

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5559192号
(P5559192)

(45) 発行日 平成26年7月23日 (2014. 7. 23)

(24) 登録日 平成26年6月13日 (2014. 6. 13)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 290/06 (2006. 01)

C O 8 F 290/06

C O 8 F 2/10 (2006. 01)

C O 8 F 2/10

C O 4 B 24/26 (2006. 01)

C O 4 B 24/26

E

請求項の数 21 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2011-540001 (P2011-540001)
 (86) (22) 出願日 平成21年11月25日 (2009. 11. 25)
 (65) 公表番号 特表2012-511095 (P2012-511095A)
 (43) 公表日 平成24年5月17日 (2012. 5. 17)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/065788
 (87) 国際公開番号 W02010/076095
 (87) 国際公開日 平成22年7月8日 (2010. 7. 8)
 審査請求日 平成24年11月22日 (2012. 11. 22)
 (31) 優先権主張番号 08170989.1
 (32) 優先日 平成20年12月8日 (2008. 12. 8)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 503343336
 コンストラクション リサーチ アンド
 テクノロジー ゲーエムベーハー
 Construction Research
 & Technology GmbH
 ドイツ連邦共和国 デー-83308 ト
 ロストベルク、ドクトル-アルベルト-フ
 ランク-シュトラッセ 32
 Dr. -Albert-Frank-St
 rasse 32, D-83308 T
 rostberg, Germany
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半連続的に運転されるコポリマーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

計量供給装置と接続された重合反応器を包含する重合装置中での半連続的な運転様式におけるコポリマーの製造方法であって、その際、酸モノマーを計量供給装置に、並びにポリエーテルマクロモノマー、酸モノマー及び水を重合反応器にそのつど装入し、酸モノマーを計量供給装置から重合反応器に計量供給し、重合反応器への酸モノマーの計量供給の前及び／又は計量供給の間に、ラジカル重合開始剤を重合反応器に導入し、その結果、重合反応器中で、酸モノマー及びポリエーテルマクロモノマーがコポリマーの形成下でラジカル重合によって反応させられる水性媒体が形成され、総じて使用される酸モノマー対総じて使用されるポリエーテルマクロモノマーのモル比が 20 : 1 ~ 1 : 1 であり、重合反

10

【請求項 2】

総じて計量供給される酸モノマーの少なくとも 85 モル%を一定の計量供給速度又は限られた範囲で変化する計量供給速度で 7 ~ 17 分以内に計量供給し、その際、限られた範囲で変化する計量供給速度とは、最大添加速度が最小添加速度より最大で 1 . 7 倍高いこ

20

とを意味する、ことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

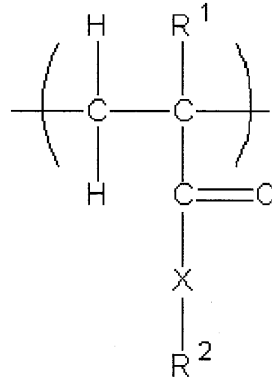
【請求項 3】

前記限られた範囲で変化する計量供給速度が、最大添加速度が最小添加速度より最大で 1.15 倍高いことを意味する、ことを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

酸モノマーの反応によって、一般式 (I a)、(I b)、(I c) 及び / 又は (I d) 【化 1】

(Ia)



10

[式中、

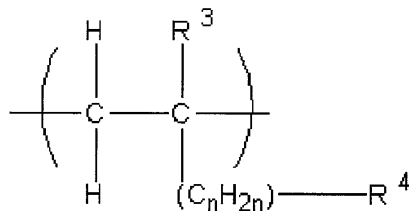
R^1 は、同じであるか又は異なっており、並びに H 及び / 又は非分岐あるいは分岐した $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル基によって表され；

X は、同じであるか又は異なっており、並びに $\text{NH} - (\text{C}_n\text{H}_{2n})$ 、その際、 $n = 1, 2, 3$ 又は 4、及び / 又は $\text{O} - (\text{C}_n\text{H}_{2n})$ 、その際、 $n = 1, 2, 3$ 又は 4、及び / 又は存在しない単位によって表され；

R^2 は、同じであるか又は異なっており、並びに OH 、 SO_3H 、 PO_3H_2 、 $\text{O} - \text{PO}_3\text{H}_2$ 及び / 又はパラ置換 $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$ によって表され、但し、 X が存在しない単位である場合、 R^2 は OH によって表される]、

【化 2】

(Ib)



[式中、

R^3 は、同じであるか又は異なっており、並びに H 及び / 又は非分岐あるいは分岐した $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル基によって表され；

$n = 0, 1, 2, 3$ 又は 4、

R^4 は、同じであるか又は異なっており、並びに SO_3H 、 PO_3H_2 、 $\text{O} - \text{PO}_3\text{H}_2$ 及び / 又はパラ置換されて存在する $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$ によって表される]、

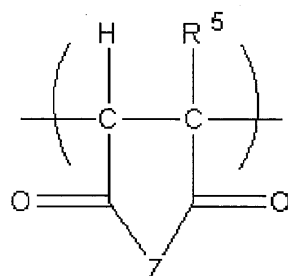
20

30

40

【化 3】

(lc)



10

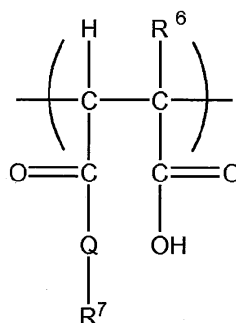
[式中、

R^5 は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ -アルキル基によって表され；

Zは、同じであるか又は異なっており、並びにO及び/又はNHによって表される]、

【化 4】

(ld)



