

申請日期: 91.5.30

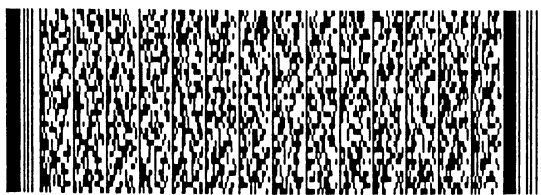
案號: 91111547

類別: C04B24/24

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

588024

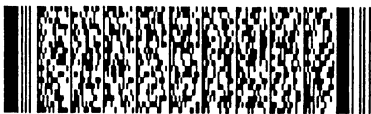
一、 發明名稱	中文	烯丙基醚酯單體的製造方法及水泥分散劑
	英文	METHOD OF PRODUCING ALLYLETHERESTER MONOMERS AND CEMENT DISPERSANTS
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 木之下光男 2. 玉木伸二
	姓名 (英文)	1. Mitsuo Kinoshita 2. Shinji Tamaki
	國籍	1. 日本 2. 日本
	住、居所	1. 日本國愛知縣蒲郡市港町2番5號 竹本油脂株式會社內 2. 同1
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 竹本油脂股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. TAKEMOTO YUSHI KABUSHIKI KAISHA(竹本油脂株式會社)
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國愛知縣蒲郡市港町2番5號
	代表人 姓名 (中文)	1. 竹本 崇一
	代表人 姓名 (英文)	1. Taiichi Takemoto
		

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	2001/10/16	2001-318036	有

有關微生物已寄存於	寄存日期	寄存號碼
-----------	------	------

無

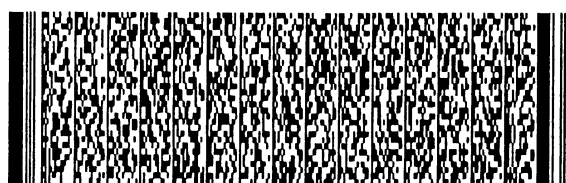
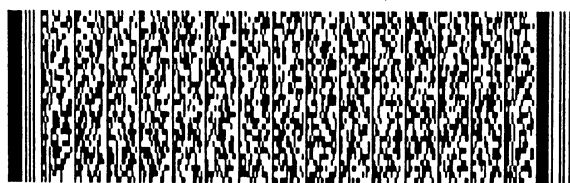


五、發明說明 (1)

發明所屬之技術領域

本發明係關於烯丙基醚酯單體的製造方法及水泥分散劑。使 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴與脂肪族單羧酸進行酯化反應，製造成作為中間原料的烯丙基醚酯單體，然後，將此烯丙基醚酯單體與和其可共聚合之乙烯單體，進行自由基共聚合反應作成乙烯共聚物，進而，對此乙烯共聚物，以例如與聚環氧烯烴單烷基醚進行接枝反應，將所得之接枝共聚物或其鹽，以期應用於作為分散劑、靜電防止劑、防霧劑、乳化劑、接著劑等用途。此場合，供作為自由基共聚合反應及接枝反應之原料的單體，尤其是烯丙基醚酯單體的品質，對於所製得的接枝共聚物及其鹽之用於分散劑、靜電防止劑、防霧劑、乳化劑、接著劑等時的性能有很大的影響。若作為中間原料的烯丙基醚酯單體的品質差，即令使用所製得的接枝共聚物及其鹽用於分散劑、靜電防止劑、防霧劑、乳化劑、接著劑等，也難以發揮所期望的性能。

本發明，係關於一種水泥分散劑者，其為不須使用溶劑可製得高品質的烯丙基醚酯單體之方法，且藉由使用經由此方法所製造之高品質的烯丙基醚酯單體作為中間原料，將其所製得之接枝共聚物及其鹽作為水泥分散劑使用時，可賦予水固化性水泥組成物以坍塌損失(slump loss)少之優異的流動性，且對於使水固化性水泥組成物硬化所成之硬化物的凍結融解作用之耐久性及壓縮強度可充分地確保者。



五、發明說明 (2)

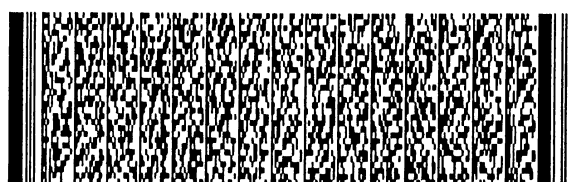
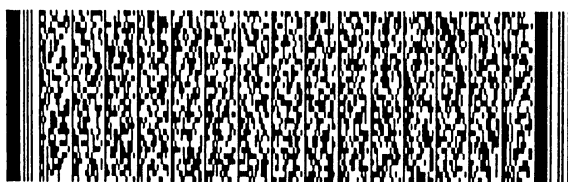
習知之技術

向來，如前述般的烯丙基醚酯單體，係使用苯、甲苯、環己烷、己烷等之有機溶劑，使 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴與脂肪族單羧酸進行酯化反應而製造。然而，若使用上述般的有機溶劑，則必須做有機溶劑的回收。因於所用的有機溶劑之回收，包含回收設備的設置，會導致烯丙基醚酯的製造成本，乃至於以其作為中間原料之接枝共聚物（例如作為水泥分散劑之接枝共聚物）的製造成本增高，且，其性質上係於對作業者不利的環境下強行進行回收作業。

且，尤其是作為烯丙基醚酯單體的製造原料之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，係用對烯丙醇施行開環附加反應所得者，通常此等使其進行開環附加反應之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴係於工業上量產存放，迨要使用時（亦即要使脂肪族單羧酸進行酯化反應以製造烯丙基醚酯單體之時）再使用所保存的 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴來製造烯丙基醚酯單體，故，實際上，並無法製造得到高品質的烯丙基醚酯單體。

發明所欲解決之課題

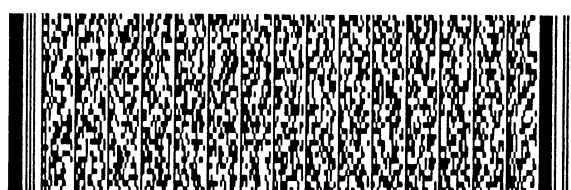
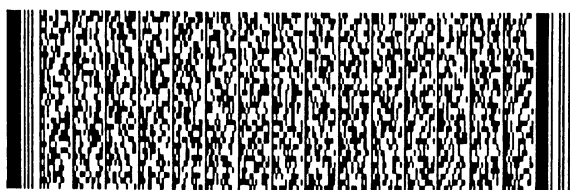
本發明所欲解決之課題，為在不使用溶劑下來製造高品質的烯丙基醚酯單體，以及藉由以其作為中間原料使用所製得之接枝共聚物及其鹽，於作為水泥分散劑時可發揮優異的性能。

用以解決課題之手段

五、發明說明 (3)

本發明者等，為解決前述的課題而進行研究之結果，有如下之發現：1) 為了製造高品質的烯丙基醚酯單體，作為其原料須使用高品質的 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，至為重要；2) 作為原料的 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，係使用對與其相當之烯丙醇以環氧烯烴施行開環附加反應者，通常如此使其進行開環附加反應之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴係有工業量產著，迄要使用時，亦即須使用保存至要使脂肪族單羧酸進行酯化反應以製造烯丙基醚酯單體之時者，這樣的 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴之中，依於開環附加反應時的條件及開環附加反應後的精製條件，會副生過氧化物殘留其中，且尤其是因於保存時的條件，也會副生同樣的過氧化物而殘留，此過氧化物之過氧化物當量若超過一定值，則由這樣的 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴並無法製造高品質的烯丙基醚酯單體。

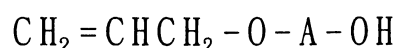
是以，本發明者等，更進一步加以考究之結果，發現：3) 作為 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，使用經精製處理使過氧化物當量成為一定值以下者，使此 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴與脂肪族單羧酸，在無溶劑存在下，存在有氧化防止劑之特定的條件下，進行酯化反應，則可得到高品質的烯丙基醚酯單體；4) 使此高品質的烯丙基醚酯單體與順式丁烯二酸酐，進行自由基共聚反應製成乙烯共聚物，更進一步，對此乙烯共聚物以聚環氧烯烴單烷基醚及或聚環氧烯烴單烷基酯進行接枝反應得到之接枝共聚物及其鹽，使用其作為水泥分散劑，可發揮優異的性能。



五、發明說明 (4)

亦即，本發明係關於一種烯丙基醚酯單體的製造方法，其特徵在於，係使過氧化物當量經精製處理成5.0meq/kg以下之下述式1所示之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，與以下述式2所示之脂肪族單羧酸，在無溶劑存在下，存在有氧化防止劑之加熱及減壓條件下，使用酸催化劑，於一邊將生成水蒸餾除去之下進行酯化反應，而製得以下述式3所示之烯丙基醚酯單體。又，本發明，亦係關於一種水泥分散劑，其係使藉由上述方法所製造之烯丙基醚酯單體與順式丁烯二酸酐進行自由基共聚反應，對所得之乙烯共聚物，使其與聚環氧烯烴單烷基醚及/或聚環氧烯烴單烷基酯進行接枝反應，由所得之接枝共聚物及/或其鹽所構成。

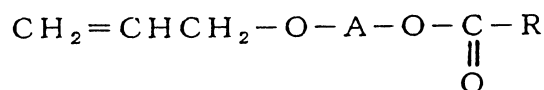
【式1】



【式2】



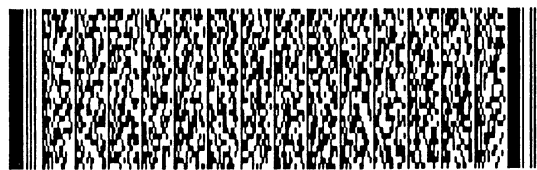
【式3】



於式1～式3中，

R：為碳數1～6的脂肪族烷基；

A：為由環氧乙烷單位單獨所構成，或由環氧乙烷單位與環氧丙烷單位的雙方所構成之環氧烯烴單位之重複數目為



五、發明說明 (5)

