

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6873136号
(P6873136)

(45) 発行日 令和3年5月19日(2021.5.19)

(24) 登録日 令和3年4月22日(2021.4.22)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8G	8/38 (2006.01)	CO8G	8/38
CO8G	65/335 (2006.01)	CO8G	65/335
CO8G	16/06 (2006.01)	CO8G	16/06
CO4B	24/28 (2006.01)	CO4B	24/28 Z
CO4B	24/32 (2006.01)	CO4B	24/32 Z

請求項の数 16 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-531585 (P2018-531585)	(73) 特許権者	503343336
(86) (22) 出願日	平成28年12月16日(2016.12.16)		コンストラクション リサーチ アンド
(65) 公表番号	特表2019-504151 (P2019-504151A)		テクノロジー ゲーエムペーハー
(43) 公表日	平成31年2月14日(2019.2.14)		Construction Research
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/081590		ch & Technology GmbH
(87) 国際公開番号	W02017/103215		ドイツ連邦共和国 デー-83308 ト
(87) 国際公開日	平成29年6月22日(2017.6.22)		ロストベルク、ドクトル-アルベルト-フ
審査請求日	令和1年12月16日(2019.12.16)		ランク-シュトラッセル 32
(31) 優先権主張番号	15200816.5		Dr. -Albert-Frank-Str
(32) 優先日	平成27年12月17日(2015.12.17)		rasse 32, D-83308 T
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100114890
			弁理士 アイゼル・フェリックス=ライ
			ンハルト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重縮合物に基づく減水剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(I) アルキレングリコール単位を含むポリエーテル側鎖を有する芳香族部分である少なくとも1つの構造単位、ただし、側鎖中のエチレングリコール単位の数が9～130であり、かつエチレングリコール単位の含有率がポリエーテル側鎖中のすべてのアルキレングリコール単位に対して80モル%より高い、

(IIa) 少なくとも1つのリン酸モノエステル基および/またはその塩を有する芳香族部分である少なくとも1つの構造単位、ただし、(IIa) : (I) のモル比が0.25～8である、

(IIb) 芳香族部分に結合された少なくとも1つのヒドロキシ基を有する、6個の炭素原子を含む芳香族部分である少なくとも1つの構造単位、ただし、(IIa) : (IIb) のモル比が0.2～1.9である、

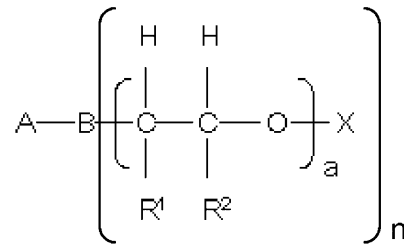
(III) 2つの芳香族構造単位Yに結合された少なくとも1つのメチレン単位(-CH₂-)

を含む重縮合物であって、前記芳香族構造単位Yは、互いに独立して、同一または異なり、かつ構造単位(I)、構造単位(IIa)、構造単位(IIb)、または任意で(IV)構造単位(I)、構造単位(IIa)および構造単位(IIb)とは異なる前記重縮合物の芳香族構造単位によって表され、

構造単位(I)、(IIa)および(IIb)が以下の一般式によって表され、

【化1】

(GF-I)



10

前記式中、

Aは同一または異なり、かつ芳香族環に5～10個の原子を有する置換または非置換の芳香族または複素環式芳香族化合物によって表され、

ここで

Bは、同一または異なり、かつN、NHまたはOによって表され、

ここで

B = Nの場合、n = 2であり、かつB = NHまたはOの場合、n = 1であり、

ここで

R¹およびR²は、互いに独立して、同一または異なり、かつ分枝鎖状または直鎖状のC₁～C₁₀アルキル基、C₅～C₈シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはHによって表されるが、ただし、エチレングリコール単位の含有率は、ポリエーテル側鎖中のすべてのアルキレングリコール単位に対して80モル%よりも高く、

20

ここで

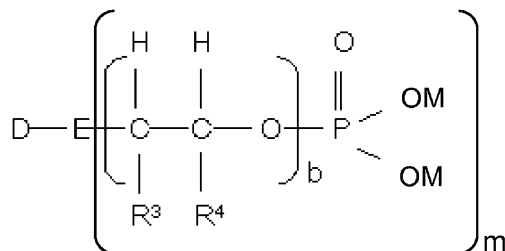
aは同一または異なり、かつ9～130の整数によって表され、

ここで

Xは同一または異なり、かつ分枝鎖状または直鎖状のC₁～C₁₀アルキル基、C₅～C₈シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはHによって表され、

【化2】

(GF-IIa)



30

前記式中、

Dは、同一または異なり、かつ芳香族環に5～10個の原子を有する置換または非置換の芳香族または複素環式芳香族化合物によって表され、

40

ここで

Eは同一または異なり、かつN、NHまたはOによって表され、

ここで

E = Nの場合、m = 2であり、E = NHまたはOの場合、m = 1であり、

ここで

R³およびR⁴は、互いに独立して、同一または異なり、かつ分枝鎖状または直鎖状のC₁～C₁₀アルキル基、C₅～C₈シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはHによって表され、

ここで

bは、同一または異なり、かつ1～20の整数によって表され、

50

ここで、Mは互いに独立して同一または異なり、かつHまたはカチオン等価体であり、

$$\frac{(GF - I I b)}{F - OH}$$

前記式中、

Fは、芳香族環に6個の炭素原子を有する芳香族部分によって表される、前記重縮合物。

【請求項2】

構造単位(I I b)のモル質量が200g/モル未満である、請求項1記載の重縮合物。

【請求項3】

重縮合物をもたらず重縮合反応において構造単位(I I b)を導入するためにモノマー(M - I I b)が使用され、モノマー(M - I I b)の水への溶解度が、pH = 4、20および大気圧で10g/lより高い、請求項1または2記載の重縮合物。

10

【請求項4】

重縮合物の水への溶解度が300g/lより高く、重縮合物の溶解度は20、大気圧およびpH4で測定される、請求項1から3までのいずれか1項記載の重縮合物。

【請求項5】

重縮合物の質量平均分子量(M_w)が8,000g/モル~70,000g/モルである、請求項1から4までのいずれか1項記載の重縮合物。

【請求項6】

構造単位(I)が、ポリエーテル側鎖の末端にヒドロキシル基を有するアルコキシル化された芳香族アルコールモノマーに由来する、請求項1から5までのいずれか1項記載の重縮合物。

20

【請求項7】

構造単位(I)がフェニルポリアルキレングリコールである、請求項1から6までのいずれか1項記載の重縮合物。

【請求項8】

構造単位(I I a)が、第1段階でアルコキシル化された芳香族アルコールモノマーに由来し、得られたアルコキシル化されたポリエーテル側鎖の末端にヒドロキシル基を有する芳香族アルコールモノマーは、第2段階でリン酸化されてリン酸モノエステル基をもたらした、請求項1から7までのいずれか1項記載の重縮合物。

30

【請求項9】

構造単位(I V)に対する構造単位(I)、(I I a)および(I I b)の合計のモル比が1/1より高い、請求項1から8までのいずれか1項記載の重縮合物。

【請求項10】

(I)において、側鎖中のエチレングリコール単位の数が9~50であり、エチレングリコール単位の含有率がポリエーテル側鎖中のすべてのアルキレングリコール単位に対して80モル%より高く、その際、単位(I)、(I I a)、(I I b)および任意で(I V)を含有する重縮合物の重縮合度が10~75の範囲にある、請求項1から9までのいずれか1項記載の重縮合物。

【請求項11】

請求項1から9までのいずれか1項記載の重縮合物の製造方法(A)であって、以下のモノマー:

40

(I)アルキレングリコール単位を含むポリエーテル側鎖を有する芳香族部分を含むモノマー、ただし、側鎖中のエチレングリコール単位の数は9~130であり、エチレングリコール単位の含有率はポリエーテル側鎖中のすべてのアルキレングリコール単位に対して80モル%より高い、

(I I a)少なくとも1つのリン酸モノエステル基および/またはその塩を有する芳香族部分を含むモノマー、

(I I b)芳香族部分に結合された少なくとも1つのヒドロキシ基を有する、6個の炭素原子を含む芳香族部分を含むモノマー、

50

(I I I) モノマーホルムアルデヒド

を酸触媒の存在下で反応させる、前記製造方法 (A) または

請求項 1 0 記載の重縮合物の製造方法 (B) であって、以下のモノマー :

(I a) アルキレングリコール単位を含むポリエーテル側鎖を有する芳香族部分を含むモノマー、ただし、側鎖中のエチレングリコール単位の数は 9 ~ 5 0 であり、エチレングリコール単位の含有率はポリエーテル側鎖中のすべてのアルキレングリコール単位に対して 8 0 モル % より高い、ならびに前記方法 (A) に記載したのと同じモノマー (I I a)、(I I b) および (I I I)

を反応させる、前記製造方法 (B)。

【請求項 1 2】

いずれの場合も芳香族環に結合している少なくとも 1 つのヒドロキシ基および少なくとも 1 つのスルホン酸基を含む、6 個の炭素原子を含む芳香族部分であるモノマー (I I b) の形で酸触媒が存在することを特徴とする、請求項 1 1 記載の方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 から 1 0 までのいずれか 1 項記載の 1 種以上の重縮合物ならびに - 硫酸カルシウム半水和物、 - 硫酸カルシウム半水和物、無水物の形の硫酸カルシウム、スラグ砂、フライアッシュ、フェームドシリカ、高炉スラグ、天然ボゾラン、燃焼オイルシェールおよび / または (ポルトランド) セメントの群から選択される 1 種以上の無機結合剤を含む建材混合物。

【請求項 1 4】

- 硫酸カルシウム半水和物、 - 硫酸カルシウム半水和物、無水物の形の硫酸カルシウム、スラグ砂、フライアッシュ、フェームドシリカ、高炉スラグ、天然ボゾラン、燃焼オイルシェールおよび / または (ポルトランド) セメントの群から選択される無機結合剤の分散液のための請求項 1 から 1 0 までのいずれか 1 項記載の重縮合物の使用。

【請求項 1 5】

コンクリートの強度発現のための請求項 1 から 1 0 までのいずれか 1 項記載の重縮合物の使用。

【請求項 1 6】

コンクリートのスランプ保持を改善するための請求項 1 から 1 0 までのいずれか 1 項記載の重縮合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、(I) アルキレングリコール単位を含むポリエーテル側鎖を有する芳香族部分である少なくとも 1 つの構造単位、ただし、側鎖中のエチレングリコール単位の数が 9 ~ 1 3 0 であり、かつエチレングリコール単位の含有率がポリエーテル側鎖中のすべてのアルキレングリコール単位に対して 8 0 モル % より高い、(I I a) 少なくとも 1 つのリン酸モノエステル基および / またはその塩を有する芳香族部分である少なくとも 1 つの構造単位、ただし、(I I a) : (I) のモル比が 0 . 2 5 ~ 8 である、(I I b) 芳香族部分に結合された少なくとも 1 つのヒドロキシ基を有する、6 個の炭素原子を含む芳香族部分である少なくとも 1 つの構造単位、ただし、(I I a) : (I I b) のモル比が 0 . 2 ~ 1 . 9 である、(I I I) 2 つの芳香族構造単位 Y に結合された少なくとも 1 つのメチレン単位 (- C H ₂ -) を含む重縮合物であって、前記芳香族構造単位 Y は、互いに独立して、同一または異なり、かつ構造単位 (I)、構造単位 (I I a)、構造単位 (I I b)、または任意で (I V) 構造単位 (I)、構造単位 (I I a) および構造単位 (I I b) とは異なる前記重縮合物の芳香族構造単位によって表される、前記重縮合物に関する。本発明はまた、本発明による重縮合物の製造方法、無機結合剤の分散のためのそれらの使用、コンクリートの強度発現を増加させるためのそれらの使用およびコンクリートのスランプ保持を改善するためのそれらの使用にも関する。本発明はまた、本発明による 1 種以上の重縮合物および 1 種以上の無機結合剤を含む建材混合物に関する。

