



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101208366 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 07

(21) 申请号 200680000219. 5

(22) 申请日 2006. 09. 26

(30) 优先权数据

278100/2005 2005. 09. 26 JP

324043/2005 2005. 11. 08 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 11. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/319080 2006. 09. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02007/034965 JA 2007. 03. 29

(73) 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

(72) 发明人 坂本登 松田优子 汤浅务

西川朋孝 长村洋

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 蒋亭

(51) Int. Cl.

C08F 290/06 (2006. 01)

C08F 4/40 (2006. 01)

C04B 24/26 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6794473 B2, 2004. 09. 21, 全文.

CN 1225652 A, 1999. 08. 11, 实施例 2.

CN 1374975 A, 2002. 10. 16, 实施例 1, 比较
实施例 3 和 4.

审查员 寿建宏

权利要求书 3 页 说明书 38 页

(54) 发明名称

聚合物、该聚合物的制备方法以及使用了该
聚合物的水泥混合剂

(57) 摘要

本发明提供一种具有聚亚烷基二醇链的聚合
物, 其与以往的共聚物不同, 分子量分布非常窄,
并具有特定的参数值, 还提供使用了该聚合物的
分散性能出色的无机粉状物质用分散剂, 特别是
提供水泥混合剂。本发明的聚合物是含有源自聚
氧化烯基链的结构单元的聚合物 (P), 满足用下
述数式 1 : $1 < PD < MD$ (1) (其中, $PD = Mw/Mn$ 、 $MD =$
 $G(n) \times Mw + H(n)$) 定义的 PD 值的范围。

1. 一种聚合物,是含有源自聚氧化烯基链的结构单元和具有源自羧基的部位的结构单元的聚合物 (P),满足用下述数式 1 定义的 PD 值的范围,数式 1 为

$$1 < PD < MD \text{ (数式 1)}$$

其中, $PD = Mw/Mn$ 、 $MD = G(n) \times Mw + H(n)$ 、 $G(n) \times Mw$ 用下述数式 2:

$$G(n) \times Mw = \{-0.985 \times \ln(n) + 5.802\} \times 10^{-5} \times Mw \quad \text{(数式 2)}$$

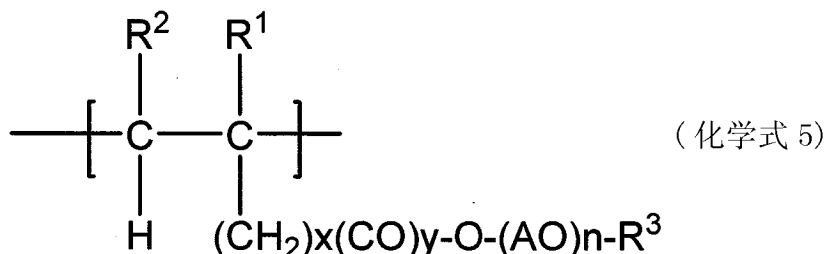
定义, n 表示聚合物 (P) 的氧化烯基的平均加成摩尔数, Mw 、 Mn 分别表示聚合物 (P) 的通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的重均分子量和数均分子量,

$H(n)$ 用下述数式 3:

$$H(n) = 4.513 \times 10^{-5} \times n^2 - 6.041 \times 10^{-3} \times n + 1.351 \quad \text{(数式 3)}$$

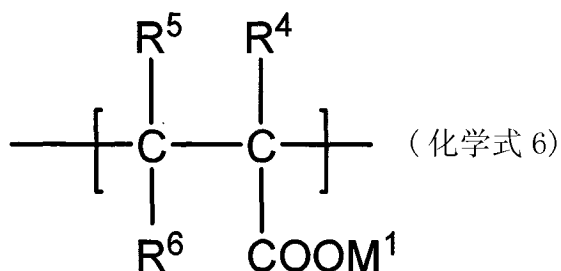
定义, n 表示聚合物 (P) 的氧化烯基的平均加成摩尔数;

上述源自聚氧化烯基链的结构单元在聚合物 (P) 中的含量为 2 ~ 98 质量%,且包括用下述化学式 5 表示的结构单元 (I);



式中, R^1 以及 R^2 相互独立,表示氢原子或者甲基, AO 相互独立,表示碳原子数为 2 以上的氧化烯基中的 1 种或者 2 种以上的混合物,其中在是 2 种以上的情况下,加成为嵌段状或无规状, x 表示 0 ~ 2 的整数, y 表示 0 或者 1, n 表示氧化烯基的平均加成摩尔数,为 20 ~ 300 的数, R^3 表示氢原子或者碳原子数为 1 ~ 20 的烃基;

上述含有源自羧基的部位的结构单元在聚合物 (P) 中的含量为 2 ~ 90 质量%,且包括用下述化学式 6 表示的结构单元 (II):



式中, R^4 、 R^5 以及 R^6 相互独立,表示氢原子或者甲基、 $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$,其中 $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$ 可以与 $-\text{COOM}^1$ 或者其他的 $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$ 形成酸酐, z 表示 0 ~ 2 的整数, M^1 以及 M^2 相互独立,表示氢原子、碱金属原子、碱土类金属原子、铵基或者有机胺基;

而且构成上述氧化烯基链的氧化烯基以氧化乙烯基为主体,相对于碳原子数为 3 以上的氧化烯基和氧化乙烯基的总计,氧化乙烯基的比率为 60 摩尔%以上。

2. 如权利要求 1 所述的聚合物,是含有源自聚亚烷基二醇链的结构单元和具有源自羧基的部位的结构单元的聚合物 (P),通过使用下述化学式 1 表示的有机金属化合物和有机卤素化合物的混合物,使含有不饱和聚亚烷基二醇系单体 (I-M) 和具有源自羧基的部位的单体 (II-M) 的不饱和单体成分 (M) 聚合而得到,

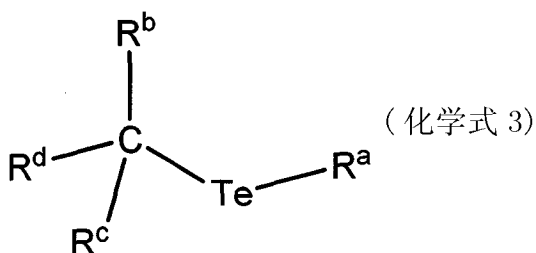
(M)a(L)b(X)c (化学式 1)

其中, M 是属于第 4 周期的过渡元素, L 用下述化学式 2:

(AI)d(AO)e(AS)f (化学式 2)

表示, AI 表示烯化亚胺重复单元, AO 表示烯化氧重复单元, AS 表示烯化硫重复单元, X 表示卤素, a、b、c、d、e 以及 f 相互独立, 表示 0 以上的数。

3. 如权利要求 1 所述的聚合物, 是含有源自聚亚烷基二醇链的结构单元和具有源自羧基的部位的聚合物的结构单元的聚合物 (P), 通过使用下述化学式 3 表示的有机碲化合物和 / 或下述化学式 4 表示的二碲化物和自由基聚合引发剂, 使含有不饱和聚亚烷基二醇系单体 (I-M) 和具有源自羧基的部位的不饱和单体 (II-M) 的不饱和单体成分 (M) 聚合而得到,



其中, R^a 表示碳原子数为 1 ~ 8 的烷基、芳基、取代芳基或者芳香族杂环基, R^b 以及 R^c 相互独立, 表示氢原子或者碳原子数为 1 ~ 8 的烷基, R^d 表示芳基、取代芳基、芳香族杂环基、酰基、 $-\text{COOR}^i$ 或者氰基, 其中 R^i 表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 8 的烷基或者芳基,

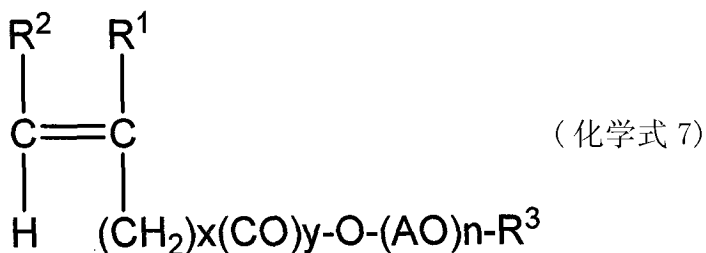
$\text{R}^f\text{Te}-\text{TeR}^g$ (化学式 4)

其中, R^f 以及 R^g 相互独立, 表示碳原子数为 1 ~ 8 的烷基、芳基、取代芳基或者芳香族杂环基。

4. 一种聚合物的制备方法, 所述聚合物是权利要求 1 所述的含有上述源自聚氧化烯基链的结构单元和具有源自羧基的部位的聚合物的结构单元的聚合物 (P), 其中,

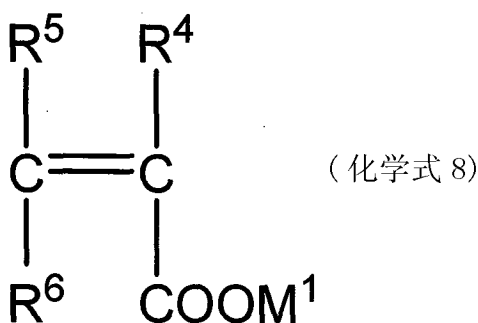
使不饱和单体成分 (M) 活性聚合, 所述不饱和单体成分 (M) 含有 2 ~ 98 质量% 具有聚氧化烯基链的不饱和单体 (I-M) 和 2 ~ 90 质量% 具有源自羧基的部位的不饱和单体 (II-M),

上述具有聚氧化烯基链的不饱和单体 (I-M) 是用下述化学式 7 表示的不饱和单体:



式中, R^1 以及 R^2 相互独立, 表示氢原子或者甲基, AO 相互独立, 表示碳原子数为 2 以上的氧化烯基中的 1 种或者 2 种以上的混合物, 其中在是 2 种以上的情况下, 加成为嵌段状或无规状, x 表示 0 ~ 2 的整数, y 表示 0 或者 1, n 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 为 20 ~ 300 的数, R^3 表示氢原子或者碳原子数为 1 ~ 20 的烃基;

上述具有源自羧基的部位的不饱和单体 (II-M) 是用下述化学式 8 表示的不饱和单体:



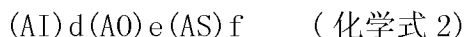
式中, R^4 、 R^5 以及 R^6 相互独立, 表示氢原子或者甲基、 $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$, 其中 $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$ 可以与 $-\text{COOM}^1$ 或者其他的 $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$ 形成酸酐, z 表示 0 ~ 2 的整数, M^1 以及 M^2 相互独立, 表示氢原子、碱金属原子、碱土类金属原子、铵基或者有机胺基、碳原子数为 1 ~ 20 的烃基、具有碳原子数为 3 ~ 18 的烃基的硅烷基。

5. 如权利要求 4 所述的制备方法, 其中,

使用下述化学式 1 表示的有机金属化合物和有机卤素化合物的混合物, 使含有不饱和聚亚烷基二醇系单体 (I-M) 和具有源自羧基的部位的不饱和单体 (II-M) 的不饱和单体成分 (M) 活性聚合,



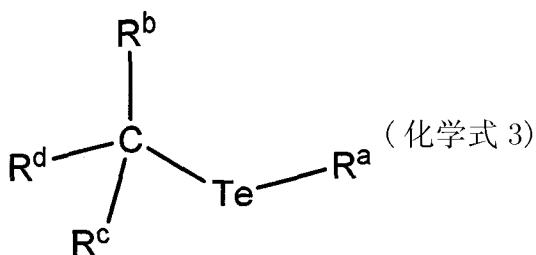
其中, M 是属于第 4 周期的过渡元素, L 用下述化学式 2:



表示, AI 表示烯化亚胺重复单元, AO 表示烯化氧重复单元, AS 表示烯化硫重复单元, X 表示卤素, a 、 b 、 c 、 d 、 e 以及 f 相互独立, 表示 0 以上的数。

6. 如权利要求 4 所述的制备方法, 其中,

使用下述化学式 3 表示的有机碲化合物和 / 或下述化学式 4 表示的二碲化物和自由基聚合引发剂, 使含有不饱和聚亚烷基二醇系单体 (I-M) 和具有源自羧基的部位的不饱和单体 (II-M) 的不饱和单体成分 (M) 活性聚合,



其中, R^a 表示碳原子数为 1 ~ 8 的烷基、芳基、取代芳基或者芳香族杂环基, R^b 以及 R^c 相互独立, 表示氢原子或者碳原子数为 1 ~ 8 的烷基, R^d 表示芳基、取代芳基、芳香族杂环基、酰基、 $-\text{COOR}^i$ 或者氰基, 其中 R^i 表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 8 的烷基或者芳基,



其中, R^f 以及 R^g 相互独立, 表示碳原子数为 1 ~ 8 的烷基、芳基、取代芳基或者芳香族杂环基。

7. 一种水泥混合剂, 作为必要成分含有权利要求 1 ~ 3 中任意一项所述的聚合物。

8. 一种水泥混合剂, 作为必要成分含有权利要求 4 ~ 6 中任意一项所述的制备方法制备的聚合物 (P)。

聚合物、该聚合物的制备方法以及使用了该聚合物的水泥混合剂

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物、该聚合物的制备方法以及使用了该聚合物的水泥混合剂。

背景技术

[0002] 具有源自聚氧化烯基链的结构单元的聚合物,如同特开平 9—86990 号公报或特开 2001—220417 号公报所公开的那样,被广泛用作类似水泥的无机粉状物质的分散剂。但是,就以往的聚合物而言,其分子量分布较广,大量含有使无机粉状物质凝聚的高分子量部分、几乎无助于分散性能的低分子量部分。

[0003] 特别是在水泥分散剂中,通常在建筑物外壁材、建筑物构造体等中,向在水泥中添加水而成的水泥浆或在水泥浆中混合了作为细骨料的砂子而成的砂浆、在砂浆混合了作为粗骨料的石头而成的混凝土等中添加水泥混合剂并进行加工,提高水泥硬化物的强度或耐久性。在上述水泥混合剂中,要求即使降低水泥组合物的含水量(水量减少),也能够确保足够的分散性、流动性、施工性,同时通过水量减少来提高耐久性 or 强度。因此,需要以少量的添加量就具有高的减少性能的水泥混合剂。

[0004] 在上述的水泥混合剂中,聚羧酸系的水泥混合剂与萘系等其他水泥混合剂相比,可以向水泥组合物赋予高分散性,所以适合使用。例如,在特开平 9—86990 号公报中,公开了含有由特定的不饱和聚亚烷基二醇酯系单体和(甲基)丙烯酸系单体构成的共聚物的水泥混合剂。另外,在特开 2001—220417 号公报中,公开了含有由特定的不饱和聚亚烷基二醇醚系单体和作为不饱和一元羧酸的(甲基)丙烯酸系单体或作为不饱和二元羧酸的马来酸系单体构成的共聚物的水泥混合剂。但是,即便是上述水泥混合剂,在水量减少性方面也有些不够充分。

[0005] 作为使聚合物中高分子量部分和低分子量部分减少即缩窄分子量分布的方法,已知有活性聚合。例如,公开有使用自由基聚合引发剂和碲化合物合成含有酸解离性基的树脂的方法(参照特开 2005—126459 号公报)。另外,作为控制聚合物的分子量分布的方法,公开有使用偶氮系聚合引发剂和碲化合物分两个阶段聚合乙烯基单体而得到聚合物的方法(参照特开 2004—323693 号公报)。但是,在上述的方法中,没有公开在无机粉状物质的分散剂中有用的具有源自聚亚烷基二醇链的结构单元的聚合物。

发明内容

[0006] 在上述状况下,本发明要解决的课题是,提供一种聚合物以及使用了该聚合物且分散性能出色的无机粉状物质用分散剂、特别是提供水泥混合剂,所述的聚合物是具有聚亚烷基二醇链的聚合物,且分子量分布与以往的共聚物不同,分布非常窄,并具有特定的参数值。

[0007] 本发明人等认为,就特开平 9—86990 号公报或特开 2001—220417 号公报中记载的那样的以往的分子量分布广泛的聚合物而言,尽管显示比较高的水泥分散性能,但高分

子量部分具有使水泥粒子凝聚的效果,所以损害水泥分散性能,低分子量部分的水泥粒子分散性能较低,所以对分散性能没有益处。因而,只要是减少对分散性能没有益处的高分子量部分和低分子量部分的、分子量分布窄的聚合物,认为可以进一步提高水泥分散性能,作成分子量分布窄的聚合物,研究其分散性能。结果发现,以得到的结果为基础作成参数,在使用含有该参数的值在特定范围内的聚合物的水泥混合剂而得到的水泥组合物中,分散性非常出色。此时,发现通过对含有具有聚氧化烯基链的不饱和单体的单体进行活性聚合,可以容易地制备满足参数的聚合物,从而完成了本发明。

[0008] <i>即,本发明提供包含具有源自聚氧化烯基链的结构单元的聚合物 (P),是满足由下述数式 1 :

[0009] $1 < PD < MD$ (数式 1)

[0010] [其中, $PD = Mw/Mn$ 、 $MD = G(n) \times Mw + H(n)$ 、 $G(n) \times Mw$ 由下述数式 2 :

[0011] $G(n) \times Mw = \{-0.985 \times \ln(n) + 5.802\} \times 1$

[0012] $0^{-5} \times Mw$ (数式 2)

[0013] 定义 (n 表示聚合物 (P) 的氧化烯基的平均加成摩尔数, Mw 、 Mn 分别表示聚合物 (P) 的通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 所测定的重均分子量、数均分子量),

[0014] $H(n)$ 是由下述数式 3 :

[0015] $H(n) = 4.513 \times 10^{-5} \times n^2 - 6.041 \times 10^{-3} \times n +$

[0016] 1.351 (数式 3)

[0017] 定义 (n 表示聚合物 (P) 的氧化烯基的平均加成摩尔数)]

[0018] 定义的 PD 值的范围的聚合物。

[0019] <ii> 另外,本发明提供用下述化学式 1 :

[0020] $(M)_a(L)_b(X)_c$ (化学式 1)

[0021] [其中, M 是属于第 4 周期的过渡元素, L 是用下述化学式 2 :

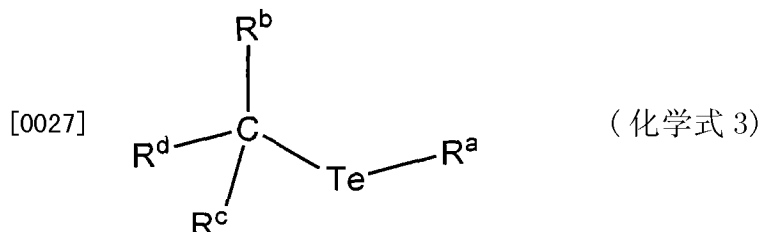
[0022] $(Al)_d(AO)_e(AS)_f$ (化学式 2)

[0023] 表示, Al 表示烯化亚胺, AO 表示烯化氧, AS 表示烯化硫, X 表示卤素, a、b、c、d、e 以及 f 相互独立,表示 0 以上的数]

[0024] 表示的有机金属化合物与有机卤素化合物的混合物。

[0025] <iii> 进而,本发明还提供含有源自聚亚烷基二醇链的结构单元的聚合物 (P),其使用上述的混合物,对含有不饱和聚亚烷基二醇系单体 (I-M) 的不饱和单体 (M) 进行聚合而得到。

[0026] <iv> 进而,本发明还提供含有源自聚亚烷基二醇链的结构单元的聚合物 (P),其使用由下述化学式 3 :



[0028] [其中, R^a 表示碳原子数为 1 ~ 8 的烷基、芳基、取代芳基或者芳香族杂环基, R^b 以及 R^c 相互独立,表示氢原子或者碳原子数为 1 ~ 8 的烷基, R^d 表示芳基、取代芳基、芳香族

杂环基、酰基、氧羰基或者氰基]

[0029] 表示的有机碲化合物和 / 或用下述化学式 4 :

[0030] $R^f\text{Te}—\text{Te}R^g$ (化学式 4)

