

(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2017-186233

(P2017-186233A)

(43) 公開日 平成29年10月12日 (2017. 10. 12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO4B 24/26 (2006.01)	CO4B 24/26	B 4G112
CO8F 216/14 (2006.01)	CO4B 24/26	E 4J100
CO8F 290/06 (2006.01)	CO4B 24/26	F 4J127
	CO8F 216/14	
	CO8F 290/06	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2017-57768 (P2017-57768)
 (22) 出願日 平成29年3月23日 (2017. 3. 23)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-69641 (P2016-69641)
 (32) 優先日 平成28年3月30日 (2016. 3. 30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004628
 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 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 川畑 寛
 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 MD02 MD03 MD04 MD05 MD09
 4J100 AD07P AJ02R AL09Q BA08P CA05
 DA01 FA03 FA04 FA19 JA15

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水硬性材料用分散保持剤の製造方法

(57) 【要約】

【課題】分散性の保持性能に際立って優れる水硬性材料用保持剤を容易に与える製造方法を提供する。

【解決手段】水硬性材料用保持剤を製造する方法であって、該製造方法は、過酸化水素の存在下で、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a)、不飽和カルボン酸系単量体 (b) 及び不飽和カルボン酸エステル系単量体 (c) を含む単量体成分を重合する工程を含み、該過酸化水素は、過酸化水素 5 % 水溶液中の換算リン酸イオン濃度が 6 0 0 質量 p p m 以下となるものである、水硬性材料用保持剤の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水硬性材料用分散保持剤を製造する方法であって、
 該製造方法は、過酸化水素の存在下で、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a)、不飽和カルボン酸系単量体 (b) 及び不飽和カルボン酸エステル系単量体 (c) を含む単量体成分を重合する工程を含み、
 該過酸化水素は、過酸化水素 5 % 水溶液中の換算リン酸イオン濃度が 6 0 0 質量 p p m 以下となるものである
 ことを特徴とする水硬性材料用分散保持剤の製造方法。

【請求項 2】

前記不飽和カルボン酸系単量体 (b) は、その少なくとも一部が重合反応中に反応器に逐次添加される
 ことを特徴とする請求項 1 に記載の水硬性材料用分散保持剤の製造方法。

【請求項 3】

前記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a)、不飽和カルボン酸系単量体 (b) 及び不飽和カルボン酸エステル系単量体 (c) の質量比 (a / b / c) は、5 0 ~ 9 9 / 0 . 5 ~ 4 5 / 0 . 5 ~ 4 5 である
 ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水硬性材料用分散保持剤の製造方法。

【請求項 4】

前記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) は、下記一般式 (1) ;

$$Y O (R ^ 1 O) n R ^ 2 \quad (1)$$
 (式中、Y は、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基を表す。R ² は、水素原子又は炭素原子数 1 ~ 3 0 の炭化水素基を表す。R ¹ O は、炭素原子数 2 ~ 1 8 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付加モル数であり、1 ~ 5 0 0 の数を表す。) で表される
 ことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水硬性材料用分散保持剤の製造方法。

【請求項 5】

前記不飽和カルボン酸系単量体 (b) は、不飽和モノカルボン酸系単量体を含む
 ことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水硬性材料用分散保持剤の製造方法。

【請求項 6】

前記不飽和カルボン酸エステル系単量体 (c) は、水酸基を有する
 ことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の水硬性材料用分散保持剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水硬性材料用分散保持剤の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水硬性材料は一般に、水や、砂等の細骨材と併用されて、セメントペーストやモルタル、コンクリート等の水硬性組成物を与えるものである。通常は、作業性や耐久性の向上を目的として水硬性組成物に分散性 (流動性又は減水性とも称す) を付与する観点から、ポリカルボン酸系共重合体等の各種減水剤が使用されている。ポリカルボン酸系共重合体は、- C O O M 基 (M は、解離し得る原子又は原子団を表す) を有する重合体であり、従来のナフタレン系等の減水剤に比べて高い減水性能を有するため、需要が増大し、注目されている。特許文献 1 には、セメント混和剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2 0 1 1 - 3 2 1 3 2 号公報

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上述のとおり、水硬性材料用途に使用可能なポリカルボン酸系共重合体等の各種減水剤が種々開発されているが、減水性とともに、長時間にわたり減水性を維持することが可能な添加剤（これを保持剤と称す）として有用な物質を与えるための工夫の余地があった。

【0005】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、分散性の保持性能に際立って優れる水硬性材料用保持剤を容易に与える製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体、不飽和カルボン酸系単量体及び不飽和カルボン酸エステル系単量体を含む単量体成分を重合して得られる共重合体が水硬性材料用保持剤として有用であることに着目して検討を重ねるうち、重合反応に使用される重合開始剤が、生成物である共重合体の保持性能（減水性を維持する性能）に大きく影響することを見いだした。具体的にいうと、重合反応の迅速化や純度の向上等の観点で重合開始剤として過酸化水素を用いることが好適である一方、過酸化水素の種類によって生成する共重合体の物性及び性能が異なることを見だし、その原因が、過酸化水素中に安定剤等として含まれるリン酸イオンの存在にあることを突き止めた。そこで、リン酸イオン濃度が所定範囲にある過酸化水素を用い、この存在下で重合工程を行うと、容易かつ効率的に、保持性能に著しく優れる共重合体を得られることを見だし、当該共重合体が特に水硬性材料用保持剤（水硬性材料用分散保持剤とも称す）として有用なものになることを見いだした。そして、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、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち本発明は、水硬性材料用保持剤を製造する方法であって、該製造方法は、過酸化水素の存在下で、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）、不飽和カルボン酸系単量体（b）及び不飽和カルボン酸エステル系単量体（c）を含む単量体成分を重合する工程を含み、該過酸化水素は、過酸化水素5%水溶液中の換算リン酸イオン濃度が600質量ppm以下となるものである水硬性材料用保持剤の製造方法である。

【0008】

上記不飽和カルボン酸系単量体（b）は、その少なくとも一部が重合反応中に反応器に逐次添加されることが好ましい。

【0009】

上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）、不飽和カルボン酸系単量体（b）及び不飽和カルボン酸エステル系単量体（c）の質量比（a/b/c）は、50～99/0.5～45/0.5～45であることが好ましい。

【0010】

上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）は、下記一般式（1）；



（式中、Yは、炭素原子数2～8のアルケニル基を表す。R²は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。R¹Oは、炭素原子数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付加モル数であり、1～500の数を表す。）で表されることが好ましい。

【0011】

上記不飽和カルボン酸系単量体（b）は、不飽和モノカルボン酸系単量体を含むことが好ましい。

【0012】

上記不飽和カルボン酸エステル系単量体（c）は、水酸基を有することが好ましい。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【0013】

本発明の製造方法は上述のような構成であるので、分散性の保持性能に際立って優れる水硬性材料用保持剤を容易に与えることができる。それゆえ、長時間にわたって高流動性を発揮できる水硬性組成物を与えることができ、作業性や耐久性が改善されるため、各種水硬性材料を取り扱う土木・建設分野等で多大の貢献をなすものである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下に本発明の好ましい形態について具体的に説明するが、本発明は以下の記載のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更して適用することができる。なお、以下に記載される本発明の個々の好ましい形態を2又は3以上組み合わせさせた形態も、本発明の好ましい形態に該当する。

10

【0015】

本明細書中、「水硬性」とは、水の存在下で水和反応が生じ、固体として硬化していくような狭義の「水硬性」の他、水だけでは水和しないものの、刺激剤と称される少量の物質の存在下で水和反応が生じ、固体として硬化していくような「潜在水硬性」をも意味する。

【0016】

〔製造方法〕

本発明の製造方法は、過酸化水素の存在下で、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)、不飽和カルボン酸系単量体(b)及び不飽和カルボン酸エステル系単量体(c)を含む単量体成分を重合する工程を含む。このような重合工程を含む限り、必要に応じて他の工程を1又は2以上含んでもよい。