10

20

30

40

50

【0002】

水性スラリーまたは粉末状の無機物質もしくは有機物質、例えば粘土、ケイ酸塩粉末、チョーク、カーボンブラック、粉碎した岩石および水硬性結合剤に、混和剤を分散剤の形で添加して、それらのワーカビリティ、すなわち混練性、広がり、噴霧性、ポンプ輸送性または流動性を改善することが知られている。このような混和剤は、固体凝集物の形成を防ぎ、既に存在している粒子および水和によって新たに形成された粒子を分散させ、このようにしてワーカビリティを改善することができる。この効果は、特に、セメント、石灰、石膏、半水和物、または無水石膏などの水硬性結合剤を含む建材混合物の調製において目的に合わせた方法で利用されている。

【0003】

前記結合剤に基づく建材混合物をすぐに使用できる加工可能な形に変換するためには、原則として、その後の水和または硬化プロセスに必要な量よりもかなり多くの混合水が要求される。過剰の水、その後の水の蒸発によってコンクリート体に形成される空隙の割合は、機械的強度および耐性の著しい低下につながる。

【0004】

前述の過剰の割合の水を所定の処理粘稠度（ワーカビリティ）で減少させ、かつ/またはワーカビリティを所定の水/結合剤比で改善するために、一般に減水剤または可塑剤と呼ばれる混和剤が使用される。実際には、ラジカル共重合によって得られるコポリマー（ポリカルボキシレートエーテル（PCE）としても知られる）がそのような薬剤として使用されている。

【0005】

国際公開第2006/042709号（WO 2006/042709 A1）（米国特許出願公開第2008/0108732号明細書（US 2008/0108732 A1）としても刊行）は、少なくとも1つのオキシエチレン基またはオキシプロピレン基を有する5～10個の原子またはヘテロ原子を有する芳香族または複素環式芳香族化合物、ならびに無機結合剤組成物のための可塑剤としての、ホルムアルデヒド、グリオキシル酸およびベンズアルデヒドからなる群から選択されるアルデヒドまたはそれらの混合物に基づく重縮合物を記載している。重縮合反応の触媒として、例えば硫酸のような強い鉱酸が使われている。特定の実施形態では、前記重縮合物は、リン酸重縮合物も含み得る。実施例B3およびB5では、フェノキシエタノールホスフェート、エトキシ化フェノール（結合されたエチレンオキシド単位の平均数はそれぞれ20.5、43.3）、フェノールおよびホルムアルデヒドの重縮合物が記載されている。エトキシ化フェノール対フェノキシエタノールホスフェート対フェノールのモル比は、実施例B3では1:2:0.5であり、実施例B5では1:2:1である。国際公開第2006/042709号（WO 2006/042709 A1）は、重縮合反応のための可能なモノマーとしてフェノールスルホン酸を用いることを記載しているが、重縮合のための酸触媒としては硫酸が用いられている。フェノールスルホン酸は、重縮合反応のための可能な触媒として言及されていない。実施例B10は、例えば、フェノール1モル、フェノールスルホン酸1モルおよびグリオキシル酸2モル、ポリ（エチレンオキシド）-モノフェニルエーテル（1,000g/モル）1モル、水および硫酸1.5モルから作られた重縮合物を開示する。

【0006】

国際公開第2010/040611号（WO2010/040611 A1）は、リン酸化された重縮合物の製造方法および建材混合物における混和剤としてのその使用を記載している。この方法は、重縮合反応のための酸触媒として、アルキルスルホン酸および芳香族スルホン酸を用いることによって行われる。無機塩の沈殿がなく、固形分が高く、中和した形で生成物を得ることが可能である。しかしながら、重縮合触媒（アルキルスルホン酸および芳香族スルホン酸）は重縮合物に導入されず、得られる生成物中に残るので好ましくない。国際公開第2010/040611号（WO2010/040611 A1）は、重縮合反応のための酸触媒としてのフェノールスルホン酸の使用についても言及していない。

【0007】

国際公開第2010/040612号(WO2010/040612 A1)は、リン酸化された重縮合物、その製造方法および建材混合物における混和剤としての使用に関する。これはリン酸化重縮合物をベースとした水硬性結合剤用の経済的な分散剤を提供することが課題であった。この分散剤はコンクリート用の可塑剤として特に適しており、比較的簡単に調製することができる。製造プロセスに関しては、ホスフェートモノマー成分の重縮合およびリン酸化反応を1つの反応混合物において同時に行えることが必須であると考えられている。反応液中に形成されるリン酸化芳香族モノマー成分は、精製も単離もされていないが、重縮合反応工程においてモノマーとして使用されている。

【0008】

米国特許出願公開第2012/0208932号明細書(US 2012/0208932 A1)は重縮合生成物およびそれらの製造方法を記載している。重縮合生成物は(複素環式)芳香族化合物およびアルデヒド(好ましくはホルムアルデヒド)に基づいており、前記重縮合物は、(複素環式)芳香族に結合されたポリイソブチレン側鎖を有する少なくとも1つの構造単位および(複素環式)芳香族に結合されたイオン性基を有する少なくとも1つの構造単位を含む。開示されたポリイソブチレン側鎖は、芳香族環と共に少なくとも3つのイソブチレン基を含み、したがって分子量は200g/molよりも著しく高い。少なくとも3つのイソブチレン基で置換された芳香族化合物の溶解性は、ポリイソブチレン側鎖の強い疎水性効果のために不溶性に近い。米国特許出願公開第2012/0208932号明細書(US 2012/0208932 A1)の重縮合物は、溶媒、特に水を使用しない溶融プロセスにおいて各モノマーから製造される。重縮合プロセスで得られた疎水性ポリマーに水を加えると、エマルジョンが形成される。米国特許出願公開第2012/0208932号明細書(US 2012/0208932 A1)のかなり疎水性のポリマーは、水硬性結合剤用の添加剤として使用されており、特にコンクリートの耐久性を向上させ、かつ鉄筋コンクリート構造に優れた防食性を与えている。この両方の効果は、ポリマーの疎水性によるものと思われ、結合剤のマトリックスを通る物質の輸送を減少させている。

【0009】

前述した従来技術の文献は、特定の製品特性、例えば、それらの経済的実現性(特に、重縮合物の製造中のバッチ時間、さらに使用されるモノマーのコスト)、投与効率、スランプ保持および28日後の強度増進に関して改善され得る重縮合物を開示している。特に、重縮合物の製造中のバッチ時間および貯蔵寿命安定性が改善可能である。

【0010】

したがって本発明の課題は、良好な経済的実現性(コスト)で十分な減水能力をもたらす、塩の偏析に対する良好な貯蔵寿命安定性を有し、良好なスランプ保持特性を有し、かつ28日後の良好な強度増進をもたらす分散剤、特にコンクリート用の分散剤を提供することである。特に、本発明の課題は、重縮合物の製造プロセスにおけるバッチ時間を短縮し、かつ鉱酸または界面活性剤からの塩を含まない偏析安定形態で重縮合物を提供することである。

【0011】

この課題は、

(I) アルキレングリコール単位を含むポリエーテル側鎖を有する芳香族部分である少なくとも1つの構造単位、ただし、側鎖中のエチレングリコール単位の数は9~130であり、かつエチレングリコール単位の含有率がポリエーテル側鎖中のすべてのアルキレングリコール単位に対して80mol%より高い、

(IIa) 少なくとも1つのリン酸モノエステル基および/またはその塩を有する芳香族部分である少なくとも1つの構造単位、ただし、(IIa):(I)のモル比が0.25~8である、

(IIb) 芳香族部分に結合した少なくとも1つのヒドロキシ基を有する6個の炭素原子を含む芳香族部分である少なくとも1つの構造単位、ただし、(IIa):(IIb)のモル比が0.2~1.9である、

(III) 2つの芳香族構造単位Yに結合する少なくとも1つのメチレン単位(-CH₂)

10

20

30

40

50

-)、ここで芳香族単位 Y は互いに独立して同一または異なり、かつ構造単位 (I)、構造単位 (I I a)、構造単位 (I I b)、または任意で (I V) 構造単位 (I)、構造単位 (I I a) および構造単位 (I I b) とは異なる重縮合物の芳香族構造単位によって表される、

を含有する重縮合物によって達成される。

【 0 0 1 2 】

本発明による重縮合物は、芳香族モノマーとホルムアルデヒドとの重縮合により製造され得る。芳香族モノマーは、重縮合反応中に芳香族構造単位 (I)、(I I a)、(I I b) および任意で (I V) に変換される。ホルムアルデヒドは、遊離ホルムアルデヒド (特に水溶液中の場合) を硬化するのに適した前駆物質の形で、例えばトリオキサンまたはパラホルムアルデヒドの形で使用することもできる。

10

【 0 0 1 3 】

本発明による重縮合物は、無機結合剤、特にコンクリートまたはモルタルのようなセメント混合物のための分散剤である。

【 0 0 1 4 】

好ましくは、重縮合物は重縮合反応において作られており、その際、それぞれの構造単位 (I)、構造単位 (I I a)、構造単位 (I I b)、(- C H ₂ -) である構造単位 (I I I)、および任意で構造単位 (I V) を導入するために、モノマー (M - I)、(M - I I a)、(M - I I b)、(M - I I I) (好ましくはホルムアルデヒドである) および任意でモノマー (M - I V) が使用されている。好ましくは、前記構造単位 (I)、(I I a)、(I I b) および構造単位 (I V) は、それぞれのモノマーと比較した際に 2 つの水素原子が存在しないことで異なる。

20

【 0 0 1 5 】

構造単位 (I) に関しては、セメント質結合剤系、特にコンクリートにおいて妥当な分散効果を達成するために最小限のポリエーテル側鎖長を有することが有利であることが判明した。非常に短い側鎖の場合、混和剤の分散性が低く、分散効果を達成するのに必要な投与量が多くなるので経済的にあまり好ましくないのに対して、重縮合物の長すぎるポリエーテル側鎖の場合、これらの混和剤で調製したコンクリートのレオロジー特性はあまり良好ではない (高い塑性粘度)。ポリエーテル側鎖中のエチレングリコール単位の含有率は、重縮合物生成物の十分な溶解性を得るために、ポリエーテル側鎖中の全アルキレングリコール単位に対して 8 0 モル % を上回るべきである。

30

【 0 0 1 6 】

構造単位 (I) において、芳香族部分は、1 つ以上のポリエーテル側鎖、好ましくは 1 つのポリエーテル側鎖を有する。構造単位 (I) は互いに独立して同一または異なっている。このことは、1 種または複数種の構造単位 (I) が重縮合物中に存在し得ることを意味する。例えば、構造単位 (I) は、ポリエーテル側鎖の種類および / または芳香族構造の種類が異なり得る。

【 0 0 1 7 】

構造単位 (I) は、アルキレングリコール単位を含むポリエーテル側鎖を有しかつ側鎖長および側鎖中のエチレングリコールの含有量に関する要件を満たす芳香族モノマーであるそれぞれの芳香族モノマーに由来する。前記モノマーは、モノマーホルムアルデヒドおよびさらなるモノマー (M - I I a)、(M - I I b) および任意でモノマー (M - I V) を有する重縮合物に導入される。特に、構造単位 (I) は、重縮合反応 (ホルムアルデヒドからの 1 つの酸素原子による水の生成) 中にモノマーから引き抜かれた 2 つの水素原子が存在しないことによって誘導される芳香族モノマーとは異なる。構造単位 (I) 中の芳香族部分は、好ましくは、本発明によるポリエーテル側鎖を有する置換または非置換の芳香族部分である。1 つ以上のポリエーテル側鎖、好ましくは 1 つまたは 2 つのポリエーテル側鎖、最も好ましくは 1 つのポリエーテル側鎖が構造単位 (I) 中に存在することが可能である。この文脈における「置換された芳香族部分」とは、好ましくは、ポリエーテル側鎖または本発明によるポリエーテル側鎖以外の置換を意味する。好ましくは、この置