2~250的聚烯二醇，自其去除全部的氫氧基後的基團。

首先，就本發明之烯丙基醚酯單體的製造方法加以說明。於本發明中，作為式1所示之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，宜使用過氧化物當量經精製處理成為5.0meq/kg以下者，而以3.0meq/kg以下為佳，尤以2.0meq/kg以下更佳。如上述般，以式1所示之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，可由對與其相當的烯丙醇以環氧烯烴進行開環附加反應而製得，於作為此開環附加反應物而得到之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴中，依於開環附加反應時的條件及開環附加反應後的精製條件，會副生過氧化物而殘留，尤其是依於保存的條件會副生過氧化物而殘留。因此，過氧化物當量若超過5.0meq/kg，則以這樣的 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，即使與式2所示之脂肪族單羧酸進行酯化反應，也無法得到高品質的烯丙基醚酯單體。因而，於本發明中，須供應經精製處理使過氧化物當量成為5.0meq/kg以下(而以3.0meq/kg以下為佳，尤以2.0meq/kg以下更佳)之式1所示之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴、與式2所示之脂肪族單羧酸進行酯化反應。此處，過氧化物當量(meq/kg)，係依據日本油化學會制定的基準油脂分析試驗法(I)(1996年版)中所記載的方法施行測定的值。

作為使過氧化物當量降低的精製處理方法，可列舉如：

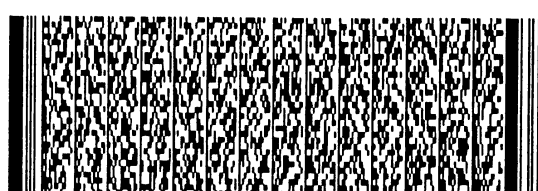
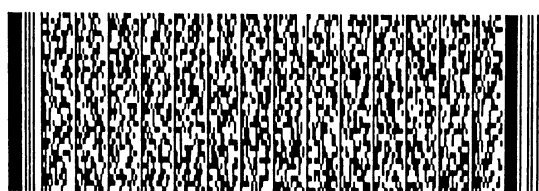
1)使用吸附材料的方法、2)使用還原劑的方法、3)中和的方法，而以1)之用吸附材料的方法為佳。此等吸附材料



五、發明說明 (6)

中，雖有各種的種類可列舉出，惟，較佳者為：氧化鋁系吸附材料、氧化鎂系吸附材料、氧化鋁·氧化鎂系吸附材料、矽酸·氧化鋁系吸附材料、矽酸·氧化鎂系吸附材料等，其中尤以含有氧化鋁及/或氧化鎂之吸附材料為佳。又，使用此等吸附材料之精製處理方法中，亦有各種可列舉出，惟，以使過氧化物當量超過5.0meq/kg之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴於加溫下與吸附材料接觸的方法為佳。例如，使過氧化物當量超過5.0meq/kg之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴於加溫為100℃左右之下與吸附材料混合之後，將該混合物加壓過濾，作為濾液，可得到過氧化物當量經精製處理成為5.0meq/kg以下之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴。

於經如此精製處理之式1所示之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴中，於式1中的A中，係含有1)環氧烯烴單位為只由環氧乙烯單位所構成之聚乙二醇，自其除去全部的氫氧基所成之基團；2)環氧烯烴單位係由環氧乙烷單位與環氧丙烷單位的雙方所構成之聚乙二醇聚丙二醇，自其除去全部的氫氧基所成之基團。作為此A，以自聚乙二醇將全部的氫氧基除去之基團為佳。於A為自聚乙二醇聚丙二醇除去全部的氫氧基所成之基團的情況，環氧乙烷單位與環氧丙烷單位之結合樣式，可為無規結合及/或區塊結合之任一者皆可。以A所示之自聚烯二醇將全部的氫氧基除去所成的基團，構成其之環氧烯烴單位的重複數以定為2~250為佳，而以定為7~95更佳。



五、發明說明 (7)

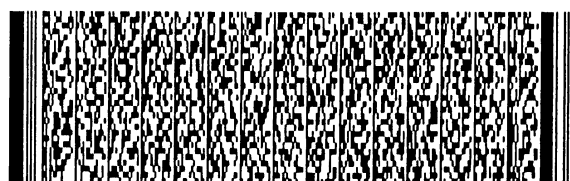
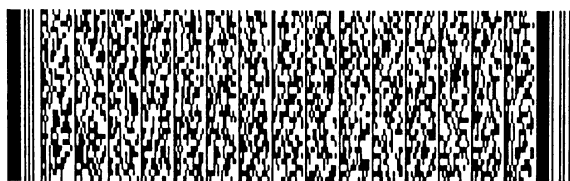
作為上述所說明之式1所示之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴的具體例，可列舉：1) α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧乙烷，2) α -烯丙基- ω -烴基-(聚)環氧乙烷(聚)環氧丙烷。

作為式2所示之脂肪族單羧酸，可舉出：醋酸、丙酸、異丁酸、戊酸、癸酸，其中尤以醋酸、丙酸為佳。

於本發明中，如上述所說明般，係使過氧化物當量經精製處理成為5.0meq/kg以下之式1所示之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴與式2所示之脂肪族單羧酸，在無溶劑存在下，存在有氧化防止劑之加熱及減壓條件下，用酸催化劑，於一邊將生成水蒸餾除去之下進行酯化反應，式3所示，製得烯丙基醚酯單體。

作為存在於反應系之氧化防止劑，可舉出：氫醌、氫醌單甲基醚、啡噻吡、二丁基烴基甲苯、對特丁基兒茶酚、亞磷酸三苯酯、亞磷酸三丁酯等，其中尤以氫醌、二丁基烴基甲苯、亞磷酸三苯酯為佳。此等氧化防止劑，可一種或二種以上的混合物存在。又，於反應系中之此氧化防止劑的存在量，為了能夠良好地發揮效果，以定為式1所示之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴的0.005~0.15重量%為佳。

作為酯化反應時之加熱條件，以定為100~135℃為佳，作為壓力條件，以定為80~0.5kPa為佳。此加熱條件，以在上述的溫度範圍內徐徐地或階段性地昇溫，且壓力條件，以在上述的壓力範圍內徐徐地或階段性地減壓的方法



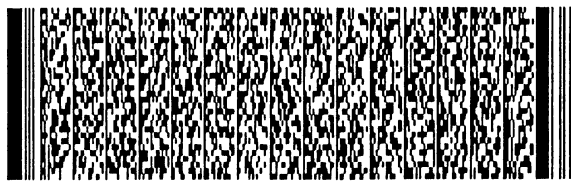
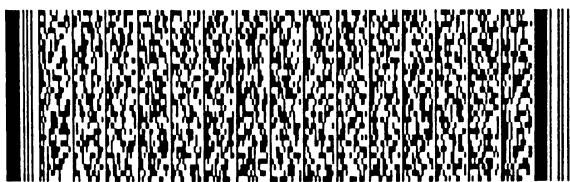
五、發明說明 (8)

更佳。

於酯化反應中，作為催化劑系使用酸催化劑。作為此酸催化劑，可使用硫酸、對甲苯磺酸、磷酸、甲烷磺酸等，其中尤以硫酸單獨或硫酸與對甲苯磺酸的混合酸為佳。酸催化劑的使用量，以對於式1所示之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴與式2所示之脂肪族單羧酸的合計量，以定為0.1~1.5重量%為佳。

於酯化反應時，式1所示之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴與式2所示之脂肪族單羧酸的進料的比例，以定為式1所示之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴/式2所示之脂肪族單羧酸=1/1.1~1/2.5(莫耳比)為佳。此情況下，於雙方的酯化反應後，再將過剩部分的脂肪族單羧酸蒸餾除去。

再就上述所說明之烯丙基醚酯單體的製造方法做更詳細地說明，作為烯丙基醚酯單體，例如於製造 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧乙烷之情況，使過氧化物當量經精製處理成為5.0meq/kg以下之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧乙烷與過量的醋酸進料至反應容器中後，加入對該 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧乙烷的進料量之既定量之氧化防止劑，更進一步加入作為酸催化劑之濃硫酸。然後，使反應系的溫度徐徐地上昇，且使壓力徐徐地減壓至既定的溫度及壓力下，於一邊將生成水經由水/醋酸的共沸蒸餾加以蒸餾除去之同時進行酯化反應。酯化反應後，將過量部分的醋酸蒸餾除去，得到 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧乙烷。於如此製得之烯丙基醚酯單體中，雖含有上述的氧化防止劑及酸



五、發明說明 (9)

催化劑，但可不須將其精製除去而直接作為中間原料使用，供與接枝共聚物的製造。

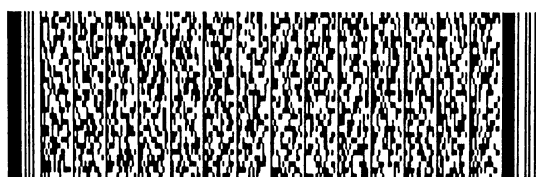
接著，就本發明之水泥分散劑加以說明。本發明之水泥分散劑係由接枝共聚物及/或其鹽所構成，此接枝共聚物，可由上述所說明之製造方法製得之烯丙基醚酯單體與順式丁烯二酸酐進行自由基共聚反應作成乙烯共聚物，再對此乙烯共聚物以聚環氧烯烴單烷基醚及/或聚環氧烯烴單烷基酯進行接枝反應而製得。

更詳細而言，以藉由上述所說明般的方法之烯丙基醚酯單體的製造作為第1步驟，更進一步經過第2步驟及第3步驟來製造接枝共聚物，或再由該接枝共聚物製造其鹽，以此接枝共聚物及/或其鹽作為水泥分散劑之情況，可使其效果有最大的發揮。

