



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213437 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100134236

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 22 日

(51)Int. Cl. : C08L71/02 (2006.01)

C08L67/06 (2006.01)

C04B16/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/30 日本

2010-222236

(71)申請人：日本觸媒股份有限公司 (日本) NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：川畑寬 KAWABATA, HIROSHI (JP)

(74)代理人：陳展俊；林聖富

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 77 頁

(54)名稱

含不飽和聚烷二醇醚系單體之單體組成物、該組成物之製造方法、以該組成物製成之聚合物及該聚合物之製造方法

(57)摘要

本發明之目的在提供一種安定性優異之含不飽和聚烷二醇醚系單體的單體組成物。本發明係藉由單體組成物所達成，而該單體組成物包含下述式(1)所示之不飽和聚烷二醇醚系單體、有機酸及水，且其 pH 為 4 至 13， $YO(R^1O)_nR^2$ (1) 式中，Y 表示碳數 2 至 7 之烯基； R^1O 表示碳數 2 至 18 之氧伸烷基之 1 種或 2 種以上；n 表示氧伸烷基之平均加成莫耳數，其為 5 至 500 之數； R^2 表示氫原子或碳數 1 至 30 之烴基。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213437 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100134236

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 22 日

(51)Int. Cl. : **C08L71/02 (2006.01)**

C08L67/06 (2006.01)

C04B16/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/30 日本

2010-222236

(71)申請人：日本觸媒股份有限公司 (日本) NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：川畑寬 KAWABATA, HIROSHI (JP)

(74)代理人：陳展俊；林聖富

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 77 頁

(54)名稱

含不飽和聚烷二醇醚系單體之單體組成物、該組成物之製造方法、以該組成物製成之聚合物及該聚合物之製造方法

(57)摘要

本發明之目的在提供一種安定性優異之含不飽和聚烷二醇醚系單體的單體組成物。本發明係藉由單體組成物所達成，而該單體組成物包含下述式(1)所示之不飽和聚烷二醇醚系單體、有機酸及水，且其 pH 為 4 至 13， $YO(R^1O)_nR^2$ (1) 式中，Y 表示碳數 2 至 7 之烯基； R^1O 表示碳數 2 至 18 之氧伸烷基之 1 種或 2 種以上；n 表示氧伸烷基之平均加成莫耳數，其為 5 至 500 之數； R^2 表示氫原子或碳數 1 至 30 之烴基。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種含不飽和聚烷二醇醚系單體之單體組成物、該組成物之製造方法、以該組成物製成之聚合物及該聚合物之製造方法。

【先前技術】

含不飽和聚烷二醇之單體（以下稱為「不飽和聚烷二醇系單體」），可分類為：具有醚鍵之醚系單體（以下稱為「不飽和聚烷二醇醚系單體」）或具有酯鍵之酯系單體（以下稱為「不飽和聚烷二醇酯系單體」）。不飽和聚烷二醇系單體經聚合而得之高分子化合物，可使用作為各種聚合物之製造原料，如利用在：水泥摻合劑、顏料分散劑、抗靜電劑、樹脂硬化劑、石膏/水漿用分散劑、煤/水漿（CWM）用分散劑、增黏劑等之各種領域方面。例如不飽和聚烷二醇醚系單體與不飽和羧酸系單體反應而得之多元羧酸系共聚物，可提高水泥組成物之流動性以減少水泥組成物之水分，而廣泛地利用作為水泥摻合劑（參考專利文獻 1 至 3）。此外，不飽和聚烷二醇系單體，亦可使用作為紙塗布用顏料分散液之無機顏料分散劑（專利文獻 4）、或在平面顯示器、CRT 用阻罩、印刷配線板、半導體等之領域中，使用作為感光性膜及光罩用之感光性樹脂組成物（專利文獻 5 至 7）等，可有效地應用。

將不飽和聚烷二醇系單體作為聚合物之製造原料時，

一般而言，該單體在製成後，係在運送及/或儲存之後使用。在該情形時，不飽和聚烷二醇系單體在常溫為固體時，該單體須經加熱而熔融，在製造上之操作並不方便。此外，不飽和聚烷二醇系單體，會有因加熱而進行聚合反應，而生成凝膠化物之虞慮，因此其中之加熱步驟並不適當。

專利文獻 8 中，係揭示一種將聚烷二醇醚系單體作為水溶液進行儲存及/或運送之方法。以該方法，可以減少其中之加熱步驟，因此可以抑制因加熱所產生之聚合反應。該方法中，在製造該單體時所使用之鹼未被中和，但在長期保存時，則以施行中和者為佳。因此，包含中和步驟之方法，係在專利文獻 9 中揭示一種包含中和步驟的聚烷二醇酯之製造方法。該文獻中揭示，在(甲基)丙烯酸聚烷二醇酯中添加磷酸鹽並經過加熱處理後，再加入水成為水溶液，即可製成色相優異且無混濁之安定的(甲基)丙烯酸聚烷二醇酯。

然而，該方法中，隨使用的觸媒量之增加，將不飽和聚烷二醇醚系單體作為水溶液而長期保存時，會產生混濁及分離，因此安定性方面並不充分。

[先前技術文獻]

專利文獻

【專利文獻 1】日本專利特開 2001-220417 號公報

【專利文獻 2】日本專利特開 2008-106238 號公報

【專利文獻 3】日本專利特開 2009-298685 號公報

【專利文獻 4】日本專利特開 2003-147254 號公報

【專利文獻 5】日本專利特開 2007-271987 號公報

【專利文獻 6】日本專利特開 2010-079265 號公報

【專利文獻 7】日本專利特開 2010-276859 號公報

【專利文獻 8】日本專利特開 2002-173593 號公報

【專利文獻 9】日本專利特開 2008-050552 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

於此，本發明之目的，係提供一種不論觸媒量之多寡，在長期保存時，亦不致混濁且安定之含不飽和聚烷二醇醚系單體的單體組成物；及提供該組成物之製造方法；以及提供使用該組成物製得之聚合物及該聚合物之製造方法。

又，本發明之其他目的，係提供一種以上述單體組成物作為多元羧酸系聚合物之原料所製得之性能安定的聚合物。

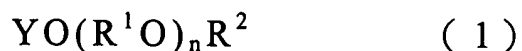
同時，本發明之其他目的，係提供一種包含該多元羧酸系聚合物的水泥摻合劑。

[用以解決課題之手段]