20

【0017】

上記重合工程における重合方法は特に限定されず、溶液重合や塊状重合等の通常用いられる方法により行うことができる。特に重合反応の制御や、重合物の取り扱いやすさの点を考慮すると、溶液重合が好ましい。

【0018】

溶液重合は、回分式でも連続式でも行なうことができ、その際使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族炭化水素又は脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物等が挙げられる。原料としての単量体成分及び得られる共重合体の溶解性、共重合体の使用時の便からは、水及び炭素原子数1～4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を溶媒として用いることが好ましい。炭素原子数1～4の低級アルコールの中でも、メタノール、エタノール、イソプロパノール等が好適である。この際、水の配合比は、溶液の均一性の観点から、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、最も好ましくは1質量%以下である。

30

【0019】

溶液重合法にて重合を行う場合、溶媒の使用量としては、例えば、単量体成分の総量100質量部に対し、20～300質量部とすることが好ましい。これにより、反応溶液中の粘性が適度なものとなって、より均一な攪拌を行うことができ、より安定な重合体を得ることができるとともに、反応溶液中の重合体濃度が適度なものとなって輸送コストを低減することも可能になる。より好ましくは30～200質量部、更に好ましくは40～100質量部である。

40

【0020】

上記重合工程は、過酸化水素の存在下で行う。すなわち重合開始剤として過酸化水素を必須に使用する。この過酸化水素は、当該過酸化水素を5質量%含む過酸化水素5%水溶液としたときの換算リン酸イオン濃度が600質量ppm以下となるものである。このような過酸化水素の存在下で重合を行うことで、生成する共重合体が非常に高い保持性能を発

50

揮することができるうえ、重合温度が低くても重合反応が促進され、しかも生成物の純度の低下や不純物の発生が十分に抑制される。過酸化水素 5 % 水溶液中の換算リン酸イオン濃度として好ましくは 500 質量 ppm 以下、より好ましくは 400 質量 ppm 以下である。

【0021】

本明細書中、過酸化水素 5 % 水溶液中の換算リン酸イオン濃度は、以下のイオンクロマトグラフィー設定と、試料前処理を通じて求めることができる。すなわち過酸化水素を超純水で 1 質量% となるように希釈した（前処理）後、下記条件のイオンクロマトグラフィーにて測定し、これを 5 質量% に換算して求める。

〔装置〕イオンクロマトグラフィー ICS - 2000（日本ダイネクス社製）

〔カラム〕Dionex IonPac AS20（Thermo Scientific 社製）

〔溶離液〕KOH 3 ~ 22 mM

〔前処理〕超純水にて開始剤濃度が 1 質量% となるように調整する。

【0022】

過酸化水素 5 % 水溶液中の換算リン酸イオン濃度を上記範囲内とする方法は特に限定されないが、例えば、不純物の少ない過酸化水素を使用することや、使用する過酸化水素の精製を行った後に重合工程に用いること等が挙げられる。

【0023】

上記過酸化水素の使用量は、例えば、単量体成分の総量 100 モル% に対し、過酸化水素純分（すなわち、過酸化水素水溶液としての量ではなく、過酸化水素純分）を 0.01 ~ 30 モル% とすることが好ましい。これにより、本発明の作用効果をより十分に発揮することが可能となる。より好ましくは 0.01 ~ 20 モル%、更に好ましくは 0.1 ~ 15 モル%、特に好ましくは 0.3 ~ 10 モル%、最も好ましくは 0.5 ~ 5 モル% である。

【0024】

上記重合工程では、必要に応じて過酸化水素に加えて、他の重合開始剤を 1 種又は 2 種以上併用してもよいが、重合開始剤の総量 100 質量% に対し、過酸化水素を 50 質量% 以上使用することが好ましい。より好ましくは 80 質量% 以上である。

【0025】

上記過酸化水素（及び必要に応じて併用される他の重合開始剤）の反応器への供給方法は特に限定されず、初期に一括で仕込んでよく、逐次添加してもよい。逐次添加する場合、その添加（滴下）方法としては、反応中の短時間での大量のラジカル発生を防ぎ、安定して物性のばらつきの小さい共重合体を合成することができれば特に制限されない。例えば、過酸化水素等の重合開始剤の供給方法としては、重合開始時から重合開始剤を全て連続的に滴下する方法；重合開始時から重合開始剤を全て間欠的に滴下する方法；重合開始前に重合開始剤の一部を仕込み、残りを重合開始時から滴下する方法；重合開始前に重合開始剤の一部を仕込み、残りを重合反応の途中から滴下する方法；重合開始前に重合開始剤の一部を仕込み、残りを間欠的に滴下する方法；等が挙げられる。中でも、初期に一括で仕込む方法が好ましい。

【0026】

本明細書中、重合反応に用いられる原料の一部を反応器に仕込むとは、原料の一部を重合開始前に反応器に添加しておくことを意味し、反応器に仕込まれた原料は、重合開始時点において反応器内に存在する原料を意味する。このように反応器に仕込まれた原料を、初期仕込みの原料ともいう。反応器に逐次添加する原料とは、重合開始時以降に添加される原料を意味する。また、原料を逐次添加する方法としては特に制限されないが、例えば、重合開始時から連続的又は間欠的に滴下する方法；重合反応の途中から連続的又は間欠的に滴下する方法；等が挙げられる。

【0027】

上記重合工程では、過酸化水素とともに、還元性化合物を 1 種又は 2 種以上併用することが好ましい。すなわちレドックス系重合開始剤の存在下で重合工程を行うことが好適であ

10

20

30

40

50

る。これにより、重合温度が低くても重合反応が促進されるという効果がより一層発揮される。

【0028】

還元性化合物としては特に限定されないが、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ヒドロキシルアミン、塩酸ヒドロキシルアミン、ヒドラジン等のアミン化合物又はその塩；ホルムアルデヒドナトリウムスルホキレート、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物等の -SH 基、-SO₂H 基、-NHNH₂ 基、-COCH(OH)- 基等の基を有する有機系化合物又はその塩；D-フルクトース、D-グルコース等の転化糖；チオウレア、二酸化チオウレア等のチオウレア化合物；L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸塩（例えば L-アスコルビン酸ナトリウム）、L-アスコルビン酸エステル、エリソルビン酸、エリソルビン酸塩（例えばエリソルビン酸ナトリウム）、エリソルビン酸エステル；等が挙げられる。中でも、L-アスコルビン酸、エリソルビン酸、これらの塩又はエステルが好ましい。より好ましくは、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ナトリウム又は L-アスコルビン酸エステルであり、更に好ましくは L-アスコルビン酸である。

10

【0029】

還元性化合物の使用量は特に限定されないが、比較的少量用いることが好ましい。例えば、還元性物質の未反応残留の観点から、単量体成分の総量 100 モル% に対し、10 モル% 未満とすることが好ましい。これにより、残存する還元性化合物の量が十分に低減され、また、得られた共重合体を中和して高濃度で保存しておく場合には還元性化合物由来の結晶の析出が十分に防止されるため、好適である。より好ましくは 0.05 モル% 以上～10 モル% 未満、更に好ましくは 0.05～5 モル% である。

20

【0030】

還元性化合物の反応器への供給方法は特に限定されず、初期に一括で仕込んでよく、逐次添加してもよい。好ましくは逐次添加する方法であり、これにより、重合開始剤から生成するラジカルを安定した濃度で発生させることが可能になる。還元性化合物を逐次添加する方法としては、上述の過酸化水素と同様の方法が挙げられる。逐次添加する方法の中でも、全量を滴下することが好ましい。