第2步驟：於相當於第1步驟之上述的本發明之製造方法所製得之烯丙基醚酯單體，使其與順式丁烯二酸酐進行自由基共聚合反應以製得乙烯共聚物的步驟。

第3步驟：使第2步驟中所得之乙烯共聚物，與聚環氧烯烴單烷基醚及/或聚環氧烯烴單烷基酯進行接枝反應，製得接枝共聚物的步驟。

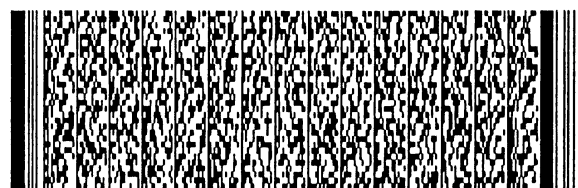
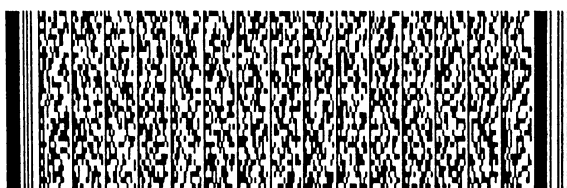
有關相當於第1步驟的本發明之烯丙基醚酯單體的製造方法，係如上述，於第2步驟中，對此第1步驟中所得之烯丙基醚酯單體與順式丁烯二酸酐之自由基聚合性單體混合物，加入自由基聚合起始劑，使其進行自由基共聚合反應，製得乙烯共聚物。此情況下，烯丙基醚酯單體與順式



五、發明說明 (10)

丁烯二酸酐，以該烯丙基醚酯單體/該順式丁烯二酸酐=20/80~50/50(莫耳比)的比例來進料為佳。且，以藉由雙方的自由基共聚合反應製得數量平均分子量(藉由GPC法之pullulan換算的數量平均分子量，以下同)為3000~50000的乙烯共聚物為佳，而以製得數量平均分子量為5000~25000的乙烯共聚物更佳。於此自由基共聚合反應中，可使用公知的方法。可列舉例如：1)用自由基聚合性單體混合物在不用溶劑下，進行自由基共聚合反應的方法、2)使自由基聚合性單體混合物溶解於苯、甲苯、二甲苯、甲基異丁基甲酮、二噁烷等之溶劑中，進行自由基共聚合反應的方法；而以使用1)的方法為佳，並以使用1)的方法來製得數量平均分子量為5000~25000的乙烯共聚物為更佳。1)的方法，係將自由基聚合性單體混合物加入反應容器中，於氮氣環境下加入自由基聚合起始劑，在60~90℃下進行5~10小時之自由基共聚合反應，而製得乙烯共聚物的方法。不論是在不用溶劑的1)的方法中，或在使用溶劑的2)的方法中，為了控制自由基共聚反應以製得所要的乙烯共聚物，宜就自由基聚合起始劑及自由基連鎖移動劑的種類及使用量、聚合溫度、聚合時間等作適當的選擇。此處，作為自由基聚合起始劑，可列舉如：偶氮二異丁腈、2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等之偶氮系起始劑及過氧化苯醌、過氧化月桂醌、枯烷基過氧化物等之有機過氧化物系起始劑。

第3步驟，係對第2步驟中所得之乙烯共聚物以聚環氧烯



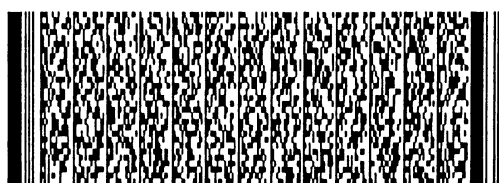
五、發明說明 (11)

烴單烷基醚及/或聚環氧烯烴單烷基酯，使其進行接枝反應，製得接枝共聚物的步驟。作為聚環氧烯烴單烷基醚及/或聚環氧烯烴單烷基酯，較佳者為使用對每莫耳之碳數1~6的脂肪族醇及/或碳數1~6的脂肪族單羧酸，以環氧乙烷與環氧丙烷合計為2~10莫耳的比例附加成區塊狀者。

作為第3步驟中之用以進行接枝反應之聚環氧烯烴單烷基醚的原料之碳數1~6的脂肪族醇，可列舉如：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇，其中尤以碳數3~5的丙醇、丁醇、戊醇為佳。又，作為第3步驟中之用以進行接枝反應之聚環氧烯烴單烷基醚的原料之碳數1~6的脂肪族羧酸，可列舉如：醋酸、丙酸、異丁酸、戊酸、癸酸等，其中尤以醋酸、丙酸為佳。

作為第3步驟之用以進行接枝反應之聚環氧烯烴單烷基醚，特佳者為，對每1莫耳的碳數3~5之脂肪族醇以環氧乙烷1~4莫耳及環氧丙烷1~4莫耳的比例附加成區塊狀者。又，作為第3步驟之用以進行接枝反應之聚環氧烯烴單烷基酯，特佳者為，對每1莫耳的碳數3~5之脂肪族羧酸以環氧乙烷1~4莫耳及環氧丙烷1~4莫耳的比例附加成區塊狀者。對脂肪族醇或脂肪族羧酸以環氧乙烷及環氧丙烷附加成區塊狀之時的順序，並無特別限定，惟，以先附加環氧丙烷，然後附加環氧乙烷者為佳。上述所說明之聚環氧烯烴單烷基醚及/或聚環氧烯烴單烷基酯，其本身可由公知的方法合成。

第3步驟中，宜對第2步驟中製得之乙烯共聚物100重量

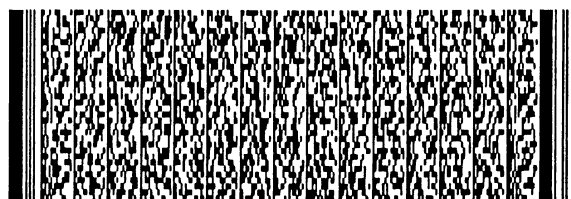
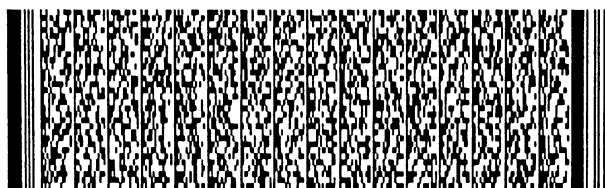


五、發明說明 (12)

份，以聚環氧烯烴單烷基醚及/或聚環氧烯烴單烷基酯1～40重量份的比例，而以3～30重量份的比例更佳，進行接枝反應，製得接枝共聚物。於此接枝反應中，可使用公知的方法。例如，將第2步驟中得所得之乙烯共聚物與聚環氧烯烴單烷基醚及/或聚環氧烯烴單烷基酯、酯化催化劑加入反應容器中，於做成為氮氣環境後，使其在100℃下進行4～6小時之接枝反應，可製得接枝共聚物。作為酯化催化劑，可使用在酸酐與醇的開環酯化反應中所習用的公知者，其中尤以胺催化劑為佳，而以低級烷基胺更佳。

作為本發明之水泥分散劑使用之接枝共聚物的鹽，可經由對得自第3步驟之接枝共聚物以鹼性化合物施行完全或部分的中和處理而得到。作為此鹼性化合物，可列舉例出：1) 氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼金屬氫氧化物、2) 氫氧化鈣、氫氧化鎂等鹼土金屬類氫氧化物、3) 氨、三乙醇胺等之胺類，此等可使用其1種或2種以上。

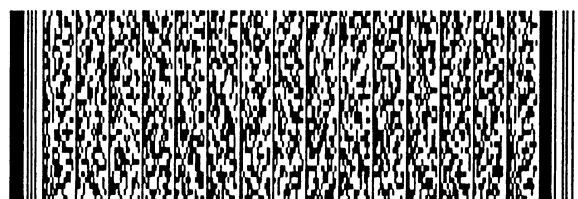
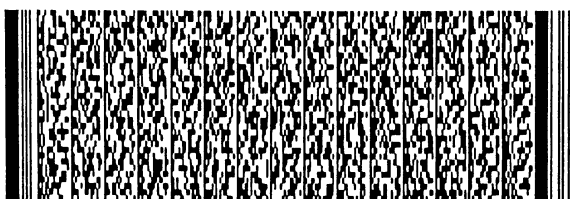
上述所說明之接枝共聚物及/或其鹽所構成本發明之水泥分散劑，係以水泥或水泥與其他的微粉末混合材料作為結合材料之各種水固化性水泥組成物，代表性地可使用砂漿(mortar)及混凝土。此情況下，作為水泥，可列舉如：普通水泥、快乾水泥、中庸熱波特蘭水泥等之各種波特蘭水泥，及其他之高爐水泥、portland fly-ash cement、silica fume cement等之各種混合水泥及氧化鋁水泥等。又，作為微粉末混合材料，可列舉如：石灰石粉、碳酸鈣、silica fume、高爐渣微粉末、fly-ash等。



五、發明說明 (13)

本發明之水泥分散劑之使用量，宜對於水泥或水泥與微粉末混合材料所構成之結合材料100重量份，以固形份換算，通常為0.01~2.5重量份，較佳者為0.05~1.5重量份的比例。其使用方法，通常係於調製水固化性水泥組成物組成物之時，與混練水一起添加使用。

於本發明之烯丙基醚酯單體的製造方法中，於使過氧化物當量經精製處理成5.0meq/kg以下之下述式1所示之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，與以下述式2所示之脂肪族單羧酸進行酯化反應之時，並不使用溶劑。因而，於雙方的酯化反應後，沒有回收溶劑的必要。又，依據本發明之烯丙基醚酯單體的製造方法，可製得高品質的式3所示之烯丙基醚酯單體。幾乎不會生成因於酯化反應時的氧化劣化所生成之烯丙基位置的附加物或聚醚鏈斷裂所生成之二醇或其酯等之副產品，乃因其可得到高純度的烯丙基醚酯單體之故。而且，以本發明之製造方法所得之此種高品質的烯丙基醚酯單體，用其作為中間原料所製得的接枝共聚物及/或其鹽，可發揮作為水泥分散劑之所要的性能。可賦予水固化性水泥組成物以坍塌損失(slump loss)之優異的流動性，且可同時賦予使水固化性水泥組成物硬化所成之硬化物充分的壓縮強度及對於凍結融解作用之充分的耐性。尤有進者，以經由本發明之製造方法所得高品質之烯丙基醚酯單體作為中間原料，來製造作為本發明之水泥分散劑之接枝共聚物及/或其鹽之時，於不使用溶劑之情況，於烯丙基醚酯單體的製造、乙烯共聚物的製造、接枝