20

[式中、

R^6 は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ -アルキル基によって表され；

Qは、同じであるか又は異なっており、並びにNH及び/又はOによって表され；

R^7 は、同じであるか又は異なっており、並びにH、 $(C_nH_{2n})-SO_3H$ 、その際、 $n = 0, 1, 2, 3$ 又は4、 $(C_nH_{2n})-OH$ 、その際、 $n = 0, 1, 2, 3$ 又は4； $(C_nH_{2n})-PO_3H_2$ 、その際、 $n = 0, 1, 2, 3$ 又は4、 $(C_nH_{2n})-OPO_3H_2$ 、その際、 $n = 0, 1, 2, 3$ 又は4、 $(C_6H_4)-SO_3H$ 、 $(C_6H_4)-PO_3H_2$ 、 $(C_6H_4)-OPO_3H_2$ 及び/又は $(C_mH_{2m})_e-O-(A'O)-R^9$ 、その際、 $m = 0, 1, 2, 3$ 又は4、 $e = 0, 1, 2, 3$ 又は4、 $A' = C_{x'}H_{2x'}$ 、その際、 $x' = 2, 3, 4$ 又は5及び/又は $CH_2C(C_6H_5)H-$ 、 $x' = 1 \sim 350$ の整数、その際、 R^9 は、同じであるか又は異なっており、並びに非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ -アルキル基によって表される] に従った構造単位をコポリマー中で作製することを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

30

40

【請求項 5】

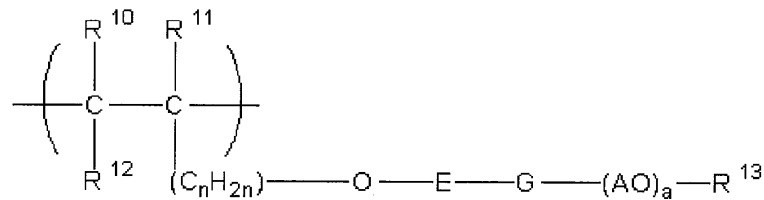
酸モノマーとして、メタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸の半エステル又はこれらの成分の複数のものからの混合物を使用することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

ポリエーテルマクロモノマーの反応によって、一般式 (II a)、(II b) 及び/又は (II c)

【化5】

(IIa)



[式中、

R^{10} 、 R^{11} 並びに R^{12} は、そのつど同じであるか又は異なっており、かつ互いに無関係にH及び/又は非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ -アルキル基によって表され；

Eは、同じであるか又は異なっており、並びに非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_6$ -アルキレン基、シクロヘキシレン基、 $CH_2 - C_6H_{10}$ 、オルト、メタあるいはパラ置換されて存在する C_6H_4 及び/又は存在しない単位によって表され；

Gは、同じであるか又は異なっており、並びにO、NH及び/又はCO-NHによって表され、但し、Eが存在しない単位である場合、Gは存在しない単位としても存在し；

Aは、同じであるか又は異なっており、並びに C_xH_{2x} 、その際、 $x = 2, 3, 4$ 及び/又は5及び/又は $CH_2CH(C_6H_5)$ によって表され；

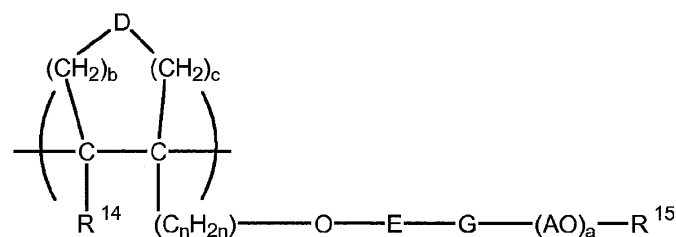
nは、同じであるか又は異なっており、並びに0、1、2、3、4及び/又は5によって表され；

aは、同じであるか又は異なっており、2～350の整数によって表され；

R^{13} は、同じであるか又は異なっており、H、非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ -アルキル基、CO-NH₂、及び/又はCOCH₃によって表される]、

【化6】

(IIb)



[式中、

R^{14} は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ -アルキル基によって表され；

Eは、同じであるか又は異なっており、並びに非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_6$ -アルキレン基、シクロヘキシレン基、 $CH_2 - C_6H_{10}$ 、オルト、メタあるいはパラ置換されて存在する C_6H_4 及び/又は存在しない単位によって表され；

Gは、同じであるか又は異なっており、並びに存在しない単位、O、NH及び/又はCO-NHによって表され、但し、Eが存在しない単位である場合、Gは存在しない単位としても存在し；

Aは、同じであるか又は異なっており、並びに C_xH_{2x} 、その際、 $x = 2, 3, 4$ 及び/又は5及び/又は $CH_2CH(C_6H_5)$ によって表され；

nは、同じであるか又は異なっており、並びに0、1、2、3、4及び/又は5によって表され；

aは、同じであるか又は異なっており、並びに2～350の整数によって表され；

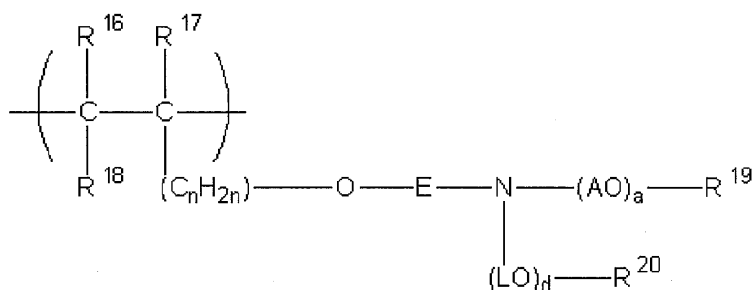
Dは、同じであるか又は異なっており、並びに存在しない単位、NH及び/又はOによって表され、但し、Dが存在しない単位である場合、 $b = 0, 1, 2, 3$ 又は4並びに $c =$