本發明人等為解決上述問題，經刻意研究之結果，發現包含不飽和聚烷二醇醚系單體及有機酸之單體組成物，具有優異之安定性，遂而完成本發明。

亦即，上述目的，可藉由單體組成物而達成，而該單

體組成物係包含下述化學式(1)所示之不飽和聚烷二醇醚系單體、有機酸及水，且其 pH 為 4 至 13，



(式中，Y 表示碳數 2 至 7 之烯基； R^1O 表示碳數 2 至 18 之氧伸烷基之 1 種或 2 種以上；n 表示氧伸烷基之平均加成莫耳數，其為 5 至 500 之數； R^2 表示氫原子或碳數 1 至 30 之烴基)。

[發明之效果]

依據本發明，可以提供一種不論觸媒量之多寡，在長期保存時，亦不致混濁且安定之含不飽和聚烷二醇醚系單體的單體組成物。本發明之含不飽和聚烷二醇醚系單體的單體組成物，適於用為聚合物之原料，且以該組成物製成之聚合物，可適用於水泥摻合劑。

【實施方式】

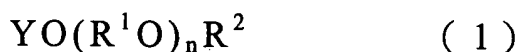
[用以實施發明之形態]

本發明提供一種含上述式(1)所示之不飽和聚烷二醇醚系單體的單體組成物(以下亦有單稱為「單體組成物」之情形)。本發明之單體組成物，係用以製造多元羧酸系聚合物之聚合原料。本發明之單體組成物，具有優良之安定性。因此，在該單體組成物作為聚合物之原料時，製成的

聚合物之品質不會不均，使用該聚合物作為水泥摻合劑時，性能方面亦不易產生不均。同時，本說明書中所稱「安定性優異」，係指不混濁且不發生分離及析出的均一溶液之意。更具體言之，「安定性」係表示以下述實施例中所記載之方法評估時，在「透明均一」上為「安定性優異」者。

以下，說明本發明之實施形態。

本發明之單體組成物，係包含下述化學式(1)所示之不飽和聚烷二醇醚系單體、有機酸及水，而其pH為4至13者，



(式中，Y表示碳數2至7之烯基； R^1O 表示碳數2至18之氧伸烷基之1種或2種以上；n表示氧伸烷基之平均加成莫耳數，其為5至500之數； R^2 表示氫原子或碳數1至30之烴基)。

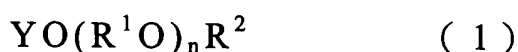
以下先說明本發明的單體組成物之構成成分。

<單體組成物之構成成分>

1.不飽和聚烷二醇醚系單體：

本發明之單體組成物係包含不飽和聚烷二醇醚系單體。

本發明中使用之不飽和聚烷二醇醚系單體，係如下述化學式(1)所示。



式(1)中，Y 為碳數 2 至 7 之烯基。其中所稱之「烯基」，指由烯烴之任意碳原子去除一個氫原子，而以通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ 表示之 1 價之基之意。其中 Y 以碳數 2 至 6 之烯基為佳，碳數 2 至 5 之烯基更佳。

Y 之例，可舉如：乙烯基 ($\text{CH}_2=\text{CH}$ -基)、1-甲基-乙烯基 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ -基)、丙烯基 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$ -基)、2-丙烯基 (烯丙基) ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ -基)、2-甲基-2-丙烯基 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ -基)、2-丁烯基 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2$ -基)、3-甲基-3-丁烯基 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -基)、3-甲基-2-丁烯基 (異戊烯基) ($\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2$ -基)、2-甲基-3-丁烯基 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ -基)、2-甲基-2-丁烯基 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ -基)、1-甲基-2-丁烯基 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)$ -基)、己烯基 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -基)、5-己烯基 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -基)、3-庚烯基 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ -基)、2-環己烯基等。其中，以乙烯基、2-丙烯基 (烯丙基)、2-甲基-2-丙烯基、3-甲基-3-丁烯基 3-甲基-2-丁烯基 (異戊烯基) 較佳；以 2-甲基-2-丙烯基、3-甲基-3-丁烯基更佳；尤以 3-甲基-3-丁烯基又更佳。

式(1)中， R^1O 表示碳數 2 至 18 之氧伸烷基之 1 種或 2 種以上。 R^1O 以碳數 2 至 8 之氧伸烷基之 1 種或 2 種以上

為佳，以碳數 2 至 4 之氧伸烷基之 1 種或 2 種以上更佳。

R^1O 之例，可舉如：氧伸乙基、氧伸丙基、氧伸丁基、氧苯乙烯基。其中，以氧伸乙基、氧伸丙基、氧伸丁基較佳；以氧伸乙基、氧伸丙基更佳。此外，依照情形，如 $(R^1O)_n$ 表示之重複單位中可存在 2 個以上不同之 R^1O 構造。惟考量聚氧伸烷基鏈之製造的容易性及構造控制的難易度時， $(R^1O)_n$ 所示之重複構造，以同一 AO 構造所重複者為佳。此外，存在 2 個以上不同之 R^1O 構造時，此等不同之 R^1O 構造，以無規加成、嵌段加成、交替加成等中之任意形態存在均可。此外，為確保親水性及疏水性之平衡，氧伸烷基中以含氧伸乙基為其必須成分為佳。更具體言之，相對於全氧伸烷基 100 莫耳%，以 50 莫耳%以上為氧伸乙基者較佳，以 90 莫耳%以上為氧伸乙基者更佳。

式 (1) 中， n 表示氧伸烷基之平均加成莫耳數。 n 為 5 至 500 之數，而以 10 以上為佳，20 以上更佳，40 以上又更佳，50 以上又再更佳；又以 300 以下為佳，200 以下更佳，150 以下又更佳，特別以 125 以下又再更佳。氧伸烷基之平均加成莫耳數 n 為 5 以上時，由於製成的聚合物可確保親水性、提高分散性能，因而為佳。同時，氧伸烷基之平均加成莫耳數 n 為 500 以下時，由於可充分地確保反應步驟中之反應性，因而為佳。又，其中所稱之「平均加成莫耳數」，係指化合物 1 莫耳中加成之氧伸烷基之莫耳數的平均值之意。

不飽和聚烷二醇醚系單體，以具有特定的重量平均分

子量之聚合物為佳。重量平均分子量，可以如以 GPC 凝膠層析儀（以下稱為「GPC」），求出換算聚乙二醇之重量平均分子量。

化學式（1）中， R^2 係氫原子或碳數 1 至 30 之烴基。其中，碳數 1 至 30 之烴基，係表示取代或未取代之碳數 1 至 30 之烷基、取代或未取代之碳數 6 至 30 之芳基、或者取代或未取代之碳數 7 至 30 之芳烷基。