【0031】

上記重合工程では、遷移金属塩を 1 種又は 2 種以上用いてもよい。遷移金属塩の存在下で重合を行うことで、得られる共重合体の物性がより高まる。

30

【0032】

遷移金属塩としては特に限定されないが、例えば、Ti、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、Mn、Sn 及び V からなる群より選択される少なくとも 1 種の遷移金属の塩を用いることが好ましい。塩は、複塩でもよい。中でも、遷移金属塩は、鉄塩、銅塩及び / 又はマンガン塩であることが好ましい。具体例としては、例えば、モール塩 ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O)、硫酸鉄 (II 又は III)、硝酸鉄 (II 又は III)、塩化鉄 (II 又は III)、臭化鉄 (II 又は III)、酢酸鉄 (III)、ヨウ化鉄 (II 又は III)、フマル酸鉄 (II)、鉄 (III) アセチルアセトナート、四塩化鉄 (II) ニリチウム、塩化マンガン (II)、臭化マンガン (II)、ヨウ化マンガン (II)、ギ酸マンガン (II)、酢酸マンガン (II)、シュウ酸マンガン (II)、マンガン (II 又は III) アセチルアセトナート、四塩化マンガン (II) ニリチウム、塩化銅 (I 又は II)、臭化銅 (I 又は II)、ヨウ化銅 (I 又は II)、シアン化銅 (I 又は II)、ギ酸銅 (II)、酢酸銅 (II)、シュウ酸銅 (II)、銅 (II) アセチルアセトナート、四塩化銅 (I) ニリチウム等が挙げられる。

40

【0033】

遷移金属塩の使用量は特に限定されないが、例えば、経済性の観点から、単量体成分の総量に対し、遷移金属換算で 100～20000 質量 ppb とすることが好ましい。より好ましくは 200～5000 質量 ppb、更に好ましくは 200～5000 質量 ppb である。

50

【0034】

遷移金属塩の反応器への供給方法は特に限定されない。例えば、遷移金属塩とともに還元性化合物を併用する場合は、(1)還元性化合物の滴下開始前に反応系に存在させる形態；(2)還元性化合物の滴下開始後に反応系に添加する形態；等が挙げられる。(1)の場合には、混合可能な原料に混ぜて添加できることから、設備を省略することができる。(2)の場合には、残存モノマーの消費を促進することができる。

【0035】

上記重合工程では、分子量を調整する目的で、連鎖移動剤を1種又は2種以上用いてもよい。連鎖移動剤としては特に限定されず、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、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリゴ酸、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、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；イソプロパノール等の第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）や、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、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム等）の低級酸化物及びその塩；等が挙げられる。更に、得られる共重合体の分子量を調整する目的で、「他の単量体」として（メタ）アリルスルホン酸（塩）類等の連鎖移動性の高い単量体を用いることも有効である。

10

【0036】

連鎖移動剤の使用量は特に限定されないが、例えば、ゲル発生の抑制や得られる重合体の分子量調整等の観点から、単量体成分の総量100モル%に対し、0.5~7.0モル%であることが好ましい。より好ましくは1.0~5.0モル%、更に好ましくは1.5~4.0モル%である。

20

【0037】

連鎖移動剤の反応器への供給方法は特に限定されない。だが、連鎖移動剤は、還元剤として作用し得るものであることから、連鎖移動剤が還元剤として作用すると、反応系中の連鎖移動剤量が減少し、これが、得られる重合体の分子量が大きくなる原因になると考えられる。そのため、分子量のばらつきの少ない重合体を安定して製造する観点からは、連鎖移動剤は重合溶液に滴下して添加されることが特に好ましい。

30

【0038】

上記重合工程では、重合時の安定性確保や、化合物としての酸化、熱安定性の確保等を目的として、酸化防止剤を1種又は2種以上用いてもよい。

酸化防止剤としては特に制限されず、例えば、アデカスタブLAシリーズ等のヒンダードアミン系酸化防止剤；アデカスタブPEPシリーズ等のリン系酸化防止剤；ジブチルヒドロキシルエン、商品名IRGANOX1010、1035、1076、1098、1135等に代表されるヒンダードフェノール系酸化防止剤；等が挙げられる。

【0039】

上記重合工程では、初期仕込み物のpHを調節する目的で酸やアルカリを初期仕込みしてもよく、中でも酸を初期仕込みして初期仕込み物のpHを調節することが好ましい。

酸及びアルカリとしては、重合反応に悪影響を及ぼさない従来公知の物質であれば特に限定されない。例えば、酸としては、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、リン酸、酢酸、クエン酸、硫酸、ギ酸等が挙げられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。

40

【0040】

上記重合工程において、重合温度は、用いる溶媒等により適宜設定することが好ましいが、生成重合体の減水性能や生産性向上の観点から、0~95であることが好ましい。より好ましくは30~90、更に好ましくは50~85である。重合時の重合圧力も特に限定されず、加圧、常圧（大気圧）、減圧いずれかで行えばよいが、常圧が好ましい。

【0041】

50

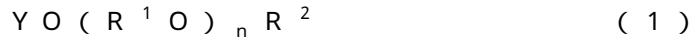
上記重合工程で使用される単量体成分は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) (「単量体 (a)」とも称す)、不飽和カルボン酸系単量体 (b) (「単量体 (b)」とも称す)、及び、不飽和カルボン酸エステル系単量体 (c) (「単量体 (c)」とも称す) を含む。必要に応じ、更に他の単量体 (d) を 1 種又は 2 種以上含んでもよい。各単量体は、それぞれ 1 種又は 2 種以上を使用することができる。

以下、各単量体について更に説明する。

【0042】

- 単量体 (a) -

不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) は、ポリアルキレングリコール鎖と、エーテル結合と、不飽和二重結合 (炭素炭素二重結合) とを含む化合物であれば特に限定されないが、例えば、下記一般式 (1) :



(式中、Y は、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基を表す。R² は、水素原子又は炭素原子数 1 ~ 30 の炭化水素基を表す。R¹O は、同一又は異なって、炭素原子数 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付加モル数であり、1 ~ 500 の数を表す。) で表されることが好ましい。

【0043】

上記一般式 (1) において、オキシアルキレン基 R¹O を構成する R¹ の炭素原子数は 2 ~ 18 である。好ましくは 2 ~ 8、より好ましくは 2 ~ 4 である。R¹ として具体的には、例えば、エチレン基、トリメチレン基、メチルエチレン基、エチルエチレン基、フェニルエチレン基、テトラメチレン基、1, 2 - ジメチルエチレン基等が挙げられる。すなわち R¹O は、これらの基を R¹ とするオキシアルキレン基であることが好ましい。中でも、重合における反応性の観点から、R¹O はオキシエチレン基又はオキシメチルエチレン基であることが好ましく、より好ましくはオキシエチレン基である。特に、(R¹O)_n を構成する全オキシアルキレン基 100 モル% 中、オキシエチレン基が 50 モル% 以上であることが好ましく、より好ましくはオキシエチレン基が 90 モル% 以上であることである。

【0044】

上記 (R¹O)_n で表される単位には、2 種以上のオキシアルキレン基が存在していてもよいが、ポリオキシアルキレン鎖の製造の容易性や構造の制御のし易さを考慮すると、(R¹O)_n で表される単位は、同一のオキシアルキレン基で構成されることが好ましい。2 種以上のオキシアルキレン基が存在する場合、これらはランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの形態で存在していてもよい。

【0045】

n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1 ~ 500 の数である。これにより、得られる共重合体の親水性が充分となって分散性能が向上するとともに、重合工程における反応性も充分なものとなる。好ましくは 1 ~ 300、より好ましくは 1 ~ 200、更に好ましくは 1 ~ 170、特に好ましくは 1 ~ 150、最も好ましくは 2 ~ 130 である。

なお、平均付加モル数とは、単量体 (a) 1 モル中において付加しているオキシアルキレン基のモル数の平均値を意味する。

【0046】

ここで、上記オキシアルキレン基の分布は特に限定されず、例えば、n が 1 ~ 10 の単量体と n が 10 ~ 75 の単量体とを混合して分布をブロード (broad) にしてもよいし、ルイス酸や固体酸触媒等を用いて合成することで、オキシアルキレン基の分布をナロー (narrow) にしてもよい。