0、1、2、3又は4、その際、 $b + c = 3$ 又は4であり、かつ但し、DがNH及び/又はOである場合： $b = 0、1、2$ 又は3、 $c = 0、1、2$ 又は3、その際、 $b + c = 2$ 又は3であり；

R^{15} は、同じであるか又は異なっており、並びにH、非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ -アルキル基、 $CO-NH_2$ 、及び/又は $COCH_3$ によって表される]、

【化7】

(IIc)



10

[式中、

R^{16} 、 R^{17} 並びに R^{18} は、そのつど同じであるか又は異なっており、かつ互いに無関係にH及び/又は非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ -アルキル基によって表され；

20

Eは、同じであるか又は異なっており、並びに非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_6$ -アルキレン基、シクロヘキシレン基、 $CH_2 - C_6H_{10}$ 及び/又はオルト、メタあるいはパラ置換されて存在する C_6H_4 によって表され；

Aは、同じであるか又は異なっており、並びに C_xH_{2x} 、その際、 $x = 2、3、4$ 及び/又は5及び/又は $CH_2CH(C_6H_5)$ によって表され；

nは、同じであるか又は異なっており、並びに0、1、2、3、4及び/又は5によって表され；

Lは、同じであるか又は異なっており、並びに C_xH_{2x} 、その際、 $x = 2、3、4$ 及び/又は5及び/又は $CH_2 - CH(C_6H_5)$ によって表され；

aは、同じであるか又は異なっており、並びに2～350の整数によって表され；

30

dは、同じであるか又は異なっており、並びに1～350の整数によって表され；

R^{19} は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ -アルキル基によって表され、

R^{20} は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐 $C_1 \sim C_4$ -アルキル基によって表される]に従った構造単位をコポリマー中で作製することを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記一般式(IIa)において、aは、同じであるか又は異なっており、10～200の整数によって表される、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

40

ポリエーテルマクロモノマーとして、オキシアルキレン基の繰り返し単位数が、算術平均値で4～340であるビニルエーテルを使用することを特徴とする、請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

ビニルエーテルが、アルコキシ化1，4-ジヒドロキシブチル-1-ビニルエーテルとして存在することを特徴とする、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記アルコキシ化1，4-ジヒドロキシブチル-1-ビニルエーテルのオキシアルキレン基の繰り返し単位数が、算術平均値で7～300であることを特徴とする、請求項9に記載の方法。

50

【請求項 1 1】

ポリエーテルマクロモノマーとして、アルコキシ化イソプレノール及び／又はアルコキシ化（メタ）アリルアルコール及び／又はビニル化メチルポリアルキレングリコールを使用することを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記アルコキシ化イソプレノール及び／又はアルコキシ化（メタ）アリルアルコール及び／又はビニル化メチルポリアルキレングリコールのオキシアルキレン基の繰返し単位数が、そのつど算術平均値 4 ～ 3 0 0 であることを特徴とする、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

水性媒体を、反応中に冷却することを特徴とする、請求項 1 から 1 2 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 4】

H_2O_2 を含有するレドックス開始剤系をラジカル重合開始剤として使用し、かつ酸モノマーの計量供給前に水性媒体の pH 値は 4 . 6 ～ 1 4 . 0 であり、並びに水性媒体の温度は 5 ～ 5 0 であり、かつ総じて計量供給される酸モノマーの 7 0 モル % の計量供給後に水性媒体の pH 値は 4 . 8 ～ 6 . 2 であり、並びに水性媒体の温度は 2 0 ～ 7 0 であることを特徴とする、請求項 1 から 1 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 5】

酸モノマーの計量供給前に水性媒体の温度は 1 0 ～ 2 9 であり、かつ総じて計量供給される酸モノマーの 7 0 モル % の計量供給後に水性媒体の温度は 2 0 ～ 4 9 であることを特徴とする、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

ラジカル重合開始剤として、還元剤と一緒に用いられる、 $H_2O_2 / FeSO_4$ を含有するレドックス開始剤系を使用し、その際、還元剤は、亜硫酸ナトリウム、2 - ヒドロキシ - 2 - スルフィナト酢酸の二ナトリウム塩、2 - ヒドロキシ - 2 - スルホナト酢酸の二ナトリウム塩、ナトリウムヒドロキシメタンスルフィネート、アスコルビン酸及び／又はイソアスコルビン酸の形態で存在することを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 7】

水性媒体が、水溶液の形態で存在することを特徴とする、請求項 1 から 1 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 8】

総じてコポリマーの全ての構造単位の少なくとも 4 5 モル % を、酸モノマー及びポリエーテルマクロモノマーの重合導入によって作製することを特徴とする、請求項 1 から 1 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 9】

溶解された形態で存在する連鎖移動剤を、重合反応器に導入することを特徴とする、請求項 1 から 1 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 から 1 9 までのいずれか 1 項に記載の方法に従って製造可能なコポリマー。

【請求項 2 1】

水硬性結合剤用及び／又は潜在水硬性結合剤用の分散剤としての、請求項 2 0 に記載のコポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