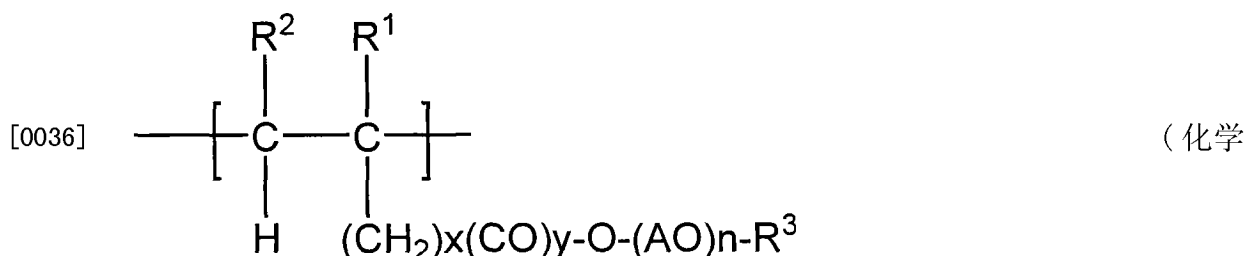
[0031] [其中, R^f 以及 R^g 相互独立, 表示碳原子数为 1 ~ 8 的烷基、芳基、取代芳基或者芳香族杂环基]

[0032] 表示的二碲化物和自由基聚合引发剂, 对含有不饱和聚亚烷基二醇系单体 (I-M) 的不饱和单体 (M) 进行聚合而得到。

[0033] <v> 上述 <iii> 以及 <iv> 中记载的聚合物优选满足由上述 <i> 中记载的上述数式 1 定义的 PD 值的范围。

[0034] <vi> 本发明的聚合物的特征在于, 含有上述源自聚氧化烯基链的结构单元的聚合物 (P), 包括源自聚氧化烯基链的结构单元和具有来源于羧基的部位的结构单元。

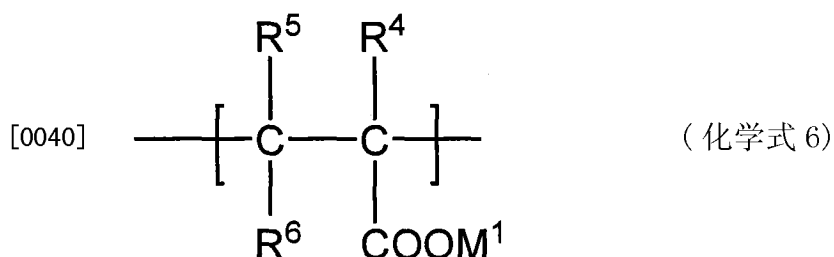
[0035] <vii> 上述聚合物 (P) 的源自聚氧化烯基链的结构单元优选包括用下述化学式 5 :



[0037] [式中, R^1 和 R^2 相互独立, 表示氢原子或者甲基, AO 相互独立, 表示碳原子数为 2 以上的氧化烯基的 1 种或者 2 种以上的混合物 (在是 2 种以上的情况下, 可以加成为嵌段状, 也可以加成为无规状), x 表示 0 ~ 2 的整数, y 表示 0 或者 1, n 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 为 1 ~ 300 的数, R^3 表示氢原子或者碳原子数为 1 ~ 20 的烃基]

[0038] 表示的结构单元 (I)。

[0039] <viii> 另外, 上述具有源自羧基的部位的结构单元优选包括用下述化学式 6 :



[0041] [式中, R^4 、 R^5 和 R^6 是相互独立, 表示氢原子或者甲基、 $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$ ($-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$ 可以与 $-\text{COOM}^1$ 或者其他 $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$ 形成酸酐), z 表示 0 ~ 2 的整数, M^1 以及 M^2 相互独立, 表示氢原子、碱金属原子、碱土类金属原子、铵基或者有机胺基]

[0042] 表示的结构单元 (II)。

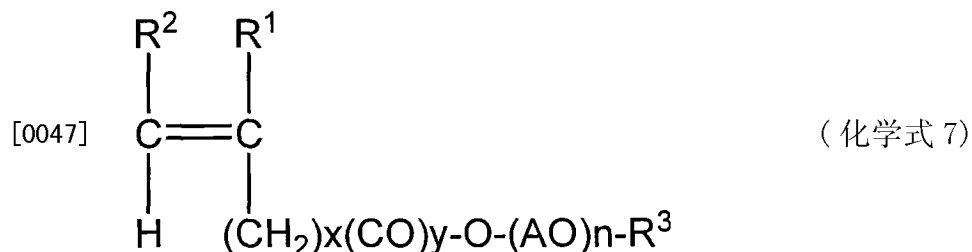
[0043] <ix> 另外, 本发明提供含有上述源自聚氧化烯基链的结构单元的聚合物 (P) 的制备方法, 是对含有具有聚氧化烯基链的不饱和单体 (I-M) 的不饱和单体 (M) 进行活性聚合而制备。

[0044] <x> 此时, 优选使用用上述化学式 1 表示的有机金属化合物、和有机卤素化合物的

混合物,对含有不饱和聚亚烷基二醇系单体 (I-M) 的单体 (M) 进行活性聚合,或者,〈xi〉使用上述化学式 3 表示的有机碲化合物和 / 或用下述化学式 4 表示的二碲化物和自由基聚合引发剂,对含有不饱和聚亚烷基二醇系单体 (I-M) 的不饱和单体 (M) 进行活性聚合。

[0045] 〈xii〉另外,此时,还优选含有在不饱和单体 (M) 中具有源自羧基的部位的不饱和单体 (II-M)。

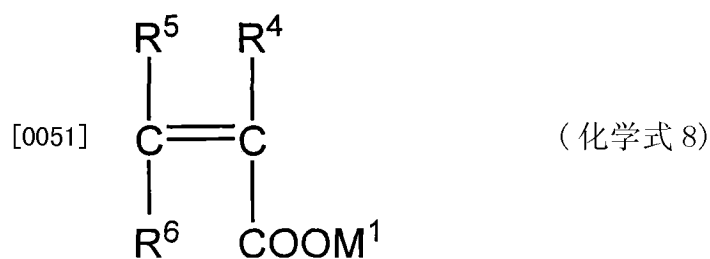
[0046] 〈xiii〉在本发明的制备方法中,具有上述聚氧化烯基链的不饱和单体 (I-M) 优选是由下述化学式 7:



[0048] [式中, R^1 以及 R^2 相互独立,表示氢原子或者甲基, AO 相互独立,表示碳原子数为 2 以上的氧化烯基的 1 种或者 2 种以上的混合物 (在是 2 种以上的情况下,可以加成为嵌段状,也可以加成为无规状), x 表示 0 ~ 2 的整数, y 表示 0 或者 1, n 表示氧化烯基的平均加成摩尔数,为 1 ~ 300 的数, R^3 表示氢原子或者碳原子数为 1 ~ 20 的烃基]

[0049] 表示的不饱和单体。

[0050] 〈xiv〉另外,具有上述源自羧基的部位的不饱和单体 (II-M) 优选是由下述化学式 8:



[0052] [式中, R^4 、 R^5 以及 R^6 相互独立,表示氢原子或者甲基、 $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$ ($-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$ 可以与 $-\text{COOM}^1$ 或者其他 $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$ 形成酸酐), z 表示 0 ~ 2 的整数, M^1 以及 M^2 相同或者不同,表示氢原子、碱金属原子、碱土类金属原子、铵基或者有机胺基、具有碳原子数为 3 ~ 18 的烃基的硅烷基]

[0053] 表示的不饱和单体。

[0054] 〈xv〉进而,本发明提供作为必要成分含有上述任何聚合物的水泥混合剂。

[0055] 〈xvi〉进而,本发明提供作为必要成分含有上述任一制造方法制造的聚合物 (P) 的水泥混合剂。

[0056] 本发明的聚合物减少使无机粉状物质凝聚的高分子量侧的聚合物成分和对水泥分散性几乎没有益处的低分子量侧的聚合物成分,限定分子量分布被某特定参数限定的范围内,分子量分布非常锐,通过将本发明的聚合物用于无机粉状物质的分散剂,可以提高分散性能。特别是在使用水泥作为无机粉状物质的情况下,可以表现出出色的分散性能。

具体实施方式

[0057] 本发明的聚合物是含有源自聚氧化烯基链的结构单元的聚合物 (P), 其特征在于, 满足用下述数式 1:

[0058] $1 < PD < MD$ (数式 1)

[0059] [其中, $PD = Mw/Mn$ 、 $MD = G(n) \times Mw + H(n)$ 、 $G(n) \times Mw$ 是用下述数式 2:

[0060] $G(n) \times Mw = \{-0.985 \times \ln(n) + 5.802\} \times 1$

[0061] $0^{-5} \times Mw$ (数式 2)

[0062] 定义 (n 表示聚合物 (P) 的氧化烯基的平均加成摩尔数, Mw 、 Mn 分别表示聚合物 (P) 的通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的重均分子量和数均分子量)、

[0063] $H(n)$ 是用下述数式 3:

[0064] $H(n) = 4.513 \times 10^{-5} \times n^2 - 6.041 \times 10^{-3} \times n +$

[0065] 1.351 (数式 3)

[0066] 定义 (n 表示聚合物 (P) 的氧化烯基的平均加成摩尔数)]

[0067] 定义的 PD 值的范围。其中, 上述 MD 值可以采用下述的方法求出。

[0068] 《参数的计算方法》

[0069] (1) 利用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定聚合物 (P) 的重均分子量 (Mw)。

[0070] (2) 在聚合物 (P) 的氧化烯基链的平均加成摩尔数 (n) 未知的情况下, 利用 NMR 测定平均加成摩尔数 (n)。

[0071] (3) 将在上述 (1) 以及 (2) 中求得的重均分子量 (Mw) 以及氧化烯基链的平均加成摩尔数 (n) 的值代入上述数式 1 ~ 数式 3 中, 求出 MD 值。

[0072] 上述 MD 值是用聚合物 (P) 的分子量分布 (分散度) 表示的参数。下面, 对 MD 值进行说明。

[0073] Mw/Mn 与 Mw 呈强的相关。在聚合物像亚烷基二醇那样具有长侧链的情况下, 侧链长 (n) 也会影响 Mw/Mn 。另外, 在是共聚物的情况下, 聚合物的组成也会影响分子量分布。由此, 具有长侧链的共聚物的分子量分布可以表示成用下述数式 4:

[0074] $Mw/Mn = F(Mw, n, \text{组成})$ (数式 4)

[0075] 表示的分子量、侧链的大小、组成的函数。

[0076] GPC 原理上是测定相对值, 上述数式 4 在某 GPC 条件下成为固有的式子, 必须从在一定条件对各种各样的聚合物进行测定的结果没有矛盾地导出来。后述的 GPC 条件下的上述数式 4 的导出是按照如下所述的步骤进行。

[0077] 测定对 Mw 、 n 、组成进行各种改变而得到的多种聚合物, 其结果, 在测定的聚合物没有吸附在 GPC 柱上时, 组成对测定结果的影响小, 可以忽略, 分子量分布参数值 (MD 值) 可以用下述数式 5:

[0078] $MD = G(n) \times Mw + H(n)$ (数式 5)

[0079] 表示。在这里, 右边第 1 项是主要表示 Mw 对 Mw/Mn 的影响, 右边第 2 项表示聚氧化烯基链长 n 对 Mw/Mn 的影响。

[0080] 关于氧化烯基链长 n 一定而 Mw 不同的聚合物, 当以 Mw 为 X 轴, 以 Mw/Mn 为 Y 轴时, 两者的关系用 1 次函数表示, 根据斜率计算出该侧链长度下的 $G(n)$ 的值、根据截距计算出该 n 中的 $H(n)$ 的值。关于其他具有氧化烯基链长 n 的聚合物, 采用同样的步骤计算出 $G(n)$ 、 $H(n)$ 的值。

[0081] 接着,当以 n 为 X 轴,以 $G(n)$ 为 Y 轴时,两者的关系非常接近用下述数式 6:

[0082] $G(n) = \{a_1 \times \ln(n) + a_2\} \times 10^{-5}$ (数式 6)

[0083] 表示的自然对数。其中, a_1 、 a_2 是根据测定结果求得的常数, $a_1 = -0.985$, $a_2 = 5.802$ 。

[0084] 进而,当以 n 为 X 轴,以 $H(n)$ 为 Y 轴时,两者的关系非常接近用下述数式 7:

[0085] $H(n) = b_1 \times n^2 + b_2 \times n + b_3$ (数式 7)

[0086] 表示的 2 次式。其中, b_1 、 b_2 、 b_3 是根据测定结果求得的常数, $b_1 = 4.513 \times 10^{-5}$, $b_2 = -6.041 \times 10^{-3}$, $b_3 = 1.351$ 。由此,上述数式 5 是由下述数式 8:

[0087] $MD = \{-0.985 \times \ln(n) + 5.802\} \times 10^{-5} \times Mw +$

[0088] $4.513 \times 10^{-5} \times n^2 - 6.041 \times 10^{-3} \times n + 1.351$

[0089] (数式 8)

[0090] 所示。

[0091] 本发明的聚合物 (P) 的 PD 值的范围,使用从上述数式 8 得到的分子量分布参数 (分散度) 值 (MD 值),是 $1 < PD < MD$ 的范围。

[0092] 例如,只要是 (a) 重均分子量为 30,000、氧化烯基链的平均加成摩尔数为 25 的聚合物, $G(n) \times Mw = 0.789$ 、 $H(n) = 1.226$,分子量分布参数值成为 $MD = 0.789 + 1.226 = 2.015$ 。另外,只要是 (b) 重均分子量为 40,000、氧化烯基链的平均加成摩尔数为 50 的聚合物, $G(n) \times Mw = 0.779$ 、 $H(n) = 1.160$,分子量分布参数值成为 $MD = 0.779 + 1.160 = 1.939$ 。因此,只要是 (a) 重均分子量为 30,000、氧化烯基链的平均加成摩尔数为 25 的聚合物,具有满足 $PD < 2.015$ 的 PD 值的聚合物是本发明的聚合物 (P),另外,只要是 (b) 重均分子量为 40,000、氧化烯基链的平均加成摩尔数为 50 的聚合物,具有满足 $PD < 1.939$ 的 PD 值的聚合物成为本发明的聚合物 (P)。

[0093] 另外,上述的分子量分布参数值 (MD 值) 是表示聚合物的分散度 (Mw/Mn) 的参数,其值越大分散度就越大,表示聚合物的分子量分布较宽,其值越小分散度就越小,表示聚合物的分子量分布较窄。本发明的聚合物 (P) 具有的 PD 值的范围是,不到上述的分子量分布参数值 (MD 值),分子量分布非常窄。

[0094] 上述 PD 值只要是 $1 < PD < MD$ 的关系,就没有特别限制,从分子量分布 (分散度) 越窄就越能提高无机粉状物质的分散性能的观点来看,优选 $PD < MD - 0.1$,进一步优选 $PD < MD - 0.15$,进一步优选 $PD < MD - 0.2$,进一步优选 $PD < MD - 0.25$,进一步优选 $PD < MD - 0.3$,进一步优选 $PD < MD - 0.35$ 。另外,从制备聚合物的观点来看,优选 $1 < PD$,进一步优选 $1.05 < PD$,进一步优选 $1.1 < PD$,进一步优选 $1.15 < PD$,进一步优选 $1.2 < PD$,进一步优选 $1.25 < PD$,进一步优选 $1.3 < PD$ 。

[0095] 作为本发明的含有源自聚氧化烯基链的结构单元的聚合物 (P),有利用特定的聚合法得到的聚合物。

[0096] 例如,有通过使用新催化剂系,特别是像具有 (甲基) 丙烯酸系单体或聚亚烷基二醇侧链的聚合物那样对高极性的单体进行本体聚合或者在高极性溶剂中进行聚合的方法。新催化剂系是,用下述化学式 1:

[0097] $(M)_a(L)_b(X)_c$ (化学式 1)

[0098] (其中, M 是属于第 4 周期的过渡元素、 L 是用下述化学式 2:

[0099] (AI)d(AO)e(AS)f (化学式 2)

[0100] 表示, AI 表示烯化亚胺, AO 表示烯化氧, AS 表示烯化硫, X 表示卤素, a、b、c、d、e 以及 f 是相互独立, 表示 0 以上的数。)

[0101] 表示的有机金属化合物、和用下述化学式 9:



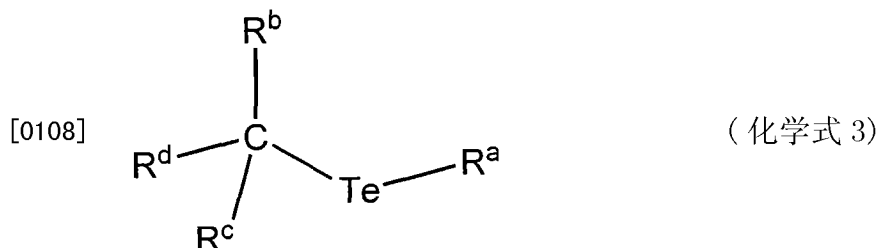
[0103] (其中, R^7 、 R^8 、 R^9 以及 R^{10} 相互独立, 表示氢原子、烃基或者卤素原子, 但可以在烃基中含有 1 个以上的卤素原子或杂原子)

[0104] 表示的有机卤素化合物的混合物。

[0105] 上述催化剂系是由用上述化学式 1 所示的 1 种或者 2 种以上的化合物、和用上述化学式 9 所示的 1 种或者 2 种以上的化合物构成。

[0106] 使用该新催化剂系, 对含有具有聚亚烷基二醇链的不饱和单体 (I-M) 的单体 (M) 进行聚合, 由此可以制备本发明的含有源自聚氧化烯基链的结构单元的聚合物 (P)。

[0107] 作为本发明的含有源自聚氧化烯基链的结构单元的聚合物 (P) 的其他的具体例, 可以举出通过如下所述的方法得到的聚合物, 该方法是: 使用由下述化学式 3:



[0109] (其中, R^a 表示碳原子数为 1~8 的烷基、芳基、取代芳基或者芳香族杂环基, R^b 以及 R^c 相互独立, 表示氢原子或者碳原子数为 1~8 的烷基, R^d 表示芳基、取代芳基、芳香族杂环基、酰基、氧羰基或者氰基)

[0110] 所示的有机碲化合物和 / 或由下述化学式 4:

[0111] $\text{R}^f\text{Te} - \text{TeR}^g$ (化学式 4)

[0112] (其中, R^f 以及 R^g 相互独立, 表示碳原子数为 1~8 的烷基、芳基、取代芳基或者芳香族杂环基)

[0113] 所示的二碲化物和聚合引发剂, 对含有具有聚亚烷基二醇链的不饱和单体 (I-M) 的单体 (M) 进行聚合而得到。

[0114] < 含有源自聚氧化烯基链的结构单元的聚合物 >

[0115] 本发明的含有源自聚氧化烯基链的结构单元的聚合物 (P), 只要在聚合物中含有源自聚氧化烯基链的结构单元, 就没有特别限制, 但聚氧化烯基链优选接枝到聚合物主链上的结构。源自聚氧化烯基链的结构单元优选相对于聚合物的总质量含 2~98 质量%, 更优选是 50 质量%以上, 进一步优选是 60 质量%以上, 进一步优选是 65 质量%以上, 进一步优选是 70 质量%以上。不过, 在质量%的计算中, 当聚合物的结构单元具有酸或碱等可以

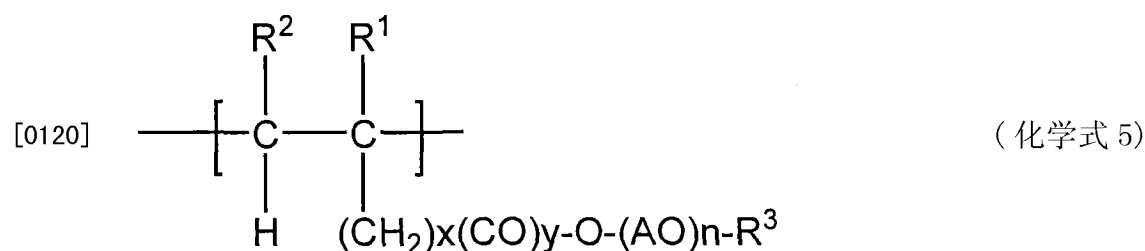
形成盐的官能团时,在未形成盐的状态下计算质量(例如,如果是羧酸盐就换算成羧酸,如果是胺盐就换算成胺),下面也相同。