【0047】

Y は、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基を表す。炭素原子数は、好ましくは 3 ~ 8、より好ましくは 3 ~ 5 である。Y として具体的には、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、3 - ブテニル基、3 - メチル - 3 - ブテニル基、3 - メチル - 2 - ブテニル基、2 -

10

20

30

40

50

メチル - 3 - ブテニル基、2 - メチル - 2 - ブテニル基、1, 1 - ジメチル - 2 - プロペニル基等が好適である。中でも、アリル基、メタリル基、3 - メチル - 3 - ブテニル基が好ましい。

【0048】

R² は、水素原子又は炭素原子数 1 ~ 30 の炭化水素基である。炭素原子数 1 ~ 30 の炭化水素基としては、ラジカル重合性の不飽和結合を有しないものが好ましく、炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基（脂肪族アルキル基又は脂環族アルキル基）；炭素原子数 6 ~ 30 のフェニル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキル基、（アルキル）フェニル基で置換されたフェニル基、ナフチル基等のベンゼン環を有する芳香族基；が好適である。だが、炭化水素基の炭素原子数が増大するに従って疎水性が大きくなり、分散性がより充分に向上されないことがあるため、R² が炭化水素基を表す場合の炭素原子数としては、1 ~ 22 が好ましい。より好ましくは 1 ~ 18、更に好ましくは 1 ~ 12、特に好ましくは 1 ~ 4 である。R² として最も好ましくは、水素原子を表すことである。

10

【0049】

上記一般式（1）で表される単量体（a）は、種々の方法で製造することができるが、代表的な製造方法は次に示すとおりである。

1）一般式（1）において R² が水素原子を表す化合物は、例えば、アリルアルコール、メタリルアルコール、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 - 2 - ブテン - 1 - オール等の炭素原子数 3 ~ 8 のアルケニル基を有する不飽和アルコール類に、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ触媒や、三フッ化ホウ素、四塩化スズ等の酸触媒の存在下、炭素原子数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを 1 ~ 500 モル付加することによって単量体を得ることができる。

20

【0050】

2）上記一般式（1）において、R² が炭素原子数 1 ~ 30 の炭化水素基を表す化合物は、例えば、上記の方法によって得られた、不飽和アルコール類に炭素原子数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを 1 ~ 500 モル付加した化合物に、更に、水酸化ナトリウム等のアルカリの存在下、メチルクロリド等の炭素原子数 1 ~ 30 のハロゲン化炭化水素を反応させることによって単量体を得ることができる。

【0051】

3）上記一般式（1）において、R² が炭素原子数 1 ~ 30 の炭化水素基を表す化合物は、例えば、上記 2）とは逆に、メタノール、フェノール等の炭素原子数 1 ~ 30 のアルコールやフェノール類に、炭素原子数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを 1 ~ 500 モル付加した化合物に、更に、水酸化ナトリウム等のアルカリの存在下、アリルクロリド、メタリルクロリド等の炭素原子数 3 ~ 8 のハロゲン化アルケニルを反応させることによって単量体を得ることができる。

30

【0052】

上記一般式（1）で表される単量体（a）のうち、R² が水素原子を表す化合物としては、例えば、（ポリ）エチレングリコールアリルエーテル、（ポリ）エチレングリコールメタリルエーテル、（ポリ）エチレングリコール 3 - メチル - 3 - ブテニルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールアリルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールメタリルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコール 3 - メチル - 3 - ブテニルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールアリルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールメタリルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコール 3 - メチル - 3 - ブテニルエーテル等が挙げられる。

40

【0053】

上記一般式（1）で表される単量体（a）のうち、R² が炭素原子数 1 ~ 30 の炭化水素基を表す化合物としては、例えば、メトキシ（ポリ）エチレングリコールアリルエーテル、メトキシ（ポリ）エチレングリコールメタリルエーテル、メトキシ（ポリ）エチレングリコール 3 - メチル - 3 - ブテニルエーテル、メトキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピ

50

レングリコールアリルエーテル、メトキシ(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコールメタリルエーテル、メトキシ(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル、メトキシ(ポリ)エチレン(ポリ)ブチレングリコールアリルエーテル、メトキシ(ポリ)エチレン(ポリ)ブチレングリコールメタリルエーテル、メトキシ(ポリ)エチレン(ポリ)ブチレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル等が挙げられる。

【0054】

上記単量体(a)の反応器への供給方法は特に限定されず、初期に一括で仕込んでよく、逐次添加してもよい。だが、単量体(a)は単独重合性を示さないため、重合率及びポリマー分向上の観点から、単量体(a)の少なくとも一部を初期仕込みすることが好ましい。初期仕込みする単量体(a)の割合としては、重合反応に用いられる単量体(a)の総量100質量%に対して5~100質量%であることが好ましい。より好ましくは10~100質量%、更に好ましくは50~100質量%、特に好ましくは100質量%である。

10

【0055】

- 単量体(b) -

不飽和カルボン酸系単量体(b)は、カルボキシ基及び/又はカルボン酸塩基(「カルボン酸(塩)基」と総称する)と、不飽和二重結合(炭素炭素二重結合)とを含む化合物であれば特に限定されない。

20

【0056】

ここで、カルボン酸(塩)基を含むとは、-COOM(Mは、水素原子、金属原子、アンモニウム基又は有機アミン基を表す。)で表される基を、1分子中に1個以上有することを意味する。カルボン酸塩を構成する金属原子としては、ナトリウム、リチウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属；マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；アルミニウム、鉄等が挙げられる。有機アミン基としては、モノエタノールアミン基、ジエタノールアミン基、トリエタノールアミン基等のアルカノールアミン基；モノエチルアミン基、ジエチルアミン基、トリエチルアミン基等のアルキルアミン基；エチレンジアミン基、トリエチレンジアミン基等のポリアミン基等が挙げられる。カルボン酸塩としては、これらの中でも、アンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩が好ましく、より好ましくはナトリウム塩である。

30

【0057】

上記単量体(b)としては特に限定されないが、1分子内に1個のカルボン酸(塩)基を有する不飽和モノカルボン酸系単量体；1分子内に2個のカルボン酸(塩)基を有する不飽和ジカルボン酸系単量体；が好適である。中でも、不飽和モノカルボン酸系単量体を少なくとも用いることが好ましい。すなわち上記不飽和カルボン酸系単量体(b)は、不飽和モノカルボン酸系単量体を含むことが好ましい。より好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸及び/又はこれらの塩である。

【0058】

不飽和モノカルボン酸系単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びこれらの塩；マレイン酸、無水マレイン酸、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原子数1~30のアルコールとのハーフエステル；不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1~30のアミンとのハーフアミド；上記アルコールやアミンに炭素原子数2~18のアルキレンオキシドを1~300モル付加させたアルキル(ポリ)アルキレングリコールと不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル；不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数2~18のグリコール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とのハーフエステル；等が挙げられる。

40

【0059】

不飽和ジカルボン酸系単量体としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸及びこれらの塩や無水物等が挙げられ、当該無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。

50

【0060】

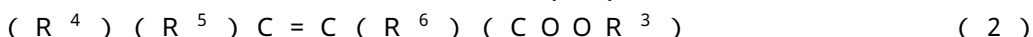
上記単量体 (b) の反応器への供給方法は特に限定されず、初期に一括で仕込んでよく、逐次添加してもよい。だが、単量体 (b) は単独重合性を示すため、重合の爆発的進行を十分に抑制する観点から、単量体 (b) の少なくとも一部を逐次添加することが好ましい。すなわち、上記不飽和カルボン酸系単量体 (b) は、その少なくとも一部が重合反応中に反応器に逐次添加されることが好ましい。逐次添加する方法は特に制限されないが、単量体 (b) の一部を釜に添加しておく場合は重合温度を制御できる量とし、残りを添加することが好ましい。逐次添加する単量体 (b) の割合としては、重合反応に用いられる単量体 (b) の総量 100 質量% に対して 10 ~ 100 質量% であることが好ましい。より好ましくは 20 ~ 100 質量%、更に好ましくは 30 ~ 100 質量%、特に好ましくは 60 ~ 100 質量%、最も好ましくは 80 ~ 100 質量% である。