五、發明說明 (14)

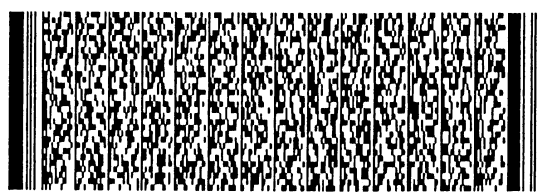
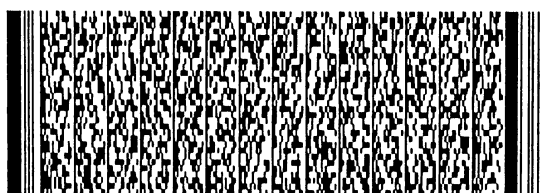
共聚物的製造及/或其鹽的製造，皆可不須使用溶劑而進行，此情況下，可不須回收溶劑而進行一貫作業。

發明之實施形態

作為本發明之烯丙基醚酯單體的製造方法之實施形態，可舉出下述之1)~5)。

1) 將過氧化物當量為6.5meq/kg的 α -烯丙基- ω -烴基-聚(環氧乙烷單位的重數目為30，以下稱為30莫耳)環氧乙烷2.0莫耳、與氧化鋁・氧化鎂系吸附材料13.8g在110℃的溫度下混合1小時，再冷卻至80℃後，將混合物用過濾助劑進行加壓過濾，得到作為濾液之，過氧化物當量經精製處理成0.9meq/kg之 α -烯丙基- ω -烴基-聚(30莫耳)環氧乙烷。將此 α -烯丙基- ω -烴基-聚(30莫耳)環氧乙烷1.0莫耳與醋酸1.6莫耳，不使用溶劑下，在相當於 α -烯丙基- ω -烴基-聚(30莫耳%)環氧乙烷的0.005重量%的氫醌之存在下，溫度為110~130℃、壓力為50~3.0kPa的條件下，作為催化劑，係使用相當於該 α -烯丙基- ω -烴基-聚(30莫耳%)環氧乙烷與該醋酸之合計量的0.20重量%的硫酸，在一邊將生成水蒸餾除去之下，使其進行酯化反應之後，將過剩的醋酸蒸餾除去得到烯丙基醚酯單體(P-1)的方法。

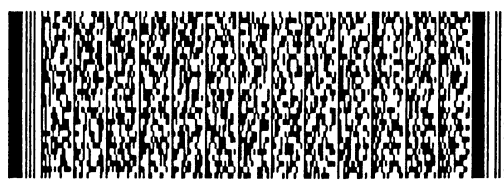
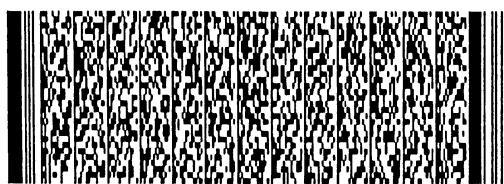
2) 將過氧化物當量為5.8meq/kg的 α -烯丙基- ω -烴基-聚(9莫耳)環氧乙烷2.0莫耳、與氧化鋁・氧化鎂系吸附材料4.5g在110℃的溫度下混合1小時，再冷卻至80℃後，將混合物用過濾助劑進行加壓過濾，得到作為濾液之，過氧



五、發明說明 (15)

化物當量經精製處理成 0.7meq/kg 之 α -烯丙基- ω -烴基-聚(9莫耳)環氧乙烷。將此 α -烯丙基- ω -烴基-聚(9莫耳)環氧乙烷 1.0 莫耳與醋酸 1.6 莫耳，不使用溶劑下，在相當於 α -烯丙基- ω -烴基-聚(9莫耳)環氧乙烷的 0.005 重量%的氫醌之存在下，溫度為 $110\sim 130^\circ\text{C}$ 、壓力為 $50\sim 3.0\text{kPa}$ 的條件下，作為催化劑，係使用相當於該 α -烯丙基- ω -烴基-聚(9莫耳)環氧乙烷與該醋酸之合計量的 0.20 重量%的硫酸，在一邊將生成水蒸餾除去之下，使其進行酯化反應之後，將過剩的醋酸蒸餾除去得到烯丙基醚酯單體(P-2)的方法。

3) 將過氧化物當量為 7.0meq/kg 的 α -烯丙基- ω -烴基-聚(65莫耳)環氧乙烷 1.0 莫耳、與氧化鋁·氧化鎂系吸附材料 14.6g 在 110°C 的溫度下混合 1 小時，再冷卻至 80°C 後，將混合物用過濾助劑進行加壓過濾，得到作為濾液之，過氧化物當量經精製處理成 1.3meq/kg 之 α -烯丙基- ω -烴基-聚(65莫耳)環氧乙烷。將此 α -烯丙基- ω -烴基-聚(65莫耳)環氧乙烷 1.0 莫耳與醋酸 1.6 莫耳，不使用溶劑下，在相當於 α -烯丙基- ω -烴基-聚(65莫耳)環氧乙烷的 0.005 重量%的氫醌之存在下，溫度為 $110\sim 130^\circ\text{C}$ 、壓力為 $50\sim 3.0\text{kPa}$ 的條件下，作為催化劑，係使用相當於該 α -烯丙基- ω -烴基-聚(65莫耳)環氧乙烷與該醋酸之合計量的 0.30 重量%的硫酸，在一邊將生成水蒸餾除去之下，使其進行酯化反應之後，將過剩的醋酸蒸餾除去得到烯丙基醚酯單體(P-3)的方法。



五、發明說明 (16)

4) 將過氧化物當量為6.6meq/kg的 α -烯丙基- ω -烴基-聚(90莫耳)環氧乙烷1.0莫耳、與氧化鋁·氧化鎂系吸附材料20.1g在110℃的溫度下混合1小時，再冷卻至80℃後，將混合物用過濾助劑進行加壓過濾，得到作為濾液之，過氧化物當量經精製處理成1.2meq/kg之 α -烯丙基- ω -烴基-聚(90莫耳)環氧乙烷。將此 α -烯丙基- ω -烴基-聚(90莫耳)環氧乙烷1.0莫耳與丙酸1.5莫耳，不使用溶劑下，在相當於 α -烯丙基- ω -烴基-聚(90莫耳)環氧乙烷的0.005重量%的氫醌之存在下，溫度為115~130℃、壓力為30~2.5kPa的條件下，作為催化劑，係使用相當於該 α -烯丙基- ω -烴基-聚(90莫耳)環氧乙烷與該丙酸之合計量的0.30重量%的硫酸，在一邊將生成水蒸餾除去之下，使其進行酯化反應之後，將過剩的醋酸蒸餾除去得到烯丙基醚酯單體(P-4)的方法。

5) 將過氧化物當量為9.4meq/kg的 α -烯丙基- ω -烴基-聚(90莫耳)環氧乙烷聚(環氧丙烷單位的重複數目為20，以下稱為20莫耳)環氧丙烷1.0莫耳、與氧化鋁·氧化鎂系吸附材料25.9g在110℃的溫度下混合1小時，再冷卻至80℃後，將混合物用過濾助劑進行加壓過濾，得到作為濾液之，過氧化物當量經精製處理成1.6meq/kg之 α -烯丙基- ω -烴基-聚(90莫耳)環氧乙烷聚(20莫耳)環氧丙烷。將此 α -烯丙基- ω -烴基-聚(90莫耳)環氧乙烷聚(20莫耳)環氧丙烷1.0莫耳與丙酸1.5莫耳，不使用溶劑下，在相當於 α -烯丙基- ω -烴基-聚(90莫耳)環氧乙烷聚(20莫耳)環氧丙



五、發明說明 (17)

烷的0.010重量%的二丁基烴基甲苯之存在下，溫度為115~130℃、壓力為30~2.5kPa的條件下，作為催化劑，係使用相當於該 α -烯丙基- ω -烴基-聚(90莫耳)環氧乙烷聚(20莫耳)環氧丙烷與該丙酸之合計量的0.50重量%的硫酸/對甲苯磺酸=6/4(重量比)的混合液，在一邊將生成水蒸餾除去之下，使其進行酯化反應之後，將過剩的丙酸蒸餾除去得到烯丙基醚酯單體(P-5)的方法。

又，作為本發明之水泥分散劑之實施形態，另外可舉出下述之6)~11)。

6)以上述1)作為第1步驟，更進一步經過下述之第2步驟及第3步驟，製得接枝共聚物，並由其構成水泥分散劑。

第2步驟：含有由與第1步驟相當的上述1)所得之烯丙基醚酯單體(P-1)與順式丁烯二酸酐合計為100莫耳%，且以含有烯丙基醚酯單體(P-1)/順式丁烯二酸酐=36/64(莫耳比)的比例之自由基聚合性單體含有物，使其進行自由基共聚反應，製得乙烯共聚物的步驟。

第3步驟：對於第2步驟所製得之乙烯共聚物100重量份，以 α -丁基- ω -烴基-二環氧乙烷二環氧丙烷16重量份的比例，在胺催化劑的存在下，進行接枝反應，製得數量平均分子量13500的接枝共聚物(D-1)的步驟。

7)以上述2)作為第1步驟，更進一步經過下述之第2步驟及第3步驟，製得接枝共聚物，並由其構成水泥分散劑。

第2步驟：含有由與第1步驟相當的上述2)所得之烯丙基醚酯單體(P-2)與順式丁烯二酸酐合計為100莫耳%，且以



五、發明說明 (18)

含有烯丙基醚酯單體(P-2)/順式丁烯二酸酐=43/57(莫耳比)的比例之自由基聚合性單體含有物，使其進行自由基共聚合反應，製得乙烯共聚物的步驟。

第3步驟：對於第2步驟所製得之乙烯共聚物100重量份，以 α -丁基- ω -烴基-二環氧乙烷二環氧丙烷30重量份的比例，在胺催化劑的存在下，進行接枝反應，製得數量平均分子量9800的接枝共聚物(D-2)的步驟。