碳數 1 至 30 之烷基可為直鏈、分支或環狀之烷基的任一種，其較佳例可舉如：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基（戊基）、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基、異丙基、第二丁基、異丁基、第三丁基、1-甲基丁基、1-乙基丙基、2-甲基丁基、異戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、1,1-二甲基丙基、第三戊基、1,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、2-乙基-2-甲基丙基、1-甲基庚基、2-乙基己基、1,5-二甲基己基、第三辛基、分支之壬基、環丙基、環丙基甲基、環丁基、環丁基甲基、環戊基、環己基、環己基甲基、環庚基、環辛基、環己基丙基、環十二烷基、降莢基（C7）、金剛烷基（C10）、環戊基乙基等直鏈、分支或環狀之烷基。 R^2 以氫、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基為佳；以氫、甲基、乙基、正丙基、正丁基更佳。該烷基又以碳數 1 至 10 之烷基為佳，碳數 1 至 8 之烷基更佳。

本發明中，以 R^2 表示之芳基，可未取代亦可含取代基。該芳基以碳數 6 至 10 之芳基為佳。

碳數 6 至 30 之芳基之例，可舉如：苯基、烷基苯基、經烷基苯基取代之苯基、萘基等。

本發明中，以 R^2 表示之芳烷基，可未取代亦可含取代基。該芳烷基以碳數 7 至 30 之芳烷基為佳。

R^2 表示之碳數 7 至 30 芳烷基之較佳例，可舉如：苯甲基、1-苯乙基、2-苯乙基、3-苯丙基、4-苯丁基、苯乙烯基 (Ph-CH=CH-基)、苯烯丙基 (Ph-CH=CHCH₂-基)、1-苯并環丁烯基、1,2,3,4-四氫萘基等。

R^2 表示之基含取代基時，取代基之例，可舉如：碳數 1 至 3 之烷基、碳數 6 至 10 之芳基等。

隨著 R^2 之烴基的碳原子數之增大，其疏水性變大，分散性降低，因此 R^2 為烴基時，其碳數以 1 至 22 為佳，以 1 至 18 更佳，以 1 至 12 又更佳，特別以 1 至 4 又再更佳。

化學式 (1) 所示之不飽和聚烷二醇醚系單體之例，可舉如：聚乙二醇單(2-甲基-2-丙烯基)醚、聚乙二醇單(3-甲基-3-丁烯基)醚、聚乙聚丙二醇單(3-甲基-3-丁烯基)醚等。本發明中，特別以使用：將環氧烷 5 至 200 莫耳加成在碳數 4 之 2-甲基-2-丙烯-1-醇及碳數 5 之 3-甲基-3-丁烯-1-醇等烯醇中而得之化合物等為佳。

本發明之單體組成物，在較佳之實施形態中，係包含 65 至 99 質量%之不飽和聚烷二醇醚系單體。其中以 67 至 98 質量%為佳，70 至 95 質量%更佳，75 至 93 質量%又更

佳，特別以 80 至 90 質量%又再更佳。所含不飽和聚烷二醇醚系單體 65 至 99 質量%之範圍時，作為聚合物之原料上操作容易，因此較佳。

本發明之單體組成物中的不飽和聚烷二醇醚系單體之含量，可藉由凝膠層析儀（GPC）分離、定量而進行測定。

2. 有機酸

本發明之單體組成物係包含有機酸。

本發明中使用之有機酸，可使用具有酸性之烴。其中以含有 1 個以上羧基或磺酸基之烴較佳，以含有 1 個以上羧基或磺酸基的碳數 1 至 10 之烴更佳。

其中所稱之烴，指由碳原子與氫原子所成之化合物之意。本說明書中，所稱含有 1 個以上之羧基或磺酸基之烴，指烴中之氫原子，為 1 個以上之羧基或磺酸基取代之化合物之意。烴之例，可舉如：烷、烯、炔、環烷、芳烴等。含有 1 個以上之羧基或磺酸基之烴，可以複數之羧基及/或磺酸基取代，亦可以再含有羧基或磺酸基以外之取代基。本發明中，取代基之例，可舉如：羧基、磺酸基、鹵素原子、羥基、硝基、胺基、碳數 1 至 3 之烷基、烷氧基、烷氧羰基、酯基（-OCOR）及羥烷氧基（-O-R-OH）、碳數 6 至 10 之芳基及芳氧基等。又，上述之取代基中，碳數 1 至 3 係以 R 表示之部分碳數之意。

本發明之有機酸之較佳例可舉如：下述式（3A）或（3B）所示者。



上述式 (3A) 及 (3B) 中， R^6 表示取代或未取代之烷基、烯基、芳基或芳烷基。

本發明中使用之有機酸，以非聚合性者為佳。因此，本發明中， R^6 以表示取代或未取代之碳數 1 至 10 之烷基、取代或未取代之碳數 6 至 10 之芳基、或者取代或未取代之碳數 7 至 10 之芳烷基為佳。

本發明中， R^6 表示之烷基，可為未取代或含有取代基。又，該烷基以碳數 1 至 10 之烷基為佳，以碳數 1 至 8 之烷基更佳。

碳數 1 至 10 之烷基可為直鏈、分支、或環狀之烷基的任一種，其較佳例可舉如：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基（戊基）、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基、異丙基、第二丁基、異丁基、第三丁基、1-甲丁基、1-乙丙基、2-甲丁基、異戊基、新戊基、1,2-二甲丙基、1,1-二甲丙基、第三戊基、1,3-二甲丁基、3,3-二甲丁基、2-乙丁基、2-乙基-2-甲丙基、1-甲庚基、2-乙己基、1,5-二甲己基、第三辛基、分支壬基、環丙基、環丙甲基、環丁基、環丁甲基、環戊基、環己基、環己甲基、環庚基、環辛基、環己丙基、降莖基 (C7)、金剛烷基 (C10)、環戊乙基等直鏈、分支或環狀之烴基。

本發明中， R^6 表示之烯基，可未取代亦可含有取代基。又，該烯基以碳數 1 至 10 之烯基為佳，以碳數 1 至 8 之烯基更佳。

碳數 1 至 10 之烯基，可為直鏈、分支、或環狀烯基之任一者，其例可舉如：乙烯基、異丙烯基、2-丙烯基、2-甲基-丙烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、1-乙基-1-戊烯基、1-己烯基、1-庚烯基、2,6-二甲基-5-庚烯基、1-環戊烯基、2-環戊烯基、環己烯基、1-甲基-2-環己烯基、辛烯基等。