発明の詳細な説明

本発明は、コポリマーの製造方法、該コポリマー並びに該コポリマーの使用に関する。

【0 0 0 2】

粉末状の無機物質又は有機物質、例えばクレー、シリケート粉末、チョーク、カーボンブラック、岩粉及び水硬性結合剤の水性スラリーを、それらの加工性、すなわち混練性、塗布性、噴霧性、ポンプ圧送性又は流動性の改善のために、しばしば、分散剤の形態の添加剤に混ぜることが公知である。この種の添加剤は、固体凝集物を裂開し、形成された粒子を分散させ、かつ、このようにして加工性を改善することができるこの効果はまた、殊に、水硬性結合剤、例えばセメント、石灰、石膏又は硬石膏を含む建材混合物の製造に際して適切に利用される。

【0003】

上述の結合剤を基礎とするこれらの建材混合物を、すぐに使用できる、加工可能な形態に変えるために、一般に、後続の水和工程もしくは硬化工程におけるよりずっと多くの混水量が必要である。過剰量の、後で気化する水によって形成される、コンクリート体における空隙部分が、機械的な強度及び安定性を著しく悪化させる。

【0004】

所定の加工コンシステンシーの場合にこの過剰の水分を減少させるために及び／又は所定の水／結合剤 - 比の場合に加工性を改善するために、一般的に減水剤又は流動化剤と呼ばれる添加剤が使用される。この種の作用物質として、実際には、殊に、酸モノマーとポリエーテルマクロモノマーとのラジカル共重合によって製造されるコポリマーが使用される。

【0005】

実際には、共重合は、たいていの場合、半回分式で行われる。WO2005/075529は、上記コポリマーの半連続的な製造方法を記載し、該方法では、ポリエーテルマクロモノマーが装入され、引き続き、酸モノマーが徐々に装入物に計量供給される。この記載される方法はすでにコストが安く、かつ方法生成物として高性能流動化剤が得られるにも関わらず、依然として、該方法の経済性並びに方法生成物の品質をなお一層改善する試みが行われている。

【0006】

それゆえ本発明の基礎を成している課題は、水硬性結合剤用の分散剤として、特に流動化剤として、良好な性能を示すコポリマーの経済的な製造方法を提供することである。

【0007】

該課題の解決手段は、計量供給装置と接続された重合反応器を包含する重合装置中での半連続的な運転様式におけるコポリマーの製造方法であって、その際、酸モノマーを計量供給装置に、並びにポリエーテルマクロモノマー、酸モノマー及び水を重合反応器にそのつど装入し、酸モノマーを計量供給装置から重合反応器に計量供給し、重合反応器への酸モノマーの計量供給の前及び／又は計量供給の間に、ラジカル重合開始剤を重合反応器に導入し、その結果、重合反応器中で、酸モノマー及びポリエーテルマクロモノマーがコポリマーの形成下でラジカル重合によって反応させられる水性媒体が形成され、総じて使用される酸モノマー対総じて使用されるポリエーテルマクロモノマーのモル比が20:1~1:1であり、重合反応器に装入された酸モノマー対重合反応器に計量供給された酸モノマーのモル比が10:1~1:10であり、かつ酸モノマーの計量供給を、総じて計量供給される酸モノマーの少なくとも70モル%が一定の計量供給速度又は限られた範囲で変化する計量供給速度で5~19分以内に計量供給されるという条件下で行い、その際、限られた範囲で変化する計量供給速度とは、最大添加速度が最小添加速度より最大で3倍高いことを意味する、半連続的な運転様式におけるコポリマーの製造方法である。

【0008】

酸モノマーは、ラジカル共重合可能な、少なくとも1個の酸官能基を含み、かつ水性媒体中で酸として反応する、少なくとも1個の炭素二重結合を有するモノマーと解されるべきである。さらに酸モノマーは、ラジカル共重合可能な、加水分解反応に基づき水性媒体中で少なくとも1個の酸官能基を形成し、かつ水性媒体中で酸として反応する、少なくとも1個の炭素二重結合を有するモノマーと解されるべきである（例：無水マレイン酸又は塩基性加水分解エステル、例えばエチルアクリレート）。本発明の意味におけるポリエー

10

20

30

40

50

テルマクロモノマーは、少なくとも1個の炭素二重結合を有するラジカル共重合可能な化合物であり、該化合物は、少なくとも2個のエーテル酸素原子を有し、それも特に、コポリマー中に含まれるポリエーテルマクロモノマー構造単位が、少なくとも2個のエーテル酸素原子を含む側鎖を持つという条件で有する。

【0009】

本発明により、高品質のコポリマー生成物が、特に経済的な仕方で製造されることができる。コポリマー生成物の良好な品質は、ポリマー鎖全体にわたるモノマー単位の明らにより均一な分布と、ひいては明らかに改善された計量供給効率並びに適用技術的な特性、例えば減水性及び加工性の維持に根ざしている。

【0010】

方法の経済性は、殊に、短い計量供給時間と結び付いた素早い反応時間から生まれる。単位時間当たり、より多くのバッチで運転させることができ、それによって対応する装置中で、明らかに高い量のコポリマーを製造することができる。

【0011】

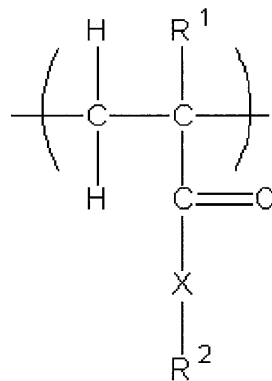
本発明の有利な一実施形態において、総じて計量供給される酸モノマーの少なくとも85モル%が一定の計量供給速度又は限られた範囲で変化する計量供給速度で7～17分以内に計量供給され、その際、限られた範囲で変化する計量供給速度とは、最大添加速度が最小添加速度より最大で1.7倍高い、有利には最大で1.15倍高いことを意味する。実際には、たいいていの場合、一定の計量供給速度で処理される。