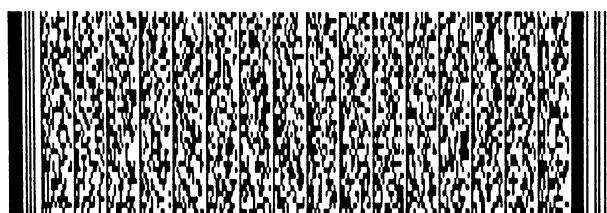
8)以上述3)作為第1步驟，更進一步經過下述之第2步驟及第3步驟，製得接枝共聚物，並由其構成水泥分散劑。

第2步驟：含有由與第1步驟相當的上述3)所得之烯丙基醚酯單體(P-3)與順式丁烯二酸酐合計為100莫耳%，且以含有烯丙基醚酯單體(P-3)/順式丁烯二酸酐=33/67(莫耳比)的比例之自由基聚合性單體含有物，使其進行自由基共聚合反應，製得乙烯共聚物的步驟。

第3步驟：對於第2步驟所製得之乙烯共聚物100重量份，以 α -烯丙基- ω -烴基-二環氧乙烷二環氧丙烷8重量份的比例，在胺催化劑的存在下，進行接枝反應，製得數量平均分子量17200的接枝共聚物(D-3)的步驟。

9)以上述4)作為第1步驟，更進一步經過下述之第2步驟及第3步驟，製得接枝共聚物，並由其構成水泥分散劑。

第2步驟：含有由與第1步驟相當的上述4)所得之烯丙基醚酯單體(P-4)與順式丁烯二酸酐合計為100莫耳%，且以含有烯丙基醚酯單體(P-4)/順式丁烯二酸酐=32/68(莫耳比)的比例之自由基聚合性單體含有物，使其進行自由基



五、發明說明 (19)

共聚合反應，製得乙烯共聚物的步驟。

第3步驟：對於第2步驟所製得之乙烯共聚物100重量份，以 α -丁醯基- ω -烴基-二環氧乙烷二環氧丙烷5重量份的比例，在胺催化劑的存在下，進行接枝反應，製得數量平均分子量22700的接枝共聚物(D-4)的步驟。

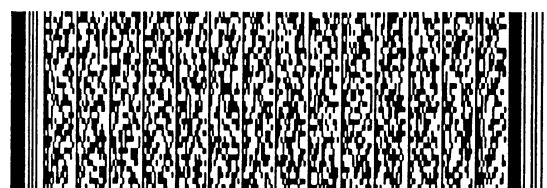
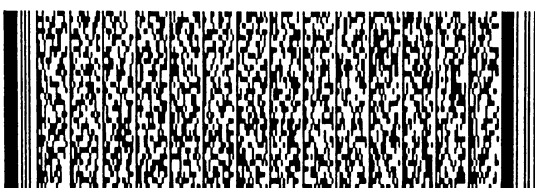
10) 以上述5)作為第1步驟，更進一步經過下述之第2步驟及第3步驟，製得接枝共聚物，並由其構成水泥分散劑。

第2步驟：含有由與第1步驟相當的上述5)所得之烯丙基醚酯單體(P-5)與順式丁烯二酸酐合計為100莫耳%，且以含有烯丙基醚酯單體(P-5)/順式丁烯二酸酐=30/70(莫耳比)的比例之自由基聚合性單體含有物，使其進行自由基共聚合反應，製得乙烯共聚物的步驟。

第3步驟：對於第2步驟所製得之乙烯共聚物100重量份，以 α -丁基- ω -烴基-聚環氧丙烷4重量份的比例，在胺催化劑的存在下，進行接枝反應，製得數量平均分子量23800的接枝共聚物(D-5)的步驟。

11) 使上述6)中所得之接枝共聚物(D-1)溶解於水中作成水溶液，對此水溶液於一邊攪拌下徐徐加入氫氧化鈉水溶液，將接枝共聚物(D-1)中和，得到接枝共聚物的鈉鹽(D-9)，由其構成水泥分散劑。

以下，為了使本發明之構成及效果更具體化而舉出實施例等，惟，本發明並非限定於該等實施例中。又，在下述的實施例等中，只要未另外說明，「份」指「重量份」，



五、發明說明 (20)

而「%」指「重量%」。

(實施例)

試驗類別1 (α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴的調製)

• α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(M-1)的調製

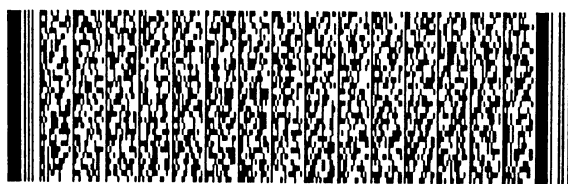
將烯丙醇116g(2.0莫耳)饋入高壓釜中，加入作為催化劑之氫氧化鉀粉末0.6g後，使高壓釜內充分地以氮氣置換。於一邊攪拌下，使反應溫度維持於115~125℃，加壓送入環氧乙烷2640g(60莫耳)，使其進行開環附加反應。於開環附加反應後，於同溫度下讓其熟成1小時。將反應物移往燒杯中，加入矽酸·氧化鋁系吸附材料(協和化學工業公司的商品名秋瓦得700SL)28g，於110℃的溫度下混合1小時，冷卻至80℃後，將混合物用過濾助劑(昭和化學工業公司之商品名脫普科巴萊特)40g進行加壓過濾，得到作為濾液之，過氧化物當量經精製處理成0.4meq/kg之 α -烯丙基- ω -烴基-聚(30莫耳)環氧乙烷(M-1)。

• α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(M-2)~(M-5)的調製

與 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(M-1)同樣的作法，調製成 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(M-2)~(M-5)。以上所調製之各 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(M-1)~(M-5)的內容彙整示如表1。

• α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(m-1)的調製

將 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(M-1)1000g置入容量2L的塑膠容器中，於容器內留有上部空間之狀態下加以密封，於80℃下進行保存30日之促進試驗，調製成 α -烯丙



五、發明說明 (21)

基- ω -烴基-聚環氧烯烴(m-1)。 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(m-1)的過氧化物當量增加到6.5meq/kg。

· α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(m-2)~(m-5)的調製

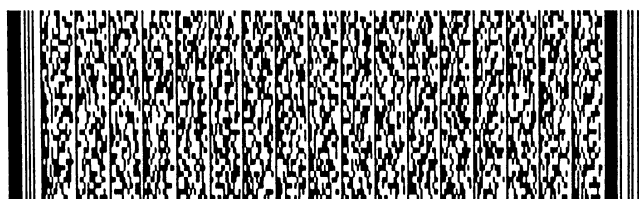
以與由 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(M-1)調製成 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(m-1)之同樣的作法，由 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(M-2)~(M-5)調製成 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(m-2)~(m-5)。以上所調製之各 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(m-1)~(m-5)的內容彙整示如表1。

· α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(MS-1)的調製

將 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(m-1)800g置入燒杯中，加入氧化鋁·氧化鎂系吸附材料(協和化學工業公司的商品名秋瓦得300)4g，於110℃的溫度下混合1小時，冷卻至80℃後，將混合物用過濾助劑(昭和化學工業公司之商品名脫普科巴萊特)16g進行加壓過濾，得到作為濾液之，過氧化物當量經精製處理成0.9meq/kg之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧乙烷(MS-1)。

· α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(MS-2)~(MS-5)的調製

以與由 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(m-1)調製成 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(MS-1)之同樣的作法，由 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(m-2)~(m-5)調製成 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(MS-2)~(MS-5)。以上所調製之各 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(MS-1)~(MS-5)的內容彙整示如表1。



五、發明說明 (22)

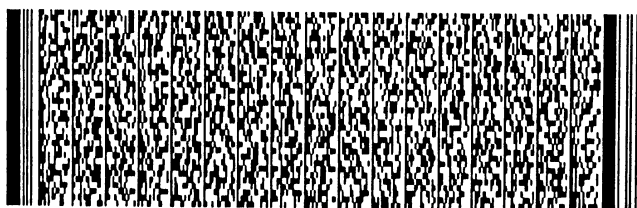
表 1

種類	於式 1 所示之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴	過氧化物當量 (meq/kg)
M-1	α -烯丙基- ω -烴基-聚(30 莫耳)環氧乙烷	0.4
M-2	α -烯丙基- ω -烴基-聚(9 莫耳)環氧乙烷	0.4
M-3	α -烯丙基- ω -烴基-聚(65 莫耳)環氧乙烷	0.5
M-4	α -烯丙基- ω -烴基-聚(90 莫耳)環氧乙烷	0.5
M-5	α -烯丙基- ω -烴基-聚(90 莫耳)環氧乙烷聚(20)環氧丙烷	0.7
m-1	α -烯丙基- ω -烴基-聚(30 莫耳)環氧乙烷	6.5
m-2	α -烯丙基- ω -烴基-聚(9 莫耳)環氧乙烷	5.8
m-3	α -烯丙基- ω -烴基-聚(65 莫耳)環氧乙烷	7.0
m-4	α -烯丙基- ω -烴基-聚(90 莫耳)環氧乙烷	6.6
m-5	α -烯丙基- ω -烴基-聚(90 莫耳)環氧乙烷聚(20)環氧丙烷	9.4
MS-1	α -烯丙基- ω -烴基-聚(30 莫耳)環氧乙烷	0.9
MS-2	α -烯丙基- ω -烴基-聚(9 莫耳)環氧乙烷	0.7
MS-3	α -烯丙基- ω -烴基-聚(65 莫耳)環氧乙烷	1.3
MS-4	α -烯丙基- ω -烴基-聚(90 莫耳)環氧乙烷	1.2
MS-5	α -烯丙基- ω -烴基-聚(90 莫耳)環氧乙烷聚(20)環氧丙烷	1.6

試驗類別 2 (烯丙基醚酯單體的製造)