本發明中，以 R^6 表示之芳基，可未取代亦可含有取代基。該芳基，以碳數 6 至 10 之芳基為佳，以碳數 6 至 8 之芳基更佳。

碳數 6 至 10 之芳基之較佳例，可舉如：苯基、萘基等。

本發明中，以 R^6 表示之芳烷基，可未取代亦可含有取代基。該芳烷基，以碳數 7 至 10 之芳烷基為佳。

以 R^6 表示之碳數 7 至 10 芳烷基之例，可舉如：苯甲基、1-苯乙基、2-苯乙基、3-苯丙基、4-苯丁基、苯乙烯基（ $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-$ 基）、苯烯丙基（ $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 基）、1-苯并環丁烯基、1,2,3,4-四氫萘基等。

以 R^6 表示之基含取代基時，其取代基亦可再由羧基及/或磺酸基取代，且亦可以再含有羧基或磺酸基以外之取代基。該取代基之例，可舉如：羧基、磺酸基、鹵素原子、羥基、硝基、胺基、碳數 1 至 3 之烷基、烷氧基、烷氧羰

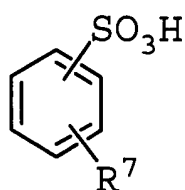
基、鹽基（-OCOR）及羥烷氧基（-O-R-OH）、碳數 6 至 10 之芳基及芳氧基等。又，上述之取代基中，所稱之碳數 1 至 3，係指以 R 表示之一部分的碳數之意。

上述之取代基，具體之例，鹵素原子可舉如：氟基、氯基、溴基、碘基。碳數 1 至 3 之碳數 1 至 3 之烷基、烷氧基、烷氧羰基、鹽基及羥烷氧基（-O-(CH₂)_n-OH）之例，可舉如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、甲氧羰基、乙氧羰基、乙鹽基、丙鹽基、丁鹽基、羥乙氧基、羥丙氧基等。

此等物種中，上述之取代基係以羧基、磺酸基、氟基、氯基、溴基之鹵素原子、羥基、硝基、胺基、甲基、乙基、正丙基、異丙基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、甲氧羰基、乙氧羰基、乙鹽基、丙鹽基、丁鹽基較佳；以羧基、磺酸基、氟基、氯基之鹵素原子、羥基、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、甲氧羰基、乙氧羰基、乙鹽基、丙鹽基、丁鹽基更佳；尤以羧基、磺酸基、羥基、甲氧基、乙氧基、甲氧羰基、乙氧羰基、乙鹽基又更佳。又，如為羧基、磺酸基、羥基時，可使有機酸中和之效率提高，而為特佳。

此外，上述之取代基亦可以相同之取代基取代複數次。

本發明中有機酸之較佳形態，為如下述式（3C）所示。



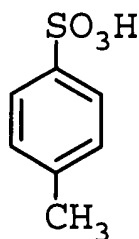
(3C)

式 (3C) 中， R^7 表示：羧基、磺酸基、鹵素原子、羥基、硝基、胺基、碳數 1 至 3 之烷基、烷氧基、烷氧羰基、酯基 ($-\text{OCOR}$) 及羥烷氧基 ($-\text{O-R-OH}$)、碳數 6 至 10 之芳基及芳氧基。其中，上述之取代基中，所稱之碳數 1 至 3，係指以 R 表示之一部分的碳數之意。

R^7 可在苯環之任意位置上取代，而相對於磺酸基，以對位、鄰位為佳，以對位更佳。

R^7 在此等中，以羧基、磺酸基、羥基、碳數 1 至 3 之烷基為佳。

本發明中，有機酸之例，可舉如下述式所示者。



本發明中使用之含 1 個以上羧基之有機酸之例，可舉如：乙酸、苯乙酸、苯氧乙酸、氯乙酸、乙二甲基乙酸 (2,2-二甲丁酸)、丙酸 (丙烷酸)、2-溴丙酸、3-苯基丙酸、乳酸、丁酸 (丁烷酸)、異丁酸、2-甲丁酸、戊酸、己酸 (己烷酸)、辛酸 (辛烷酸)、癸酸 (癸烷酸)、環己烷羧酸、葡萄糖酸 ((2R,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-五羥己酸)、丙烯酸 (2-丙烯酸)、甲基丙烯酸 (2-甲基丙-2-烯酸)、檸檬酸、丙二酸 (丙烷二酸)、琥珀酸 (丁烷二酸)、2,3-二羥丁烷二酸 (酒石酸)、己二酸 (己烷二酸)、2-溴戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、2,4-二氯戊二酸、甘胺酸、苯甲酸、鄰甲苯甲酸 (鄰甲基苯甲酸)、間甲苯甲酸、對氯苯甲酸、鄰溴苯甲酸、對硝

基苯甲酸、苯二甲酸、對苯二甲酸、水楊酸(2-羥苯甲酸)、乙醯水楊酸(2-乙醯氧苯甲酸)、鄰胺苯甲酸($\text{o-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$)、間胺基苯甲酸、對甲氧苯甲酸(大茴香酸)、對第二丁基苯甲酸、2,4,6-三甲基苯甲酸(mesitoic acid)等。

本發明中使用之含有1個以上磺酸基之有機酸之例，可舉如：甲烷磺酸、胺甲烷磺酸、乙烷磺酸、2-胺基乙烷-1-磺酸、環己胺乙烷磺酸、苯磺酸、對氯苯磺酸、對甲苯磺酸、鄰酚磺酸、對酚磺酸、對胺苯磺酸、4-硝苯磺酸、3-胺基-4-甲氧苯磺酸、2,4-二胺苯磺酸、三氟甲烷磺酸、五氟乙烷磺酸、七氟丙烷磺酸等。

此等中，以非聚合性之乙酸、苯乙酸、苯氧乙酸、氯乙酸、丙酸(丙烷酸)、2-溴丙酸、3-苯丙酸、乳酸、丁酸(丁烷酸)、苯甲酸、苯二甲酸、對苯二甲酸、水楊酸(2-羥苯甲酸)、乙醯水楊酸(2-乙醯氧苯甲酸)、檸檬酸、葡萄糖酸、甲烷磺酸、乙烷磺酸、苯磺酸、對氯苯磺酸、對甲苯磺酸、對酚磺酸、4-硝苯磺酸較佳；以乙酸、苯乙酸、氯乙酸、丙酸(丙烷酸)、乳酸、丁酸(丁烷酸)、檸檬酸、葡萄糖酸、甲烷磺酸、乙烷磺酸、苯磺酸、對氯苯磺酸、對甲苯磺酸、對酚磺酸更佳；以非聚合性之乙酸、苯乙酸、氯乙酸、乳酸、檸檬酸、葡萄糖酸、甲烷磺酸、乙烷磺酸、苯磺酸、對氯苯磺酸、對甲苯磺酸、對酚磺酸又更佳。又，在對甲苯磺酸時，可以廣泛範圍調整pH，因此特別更佳。此等有機酸，可以單獨使用，亦可以以2種以上併用。