[0116] 另外,对构成氧化烯基链的氧化烯基的种类以及平均加成摩尔数没有特别限制,但优选是碳原子数为 2~18 的氧化烯基,更优选是碳原子数为 2~8 的氧化烯基。另外,从以水为介质的无机粉状物质的分散性能的观点来看,有必要提高氧化烯基的亲水性,优选碳原子数为 2 的氧化乙烯基为主体。此时,相对于碳原子数为 3 以上的氧化烯基和氧化乙烯基的总计,氧化乙烯基的比率优选是 50 摩尔%以上,更优选是 60 摩尔%以上,进一步优选是 70 摩尔%以上,进一步优选是 90 摩尔%以上,进一步优选是 95 摩尔%以上,进一步优选是 100 摩尔%。

[0117] 另外,对氧化烯基链的平均加成摩尔数没有特别限制,氧化烯基链的平均加成摩尔数优选是 1~300 摩尔,但从提高无机粉状物质的分散性能的观点来看,优选是 2 摩尔以上,更优选是 4 摩尔以上,进一步优选是 6 摩尔以上,进一步优选是 10 摩尔以上,进一步优选是 15 摩尔以上,进一步优选是 20 摩尔以上。从制备氧化烯基链的观点来看,氧化烯基链的上限优选是 300 摩尔,更优选是 250 摩尔,进一步优选是 200 摩尔,进一步优选是 150 摩尔。

[0118] 上述聚合物(P)优选除了源自聚氧化烯基链的结构单元之外,还具有源自羧基的结构单元。具有羧基的结构单元相对于聚合物的总质量优选含 2~90 质量%,但从向无机粉状物质的吸附性能的观点来看,优选是 2 质量%以上,更优选是 5 质量%以上,进一步优选是 7.5 质量%以上,进一步优选是 10 质量%以上,进一步优选是 12.5 质量%以上,进一步优选是 15 质量%以上,进一步优选是 20 质量%以上,进一步优选是 25 质量%以上。但是,当具有羧基的结构单元增多时,具有使无机粉状物质分散的功能的结构单元的导入量减少,所以其上限优选是 90 质量%,更优选是 80 质量%,进一步优选是 60 质量%,进一步优选是 50 质量%,进一步优选是 40 质量%,进一步优选是 35 质量%,进一步优选是 30 质量%。

[0119] 上述的源自聚氧化烯基链的结构单元,含有下述化学式 5:



[0121] 表示结构单元(I)优选为 2~98 质量%。氧化烯基链具有通过立体排斥效果分散水泥粒子那样的无机粉状物质的功能,优选含有 2~98 质量%,由此可以充分分散水泥粒子。在上述化学式 5 中, R^1 以及 R^2 相互独立,表示氢原子或者甲基,AO 相互独立,表示碳原子数为 2 以上的氧化烯基的 1 种或者 2 种以上的混合物(在是 2 种以上的情况下,可以加成为嵌段状,还可以加成为无规状), x 表示 0~2 的整数, y 表示 0 或者 1, n 表示氧化烯基的平均加成摩尔数,为 1~300 的数, R^3 表示氢原子或者碳原子数为 1~20 的烃基。

[0122] 上述结构单元(I)为了得到分散无机粉状物质的效果,在聚合物中,优选含有 2 质量%以上,更优选 50 质量%以上,进一步优选 60 质量%以上,进一步优选 65 质量%以上,进一步优选 70 质量%以上。但是,当上述结构单元(I)的含量增多时,具有吸附在水泥那

样的无机粉状物质粒子的功能的结构单元 (II) 的含量减少, 如果不添加大量的混合剂, 就无法得到流动性充分的组合物。为此, 含量的上限优选是 98 质量%, 更优选是 95 质量%, 进一步优选是 90 质量%, 进一步优选是 85 质量%, 进一步优选是 80 质量%。

[0123] 特别优选 A0 表示的氧化烯基是碳原子数为 2 ~ 18 的氧化烯基, 从提高以水为介质的无机粉状物质的分散性能的观点来看, 需要提高氧化烯基的亲水性, 优选作为碳原子数为 2 的氧化烯基的氧化乙烯基占主体。此时, 作为相对于结构单元 (I) 中碳原子数为 3 以上的氧化烯基和氧化乙烯基的总计的氧化乙烯基的比率, 以摩尔比计优选是 50 摩尔%以上, 更优选是 60 摩尔%以上, 进一步优选是 70 摩尔%以上, 进一步优选是 80 摩尔%以上, 进一步优选是 90 摩尔%以上, 进一步优选是 100 摩尔%。

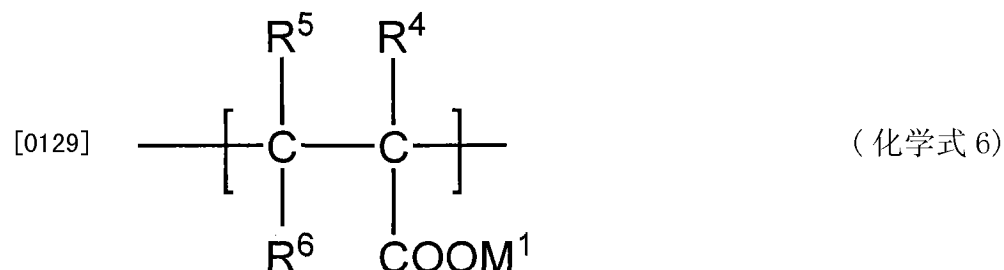
[0124] 另外, 在结构单元 (I) 中的氧化烯基链中导入碳原子数为 3 以上的氧化烯基, 赋予某种程度的疏水性, 由此给水泥粒子带来若干构造 (网状物), 由此还可以改善使用本发明的聚合物制备的混凝土的状态 (可以降低混凝土的粘性或发硬等)。但是, 当过度导入碳原子数为 3 以上的氧化烯基时, 得到的聚合物的疏水性过度增高, 所以有时会降低使水泥分散的性能。结构单元 (I) 中的碳原子数为 3 以上的氧化烯基的比率, 从赋予疏水性的观点来看, 优选是 1 摩尔%以上, 更优选是 3 摩尔%以上, 进一步优选是 5 摩尔%以上, 另外, 从水泥分散性能的观点来看, 优选是 50 摩尔%以下, 更优选是 40 摩尔%以下, 进一步优选是 30 摩尔%以下。

[0125] 作为碳原子数为 3 以上的氧化烯基, 从导入的容易程度、和水泥的亲亲和性的观点来看, 优选碳原子数为 3 ~ 8 的氧化烯基, 进一步优选碳原子数为 3 ~ 4 的氧化丙烯基或氧化丁烯基。

[0126] 氧化烯基链的平均加成摩尔数优选是 1 ~ 300 摩尔, 但从提高无机粉状物质的分散性能的观点来看, 优选是 2 摩尔以上, 更优选是 4 摩尔以上, 进一步优选是 6 摩尔以上, 进一步优选是 10 摩尔以上, 进一步优选是 15 摩尔以上, 进一步优选是 20 摩尔以上。从制备氧化烯基链的观点来看, 氧化烯基链的上限优选是 300 摩尔, 更优选是 250 摩尔, 进一步优选是 200 摩尔, 进一步优选是 150 摩尔。

[0127] 氧化烯基链的末端基 R^3 是氢原子或者碳原子数为 1 ~ 20 的烃基 [例如, 可以举出碳原子数为 1 ~ 20 的烷基 (脂肪族烷基或者脂环式烷基), 碳原子数为 1 ~ 20 的烯基, 碳原子数为 1 ~ 20 的炔基, 碳原子数为 6 ~ 20 的苯基、烷基苯基、萘基等具有苯环的芳香族基等], 但从使以水为介质的无机粉状物质 (水泥组合物等) 分散的观点出发, 优选疏水性低, 优选氢原子或者碳原子数为 1 ~ 10 的烃基 (例如, 可以举出烷基、烯基、炔基、苯基等), 进一步优选氢原子或者碳原子数为 1 ~ 6 的烃基 (例如, 可以举出烷基、烯基、炔基、苯基等), 进一步优选氢原子或者碳原子数为 1 ~ 3 的烃基 (例如, 可以举出烷基、烯基、炔基等)。

[0128] 上述的具有源自羧基的部位的结构单元含有下述化学式 6:



[0130] 表示的结构单元 (II) 优选为 2 ~ 90 质量%。

[0131] 在上述化学式 6 中, R^4 、 R^5 以及 R^6 相互独立, 表示氢原子或者甲基、 $-(CH_2)_zCOOM^1$ ($-(CH_2)_zCOOM^2$ 可以与 $-COOM^1$ 或者其他 $-(CH_2)_zCOOM^2$ 形成酸酐), Z 表示 0 ~ 2 的整数, M^1 以及 M^2 相互独立, 表示氢原子、碱金属原子、碱土类金属原子、铵基或者有机胺基。

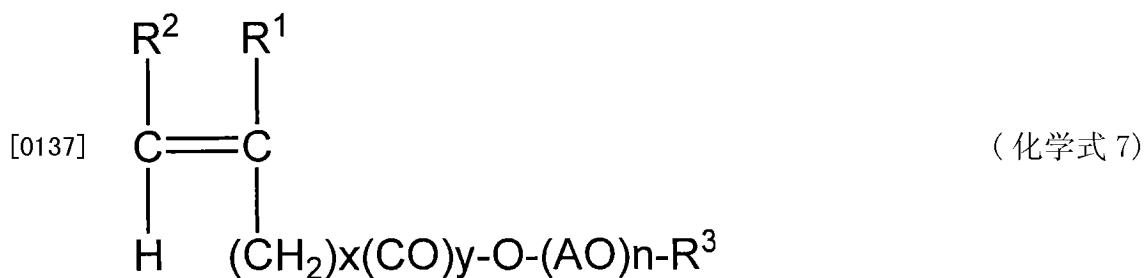
[0132] 上述结构单元 (I I) 是对水泥那样的无机粉状物质产生吸附作用的部分, 从充分赋予相对于无机粉状物质的吸附性的观点来看, 在聚合物中优选含有 2 质量%以上、更优选是 5 质量%以上、进一步优选 7.5 质量%以上、进一步优选 10 质量%以上、进一步优选 12.5 质量%以上、进一步优选 15 质量%以上、进一步优选 20 质量%以上、进一步优选 25 质量%以上。但是, 当上述结构单元 (I I) 的含量过多时, 具有使无机粉状物质分散的功能的结构单元 (I) 在聚合物中的含量减少, 如果不大量添加混合剂, 就无法得到流动性充分的组合物。为此, 上述结构单元 (I I) 的含量的上限优选是 90 质量%, 更优选是 80 质量%, 进一步优选是 60 质量%, 进一步优选是 50 质量%, 进一步优选是 40 质量%、进一步优选是 35 质量%, 进一步优选是 30 质量%。

[0133] 上述聚合物 (P) 是以具有上述必需的结构单元 (重复单元) 为特征, 还可以进一步具有源自后述的单体 (I II-M) 的结构单元 (I II)。这些结构单元可以各有 1 种, 还可以为 2 种以上。

[0134] 就构成上述聚合物 (P) 的各结构单元的比率而言, 以质量比计, 结构单元 (I) / 结构单元 (I I) / 结构单元 (I II) 优选是 2 ~ 98 质量% / 2 ~ 90 质量% / 0 ~ 50 质量%, 更优选是 50 ~ 95 质量% / 5 ~ 80 质量% / 0 ~ 40 质量%, 进一步优选是 60 ~ 90 质量% / 7.5 ~ 60 质量% / 0 ~ 30 质量%。

[0135] < 用于得到源自聚氧化烯基的结构单元的聚合物 (P) 的单体 >

[0136] 作为给予上述结构单元 (I) 的单体, 例如, 可以举出具有包括用下述化学式 7:



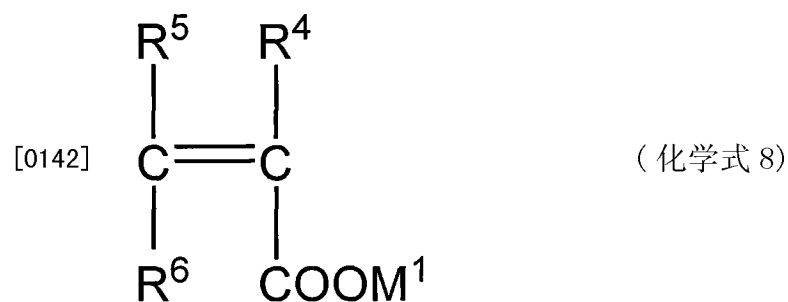
[0138] [式中, R^1 以及 R^2 相互独立, 表示氢原子或者甲基, AO 相互独立, 表示碳原子数为 2 以上的氧化烯基的 1 种或者 2 种以上的混合物 (在是 2 种以上的情况下, 可以加成为嵌段状, 还可以加成为无规状), x 表示 0 ~ 2 的整数, y 表示 0 或者 1, n 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 为 1 ~ 300 的数, R^3 表示氢原子或者碳原子数为 1 ~ 20 的烃基] 表示的单体的聚氧化烯基链的不饱和单体成分 (下面也称为「I-M」)。

[0139] 作为不饱和单体成分 (I-M), 可以举出通过在甲醇、乙醇、1—丙醇、2—丙醇、1—丁醇、2—丁醇、1—戊醇、1—己醇、辛醇、2—乙基—1—己醇、壬醇、月桂醇、鲸蜡醇、硬脂醇等碳原子数为 1 ~ 20 的饱和脂肪族醇类, 丙烯醇、甲基丙烯醇、巴豆醇、油醇等碳原子数为 3 ~ 20 的不饱和脂肪族醇类, 环己醇等碳原子数为 3 ~ 20 的脂环式醇类, 苯酚、苯甲基醇 (苄醇)、甲基苯酚 (甲酚)、对乙基苯酚、二甲基苯酚 (二甲苯酚)、壬基苯酚、十二烷基酚、

苯基苯酚、萘酚等碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族醇类中的任一个上加成碳原子数为 2 ~ 18 的烯化氧而得到的烷氧基聚亚烷基二醇类;对碳原子数为 2 ~ 18 的烯化氧进行聚合得到的聚亚烷基二醇类和 (甲基)丙烯酸、巴豆酸的酯化物。这些不饱和单体可以单独使用,还可以并用 2 种以上。在这些不饱和单体当中,优选 (甲基)丙烯酸的烷氧基聚亚烷基二醇类的酯。

[0140] 进而可以举出向乙烯基醇、(甲基)丙烯醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇、3-甲基-2-丁烯-1-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-2-丁烯-1-醇、2-甲基-3-丁烯-1-醇等不饱和醇中加成 1 ~ 300 摩尔的烯化氧而得到的化合物。这些不饱和单体可以单独使用,还可以并用 2 种以上。在这些不饱和单体中,特别适合使用向 (甲基)丙烯醇或 3-甲基-3-丁烯-1-醇中加成 1 ~ 300 摩尔的烯化氧而得到的化合物。其中,就上述的不饱和酯类以及不饱和醚类而言,作为烯化氧,例如可以加成从氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯等碳原子数为 2 ~ 18 的烯化氧中选择的 1 种或者 2 种以上的烯化氧。在加成 2 种以上的情况下,可以是无规加成、嵌段加成、交替加成等中的任一种。

[0141] 作为给予上述结构单元 (I-1) 的单体,例如,可以举出含有下述化学式 8:



[0143] [式中, R^4 、 R^5 以及 R^6 相互独立,表示氢原子或者甲基、 $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$ ($-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$ 可以与 $-\text{COOM}^1$ 或者其他 $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^2$ 形成酸酐), z 表示 0 ~ 2 的整数, M^1 以及 M^2 相互独立,表示氢原子、碱金属原子、碱土类金属原子、铵基或者有机胺基、碳原子数为 1 ~ 20 的烃基、具有碳原子数为 3 ~ 18 的烃基的硅烷基]

[0144] 表示的单体的不饱和单体成分 (下面也称为「II-M」)。

[0145] 作为用 II-M 表示的不饱和单体的例子,可以举出 (甲基)丙烯酸、巴豆酸等的一元羧酸系单体,马来酸、衣康酸、富马酸等二元羧酸系单体,另外还可以举出这些酸酐或其盐 (例如,一价金属、二价金属、三价金属、铵或者有机氨基酸的盐), (甲基)丙烯酸、巴豆酸等一元羧酸系单体的碳原子数为 1 ~ 20 的烃基的酯类,具有碳原子数为 3 ~ 18 的烃基的硅烷基酯类,马来酸、衣康酸、富马酸等二元羧酸系单体的碳原子数为 1 ~ 20 的烃基的单酯或者二酯类、具有碳原子数为 3 ~ 18 的烃基的单或者二硅烷基酯类。在这些不饱和单体当中,从聚合性的观点出发,优选丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐 (特别优选丙烯酸、甲基丙烯酸) 以及它们的盐,丙烯酸或者甲基丙烯酸的碳原子数为 1 ~ 6 的烷基酯类 (甲酯、乙酯、丙酯、丁酯等),具有碳原子数为 3 ~ 16 的烃基的硅烷基酯类 (三甲基硅烷基酯、叔丁基-二甲基硅烷基酯、叔丁基-二苯基硅烷基酯等)、马来酸的碳原子数为 1 ~ 6 的单或者二烷基酯类 (甲酯、乙酯、丙酯、丁基酯等),具有碳原子数为 3 ~ 16 的烃基的单或者二硅烷基酯类 (三甲基硅烷基酯、叔丁基-二甲基硅烷基酯、叔丁基-二苯基硅烷基酯等)。在使用烷基酯、硅烷基酯的情况下,根据需要,还可以水解酯而变成羧基。

[0146] 另外,这些单体可以并用 2 种以上。

[0147] 还进一步优选使用与上述 I-M 或 II-M 不同的成分,且不能与 I-M 或 II-M 共聚的不饱和单体(I II-M)。作为不饱和单体 I II-M,可以举出马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸等不饱和二元羧酸类和碳原子数为 1~20 的烷基醇、碳原子数为 2~18 的二醇或者这些二醇的加成摩尔数为 2~300 的聚亚烷基二醇以及在碳原子数为 1~20 的烷基醇上碳原子数为 2~18 的烯化氧或者烯化氧的加成摩尔数为 2~300 的烷氧基聚烯化氧的单酯类,二酯类,另外还可以举出这些酸和碳原子数为 1~20 的烷基胺以及碳原子数为 2~18 的二醇的单末端氨基化物、或者这些二醇的加成摩尔数为 2~300 的聚亚烷基二醇的单末端氨基化物的单酰胺,二酰胺类;(甲基)丙烯酸、巴豆酸等不饱和一元羧酸类和碳原子数为 1~20 的烷基醇、碳原子数为 2~18 的二醇或者这些二醇的加成摩尔数为 2~300 的聚亚烷基二醇以及碳原子数为 1~20 的烷基醇上碳原子数为 2~18 的烯化氧或者烯化氧的加成摩尔数为 2~300 的烷氧基聚亚烷基二醇的酯类;还可以举出这些酸和碳原子数为 1~20 的烷基胺以及碳原子数为 2~18 的二醇的单末端氨基化物、或者这些二醇的加成摩尔数为 2~300 的聚亚烷基二醇的单末端氨基化物的酰胺类;(甲基)丙烯酸磺乙酯、2-甲基丙烷磺酸(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯磺酸等不饱和磺酸类、以及它们的一价金属盐、二价金属盐、铵盐以及有机胺盐;(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸烷基酰胺等不饱和酰胺类;二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯等不饱和氨基化合物类;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯基等乙烯基酯类;甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、丙基乙烯醚、丁基乙烯基醚等碳原子数为 3~20 的烷基乙烯醚等乙烯醚类;苯乙烯等芳香族乙烯基类等。这些不饱和单体可以单独使用,还可以并用 2 种以上。

[0148] 对不饱和单体(I-M)、不饱和单体(II-M)以及不饱和单体(III-M)进行共聚而得到聚合物,为此,以总计量为 100 质量%计,这些不饱和单体的使用比例优选不饱和单体(I-M)/不饱和单体(II-M)/不饱和单体(III-M)为 2~98 质量%/2~90 质量%/0~50 质量%,更优选为 50~95 质量%/5~80 质量%/0~40 质量%,进一步优选为 60~90 质量%/7.5~60 质量%/0~30 质量%。