【0012】

一般に、酸モノマーの反応によって、一般式(Ia)、(Ib)、(Ic)及び/又は(I d)

【化1】

(Ia)



[式中、

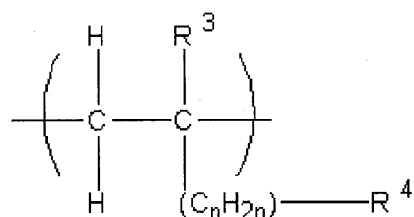
R^1 は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐あるいは分岐した $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル基によって表され；

Xは、同じであるか又は異なっており、並びに $\text{NH}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ 、その際、 $n=1, 2, 3$ 又は4、及び/又は $\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ 、その際、 $n=1, 2, 3$ 又は4、及び/又は存在しない単位によって表され；

R^2 は、同じであるか又は異なっており、並びにOH、 SO_3H 、 PO_3H_2 、 $\text{O}-\text{PO}_3\text{H}_2$ 及び/又はパラ置換 $\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ によって表され、但し、Xが存在しない単位である場合、 R^2 はOHによって表される]、

【化 2】

(1b)



10

[式中、

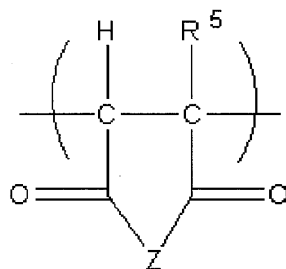
R^3 は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐あるいは分岐した $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル基によって表され；

$n = 0、1、2、3$ 又は4、

R^4 は、同じであるか又は異なっており、並びに SO_3H 、 PO_3H_2 、 $\text{O}-\text{PO}_3\text{H}_2$ 及び/又はパラ置換されて存在する $\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ によって表される]、

【化 3】

(1c)



20

[式中、

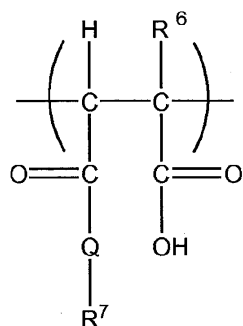
R^5 は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐あるいは分岐した $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル基によって表され；

Zは、同じであるか又は異なっており、並びにO及び/又はNHによって表される]、

30

【化 4】

(1d)



40

[式中、

R^6 は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐あるいは分岐した $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル基によって表され；

Qは、同じであるか又は異なっており、並びにNH及び/又はOによって表され；

R^7 は、同じであるか又は異なっており、並びにH、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{SO}_3\text{H}$ 、その際、 $n = 0、1、2、3$ 又は4、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{OH}$ 、その際、 $n = 0、1、2、3$ 又は4； $(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、その際、 $n = 0、1、2、3$ 又は4、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、

50

その際、 $n = 0, 1, 2, 3$ 又は 4 、 $(C_6H_4) - SO_3H$ 、 $(C_6H_4) - PO_3H_2$ 、 $(C_6H_4) - OPO_3H_2$ 及び / 又は $(C_mH_{2m})_e - O - (A'O) - R^9$ 、その際、 $0, 1, 2, 3$ 又は 4 、 $e = 0, 1, 2, 3$ 又は 4 、 $A' = C_{x'}H_{2x'}$ 、その際、 $x' = 2, 3, 4$ 又は 5 及び / 又は $CH_2C(C_6H_5)H -$ 、 $= 1 \sim 350$ の整数、その際、 R^9 は、同じであるか又は異なっており、並びに非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ - アルキル基によって表される] に従った構造単位がコポリマー中で作製される。

【0013】

たいてい、酸モノマーとして、メタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸の半エステル又はこれらの成分の複数のものからの混合物が使用される。
pH 値に応じて、酸モノマー構造単位は、塩として脱プロトン化された形態で存在してもよく、その際、そのとき対イオンとして代表的なものは Na^+ 、 K^+ 並びに Ca^{2+} である。

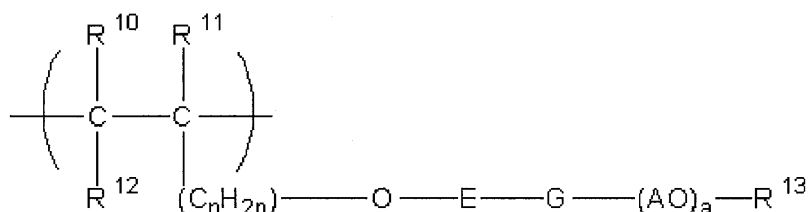
10

【0014】

たいてい、ポリエーテルマクロモノマーの反応によって、一般式 (IIa)、(IIb) 及び / 又は (IIc)

【化5】

(IIa)



20

[式中、

R^{10} 、 R^{11} 並びに R^{12} は、そのつど同じであるか又は異なっており、かつ互いに無関係に H 及び / 又は非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ - アルキル基によって表され；

E は、同じであるか又は異なっており、並びに非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_6$ - アルキレン基、シクロヘキシル基、 $CH_2 - C_6H_{10}$ 、オルト、メタあるいはパラ置換されて存在する C_6H_4 及び / 又は存在しない単位によって表され；

30

G は、同じであるか又は異なっており、並びに O 、 NH 及び / 又は $CO - NH$ によって表され、但し、 E が存在しない単位である場合、 G は存在しない単位としても存在し；