本發明之單體組成物之較佳實施形態，係相對於不飽和聚烷二醇醚系單體 100 質量份，包含 0.0001 至 5 質量份之有機酸。其中，以 0.0005 至 4 質量份為佳，以 0.001 至 3 質量份更佳，以 0.005 至 2.5 質量份又更佳，特別以 0.01 至 2 質量份又再更佳。有機酸所含在 0.0001 至 5 質量份之範圍時，可調整為適當之 pH，因此較佳。又，其中所稱之「不飽和聚烷二醇醚系單體 100 質量份」，指假定原料之不飽和醇與環氧烷為全量反應（參照後述之製造方法），在該反應中生成之不飽和聚烷二醇醚系單體之質量之意。又，上述有機酸之量，係指上述之乙酸、乳酸、對甲苯磺酸等在中和步驟中使用之添加量之意。其中，有機酸以 2 種以上併用時，其中之使用量，指其合計量之意。

本發明之單體組成物中含有之有機酸，在如後述之不飽和聚烷二醇醚系單體的製造方法（在不飽和醇中將環氧烷加成）中，係在製造後中和鹼性之反應系中使用，因而以原狀存在於組成物中。本發明之單體組成物係水溶液，因此可含在單體組成物中之有機酸，亦有以解離存在之情形（如乙酸在組成物中以 CH_3COO^- 、 H^+ 存在）。因此，在有機酸解離而形成離子時，可由含在單體組成物中之有機酸之陰離子（如在乙酸之情形為 CH_3COO^- ）之含量，計算存在於反應系內之有機酸之含量。

本發明之單體組成物中之有機酸之含量，可以：NMR 測定、酸滴定、離子層析等併用進行鑑定・定量。在以 ^1H -NMR 測定求出有機酸之含量時，可與上述之不飽和聚

烷二醇醚系單體之含量相同，由來自有機酸之波、與其他成分之波之積分值加以比較進行測定。此外，在單體組成物含有揮發成分時，亦可與上述之不飽和聚烷二醇醚系單體相同地進行測定。

又，有機酸亦可使用作為試藥之市售者。此外，試藥在水溶液等經過稀釋時，有機酸之純分可經計算而成為上述範圍之含量後，再包含在單體組成物中。同時，有機酸為固體時，在對本發明之單體組成物的安定性無影響之範圍內，亦可以水及溶劑稀釋後使用。

3. 水

本發明中之單體組成物係包含水。

本發明之單體組成物的較佳實施形態中，相對於不飽和聚烷二醇醚系單體 100 質量份，可以包含 1 至 50 質量份之水。其中，以 3 至 45 質量份為佳，5 至 40 質量份更佳，7 至 35 質量份又更佳，特別以 10 至 30 質量份又再更佳。所含之水在 1 至 50 質量份之範圍時，可達到操作容易之軟化點，因此較佳。

本發明之組成物中的水之含量，可以 Karl Fischer 水分計進行水分測定以定量。

4. 其他

本發明之單體組成物，在上述成分以外，亦可再含有：在不飽和聚烷二醇醚系單體製造時使用之觸媒、溶劑、在

原料中混合存在之不純物及由反應生成之副生成物等。

(1) 觸媒

本發明之單體組成物中含有之觸媒，以適用在後述不飽和聚烷二醇醚系單體之製造方法（在不飽和醇中以環氧烷加成）中之鹼觸媒為佳。

鹼觸媒之例，可舉如：鋰、鈉、鉀等之鹼金屬；氫化鋰、氫化鈉、氫化鉀等之鹼金屬氫化物；正丁鋰等之有機鋰化合物；醯胺鈉；氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼金屬氫氧化物等。此等鹼觸媒，可以單獨使用，亦可將2種以上併用。其中，由操作之容易性及經濟性等之觀點，以：氫化鈉、氫氧化鈉、氫氧化鉀、乙醇鈉、丁醇鈉較佳；氫化鈉、氫氧化鈉、氫氧化鉀更佳。此外，在氫氧化鈉、氫氧化鉀時，不會產生低沸點化合物，因此特佳。

本發明之單體組成物中含有之鹼觸媒之量，一般以0.001至5質量%為佳，以0.005至3質量%更佳，以0.01至2質量%又更佳，以0.025至1.5質量%又再更佳，特別以0.05至1質量%再又更佳。所含鹼觸媒在0.001至5質量%之範圍時，適合後述加成反應之進行，因此較佳。

本發明之單體組成物係水溶液，因此包含在單體組成物中之鹼觸媒，會解離存在（如氫氧化鈉在組成物中以 Na^+ 、 OH^- 存在）。因此，在鹼觸媒解離形成鹼金屬離子及其相對離子時，單體組成物中包含之鹼金屬離子之量，以5至30,000質量ppm為佳，以25至20,000質量ppm更佳，以50至12,500質量ppm又更佳，以100至10,000質量ppm

又再更佳，特別以 150 至 7,500 質量 ppm 再又更佳，以 200 至 7,000 質量 ppm 最佳。同時，單體組成物中包含之鹼金屬觸媒之量，係與加成反應中使用的鹼觸媒之量有關。

又，在較佳之實施形態中，鹼金屬離子相對於不飽和聚烷二醇醚系單體 100 質量份，以 5 至 30,000 質量 ppm 為佳，25 至 20,000 質量 ppm 更佳，50 至 12,500 質量 ppm 又更佳，100 至 10,000 質量 ppm 又再更佳，特別以 150 至 7,500 質量 ppm 再又更佳，200 至 7,000 質量 ppm 最佳。

本發明之組成物中的鹼金屬離子之含量，可以感應耦合電漿原子（ICP）發射光譜分析法鑑定・定量。例如可以如：CIROS-120 型等高頻感應耦合電漿原子發射光譜儀（ICP-AES）測定。

