 において、「実施例」とは、実施例に相当する試験例であることを意味し、「比較例」とは、比較例に相当する試験例であることを意味する。なお、15 打フロー値が大きいほど、重合体によるモルタル分散性能が高いことを示す。

表 8 より以下のことが確認された。

本発明の重合体 (B - 138 ~ B - 140) を用いた試験例 3 - 1 ~ 5 - 3 では、いずれも、試験例 1 - 1 及び 1 - 2 (比較重合体 F - 1) よりも少ない重合体添加量で同等のフロー値を達成できることが分かる。同等のフロー値で重合体添加量を比較すると、本発明の重合体は、比較重合体の添加量 100 質量% に対し、 $82.4 (= 0.07 / 0.085)$ ~ $87.5 (= 0.07 / 0.08)$ 質量% と計算され、本発明の重合体がより少ない添加量で高分散性を発揮できることが明らかである。

【0157】

また試験例 2 - 1 ~ 2 - 3 (比較重合体 B - 136) と試験例 3 - 1 ~ 5 - 3 (B - 138 ~ B - 140) とを比較すると、これらの性能差は殆どない。これは、比較重合体 B - 136 が、B - 138 ~ B - 140 が有する構造 (上記一般式 (5) 又は (6) で表される構造) に類似した構造を有し、主鎖に (AO)_n で表される (ポリ) アルキレングリコール鎖 (1) を有することに起因するものと考えられる。なお、比較重合体 F - 1 は、このような (ポリ) アルキレングリコール鎖 (1) を持たない通常の重合体、すなわち、上記一般式 (5) 又は (6) 中の P¹、P² 又は P³ 部位のみに相当する重合体である。しかし、上述したように、比較重合体 B - 136 は経時的に加水分解しやすいのに対し、本発明の重合体 (B - 138 ~ B - 140) は耐加水分解性が著しく高いため、長期にわたってより安定して高い分散性能を発揮できるという点で、本発明の重合体が極めて優れた効果を有するといえる。

【図面の簡単な説明】

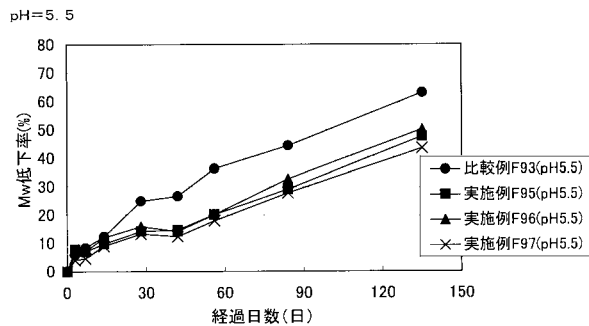
【 0 1 5 8 】

【図 1】図 1 は、表 6 - 1 ~ 6 - 4 に記載の $pH = 5.5$ での重量平均分子量 (M_w) の経時低下率を、グラフ化したものである。

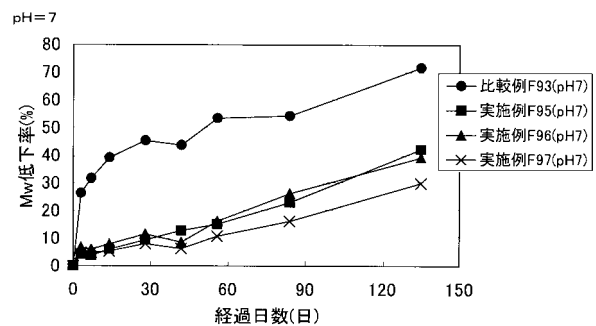
【図 2】図 2 は、表 6 - 1 ~ 6 - 4 に記載の $pH = 6$ での重量平均分子量 (M_w) の経時低下率を、グラフ化したものである。

【図 3】図 3 は、表 6 - 1 ~ 6 - 4 に記載の $pH = 7$ での重量平均分子量 (M_w) の経時低下率を、グラフ化したものである。

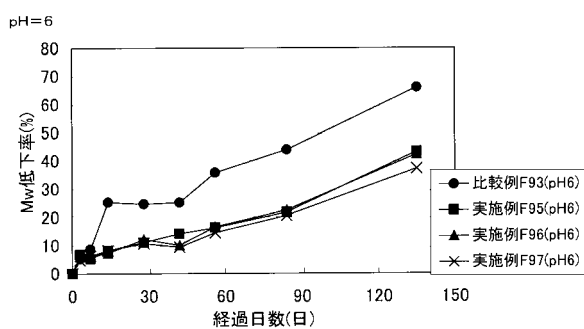
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J011 AA05 BA04 BA07 BB01 BB12 NA01 NA25
4J100 AJ02Q AK08Q AK08R AL08P BA05P BA08P CA04 CA05 DA01 FA03
FA04 FA28 JA15 JA67