實施例 1 { 烯丙基醚酯單體(P-1)的製造 }

將試驗類別 1 中所調製之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(MS-1)1378g(1.0 莫耳)、醋酸 96g(1.6 莫耳)、氫醌 0.069g、98% 濃硫酸(以下濃硫酸係使用同濃度者)2.9g 加入反應容器中，於一邊攪拌下徐徐地昇溫並進行減壓，將經由酯化反應生成的水作為水/醋酸共沸混合物一邊蒸餾除去到反應系外，一邊在溫度 110~130℃、壓力 50~3.0kPa 的條件下，進行 4 小時之酯化反應。然後，將殘存之過量部分的醋酸再降低壓力蒸餾除去，製得生成物。對此生成物加以分析的結果，得知為氫氧基價 0.7，羧基價 0.1，酯化反應率(由氫氧基價算出，以下同)98% 之烯丙基



五、發明說明 (23)

醚酯單體(P-1)。

・實施例2～8 {烯丙基醚酯單體(P-2)～(P-8)的製造}

以與實施例1{烯丙基醚酯單體(P-1)}同樣的作法，進行實施例2～8{烯丙基醚酯單體(P-2)～(P-8)的製造}。將以上所製造之各烯丙基醚酯單體(P-1)～(P-8)的內容彙整示如表2及表3。

・比較例1～5 {烯丙基醚酯單體(R-1)～(R-5)的製造}

除了用 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(m-1)～(m-5)取代 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴(MS-1)～(MS-5)之外，其餘以與實施例1～5同樣的作法，製造烯丙基醚酯單體(R-1)～(R-5)。

・比較例6 {烯丙基醚酯單體(R-6)的製造}

除了未使用作為氧化防止劑之氫醌之外，其餘以與實施例1同樣的作法，製造烯丙基醚酯單體(R-6)。

・比較例7 {烯丙基醚酯單體(R-7)的製造}

除了未使用作為酯化催化劑之濃硫酸之外，其餘以與實施例1同樣的作法，製造烯丙基醚酯單體(R-7)。將以上所製造之各烯丙基醚酯單體(R-1)～(R-7)的內容彙整示如表4及表5。

表2

類別	式3所示之 烯丙基醚酯單體		式1所示之 α -烯丙基 - ω -烴基-聚環氧烯烴(PE)		式2所示之脂肪 族單羧酸(FA)	PE/FA (莫耳比)
	種類	A	種類	過氧化物當量 (meq/kg)	R	
實施例1	P-1	A-1	MS-1	0.9	甲基	1/1.6
2	P-2	A-2	MS-2	0.7	甲基	1/1.6
3	P-3	A-3	MS-3	1.3	甲基	1/1.6
4	P-4	A-4	MS-4	1.2	乙基	1/1.5
5	P-5	A-5	MS-5	1.6	乙基	1/1.5
6	P-6	A-1	MS-1	0.9	乙基	1/1.5
7	P-7	A-2	MS-2	0.7	丙基	1/1.4
8	P-8	A-3	MS-3	1.3	丁基	1/1.3



五、發明說明 (24)

於表2及表4中，

A-1：由環氧乙烷單位的重複數目為30的聚乙二醇將全部氫氧基除去所成的基團。

A-2：由環氧乙烷單位的重複數目為9的聚乙二醇將全部氫氧基除去所成的基團。

A-3：由環氧乙烷單位的重複數目為65的聚乙二醇將全部氫氧基除去所成的基團。

A-4：由環氧乙烷單位的重複數目為90的聚乙二醇將全部氫氧基除去所成的基團。

A-5：由環氧乙烷單位的重複數目為90及環氧丙烷單位的重複數目為20的聚丙二醇將全部氫氧基除去所成的基團。

表3

類別	氧化防止劑		酸催化劑		反應溫度 (℃)	壓力 (kPa)	酯化反應率 (%)
	種類	比例 (重量%)	種類	比例 (重量%)			
實施例 1	I-1	0.005	c-1	0.20	110~130	50~3.0	98
2	I-1	0.005	c-1	0.20	110~130	50~3.0	99
3	I-1	0.005	c-1	0.30	110~130	50~3.0	97
4	I-1	0.005	c-1	0.30	115~130	30~2.5	96
5	I-2	0.010	c-2	0.50	115~130	30~2.5	96
6	I-2	0.010	c-2	0.50	115~130	30~2.5	98
7	I-2	0.010	c-2	0.60	120~130	12~2.5	97
8	I-3	0.015	c-2	0.60	125~130	10~2.5	97

於表3及表5中，

I-1：氫醌

I-2：二丁基烴基甲苯



五、發明說明 (25)

I-3 : 亞磷酸三苯酯

c-1 : 98% 濃硫酸

c-2 : 98% 濃硫酸 / 對甲苯磺酸 = 6 / 4 (重量比) 的混合酸

表 4

類別	式 3 所示之 烯丙基醚酯單體		式 1 所示之 α -烯丙基 - ω -烴基-聚環氧烯烴 (PE)		式 2 所示之脂肪 族單羧酸 (FA)	PE/FA (莫耳比)
	種類	A	種類	過氧化物當量 (meq/kg)	R	
比較例 1	R-1	A-1	m-1	6.5	甲基	1/1.6
2	R-2	A-2	m-2	5.8	甲基	1/1.6
3	R-3	A-3	m-3	7.0	甲基	1/1.6
4	R-4	A-4	m-4	6.6	乙基	1/1.5
5	R-5	A-5	m-5	9.4	乙基	1/1.5
6	R-6	A-1	m-1	6.5	甲基	1/1.6
7	R-7	A-2	m-1	6.5	甲基	1/1.6

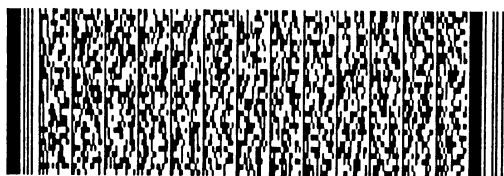
表 5

類別	氧化防止劑		酸催化劑		反應溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	壓力 (kPa)	酯化反應率 (%)
	種類	比例 (重量%)	種類	比例 (重量%)			
比較例 1	I-1	0.005	c-1	0.20	110~130	50~3.0	87
2	I-1	0.005	c-1	0.20	110~130	50~3.0	88
3	I-1	0.005	c-1	0.30	110~130	50~3.0	86
4	I-1	0.005	c-1	0.30	115~130	30~2.5	85
5	I-2	0.010	c-2	0.50	115~130	30~2.5	80
6	I-1	無	c-1	0.20	110~130	30~3.0	76
7	I-1	0.010	c-1	無	110~130	50~3.0	12

試驗類別 3 (作為使用烯丙基醚酯單體之水泥分散劑的接枝共聚物或其鹽的製造)

· 實施例 9 {接枝共聚物(D-1)的製造}

將順式丁烯二酸酐 176 份(1.8 莫耳)及試驗類別 2 中所得



五、發明說明 (26)

之烯丙基醚酯單體(P-1)1420份(1.0莫耳)饋入反應容器中，於一邊攪拌下使其均一地溶解後，以氮氣置換其環境氣體。將反應系的溫度以溫水浴保持於80℃，投入偶氮二異丁腈4份使其開始進行反應。反應開始後，再投入偶氮二異丁腈使其合計成為8份，進行6小時的自由基共聚合反應，完成自由基共聚合反應。對所得之乙烯共聚物進行分析之結果，得知其為以原料換算為順式丁烯二酸酐/ α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧乙烷(P-1)=64/36(莫耳比)的比例之數量平均分子量為13500的共聚物。然後，將此共聚物100g和對1莫耳丁醇以環氧乙烷2莫耳及環氧丙烷2莫耳附加成區塊狀之聚環氧烯烴單烷基醚16份，與作為催化劑之三丁基胺0.8份饋入反應容器中，將環境氣體以氮氣置換。於一邊攪拌下100在℃下進行4小時之酯化反應，製得接枝共聚物(D-1)

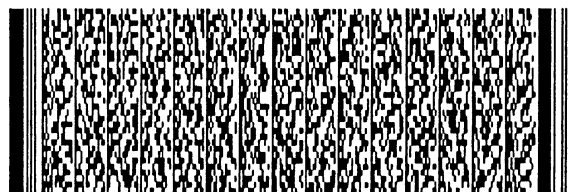
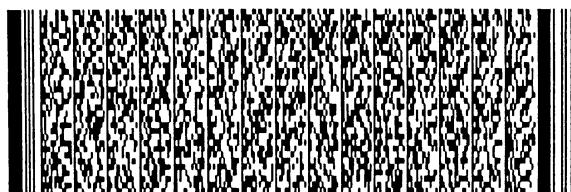
・實施例10～16及比較例8～14 {接枝共聚物(D-2)～(D-8)及(DR-1)～(DR-7)的製造}

以與接枝共聚物(D-1)同樣的作法，製得接枝共聚物(D-2)～(D-8)及(DR-01)～(DR-7)。

・實施例17 {接枝共聚物的鹽(D-9)的調製}

在實施例9所得之接枝共聚物(D-1)100份溶解於水中148份作成水溶液。對此水溶液於一邊攪拌下徐徐加入20%氫氧化鈉水溶液16.7份，將接枝共聚物(D-1)部分中和，調製接枝共聚物的鹽(D-9)。

於以上的各例中所製造或調製之各接枝共聚物或其鹽



五、發明說明 (27)

(D-1) ~ (D-9) 及 (DR-1) ~ (DR-7) 的內容彙整示如表6。

表6

類別	接枝共 聚物的 種類	乙 烯 共 聚 物				接枝共聚物	
		共 聚 合 比 例 (%)			數量平均 分子量		
		烯丙基醚酯單量體		順式丁烯 二酸酐			
		種類	莫耳%	莫耳%			
實施例 9	D-1	P-1	36	64	13500	e-1	16
	10 D-2	P-2	43	57	9800	e-1	30
	11 D-3	P-3	33	67	17200	e-1	8
	12 D-4	P-4	32	68	22700	e-2	5
	13 D-5	P-5	30	70	23800	e-1	4
	14 D-6	P-6	35	65	14100	e-1	15
	15 D-7	P-7	44	56	10500	e-2	30
	16 D-8	P-8	35	65	19300	e-2	7
	17 D-9	P-1	36	64	13500	e-1	16
比較例	8 DR-1	R-1	36	64	11000	e-1	16
	9 DR-2	R-2	43	57	6200	e-1	30
	10 DR-3	R-3	33	67	13500	e-1	8
	11 DR-4	R-4	32	68	18200	e-1	5
	12 DR-5	R-5	30	70	19000	e-1	4
	13 DR-6	R-6	36	64	8700	e-2	16
	14 DR-7	R-7	36	64	* 3	e-1	10