（2）溶劑

本發明亦可含水以外之溶劑，惟溶劑以只含水為佳。其中可含之溶劑，只要為對本發明之單體組成物的安定性無影響即可，並無特別之限定。

在其中含水以外之溶劑時，其含量以在單體組成物中為 1 至 8 質量%為佳。

（3）其他

本發明亦可再含：在原料中混合存在之不純物及穩定劑、由反應生成之副生成物、為單體組成物之保存安定性而包含之穩定劑等。

在原料中混合存在之不純物之例，可舉如：包含在不飽和聚烷二醇醚系單體的原料之烯醇中之不飽和醛、及包

含在有機酸中之安定劑等。亦有如後述，在 3-甲基-3-丁烯-1-醇中，包含之 3-甲基-2-丁醛-1-醇（3-甲基巴豆醛）之不純物之情形。

本發明之單體組成物，為可製成高純度之聚合物，聚烷二醇之含量以抑制成最好為 1 至 10 質量%，更好為 1 至 8 質量%，又更好為 1 至 5 質量%。其中，聚烷二醇之含量，可以以如後述實施例之 GPC 測定。

在含有此等不純物、副生成物、及/或穩定劑等之時，其合計之含量，以相對於 100 質量份，為 1 至 8 質量份為佳。在該範圍時，對聚合之影響輕微。

本發明中包含之穩定劑之例，可舉如：二硫胺甲酸鹽類、錳鹽、羥胺化合物、亞硝基化合物、N-氫氧化化合物等之聚合抑制劑。

在含此等聚合抑制劑時，其合計之含量，相對於單體 100 質量份，以 100 至 1000 質量 ppm 為佳。在該範圍時，對聚合影響輕微。

本發明之單體組成物，可以如下所述之製造方法製造，使其含上述成分，並調整為 pH4 至 13。本發明之單體組成物的 pH，以 pH5 至 13 為佳，pH6 至 13 更佳，pH6 至 12 又更佳，特別以 pH7 至 12 又再更佳。pH 在 4 至 13 之範圍時，將不易發生單體之分解，因此較佳。

本發明之單體組成物的安定性優良之理由仍不明瞭，推測可能係如下所述。惟本發明並不受下述推測之限定。即推想單體組成物中，其安定性不足時之問題點，在於製

造時使用之鹼觸媒，此會由單體組成物析出，因此使單體組成物不均一化。推測其結果，會產生混濁、分離、析出等。由於本發明之單體組成物包含有機酸。有機酸在該單體組成物中，會發生部份之解離。因此，推想單體組成物中，是否由於解離而使來自鹼觸媒之離子（鹼金屬離子），與解離而來自有機酸之離子（陰離子）相互作用而被安定化，使來自鹼觸媒之離子（鹼金屬離子）之析出因此被抑制。

此外，本發明之單體組成物中含有有機酸，因此可以中和反應系中存在之來自鹼觸媒之鹼性。單體組成物中使用鹼觸媒製造時，其 pH 以高於 13 之情形為多，但因本發明之單體組成物含有有機酸，使其 pH 在 4 至 13。因此，具有使單體分解生成聚乙二醇之虞慮變小之優點。

< 單體組成物之製造方法 >

本發明之含不飽和聚烷二醇醚系單體單體組成物之製造方法，包含：以碳數 2 至 7 之烯醇與碳數 2 至 18 之環氧烷，在鹼金屬存在下進行反應製成前述不飽和聚烷二醇醚系單體之反應步驟；使前述反應步驟中製成之反應液，以有機酸中和為 pH4 至 13 之中和步驟；及在前述反應步驟中製成之反應液中，加入水製成水溶液之濃度調整步驟。本發明中，係在不飽和醇中使聚烷二醇加成，可以作為多元羧酸系聚合物製造用之聚合原料，而製成含有不飽和聚烷二醇醚系單體之單體組成物。該單體組成物之製造方法亦為本發明之一。

以下，即對本發明之單體組成物的製造方法加以說明。

(反應步驟)

本發明之單體組成物之製造方法，包含以碳數 2 至 7 之烯醇與碳數 2 至 18 之環氧烷，在鹼觸媒存在下反應製成前述不飽和聚烷二醇醚系單體之反應步驟（以下，該反應稱為「加成反應」。）。在該反應中，加成反應可以一般已知之方法操作，如在氮氣等非活性氣體下，在鹼觸媒存在下混合攪拌進行反應。其中，碳數小之環氧烷，在常溫・常壓下為氣體狀，因此須要以高壓釜等耐壓容器在加壓下進行加成反應。

加成反應中使用之環氧烷，係上述式（1）中之來源 $(R^1O)_n$ 。因此，環氧烷可使用碳數 2 至 18 之環氧烷，碳數 2 至 8 者更佳，碳數 2 至 4 者又更佳。碳數 2 至 18 之環氧烷之例，可舉如：環氧乙烷、環氧丙烷、1,2-環氧丁烷、2,3-環氧丁烷、苯乙烯氧化物等。其中，以環氧乙烷、環氧丙烷較佳；環氧乙烷更佳。此等環氧烷，可以單獨使用，亦可以以 2 種以上併用。以 2 種以上之環氧烷併用時，可以如無規加成、嵌段加成、交替加成等之任意之形態加成。使用 2 種以上之環氧烷時，以使用環氧乙烷為必須成分為佳。此外，不飽和醇上加成之環氧烷之末端（式（1）中之 R^2 ），係氫原子或碳數 1 至 30 之烴基。碳數 1 至 30 之烴基，已於上面敘述因此此處省略說明。

環氧烷之平均加成莫耳數為 5 至 500。平均加成莫耳數減少時，會減低不飽和聚烷二醇醚系單體之親水性，相

反地，平均加成莫耳數增多時，會減低不飽和聚烷二醇醚系單體之反應性。因此，環氧烷之平均加成莫耳數，以 10 以上為佳，20 以上更佳，40 以上又更佳，50 以上又再更佳；且以 300 以下為佳，200 以下更佳，150 以下又更佳，100 以下又再更佳。

其中，加成反應中使用之烯醇，可以如 YOH 表示，係上述式 (1) 中之 Y 的來源。因此，烯醇可使用碳數 2 至 8 之烯醇，其例可舉如：乙烯醇 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$)、1-甲基-乙烯醇 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OH}$)、1-丙烯-1-醇 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$)、2-丙烯-1-醇 (烯丙醇) ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{OH}$)、2-甲基-2-丙烯-1-醇 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$)、2-丁烯-1-醇 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2-\text{OH}$)、3-甲基-3-丁烯-1-醇 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$)、3-甲基-2-丁烯-1-醇 (異戊烯醇) ($\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2-\text{OH}$)、2-甲基-3-丁烯-1-醇 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$)、2-甲基-2-丁烯-1-醇 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$)、1-甲基-2-丁烯-1-醇 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$)、1-戊烯-1-醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2-\text{OH}$)、1-己烯-1-醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2-\text{OH}$)、5-己烯-1-醇 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$)、3-庚烯-1-醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$)、2-環己烯-1-醇等。其中，以乙烯醇、2-丙烯-1-醇 (烯丙醇)、2-甲基-2-丙烯-1-醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇、3-甲基-2-丁烯-1-醇 (異戊烯醇) 較佳；2-甲基-2-丙烯-1-醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇、更佳；3-