A は、同じであるか又は異なっており、並びに C_xH_{2x} 、その際、 $x = 2, 3, 4$ 及び / 又は 5 (有利には $x = 2$) 及び / 又は $CH_2CH(C_6H_5)$ によって表され；

n は、同じであるか又は異なっており、並びに $0, 1, 2, 3, 4$ 及び / 又は 5 によって表され；

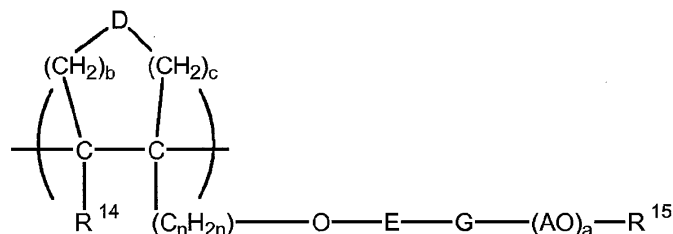
a は、同じであるか又は異なっており、並びに $2 \sim 350$ (有利には $10 \sim 200$) の整数によって表され；

R^{13} は、同じであるか又は異なっており、並びに H 、非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ - アルキル基、 $CO - NH_2$ 、及び / 又は $COCH_3$ によって表される]、

40

【化6】

(IIb)



50

[式中、

R^{14} は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ -アルキル基によって表され；

Eは、同じであるか又は異なっており、並びに非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_6$ -アルキレン基、シクロヘキシル基、 $CH_2 - C_6H_{10}$ 、オルト、メタあるいはパラ置換されて存在する C_6H_4 及び/又は存在しない単位によって表され；

Gは、同じであるか又は異なっており、並びに存在しない単位、O、NH及び/又はCO-NHによって表され、但し、Eが存在しない単位である場合、Gは存在しない単位としても存在し；

Aは、同じであるか又は異なっており、並びに C_xH_{2x} 、その際、 $x = 2, 3, 4$ 及び/又は5及び/又は $CH_2CH(C_6H_5)$ によって表され；

nは、同じであるか又は異なっており、並びに0、1、2、3、4及び/又は5によって表され；

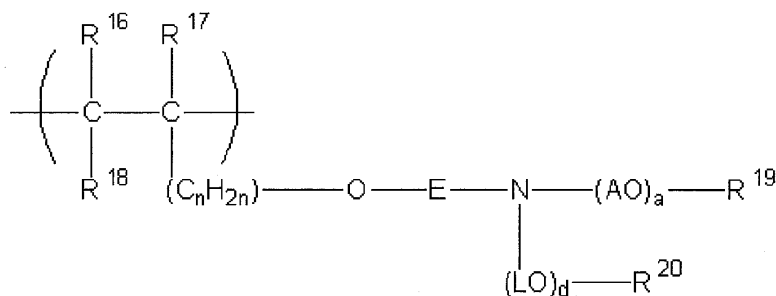
aは、同じであるか又は異なっており、並びに2～350の整数によって表され；

Dは、同じであるか又は異なっており、並びに存在しない単位、NH及び/又はOによって表され、但し、Dが存在しない単位である場合、 $b = 0, 1, 2, 3$ 又は4並びに $c = 0, 1, 2, 3$ 又は4、その際、 $b + c = 3$ 又は4であり、かつ但し、DがNH及び/又はOである場合： $b = 0, 1, 2$ 又は3、 $c = 0, 1, 2$ 又は3、その際、 $b + c = 2$ 又は3であり；

R^{15} は、同じであるか又は異なっており、並びにH、非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ -アルキル基、CO-NH₂、及び/又はCOCH₃によって表される]、

【化7】

(IIc)



[式中、

R^{16} 、 R^{17} 並びに R^{18} は、そのつど同じであるか又は異なっており、かつ互いに無関係にH及び/又は非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ -アルキル基によって表され；

Eは、同じであるか又は異なっており、並びに非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_6$ -アルキレン基、シクロヘキシル基、 $CH_2 - C_6H_{10}$ 及び/又はオルト、メタあるいはパラ置換されて存在する C_6H_4 によって表され；

Aは、同じであるか又は異なっており、並びに C_xH_{2x} 、その際、 $x = 2, 3, 4$ 及び/又は5及び/又は $CH_2CH(C_6H_5)$ によって表され；

nは、同じであるか又は異なっており、並びに0、1、2、3、4及び/又は5によって表され；

Lは、同じであるか又は異なっており、並びに C_xH_{2x} 、その際、 $x = 2, 3, 4$ 及び/又は5及び/又は $CH_2 - CH(C_6H_5)$ によって表され；

aは、同じであるか又は異なっており、並びに2～350の整数によって表され；

dは、同じであるか又は異なっており、並びに1～350の整数によって表され；

R^{19} は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ -アルキル基によって表され、

R^{20} は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐 $C_1 \sim C_4$ -アルキル

基によって表される] に従った構造単位がコポリマー中で作製される。

【 0 0 1 5 】

一般に、ポリエーテルマクロモノマーとして、有利には算術平均値 4 ~ 3 4 0 のオキシアルキレン基を有するビニルエーテルが使用される。

【 0 0 1 6 】

頻繁に、該ビニルエーテルは、有利には算術平均値 7 ~ 3 0 0 のオキシアルキレン基を有するアルコキシ化 1 , 4 - ジヒドロキシブチル - 1 - ビニルエーテルとして存在する。

【 0 0 1 7 】

あまり有利でない一実施形態において、ポリエーテルマクロモノマーとして、有利にはそのつど算術平均値 4 ~ 3 0 0 のオキシアルキレン基を有する、アルコキシ化イソプレノール及び / 又はアルコキシ化 (メタ) アリルアルコール及び / 又はビニル化メチルポリアルキレングリコール及び / 又はアルコキシ化ジエチレングリコールも使用してよい。