於表6中，

*1：聚環氧烯烴單烷基醚及/或聚環氧烯烴單烷基酯的種類

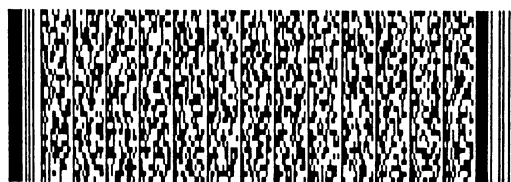
*2：對第1步驟中所得之共聚物100重量份之經接枝反應之聚環氧烯烴單烷基醚及/或聚環氧烯烴單烷基酯的重量份

*3：由於部分產生膠化物，故無法測定。

D-9：D-1的鈉鹽

e-1： α -丁基- ω -烴基-二環氧乙烷二環氧丙烷

e-2： α -丁基- ω -烴基-二環氧乙烷二環氧丙烷



五、發明說明 (28)

試驗類別4 (混凝土的調製及評價)

· 混凝土的調製

以表7所記述之調合條件，將各試驗例的混凝土如後述般調製。依序將一般波特蘭水泥(比重=3.16，Blaine值3300)、細骨材(大井川水系砂，比重=2.63)及粗骨材(岡崎出產碎石，比重=2.63)投入50L的盤型強制混練混合機中進行15秒初練。然後對各試驗例之任一者，以使目標團塊成為 $18 \pm 1\text{cm}$ ，目標空氣量成為 $4.5 \pm 1\%$ 的範圍之方式，添加試驗類別3中所製造之接枝共聚物或其鹽所構成之水泥分散劑與對水泥之固形份換算為0.1~1.5重量%的範圍之混練水，進行90秒之混練。

表7

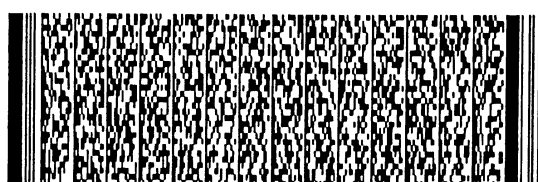
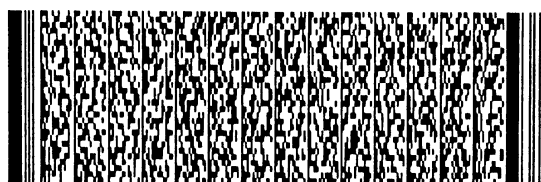
水 / 水泥比 (%)	細骨材 率 (%)	單位量 (kg/m^3)			
		水	水泥	細骨材	粗骨材
50	49	165	330	867	960

· 混凝土的評價

就調製成之各試驗例的混凝土，就團塊、團塊殘存率、空氣量、凍結融解作用之耐久性及壓縮強度，如下述般作評價。結果彙整示如表8及表9。

· 團塊：於剛混練後，靜置60分鐘及靜置90分鐘後，依據JIS-A1101施行測定。

· 團塊殘存率：(靜置90分鐘後的團塊/剛混練後的團塊) $\times 100$



五、發明說明 (29)

· 空氣量：依據JIS-A1128進行測定。

· 凍結融解作用耐久性指數：依據JIS-A1148的附件2進行測定，再以ASTM-C666的耐久性指數計算所得之數值來表示。此數值，最大值為100，愈接近100，顯示對於凍結融解作用之耐性愈優異。

· 壓縮強度：依據JIS-A1108，對材齡3日與材齡28日者進行測定。

表8

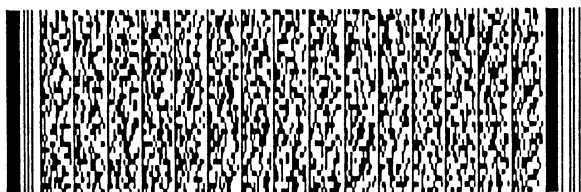
類別	接枝共聚物等		剛混練後		靜置 60 分鐘後		靜置 90 分鐘後		團塊殘存率 (%)
	種類	添加量	團塊 (cm)	空氣量 (%)	團塊 (cm)	空氣量 (%)	團塊 (cm)	空氣量 (%)	
實施例 9	D-1	0.20	18.8	4.6	18.2	4.5	17.7	4.5	94.1
10	D-2	0.18	18.4	4.4	17.4	4.4	16.9	4.3	91.8
11	D-3	0.22	18.5	4.5	18.2	4.6	18.0	4.4	97.3
12	D-4	0.24	18.7	4.8	18.4	4.6	18.0	4.5	96.3
13	D-5	0.25	18.3	4.5	17.9	4.4	16.5	4.2	90.2
14	D-6	0.20	18.4	4.6	17.8	4.4	16.9	4.3	91.8
15	D-7	0.19	18.6	4.8	17.6	4.6	17.0	4.4	91.3
16	D-8	0.23	18.4	4.7	17.8	4.5	16.7	4.4	90.7
17	D-9	0.21	18.3	4.4	17.7	4.2	16.8	4.1	91.8
比較例 8	DR-1	0.23	18.6	4.5	15.6	4.3	13.0	4.0	69.6
9	DR-2	0.21	18.3	4.4	17.1	4.3	12.1	4.1	66.1
10	DR-3	0.25	18.4	4.4	16.5	4.2	13.5	4.1	73.4
11	DR-4	0.28	18.7	4.7	16.3	4.5	13.2	4.3	70.6
12	DR-5	0.37	18.6	4.7	14.6	4.4	11.5	4.3	61.8
13	DR-6	0.23	18.5	4.5	15.4	4.3	12.4	4.1	67.0
14	DR-7	*4	*4	*4	--	-	-	-	-
15	*5	0.20	18.5	4.6	16.0	4.4	13.3	4.2	71.9

於表8中，

添加量：對水泥100份之固形份換算的添加份

*4：即使增加添加量，由於無法得到目標的流動性故中止。

*5：聚羧酸系水泥分散劑(竹本油脂公司的商品名秋泊魯HP-11)



五、發明說明 (30)

表 9

類別	凍結融解 耐久性指數 (300 循環)	壓縮強度 (N/mm ²)	
		材齡 3 日	材齡 28 日
實施例 9	96.0	8.3	44.8
10	95.0	8.0	44.2
11	94.6	8.8	45.0
12	92.2	8.5	44.9
13	90.5	8.2	44.0
14	91.5	8.1	44.6
15	94.6	7.9	44.2
16	90.3	8.4	44.4
17	93.2	8.2	44.3
比較例 8	81.5	7.9	43.2
9	75.6	7.4	43.3
10	80.4	7.7	43.0
11	77.4	7.5	43.3
12	72.1	7.0	43.7
13	65.4	7.2	43.2
14	-	-	-
15	82.0	8.4	43.8

發明之效果

如前述般很清楚地，於以上所說明之本發明，可在無溶劑下製造高品質的烯丙基醚酯單體，且經由使用此高品質的烯丙基醚酯單體作為中間原料，可得到接枝共聚物或其鹽，以其作為水泥分散劑使用時，可發揮優異的性能，是其效果。



圖式簡單說明

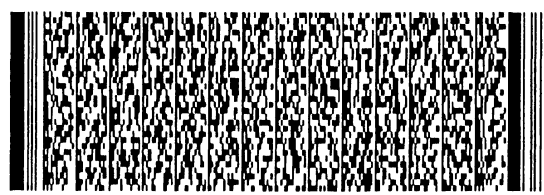
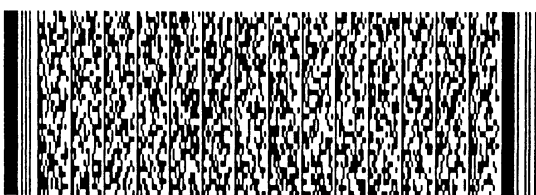
四、中文發明摘要 (發明之名稱：烯丙基醚酯單體的製造方法及水泥分散劑)

本發明之目的在於，提供一種水泥分散劑，其係在不用溶劑下可製造高品質的聚醚酯單體之方法及用此方法製造之高品質的聚醚酯單體作為中間原料之接枝共聚物所構成者。

解決之手段為，使過氧化物當量經精製處理成5.0meq/kg以下之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，與脂肪族單羧酸，在無溶劑的存在下，存在有氧化防止劑之特定的條件下，進行酯化反應，以製造烯丙基醚酯單體。且，將使用此方法製造的烯丙基醚酯單體，用作為在製造作為水泥分散劑之接枝共聚物及/或其鹽之時的中間原料。

英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD OF PRODUCING ALLYLETHERESTER MONOMERS AND CEMENT DISPERSANTS)

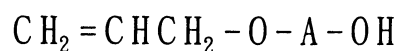
Allyletherester monomers are prepared by an esterification reaction of α -allyl- ω -hydroxy-polyoxyalkylene refined so as to have peroxide value less than 5.0meq/kg and aliphatic monocarboxylic acid under a specified condition in the absence of solvent and in the presence of an antioxidant. Allyletherester monomers thus prepared are used as an intermediate produce for the production of graft copolymers and/or their salts to be used as cement dispersant.