甲基-3-丁烯-1-醇、又更佳。

此外，烯醇中亦可含有不飽和醛之不純物。例如在 3-甲基-3-丁烯-1-醇中，亦可能含有 3-甲基-2-丁醛（3-甲基巴豆醛）之不純物。此等不飽和醛含量多時，可能成為著色之原因，因此在可能之限度以量少為佳。烯醇中所含不飽和醛之容許量，以 0.5 質量%以下為佳，0.2 質量%以下更佳，0.1 質量%以下又更佳，0.07 質量%以下又再更佳，0.05 質量%以下再又更佳。

可在加成反應中使用之非活性氣體之例，可舉如：氮、氫、氬等。此等非活性氣體，可以單獨使用，亦可以以 2 種以上併用。此等非活性氣體中，由易於取得及經濟性等之觀點，特別以氮為佳。

加成反應中可使用之鹼觸媒之例，可舉如：鋰、鈉、鉀等之鹼金屬；氫化鋰、氫化鈉、氫化鉀等之鹼金屬氫化物；正丁鋰等之有機鋰化合物；鹽胺鈉；氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼金屬氫氧化物等。此等鹼觸媒，可以單獨使用，亦可以以 2 種以上併用。其中，由操作之容易性及經濟性等之觀點，以：氫化鈉、氫氧化鈉、氫氧化鉀較佳；氫化鈉、氫氧化鈉、氫氧化鉀更佳。

加成反應中使用之鹼觸媒之量，相對於烯醇與環氧烷之總量，以 0.001 至 10 質量%為佳，0.005 至 6 質量%更佳，0.01 至 4 質量%又更佳，0.025 至 3 質量%又再更佳，特別以 0.05 至 2 質量%再又更佳。

以不飽和聚烷二醇醚系單體進行製造的加成反應之溫

度，並無特別之限定，惟提高加成反應之溫度時，會促進熱分解，而增加副生聚乙二醇之量，因此有使此等不純物在反應液中只含有設定量，而適當調節加成反應溫度之必要。因此，最好在 80 至 160°C 之範圍。在 90 至 140°C 更佳，90 至 120°C 又更佳。

此外，加成反應之壓力，只要使加成反應可順利進行而加以適當調整即可，並無特別之限定，而以 1.0MPa 以下為佳，0.9MPa 以下更佳，0.8MPa 以下又更佳。加成反應之時間，只要依照不飽和醇之加入量及聚烷二醇之添加量而適當調整即可，並無特別之限定，例如最好在 0.5 至 24 小時，更好在 1 至 20 小時之範圍內。

在不飽和醇中加成的環氧烷之平均加成莫耳數，可依照不飽和醇之加入量及環氧烷之添加量而決定。惟可以相對於不飽和醇，以預定量之環氧烷在一次之反應中進行加成反應，亦可在複數次之反應中進行加成反應。例如可以相對於不飽和醇，在最初之反應中，以比預定量為少之環氧烷進行加成反應，再以相對於生成之不飽和醇之環氧烷加成物，在之後之反應中，使其餘量之環氧烷進行加成反應。

本發明之單體組成物的製造方法，亦包含在前述反應步驟中所製成之反應液中，加入水成為水溶液之濃度調整步驟。該濃度調整步驟，只要為在反應步驟後進行即可，並無特別之限定，可在中和步驟之前進行，亦可在中和步驟之後進行。進行中和時，在溶液之黏度低時中和會快速

地進行，因此濃度調整步驟以在中和步驟之前進行為佳。

濃度調整步驟，係在如上述製成之不飽和聚烷二醇醚系單體之反應液中，加入水製成水溶液。製成水溶液之方法，可如：將不飽和聚烷二醇醚系單體進行與水混合之操作，其中製成水溶液之前之不飽和聚烷二醇醚系單體，可以固體，亦可以以在水以外之溶劑中溶解之液體進行操作。

濃度調整步驟中，水係相對於不飽和聚烷二醇醚系單體 100 質量份，以 1 至 50 質量份添加為佳。3 至 45 質量份更佳，5 至 40 質量份又更佳，特別以 7 至 35 質量份又再更佳，10 至 30 質量份最佳。在高於 50 質量份時，不飽和聚烷二醇醚系單體組成物，係以其中大半為水之單體儲存及/或移送，因此不符經濟。在其低於 1 質量份時，本發明中製成之不飽和聚烷二醇醚系單體組成物會有成為固體狀態之虞慮，該情形下，該不飽和聚烷二醇醚系單體組成物在使用時非加以加熱熔融不可，此時會有發生不飽和聚烷二醇醚系單體之聚合、及水解、熱分解、POV 之上昇等之虞慮。同時，該水之濃度，以如後所述依照使用之聚烷二醇系單體之種類適當設定為佳。

在濃度調整步驟中，濃度調整時之溫度，並無特別之限定，惟由防止沸騰之觀點，以 30 至 95°C 為佳。在 40 至 95°C 更佳，50 至 95°C 又更佳。

本發明之單體組成物之製造方法，亦包含使在前述反應步驟中製成之反應液，以有機酸中和為 pH4 至 13 之中和步驟。其中以 pH5 至 13 為佳，pH6 至 13 更佳，pH6 至 12

又更佳，特別以 pH7 至 12 又再更佳。中和後單體組成物之 pH 高於 13 時，會有觸媒鹽析出之虞慮；pH 低於 4 時，會有單體分解之虞慮。該中和步驟中使用之有機酸，可使用上述之有機酸，因此此處省略說明。

在中和步驟中，中和時之溫度，並無特別之限定，惟由生產性及單體分解之觀點，以 30 至 80°C 為佳。在 40 至 70°C 更佳，40 至 60°C 又更佳。

如上製成之單體組成物中，包含不飽和聚烷二醇醚系單體、鹼觸媒、有機酸、水。其中，鹼觸媒在組成物中，應該會解離成離子。同時，有機酸可能有解離之形態及未解離之形態。本發明中係包含其中之任何形態。