【 0 0 1 8 】

ポリエーテルマクロモノマーのアルコキシ単位は、一般に、エトキシ基として又は、エトキシ基及びプロポキシ基とからの混合物として存在する (これらのポリエーテルマクロモノマーは、相応するモノマーアルコールのエトキシ化もしくはプロポキシ化から得られる) 。

【 0 0 1 9 】

適切には、水性媒体は反応の間に冷却される。

【 0 0 2 0 】

たいていの場合、 H_2O_2 を含有するレドックス開始剤系がラジカル重合開始剤として使用され、その際、酸モノマーの計量供給前に水性媒体の pH 値は 4 . 6 ~ 1 4 . 0 であり、並びに水性媒体の温度は 5 ~ 5 0 であり、かつ総じて計量供給される酸モノマーの 7 0 モル % の計量供給後に水性媒体の pH 値は 4 . 8 ~ 6 . 2 であり、並びに水性媒体の温度は 2 0 ~ 7 0 である。

【 0 0 2 1 】

典型的には、酸モノマーの計量供給前に水性媒体の温度は 1 0 ~ 2 9 、有利には 1 5 ~ 2 5 であり、かつ総じて計量供給される酸モノマーの 7 0 モル % の計量供給後に 2 0 ~ 4 9 、有利には 2 5 ~ 3 9 である。

【 0 0 2 2 】

頻繁に、ラジカル重合開始剤として、還元剤と一緒に用いられる、 $H_2O_2 / FeSO_4$ を含有するレドックス開始剤系が使用され、その際、還元剤は、有利には亜硫酸ナトリウム、2 - ヒドロキシ - 2 - スルフィナト酢酸の二ナトリウム塩、2 - ヒドロキシ - 2 - スルホナト酢酸の二ナトリウム塩、ナトリウムヒドロキシメタンスルフィネート、アスコルビン酸及び / 又はイソアスコルビン酸の形態で存在する。

【 0 0 2 3 】

一般に、水性媒体は、水溶液の形態で存在する。

【 0 0 2 4 】

たいていの場合、総じて、コポリマーの全ての構造単位の少なくとも 4 5 モル % 、有利には少なくとも 8 0 モル % が、酸モノマー及びポリエーテルマクロモノマーの重合導入によって作製される。

【 0 0 2 5 】

頻繁に、有利には溶解された形態で存在する連鎖移動剤が、重合反応器に導入される。

【 0 0 2 6 】

本発明はまた、前述の方法に従って製造可能なコポリマーに関する。

【 0 0 2 7 】

そのうえ本発明は、水硬性結合剤用及び / 又は潜在水硬性結合剤用の分散剤としてのこのコポリマーの使用に関する。本発明によるコポリマーは、例えばまた (殊に脱水された形態で) 、セメント製品用の添加剤 (純粋なポルトランドセメントもしくは複合セメントのための粉碎助剤及び " 減水剤 ") として使用されることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 8 】

以下で、本発明を、実施例を手がかりに詳説する。

【 0 0 2 9 】

合成例

- 攪拌機、pH電極及び複数の供給装置が備え付けられた - ガラス反応器に、脱イオン水 1 5 0 g 及びビニルオキシブチルポリエチレングリコール - 5 8 0 0 (4 - ヒドロキシブチル - 1 - モノビニルエーテルに 1 2 9 モルのエチレンオキシドを付加した生成物) 1 5 0 g を装入し、かつ 2 0 の重合開始温度に冷却した (装入物) 。

【 0 0 3 0 】

別個の供給容器中で、アクリル酸 7 . 8 5 g を、脱イオン水 1 8 . 0 8 g と均一に混合した。引き続き、無水マレイン酸 1 . 5 2 g をこの混合物中で溶解し、かつ 5 0 % の水酸化カリウム溶液 2 . 8 8 g を添加した (溶液 A) 。

【 0 0 3 1 】

平行して、水中での B r u e g g o l i t ^(R) E 0 1 (B r u e g g e m a n n C h e m i c a l s G m b H 社の市販製品) の 6 % の溶液を製造した (溶液 B) 。

【 0 0 3 2 】

攪拌及び冷却下で、まず溶液 A の 1 5 . 2 g を装入物に加え、その後、3 - メルカプトプロピオン酸 0 . 9 g を残りの溶液に加えた。

【 0 0 3 3 】

引き続き、順々に、3 - メルカプトプロピオン酸 0 . 3 g 、硫酸鉄 (I I) 七水和物 0 . 0 5 9 g 及び過酸化水素 0 . 4 5 g (水中で 5 0 % の溶液) を装入混合物に加えた。同時に、攪拌された装入物への溶液 A 及び溶液 B の添加を開始し、この際、溶液を、9 8 . 0 g / h の一定の添加速度で 1 0 分にわたって添加した。

【 0 0 3 4 】

平行して溶液 B を、2 5 . 7 g / h の一定の計量供給速度で、過酸化物がもはや溶液中で検出され得なくなるまでの間、添加した。

【 0 0 3 5 】

引き続き、得られたポリマー溶液を、5 0 % の水酸化ナトリウム溶液で pH 6 . 5 に調整した。

【 0 0 3 6 】

得られたコポリマーは、やや黄色みを帯びた溶液中に発生し、それは 4 7 . 5 % の固体含有率を有していた。コポリマーの質量平均モル質量は 4 2 , 0 0 0 g / モルであり、多分散性 : 1 . 5 ; 変換率 (G P C によって測定) 8 5 % であった。

【 0 0 3 7 】

開始温度は、約 2 0 で比較的高く選択されることができ、これは製造における冷却時間の節約を意味する。製造時間は、短い反応時間 / 計量供給時間によって大幅に短縮される。短い時間で高い生成物収率が生ずるので、生成物の高い固体含有率を達成することができる。