10

【0061】

- 単量体 (c) -

不飽和カルボン酸エステル系単量体 (c) は、カルボン酸エステル構造 (- C O O R ; R は有機基を表す。) と、不飽和二重結合 (炭素炭素二重結合) とを含む化合物であれば特に限定されない。中でも、下記一般式 (2) :



(式中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一又は異なって、水素原子、メチル基又は $-(CH_2)_mCOOR^3$ 基を表す。m は 0 ~ 2 の整数を表す。 R^3 は、同一又は異なって、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。) で表される化合物が好ましい。

20

【0062】

上記一般式 (2) 中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一又は異なって、水素原子、メチル基又は $-(CH_2)_mCOOR^3$ 基を表す。中でも、本発明の効果をより発現できる観点から、 R^4 及び R^5 が共に水素原子を表すことが好ましい。 R^6 は水素原子又はメチル基が好ましく、より好ましくは水素原子である。

【0063】

R^3 は、同一又は異なって、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。炭化水素基の炭素数は特に限定されないが、保持性能の向上の観点から、1 ~ 30 が好ましく、より好ましくは 1 ~ 22、更に好ましくは 1 ~ 20、一層好ましくは 1 ~ 18、特に好ましくは 1 ~ 12、最も好ましくは 1 ~ 4 である。炭化水素基としては、ラジカル重合性の不飽和結合を有しないものが好ましく、例えば、アルキル基 (脂肪族アルキル基又は脂環族アルキル基) ; フェニル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキル基、(アルキル)フェニル基で置換されたフェニル基、ナフチル基等のベンゼン環を有する芳香族基 ; が好適である。

30

【0064】

上記置換基は特に限定されず、例えば、水酸基、アルコキシ基等が挙げられる。アルコキシ基を構成するアルキル基の炭素数は特に限定されないが、保持性能の向上の観点から、1 ~ 30 が好ましく、より好ましくは 1 ~ 22、更に好ましくは 1 ~ 20、一層好ましくは 1 ~ 18、特に好ましくは 1 ~ 12、最も好ましくは 1 ~ 4 である。

【0065】

上記 R^3 として具体的には、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基、イソオクチル基等のアルキル基 ; ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基等のヒドロキシアルキル基 ; アルコキシアルキル基 ; 等が挙げられる。

40

【0066】

上記単量体 (c) としては特に限定されず、不飽和モノカルボン酸系単量体と炭素数 1 ~ 30 のアルコールとのエステル化合物 ; 不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数 1 ~ 30 のアルコールとのジエステル化合物 ; 等が挙げられる。単量体 (c) はまた、アルコール又はアミンに炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを平均 1 ~ 300 モル付加させて得たアルキル (ポリ) アルキレングリコールと、不飽和モノカルボン酸系単量体又は不飽和ジカ

50

ルボン酸系単量体とのエステル化合物；等であってもよい。ここでいうアルコールは、1価アルコール（モノアルコール）だけでなく、グリコール等の2価以上のアルコール（ポリオール）も包含するものとする。

【0067】

上記単量体（c）として具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸グリシジル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル等のクロトン酸アルキルエステル；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチルクロトネート等のヒドロキシアルキル不飽和カルボン酸アルキルエステル；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル等の不飽和カルボン酸ジエステル；等が挙げられる。

10

【0068】

上記単量体（c）として特に好ましくは、水酸基を有する化合物である。すなわち単量体（c）は水酸基を有することが好ましい。中でも、ヒドロキシアルキル基を有することが好ましい。より好ましくは、上記一般式（2）で表され、かつR³がヒドロキシアルキル基を表す化合物である。

20

【0069】

上記単量体成分において、単量体（a）と単量体（b）と単量体（c）の質量比（a/b/c）は、50～99/0.5～45/0.5～45であることが好ましい。これにより、得られる共重合体がより一層保持性能に優れるものとなる。より好ましくは50～99/0.5～30/0.5～45、更に好ましくは60～99/0.5～30/0.5～45である。また、単量体（a）と単量体（b）との総量100モル%に対し、単量体（a）が4～98モル%であることが好ましい。これにより、重合反応をより効率的に進めることができる。より好ましくは6～90モル%、更に好ましくは8～80モル%である。

30

【0070】

本明細書中、不飽和カルボン酸系単量体（b）の割合を計算する場合は、単量体（b）が、完全に中和された単量体（塩）であるとして計算するものとする。例えば、単量体（b）としてアクリル酸を用い、重合反応において水酸化ナトリウムで完全中和する場合には、単量体（b）としてアクリル酸ナトリウムを用いたとして、質量割合（質量%）の計算をする。また、単量体（b）としてマレイン酸を用い、重合反応において水酸化ナトリウムで完全中和する場合には、単量体（b）としてマレイン酸二ナトリウムを用いたとして、質量割合（質量%）の計算をする。

40

【0071】

- 単量体（d） -

上記重合工程では、必要に応じて、単量体（a）、単量体（b）及び/又は単量体（c）と共重合可能な他の単量体（d）を更に共重合させてもよい。他の単量体（d）としては、単量体（a）、単量体（b）及び/又は単量体（c）と共重合可能なものである限り特に限定されず、例えば、以下の化合物等が挙げられる。

50

【0072】

マレイン酸、無水マレイン酸、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原子数1～30のアミンとのジアミド類；アミンに炭素原子数2～18のアルキレンオキシドを1～300モル付加させたアルキル（ポリ）アルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸類とのジエステル類；マレアミド酸と炭素原子数2～18のグリコール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とのハーフアミド類。

【0073】

トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ

50

) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の(ポリ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の(ポリ)アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、(メタ)アリルスルホネート、2-(メタ)アクリロキシエチルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4-(メタ)アクリロキシブチルスルホネート、(メタ)アクリルアミドメチルスルホン酸、(メタ)アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びに、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩(有機アンモニウム塩)；メチル(メタ)アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1~30のアミンとのアミド類；スチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-メチルスチレン等のビニル芳香族類；1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート等のアルカンジオールモノ(メタ)アクリレート類；ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロル-1,3-ブタジエン等のジエン類。

【0074】

(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジメチル(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド類；(メタ)アクリロニトリル、*o*-クロロアクリロニトリル等の不飽和シアン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸メチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類；(メタ)アリルアルコール、グリシジル(メタ)アリルエーテル等のアリル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサン-ビス-(プロピルアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(ジプロピレンアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-(1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン-(1-プロピル-3-メタクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(1-プロピル-3-メタクリレート)等のシロキサン誘導体。

【0075】

上記単量体(d)の反応器への供給方法は特に限定されず、初期に一括で仕込んでよく、逐次添加してもよいが、逐次添加することが好ましい。

【0076】

上記単量体(d)の使用量は特に限定されないが、例えば、単量体成分の総量100質量%に対し、0~50質量%であることが好ましい。より好ましくは0~30質量%、更に好ましくは0~20質量%である。

【0077】

上記重合工程で得られる共重合体の分子量は特に限定されないが、例えば、重量平均分子量が1000~100万であることが好ましい。これにより、減水性能をより高めることができる。より好ましくは2500~50万、更に好ましくは5000~25万、特に好ましくは1万~10万である。

本明細書中、重合体の重量平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフ

ィー（以下、「GPC」という）により、下記の測定条件でポリエチレングリコール換算の分子量として測定することができる。

【0078】

<測定条件>

カラム：TSK guard column SWXL + TSK gel G4000 SWXL + G3000 SWXL + G2000 SWXL（東ソー社製）

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を溶かし、更に酢酸でpH6.0に調整した溶離液溶液

打込み量：0.5%溶離液溶液 100μL

溶離液流速：1.0mL/min

カラム温度：40

標準物質：ポリエチレングリコール（トップピーク分子量（Mp）：272500、219300、85000、46000、24000、12600、4250、7100、1470）