40

50

換は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。芳香族部分は、好ましくは芳香族環に5～10個の原子、好ましくは芳香族環に5～6個の原子を有することができ；最も好ましくは、芳香族構造単位は芳香族環に6個の炭素原子を有する。構造単位(I)中の芳香族部分は、(フルフリルアルコール中の)酸素のような炭素とは異なる原子を含む複素環式芳香族構造であってもよいが、好ましくは芳香族環構造の原子は炭素原子であり、より好ましくは6個の炭素原子を有する芳香族環である。

【0018】

構造単位(I)の例は、それぞれのモノマーとして以下に表される。構造単位(I)は、重縮合反応中にモノマーから引き抜かれた2つの水素原子が存在しないことによって誘導される芳香族モノマーとは異なる。

10

【0019】

例えば、本発明によれば、いずれの場合も、以下の芳香族アルコールおよびアミン：フェノール、クレゾール、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、ナフトール、フルフリルアルコールまたはアニリンのエトキシ化誘導体が挙げられるが、これらに限定されない。エトキシ化フェノールが好ましい。レゾルシノール、カテコールおよびヒドロキノンには好ましくは2つのポリエーテル側鎖を有する。レゾルシノール、カテコールおよびヒドロキノンはいずれの場合もポリエーテル側鎖を1つだけ有することも可能である。いずれの場合も、エチレングリコール単位ではないアルキレングリコール単位が20モル%未満含有されている可能性がある。

【0020】

20

構造単位(IIb)のモル質量が200g/モル未満、より好ましくは180g/モル未満である重縮合物が好ましい。モノマー(M-IIb)のモル質量が202g/モル未満、より好ましくは182g/モル未満である重縮合物が好ましい。重縮合反応中にモノマー(M-IIb)が構造単位(IIb)に変換される。

【0021】

200g/モルより高い分子量の場合、構造単位(IIb)の重縮合物への質量寄与は、相対的に高くなるが、この追加の質量は、特に、無機結合剤のための分散剤としての重縮合物のプラスの特性に加えられないであろう。特に投与効率が影響され得る。このことは、モノマー(IIb)が(比較的大きいことに加えて)疎水性である場合、例えば主要な疎水性置換基が実質的な質量寄与を伴って含まれる場合に特に当てはまる。上記のモル質量の大きさの制限により、特に200g/モルより大きい分子量を有する疎水性構造単位は排除される。

30

【0022】

重縮合物をもたらず重縮合反応において構造単位(IIb)を導入するためにモノマー(M-IIb)が使用され、モノマー(M-IIb)の水への溶解度が、 $pH = 4$ 、20および大気圧で10g/lより高い、重縮合物が好ましい。

【0023】

重縮合物の水への溶解度が300g/lより高く、より好ましくは450g/lより高い重縮合物が好ましく、重縮合物の溶解度は20、大気圧、および $pH 4$ で測定される。好ましくは、水中の本発明による重縮合物の水への溶解度は、300g/lより高く、かつ600g/lより低い。いずれの場合も、水への溶解度は20、大気圧および $pH 4$ で測定される。

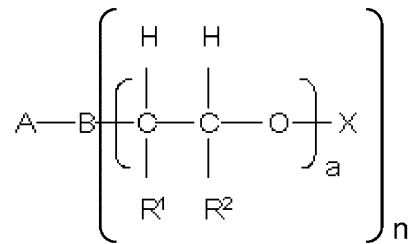
40

【0024】

好ましくは、構造単位(I)は以下の一般式

【化 1】

(GF-I)



10

によって表され、

前記式中、

Aは同一または異なり、かつ芳香族環に5～10個の原子を有し、好ましくは芳香族環に5～6個の原子を有し、最も好ましくは芳香族環に6個の炭素原子を有する置換または非置換の芳香族または複素環式芳香族化合物によって表され、

ここで

Bは、同一または異なり、かつN、NHまたはOによって表され

ここで

B = Nの場合、n = 2であり、かつB = NHまたはO、好ましくはB = Oの場合、n = 1

20

であり、

ここで

R¹およびR²は、互いに独立して、同一または異なり、かつ分枝鎖状または直鎖状のC₁～C₁₀アルキル基、C₅～C₈シクロアルキル基、アリアル基、ヘテロアリアル基またはH、好ましくはHであるが、ただし、エチレングリコール単位の含有率は、ポリエーテル側鎖中のすべてのアルキレングリコール単位に対して80モル%よりも高く、ここでaは同一または異なり、かつ9～130、好ましくは20～130、より好ましくは50～130、最も好ましくは9～50の整数によって表され、

ここで

Xは同一または異なり、かつ分枝鎖状または直鎖状のC₁～C₁₀アルキル基、C₅～C₈シクロアルキル基、アリアル基、ヘテロアリアル基またはH、好ましくはHによって表される。

30

【0025】

R¹およびR²は、互いに独立して、同一または異なり、かつ好ましくはH、メチル、エチルまたはフェニル、特に好ましくはHまたはメチルによって表され、特に好ましくはR¹およびR²の両方がHであるが、ただし、エチレングリコール単位の含有率は、ポリエーテル側鎖中のすべてのアルキレングリコール単位に対して80モル%より高い。

【0026】

構造単位(I)は、比較的長い親水性ポリエーテル側鎖を有し、さらに、セメント粒子の表面上に吸着した重縮合物の間に立体的な反発が生じる。無機結合剤の分散効果が改善

40

される。

【0027】

構造単位(IIa)は重縮合物(その酸または塩の形のリン酸モノエステル)にアニオン基をもたらし、これは、強アルカリ性の水性セメント分散液中のセメント粒子の表面に存在する正電荷を妨げる。静電引力のため、重縮合物はセメント粒子の表面に吸着し、セメント粒子は分散される。

【0028】

本明細書におけるリン酸モノエステルという用語は、好ましくは、芳香族部分を含む1当量のアルコールとリン酸とのモノエステルを意味し、より好ましくは、以下の一般式：PO(OH)₂(OR)₁で表されるものであり、ここで、Hはカチオン等価体で置き換

50

えることができ、Rはヒドロキシ基を除いた芳香族部分を含むアルコールの残りである。

【0029】

構造単位(IIa)において、芳香族部分は、好ましくは、1つのリン酸モノエステル基および/またはその塩を有する。これは、ヒドロキシ基を1つだけ有するモノアルコールが、好ましくは、リン酸化されるべきアルコール抽出物として使用されることを意味する。構造単位(IIa)は、1つよりも多い、好ましくは2つのリン酸モノエステル基および/またはその塩を有することもできる。この場合、少なくとも1つのジアルコール(2つのヒドロキシ官能基を有するアルコール)またはポリアルコールが使用される。構造単位(IIa)は互いに独立して同一または異なる。このことは重縮合物中に構造単位(IIa)が1種または複数種存在し得ることを意味する。

10

【0030】

重縮合物中の構造単位(IIa)は、少なくとも1つのリン酸モノエステル基および/またはその塩を有する芳香族部分であるが、ただし、(IIa):(I)のモル比は0.25~8.0、好ましくは0.3~6.0、より好ましくは0.45~4.0、最も好ましくは0.45~3.0である。この比は、コンクリート実験における重縮合物の十分な初期分散性(比較的高い構造単位(IIa)の含有率)および十分なスランプ保持性(比較的高い構造単位(I)の含有率)を達成できるので有利である。

【0031】

構造単位(I)について上述したように、構造単位(IIa)も同様に、重縮合反応中にモノマーから引き抜かれた2つの水素原子が存在しないことによって誘導される芳香族モノマーとは異なる。

20

【0032】

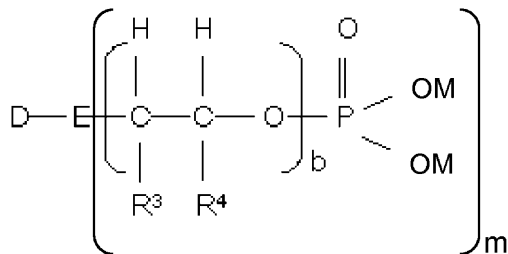
構造単位(IIa)中の芳香族部分は、好ましくは、少なくとも1つのリン酸モノエステル基および/またはその塩を有する置換または非置換の芳香族部分である。構造単位(IIa)中に1つ以上のリン酸モノエステル基および/またはその塩、好ましくは1つまたは2つのリン酸モノエステル基および/またはその塩、最も好ましくは1つのリン酸モノエステル基および/またはその塩が存在することが可能である。構造単位(IIa)の芳香族部分は、好ましくは芳香族環に5~10個の原子、好ましくは芳香族環に5~6個の原子を有し、最も好ましくは、芳香族構造単位は6個の炭素原子を有する。構造単位(IIa)中の芳香族部分は、(フルフリルアルコール中の)酸素のような炭素とは異なる原子を含む複素芳香族構造であってもよいが、好ましくは芳香族環構造中の原子は炭素原子である。

30

【0033】

好ましくは、構造単位(IIa)は、以下の一般式(GF-IIa)：

【化2】



40

で表され、

前記式中、

Dは、同一または異なり、かつ芳香族環に5~10個の原子を有する、好ましくは芳香族環に5~10個の原子を有する、より好ましくは芳香族環に5~6個の原子を有する、最も好ましくは芳香族環に6個の炭素原子を有する、置換または非置換の芳香族または複素環式芳香族化合物によって表され、

ここで

50

Eは同一または異なり、かつN、NHまたはOによって表され、好ましくは、EはOによって表され、

ここで

E = Nの場合、m = 2であり、E = NHまたはOの場合、m = 1であり、

ここで

R³およびR⁴は、互いに独立して、同一または異なり、かつ分枝鎖状または直鎖状のC₁ ~ C₁₀アルキル基、C₅ ~ C₈シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはH、好ましくはHによって表され、より好ましくは、R³およびR⁴は両方ともHであり、

ここで

bは、同一または異なり、かつ1 ~ 20、好ましくは1 ~ 4、より好ましくは1の整数によって表され、

ここで、Mは互いに独立して同一または異なり、かつHまたはカチオン等価体である。カチオン等価体という用語は、分子が電氣的に中性であるという条件でプロトン置き換えることができる、あらゆる金属カチオンまたは任意で置換されるアンモニウムカチオンを意味する(ここでは構造単位(IIa))。したがって、例えば、2つの正電荷を有するアルカリ土類金属の場合、中性を確保するために、係数は1/2(1/2アルカリ土類金属)でなければならず、Al³⁺の場合、金属成分Mは1/3Alでなければならないであろう。例えば、2種以上の金属カチオンとの混合カチオン等価体も可能である。好ましくは、MはNH₄、アルカリ金属または1/2アルカリ土類金属である。

【0034】

一般式(GF-IIa)のリン酸モノエステルは、2つの酸性プロトンを持つ酸(M = H)であり得る。リン酸モノエステルは、それらの脱プロトン化された形で存在することもでき、その場合、プロトンはカチオン等価体によって置き換えられる。リン酸モノエステルは部分的に脱プロトン化することもできる。カチオン等価体という用語は、上記の文で既に説明されている。好ましくは、MはNH₄、アルカリ金属または1/2アルカリ土類金属である。