【 0 0 3 8 】

比較例 :

ポリマーの合成を、一定の計量供給速度による溶液 A の計量供給の工程まで、上記合成例と同じように行った。その後、以下のように措置を行った :

- 溶液 B の添加速度は、反応混合物から過酸化物がなくなるまで一定の 9 . 0 g / h であった。
- 溶液 A の残分を、平行して、以下の計量供給プロフィールに従って添加した :

【表 1】

t (分)	0	3	6	9	12	15	18	21	24
溶液 A (g/h)	33,3	37,3	40	40	37,3	33,3	28,3	22,3	16,6
t (分)	27	33	39	45					
溶液 A (g/h)	11,3	4	1,3	0					

【0039】

得られたコポリマーは、やや黄色みを帯びた溶液中に発生し、それは47.0%の固体含有率を有していた。コポリマーの質量平均モル質量は46,000g/molであり、多分散性：1.8；変換率（GPCによって測定）81%であった。

10

【0040】

合成例及び比較例からのコポリマーの分析：

合成例及び比較例からのポリマーを、サイズ排除クロマトグラフィを用いて平均モル質量及び変換率について分析した（カラムの組み合わせ：Shodex社、JapanのOH-Pak SB-G、OH-Pak SB 804 HQ及びOH-Pak SB 802.5 HQ；溶離液：ギ酸アンモニウム（0.05mol/l）からの水溶液80体積%及びアセトニトリル20体積%；注入量100μl；流量0.5ml/分）。平均モル質量の測定のための校正を、線状ポリエチレンオキシド標準品を用いて行った。変換率の基準として、コポリマーのピークを1の相対高さに標準化し、かつ未反応のマクロモノマー/PEGを含有するオリゴマーのピークの面積を、残留モノマー含有量の基準として使用する。

20

【0041】

使用例

合成例及び比較例からのポリマーを、適した試験方式で、コンクリート流動化剤としてのそれらの特性に関して調べた。このために、全てのポリマーを30質量%の作用物質含有率に水で希釈し、かつ気泡含有率の制御のために少量の慣用の泡止め剤と混ぜた。

【0042】

まずポルトランドセメント CEM I 42.5 R 7.00kg、フィラー Calcit MS 12 2.00kg、粒度0~1mmの珪砂5.45kg、粒度0~4mmの砂16.98kg、粒度4~8mmの砂利5.65kg並びに粒度8~16mmの砂利18.60kgを、強制循環ミキサー中で10秒間、乾燥した状態で混合した。次いで、水0.5kgを添加し、さらに120秒混合した。引き続き、水3.61kgを添加し、さらに60秒混合し、その後、そのつどポリマー25.66gを添加し、さらに60秒混合した（0.59の水/セメント比及びセメント正味重量に対する固体0.11%のポリマー供与量に相当）。引き続き、DIN EN 12350-5に従ったプラスティシティ（Ausbreitmass）を製造直後並びに10分後及び30分後に測定した。下記の値が測定された：

30

【表 2】

40

	プラスティシティ (cm)			スランプ (cm)			スランプフロー (cm)		
流動化剤	0分	10分	30分	0分	10分	30分	0分	10分	30分
比較例	59,5	46,5	32	24	19	3	57	33	20
合成例	60,5	51,5	34	24	21	3,5	58	38	20

【0043】

本発明による方法に従って製造されたコポリマーは、改善された減水性 - より高い初期プラスティシティから判別可能、しかし同時に、改善されたコンシステンシーの保持も

50

示し、このことはポリマー鎖中でのモノマー単位のより均一な分布に帰せられる。これは、比較例に従ったポリマーの多分散性と比較して低い、合成例 1 に従ったポリマーの多分散性からも明らかであり、前述の事はポリマーのより高い均一性の指標である。

フロントページの続き

- (74)代理人 100061815
弁理士 矢野 敏雄
- (74)代理人 100112793
弁理士 高橋 佳大
- (74)代理人 100114292
弁理士 来間 清志
- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 ゲアハルト アルブレヒト
ドイツ連邦共和国 プリーン バイルハックシュトラーセ 1
- (72)発明者 ヘルムート マック
ドイツ連邦共和国 トラウンシュタイン アム ホルツベルク 6
- (72)発明者 クラウス ローレンツ
ドイツ連邦共和国 ツァングベルク ヨーゼフ・ハイドン・シュトラーセ 8
- (72)発明者 マリオ フィアレ
ドイツ連邦共和国 ヴァッサーブルク ハイゼラーブラッツ 11
- (72)発明者 ズィルケ フラクス
ドイツ連邦共和国 エーバースベルク バルデシュトラーセ 31ツェー
- (72)発明者 ペトラ ヴァーグナー
ドイツ連邦共和国 トロストベルク ペーター・ミュルリッター・シュトラーセ 6
- (72)発明者 クリスティアン ショルツ
ドイツ連邦共和国 ヴァルト アン デア アルツ ヒルテナー シュトラーセ 19アー
- (72)発明者 ハラルト グラスル
ドイツ連邦共和国 ファイヒテン アン デア アルツ ブーヘンシュトラーセ 17
- (72)発明者 バーバラ ヴィマー
ドイツ連邦共和国 タハーティング アホルンヴェーク 22

審査官 中村 英司

- (56)参考文献 特開2006-282855(JP,A)
特開2007-099530(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F290/00-290/14
C08F299/00-299/08
C08F 2/00-2/60
C08F 6/00-246/00
C08C 19/00-19/44