検量線次数：三次式

検出器：2414 示差屈折検出器（商品名、日本ウォーターズ（Waters）社製）

解析ソフト：Empower 2（商品名、日本ウォーターズ（Waters）社製）

【0079】

上記重合工程で得られる共重合体は、そのままでも水硬性材料用保持剤の主成分として用いることができるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和して用いてもよい。すなわち本発明の製造方法は、更にアルカリ性物質で中和する工程を含んでもよい。アルカリ性物質としては、一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミンを用いることが好ましい。

【0080】

〔水硬性組成物〕

本発明の製造方法で得られる水硬性材料用保持剤は、セメント、アルミナ等の狭義の水硬性無機粒子；スラグ等の潜在水硬性無機粒子；等の水硬性材料に加えて用いることができる。このように本発明の製造方法で得られる水硬性材料用保持剤と、水硬性材料とを含む水硬性組成物は、本発明の好適な形態の1つである。水硬性材料の中でも、セメント、高炉スラグが好ましい。より好ましくはセメントである。

【0081】

上記水硬性組成物としては、セメント、水、骨材（細骨材、粗骨材等）を含むものが好ましい。具体的には、例えば、セメントペースト、モルタル、コンクリート、超高度コンクリート等が挙げられる。

【0082】

上記水硬性組成物において、セメントとしては、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、ピ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）等が好適であり、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。

【0083】

上記水硬性組成物において、その1m³あたりの単位水量、セメント使用量及び水/セメ

10

20

30

40

50

ント比としては、例えば、単位水量 $100 \sim 185 \text{ kg/m}^3$ 、使用セメント量 $250 \sim 800 \text{ kg/m}^3$ 、水/セメント比（質量比） $= 0.1 \sim 0.7$ とすることが好ましい。より好ましくは、単位水量 $120 \sim 175 \text{ kg/m}^3$ 、使用セメント量 $270 \sim 800 \text{ kg/m}^3$ 、水/セメント比（質量比） $= 0.2 \sim 0.65$ である。上記水硬性材料用保持剤は、貧配合～富配合まで幅広く使用可能であり、単位セメント量の多い高強度コンクリート、単位セメント量が 300 kg/m^3 以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。

【0084】

上記水硬性組成物において、上記水硬性材料用保持剤の配合割合は、例えば、共重合体の固形分換算で、セメント質量の全量 100 質量部に対して、 $0.01 \sim 10$ 質量部となるように設定することが好ましい。 0.01 質量部未満では性能的に充分とはならないおそれがあり、逆に 10 質量部を超えると、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となるおそれがある。より好ましくは $0.02 \sim 8$ 質量部、更に好ましくは $0.05 \sim 6$ 質量部である。

10

【0085】

上記水硬性組成物は、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、遠心成形コンクリート、振動締め固めコンクリート、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 $22 \sim 25 \text{ cm}$ のコンクリート）、高流動コンクリート（スランプ値が 25 cm 以上で、スランプフロー値が $50 \sim 70 \text{ cm}$ のコンクリート）、自己充填性コンクリート、セルフレベル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。

20

【0086】

上記水硬性組成物は、公知のセメント分散剤を1種又は2種以上含んでもよい。公知のセメント分散剤を含む場合、上述した本発明の製造方法で得られる水硬性材料用保持剤と公知のセメント分散剤との配合比は、使用する公知のセメント分散剤の種類、配合及び試験条件等の違いにより一義的には決められないが、それぞれ固形分換算での質量割合（質量%）として、 $1 \sim 99/99 \sim 1$ が好ましく、 $5 \sim 95/95 \sim 5$ がより好ましく、 $10 \sim 90/90 \sim 10$ が更に好ましい。

【0087】

公知のセメント分散剤としては、例えば、以下のセメント分散剤等が挙げられる。ナフトレ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リアルスルホン酸塩系；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；アミノアリアルスルホン酸-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、変成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分子中にスルホン酸基を有する各種スルホン酸系分散剤。

30

特公昭59-18338号公報、特開平7-223852号公報に記載の如くポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体、（メタ）アクリル酸系単量体、及び、これらの単量体と共重合可能な単量体から得られる共重合体。

40

特開2006-52381号公報に記載の如く（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、リン酸モノエステル系単量体、およびリン酸ジエステル系単量体から得られる共重合体等の分子中に（ポリ）オキシアルキレン基とリン酸基とを有する各種リン酸系分散剤。

【0088】

上記水硬性組成物はまた、以下の（1）～（12）に例示するような他の公知のセメント添加剤（材）を1種又は2種以上含有してもよい。

（1）水溶性高分子物質：メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の非イオン性セルロースエーテル類；酵母グルカンやキサントガム、-1,3グルカン類等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリエチレングリコール等のポ

50

リオキシアルキレングリコール類；ポリアクリルアミド等。

(2) 高分子エマルジョン：(メタ)アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合物等。

(3) 硬化遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸、クエン酸等のオキシカルボン酸もしくはその塩；糖及び糖アルコール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ(メチレンホスホン酸)等のホスホン酸及びその誘導体等。

(4) 早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

10

【0089】

(5) オキシアルキレン系消泡剤：(ポリ)オキシエチレン(ポリ)オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘブチルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル類；ポリオキシアルキレンアセチレンエーテル類；(ポリ)オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシアルキレンアルキル(アリール)エーテル硫酸エステル塩類；ポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンラウリルアミン(プロピレンオキシド1~20モル付加、エチレンオキシド1~20モル付加物等)、アルキレンオキシドを付加させた硬化牛脂から得られる脂肪酸由来のアミン(プロピレンオキシド1~20モル付加、エチレンオキシド1~20モル付加物等)等のポリオキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

20

(6) オキシアルキレン系以外の消泡剤：鉱油系、油脂系、脂肪酸系、脂肪酸エステル系、アルコール系、アミド系、リン酸エステル系、金属石鹼系、シリコーン系等の消泡剤。

【0090】

(7) AE剤：樹脂石鹼、飽和又は不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS(アルキルベンゼンスルホン酸)、アルカンサルホネート、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテル、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテルリン酸エステル又はその塩、タンパク質材料、アルケニルスルホコハク酸、オレフィンスルホネート等。

30

(8) その他界面活性剤：各種アニオン性界面活性剤；アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

(9) 防水剤：脂肪酸(塩)、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

(10) 防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

(11) ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。

(12) 膨張材：エトリンサイト系、石炭系等。

【0091】

40

上記水硬性組成物は更に、その他のセメント添加剤(材)を1種又は2種以上含有してもよい。具体的には、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、防カビ剤等が挙げられる。

【0092】

上記水硬性組成物において、セメント、細骨材、粗骨材及び水以外の成分についての特に好適な実施形態として、以下の(1)~(6)の形態等が挙げられる。

(1) <1>本発明の製造方法で得た水硬性材料用保持剤、及び、<2>オキシアルキレン系消泡剤の2成分を必須とする組み合わせ。オキシアルキレン系消泡剤としては、ポリオキシアルキレン類、ポリオキシアルキレンアセチレンエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類等が使用可能であるが、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類が特

50

に好適である。

なお、＜ 2 ＞オキシアルキレン系消泡剤の配合質量比としては、＜ 1 ＞水硬性材料用保持剤 100 質量部に対して 0.01 ~ 20 質量部の範囲が好ましい。

【 0093 】

(2) ＜ 1 ＞本発明の製造方法で得た水硬性材料用保持剤、＜ 2 ＞オキシアルキレン系消泡剤、及び、＜ 3 ＞ A E 剤の 3 成分を必須とする組み合わせ。

オキシアルキレン系消泡剤としては、ポリオキシアルキレン類、ポリオキシアルキレンアセチレンエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類等が使用可能であるが、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類が特に好適である。

なお、＜ 2 ＞消泡剤の配合質量比としては、＜ 1 ＞水硬性材料用保持剤 100 質量部に対して 0.01 ~ 20 質量部が好ましく、＜ 3 ＞ A E 剤の配合質量比としては、セメント 100 質量部に対して 0.001 ~ 2 質量部が好ましい。