[0149] 聚合物(P)的重均分子量 M_w 可以根据使用目的而调整。例如在将聚合物(P)作为无机粉体的分散剂使用时,只要根据要分散的无机粉体种类或粒径等适宜调整聚合物(P)的 M_w 。在将聚合物(P)作为水泥分散剂使用的情况下,从使聚合物(p)向水泥粒子的吸附、使水泥粒子充分分散的观点来看,优选聚合物(P)的 M_w 为 1000 以上、更优选 5000 以上、进一步优选 10000 以上、进一步优选 15000 以上、进一步优选 20000 以上、进一步优选 25000 以上。另外,从防止水泥粒子的凝集的观点来看,优选聚合物(P)的 M_w 为 500000 以下、更优选 200000 以下、进一步优选 100000 以下、进一步优选 80000 以下、进一步优选 60000 以下、进一步优选 40000 以下。其中,上述 M_w 的值是通过本说明书中所述的 GPC 条件测定的值。

[0150] <含有源自聚氧化烯基链的结构单元的聚合物(P)的制备>

[0151] 本发明的含有源自聚氧化烯基链的结构单元的聚合物(P),其特征在于,具有上述的特定的 PD 值,特别是分子量分布窄。作为上述的具有特定的 PD 值的聚合物的制备方法,例如,可以举出如下所述的形式。

[0152] (1) 利用凝胶渗透色谱法(GPC)或过滤膜等对采用公知的聚合方法得到的具有源自聚氧化烯基链的结构单元的聚合物进行分离的方法、根据溶解度的差进行分选、透析的

方法。

[0153] (2) 对含有具有聚氧化烯基链的不饱和单体的单体进行活性聚合的方法。在活性聚合中优选活性自由基聚合。下面显示活性自由基聚合法的一个形式。

[0154] 在活性自由基聚合法中, 已知有很多方法。例如, 有使用 TEMPO(2,2,6,6, — TetraMethy) — 1 — piperidinyloxy) 等氮氧化物的方法、使用过渡金属催化剂的聚合方法 (有时称为 ATRP (AtoM Transfer Radical PolyMerization) 法)、RAFT (Reversible Additio 正FragMentation chain Transfer) 法等。

[0155] 作为活性自由基聚合法的一个形式, 是使用过渡元素催化剂的聚合方法, 有通过使用新催化剂系, 尤其能够像 (甲基) 丙烯酸系单体或具有聚亚烷基二醇侧链的单体那样使高极性的单体进行本体聚合或者在高极性溶剂中进行聚合的方法。新催化剂系是, 用下述化学式 1:

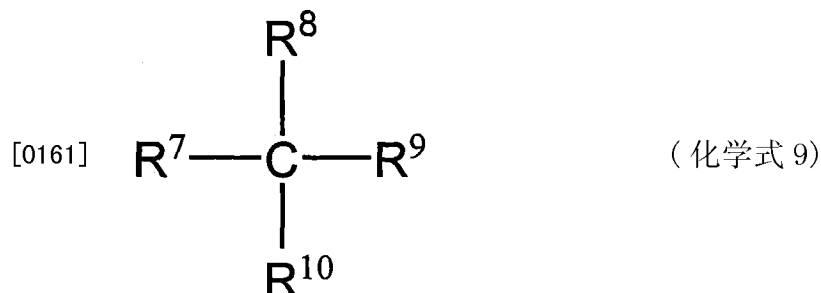
[0156] (M)^a(L)^b(X)^c (化学式 1)

[0157] (其中, M 是属于第 4 周期的过渡元素, L 用下述化学式 2:

[0158] (AI)^d(AO)^e(AS)^f (化学式 2)

[0159] 表示, AI 表示烯化亚胺, AO 表示烯化氧, AS 表示烯化硫, X 表示卤素, a、b、c、d、e 以及 f 相互独立, 表示 0 以上的数)

[0160] 表示的有机金属化合物、和用下述化学式 9:



[0162] (其中, R⁷、R⁸、R⁹ 以及 R¹⁰ 相互独立, 表示氢原子、烃基或者卤素原子, 在烃基中还可以含有 1 个以上的卤素原子或杂原子)

[0163] 表示的有机卤素化合物的混合物。

[0164] 上述催化剂系是由用上述化学式 1 表示的 1 种或者 2 种以上的化合物、和用上述化学式 2 表示的 1 种或者 2 种以上的化合物构成。

[0165] 在上述化学式 1 中, 作为 L, 通常使用称之为联吡啶系化合物、三苯膦系化合物的杂环或芳香环的化合物, 但在单体或与溶剂的溶解性方面有界限, 尤其是在使用高极性溶剂或高极性单体的情况下, 存在未进行聚合等缺点。另一方面, 含有用上述化学式 2 表示的化合物的由上述化学式 1 表示的化合物是, 含有大量电负性比碳原子大的氮原子、氧原子、硫原子, 由此, 即便在高极性溶剂中也会提高稳定性、溶解性, 另外, 相对于 (甲基) 丙烯酸系单体或具有聚亚烷基二醇侧链的单体那样的高极性单体的亲和性增大。其结果, 即便是在高极性溶剂中, 也可以进行高极性单体的活性自由基聚合, 可以以高收率得到分子量分布小的聚合物。另外, 因为是活性自由基聚合, 所以与以往的自由基聚合不同, 不仅可以合成无规聚合物, 还可以合成嵌段聚合物。

[0166] 用上述化学式 1 表示的化合物可以单独使用, 还可以并用 2 种以上。用上述化学式 1 表示的化合物, 为了提高聚合速度, 优选含有不同的 2 种以上的 M, 更优选含有正电荷数

不同的 2 种 M。此时,当设正电荷数为 g、h($g < h$) 时,对 M^{h+} 相对于 M^{g+} 的摩尔比 (M^{h+}/M^{g+}) 没有特别限制,但从分子量分布的观点来看,优选 0.1mol% 以上,更优选 1mol% 以上,进一步优选 5mol% 以上,进一步优选 10mol% 以上,进一步优选 20mol% 以上,另外,从聚合速度的观点来看,优选 1,000mol% 以下,更优选 200mol% 以下,进一步优选 100mol% 以下,进一步优选 80mol% 以下,进一步优选 50mol% 以下。

[0167] 另外,M 的总计量相对于单体的摩尔比依赖于必需的聚合物的分子量,从聚合速度的观点来看,优选 0.01mol% 以上,更优选 0.1mol% 以上,进一步优选 0.5mol% 以上,进一步优选 1mol% 以上;另外,从分子量分布的观点来看,优选 1,000mol% 以下,更优选 100mol% 以下,进一步优选 10mol% 以下,进一步优选 5mol% 以下。

[0168] M 可以是 1 种,还可以是 2 种以上的不同的电荷和 / 或不同的元素的组合,但优选第 4 周期的过渡元素,更优选使用锰、铁、钴、镍、铜。

[0169] 用上述化学式 9 表示的有机卤素化合物必须含有 1 个以上的卤素原子。另外,用上述化学式 9 表示的有机卤素化合物可以单独使用,还可以并用 2 种以上。作为用上述化学式 9 表示的有机卤素化合物,例如,可以举出四氯甲烷、三氯甲烷、二氯甲烷、一氯乙烷、三氯苯基甲烷、二氯二苯基甲烷等卤化烃化合物;2,2,2-三氯丙酮、2,2-二氯苯乙酮等 α -卤化羰基化合物;2,2,2-三氯乙酸甲酯、2,2-二氯乙酸甲酯、2-氯丙酸甲酯、2-溴-2-甲基丙酸乙酯、2-碘-2-甲基丙酸乙酯、2-溴-丙酸乙酯、2-碘-丙酸乙酯、2-氯-2,4,4-三甲基戊二酸二甲酯、1,2-双(2'-溴-2'-甲基丙酰氧基)乙烷、1,2-双(2'-溴丙酰氧基)乙烷、2-(2'-溴-2'-甲基丙酰氧基)乙醇等 α -卤化羧酸酯等。这些有机卤素化合物可以单独使用,还可以并用 2 种以上。在这些有机卤素化合物中,优选 α -卤化羰基化合物或 α -卤化羧酸酯,具体而言,优选 2,2-二氯苯乙酮、2-氯-2,4,4-三甲基戊二酸二甲酯、2-溴-2-甲基丙酸乙酯、2-碘-2-甲基丙酸乙酯。

[0170] 用上述化学式 9 表示的有机卤素化合物相对于单体的摩尔比,依赖于需要的聚合物的分子量,从聚合速度的观点来看,优选 0.01mol% 以上,更优选 0.1mol% 以上,进一步优选 0.5mol% 以上,进一步优选 1mol% 以上,另外,从分子量分布的观点来看,优选 1000mol% 以下,更优选 100mol% 以下,进一步优选 10mol% 以下,进一步优选 5mol% 以下。在用上述化学式 1 表示的化合物中含有的过渡元素相对于用上述化学式 9 表示的有机卤素化合物的配合摩尔比率,没有特别限制,当上述化学式 1 中的过渡元素过少时,聚合速度有变慢的趋势,优选 1mol% 以上,更优选 5mol% 以上,进一步优选 10mol% 以上。相反,如果过多,则容易产生副反应,得到的聚合物的分子量分布有变宽的趋势,优选 1000mol% 以下,更优选 200mol% 以下,进一步优选 100mol% 以下。

[0171] 对用上述化学式 2 表示的化合物、即烯化亚胺、烯化氧、烯化硫进行(共)聚合而成的(共)聚合物,可以单独使用,还可以并用 2 种以上。另外,AI、AO、AS 可以分别单独使用,还可以并用 2 种以上。

[0172] 在用上述化学式 2 表示的化合物中,d、e、f 分别表示 AI、AO、AS 的重复单元数。d 从过渡金属元素的稳定化的观点来看,优选 1 以上,更优选 2 以上,进一步优选 4 以上,进一步优选 6 以上,进一步优选 10 以上,进一步优选 15 以上,另外,从制备的观点来看,优选 200 以下,更优选 100 以下,进一步优选 50 以下,进一步优选 20 以下。e 从上述化学式 1 表示的化合物的溶解性的观点来看,优选 1 以上,更优选 2 以上,进一步优选 3 以上,进一步优

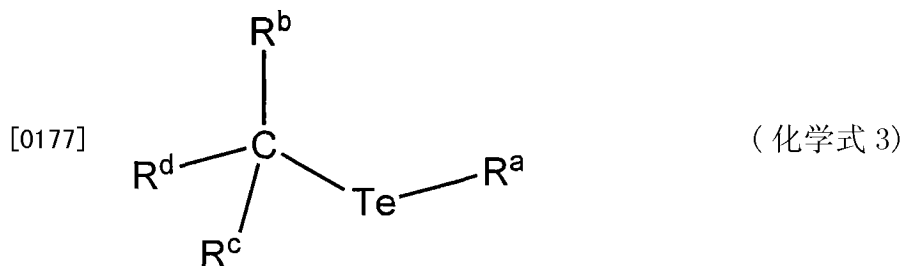
选 7 以上,进一步优选 10 以上,另外,从制备的观点来看,优选 500 以下,更优选 300 以下,进一步优选 200 以下,进一步优选 100 以下,进一步优选 50 以下。f 从过渡金属元素的稳定化的观点来看,优选 1 以上,更优选 2 以上,进一步优选 4 以上,进一步优选 6 以上,进一步优选 10 以上,进一步优选 15 以上,另外,从制备的观点来看,优选 200 以下,更优选 100 以下,进一步优选 50 以下,进一步优选 20 以下。

[0173] 用上述化学式 2 表示的化合物,为了使由上述化学式 1 表示的化合物的稳定性和溶解性并存,优选含有 AI、AO、AS 中的 2 种以上,优选含有 AI 和 AO 两者,进一步优选只由 AI 和 AO 构成。AI、AO、AS 的结合顺序可以是无规构造,还可以是嵌段构造,但为了减轻副反应,优选嵌段构造。就在聚 AI 的活性氢加成 AO 而成的物质而言,用上述化学式 1 表示的化合物的稳定性、溶解性、反应性出色,所以更优选。

[0174] 作为 AI,从反应性、过渡金属元素的稳定化的观点来看,优选乙抱亚胺。作为 AO,从反应性、溶解性的观点来看,优选碳原子数为 18 以下的烯化氧,更优选碳原子数为 8 以下的烯化氧,进一步优选碳原子数为 4 以下的烯化氧,进一步优选碳原子数为 3 以下的烯化氧,进一步优选碳原子数为 2 的烯化氧。作为 AS,从反应性、过渡金属元素的稳定化的观点来看,优选乙烯化硫。

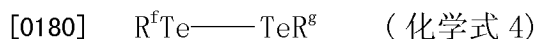
[0175] <有机碲化合物以及二碲化物>

[0176] 作为活性自由基聚合法的其他形式,有使用由下述化学式 3:



[0178] (其中, R^a 表示碳原子数为 1 ~ 8 的烷基、芳基、取代芳基或者芳香族杂环基, R^b 以及 R^c 相互独立,表示氢原子或者碳原子数为 1 ~ 8 的烷基, R^d 表示芳基、取代芳基、芳香族杂环基、酰基、氧羰基或者氰基)

[0179] 表示的有机碲化合物和 / 或用下述化学式 4:



[0181] (其中, R^f 以及 R^g 相互独立,表示碳原子数为 1 ~ 8 的烷基、芳基、取代芳基或者芳香族杂环基)

[0182] 表示的二碲化物和自由基聚合引发剂进行聚合的方法。

[0183] 用上述化学式 3 表示的有机碲化合物以及用上述化学式 4 表示的二碲化物可以分别单独使用,还可以并用 2 种以上。

[0184] 在上述化学式 3 中,作为用 R^a 表示的碳原子数为 1 ~ 8 的烷基,例如,可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基等碳原子数为 1 ~ 8 的直链状、支链状或者环状的烷基。在这些烷基当中,优选碳原子数为 1 ~ 4 的直链状或者支链状的烷基,更优选甲基、乙基、正丁基。作为用 R^a 表示的芳基,例如,可以举出苯基、萘基等。作为用 R^a 表示的取代芳基,可以举出具有取代基的苯基、具有取代基的萘基等。作为用 R^a 表示的芳香族杂环基,可以举出吡啶基、吡咯基、呋喃

基、噻嗯基等。作为取代芳基的取代基,例如,可以举出卤素原子、羟基、烷氧基、氨基、硝基、氰基、用 COR^b 表示的含有羰基的基团(在这里, R^b 表示碳原子数为1~8的烷基、芳基、碳原子数为1~8的烷氧基或者芳氧基)、磺酰基、三氟甲基等。作为优选的芳基,例如,可以举出苯基、三氟甲基取代苯基等。另外,这些取代基取代1个或者2个为好,优选对位或者邻位。

[0185] 在上述化学式3中,作为用 R^b 或者 R^c 表示的碳原子数为1~8的烷基,例如,可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、正戊基、正己基、正庚基、正壬基等碳原子数为1~8的直链状、支链状或者环状的烷基。在这些烷基当中,优选碳原子数为1~4的直链状或者支链状的烷基,更优选甲基、乙基、正丁基。

[0186] 在上述化学式3中,作为用 R^d 表示的芳基、取代芳基、芳香族杂环基,例如,可以举出用 R^a 表示的芳基、取代芳基、作为芳香族杂环基而列举的上述取代基等。作为用 R^d 表示的酰基,例如,甲酰基、乙酰基、苯甲酰基等。作为用 R^d 表示的氧羰基,优选用 COOR^i (在这里, R^i 表示氢原子、碳原子数为1~8的烷基或者芳基)表示的基团,例如,可以举出羧基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、正丁氧基羰基、仲丁氧基羰基、叔丁氧基羰基、正戊氧基羰基、苯氧基羰基等。作为优选的氧羰基,例如,可以举出甲氧基羰基、乙氧基羰基等。

[0187] 作为用 R^d 表示的优选基团,是芳基、取代芳基、氧羰基或者氰基。作为优选的芳基,例如,可以举出苯基等。作为优选的取代芳基,例如,可以举出卤素原子取代苯基、三氟甲基取代苯基等。另外,这些取代基在是卤素原子的情况下,以取代1~5个为好。烷氧基或三氟甲基的情况下,以取代1个或者2个为好,在是取代1个的情况下,优选对位或者邻位,在是取代2个的情况下,优选间位。作为优选的氧羰基,例如,可以举出甲氧基羰基、乙氧基羰基等。

[0188] 就用上述化学式3表示的优选的有机碲化合物而言, R^a 表示碳原子数为1~4的烷基, R^b 以及 R^c 表示氢原子或者碳原子数为1~4的烷基, R^d 表示芳基、取代芳基或者氧羰基。就特别优选的有机碲化合物而言, R^a 表示碳原子数为1~4的烷基, R^b 以及 R^c 表示氢原子或者碳原子数为1~4的烷基, R^d 表示苯基、取代苯基、甲氧基羰基或者乙氧基羰基。

[0189] 作为用上述化学式3表示的有机碲化合物的具体例,例如,可以举出(甲基 tellanyl—甲基)苯、(1—甲基 tellanyl—乙基)苯、(2—甲基 tellanyl—丙基)苯、1—氯—4—(甲基 tellanyl—甲基)苯、1—羟基—4—(甲基 tellanyl—甲基)苯、1—甲氧基—4—(甲基 tellanyl—甲基)苯、1—氨基—4—(甲基 tellanyl—甲基)苯、1—硝基—4—(甲基 tellanyl—甲基)苯、1—氰—4—(甲基 tellanyl—甲基)苯、1—甲基羰基—4—(甲基 tellanyl—甲基)苯、1—苯羰基—4—(甲基 tellanyl—甲基)苯、1—甲氧基羰基—4—(甲基 tellanyl—甲基)苯、1—苯氧基羰基—4—(甲基 tellanyl—甲基)苯、1—磺酰基—4—(甲基 tellanyl—甲基)苯、1—三氟甲基—4—(甲基 tellanyl—甲基)苯、1—氯—4—(1—甲基 tellanyl—乙基)苯、1—羟基—4—(1—甲基 tellanyl—乙基)苯、1—甲氧基—4—(1—甲基 tellanyl—乙基)苯、1—氨基—4—(1—甲基 tellanyl—乙基)苯、1—硝基—4—(1—甲基 tellanyl—乙基)苯、1—氰—4—(1—甲基 tellanyl—乙基)苯、1—甲基羰基—4—(1—甲基 tellanyl—乙基)苯、1—苯羰基—4—(1—甲基 tellanyl—乙基)苯、1—甲氧基羰基—4—(1—甲基 tellanyl—乙基)苯、1—苯氧基羰基—4—(1—甲基 tellanyl—乙基)苯、1—磺酰基—4—(1—甲基 tellanyl—乙基)苯、

1—三氟甲基—4—(1—甲基 tellanyl—乙基) 苯、1—(1—甲基 tellanyl—乙基)—3,5—双—三氟甲基苯、1,2,3,4,5—五氟—6—(1—甲基 tellanyl—乙基) 苯、1—氯—4—(2—甲基 tellanyl—丙基) 苯、1—羟基—4—(2—甲基 tellanyl—丙基) 苯、1—甲氧基—4—(2—甲基 tellanyl—丙基) 苯、1—氨基—4—(2—甲基 tellanyl—丙基) 苯、1—硝基—4—(2—甲基 tellanyl—丙基) 苯、1—氰—4—(2—甲基 tellanyl—丙基) 苯、1—甲基羰基—4—(2—甲基 tellanyl—丙基) 苯、1—苯羰基—4—(2—甲基 tellanyl—丙基) 苯、1—甲氧基羰基—4—(2—甲基 tellanyl—丙基) 苯、1—苯氧基羰基—4—(2—甲基 tellanyl—丙基) 苯、1—磺酰基—4—(2—甲基 tellanyl—丙基) 苯、1—三氟甲基—4—(2—甲基 tellanyl—丙基) 苯、2—(甲基 tellanyl—甲基) 吡啶、2—(1—甲基 tellanyl—乙基) 吡啶、2—(2—甲基 tellanyl—丙基) 吡啶、2—甲基—2—甲基 tellanyl—丙醛、3—甲基—3—甲基 tellanyl—2—丁酮、2—甲基 tellanyl—乙酸甲酯、2—甲基 tellanyl—丙酸甲酯、2—甲基 tellanyl—2—甲基丙酸甲酯、2—甲基 tellanyl—乙酸乙酯、2—甲基 tellanyl—丙酸乙酯、2—甲基 tellanyl—2—甲基丙酸乙酯、2—(正丁基 tellanyl)—2—甲基丙酸乙酯、2—甲基 tellanyl 乙腈、2—甲基 tellanyl 丙腈、2—甲基—2—甲基 tellanyl 丙腈、(苯 tellanyl—甲基) 苯、(1—苯 tellanyl—乙基) 苯、(2—苯 tellanyl—丙基) 苯等。