【0035】

一般式(IIa)では、Eは好ましくはO(酸素)である。

【0036】

構造単位(IIa)の例は、それぞれのリン酸化芳香族アルコールモノマーに由来し、重縮合反応中のそれぞれのモノマーから2つの水素原子を抜き出すことで異なる。例えば、構造単位(IIa)は、これに限定されないが、以下のリストのアルコール、ヒドロキノンそれぞれのリン酸化生成物に由来し、括弧内では、それぞれのリン酸化モノマー(アルコールとのリン酸モノエステル)が示され、これはリン酸化反応の主な生成物であると思われる: フェノキシエタノール(フェノキシエタノールホスフェート)、フェノキシグリコール(フェノキシグリコールホスフェート)、(メトキシフェノキシ)エタノール((メトキシフェノキシ)エタノールホスフェート)、メチルフェノキシエタノール(メチルフェノキシエタノールホスフェート)、ビス(-ヒドロキシエチル)ヒドロキノンエーテル、(ビス(-ヒドロキシエチル)ヒドロキノンエーテルホスフェートおよびビス(-ヒドロキシエチル)ヒドロキノンエーテルジホスフェート)およびニルフェノール(ニルフェノールホスフェート)。フェノキシエタノールホスフェート、フェノキシグリコールホスフェートおよびビス(-ヒドロキシエチル)ヒドロキノンエーテルジホスフェートがより好ましい。フェノキシエタノールホスフェートが最も好ましい。構造単位(IIa)が由来する前述のモノマーの混合物を使用することが可能である。

【0037】

通常、リン酸化反応(例えば、ヒドロキノンを含む前述の芳香族アルコールとポリリン酸との反応)の間、前述の主成物(リン酸と1当量の芳香族アルコールとのモノエステル(PO(OH)₂(OR)₁)に加えて副生物も生成されることが言及されるべきである。前記副生物は、特にリン酸と2当量の芳香族アルコールとのジエステル(PO(OH

10

20

30

40

50

(OR)₂)またはそれぞれのトリエステル(PO(OR)₃)である。トリエステルの形成には150を超える温度が必要であり、したがって通常は観察されない。RはOH基のない芳香族アルコール構造を表す。反応混合物中に未反応のアルコールがある程度まで存在することは可能であるが、その含有量は通常低い。リン酸化反応後の主成物(モノエステル)は、通常、3種の可能なエステル(モノエステル、ジエステル、およびトリエステル)に対して95質量%より高いレベルで反応混合物中に存在する。

【0038】

構造単位(I)および(IIa)の基AおよびDは、例えば、(限定されずに)フェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2-メトキシフェニル、3-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、好ましくはフェニルによって表され、AおよびDについて互いに独立して選択されることが可能である。数種類のAが重縮合物中に存在し、数種類のDも重縮合物中に存在し得る。基BおよびEは、互いに独立して、好ましくはO(酸素)によって表される。

10

【0039】

一般式(GF-IIa)中の基R³およびR⁴は互いに独立して選択することができ、好ましくはH、メチル、エチルまたはフェニルによって表され、特に好ましくはHまたはメチルによって表され、特に好ましくはHによって表される。

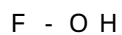
【0040】

構造単位(IIb)は芳香族部分に結合した少なくとも1つのヒドロキシ基を有する芳香族部分である少なくとも1つの構造単位である。(IIa):(IIb)のモル比は0.2~1.9、好ましくは0.25~1.5、より好ましくは0.3~1.4、最も好ましくは0.3~1.2である。

20

【0041】

好ましくは、構造単位(IIb)は一般式(GF-IIb)



によって表され、

ここで

Fは、芳香族環中に6個の炭素原子を有する芳香族部分によって表される。Fは、式(GF-IIb)に従って少なくとも1つのヒドロキシ基で置換されているが、1つよりも多いヒドロキシ基で置換されていてもよい。特に、Fは好ましくはリン酸モノエステルおよび/またはその塩によっても、アルキレングリコール単位を含むポリエーテル側鎖によっても置換されていない。好ましくは、Fは-[C₆H₃-]であるか、またはFは-[C₆H₂-(OH)]-であるか、またはFは-[C₆H-(OH)₂]-である。最も好ましくは、Fは-[C₆H₃]-である。

30

【0042】

構造単位(IIb)は、好ましくはフェノールおよび/またはフェノールスルホン酸の共重縮合によって重縮合物中に導入される。特に、2-ヒドロキシフェノールスルホン酸が重縮合の酸触媒のための強酸モノマーとして有用であることが判明した。このようにして、硫酸の使用を避けることが可能であるが、硫酸とフェノールスルホン酸との混合物が使用されてもよい。驚くべきことに、フェノールスルホン酸を酸触媒として使用し、かつモノマーを重縮合のために使用する場合、硫黄がポリマーに導入されなかったことが判明した。フェノールスルホン酸は、反応系中に通常(少なくとも微量で)存在する水との加水分解において硫酸およびフェノールに分解すると思われる。フェノールはしたがってコポリマー中に導入された重縮合形で重縮合物中に存在する。モノマー(IIa)として使用できるモノマーについてのより詳細な説明は、この後の文で重縮合物の製造方法がより詳細に説明される際に見出され得る。

40

【0043】

芳香族構造単位(I)、(IIa)、(IIb)および任意の芳香族構造単位(IV)は、重縮合反応中に2つの水素原子が失われることによって誘導されるそれぞれのモノマーとは異なる。換言すれば、芳香族基に結合している2つの水素原子は、重縮合物の骨格

50

を形成する化学結合によって置き換えられる。特に、構造単位 (I)、(IIa) および (IIb) の一般式中の基 A、D および F (を含む芳香族基) は、重縮合反応中に 2 つの水素原子が失われることによって誘導されるそれぞれのモノマーとは異なる。

【0044】

構造単位 (III) は、2 つの芳香族構造単位 Y に結合された少なくとも 1 つのメチレン単位 (-CH₂-) であり、ここで芳香族構造単位 Y は、互いに独立して、同一または異なり、かつ構造単位 (I)、構造単位 (IIa)、構造単位 (IIb)、または任意で (IV) 構造単位 (I)、構造単位 (IIa) および構造単位 (IIb) とは異なる前記重縮合物の芳香族構造単位によって表される。メチレン単位は、重縮合中の水の生成下でのホルムアルデヒドの反応によって導入される。好ましくは、1 つよりも多いメチレン単位が重縮合物に含まれる。構造単位 (III) はメチレン (-CH₂-) であり、重縮合反応中のモノマーホルムアルデヒドに由来する。

10

【0045】

重縮合物の芳香族構造単位 (IV) は任意である。これは構造単位 (I)、構造単位 (IIa) および構造単位 (IIb) とは異なる芳香族構造単位であってよい。例えば、構造単位 (IV) は、ホルムアルデヒドとの重縮合反応において反応することが可能な芳香族モノマー、例えば、これに限定されないが、フェノキシエタノール、アニソール、1-メトキシナフタリン、2-メトキシナフタリンまたはフランから誘導すること (2 つの水素原子の引き抜き) ができる。上記のモノマーの混合物を使用することも可能である。

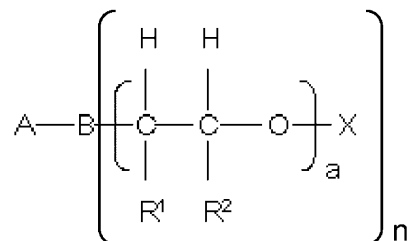
20

【0046】

構造単位 (I)、(IIa) および (IIb) が以下の一般式

【化3】

(GF-I)



30

によって表される重縮合物が好ましく、
ここで

A は同一または異なり、かつ芳香族環に 5 ~ 10 個の原子を有する、好ましくは芳香族環に 5 ~ 6 個の原子を有する、最も好ましくは芳香族環に 6 個の炭素原子を有する置換または非置換の芳香族または複素環式芳香族化合物によって表され、

ここで

B は、同一または異なり、かつ N、NH または O によって表され、

ここで

B = N の場合、n = 2 であり、かつ B = NH または O、好ましくは B = O の場合、n = 1 であり、

40

ここで

R¹ および R² は、互いに独立して、同一または異なり、かつ分枝鎖状または直鎖状の C₁ ~ C₁₀ アルキル基、C₅ ~ C₈ シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基または H、好ましくは H によって表されるが、ただし、エチレングリコール単位の含有率は、ポリエーテル側鎖中のすべてのアルキレングリコール単位に対して 80 モル% より高く、ここで、

a は同一または異なり、かつ 9 ~ 130、好ましくは 20 ~ 130、より好ましくは 50 ~ 130、最も好ましくは 9 ~ 50 の整数によって表され、

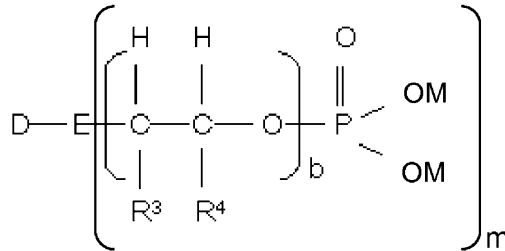
50

ここで

Xは、同一または異なり、かつ分枝鎖状または直鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル基、アリアル基、ヘテロアリアル基またはH、好ましくはHによって表され、

【化4】

(GF-IIa)



10

前記式中、

Dは同一または異なり、かつ芳香族環に5～10個の原子、好ましくは芳香族環に5～10個の原子、より好ましくは芳香族環に5～6個の原子、最も好ましくは芳香族環に6個の原子を有する置換または非置換の芳香族または複素環式芳香族化合物によって表され、

ここで

Eは同一または異なり、かつN、NHまたはOによって表され、好ましくは、EはOによって表され、

20

ここで

E = Nの場合、 $m = 2$ であり、E = NHまたはOの場合、 $m = 1$ であり、

ここで

R^3 および R^4 は、互いに独立して、同一または異なり、かつ分枝鎖状または直鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル基、アリアル基、ヘテロアリアル基またはH、より好ましくはHによって表され、より好ましくは R^3 および R^4 は共にHであり、

ここで

bは、同一または異なり、かつ1～20、好ましくは1～4、より好ましくは1の整数によって表され、

30

ここで、Mは互いに独立して同一または異なり、かつHまたはカチオン等価体であり、

(GF-IIb)

F - OH

ここで

Fは、芳香環に6個の炭素原子を有する芳香族部分によって表される。Fは、式(GF-IIb)に従って少なくとも1つのヒドロキシ基で置換されているが、1つよりも多いヒドロキシ基で置換されていてもよい。特に、Fは好ましくはリン酸モノエステルおよび/またはその塩によっても、アルキレングリコール単位を含むポリエーテル側鎖によっても置換されていない。好ましくは、Fは $-[C_6H_3]-$ であるか、またはFは $-[C_6H_2-(OH)]-$ であるか、またはFは $-[C_6H-(OH)_2]-$ であり、最も好ましくは、Fは $-[C_6H_3]-$ である。

40

【0047】

重縮合物の質量平均分子量(M_w)が8,000～70,000g/mol(好ましくは9,500～40,000g/mol)である重縮合物が好ましい。 M_w はGPCで測定した重縮合物の平均分子量である。

【0048】

カラムの組み合わせ：昭和電工社(Shodex)、日本によるOH-Pak SB-G、OH-Pak SB 804 HQおよびOH-Pak SB 802.5 HQ；溶離液：80体積%の HCO_2NH_4 (0.05mol/l)水溶液および20体積%のアセトニ

50

トリル；注入量100 μl；流速0.5 ml/分。分子量の較正は、UV検出器のポリ（スチレンスルホネート）標準およびRI検出器のポリ（エチレンオキシド）標準を用いて行った。両方の標準をPSS Polymer Standards Service、独国から購入した。ポリマーの分子量を決定するために、254 nm波長でのUV検出を使用した。なぜなら、UV検出器は芳香族化合物に対してのみ反応し、無機不純物を無視し、さもなければ分子量の結果を歪め得るからである。