【 0094 】

(3) ＜ 1 ＞本発明の製造方法で得た水硬性材料用保持剤、及び、＜ 2 ＞分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤の 2 成分を必須とする組み合わせ。

スルホン酸系分散剤としては、リグニンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、アミノアリールスルホン酸 - フェノール - ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系の分散剤等が使用可能である。

なお、＜ 1 ＞水硬性材料用保持剤と＜ 2 ＞スルホン酸系分散剤との配合比としては、質量比で 5 / 95 ~ 95 / 5 が好ましく、10 / 90 ~ 90 / 10 がより好ましい。

【 0095 】

(4) ＜ 1 ＞本発明の製造方法で得た水硬性材料用保持剤、及び、＜ 2 ＞遅延剤の 2 成分を必須とする組み合わせ。

遅延剤としては、グルコン酸 (塩)、クエン酸 (塩) 等のオキシカルボン酸類、グルコース等の糖類、ソルビトール等の糖アルコール類、アミノトリ (メチレンホスホン酸) 等のホスホン酸類等が使用可能であるが、オキシカルボン酸類が特に好適である。

なお、＜ 1 ＞水硬性材料用保持剤と＜ 2 ＞の遅延剤との配合比としては、質量比で 50 / 50 ~ 99.9 / 0.1 の範囲が好ましく、70 / 30 ~ 99 / 1 の範囲がより好ましい。

【 0096 】

(5) ＜ 1 ＞本発明の製造方法で得た水硬性材料用保持剤、及び、＜ 2 ＞促進剤の 2 成分を必須とする組み合わせ。

促進剤としては、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム等の可溶性カルシウム塩類、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物類、チオ硫酸塩、ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩類等が使用可能である。

なお、＜ 1 ＞水硬性材料用保持剤と＜ 2 ＞促進剤との配合比としては、質量比で 10 / 90 ~ 99.9 / 0.1 の範囲が好ましく、20 / 80 ~ 99 / 1 の範囲がより好ましい。

【 0097 】

(6) ＜ 1 ＞本発明の製造方法で得た水硬性材料用保持剤、及び、＜ 2 ＞材料分離低減剤の 2 成分を必須とする組み合わせ。この組み合わせの水硬性組成物は、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフベリング材として好適である。

材料分離低減剤としては、非イオン性セルロースエーテル類等の各種増粘剤が使用可能である。

なお、＜ 1 ＞水硬性材料用保持剤と＜ 2 ＞材料分離低減剤との配合比としては、質量比で 10 / 90 ~ 99.99 / 0.01 が好ましく、50 / 50 ~ 99.9 / 0.1 がより好ましい。

【 実施例 】

【 0098 】

以下に実施例を掲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

10

20

30

40

50

定されるものではない。特に断りのない限り、「%」は「質量%」を、「部」は「重量部」を意味するものとする。なお、過酸化水素のリン酸イオン濃度（過酸化水素5%水溶液としたときの換算リン酸イオン濃度）や重合体の分子量は、上述した方法にて測定した。

【0099】

< 使用原料 >

以下の実施例で使用した原料の略号は以下のとおりである。

AA：アクリル酸

HEA：ヒドロキシエチルアクリレート

L - As：L - アスコルビン酸

MPA：3 - メルカプトプロピオン酸

35% H₂O₂：過酸化水素35%水溶液

PW：超純水

単量体 (a - 1)：3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オールのエチレンオキシド付加体（エチレンオキシド平均付加モル数50モル、ポリエチレングリコールを4.5質量%含む）

単量体 (a - 2)：メタリルアルコールのエチレンオキシド付加体（エチレンオキシド平均付加モル数50モル、ポリエチレングリコールを2.0質量%含む）

【0100】

以下の過酸化水素 (A) ~ (D) を用意した（以下、H₂O₂ (A) 等と称す）。各過酸化水素について、5%過酸化水素水溶液（過酸化水素5%水溶液）としたときの換算イオン量の測定結果を表1に示す。なお、上述のとおり、まず過酸化水素を超純水で1質量%となるように希釈した（前処理）後、所定条件のイオンクロマトグラフィーで測定し、これを5質量%に換算した。

【0101】

【表1】

	製造元	イオン量測定結果 (ppm)			
		Cl	NO ₃	SO ₄	PO ₄
過酸化水素(A)	ADEKA社	0.8	38.8	5.3	84.5
過酸化水素(B)	宇部興産社	0.9	65.7	2.5	21.6
過酸化水素(C)	三菱ガス化学 食品添加物規格	2.3	5.8	3.8	Non detected
過酸化水素(D)	FMC社	12.0	289.9	37.8	695.2

【0102】

< 製造例 1 >

温度計・攪拌機・滴下ポート・窒素導入管・還流冷却器を備えたガラス製反応容器にPWを107.9g、AAを0.33g、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) である単量体 (a - 1) 181.5g仕込み、攪拌下に反応容器内を30分間窒素置換し、35% H₂O₂ (A) を0.91gとPW9.7gを混ぜた水溶液を反応容器に添加した後、窒素雰囲気下で60℃に昇温した。1時間後にAA13.1g、HEA23.4gをPW24.3gに溶解させた水溶液を3時間かけて滴下し、この水溶液を滴下し始めると同時に、L - As0.41gとMPA0.99gをPW37.4gに溶解させた副原料水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後1時間引き続き60℃を維持し、重合反応を完結させた。そして、30℃まで冷却後、30%水酸化ナトリウム水溶液でpH7.0まで中和して、重量平均分子量30000の共重合体 (1) の水溶液（重合体組成物1）を得た。

また、GPCで単量体 (a - 1) の単量体相当分 (Mw 2200) のピークを除くポリマー分は91.5%であった。

【0103】

< 製造例 2 >

温度計・攪拌機・滴下ポート・窒素導入管・還流冷却器を備えたガラス製反応容器にPW

を 107.9 g、AA を 0.33 g、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) である単量体 (a-1) 181.5 g 仕込み、攪拌下に反応容器内を 30 分間窒素置換し、35% H₂O₂ (B) を 0.91 g と PW 9.7 g を混ぜた水溶液を反応容器に添加した後、窒素雰囲気下で 60 に昇温した。1 時間後に AA 13.1 g、HEA 23.4 g を PW 24.3 g に溶解させた水溶液を 3 時間かけて滴下し、この水溶液を滴下し始めると同時に、L-As : 0.41 g と MPA 0.99 g を PW 37.4 g に溶解させた副原料水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後 1 時間引き続き 60 を維持し、重合反応を完結させた。そして、30 まで冷却後、30% 水酸化ナトリウム水溶液で pH 7.0 まで中和して、重量平均分子量 30000 の共重合体 (2) の水溶液 (重合体組成物 2) を得た。

10

また、GPC で単量体 (a-1) の単量体相当分 (Mw 2200) のピークを除くポリマ一分は 91.3% であった。

【0104】

< 製造例 3 >

温度計・攪拌機・滴下ポート・窒素導入管・還流冷却器を備えたガラス製反応容器に PW を 107.9 g、AA を 0.33 g、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) である単量体 (a-1) 181.5 g 仕込み、攪拌下に反応容器内を 30 分間窒素置換し、35% H₂O₂ (C) を 0.91 g と PW 9.7 g を混ぜた水溶液を反応容器に添加した後、窒素雰囲気下で 60 に昇温した。1 時間後に AA 13.1 g、HEA 23.4 g を PW 24.3 g に溶解させた水溶液を 3 時間かけて滴下し、この水溶液を滴下し始めると同時に、L-As : 0.41 g と MPA 0.99 g を PW 37.4 g に溶解させた副原料水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後 1 時間引き続き 60 を維持し、重合反応を完結させた。そして、30 まで冷却後、30% 水酸化ナトリウム水溶液で pH 7.0 まで中和して、重量平均分子量 29000 の共重合体 (3) の水溶液 (重合体組成物 3) を得た。