[0190] 另外,在上述的有机碲化合物中,都包括甲基 tellanyl、1—甲基 tellanyl、2—甲基 tellanyl 的一部分被分别变更成乙基 tellanyl、1—乙基 tellanyl、2—乙基 tellanyl、丁基 tellanyl、1—丁基 tellanyl、2—丁基 tellanyl 的有机碲化合物。在这些有机碲化合物当中,优选(甲基 tellanyl—甲基) 苯、(1—甲基 tellanyl—乙基) 苯、(2—甲基 tellanyl—丙基) 苯、1—氯—4—(1—甲基 tellanyl—乙基) 苯、1—三氟甲基—4—(1—甲基 tellanyl—乙基) 苯、2—甲基 tellanyl—2—甲基丙酸甲酯、2—甲基 tellanyl—2—甲基丙酸乙酯、2—(正丁基 tellanyl)—2—甲基丙酸乙酯、1—(1—甲基 tellanyl—乙基)—3,5—双—三氟甲基苯、1,2,3,4,5—五氟—6—(1—甲基 tellanyl—乙基) 苯、2—甲基 tellanyl 丙腈、2—甲基—2—甲基 tellanyl 丙腈、(乙基 tellanyl—甲基) 苯、(1—乙基 tellanyl—乙基) 苯、(2—乙基 tellanyl—丙基) 苯、2—乙基 tellanyl—2—甲基丙酸甲酯、2—乙基 tellanyl—2—甲基丙酸乙酯、2—乙基 tellanyl 丙腈、2—甲基—2—乙基 tellanyl 丙腈、(正丁基 tellanyl—甲基) 苯、(1—正丁基 tellanyl—乙基) 苯、(2—正丁基 tellanyl—丙基) 苯、2—正丁基 tellanyl—2—甲基丙酸甲酯、2—正丁基 tellanyl—2—甲基丙酸乙酯、2—正丁基 tellanyl 丙腈、2—甲基—2—正丁基 tellanyl 丙腈。

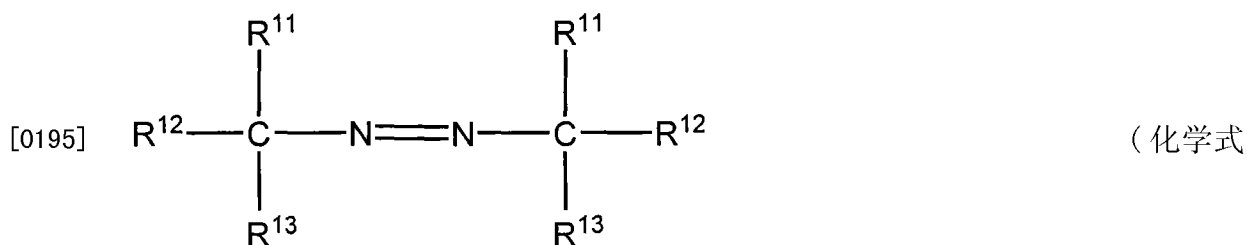
[0191] 在上述化学式 4 中,作为用 R^f 或者 R^g 表示的碳原子数为 1~8 的烷基,例如,可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基等碳原子数为 1~8 的直链状、支链状或者环状的烷基等。作为优选的烷基,例如,可以举出碳原子数为 1~4 的直链状或者支链状的烷基等,更优选的烷基是,甲基、乙基或者丁基。作为用 R^f 或者 R^g 表示的芳基,例如,可以举出苯基、萘基等。作为用 R^f 或者 R^g 表示的取代芳基,例如,可以举出具有取代基的苯基、具有取代基的萘基等。作为用 R^f 或者 R^g 表示的芳香族杂环基,例如,可以举出吡啶基、呋喃基、噻吩基等。作为取代芳基的取代基,例如,可以举出卤素原子、羟基、烷氧基、氨基、硝基、氰基、用 $-COR^j$ 表示的含有羰基的基团(在这里, R^j 表示碳原子数为 1~8 的烷基、芳基、碳原子数为 1~8 的烷氧基或者芳

氧基)、磺酰基、三氟甲基等。作为优选的芳基,例如,可以举出苯基、三氟甲基取代苯基等。另外,这些取代基以取代 1 个或者 2 个为好,优选对位或者邻位。

[0192] 作为用上述化学式 4 表示的二碲化物的具体例,例如,可以举出二甲基二碲化物、二乙基二碲化物、二正丙基二碲化物、二异丙基二碲化物、二环丙基二碲化物、二正丁基二碲化物、二仲丁基二碲化物、二叔丁基二碲化物、二环丁基二碲化物、二苯基二碲化物、双(对甲氧基苯)二碲化物、双(对氨基苯)二碲化物、双(对硝基苯)二碲化物、双(对氰基苯)二碲化物、双(对磺酰基苯)二碲化物、二萘基二碲化物、二吡啶基二碲化物等。

[0193] < 自由基聚合引发剂 >

[0194] 当使用上述化学式 3 表示的有机碲化合物和 / 或用上述化学式 4 表示的二碲化物进行活性自由基聚合时,使用自由基聚合引发剂。作为自由基聚合引发剂,只要是在通常的自由基聚合中使用的自由基聚合引发剂,就没有特别限制,例如,可以例示用下述化学式 10:



10)

[0196] (式中, R^{11} 以及 R^{12} 相互独立,表示碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、被羧基取代的碳原子数为 1 ~ 4 的烷基、可以具有取代基的苯基,结合在同一碳原子上的 R^{11} 和 R^{12} 可以形成脂肪族环, R^{13} 表示氰基、乙酰氧基、氨基甲酰基、(碳原子数为 1 ~ 4 的烷氧基)羰基)

[0197] 表示的偶氮化合物。在上述化学式 10 中,作为用 R^{11} 或者 R^{12} 表示的碳原子数为 1 ~ 10 的烷基,例如,可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等。作为用 R^{11} 或者 R^{12} 表示的被羧基取代的碳原子数为 1 ~ 4 的烷基,例如,可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基等。作为由结合在相同碳原子上的 R^{11} 和 R^{12} 形成的脂肪族环,例如,可以举出环戊基、环己基、环庚基、环辛基等。其中,在苯基上,例如,可以被羟基、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、硝基、氨基、乙酰基、乙酰氨基等取代基所取代。作为用 R^{13} 表示的(碳原子数为 1 ~ 4 的烷氧基)羰基,例如,可以举出甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、异丙氧基羰基、丁氧基羰基等。

[0198] 作为用化学式 10 表示的偶氮化合物的具体例,例如,可以举出 2,2'-偶氮二(异丁腈)(AIBN)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(AMBN)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(ADVN)、1,1'-偶氮双(1-环己腈)(ACHN)、二甲基-2,2'-偶氮双异丁酸酯(MAIB)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)(ACVA)、1,1'-偶氮双(1-乙酰氧基-1-苯乙烷)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁基酰胺)、1,1'-偶氮双(1-环己烷甲酸甲酯)等。

[0199] < 使用有机碲化合物和 / 或二碲化物的聚合物的制备 >

[0200] 本发明的聚合物是,使用由上述化学式 3 表示的有机碲化合物和 / 或由上述化学式 4 表示的二碲化物和自由基聚合引发剂,例如,按照如下所示的方法进行制备。

[0201] 首先,在用惰性气体置换的反应容器内,对用化学式 3 表示的有机碲化合物和 / 或用化学式 4 表示的二碲化物和自由基聚合引发剂进行混合,并搅拌。可以适当调节反应温度或反应时间,没有特别限制,通常以 40 ~ 150℃ 的温度、0.5 ~ 100 小时,优选以 60 ~ 120℃ 的温度、1 ~ 30 小时进行搅拌。此时,反应通常在常压下进行,还可以在加压下或者减压下进行。作为惰性气体,例如,可以举出氮、氩、氦等。这些惰性气体当中,优选氩、氮,特别优选氮。

[0202] 就用化学式 3 表示的有机碲化合物和 / 或用化学式 4 表示的二碲化物和自由基聚合引发剂的使用量而言,通常相对于自由基聚合引发剂 1mol,用化学式 3 表示的有机碲化合物和 / 或用化学式 4 表示的二碲化物为 0.01 ~ 100mol,优选是 0.1 ~ 10mol,更优选是 0.1 ~ 5mol。

[0203] 反应通常在无溶剂的情况下进行,可以使用在自由基聚合中通常使用的有机溶剂或水系溶剂。作为可以使用的有机溶剂,例如,可以举出苯、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)、丙酮、氯仿、四氯化碳、四氢呋喃(THF)、乙酸乙酯、三氟甲基苯等。另外,作为水系溶剂,例如,可以举出水、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、1-甲氧基-2-丙醇等。溶剂的使用量可以适当调节,没有特别限制,例如,相对于不饱和单体 1g 为 0.01 ~ 50ML,优选 0.05 ~ 5ML。

[0204] 接着,向上述混合物中加入不饱和单体并搅拌。聚合温度或聚合时间可以根据得到的活性自由基聚合物的分子量或者分子量分布进行适当调节,没有特别限制,通常以 40 ~ 150℃ 的温度、0.5 ~ 100 小时,优选以 60 ~ 120℃ 的温度、1 ~ 30 小时进行搅拌。此时聚合通常是在常压下进行的,还可以在加压下或者减压下进行。

[0205] 不饱和单体的使用量,可以根据得到的活性自由基聚合物的分子量或者分子量分布进行适当调节,而没有特别限制,通常相对于自由基聚合引发剂 1 摩尔为 5 ~ 10,000 摩尔,优选 50 ~ 5,000 摩尔。

[0206] 在反应结束后,采用以往公知的方法,在减压下除去溶剂或残存的不饱和单体而取出目的聚合物,或者,使用不溶解目的聚合物的溶剂并通过再沉淀处理分离目的聚合物。关于反应后处理,只要不损害目的聚合物,可以采用任何处理方法进行。

[0207] 如上所述的活性自由基聚合可以在非常温和的条件下,能高精度控制分子量以及分子量分布。在本发明中得到的活性自由基聚合物的分子量,可以通过反应时间或碲化合物的量进行调节,例如,可以得到数均分子量为 500 ~ 1,000,000、优选 1,000 ~ 300,000、更优选 3,000 ~ 150,000 的活性自由基聚合物。另外,在本发明中得到的聚合物的分子量分布(M_w/M_n),可以在优选 1.01 ~ 1.60、更优选 1.05 ~ 1.50、进一步优选 1.05 ~ 1.40、进一步优选 1.05 ~ 1.30、进一步优选 1.05 ~ 1.20 的范围内进行控制。

[0208] 在本发明中得到的活性自由基聚合物的末端基,被确认为有机碲化合物来源烷基、芳基、取代芳基、芳香族杂环基、氧羰基或者氰基,另外,生长末端被确认是反应性高的碲。因此,通过将有机碲化合物用于活性自由基聚合,与通过以往的活性自由基聚合得到的活性自由基聚合物相比,将末端基变换成其他官能团更容易。由此,在本发明中得到的活性自由基聚合物可以用作宏观(macro)活性自由基聚合引发剂(宏观引发剂(macroinitiator))。

[0209] 即,使用本发明的宏观活性自由基聚合引发剂,例如,作为甲氧基聚乙二醇甲基丙

烯酸酯—甲基丙烯酸等 A—B 二嵌段共聚物或甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯—甲基丙烯酸—甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯等 A—B—A 三嵌段共聚物、嵌段共聚物的制备方法,具体而言,如下所示。

[0210] 在是 A—B 二嵌段共聚物的情况下,例如,在是甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯—甲基丙烯酸共聚物的情况下,可以举出如下所述的方法,该方法与上述的活性自由基聚合物的制备方法相同,首先,将甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯与用化学式 3 表示的有机碲化合物和 / 或用化学式 4 表示的二碲化物和自由基聚合引发剂混合,制备聚甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯之后,接着混合甲基丙烯酸,得到甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯—甲基丙烯酸共聚物。

[0211] 在是 A—B—A 三嵌段共聚物或 A—B—C 三嵌段共聚物的情况下,也可以采用上述的方法制备 A—B 二嵌段共聚物之后,混合单体 A 或者单体 C,得到 A—B—A 三嵌段共聚物或者 A—B—C 三嵌段共聚物。

[0212] 在用上述的方法制备各嵌段之后,可以直接开始下一个嵌段反应,还可以在结束反应后进行纯化,然后开始下一个嵌段反应。嵌段共聚物的分离可以采用通常的方法进行。

[0213] < 本发明的聚合物的用途 >

[0214] 本发明的聚合物是以利用上述的方法得到的源自聚氧化烯基链的结构单元为必需成分的聚合物,作为其用途,例如,可以举出无机粉状物质·颜料的水系浆分散剂、水泥混合剂、水垢防止剂、高分子表面活性剂、乳化剂、洗涤剂用增效组分、脱墨剂、螯合剂、染料分散剂、煤用分散剂等。

[0215] 本发明的聚合物是以利用上述的方法得到的源自聚氧化烯基链的结构单元为必需成分的聚合物,特别是在使用本发明的聚合物作为水泥混合剂用聚合物的情况下,优选以下的形式。

[0216] 在用作水泥混合剂用聚合物的情况下,在处理上,优选水溶液的形式,另外,可以在本发明的水泥混合剂中含有其他添加剂,或者,在将本混合剂与水泥混合时,可以添加。作为其他添加剂,可以使用公知的水泥添加剂,例如,

[0217] (A) 水溶性高分子物质:聚丙烯酸(钠)、聚甲基丙烯酸(钠)、聚马来酸(钠)、丙烯酸—马来酸共聚物的钠盐等不饱和羧酸聚合物;聚乙二醇、聚丙二醇等的聚氧化乙烯或者聚氧化丙烯的聚合物或者它们的共聚物;甲基纤维素、乙基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、羟丙基纤维素等非离子性纤维素醚类;酵母葡聚糖或苍耳烷橡胶、 β —1,3 葡聚糖类(可以是直链状、支链状的任一种,如果举例,有发酵多糖(カドラン)、 β —葡聚糖、茯苓糖、麦角葡聚糖、昆布多糖等)等通过微生物发酵制备的多糖类;聚丙烯酰胺;聚乙烯基醇;淀粉;淀粉磷酸酯;藻酸钠;明胶;在分子内具有氨基的丙烯酸的共聚物及其四级化合物等。

[0218] (B) 高分子乳液:(甲基)丙烯酸烷基酯等各种乙烯基单体的共聚物等。

[0219] (C) 阻滞剂:葡糖酸、葡庚糖酸、阿拉伯糖酸、苹果酸或者柠檬酸、以及它们的钠、钠、钙、镁、铵、三乙醇胺等的无机盐或者有机盐等羟基羧酸及其盐;葡萄糖、果糖、半乳糖、蔗糖、木糖、芹菜糖、核糖、异构化糖等的单糖类或、二糖、三糖等寡糖、或者糊精等寡糖、或者左旋糖苷等多糖类、含有它们的糖蜜类等糖类;山梨糖醇等糖醇;氟硅化镁;磷酸及其盐或者硼酸酯类;氨基酸和其盐;碱溶性蛋白质;腐植酸;丹宁酸;苯酚;甘油等多元醇;氨基

三（亚甲基磷酸）、1—羟基亚乙基—1,1—二磷酸、乙二胺四（亚甲基磷酸）、二乙三胺五（亚甲基磷酸）以及它们的碱金属盐、碱土金属盐等磷酸以及衍生物等。

[0220] (D) 快硬剂、催化剂：氯化钙、亚硝酸钙、硝酸钙、溴化钙、碘化钙等可溶性钙盐；氯化铁、氯化镁等氯化物；硫酸盐；氢氧化钾；氢氧化钠；碳酸盐；硫代硫酸盐；蚁酸以及蚁酸钙等蚁酸盐；链醇胺；高铝水泥；铝酸硅酸钙等。

[0221] (E) 矿物油系消泡剂：煤油、液体石蜡等。

[0222] (F) 油脂系消泡剂：动植物油、芝麻油、蓖麻油、它们的烯化氧加成物等。

[0223] (G) 脂肪酸系消泡剂：油酸、硬脂酸、它们的烯化氧加成物等。

[0224] (H) 脂肪酸酯系消泡剂：一蓖麻醇酸甘油酯、琥珀酸烯酯衍生物、一月桂酸山梨糖醇酯、三油酸山梨糖醇酯、天然蜡等。

[0225] (I) 氧化烯系消泡剂：（聚）氧化乙烯（聚）氧化丙烯加成物等聚氧化烯类；二乙二醇庚醚、聚氧化乙烯油醚、聚氧化丙烯丁醚、聚氧化乙烯聚氧化丙烯 2—乙基己醚、向碳原子数为 12～14 的高级醇的氧化乙烯氧化丙烯加成物等（聚）氧基烷基醚类；聚氧化丙烯苯基醚、聚氧化乙烯壬基苯基醚等（聚）氧化烯基（烷基）芳基醚类；2,4,7,9—四甲基—5—癸炔—4,7—二醇、2,5—二甲基—3—己炔—2,5—二醇、3—甲基—1—丁炔—3—醇等在炔醇中加聚了烯化氧的炔醚类；油酸二乙二醇酯、月桂酸二乙二醇酯、二硬脂酸乙二醇酯等（聚）氧化烯基脂肪酸酯类；聚氧化乙烯山梨聚糖一月桂酸酯、聚氧化乙烯山梨聚糖三油酸酯等（聚）氧化烯基山梨糖醇脂肪酸酯类；聚氧化丙烯甲基醚硫酸钠、聚氧化乙烯十二烷基苯酚醚硫酸钠等（聚）氧化烯基烷基（芳基）醚硫酸酯盐类；（聚）氧化乙烯硬脂酰磷酸酯等（聚）氧化烯基烷基磷酸酯类；聚氧化乙烯月桂基胺等（聚）氧化烯基烷基胺类；聚氧化烯基酰胺等。

[0226] (J) 醇系消泡剂：辛醇、十六醇、乙炔醇、二醇类等。

[0227] (K) 酰胺系消泡剂：丙烯酸酯聚胺等。

[0228] (L) 磷酸酯系消泡剂：磷酸三丁酯、磷酸辛酯钠等。

[0229] (M) 金属皂系消泡剂：硬脂酸铝、油酸钙等。

[0230] (N) 硅酮系消泡剂：二甲基硅酮油、硅酮浆、硅酮乳液、有机改性聚硅氧烷（二甲基聚硅氧烷等聚有机硅氧烷）、氟硅酮油等。

[0231] (O) AE 剂：树脂皂、饱和或者不饱和脂肪酸、羟基硬脂酸钠、硫酸月桂酯、ABS（烷基苯磺酸）、LAS（直链烷基苯磺酸）、链烷磺酸酯、聚氧化乙烯烷基（苯基）醚、聚氧化乙烯烷基（苯基）醚硫酸酯或者其盐、聚氧化乙烯烷基（苯基）醚磷酸酯或者其盐、蛋白质材料、烯基磺基琥珀酸、 α —烯炔磺酸酯等。