【0049】

構造単位（I）が、ポリエーテル側鎖の末端にヒドロキシル基を有するアルコキシル化、好ましくはエトキシル化された芳香族アルコールモノマーに由来する重縮合物が好ましい。

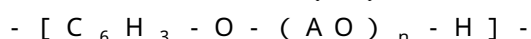
10

【0050】

構造単位（I）がフェニルポリアルキレングリコールである重縮合物が好ましい。フェニルポリアルキレングリコールは比較的入手しやすく、経済的にも実現可能であり、芳香族化合物の反応性もかなり良好である。

【0051】

好ましくは、構造単位（I）は、式



によるフェニルポリアルキレングリコールであり、

nは9～130、好ましくは20～130、より好ましくは50～130、最も好ましくは9～50の整数である。Aは、2～5個の炭素原子、好ましくは2～3個の炭素原子を有するアルキレンであるが、ただし、エチレングリコール単位（A = エチレン）の含有率は、ポリエーテル側鎖（AO）_n中のすべてのアルキレングリコール単位に対して80モル%より高く、好ましくは85モル%より高く、より好ましくは90モル%より多く、最も好ましくは95モル%より高い。

20

【0052】

芳香族ベンゼン単位C₆H₃（上記式中）での置換パターンは、ベンゼン環に結合した酸素原子の位置（1位）に対して主にオルト置換（2位）およびパラ置換（4位）でベンゼン環に結合した前記酸素原子の活性化効果（電子供与効果）によるものである。メタ位はあまり好ましくない。

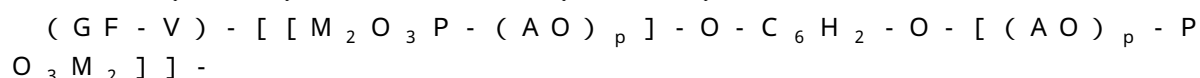
【0053】

構造単位（IIa）が、第1段階でアルコキシル化、好ましくはエトキシル化された芳香族アルコールモノマーに由来し、得られたアルコキシル化された、好ましくはエトキシル化された、ポリエーテル側鎖の末端にヒドロキシル基を有する芳香族アルコールモノマーが第2段階でリン酸モノエステル基にリン酸化される、重縮合物が好ましい。

30

【0054】

構造単位（IIa）が、以下の一般式（GF - V）



によるアルコキシル化、好ましくはエトキシル化されたヒドロキノンリン酸モノエステルである重縮合物が好ましく、

40

pは1～20、好ましくは1～4、最も好ましくは1の整数であり、Aは2～5個、好ましくは2～3個の炭素原子を有するアルキレンであり、Mは互いに独立して同一または異なり、かつHまたはカチオン等価体である。誤解を避けるため、一般式（GF - V）は構造単位（IIa）の亜種であることを再確認しておく。

【0055】

一般式（GF - V）のエステルは、2つの酸性プロトン（M = H）を有する酸であり得る。エステルは脱プロトン化された形で存在することもでき、その場合、プロトンはカチオン等価体によって置き換えられる。エステルは部分的に脱プロトン化することもできる。カチオン等価体という用語は、分子が電氣的に中性であるという条件でプロトンを置き換えることができる、あらゆる金属カチオンまたは任意で置換されるアンモニウムカチオ

50

ンを意味する。したがって、例えば、2つの正電荷を有するアルカリ土類金属の場合、中性を確保するために、係数は $1/2$ ($1/2$ アルカリ土類金属)でなければならない、 Al^{3+} の場合、金属成分Mは $1/3 Al$ でなければならないであろう。例えば、2種以上の金属カチオンとの混合カチオン等価体も可能である。

【0056】

好ましくは、Mは NH_4 、アルカリ金属または $1/2$ アルカリ土類金属である。

【0057】

アルコキシル化された、好ましくはエトキシル化されたヒドロキノリン酸モノエステルは、入手が比較的容易でかつ経済的に実現可能であり、重縮合反応における芳香族化合物の反応性もかなり良好である。

10

【0058】

構造単位(IV)に対する構造単位(I)、(IIa)および(IIb)の合計のモル比が $1/1$ より高く、好ましくは $2/1$ より高い重縮合物が好ましい。最も好ましくは、構造単位(IV)は重縮合物中に含まれない。

【0059】

構造単位(I)、(IIa)および(IIb)とは異なる任意の構造単位(IV)の割合が、本発明による重縮合物で作られたコンクリートの十分な分散性および良好なレオロジー特性を達成するために高すぎないことが好ましい。このことは、換言すれば、好ましくは半分を上回る芳香族構造単位が、構造単位(I)、(IIa)および(IIb)の種類の合計であることを意味する。いずれの場合も、数種類の構造単位(I)、(IIa)または(IIb)が重縮合物中に存在し得る。任意の構造単位(IV)は、それらの種類に応じて、コンクリート中の重縮合物の分散性にあまり強く寄与しないが、重縮合物の骨格長が長くなり、したがって構造単位(IV)の含有率は好ましくは制限される。

20

【0060】

構造単位(III)に対する構造単位(I)、(IIa)および(IIb)の合計のモル比が $0.8/1 \sim 1/0.8$ である重縮合物が好ましい。

【0061】

(I)において、側鎖中のエチレングリコール単位の数が $9 \sim 50$ 、好ましくは $9 \sim 41$ 、より好ましくは $9 \sim 35$ 、最も好ましくは $12 \sim 23$ であり、エチレングリコール単位の含有率がポリエーテル側鎖中のすべてのアルキレングリコール単位に対して80モル%より高く、その際、単位(I)、(IIa)、(IIb)および任意で(IV)を含有する重縮合物の重縮合度が $10 \sim 75$ の範囲にある、重縮合物が好ましい。

30

【0062】

比較的短いポリエーテル側鎖長は、特に特定の範囲の重縮合度(PD)と組み合わせると、本発明による重縮合物を用いて製造されたコンクリートの良好なレオロジー挙動に寄与することが判明した。特に、この種の重縮合物で製造された低い塑性粘度のコンクリートを得ることができる。分散効果が低下し、ある程度のワーカビリティ(例えばコンクリート試験でのスランプ)を得るために必要な投与量が増加するので、短すぎる側鎖は経済的にあまり興味深くない。

【0063】

重縮合物の重縮合度(PD)は、構造単位(I)、(IIa)、(IIb)、(III)および任意で(IV)の種類および平均数によって決定される。PDは、重縮合物に含まれる繰り返し単位の数の値を示すので、重縮合物のポリマー骨格の長さを表す。重縮合度の詳細は、以下の文で説明されている。

40

【0064】

重縮合度とは対照的に、ポリマーの平均分子量 M_w (通常、標準に対するGPC測定によって決定される)は骨格長を特に考慮していない。なぜなら、 M_w 値が、ポリマーに含有されている各モノマーの数および質量のみを反映しているからである。所定の M_w 値(モノマーの質量が低い)場合、ポリマーの骨格長は長いこともあり得る。他方では、 M_w が比較的高い(モノマーの質量が高い)場合でも、ポリマーの骨格長は短いこともあり得

50

る。特に、高い M_w 値は、一般的に重縮合物またはポリマーの長い骨格長の指標に確実に
なるものではない。平均分子量 M_w は、一定の構造単位(モノマー)の骨格長についての
結論のみを可能にする。

【0065】

比較的短いが、短すぎないポリエーテル側鎖を有し、かつ10~75の範囲の重縮合度
を有する重縮合物が、セメント質組成物のための特に有効な分散剤であり、かつ生コンク
リートのレオロジーの向上に特に有効であることが判明した。特にコンクリートの粘度を
効果的に低減することができる。

【0066】

構造単位(I)、(IIa)、(IIb)、(III)および任意で(IV)を含む重縮合物の重縮合度は、利便性の理由からPDと略記する。PDは、重縮合物の M_w ならび
に重縮合物中の単位(I)、(IIa)、(IIb)、(III)および任意で(IV)の
分析による既知の比から、下記式：

$$PD = M_w / [(\sum_i (n_i \cdot M_i)) / (\sum_i n_i)]$$

$$PD = M_w / [\text{重縮合物中のすべての構造単位の平均分子量}]$$

によって計算される。

【0067】

M_w は、GPCにより測定された重縮合物の質量平均分子量である：

カラムの組み合わせ：昭和電工、日本によるOH-Pak SB-G、OH-Pak S
B 804 HQおよびOH-Pak SB 802.5 HQ；溶離液：80体積%の
HCO₂NH₄(0.05モル/l)の水溶液および20体積%のアセトニトリル；注入
量100μl；流速0.5ml/分。分子量の較正は、UV検出器のポリ(スチレンスル
ホネート)標準およびRI検出器のポリ(エチレンオキシド)標準を用いて行った。両方
の標準をPSS Polymer Standards Service、独国から購入した。ポリマーの分子量を決定
するために、254nm波長でのUV検出を使用した。なぜなら、UV検出器は芳香族化
合物に対してのみ反応し、無機不純物を無視し、さもなければ分子量の結果を歪め得るから
である。

【0068】

n_i は、構造単位(I)、(IIa)、(IIb)、(III)および任意で(IV)
のモル数である。添え字*i*は、(I)、(IIa)、(IIb)、(III)および任意
で(IV)の略語である。様々な種類の構造単位(I)、例えば2種以上の構造単位(I)
が重縮合物中に存在することが可能である。構造単位(IIa)、(IIb)および任
意で(IV)についても同じことが言え、構造単位(III)はメチレン基として定義さ
れる。

【0069】

M_i は構造単位(I)、(IIa)、(IIb)、(III)および任意で(IV)の
質量である。構造単位(I)、(IIa)、(IIa)、(III)および任意で(IV)
は、構造単位(I)、(IIa)、(IIb)、(III)および任意で(IV)をも
たらす芳香族モノマーとホルムアルデヒドとの重縮合反応により重縮合生成物中に導入さ
れる。このよく知られた、モノマーホルムアルデヒドと芳香族モノマーとの間の重縮合反
応において、水が生成し、ホルムアルデヒドが構造単位メチレンの形で芳香族単位の間
に挿入される。それぞれの芳香族モノマーから2つの水素原子が放出され、酸素と一緒
に、モノマーホルムアルデヒドから水を生成する。

【0070】

したがって、芳香族構造単位(I)、(IIa)、(IIb)および任意で(IV)の
質量は、重縮合反応中にモノマーから抜き出された2H原子の損失の場合、使用されるそ
れぞれの芳香族モノマーの質量から2g/モルを引いたものである。メチレン単位-CH
₂-(構造単位(III))の質量は14g/モルである。

【0071】

重縮合度(PD)の計算の場合、それぞれの生成物のモル数 n_i 、およびそれぞれの構

10

20

30

40

50

造単位 M_i の質量、 $M_i (n_i \cdot M_i)$ を計算しなければならない。これは重縮合物のそれぞれの分析結果から可能である。計算については、すべての芳香族単位 (I)、(IIa)、(IIb) および任意で (IV) のモル数の合計が構造単位 (III) のモル数になると定義されている。これは、芳香族単位の間には 1 つのメチレン基が導入されている事実による。また、例えば、1 種よりも多い構造単位 (I) が重縮合物中に存在する場合、各種類の構造単位 (I) について $(n_i \cdot M_i)$ の合計を出すことが必要であろうとも言及されるべきである。構造単位 (II) および任意で構造単位 (IV) についても同様に同じことが言える。