六、申請專利範圍

1. 一種烯丙基醚酯單體的製造方法，其特徵在於，係使過氧化物當量經精製處理成5.0meq/kg以下之下述式1所示之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，與以下述式2所示之脂肪族單羧酸，使其在無溶劑存在下，存在有氧化防止劑之加熱及減壓條件下，使用酸催化劑，於一邊將生成水蒸餾除去之下進行酯化反應，而製得以下述式3所示之烯丙基醚酯單體；

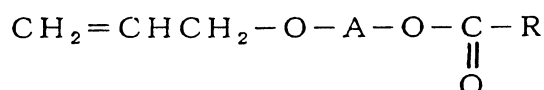
【式1】



【式2】



【式3】

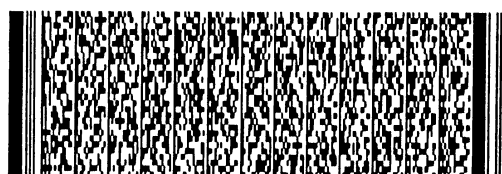
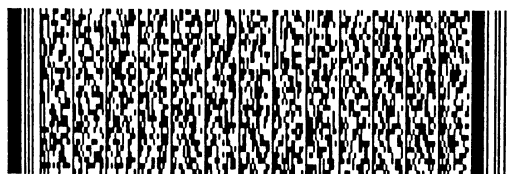


(於式1～式3中，

R：為碳數1～6的脂肪族烷基；

A：為由環氧乙烷單位單獨所構成，或由環氧乙烷單位與環氧丙烷單位的雙方所構成之環氧烯烴單位之重複數目為2～250的聚烯二醇，自其去除全部的氫氧基後的基團)。

2. 如申請專利範圍第1項之烯丙基醚酯單體的製造方法，其中，使過氧化物當量經精製處理成3.0meq/kg以下之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，與脂肪族單羧酸進行酯化反應者。



六、申請專利範圍

3. 如申請專利範圍第2項之烯丙基醚酯單體的製造方法，其中，使用含有氧化鋁及/或氧化鎂之吸附材料施行精製處理之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，與脂肪族單羧酸進行酯化反應者。

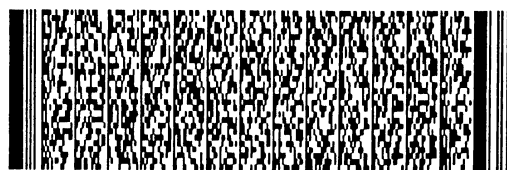
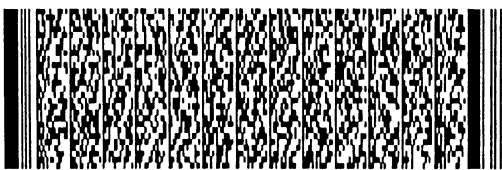
4. 如申請專利範圍第3項之烯丙基醚酯單體的製造方法，其中，使用 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴與脂肪族單羧酸，以該 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴/該脂肪族單羧酸=1/1.1~1/2.5(莫耳比)的比例，使其進行酯化反應後，將過剩的該脂肪族單羧酸蒸餾除去者。

5. 如申請專利範圍第4項之烯丙基醚酯單體的製造方法，其中，作為氧化防止劑，係使用選自氫醌，二丁基烴基甲苯及亞磷酸三苯酯中的一種或二種以上，使該氧化防止劑以相當於 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴的0.005~0.15重量%存在。

6. 如申請專利範圍第5項之烯丙基醚酯單體的製造方法，其中，使 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴與脂肪族單羧酸，在100~135℃的溫度及80~0.5kPa的壓力條件下，進行酯化反應。

7. 如申請專利範圍第5項之烯丙基醚酯單體的製造方法，其中，使 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴與脂肪族單羧酸，在100~135℃的溫度範圍內徐徐地或階段性地昇溫，且在80~0.5kPa的壓力條件範圍內，徐徐地或階段性地減壓條件下，進行酯化反應。

8. 如申請專利範圍第7項之烯丙基醚酯單體的製造方



六、申請專利範圍

法，其中，酸催化劑的使用量，係對 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴與脂肪族單羧酸的合計量之0.1~1.5重量%的比例。

9. 如申請專利範圍第8項之烯丙基醚酯單體的製造方法，其中，作為 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，係使用式1中的A為由環氧乙烷單位單獨所構成者。

10. 如申請專利範圍第9項之烯丙基醚酯單體的製造方法，其中，作為脂肪族單羧酸，係使用醋酸或丙酸。

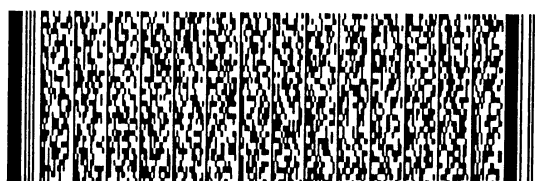
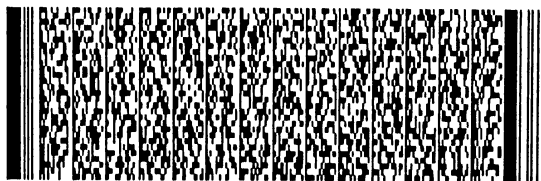
11. 一種水泥分散劑，其特徵在於，係由經由下述的第1步驟、第2步驟及第3步驟所得之接枝共聚物及/或其鹽所構成；所述之步驟為，

第1步驟：使過氧化物當量經精製處理成5.0meq/kg以下之下述式1所示之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，與以下述式2所示之脂肪族單羧酸，在無溶劑存在下，存在有氧化防止劑之加熱及減壓條件下，使用酸催化劑，於一邊將生成水蒸餾除去之下進行酯化反應，而製得以下述式3所示之烯丙基醚酯單體之步驟；

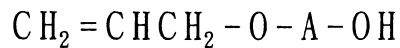
第2步驟：使第1步驟中所得之烯丙基醚酯單體與順式丁烯二酸酐進行自由基共聚合反應，而製得乙烯共聚物之步驟；

第3步驟：使第2步驟中所得之乙烯共聚物與聚環氧烯烴單烷基醚及/或聚環氧烯烴單烷基酯，進行接枝反應，製得接枝共聚物之步驟；

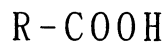
【式1】



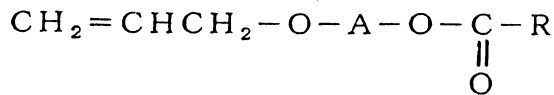
六、申請專利範圍



【式2】



【式3】



(於式1～式3中，

R：為碳數1～6的脂肪族烷基；

A：為由環氧乙烷單位單獨所構成，或由環氧乙烷單位與環氧丙烷單位的雙方所構成之環氧烯烴單位之重複數目為2～250的聚烯二醇，自其去除全部的氫氧基後的基團)。

12. 如申請專利範圍第11項之水泥分散劑，其中，於第1步驟中，使過氧化物當量經精製處理成3.0meq/kg以下之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，與脂肪族單羧酸進行酯化反應者。

13. 如申請專利範圍第12項之水泥分散劑，其中，於第1步驟中，係使用含有氧化鋁及/或氧化鎂之吸附材料施行精製處理之 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，與脂肪族單羧酸進行酯化反應者。

14. 如申請專利範圍第13項之水泥分散劑，其中，於第1步驟中，係使用 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴與脂肪族單羧酸，以該 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴/該脂肪族單羧酸=1/1.1～1/2.5(莫耳比)的比例，使其進行酯化反



六、申請專利範圍

應後，將過剩的該脂肪族單羧酸蒸餾除去者。

15. 如申請專利範圍第14項之水泥分散劑，其中，於第1步驟中，作為氧化防止劑，係使用選自氫醌、二丁基煙基甲苯及亞磷酸三苯酯中的一種或二種以上，使該氧化防止劑係以相當於 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴的0.005～0.15重量%存在。

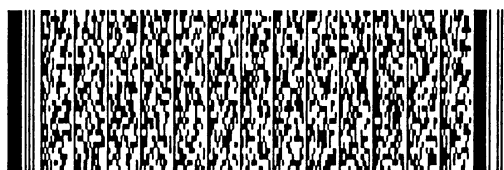
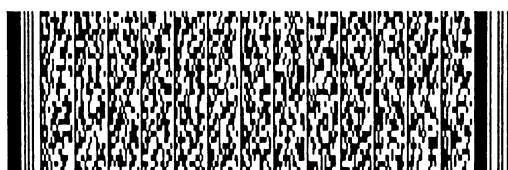
16. 如申請專利範圍第15項之水泥分散劑，其中，於第1步驟中，係使 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴與脂肪族單羧酸，在100～135℃的溫度及80～0.5kPa的壓力條件下，進行酯化反應。

17. 如申請專利範圍第15項之水泥分散劑，其中，於第1步驟中，係使 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴與脂肪族單羧酸，在100～135℃的溫度範圍內徐徐地或階段性地昇溫，且在80～0.5kPa的壓力條件範圍內，徐徐地或階段性地減壓條件下，進行酯化反應。

18. 如申請專利範圍第17項之水泥分散劑，其中，於第1步驟中，酸催化劑的使用量，係對 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴與脂肪族單羧酸的合計量之0.1～1.5重量%的比例。

19. 如申請專利範圍第18項之水泥分散劑，其中，於第1步驟中，作為 α -烯丙基- ω -烴基-聚環氧烯烴，係使用式1中的A為由環氧乙烷單位單獨所構成者。

20. 如申請專利範圍第19項之水泥分散劑，其中，於第1步驟中，作為脂肪族單羧酸，係使用醋酸或丙酸。



六、申請專利範圍

21. 如申請專利範圍第20項之水泥分散劑，其中，於第2步驟中，係使烯丙基醚酯單體與順式丁烯二酸酐，以該烯丙基醚酯單體/該順式丁烯二酸酐=20/80~50/50(莫耳比)的比例而含有之自由基聚合性單體混合物，在自由基聚合起始劑的存在下，使其進行自由基共聚合反應，製得數量平均分子量3000~50000的乙烯共聚物。

22. 如申請專利範圍第21項之水泥分散劑，其中，於第3步驟中，係對於乙烯共聚物100重量份，用1~40重量份的比例之聚環氧烯烴單烷基醚及/或聚環氧烯烴單烷基酯(其為對每莫耳之碳數1~6的脂肪族羧酸及/或碳數1~6的脂肪族醇，以環氧乙烷與環氧丙烷合計為2~10莫耳的比例附加成區塊狀者)，於胺催化劑存在下，使其進行接枝反應而製得接枝共聚物。