[0232] (P) 其他表面活性剂：在十八醇或硬脂醇等在分子内具有 6～30 个碳原子的脂肪族 1 元醇、松香醇等在分子内具有 6～30 个碳原子的脂环式 1 元醇、十二烷基硫醇等在分子内具有 6～30 个碳原子的 1 元硫醇、壬基苯酚等在分子内具有 6～30 个碳原子的烷基苯酚、十二烷胺等在分子内具有 6～30 个碳原子的胺、月桂酸或硬脂酸等在分子内具有 6～30 个碳原子的羧酸中加成 10 摩尔以上的氧化乙烯、氧化丙烯等烯化氧的聚烯化氧衍生物类；可以将烷基或者烷氧基作为取代基的具有磺基的 2 个苯基形成醚键的烷基二苯醚磺酸盐类；各种阴离子性表面活性剂；烷基胺乙酸酯、烷基三甲基氯化铵等各种阳离子性表面活性剂；各种非离子性表面活性剂；各种两性表面活性剂等。

[0233] (Q) 防水剂:脂肪酸(盐)、脂肪酸酯、油脂、硅、石蜡、沥青、蜡等。

[0234] (R) 防锈剂:亚硝酸盐、磷酸盐、氧化锌等。

[0235] (S) 抗裂纹剂:聚氧基烷基醚类;2—甲基—2,4—戊二醇等的链烷二醇类等。

[0236] (T) 膨胀材料:钙矾石系、煤系等。

[0237] 作为其他公知的水泥添加剂(材料),还可以举出水泥润湿剂、增粘剂、分离降低剂、凝聚剂、干燥收缩降低剂、强度增进剂、自动流平剂、防锈剂、着色剂、防霉剂、高炉炉渣、飞灰、煤渣尘、熔渣尘、法斯古尘(ハスク)、硅石烟尘、硅石粉末、石膏等。这些公知的水泥添加剂(材料)可以单独使用,还可以并用2种以上。

[0238] 进而,在本发明的水泥混合剂中可以并用公知的水泥分散剂,例如,可以使用以下的物质。

[0239] 有:木质磺酸盐;多元醇衍生物;萘磺酸福尔马林缩合物;蜜胺磺酸福尔马林缩合物;聚苯乙烯磺酸盐;如特开平1—113419号公报中所述的氨基芳基磺酸—苯酚—甲醛缩合物等氨基磺酸系;如特开平7—267705号公报中所述的含有下述(a)成分、下述(b)成分和下述(c)成分的水泥分散剂,所述(a)成分是一(甲基)丙烯酸聚亚烷基二醇酯系化合物和(甲基)丙烯酸系化合物的共聚物和/或其盐,所述(b)成分是聚亚烷基二醇一(甲基)丙烯醚系化合物和马来酸酐的共聚物和/或其水解物、和/或其盐,所述(c)成分是聚亚烷基二醇一(甲基)丙烯醚系化合物、和聚亚烷基二醇系化合物的马来酸酯的共聚物和/或其盐;专利第2508113号说明书所述的由下述A成分、下述B成分和下述C成分构成的混凝土混合剂,所述A成分是(甲基)丙烯酸的聚亚烷基二醇酯和(甲基)丙烯酸(盐)的共聚物,所述B成分是特定的聚乙二醇聚丙二醇系化合物,所述的C成分是特定的表面活性剂;如特开昭62—216950号公报中所述,由(甲基)丙烯酸的聚乙(丙)二醇酯或聚乙(丙)二醇一(甲基)丙烯醚、(甲基)丙烯基磺酸(盐)以及、(甲基)丙烯酸(盐)构成的共聚物。还有:如特开平1—226757号公报所述,由(甲基)丙烯酸的聚乙(丙)二醇酯、(甲基)丙烯基磺酸(盐)、以及(甲基)丙烯酸(盐)构成的共聚物;如特公平5—36377号公报所述,由(甲基)丙烯酸的聚乙(丙)二醇酯、(甲基)丙烯基磺酸(盐)或对(甲基)丙烯基氧基苯磺酸(盐)、以及(甲基)丙烯酸(盐)构成的共聚物;如特开平4—149056号公报所述,聚乙二醇一(甲基)丙烯醚和马来酸(盐)的共聚物;如特开平5—170501号公报所述,由(甲基)丙烯酸的聚乙二醇酯、(甲基)丙烯基磺酸(盐)、(甲基)丙烯酸(盐)、一(甲基)丙烯酸链烷二醇酯、一(甲基)丙烯酸聚亚烷基二醇酯、以及分子中具有酰胺基的 α , β —不饱和单体构成的共聚物;如特开平6—191918号公报所述,由聚乙二醇一(甲基)丙烯醚、一(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸(盐)、以及(甲基)丙烯基磺酸(盐)或对(甲基)丙烯基氧基苯磺酸(盐)构成的共聚物;如特开平5—43288号公报所述,烷氧基聚亚烷基二醇一丙烯醚和马来酸酐的共聚物、或其水解物、或者其盐;如特公昭58—38380号公报所述,由聚乙二醇一丙烯醚、马来酸、以及可以与这些单体共聚的单体构成的共聚物、或、其盐、或者其酯。还有:如特公昭59—18338号公报所述,由一(甲基)丙烯酸聚亚烷基二醇酯系单体、(甲基)丙烯酸系单体、以及可以与这些单体共聚的单体构成的共聚物;如特开昭62—119147号公报所述,由具有磺酸基的(甲基)丙烯酸酯以及根据需要能够与其共聚的单体构成的共聚物、或者其盐;如特开平6—271347号公报所述,烷氧基聚亚烷基二醇一丙烯醚和马来酸酐的共聚

物、与末端具有烯基的聚氧化烯基衍生物的酯化产物；如特开平 6—298555 号公报所述，烷基聚亚烷基二醇—丙烯酸醚和马来酸酐的共聚物、与末端具有羟基的聚氧化烯基衍生物的酯化产物；如特开昭 62—68806 号公报所述，由在 3—甲基—3 丁烯—1—醇等特定的不饱和和醇上加成了氧化乙烯等的烯醚系单体、不饱和羧酸系单体、以及可以与这些单体共聚的单体构成的共聚物、或者其盐等的聚羧酸（盐）。这些水泥分散剂可以单独使用，还可以并用 2 种以上。

[0240] 作为其他公知的水泥添加剂（材料），可以举出水泥润湿剂、增粘剂、分离降低剂、凝聚剂、干燥收缩降低剂、强度增进剂、自动流平剂、防锈剂、着色剂、防霉剂等。这些公知的水泥添加剂（材料）可以单独使用，还可以并用 2 种以上。

[0241] 在上述水泥组合物中，作为关于水泥以及水以外的成分的特别优选的实施方式，可以举出下述的（1）～（7）。

[0242] （1）以本发明的水泥混合剂和氧化烯基系消泡剂这两种 2 成分为必需成分的组合。作为氧化烯基系消泡剂，可以使用聚氧化烯基类、聚氧化烯基烷基醚类、聚氧化烯基炔基醚类、聚氧化烯基烷基胺类等，但特别优选聚氧化烯基烷基胺类。其中，氧化烯基系消泡剂的配合质量比相对于水泥混合剂优选在 0.01～20 质量% 的范围内。

[0243] （2）以本发明的水泥混合剂、氧化烯基系消泡剂以及 AE 剂的这三种成分为必需成分的组合。作为氧化烯基系消泡剂，可以使用聚氧化烯基类、聚氧化烯基烷基醚类、聚氧化烯基炔基醚类、聚氧化烯基烷基胺类等，但特别优选聚氧化烯基烷基胺类。另一方面，作为 AE 剂，特别优选树脂酸皂、烷基硫酸酯类、烷基磷酸酯类。其中，与本发明的水泥混合剂的氧化烯基系消泡剂的配合质量比是，相对于本发明的水泥混合剂，优选在 0.01～20 质量% 的范围内。另一方面，AE 剂的配合质量比是，相对于水泥优选在 0.001～2 质量% 的范围内。

[0244] （3）以本发明的水泥混合剂，由以平均加成摩尔数加成了碳原子数 2～18 的烯化氧 2～300 而成的具有聚氧化烯基链的一（甲基）丙烯酸聚亚烷基二醇酯系单体、（甲基）丙烯酸系单体、和可以与这些单体共聚的单体所构成的共聚物（在特公昭 59—18338 号公报、特开平 7—223852 号公报、特开平 9—241056 号公报等中有记载），以及，氧化烯基系消泡剂这三种成分为必需成分的组合。其中，本发明的水泥混合剂和上述共聚物的配合质量比优选在 5/95～95/5 的范围内，更优选在 10/90～90/10 的范围内。氧化烯基系消泡剂的配合质量比相对于本发明的水泥混合剂和上述共聚物的总计量优选在 0.01～20 质量% 的范围内。

[0245] （4）以本发明的水泥混合剂和阻滞剂这两种成分为必需成分的组合。作为阻滞剂，可以使用葡糖酸（盐）、柠檬酸（盐）等羟基羧酸类，葡萄糖等糖类，山梨糖醇等糖醇类，氨基三（亚甲基磷酸）等磷酸类等。其中，就本发明的水泥混合剂和阻滞剂的配合比而言，以共聚物（A）和 / 或共聚物（B）和阻滞剂的质量比计，优选在 50/50～99.9/0.1 的范围内，更优选在 70/30～99/1 的范围内。

[0246] （5）以本发明的水泥混合剂和催化剂这两种成分为必需成分的组合。作为催化剂，可以使用氯化钙、亚硝酸钙、硝酸钙等可溶性钙盐类，氯化铁、氯化镁等氯化物类，硫代硫酸盐，蚁酸、蚁酸钙等蚁酸盐类等。其中，作为本发明的水泥混合剂和催化剂的配合质量比，优选在 10/90～99.9/0.1 的范围内，更优选在 20/80～99/1 的范围内。

[0247] （6）以本发明的水泥混合剂和材料分离降低剂这两种成分为必需成分的组合。作

为材料分离降低剂,可以使用非离子性纤维素醚类等各种增粘剂,具有由碳原子数 4 ~ 30 的烃链构成的疏水性取代基和以平均加成摩尔数加成碳原子数 2 ~ 18 的烯化氧 2 ~ 300 而成的聚氧化烯基链作为部分结构的化合物等。其中,本发明的水泥混合剂和材料分离降低剂的配合质量比优选在 10/90 ~ 99.99/0.01 的范围内,更优选在 50/50 ~ 99.9/0.1 的范围内。该组合的水泥组合物适合作为高流动混凝土、自填充性混凝土、自动流平材料等。

[0248] (7) 以本发明的水泥混合剂和分子中具有磺酸基的磺酸系分散剂这两种成分为必需成分的组合。作为磺酸系分散剂,可以使用木质磺酸盐、萘磺酸福尔马林缩合物、蜜胺磺酸福尔马林缩合物、聚苯乙烯磺酸盐、氨基芳基磺酸—苯酚—甲醛缩合物等氨基磺酸系的分散剂等。其中,作为本发明的水泥混合剂和分子中具有磺酸基的磺酸系分散剂的配合比,以本发明的水泥混合剂和分子中具有磺酸基的磺酸系分散剂的质量比计,优选在 5/95 ~ 95/5 的范围内,更优选在 10/90 ~ 90/10 的范围内。

[0249] 本发明的水泥混合剂与公知的水泥混合剂一样,可以添加到水泥浆、砂浆、混凝土等水泥组合物中使用。另外,还可以使用超高强度混凝土。作为上述水泥组合物,含有水泥、水、细骨料、粗骨料等的通常使用的组合物比较合适。另外,还可以是添加了飞灰、高炉炉渣、硅石烟尘、石灰石等微粉状物质。其中,超高强度混凝土是指在水泥组合物的领域内一般如此称呼的物质,即与以往的混凝土相比,即使减小水 / 水泥比其硬化物也会具有以往相同或者更高的强度的混凝土,例如,成为即使水 / 水泥比为 25 质量%以下、进而为 20 质量%以下、尤其是为 18 质量%以下、特别是为 14 质量%以下、特别是为 12 质量%左右也具有不会对通常的使用造成损害的作业性的混凝土,其硬化物显示出优选为 60N/MM² 以上,更优选为 80N/MM² 以上,进一步优选为 100N/MM² 以上,进一步优选为 120N/MM² 以上,进一步优选为 160N/MM² 以上,特别优选为 200N/MM² 以上的压缩强度。

[0250] 作为上述水泥,优选普通、快硬、超快硬、中热、白色等波特兰水泥;高铝水泥、飞灰水泥、高炉渣水泥、硅石水泥等混合波特兰水泥。作为上述水泥的每 1M³ 混凝土的配合量以及单位水量,例如,为了制备高耐久性、高强度的混凝土,优选单位水量为 100 ~ 185kg/M³、水 / 水泥比 = 10 ~ 70%,更优选单位水量 120 ~ 175kg/M³、水 / 水泥比 = 20 ~ 65%。

[0251] 作为本发明的水泥混合剂在水泥组合物中的添加量比例,作为本发明的必须成分的聚羧酸系聚合物 (A) 以及聚羧酸系聚合物 (B) 的总计质量,相对于水泥质量的全量 100 质量%,优选为 0.01 质量%以上、10 质量%以下。当不到 0.01 质量%时,有可能不具有充分的性能,当超过 10 质量%时,经济性变差。更优选为 0.05 质量%以上、8 质量%以下,进一步优选 0.1 质量%以上、5 质量%以下。其中,上述质量%是固态成分换算的值。

[0252] [实施例]

[0253] 下面,举出实施例更具体说明本发明,但本发明并不受下述实施例的限制,在前、后述的宗旨的范围内进行适当变更而实施,它们也包括在本发明的技术范围内。

[0254] < 聚合物的分子量以及分子量分布测定条件 >

[0255] 装置 :Waters Alliance (2695)

[0256] 分析软件 :Waters 公司制的 EMpower Professional+GPC Option

[0257] 柱 :TOSO (株) 制的 TSKgel 保护柱 (guard column) (内径 6.0×40MM)+G4000SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL (各内径 7.8×300MM)

[0258] 检测器 :示差折射率计 (RI) 检测器 (Waters2414)、多波长可见光紫外 (PDA) 检测

器 (Waters2996)

[0259] 洗脱液 : 在乙腈 6001g、水 10999g 的溶液中溶解乙酸钠 3 水和物 115.6g, 进而用乙酸调节成 pH6.0

[0260] 流量 : 1.0ML/ 分钟

[0261] 柱测定温度 : 40℃

[0262] 测定时间 : 45 分

[0263] 试样液注入量 : 100 μ L (试样浓度 0.2—0.5wt% 的洗脱液溶液)

[0264] GPC 标准样品 : ジーエルサイエンス (株) 制的聚乙二醇使用 $M_p = 272,500$ 、219,300、107,000、50,000、24,000、11,840、6,450、4,250、1,470 等 9 点

[0265] 校准线 : 使用上述聚乙二醇的 M_p 值作成 3 次式

[0266] 分析法 : 在得到的 RI 色谱图中, 在聚合物要洗脱之前、和刚刚洗脱之后的基线, 用直线连接平缓稳定的部分, 对聚合物进行检测、分析。不过, 在单体峰值重叠成聚合物峰值并进行测定的情况下, 在单体和聚合物的重叠部分的最凹部, 垂直分割而分离聚合物部和单体部, 只对聚合物部的分子量、分子量分布进行测定。检测二聚体以上的低聚物的情况也包括在聚合物部中。另外, 下面, 将聚合物峰值的面积相对于聚合物峰值以及单体峰值的面积之比作为聚合物纯度来表示。

[0267] < 聚合物的 GPC 分级分取条件 >

[0268] 分取装置 : TOSO (株) 制 HLC—8070

[0269] 柱 : TOSO (株) 制 TSKgel α —M+ α —2500 (内径 1 英寸、柱长 30cm)

[0270] 检测器 : 紫外检测器、254nm

[0271] 洗脱液 : 向 50MM 蚁酸铵离子交换水溶液 / 乙腈 = 85/15wt% 的混合物中加入 30% 氢氧化钠, 将 pH 调节成 8.0 得到的液体

[0272] 流量 : 5ML/ 分

[0273] 柱测定温度 : 40℃

[0274] 试样液注入量 : 3ML (试样浓度 2wt% 的洗脱液溶液、18.4Mg/ML)

[0275] GPC 标准样品 : TOSO (株) 制聚乙二醇使用 $M_p = 272500$ 、219300、107000、50000、24000、11840、6450、4250、1470 等 9 点

[0276] 校准线 : 使用上述聚乙二醇的 M_p 值作成 3 次式

[0277] < 制备例 1 : 比较聚合物 1—1 的合成 >

[0278] 在具备温度计、具有高 2.5cm 宽 11cm 的叶片的搅拌机、滴下装置、氮气导入管以及回流冷却装置的内径为 16cm 的 3L 玻璃制反应装置中放入水 420g, 在以 200rpm 进行搅拌的情况下, 以 100ML/ 分钟的速度对反应装置内进行氮气置换, 同时加热至 80℃。接着, 在同一条件下, 用 4 小时的时间以均匀的速度, 向反应装置内滴下混合了甲氧基聚乙二醇—甲基丙烯酸酯 (氧化乙烯的平均加成摩尔数 25) 450.319g、甲基丙烯酸 89.681g、3—巯基丙酸 (MPA) 4.511g、水 135g 而得到的水溶液, 用 5 小时的时间以均匀的速度, 向反应装置内滴下在过硫酸铵 6.21g 中加入水并调节成总计 105g 的水溶液。在所有的滴下结束后, 进而维持 80℃ 1 个小时, 使聚合反应结束, 进行冷却得到比较聚合物 1—1。得到的聚合物是 $M_w = 24225$ 、 $M_w/M_n = 1.928$ 。

[0279] < 制备例 2 ~ 4 : 比较聚合物 1—2 ~ 1—4 的合成 >

[0280] 采用与制备例 1 相同的步骤,只改变链转移剂(MPA)的量得到 M_w 不同的比较聚合物。将得到的聚合物的物性分别显示于表 1。

[0281] [表 1]

[0282]

聚合物	GPC 分子量测定结果		MD 值	MD 值-PD 值
	M_w	M_w / M_n		
比较聚合物 1-1	24200	1.93	1.87	-0.06
比较聚合物 1-2	22900	1.84	1.83	-0.01
比较聚合物 1-3	15500	1.65	1.64	-0.01
比较聚合物 1-4	13800	1.61	1.59	-0.02

[0283] <制备例 5:比较聚合物 2-1 的合成>

[0284] 在具备温度计、具有高 2.5cm 宽 11cm 的叶片的搅拌机、滴下装置、氮气导入管以及回流冷却装置的内径为 16cm 的 3L 玻璃制反应装置中,放入 3-甲基-3-丁烯-1-醇的氧化乙烯加成物(氧化乙烯的平均加成摩尔数 50)484.502g、丙烯酸 0.875g、水 250.043g,以 200rpm 进行搅拌,并以 100ML/分钟对反应装置内进行氮气置换,同时加热至 58℃。接着在同一条件下,向反应装置内添加在 30%过氧化氢水 2.541g 中加水并调节成总计为 38.112g 的水溶液,加热至 58℃。接着在同一条件下,用 3 小时的时间以均匀的速度,向反应装置内滴下丙烯酸 64.623g 和水 61.845g 的混合水溶液,用 3.5 小时的时间以均匀的速度,向反应装置内滴下在 L-抗坏血酸 0.967g 和 3-巯基丙酸(MPA) 2.141g 加水并调节成总计为 100g 的水溶液。不过,使开始加热至开始滴下的时间是 2 小时以内。在所有的滴下结束后,进而维持 58℃ 1 个小时,使聚合反应结束,进行冷却得到比较聚合物 2-1。得到的聚合物是 $M_w = 36606$ 、 $M_w/M_n = 1.978$ 。

[0285] <制备例 6~8:比较聚合物 2-2~2-4 的合成>

[0286] 采用与制备例 5 相同的步骤,只改变链转移剂(MPA)的量得到 M_w 不同的比较聚合物。将得到的聚合物的物性分别显示于表 2。

[0287] [表 2]

[0288]

聚合物	GPC 分子量测定结果		MD 值	MD 值-PD 值
	M_w	M_w / M_n		
比较聚合物 2-1	36600	1.98	1.87	-0.10
比较聚合物 2-2	33800	1.92	1.82	-0.10
比较聚合物 2-3	24100	1.69	1.63	-0.06
比较聚合物 2-4	22400	1.61	1.60	-0.01