【0072】

数学的用語 $[(n_i \cdot M_i) / (n_i)]$ は、さらに、重縮合物中に含有されるすべての構造単位 (特に (I)、(IIa)、(IIb)、(III) および任意で (IV)) の平均分子量を示すものである。前記値は、特に、各モノマーのモル数およびそれらの各質量に応じて変化する。この文脈において、モノマー (IIa) からの構造単位 (IIa) の分子量をそれぞれ計算するためには、リン酸モノエステルの塩形態ではなく、酸形態を考慮しなければならないことに留意するべきである。例えば、1 モルのリン酸と 1 モルのフェノキシエタノール ($C_8H_{11}O_5P$) との間のエステル化生成物である、モノマーのフェノキシエタノールホスフェートの場合、分子量がより高いであろうナトリウム塩 ($C_8H_9Na_2O_5P$) が実際に使用されていたとしても、質量は 218 g / モルである。酸性官能基 (例えばフェノラート塩の形のフェノール) の存在により塩を形成することができる任意の構造単位 (IV) について、さらにはリン酸ジエステル (存在する場合) についても同じ計算を用いるべきである。(IIb) に関して、その質量は、 $-[C_6H_3-O-H]-$ として計算すると、92.1 g / モルである。

【0073】

すべての構造単位の平均分子量である前記値 $[(n_i \cdot M_i) / (n_i)]$ で M_w を除算すると、重縮合物中に含まれる繰り返し単位の数の平均値 (= 重縮合度 (PD)) が得られる。この値は、重縮合物の骨格の長さの目安および指標である。

【0074】

PD 値の計算例としては、実験部から実施例 2、実施例 3 および実施例 5 が示される (モノマー組成物および GPC の詳細については、実験部の第 1 表および第 2 表を比較されたい) :

【0075】

実施例 2 :

一般式 (I) 対一般式 (IIa) 対一般式 (IIb) の構造単位のモル比は 1 : 2 : 1.52 である。構造単位 (I) の分子量は 1,998 g / モルである。(IIa) の分子量は 216 g / モルであり、(IIb) の分子量は 92.1 g / モルであり、重縮合物の質量平均分子量 M_w は 17,020 g / モル (GPC による) である。フェノールスルホン酸が加水分解してフェノールになり、これが次にコポリマー中に導入され、したがってフェノールの分子量は、 $-[C_6H_3-O-H]-$ として見なすと、92.1 g / モルであることに留意されたい。

【0076】

ホルムアルデヒドからのメチレン基のモル数は、すべての芳香族構造単位 (I)、(IIa) および (IIb) のモル数の合計に等しい。構造単位 (IV) は存在しない。

$$PD = M_w / [(n_i \cdot M_i) / (n_i)]$$

この場合、PD 値は $58.4 = 17,020 \text{ g / モル} / [(1 \text{ モル} \cdot 1,998 \text{ g / モル} + 2 \text{ モル} \cdot 216 \text{ g / モル} + 1.52 \cdot 92.1 \text{ g / モル} + 4.52 \cdot 14 \text{ g / モル}) / (1 \text{ モル} + 2 \text{ モル} + 1.52 \text{ モル} + 4.52 \text{ モル})]$ である。

【0077】

実施例 3 :

一般式 (I) 対一般式 (IIa) 対一般式 (IIb) の構造単位のモル比は 1 : 2 : 1.52 である。構造単位 (I) の分子量は 1,998 g / モルである。(IIa) の分子

10

20

30

40

50

量は 216 g / モルであり、(I I b) の分子量は 92.1 g / モル (フェノールを使用) であり、重縮合物の質量平均分子量 M_w は 19,660 g / モル (GPC による) である。

【 0078 】

ホルムアルデヒドからのメチレン基のモル数は、すべての芳香族構造単位 (I)、(I I a) および (I I b) のモル数の合計に等しい。構造単位 (I V) は存在しない。

$$PD = M_w / [(\sum_i (n_i \cdot M_i)) / (\sum_i n_i)]$$

この場合、PD 値は $67.5 = 19,660 \text{ g / モル} / [(1 \text{ モル} \cdot 1998 \text{ g / モル} + 2 \text{ モル} \cdot 216 \text{ g / モル} + 1.52 \text{ モル} \cdot 92.1 \text{ g / モル} + 4.52 \cdot 14 \text{ g / モル}) / (1 \text{ モル} + 2 \text{ モル} + 1.52 \text{ モル} + 4.52 \text{ モル})]$ である。

10

【 0079 】

実施例 5 :

一般式 (I) 対一般式 (I I a) 対一般式 (I I b) の構造単位のモル比は 1 : 0.6 : 0.6 である。構造単位 (I) の分子量は 748 g / モルである。(I I a) の分子量は 216 g / モルであり、(I I b) の分子量は 92.1 g / モル (加水分解するフェノールスルホン酸を使用した) であり、重縮合物の質量平均分子量 M_w は 9,860 g / モル (GPC による) である。

【 0080 】

ホルムアルデヒドからのメチレン基のモル数は、すべての芳香族構造単位 (I)、(I I a) および (I I b) のモル数の合計に等しい。構造単位 (I V) は存在しない。

20

$$PD = M_w / [(\sum_i (n_i \cdot M_i)) / (\sum_i n_i)]$$

この場合、PD 値は $45 = 9,860 \text{ g / モル} / [(1 \text{ モル} \cdot 748 \text{ g / モル} + 0.6 \text{ モル} \cdot 216 \text{ g / モル} + 0.6 \text{ モル} \cdot 92.1 \text{ g / モル} + 2.2 \cdot 14 \text{ g / モル}) / (1 \text{ モル} + 0.6 \text{ モル} + 0.6 \text{ モル} + 2.2 \text{ モル})]$ である。

【 0081 】

PD は、単位のない数であり、平均値であるという事実により、端数にもなり得る。したがって、これは平均分子量 M_w のポリマーの集合体の平均値とも言うことができる。当然ながら、特定の重縮合物の構造を見ると、繰り返し単位数は整数のみ可能である。なぜなら、1つのポリマー中のモノマーが端数であることが不可能であるからである。

【 0082 】

30

化学的に、PD 値は、どれだけ多くの単位 (I)、(I I a)、(I I b)、(I I I)、および任意で (I V) が平均して重縮合物中に存在するかの指標である。特に、PD 値は重縮合物の骨格長を示す。

【 0083 】

より短いポリエーテル側鎖長が、本発明による重縮合物で製造されたコンクリートの良好なレオロジー挙動に寄与することが判明した。特に、重縮合物で製造された塑性粘度の低いコンクリートを得ることができる。分散効果が低下し、一定レベルのワーカビリティ (例えばコンクリート試験でのスランプ) を得るために必要な投与量が増加するので、短すぎる側鎖は経済的にあまり興味深くない。

【 0084 】

40

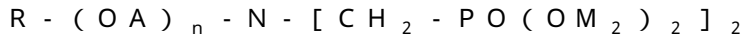
本発明による重縮合物は、a) ~ g) の群から選択されるさらなる分散剤と一緒に配合したものが好ましい :

a) スルホン化メラミン - ホルムアルデヒド縮合物、b) リグノスルホネート、c) スルホン化ケトン - ホルムアルデヒド縮合物、d) スルホン化ナフタレン - ホルムアルデヒド縮合物 (BNS)、e) ポリカルボキシレートエーテル (PCE)、f) 水硬セメントおよび水を含むセメント混合物のワーカビリティを高めるための非イオン性コポリマー、ここで、前記コポリマーは少なくとも 1 種の以下のモノマー残分を含む :

セメント質混合物中で加水分解可能な部分を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーを含む成分 A、ここで、加水分解されたモノマー残分はセメント質混合物の成分のための活性結合部位を含む ; および

50

1 ~ 350 個の単位の少なくとも 1 種の $C_2 \sim C_4$ オキシアルキレン側基を有するエチレン性不飽和カルボン酸エステルまたはアルケニルエーテルモノマーを含む成分 B、または g) 以下の式



[前記式中、

R は、H または飽和または不飽和の炭化水素残基、好ましくは $C_1 \sim C_{15}$ アルキル基であり、A は同一または異なり、互いに独立して 2 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキレン、好ましくはエチレンおよび / またはプロピレン、最も好ましくはエチレンであり、n は 5 ~ 500、好ましくは 10 ~ 200、最も好ましくは 10 ~ 100 の整数であり、かつ

M は H、アルカリ金属、1 / 2 アルカリ土類金属および / またはアミンである]

による分散剤を含有するホスホネート、ここで上記のさらなる分散剤 a) ~ g) のあらゆる組み合わせが可能である。

【 0085 】

本発明による重縮合物は、無機結合剤、特にコンクリートまたはモルタルのようなセメント質混合物のための分散剤である。本発明による重縮合物を、無機結合剤のためのさらなる分散剤、好ましくは、上記の文に記載された分散剤 a) ~ g) と一緒に配合して使用することも可能である。

【 0086 】

本発明による重縮合物が、さらなる分散剤と一緒に、好ましくは分散剤 a) ~ g) のうち少なくとも 1 種と一緒に配合物中に存在する場合、少なくとも 1 種のさらなる分散剤の質量の合計に対する本発明による重縮合物の質量比は、固形分に関して、好ましくは 1 / 4 より高く、より好ましくは 1 / 3 より高く、最も好ましくは 2 / 3 より高いことが好ましい。

【 0087 】

本発明による重縮合物とさらなる分散剤との合計投与量は、質量 % でセメントの 0 . 1 ~ 2 %、好ましくは 0 . 2 ~ 1 % である。

【 0088 】

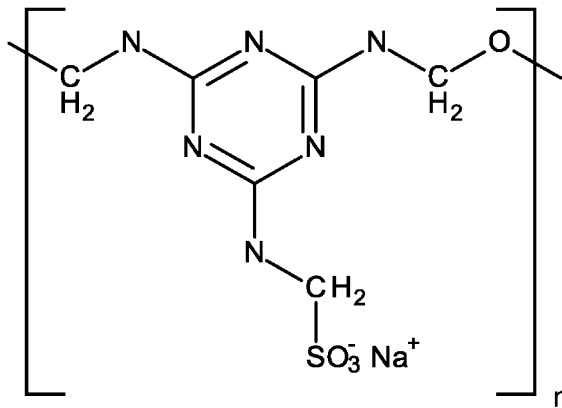
a) 本発明による重縮合物を含む配合物において分散剤として使用され得るスルホン化メラミン - ホルムアルデヒド縮合物は、水硬性結合剤用の可塑剤として頻繁に使用される種類のものである (MFS 樹脂とも呼ばれる)。スルホン化メラミン - ホルムアルデヒド縮合物およびそれらの製造は、例えば、加国特許出願公開第 2 1 7 2 0 0 4 号明細書 (CA 2 172 004 A1)、独国特許出願公開第 4 4 1 1 7 9 7 号明細書 (DE 44 11 797 A1)、米国特許第 4 , 4 3 0 , 4 6 9 号明細書 (US 4,430,469)、米国特許第 6 , 5 5 5 , 6 8 3 号明細書 (US 6,555,683) および中国特許第 6 8 6 1 8 6 号明細書 (CH 686 186) ならびに Ullmann ' s Encyclopedia of Industrial Chemistry、第 5 版、第 A2 巻、第 131 頁、および Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science and Technology、第 2 版、第 41 頁、412 頁に記載されている。好ましいスルホン化メラミンスルホネート - ホルムアルデヒド縮合物は、(非常に単純化され、かつ理想化された) 式

10

20

30

【化5】



メラミンホルムアルデヒドスルフィット (MFS)

(式中、nは一般に10～300を表す)

の単位を含む。モル質量は、好ましくは2500～80000の範囲にある。メラミンホルムアルデヒド縮合物の例は、BASF Constructoin Solutions GmbHによってMelment(登録商標)の名称で販売されている製品である。