20

また、GPC で単量体 (a-1) の単量体相当分 (Mw 2200) のピークを除くポリマ一分は 91.8% であった。

【0105】

< 製造例 4 >

温度計・攪拌機・滴下ポート・窒素導入管・還流冷却器を備えたガラス製反応容器に PW を 107.9 g、AA を 0.33 g、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) である単量体 (a-1) 181.5 g 仕込み、攪拌下に反応容器内を 30 分間窒素置換し、35% H₂O₂ (D) を 0.91 g と PW 9.7 g を混ぜた水溶液を反応容器に添加した後、窒素雰囲気下で 60 に昇温した。1 時間後に AA 13.1 g、HEA 23.4 g を PW 24.3 g に溶解させた水溶液を 3 時間かけて滴下し、この水溶液を滴下し始めると同時に、L-As : 0.41 g と MPA 0.99 g を PW 37.4 g に溶解させた副原料水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後 1 時間引き続き 60 を維持し、重合反応を完結させた。そして、30 まで冷却後、30% 水酸化ナトリウム水溶液で pH 7.0 まで中和して、重量平均分子量 31000 の共重合体 (4) の水溶液 (重合体組成物 4) を得た。

30

40

また、GPC で単量体 (a-1) の単量体相当分 (Mw 2200) のピークを除くポリマ一分は 89.9% であった。

【0106】

< 製造例 5 >

温度計・攪拌機・滴下ポート・窒素導入管・還流冷却器を備えたガラス製反応容器に PW を 371.2 g、AA を 1.30 g、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) である単量体 (a-2) 719.3 g 仕込み、攪拌下に反応容器内を 30 分間窒素置換し、35% H₂O₂ (A) を 3.07 g と PW 50.7 g を混ぜた水溶液を反応容器に添加した後、窒素雰囲気下で 58 に昇温した。1 時間後に AA 41.4 g、HEA 78.0 g を PW 29.9 g に溶解させた水溶液を 3 時間かけて滴下し、この水溶液を滴下

50

し始めると同時に、L - A s 1 . 3 9 g と M P A 3 . 6 9 g を P W 2 0 0 . 1 g に溶解させた副原料水溶液を 3 . 5 時間かけて滴下した。その後 1 時間引き続き 5 8 を維持し、重合反応を完結させた。そして、3 0 まで冷却後、3 0 % 水酸化ナトリウム水溶液で p H 7 . 0 まで中和して、重量平均分子量 2 8 0 0 0 の共重合体 (5) の水溶液 (重合体組成物 5) を得た。

また、G P C で単量体 (a - 2) の単量体相当分 (M w 2 2 0 0) のピークを除くポリマ一分は 8 7 . 7 % であった。

【 0 1 0 7 】

< 製造例 6 >

温度計・攪拌機・滴下口・窒素導入管・還流冷却器を備えたガラス製反応容器に P W を 3 7 1 . 2 g 、 A A を 1 . 3 0 g 、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) である単量体 (a - 2) 7 1 9 . 3 g 仕込み、攪拌下に反応容器内を 3 0 分間窒素置換し、3 5 % H ₂ O ₂ (D) を 3 . 0 7 g と P W 5 0 . 7 g を混ぜた水溶液を反応容器に添加した後、窒素雰囲気下で 5 8 に昇温した。1 時間後に A A 1 3 . 1 g 、 H E A 2 3 . 4 g を P W 2 4 . 3 g に溶解させた水溶液を 3 時間かけて滴下し、この水溶液を滴下し始めると同時に、L - A s : 1 . 3 9 g と M P A 3 . 6 9 g を P W 2 0 0 . 1 g に溶解させた副原料水溶液を 3 . 5 時間かけて滴下した。その後 1 時間引き続き 5 8 を維持し、重合反応を完結させた。そして、3 0 まで冷却後、3 0 % 水酸化ナトリウム水溶液で p H 7 . 0 まで中和して、重量平均分子量 2 8 0 0 0 の共重合体 (6) の水溶液 (重合体組成物 6) を得た。

また、G P C で単量体 (a - 2) の単量体相当分 (M w 2 2 0 0) のピークを除くポリマ一分は 8 7 . 0 % であった。

【 0 1 0 8 】

< コンクリート試験 >

上記で得た各重合体組成物を減水剤として使用し、下記条件にてコンクリート試験をそれぞれ行った。

生コンクリート量 : 3 0 L

単位量 : 表 2 に示す通り。

セメント : 太平洋セメント社製普通ポルトランドセメント

粗骨材 : 青梅産硬質砂岩

細骨材 : 大井川系陸砂 / 君津産陸砂 = 9 / 1

消泡剤 : M A 4 0 4 (B A S F ポゾリス社製) 0 . 0 0 4 w t % / セメント

A E 剤 : M A 2 0 2 (B A S F ポゾリス社製) 0 . 0 0 2 5 w t % / セメント

混練機 : パン型ミキサー

混練方法 : 石、砂半量、セメント、砂半量の順に材料をミキサーに加え、1 0 秒間空練りを実施し、重合体組成物、消泡剤及び A E 剤を溶かした保持剤水溶液 (重合体組成物、消泡剤及び A E 剤の重量は、水の重量に含まれる) を加え、1 2 0 秒間混練した後、生コンクリートを排出、物性測定を行った。初期物性を表 3 に示す。なお、初期物性は、混練開始から 6 分で測定を実施した。

【 0 1 0 9 】

【 表 2 】

W/C (質量%)	s/a (質量%)	空気 (体積%)	水 (重量部)	セメント (重量部)	粗骨材 (重量部)	細骨材 (重量部)
0.36	0.47	2.5	165	458	930	826

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

【表 3】

初期物性	重合体組成物		スランプ	フロー	空気量
	No.	使用量(固形分) (質量%)	cm	mm	%
実施例1	1	0.22	22.0	385	2.4
実施例2	2	0.22	22.0	380	2.2
実施例3	3	0.225	22.0	380	2.4
比較例1	4	0.185	22.5	390	2.2
比較例2	4	0.22	23.0	分離	-
実施例4	5	0.23	22	375	2.2
比較例3	6	0.20	22	383	2.5

10

【0111】

表3より、重合体組成物4を、重合体組成物1～3と同程度の量で使用した場合には、コンクリート材料が分離し一体感のない施工不能コンクリートしかできない事が確認された(比較例2)。保持性を確認する為に重合体組成物1～3と同様のフロー値に設定する為には、重合体組成物4の添加量を下げ対応するしかない事が確認できた(比較例1)。各実施例及び比較例で用いたのと同じコンクリートを使用し、引き続き測定時間ごとの流動性能(保持性能)を確認した。結果を表4に示す。なお、各測定時間は、混練開始後からの時間である。

20

【0112】

【表 4】

	重合体組成物		フロー値(mm)			
	No.	使用量(固形分) (質量%)	6分	30分	60分	90分
実施例1	1	0.22	385	430	293	223
実施例2	2	0.22	380	435	300	235
実施例3	3	0.225	380	450	320	250
比較例1	4	0.185	390	298	220	-
実施例4	5	0.23	375	425	300	240
比較例3	6	0.20	383	305	240	-

30

【0113】

表4より、重合体組成物1～3及び5は重合体組成物4、6と比べて、流動性が30分以上長く持続することが確認された。また、実施例1～3の測定時間90分での流動性(フロー値)が、過酸化水素5%水溶液中の換算リン酸イオン濃度に緩やかに反比例していることから、発明者らが見出したように製造に使用するH₂O₂中のリン酸イオン濃度を特定範囲にすることによって保持性能に優れた重合体を得られることが判明した。

40

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J127 AA06 BB021 BB101 BB141 BB191 BC021 BC151 BD211 BE211 BE21Y
BE231 BE23Y BF271 BF27Y BG101 BG10Y BG121 BG12Y BG141 BG14Y
CB121 CB152 CC092 EA04 EA27 FA52