[0289] <制备例 9:比较聚合物 3-1 的合成>

[0290] 在具备温度计、具有高 2.5cm 宽 11cm 的叶片的搅拌机、滴下装置、氮气导入管以及回流冷却装置的内径为 16cm 的 3L 玻璃制反应装置中,放入 3-甲基-3-丁烯-1-醇的氧化乙烯加成物(氧化乙烯的平均加成摩尔数 50)517.826g、丙烯酸 0.935g、水 267.241g,

以 200rpm 进行搅拌,并以 100ML/ 分钟对反应装置内进行氮气置换,同时加热至 58℃。接着在同一条件下,,向反应装置内添加在 30%过氧化氢水 1.525g 中加水并调节成总计为 22.879g 的水溶液,加热至 58℃。接着在同一条件下,用 3 小时的时间以均匀的速度,向反应装置内滴下丙烯酸 31.238g 和水 59.880g 的混合水溶液,用 3.5 小时的时间以均匀的速度,向反应装置内滴下在 L-抗坏血酸 0.592g 和 3-巯基丙酸 (MPA) 1.107g 中加水并调节成总计为 100g 的水溶液。不过,使开始加热至开始滴下的时间是 2 小时以内。在所有的滴下结束后,进而维持 58℃ 1 个小时,使聚合反应结束,进行冷却得到比较聚合物 3—1。得到的聚合物是 $M_w = 34965$ 、 $M_w/M_n = 1.864$ 。

[0291] < 制备例 10 ~ 11 :比较聚合物 3—2 ~ 3—3 的合成 >

[0292] 采用与制备例 9 相同的步骤,只改变链转移剂 (MPA) 的量得到 M_w 不同的比较聚合物。将得到的聚合物的物性分别显示于表 3。

[0293] [表 3]

[0294]

聚合物	GPC 分子量测定结果		MD 值	MD 值-PD 值
	Mw	Mw / Mn		
比较聚合物 3 — 1	35000	1.86	1.84	-0.02
比较聚合物 3 — 2	24900	1.71	1.65	-0.06
比较聚合物 3 — 3	22400	1.64	1.60	-0.04

[0295] < 制备例 12 ~ 18 :本发明的聚合物 1—1 ~ 1—7 >

[0296] 使用在制备例 1 中合成的比较聚合物 1—1,在上述的条件下进行 GPC 分级分取直到得到需要量的聚合物。在 20MMHg 的减压下且在 50℃蒸发得到的 7 分级,浓缩成约 10wt%。在对浓缩液进行脱盐处理后,在 20MMHg 的减压下且在 50℃下蒸发,浓缩成约 10wt%,利用上述的方法测定分子量以及分子量分布。将分取条件和得到的聚合物的物性值记载于表 4 中。

[0297] [表 4]

[0298]

聚合物	G P C 分级		G P C 分子量测定结果		MD 值	MD 值 -PD 值
	级分采取时间					
	开始（分）	结束（分）	Mw	Mw / Mn		
本发明的聚合物 1 — 1	18.80	19.80	85800	1.26	3.49	2.23
本发明的聚合物 1 — 2	19.81	20.30	42800	1.25	2.36	1.11
本发明的聚合物 1 — 3	20.31	21.20	22500	1.36	1.82	0.46
本发明的聚合物 1 — 4	21.21	21.90	15300	1.38	1.63	0.25
本发明的聚合物 1 — 5	21.91	22.60	14200	1.36	1.60	0.24
本发明的聚合物 1 — 6	22.61	23.20	11700	1.51	1.54	0.03
本发明的聚合物 1 — 7	23.71	23.00	9200	1.64	1.47	-0.16

[0299] < 制备例 19 ~ 25 :本发明的聚合物 2—1 ~ 2—7 >

[0300] 采用与得到本发明的聚合物 1—1 ~ 1—7 的方法相同的步骤,对在制备例 5 中合

成的比较聚合物 2—1 进行 GPC 分级分取,得到本发明的聚合物 2—1 ~ 2—7。将分取条件和得到的聚合物的物性值记载于表 5 中。

[0301] [表 5]

[0302]

聚合物	G P C 分级		G P C 分子量测定结果		M D 值	M D 值 -P D 值
	级分采取时间					
	开始(分)	结束(分)	M w	M w / M n		
本发明的聚合物 2 — 1	18.00	20.10	113100	1.20	3.36	2.16
本发明的聚合物 2 — 2	20.11	20.70	60500	1.26	2.34	1.08
本发明的聚合物 2 — 3	20.71	21.30	34200	1.35	1.83	0.48
本发明的聚合物 2 — 4	21.31	21.90	24200	1.31	1.63	0.32
本发明的聚合物 2 — 5	21.91	22.35	22100	1.35	1.59	0.24
本发明的聚合物 2 — 6	22.36	22.75	18500	1.62	1.52	-0.10
本发明的聚合物 2 — 7	22.76	23.50	14200	2.03	1.44	-0.59

[0303] <制备例 26 ~ 32:本发明的聚合物 3—1 ~ 3—7>

[0304] 采用与得到本发明的聚合物 1—1 ~ 1—7 的方法相同的步骤,对在制备例 9 中合成的比较聚合物 3—1 进行 GPC 分级分取,得到本发明的聚合物 3—1 ~ 3—7。将分取条件和得到的聚合物的物性值记载于表 6 中。

[0305] [表 6]

[0306]

聚合物	G P C 分级		G P C 分子量测定结果		M D 值	M D 值 -P D 值
	级分采取时间					
	开始(分)	结束(分)	M w	M w / M n		
本发明的聚合物 3 — 1	18.00	20.10	124800	1.31	3.58	2.27
本发明的聚合物 3 — 2	20.11	20.70	70300	1.29	2.53	1.24
本发明的聚合物 3 — 3	20.71	21.30	36000	1.35	1.86	0.51
本发明的聚合物 3 — 4	21.31	21.90	25900	1.41	1.67	0.26
本发明的聚合物 3 — 5	21.91	22.35	22300	1.35	1.60	0.25
本发明的聚合物 3 — 6	22.36	22.75	12600	1.55	1.41	-0.14
本发明的聚合物 3 — 7	22.76	23.50	9800	1.57	1.35	-0.21

[0307] <制备例 33:催化剂 A 的合成>

[0308] 采用公知的方法合成在聚乙抱亚胺(分子量 300)的各活性氢各加成 8 当量的氧化乙烯得到的化合物(下面简称为“PEIEO”,Mw = 2814)。将 PEIEO(50.84g、1 当量)溶解于离子交换水 50.8g 中,边搅拌边以 25℃ 100MMHg 进行减压脱气,然后对体系内进行氮气置换,返回至常压。在氮气气氛下加入 CuBr(4.146g、1.6 当量),搅拌 1 小时得到催化剂水溶液 A。

[0309] <制备例 34:催化剂 B 的合成>

[0310] 将 PEIEO(45.34g、1 当量)溶解于离子交换水 45.3g 中,边搅拌边以 25℃ 100MMHg 进行减压脱气,然后对体系内进行氮气置换,返回至常压。在氮气气氛下加入 CuBr₂(4.678g、1.3 当量),搅拌 1 小时得到催化剂水溶液 B。

[0311] < 制备例 35 : 本发明的聚合物 4 的合成 >

[0312] 边搅拌在制备例 33 中制备的催化剂水溶液 A (1.171g)、在制备例 34 中制备的催化剂水溶液 B (0.364g)、2-溴异丁酸乙酯 (0.234g)、离子交换水 (18.829g) 的混合溶液, 边以 25℃ 100MMHg 进行减压脱气, 然后对体系内进行氮气置换, 返回至常压, 得到催化剂水溶液 C。边搅拌甲基丙烯酸 (2.492g)、甲氧基聚乙二醇一甲基丙烯酸酯 (平均 EO 加成摩尔数 75) (12.508g)、离子交换水 (5g) 的混合水溶液, 边以 25℃ 100MMHg 进行减压脱气, 然后对体系内进行氮气置换, 返回至常压, 得到单体水溶液。在氮气气氛下将单体水溶液加热至 50℃ 后, 添加加热至 50℃ 的催化剂水溶液 C, 开始聚合反应, 在搅拌下保持 50℃ 24 小时, 使聚合反应结束, 得到本发明的聚合物 4。得到的聚合物是 $M_w = 35700$ 、 $M_w/M_n = 1.40$ 。

[0313] < 制备例 36 : 本发明的聚合物 5 的合成 >

[0314] 边搅拌在制备例 33 中合成的催化剂水溶液 A (0.878g)、在制备例 34 中合成的催化剂水溶液 B (0.728g)、2-溴异丁酸乙酯 (0.117g)、离子交换水 (19.122g) 的混合溶液, 边以 25℃ 100MMHg 进行减压脱气, 然后对体系内进行氮气置换, 返回至常压, 得到催化剂水溶液 C。边搅拌甲基丙烯酸 (2.492g)、甲氧基聚乙二醇一甲基丙烯酸酯 (平均 EO 加成摩尔数 75) (12.508g)、离子交换水 (5g) 的混合水溶液, 边以 25℃ 100MMHg 进行减压脱气, 然后对体系内进行氮气置换, 返回至常压, 得到单体水溶液。在氮气气氛下对单体水溶液加热至 50℃, 加入已加热至 50℃ 的催化剂水溶液 C, 开始聚合反应, 在搅拌下保持 50℃ 24 小时, 使聚合反应结束, 得到本发明的聚合物 5。得到的聚合物是 $M_w = 30500$ 、 $M_w/M_n = 1.36$ 。

[0315] < 制备例 37 : 比较聚合物 4 的合成 >

[0316] 在具备温度计、具有高 2.5cm 宽 11cm 的叶片的搅拌机、滴下装置、氮气导入管以及回流冷却装置的内径为 16cm 的 3L 玻璃制反应装置中放入水 400g, 在以 200rpm 进行搅拌的情况下, 以 100ML/ 分钟的速度对反应装置内进行氮气置换, 同时加热至 80℃。接着在保持反应装置内为 80℃ 的情况下, 用 4 个小时的时间以均匀的速度, 向反应装置内滴下在甲氧基聚乙二醇一甲基丙烯酸酯 (氧化乙烯的平均加成摩尔数 75) 166.785g、甲基丙烯酸 33.215g、3-巯基酸 1.592g 中加入离子交换水并调节成 500g 的混合水溶液, 用 5 个小时的时间以均匀的速度, 向反应装置内滴下在过硫酸铵 2.292g 中加入离子交换水并调节成总计为 100g 的水溶液。在所有的滴下结束后, 进而维持 80℃ 1 个小时, 使聚合反应结束, 得到比较聚合物 4。得到的聚合物是 $M_w = 36400$ 、 $M_w/M_n = 1.74$ 。

[0317] < 实施例 1 ~ 10 以及比较例 1 ~ 12 >

[0318] 使用本发明的聚合物 1—3 ~ 1—5 (实施例 1 ~ 3)、本发明的聚合物 2—3 ~ 2—5 (实施例 4 ~ 6)、本发明的聚合物 3—3 ~ 3—5 (实施例 7 ~ 9)、本发明的聚合物 4 (实施例 10)、比较聚合物 1—1 ~ 1—4 (比较例 1 ~ 4)、比较聚合物 2—1 ~ 2—4 (比较例 5 ~ 8)、比较聚合物 3—1 ~ 3—3 (比较例 9 ~ 11)、比较聚合物 4 (比较例 12), 通过下述的砂浆试验 1 的方法, 进行砂浆试验。结果显示于表 7 ~ 10。

[0319] < 砂浆试验 1 >

[0320] (砂浆配合)

[0321] 砂浆配合为 C/S/W = 600/600/210(g)。不过,

[0322] C : 普通波特兰水泥 (太平洋水泥公司制)

[0323] S : 丰浦标准砂

[0324] W:试样的离子交换水溶液

[0325] (砂浆实验环境)

[0326] 实验环境是:温度 $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $60\% \pm 10\%$ 。

[0327] (砂浆混炼步骤)

[0328] 量取规定量的聚合物水溶液,直接以相对于聚合物为 10wt% 的量加入消泡剂 MA-404(ポゾリス物产制),进而加入离子交换水,使其为 210g,充分均匀溶解。

[0329] 在 N-50 搅拌器(HOBART 公司制)上安装不锈钢制加热器(搅拌叶片),在混炼容器放入规定量的水泥(C)、砂(S)。以 1 档的速度混炼 15 秒之后,边混炼边用 15 秒的时间等速投入试样水溶液(W)。接着以 2 档的速度混炼 30 秒后,停止混炼,用 15 秒刮落附着在容器壁上的砂浆,静置 45 秒。以 2 档的速度混炼 90 秒,结束混炼,将砂浆从混炼容器移至聚乙烯制 1L 容器中。

[0330] (砂浆流动测定步骤)

[0331] 马上用刮刀搅拌混炼的砂浆 20 次,然后将其均匀地填塞在放置于 SUS304 制的平滑板状上的内径 55MM 高 50MM 的 SUS304 制流动锥中,使表面均匀。垂直上拉流动锥,在砂浆的流动停止后,以纵横两个点测量已展开的砂浆的直径,将其平均值作为流值。不过,从开始混炼测定流值控制在 5 分 30 秒以内。

[0332] (砂浆空气量测定步骤)

[0333] 将约 200ML 砂浆填塞在 500ML 玻璃制量筒内,向以直径 8MM 的圆杆戳刺的后容器施加振动,除去粗气泡。进而添加砂浆约 200ML,同样除去气泡后,测量体积和重量,根据重量和各材料的密度计算空气量。

[0334] [表 7]

[0335]

	使用的聚合物	GPC 分子量测定结果		砂浆试验	
		Mw	Mw / Mn	剂添加量(wt%/C)	流值(mm)
实施例 1	本发明的聚合物 1-3	22500	1.36	0.10	207
实施例 2	本发明的聚合物 1-4	15300	1.38	0.10	220
实施例 3	本发明的聚合物 1-5	14200	1.36	0.10	214
比较例 1	比较聚合物 1-1	24200	1.93	0.10	164
比较例 2	比较聚合物 1-2	22900	1.84	0.10	165
比较例 3	比较聚合物 1-3	15500	1.65	0.10	152
比较例 4	比较聚合物 1-4	13800	1.61	0.10	148

[0336] 表 7 表示以酯键在主链上结合有聚亚烷基二醇的聚合物的砂浆试验结果。比较具有与比较聚合物 1-1 ~ 1-4 同等程度的重均分子量(Mw)的本发明的聚合物 1-3 ~ 1-5 的添加量为 0.1 质量%的砂浆流值,比较聚合物为 148MM ~ 165MM,与此相对,本发明的聚合物为 207MM ~ 220MM,可知本发明的聚合物具有更出色的水泥分散性能。这是因为,相对于比较聚合物的分散度(Mw/Mn)为 1.57 ~ 1.93,本发明的聚合物的分散度非常窄为 1.36 ~ 1.38。

[0337] [表 8]

[0338]

	使用的聚合物	GPC分子量测定结果		砂浆试验	
		Mw	Mw / Mn	剂添加量 (wt%/C)	流值 (mm)
实施例 4	本发明的聚合物 2-3	34200	1.35	0.10	193
实施例 5	本发明的聚合物 2-4	24200	1.31	0.10	214
实施例 6	本发明的聚合物 2-5	22100	1.35	0.10	185
比较例 5	比较聚合物 2-1	36600	1.98	0.10	162
比较例 6	比较聚合物 2-2	33800	1.92	0.10	166
比较例 7	比较聚合物 2-3	24100	1.69	0.10	170
比较例 8	比较聚合物 2-4	22400	1.61	0.10	158

[0339] 表 8 表示以醚键在主链上结合聚亚烷基二醇链的聚合物的砂浆试验结果。比较具有与比较聚合物 2-1~2-4 同等程度的重均分子量 (Mw) 的本发明的聚合物 2-3~2-5 的添加量为 0.1 质量%的砂浆流值, 比较聚合物为 158MM~170MM, 与此相对, 本发明的聚合物为 185MM~214MM, 可知本发明的聚合物具有更出色的水泥分散性能。这是因为, 相对于比较聚合物的分散度 (Mw/Mn) 为 1.54~1.93, 本发明的聚合物的分散度非常窄为 1.31~1.35。其结果, 与表 7 所示的以酯键在主链上结合聚亚烷基二醇链的聚合物的结果相同。

[0340] [表 9]

[0341]

	使用的聚合物	GPC分子量测定结果		砂浆试验	
		Mw	Mw / Mn	剂添加量 (wt%/C)	流值 (mm)
实施例 7	本发明的聚合物 3-3	36000	1.35	0.10	208
实施例 8	本发明的聚合物 3-4	25900	1.41	0.10	219
实施例 9	本发明的聚合物 3-5	22300	1.35	0.10	186
比较例 9	比较聚合物 3-1	35000	1.86	0.10	174
比较例 10	比较聚合物 3-2	24900	1.71	0.10	170
比较例 11	比较聚合物 3-3	22400	1.64	0.10	154

[0342] 表 9 表示以醚键在主链上结合与上述相同的聚亚烷基二醇链的聚合物的砂浆试验结果。与上述的结果一样分散度为 1.64~1.78 的比较聚合物的砂浆流值是 154MM~177MM, 与此相对, 分散度为 1.35~1.41 的本发明的聚合物的砂浆流值是 186MM~219MM, 分子量分布窄的本发明的聚合物具有更出色的水泥分散性能。

[0343] [表 10]

[0344]

	使用的聚合物	GPC 分子量测定结果		MD 值	MD 值 - PD 值	砂浆试验	
		Mw	Mw / Mn			剂添加量 (wt%/C)	流值 (mm)
实施例 1 0	本发明的聚合物 4	35700	1.40	1.70	0.30	0.10	222
比较例 1 2	比较聚合物 4	36400	1.74	1.72	-0.02	0.10	170

[0345] 表 10 表示利用活性自由基聚合得到的本发明的聚合物 4 和利用以往的自由基聚合得到的比较聚合物 4 的砂浆试验结果。当以相同添加量比较砂浆流值时,利用以往的自由基聚合得到的比较聚合物 4 的砂浆流值为 170MM,与此相对,利用活性自由基聚合得到的本发明的聚合物 4 为 222MM,可知利用活性自由基聚合得到的本发明的聚合物具有更出色的水泥分散性能。另外,如果比较分散度,本发明的聚合物为 1.40,比较聚合物为 1.74,本发明的聚合物的分子量分布更窄,推测这是由分散性能引起的。

[0346] < 制备例 38 :本发明的聚合物 6 的合成 >

[0347] 边搅拌在制备例 33 中制备的催化剂水溶液 A(1.098g)、在制备例 34 中制备的催化剂水溶液 B(0.910g)、2—溴异丁酸乙酯(0.146g)、离子交换水(17.062g)的混合溶液,边以 25℃、100MMHg 进行减压脱气,然后对体系内进行氮气置换,返回至常压,得到催化剂水溶液 C。边搅拌甲基丙烯酸(2.30g)、甲氧基聚乙二醇一甲基丙烯酸酯(平均 EO 加成摩尔数 25)(20.20g)、离子交换水(7.70g)的混合水溶液,边以 25℃、100MMHg 进行减压脱气,然后对体系内进行氮气置换,返回至常压,得到单体水溶液。在氮气气氛下将单体水溶液加热至 50℃并加热 24 小时,然后加入加热至 50℃的催化剂水溶液 C,开始聚合反应,在搅拌下保持 50℃ 24 小时,使聚合反应结束,得到本发明的聚合物 6。得到的聚合物是 $M_w = 26700$ 、 $M_w/M_n = 1.64$ 。

[0348] < 制备例 39 :本发明的聚合物 7 的合成 >

[0349] 边搅拌在制备例 33 中制备的催化剂水溶液 A(0.878g)、在制备例 34 中制备的催化剂水溶液 B(0.273g)、2—溴异丁酸乙酯(0.176g)、离子交换水(9.90g)的混合溶液,边以 25℃、100MMHg 进行减压脱气,然后对体系内进行氮气置换,返回至常压,得到催化剂水溶液 C。边搅拌甲基丙烯酸(2.24g)、甲氧基聚乙二醇一甲基丙烯酸酯(平均 EO 加成摩尔数 25)(11.26g)、离子交换水(4.69g)的混合水溶液,边以 25℃、100MMHg 进行减压脱气,然后对体系内进行氮气置换,返回至常压,得到单体水溶液。在氮气气氛下对单体水溶液加热至 50℃,加入已加热至 50℃的催化剂水溶液 C,开始聚合反应,在搅拌下保持 50℃ 24 小时,使聚合反应结束,得到本发明的聚合物 7。得到的聚合物是 $M_w = 19000$ 、 $M_w/M_n = 1.55$ 。