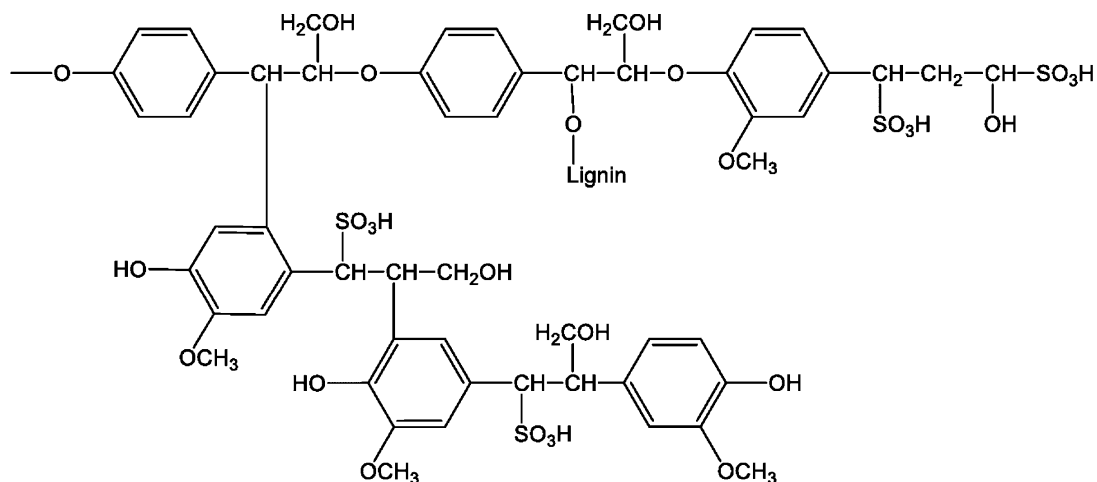
【0089】

スルホン化メラミン単位に加えて、他のモノマーを縮合によって導入することも可能である。尿素が特に適している。さらに、さらなる芳香族単位、例えば、没食子酸、アミノベンゼンスルホン酸、スルファニル酸、フェノールスルホン酸、アニリン、アンモニオ安息香酸、ジアルコキシベンゼンスルホン酸、ジアルコキシ安息香酸、ピリジン、ピリジンモノスルホン酸、ピリジンジスルホン酸、ピリジンカルボン酸およびピリジンジカルボン酸も同様に縮合によって導入され得る。

【0090】

b) 本発明による重縮合物と一緒に分散剤として配合物中で使用され得るリグノスルホン酸塩は、製紙工業において副生物として得られる生成物である。それらはUlmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第5版、第A8巻、第586頁、第587頁に記載されている。それらは、非常に単純化され、かつ理想化された式

【化6】



(式中、nは一般に5～500を表す)

の単位を含む。リグノスルホン酸は、2000～100000g/molの間のモル質量を有する。一般に、それらはナトリウム塩、カルシウム塩および/またはマグネシウム塩の形で存在する。適切なリグノスルホン酸塩の例は、Borresperseの商品名で

10

20

30

40

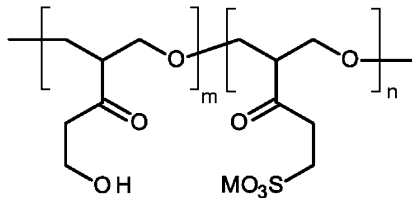
50

販売されているノルウェーの会社Borregaard LignoTechの製品である。

【0091】

c) 本発明による重縮合物と一緒に分散剤として配合物中で使用され得る、スルホン化ケトン-ホルムアルデヒド縮合物は、ケトン成分としてモノケトンまたはジケトン、好ましくはアセトン、ブタノン、ペンタノン、ヘキサノンまたはシクロヘキサノンを導入する生成物である。この種の縮合物は知られており、例えば、国際公開第2009/103579号(WO 2009/103579)に記載されている。スルホン化アセトン-ホルムアルデヒド縮合物が好ましい。それらは一般に(J. Plankら, J. Appl. Poly. Sci. 2009, 2018-2024による)式

【化7】



(式中、mおよびnは一般にそれぞれ10~250であり、Mはアルカリ金属イオン、例えばNa⁺であり、比m:nは一般に約3:1~約1:3、より詳細には約1.2:1~1:1.2の範囲にある)

の単位を含む。適切なアセトン-ホルムアルデヒド縮合物の例は、Melcret K1 Lの商品名でBASF Construction Solutions GmbHにより販売されている製品である。

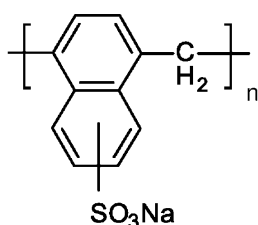
【0092】

さらに、他の芳香族単位、例えば、没食子酸、アミノベンゼンスルホン酸、スルファニル酸、フェノールスルホン酸、アニリン、アンモニオ安息香酸、ジアルコキシベンゼンスルホン酸、ジアルコキシ安息香酸、ピリジン、ピリジンモンスルホン酸、ピリジンジスルホン酸、ピリジンカルボン酸およびピリジンジカルボン酸を縮合によって導入することも可能である。

【0093】

d) 本発明による重縮合物と一緒に分散剤として配合物中に使用され得るスルホン化ナフタレン-ホルムアルデヒドは、ナフタレンのスルホン化およびその後のホルムアルデヒドによる重縮合によって得られる生成物である。それらは、Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science and Technology、第2版、第411~413頁およびUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第5版、第A8巻、第587頁、第588頁を含む参考文献に記載されている。それらは式

【化8】



の単位を含む。

【0094】

典型的には、1000~50,000g/モルのモル質量(M_w)が得られる。適切なナフタレン-ホルムアルデヒド縮合物の例は、Melcret 500 Lの商品名で販売されているBASF Construction Solutions GmbHの製品である。

【0095】

さらに、他の芳香族単位、例えば、没食子酸、アミノベンゼンスルホン酸、スルファニ

10

20

30

40

50

ル酸、フェノールスルホン酸、アニリン、アンモニオ安息香酸、ジアルコキシベンゼンスルホン酸、ジアルコキシ安息香酸、ピリジン、ピリジンモノスルホン酸、ピリジンジスルホン酸、ピリジンカルボン酸およびピリジンジカルボン酸を縮合によって導入することも可能である。

【0096】

本発明はまた、以下のモノマーを酸触媒の存在下で反応させる、本発明による重縮合物の製造方法(A)に関する：

(I) アルキレングリコール単位を含むポリエーテル側鎖を有する芳香族部分を含むモノマー、ただし、側鎖中のエチレングリコール単位の数は9～130であり、エチレングリコール単位の含有率はポリエーテル側鎖中のすべてのアルキレングリコール単位に対して80モル%より高い、

10

(IIa) 少なくとも1つのリン酸モノエステル基および/またはその塩を有する芳香族部分を含むモノマー、

(IIb) 芳香族部分に結合した少なくとも1つのヒドロキシ基を有する6個の炭素原子を有する芳香族部分を含むモノマー、および

(III) モノマーホルムアルデヒド。

【0097】

「ホルムアルデヒド」という用語は、例えばトリオキサンやパラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒドのオリゴマーおよびポリマー前駆物質も含む。

【0098】

20

本発明はまた、以下のモノマーを反応させる、本発明による重縮合物の製造方法(B)に関する：

(Ia) アルキレングリコール単位を含むポリエーテル側鎖を有する芳香族部分を含むモノマー、ただし、側鎖中のエチレングリコール単位の数は9～50であり、エチレングリコール単位の含有率はポリエーテル側鎖中のすべてのアルキレングリコール単位に対して80モル%より高い、ならびに方法(A)に記載したのと同じモノマー(IIa)、(IIb)および(III)。

【0099】

任意で、モノマー(I)、(IIa)および(IIb)とは異なる芳香族モノマー(IV)が、方法(A)および(B)のそれぞれの場合に使用される。

30

【0100】

モノマー(I)、(IIa)、(III)(好ましくはホルムアルデヒド、トリオキサンまたはパラホルムアルデヒド)および(IV)は既に上記の文で説明されている。

【0101】

好ましくは、本発明による重縮合物を製造するための方法(A)および方法(B)は、202g/モルより低い、より好ましくは182g/モルより低いモル質量を有する1種以上のモノマー(M-IIb)を使用して行われる。好ましくは、工程(A)または(B)で使用されるモノマー(M-IIb)の水への溶解度は、20、pH=4および大気圧で10g/lより高く、より好ましくは15g/lより高い。好ましくは、重縮合反応のpH値は1未満に設定されている。

40

【0102】

モノマー(IIb)は、好ましくは、置換または非置換のフェノール、カテコール、ヒドロキノン、ベンゼン1,2,3トリオール、アルキル置換フェノール、好ましくはメチル置換フェノール、例えばオルトクレゾール、メタクレゾールおよびパラクレゾール、4-ヒドロキシフェノールスルホン酸、3-ヒドロキシフェノールスルホン酸、2-ヒドロキシフェノールスルホン酸、3,4,5-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸、2,4,5-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸、フェノール2,4-ジスルホン酸および3,4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸の群から選択され得る。フェノール、カテコール、ヒドロキノン、ベンゼン1,2,3トリオール、メチル置換フェノール、例えばオルトクレゾール、メタクレゾールおよびパラクレゾール、4-ヒドロキシフェノールスルホン酸、

50

3 - ヒドロキシフェノールスルホン酸および 2 - ヒドロキシフェノールスルホン酸が好ましい。

【0103】

酸触媒は、強い鉱酸、例えば、硫酸、HCl、またはスルホン酸の群から選択され得る。好ましくは、スルホン酸はアルキルスルホン酸および/または芳香族スルホン酸である。より好ましくは、芳香族スルホン酸は、少なくとも1つのヒドロキシ基を有する。いずれの場合も芳香族環に結合している、少なくとも1つのヒドロキシ基および少なくとも1つのスルホン酸を含むフェノールが最も好ましい。例えば、これは4 - ヒドロキシフェノールスルホン酸、3 - ヒドロキシフェノールスルホン酸、2 - ヒドロキシフェノールスルホン酸、3, 4, 5 - トリヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 4, 5 - トリヒドロキシベンゼンスルホン酸、フェノール2, 4 - ジスルホン酸、および3, 4 - ジヒドロキシベンゼンスルホン酸の群から選択され得る。上記の酸触媒の混合物を使用することも可能である。4 - ヒドロキシフェノールスルホン酸および/またはフェノール2, 4 - ジスルホン酸が好ましい。特に、2 - ヒドロキシフェノールスルホン酸が好ましい。

10

【0104】

スルホン酸基は重縮合反応の間、酸触媒として働き得ることが判明した。少なくとも1つのヒドロキシ基を有する芳香族スルホン酸基は、硫酸が生成し、かつ芳香族環のスルホン酸基が水素によって置き換えられる加水分解反応（少量の水が通常、反応中に存在する）中にそのスルホン酸基を失い得る。フェノールスルホン酸（少なくとも1つのヒドロキシ基および少なくとも1つのスルホン酸を含むフェノール）を用いて得られたコポリマーの分析結果は、元素分析によって硫黄元素をもはや検出できないことを示し、前述の加水分解プロセスを示唆している。

20

【0105】

モノマー（IIb）が、いずれの場合も芳香環に結合している、少なくとも1つのヒドロキシ基および少なくとも1つのスルホン酸基を含むフェノールである場合、モノマー（IIb）が重縮合を促進するのに十分な酸であるので、（追加の）酸触媒の過剰な追加を行うことなく重縮合反応を行うことが可能である。1種以上の上記モノマーがこの方法で使用され得る。

【0106】

いずれの場合も芳香族環に結合している少なくとも1つのヒドロキシ基および少なくとも1つのスルホン酸基を含むフェノールである、モノマー（IIb）の形で酸触媒が存在している方法が好ましい。

30

【0107】

利点は、別個の酸触媒を必要とせず、触媒がコポリマーに完全に共重合することである。例えば鉱酸の使用とは対照的に、例えば、硫酸を用いて製造された試料が水酸化ナトリウムで中和される際に、硫酸ナトリウムのような塩は形成されない。このような場合、水系での相分離の問題（塩析）が一般的である。

【0108】

好ましくは、本発明による重縮合物の製造方法は、温度が80 ~ 140、好ましくは100 ~ 120の範囲にあることを特徴とする。より好ましくは、この方法は窒素雰囲気下で行われる。好ましくは、この方法は硫酸を加えて行われる。鉱酸を触媒として使用しないことも好ましい。

40

【0109】

本発明はまた、本発明による1種以上の重縮合物、ならびに - 硫酸カルシウム半水和物、 - 硫酸カルシウム半水和物、無水物の形の硫酸カルシウム、スラグ砂、フライアッシュ、フュームシリカ、高炉スラグ、天然ポゾラン、燃焼オイルシェールおよび/または（ポルトランド）セメントの群から選択される1種以上の無機結合剤を含む建材混合物であって、（ポルトランド）セメントが無機結合剤の全量を基準として40質量%を超える割合で存在することが好ましい、前記建材混合物に関する。

【0110】

50

本発明による重縮合物の投与量は、好ましくは、無機結合剤の全量に対して0.05質量%～1質量%の範囲にある。コンクリート中の本発明による重縮合物の投与量は、より好ましくは、無機結合剤の全量に対して0.15質量%～0.5質量%の範囲にある。建材混合物は、例えば、コンクリート、モルタルまたはグラウトであり得る。

【0111】

本発明はまた、
 - 硫酸カルシウム半水和物、
 - 硫酸カルシウム半水和物、無水物の形の硫酸カルシウム、スラグ砂、フライアッシュ、フェームドシリカ、高炉スラグ、天然ポゾラン、燃焼オイルシェールおよび/または(ポルトランド)セメントの群から選択される無機結合剤の分散液のための本発明による重縮合物の使用に関し、無機結合剤の全量を基準として40質量%を上回る割合で(ポルトランド)セメントが存在することが好ましい。

10

【0112】

本発明はまた、コンクリートの強度発現、特に28日後のコンクリートの強度発現を増加させるための本発明による重縮合物の使用に関する。

【0113】

本発明は、コンクリートのスランプ保持を改善するための本発明による重縮合物の使用にも関する。

【0114】

実施例

一般的なリン酸化手順：

加熱攪拌機を備えた反応器に、127gのポリリン酸(P_2O_5 含有率85%のもの)を装入する。内容物を100に加熱する。1モルのアルコール(例えばフェノキシエタノール)を攪拌される反応混合物に3時間かけて添加する。添加終了後、反応混合物をさらに1時間攪拌する。得られた反応生成物は、主にリン酸モノエステル(例えばフェノキシエタノールホスフェート)からなり、その後の重縮合工程の出発物質として、さらに精製することなく使用することができる。

20

【0115】

一般的な重縮合手順：

攪拌機および温度制御装置を備えた耐圧耐腐食性の反応器(ガラスライニング鋼、タンタル鋼または Hastelloy 反応器)に、以下に列挙した出発物質を以下の順序で装入する：
 1. ポリ(エチレンオキシド)モノフェニルエーテル(Ph-PEG)、
 2. リン酸化フェノキシエタノール(PPE)またはリン酸化フェノキシジグリコール(PPD)、
 3. パラホルムアルデヒド(PF)またはホルマリン37%、
 4. 水、
 5. 2-フェノールスルホン酸(PSA)65%。
 試料1*、3、4*および6*の場合、硫酸および/またはフェノールを第1表に従って添加した。酸の添加が完了したら、反応混合物を100～120に加熱した。1～4時間後、重縮合反応を終了し、水を加え、重縮合物をNaOHでpH6～8に中和する。最後に、生成物の固形分を水で32%に調整する。

30

【0116】

ポリマーの分子量を、以下に記載されるようにゲル透過クロマトグラフィ法を用いて決定した。

40

【0117】

カラムの組み合わせ：昭和電工、日本によるOH-Pak SB-G、OH-Pak SB 804 HQおよびOH-Pak SB 802.5 HQ；溶離液：80体積%の HCO_2NH_4 (0.05モル/l)の水溶液および20体積%のアセトニトリル；注入量100 μ l；流速0.5ml/分。出発物質の正確な量を第1表に示し、反応条件を第2表にまとめる。

【表 1】

第1表：重縮合物のモノマー組成（*＝比較例）

実施例 No.	Ph-PEG			PPE		PPD		PF [g]	ホル マリン 37% [ml]	水 [g]	PSA 65%		H ₂ SO ₄ [g]	フェノール	
	MW [D]	[g]	[モル]	[g]	[モル]	[g]	[モル]				[g]	[モル]		[g]	[モル]
1*	2000	500	0.25	109.7	0.5	-	-	-	61.0	-	-	-	25.5	23.5	0.25
2	2000	500	0.25	109.7	0.5	-	-	35.6	-	-	100.5	0.38	-	-	-
3	2000	500	0.25	109.7	0.5	-	-	35.6	-	30	-	-	38.3	35.3	0.38
4*	750	600	0.8	104.8	0.48	-	-	40.4	-	9.6	-	-	24	-	-
5	750	488	0.65	85.1	0.39	-	-	45.2	-	-	104.5	0.39	-	-	-
6*	5000	600	0.12	104.7	0.48	-	-	-	56.3	-	-	-	24.5	-	-
7	5000	600	0.12	52.4	0.24	-	-	24.7	-	-	112.6	0.42	-	-	-
8	5000	600	0.12	52.4	0.24	-	-	24.7	-	-	112.6	0.42	-	-	-
9	5000	600	0.12	47.2	0.22	-	-	24.7	-	-	119.0	0.44	-	-	-
10	5000	600	0.12	36.7	0.17	-	-	24.7	-	-	131.9	0.49	-	-	-
11	5000	600	0.12	-	-	44.1	0.17	24.7	-	-	112.6	0.42	-	-	-
12	5000	600	0.12	104.7	0.48	-	-	32.2	-	-	112.6	0.42	-	-	-
13	5000	300	0.06	104.7	0.48	-	-	23.3	-	-	69.7	0.26	-	-	-

10

20

【表 2】

第2表：得られた重縮合物の反応条件および質量平均分子量（*＝比較例）

実施例 No.	反応温度 [°C]	反応時間 [分]	重縮合物の分子量 M _w [D]
1*	100	300	10,740
2	100	240	17,020
3	100	210	19,660
4*	100	180	12,350
5	100	120	9,860
6*	120	240	29,060
7	100	240	39,920
8	110	100	39,440
9	110	100	41,130
10	110	100	43,890
11	110	100	42,560
12	100	60	22,300
13	100	60	27,860

30

40

【0118】

第2表にまとめた結果から、フェノールスルホン酸を使用すると重縮合速度が大幅に向上すると結論付けることができる。

【0119】

50

同じモノマー（I）（5,000 g /モルの Ph - PEG）を有する一連の重縮合物を考慮すると、比較例 6* の場合、約 40,000 g /モルの所望の分子量を有する重縮合物を得るためには、120 の温度で4時間の反応時間が必要であり、実施例 7 ~ 13 の場合、より低い反応温度および著しく短い反応時間で同様の結果が得られた。

【0120】

同じモノマー（I）（2,000 g /モルの Ph - PEG）を有する一連の重縮合物 1*、2 および 3 に関しては、10,740 g /モルしか得られなかった比較例 1* と比較して、100 の同じ温度でより高い分子量（試料 2 の場合は 17,020 および試料 3 の場合は 19,660）を得ることが可能であった。1* の重縮合時間は、試料 2（240 分）および試料 3（210 分）と比較してかなり長かった（300 分）ことに留意されたい。

10

【0121】

したがって、本発明は、所定の仕様を有する重縮合プラントのスループットを著しく増加させ、それに応じてエネルギーコストを削減することができる。

【0122】

適用試験：

2種類の異なるコンクリートミックスを使用して混和剤を評価した：

コンクリート混合物 A：1020 kg / m³ の粉砕骨材、846 kg / m³ の砂、350 kg / m³ のポルトランドセメント（Bernburg CEM I 42,5 R）、50 kg / m³ の石灰岩粉末；w / c = 0.44）

20

【0123】

コンクリート混合物 B：867 kg / m³ の粉砕骨材、988 kg / m³ の砂、380 kg / m³ のポルトランドセメント（Bernburg CEM I 42,5 R）、w / c = 0.44。

【0124】

コンクリートの広がり（衝撃 15 回）を、各重縮合物の試料（DIN EN 12350 準拠）で調整し、60 ± 3 cm の値を得た。

【0125】

コンクリートフロー試験の結果を第 3 表にまとめる。コンクリート中への空気連行を 3 % 未満に低減するために、すべてのポリマーにシリコン系消泡剤を 1 % 配合した。投与量を、コンクリートミックスのセメント含有物の質量による固体含有率として示す。

30

【表 3】

第3表: コンクリート混合物Aのコンクリートフロー試験 (* = 比較例)

実施例 No.	投与量 [%;コンクリートの質量を基準]	広がり [cm]		
		5分	15分	30分
1*	0.370	60.5	50.0	41.0
2	0.195	62.5	52.0	40.0
3	0.215	60.5	48.5	35.5
4*	0.370	60.0	57.5	51.5
5	0.320	60.0	58.5	52.5

40

【0126】

コンクリート試験は、本発明による混和剤が、比較例と比較して大幅に少ない投与量で、同等の生コンクリートの流動性をもたらすことが可能であることを示す。また、実施例 5 は、比較例 4* と比較して 13.5 % 少ない投与量で改善されたワーカビリティ保持をさらにもたらす。

【0127】

50

第2の試験(第4表)では、コンクリートの強度発現を評価した。実施例7~13と比較例6*との比較により、本発明の実施例の投与効率がより高く、28日後に圧縮強度が著しく増加したことが明らかである：

【表4】

第4表：コンクリート混合物Bについてのコンクリート圧縮強度評価(*=比較例)

実施例 No.	投与量 [%;コンクリートの質量を基準]	広がり [cm]	28日後の圧縮強度 [mPas]	28日後の密度 [kg/dm ³]
6*	0.175	62.0	51.85	2.401
7	0.155	61.0	64.85	2.400
8	0.165	61.5	65.10	2.400
9	0.165	61.5	64.35	2.395
10	0.175	61.5	64.65	2.397
11	0.170	60.0	63.75	2.395
12	0.165	62.0	66.95	2.402
13	0.170	60.5	65.23	2.403

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 4 B 28/02	(2006.01)	C 0 4 B 28/02
C 0 4 B 28/14	(2006.01)	C 0 4 B 28/14
C 0 4 B 103/30	(2006.01)	C 0 4 B 103:30

(74)代理人 100098501

弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 アレクサンダー クラウス

ドイツ連邦共和国 ピッテンハート タネンヴェーク 4

(72)発明者 アネマリー キューン

ドイツ連邦共和国 トラウンヴァルヒェン シュポアトブラッツシュトラッセ 2

(72)発明者 シュテファニー キュンツナー

ドイツ連邦共和国 タウフキアヒェン ヴィンクル 1

審査官 岡部 佐知子

(56)参考文献 特表2013-503925(JP,A)

特表2008-517080(JP,A)

特表2017-502140(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 2 / 0 0 - 8 5 / 0 0

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6

C 0 4 B 2 4 / 2 8

C 0 4 B 2 4 / 3 2

C 0 4 B 2 8 / 0 2

C 0 4 B 2 8 / 1 4

C 0 4 B 1 0 3 / 3 0