[0350] < 制备例 40 :比较聚合物 5 的合成 >

[0351] 在具备温度计、搅拌机、滴下装置、氮气导入管以及回流冷却装置的玻璃制反应装置中放入水 1698g,在以 200rpm 进行搅拌的情况下,以 100ML/ 分钟的速度对反应装置内进行氮气置换,同时加热至 80℃。接着在保持反应装置内为 80℃的状态下,用 4 个小时的时间以均匀的速度,向反应装置内滴下在甲氧基聚乙二醇一甲基丙烯酸酯(氧化乙烯的平均加成摩尔数 25)1796g、甲基丙烯酸 204g、3—巯基丙酸 16.7g 中加入离子交换水 500g 得到的混合水溶液,用 5 个小时的时间以均匀的速度,向反应装置内滴下在 10% 过硫酸铵水溶液 230g。在所有的滴下结束后、进而维持 80℃ 1 小时,使聚合反应结束,得到比较聚合物 5。

得到的聚合物是 $M_w = 22500$ 、 $M_w/M_n = 1.83$ 。

[0352] < 制备例 41 : 比较聚合物 6 的合成 >

[0353] 在具备温度计、搅拌机、滴下装置、氮气导入管以及回流冷却装置的玻璃制反应装置中放入水 1700g, 在以 200rpm 进行搅拌的情况下, 以 100ML/ 分钟的速度对反应装置内进行氮气置换, 同时加热至 80℃。接着在保持反应装置内为 50℃ 的状态下, 用 4 个小时的时间以均匀的速度, 向反应装置内滴下在甲氧基聚乙二醇一甲基丙烯酸酯 (氧化乙烯的平均加成摩尔数 25) 1580g、甲基丙烯酸 420g、3-巯基丙酸 14.5g 中加入离子交换水 500g 得到的混合水溶液, 用 5 个小时的时间以均匀的速度, 向反应装置内滴下在 10% 过硫酸铵水溶液 230g。在所有的滴下结束后、进而维持 80℃ 1 小时, 使聚合反应结束, 得到比较聚合物 6。得到的聚合物是 $M_w = 25200$ 、 $M_w/M_n = 1.89$ 。

[0354] < 实施例 11 ~ 14 以及比较例 13 ~ 14 >

[0355] 使用本发明的聚合物 6 (实施例 11 ~ 12)、本发明的聚合物 7 (实施例 13 ~ 14)、比较聚合物 5 (比较例 13)、比较聚合物 6 (比较例 14), 通过下述的砂浆试验 2 的方法, 进行砂浆试验。将结果显示于表 11 ~ 12。

[0356] < 砂浆试验 2 >

[0357] (砂浆配合)

[0358] 砂浆配合是 $C/S/W = 550/1350/220$ (g)。不过,

[0359] C : 普通波特兰水泥 (太平洋水泥社制)

[0360] S : ISO 标准砂 (日本水泥协会制)

[0361] W : 试样的离子交换水溶液

[0362] (砂浆实验环境)

[0363] 实验环境是 : 温度 $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $60\% \pm 10\%$ 。

[0364] (砂浆的制备、流值的测定)

[0365] 量取规定量的聚合物水溶液, 直接以相对于聚合物为 10wt% 的量加入消泡剂 MA-404 (ポゾリス物产制), 进而加入离子交换水, 使其为 220g, 充分均匀溶解。

[0366] 在砂浆的混炼中, 使用在 N-50 搅拌器 (HOBART 公司制) 上安装不锈钢制加热器 (搅拌叶片) 而成的装置, 混炼和砂浆流值的测定步骤以 JIS R5201 (1997) 为基准。不过, 从混炼开始到流值测定的时间控制在 6 分 30 秒以内。

[0367] (砂浆空气量的测定)

[0368] 将约 200ML 砂浆填塞在 500ML 玻璃制量筒内, 向以直径 8MM 的圆杆戳刺的后容器施加振动, 除去粗气泡。进而添加砂浆约 200ML, 同样除去气泡后, 测量体积和重量, 根据其质量和各材料的密度计算空气量。

[0369] [表 11]

[0370]

	使用的聚合物	GPC 分子量测定结果		砂浆试验		
		Mw	Mw / Mn	剂添加量 (wt%/C)	流值 (mm)	空气量 (%)
实施例 11	本发明的聚合物 6	26700	1.64	0.12	220	2.47
实施例 12	本发明的聚合物 6	26700	1.64	0.14	245	2.84
比较例 13	比较聚合物 5	22500	1.83	0.14	223	2.40

[0371] 当比较利用活性自由基聚合得到的本发明的聚合物 6 和利用以往的自由基聚合得到的比较聚合物 5 的砂浆流值时,本发明的聚合物 6 在添加量为 0.14 质量%时流值为 245MM,与此相对,比较聚合物 5 为 223MM。进而,用于得到与比较聚合物 5 同等的流值的必要添加量是 0.12 质量%,可以是比较聚合物 5 的减少 14%的添加量。如上所述,可知利用本发明的活性自由基聚合得到的聚合物具有更出色的水泥分散性能。另外,如果比较本发明的聚合物 6 和比较聚合物 5 的分散度 (Mw/Mn),本发明的聚合物 6 为 1.64,与此相对,比较聚合物 5 为 1.83,可知本发明的聚合物 6 的分子量分布更窄。本发明的聚合物 6 的分子量分布窄,使水泥凝聚的高分子量部分以及对水泥分散性能没有益处的低分子量部分减少,有助于提高水泥分散性能的分子量部分多于比较聚合物 5,所以认为水泥分散性能提高。

[0372] [表 12]

[0373]

	使用的聚合物	GPC 分子量测定结果		砂浆试验		
		Mw	Mw / Mn	剂添加量 (wt%/C)	流值 (mm)	空气量 (%)
实施例 1 3	本发明的聚合物 7	19000	1.55	0.08	217	3.30
实施例 1 4	本发明的聚合物 7	19000	1.55	0.10	252	2.85
比较例 1 4	比较聚合物 6	25200	1.89	0.10	219	3.14

[0374] 当比较利用活性自由基聚合得到的本发明的聚合物 7 和利用以往的自由基聚合得到的比较聚合物 6 的砂浆流值时,本发明的聚合物 7 在添加量为 0.1 质量%时流值为 252MM,与此相对,比较聚合物 6 是 210MM。进而,用于得到与比较聚合物 6 同等的流值的必要添加量是 0.08 质量%,可以是比较聚合物 6 的减少 20%的添加量。如上所述,可知利用本发明的活性自由基聚合得到的聚合物具有更出色的水泥分散性能。另外,如果比较本发明的聚合物 7 和比较聚合物 6 的分散度 (Mw/Mn),本发明的聚合物 7 为 1.55,与此相对,比较聚合物 6 为 1.89,可知本发明的聚合物 7 的分子量分布更窄。本发明的聚合物 7 的分子量分布窄,使水泥凝聚的高分子量部分以及对水泥分散性能没有益处的低分子量部分减少,有助于提高水泥分散性能的分子量部分多于比较聚合物 6,所以水泥分散性能提高。

[0375] < 碲化物化合物的鉴定 >

[0376] 碲化物化合物是根据 ^1H -NMR 及 MS 的测定结果进行鉴定。

[0377] ^1H -NMR: Varian 公司制 400MHz-NMR

[0378] MS(HRMS): 日本电子(株)制的 JMS-600

[0379] < 聚合物的分子量以及分子量分布测定条件 >

[0380] 聚合物的分子量以及分子量分布的测定条件与制备例 1 ~ 32、35 ~ 41 相同。

[0381] < 聚合物的酸值 >

[0382] 聚合物的酸值是,使用平沼产业(株)制的自动滴定装置 COMTITE—550 利用滴定而测定的。酸值的值表示中和 1g 聚合物中含有的酸而需要的氢氧化钾的 Mg 数。在这里,根据中和曲线测定羧酸量,所以特别表示成总羧酸值(下面有时简称为“TCAV”。)。

[0383] < 制备例 42:碲化物化合物的合成 >

[0384] 使金属碲 6.38g(50MMol) 悬浮于 THF50ML 中,在室温下缓慢加入甲基锂(二乙基醚溶液)52.9ML(55MMol)(10 分钟)。搅拌该反应溶液直到金属碲完全消失(20 分钟)。室温下向该反应溶液中添加 1—溴—1—苯基乙烷 11g(60MMol),搅拌 2 小时。减压下蒸馏除去溶剂后,通过减压蒸馏得到浅黄色油状物。通过 MS(HRMS)、¹H—NMR 确认为目的物质。

[0385] < 制备例 43:本发明的聚合物 8 的合成 >

[0386] 在氮气置换的手套箱内,在 80℃下搅拌 2,2'—偶氮双(异丁腈)(0.04Mo1)、在制备例 42 中制备的碲化物化合物(0.04Mo1)、甲氧基聚乙二醇—甲基丙烯酸酯(氧化乙烯的平均加成摩尔数 23)(0.76Mo1)以及甲基丙烯酸(1.558Mo1)20 小时,由此得到本发明的聚合物 8。得到的聚合物是 $M_w = 18300$ 、 $M_w/M_n = 1.37$ 。另外,酸值是 107.4。将 GPC 分析以及 TCAV 的结果显示于表 13。

[0387] < 制备例 44:比较聚合物 7 的制备 >

[0388] 在具备温度计、搅拌机、滴下装置、氮气导入管以及回流冷却装置的玻璃制反应装置中放入水 126.0g,在搅拌下对反应装置内进行氮气置换,在氮气气氛下加热至 80℃。用 4 个小时的时间向反应装置内滴下混合了甲氧基聚乙二醇—甲基丙烯酸酯(氧化乙烯的平均加成摩尔数 23)139.4g、甲基丙烯酸 22.6g、3—巯基乙醇 1.2g、水 40.5g 的单体水溶液,用 5 个小时的时间向反应装置内滴下 5.9 质量%过硫酸铵水溶液 31.5g。在滴下结束后,进而维持 80℃ 1 小时,使聚合反应结束,得到比较聚合物 7。得到的聚合物是 $M_w = 21100$ 、 $M_w/M_n = 1.82$ 。另外,酸值是 98.82。GPC 分析以及 TCAV 的结果显示于表 13。

[0389] [表 13]

[0390]

聚合物	GPC 分子量测定结果		T C A V (KOHmg)	聚合物纯度 (%)
	Mw	Mw / Mn		
本发明的聚合物 8	18300	1.37	102.92	92.3
比较聚合物 7	21100	1.82	98.82	97.4

[0391] < 实施例 15 以及比较例 15 ~ 16 >

[0392] 使用本发明的聚合物 8(实施例 15)、比较聚合物 7(比较例 15)、比较聚合物 7(比较例 16),通过上述的砂浆试验 1 的方法,进行砂浆试验。结果显示于表 14。

[0393] [表 14]

[0394]

	使用的聚合物	剂添加量 (wt% /C)	流值(mm)	空气量(%)
实施例 15	本发明的聚合物 8	0.1	195	1.1

比较例 15	比较聚合物 7	0.1	163	2.6
比较例 16	比较聚合物 7	0.12	195	1.1

[0395] 比较利用活性自由基聚合得到的本发明的聚合物 8 和利用以往的自由基聚合得到的比较聚合物 7 的砂浆流值,本发明的聚合物 8 在添加量为 0.1 质量%时流值为 195MM,与此相对,比较聚合物 7 是 163MM。进而,用于得到与本发明的聚合物 8 同等的流值的必要添加量是 0.12 质量%,需要是本发明的聚合物 8 的增加 20%的添加量。如上所述,可知利用本发明的活性自由基聚合得到的聚合物 8 具有更出色的水泥分散性能。另外,如果比较本发明的聚合物 8 和比较聚合物 7 的分散度 (M_w/M_n),本发明的聚合物 8 为 1.35,与此相对,比较聚合物 7 为 1.82,可知本发明的聚合物 8 的分子量分布更窄。本发明的聚合物 8 的分子量分布窄,使水泥凝聚的高分子量部分以及对水泥分散性能没有益处的低分子量部分减少,有助于提高水泥分散性能的分子量部分多于比较聚合物 7,所以水泥分散性能提高。

[0396] < 制备例 45 :二碲化物的合成 >

[0397] 使金属碲 6.38g (50MMol) 悬浮于 THF50ML 中,室温下缓慢加入甲基锂 (1.14M 二乙基醚溶液) 50ML (57MMol) (10 分钟)。搅拌该反应溶液直到金属碲完全消失 (20 分钟)。在大气气氛下,向该反应溶液加入饱和 NH_4Cl 水溶液 20ML,室温下激烈搅拌约 10 小时。在反应结束后,用二乙基醚萃取目的生成物,用蒸发设备蒸馏除去溶剂。通过蒸馏生成得到的粗产物,由此得到目的二甲基二碲化物。利用 ^1H-NMR 确认是目的物质。

[0398] < 制备例 46 :本发明的聚合物 9 的合成 >

[0399] 在氮气置换的手套箱内,在 60℃ 下搅拌 V—50 (0.267MMol)、在合成例 1 中制备的化合物 (0.534MMol)、在合成例 2 中制备的化合物 (0.534MMol)、甲氧基聚乙二醇—甲基丙烯酸酯 (氧化乙烯的平均加成摩尔数 25) (11.27MMol) 以及甲基丙烯酸 (30.85MMol) 3 小时,由此得到本发明的聚合物 9。将 GPC 分析以及 TCAV 的结果显示于表 15。

[0400] < 制备例 47 :本发明的聚合物 10 的合成 >

[0401] 在氮气置换的手套箱内,在 60℃ 下搅拌 V—50 (0.1594MMol)、在合成例 1 中制备的化合物 (0.3097MMol)、在合成例 2 中制备的化合物 (0.3097MMol)、甲氧基聚乙二醇—甲基丙烯酸酯 (氧化乙烯的平均加成摩尔数 25) (12.09MMol) 以及甲基丙烯酸 (30.97MMol) 3 小时,由此得到本发明的聚合物 10。将 GPC 分析以及 TCAV 的结果显示于表 15。

[0402] < 制备例 48 :比较聚合物 8 的制备 >

[0403] 在具备温度计、搅拌机、滴下装置、氮气导入管以及回流冷却装置的玻璃制反应装置中放入水 1700g,在以 200rpm 进行搅拌的情况下,以 100ML/ 分钟的速度对反应装置内进行氮气置换,同时加热至 80℃。接着在保持反应装置内为 80℃ 的状态下,用 4 个小时的时间以均匀的速度,向反应装置内滴下在甲氧基聚乙二醇—甲基丙烯酸酯 (氧化乙烯的平均加成摩尔数 25) 1580g、甲基丙烯酸 420g、3—巯基丙酸 14.5g 中添加了离子交换水 500g 而成的混合水溶液,用 5 个小时的时间以均匀的速度,向反应装置内滴下 10% 过硫酸铵水溶液 230g。在所有的滴下结束后,进而维持 80℃ 1 小时,使聚合反应结束,得到比较聚合物 8。得到的聚合物是 $M_w = 25200$ 、 $M_w/M_n = 1.89$ 。

[0404] < 制备例 49 :比较聚合物 9 的制备 >

[0405] 在具备温度计、搅拌机、滴下装置、氮气导入管以及回流冷却装置的玻璃制反应装置中放入水 1698g,在以 200rpm 进行搅拌的情况下,以 100ML/ 分钟的速度对反应装置内进

行氮气置换,同时加热至 80℃。接着在保持反应装置内为 50℃的状态下,用 4 个小时的时间以均匀的速度,向反应装置内滴下在甲氧基聚乙二醇一甲基丙烯酸酯(氧化乙烯的平均加成摩尔数 25)1796g、甲基丙烯酸 204g、3-巯基丙酸 16.7g 中添加了离子交换水 500g 而成的混合水溶液,用 5 个小时的时间以均匀的速度,向反应装置内滴下 10%过硫酸铵水溶液 230g。在所有的滴下结束后,进而维持 80℃ 1 小时,使聚合反应结束,得到比较聚合物 9。得到的聚合物是 $M_w = 22500$ 、 $M_w/M_n = 1.83$ 。

[0406] [表 15]

[0407]

聚合物	GPC 分子量测定结果		T C A V (KOHmg)	聚合物纯度 (%)
	Mw	Mw / Mn		
本发明的聚合物 9	26700	1.55	107.15	91.0
本发明的聚合物 10	27300	1.62	64.4	94.0
比较聚合物 8	25200	1.89	107.4	96.6
比较聚合物 9	22500	1.83	66.05	95.7

[0408] <实施例 16 ~ 19 以及比较例 17 ~ 18>

[0409] 使用本发明的聚合物 9(实施例 16 ~ 17)、本发明的聚合物 10(实施例 18 ~ 19)、比较聚合物 8(比较例 17)、比较聚合物 9(比较例 18),通过上述的砂浆试验 2 的方法,进行砂浆试验。结果显示于表 16 ~ 17。

[0410] [表 16]

[0411]

	使用的聚合物	GPC 分子量测定结果		砂浆试验		
		Mw	Mw / Mn	剂添加量 (wt%/C)	流值 (mm)	空气量 (%)
实施例 16	本发明的聚合物 9	26700	1.55	0.07	217	3.30
实施例 17	本发明的聚合物 9	26700	1.55	0.10	255	2.85
比较例 17	比较聚合物 8	25200	1.89	0.10	219	3.14

[0412] 比较利用活性自由基聚合得到的本发明的聚合物 9 和利用以往的自由基聚合得到的比较聚合物 8 的砂浆流值,本发明的聚合物 9 在添加量为 0.1 质量%时流值为 225MM,与此相对,比较聚合物 8 是 219MM。进而,用于得到与比较聚合物 8 同等的流值的必要添加量是 0.07 质量%,可以是比较聚合物 8 的减少 30%的添加量。如上所述,可知利用本发明的活性自由基聚合得到的聚合物具有更出色的水泥分散性能。另外,如果比较本发明的聚合物 9 和比较聚合物 8 的分散度 (M_w/M_n),本发明的聚合物 9 为 1.55,与此相对,比较聚合物 8 为 1.89,可知本发明的聚合物 9 的分子量分布更窄。本发明的聚合物 9 的分子量分布窄,使水泥凝聚的高分子量部分以及对水泥分散性能没有益处的低分子量部分减少,有助于提高水泥分散性能的分子量部分多于比较聚合物 8,所以水泥分散性能提高。

[0413] [表 17]

[0414]

	使用的聚合物	G P C 分子量测定结果		砂浆试验		
		Mw	Mw / Mn	剂添加量 (wt%/C)	流值 (mm)	空气量 (%)
实施例 1 8	本发明的聚合物 1 0	27300	1.62	0.11	220	2.40
实施例 1 9	本发明的聚合物 1 0	27300	1.62	0.14	265	2.61
比较例 1 8	比较聚合物 9	22500	1.83	0.14	223	2.40

[0415] 比较利用活性自由基聚合得到的本发明的聚合物 10 和利用以往的自由基聚合得到的比较聚合物 9 的砂浆流值,本发明的聚合物 10 在添加量为 0.14 质量%时流值为 265MM,与此相对,比较聚合物 9 是 223MM。进而,用于得到与比较聚合物 9 同等的流值的必要添加量是 0.11 质量%,可以是比较聚合物 9 的减少 21%的添加量。如上所述,可知利用本发明的活性自由基聚合得到的聚合物具有更出色的水泥分散性能。另外,当比较本发明的聚合物 10 和比较聚合物 9 的分散度 (Mw/Mn) 时,本发明的聚合物 10 为 1.62,与此相对,比较聚合物 9 为 1.83,可知本发明的聚合物 10 的分子量分布更窄。本发明的聚合物 10 的分子量分布窄,使水泥凝聚的高分子量部分以及对水泥分散性能没有益处的低分子量部分减少,有助于提高水泥分散性能的分子量部分多于比较聚合物 9,所以水泥分散性能提高。