如上製成之單體組成物，不管觸媒量之多寡，即使長期保存，亦不會混濁，因此安定。因此，本發明之單體組成物，即使在長期保存後，亦適於使用作為後述聚合物之原料。如後述實施例中所示，本發明之單體組成物，即使在如 50°C 下候置 7 日，甚至在 50°C 下候置 10 日，外觀亦無變化，因此安定。

< 單體組成物之用途 >

本發明之單體組成物，可適於作為後述多元羧酸系聚合物之製造原料。同時，除此之外，亦可作為如感光性樹脂組成物，亦即可以該單體組成物製成感光性薄膜及感光性光阻劑。

以本發明之單體組成物作為感光性樹脂組成物時，如可以以：單體組成物、含有環氧基之化合物及光聚合起始

劑、以及依照須要之單體組成物以外之光聚合性單體及/或寡聚物、上述之各種添加劑等，均一地包含在感光性樹脂組成物中。同時，該感光性樹脂組成物作為濾光膜用之抗蝕刻油墨時，其中亦可再含有顏料。上述感光性樹脂組成物中，各成分之含量可適當調整。

以上述感光性樹脂組成物在基材上塗布，再經過乾燥即可製成感光層。經過光照射以選擇性曝光使曝光的部分硬化，未曝光的部分再以鹼溶液等溶解・去除（顯像），即可形成預期之圖像。上述之塗布方法，可採用如：溶液浸漬法；噴霧法；以輥塗機、斜板塗布機、棒塗機、旋轉塗布機等塗布方法之一般方法。塗膜以乾燥後形成之厚度為約 0.2 至 100 μm 為佳，1 至 10 μm 更佳。光照射使用之光（輻射），可使用：可見光、紫外光、電子束、X-射線、 α -輻射、 β -輻射、 γ -輻射、等。亦可以熱使組成物硬化。惟在經濟性及效率性等之點方面，以紫外線較適宜。紫外線照射，可利用：低壓汞燈、高壓汞燈、超高壓汞燈、金屬鹵化物燈、炭弧燈、氬燈等。

在基板上設置以本發明之樹脂組成物製成之感光層，以上述光選擇曝光後，再經過顯像液顯像處理，將輻射未照射的部分去除，即可形成塗膜之圖像。顯像方法之例，可舉如：覆液法（puddle development method）、浸沾法（dipping method）、搖動/浸漬法等。

以本發明之組成物形成圖像時顯像液之例，可舉如：鹼水溶液、水溶性有機溶劑、此等物種之混合液、及此等

物種中再添加界面活性劑之混合液等。其中以使用鹼水溶液或鹼水溶液與界面活性劑之混合液為佳。

在經過鹼顯像後，為再增加其耐鹼性，以形成之圖像再經加熱處理進行環氧硬化為佳。該加熱處理可提高對強鹼的水之耐久性，同時，亦可再增加對玻璃及銅等金屬之密接性、耐熱性、表面硬度等在防焊方面要求之各種特性。加熱處理最好在 80 至 250°C，更好在 120 至 220°C 之溫度範圍下進行，可例如在加熱板上進行 1 至 30 分鐘、在加熱箱中進行 10 至 120 分鐘操作。

如上操作製成之感光性樹脂組成物，亦適於作為彩色液晶顯示器用之濾光片等。

< 多元羧酸系聚合物之製造方法 >

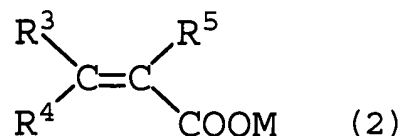
本發明之單體組成物，亦適於作為多元羧酸系聚合物之製造原料。

此可以以本發明之單體組成物（含有不飽和聚烷二醇醚系單體之組成物）為原料，在聚合起始劑之存在下，與如式（2）表示之不飽和酸系化合物（單體）進行反應，使不飽和聚烷二醇醚系單體及不飽和酸系單體各自包含之不飽和雙鍵的自由基進行聚合，製成此等之共聚物（多元羧酸系共聚物）（參照後述實施例 5 至 8）。以此等共聚物作為水泥摻合劑時，可製成性能無不均一之水泥摻合劑。又，在本說明書中，本發明之多元羧酸系聚合物，亦有單稱為「聚合物」之情形。

以下再說明以本發明之單體組成物製成的聚合物之製

造方法。

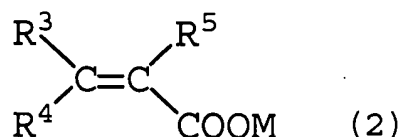
本發明之聚合物，係以上述本發明之單體組成物中含有之不飽和聚烷二醇醚系單體、與如下述式(2)：



(式中， R^3 、 R^4 、及 R^5 ，各自獨立，表示氫原子、甲基、或 $-(\text{CH}_2)_p\text{COOH}$ 基(其中， p 為 0 至 2 之整數)； M 為氫原子、金屬原子、銨基或有機胺基。)

所示之不飽和酸系單體，進行反應生成。

亦即，本發明之多元羧酸系聚合物之製造方法，包含：以碳數 2 至 7 之烯醇與碳數 2 至 18 之環氧烷，在鹼觸媒存在下進行反應製成不飽和聚烷二醇醚系單體之反應步驟；在前述反應步驟中製成之反應液中，加入水製成水溶液之濃度調整步驟；使前述反應步驟中製成之反應液，以有機酸中和為 pH4 至 13 之中和步驟；及以經過前述中和步驟製成之單體組成物，使該單體組成物中包含之不飽和聚烷二醇醚系單體、與如下述式(2)：



(式中， R^3 、 R^4 、及 R^5 ，各自獨立，表示氫原子、甲基、或 $-(\text{CH}_2)_p\text{COOH}$ 基(其中， p 為 0 至 2 之整數)； M 為氫原子、金屬原子、銨基或有機胺基。)

表示之不飽和酸系單體進行反應，製成多元羧酸系聚合物之聚合步驟。

以下再說明本發明之多元羧酸系聚合物的製造方法，惟其中至製成單體組成物之步驟，(製成不飽和聚烷二醇醚系單體之反應步驟、濃度調整步驟、中和步驟)，已在單體組成物之製造方法中敘述，因此此處省略說明。

首先，對單體組成物中包含之不飽和聚烷二醇醚系單體、與不飽和酸系單體反應之聚合步驟加以說明。

如上述式(2)表示之不飽和酸系單體之例，可舉如：丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等不飽和單羧酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、反丁烯二酸、衣康酸、焦檸檬酸等之不飽和二羧酸、及此等之一價金屬鹽、二價金屬鹽、銨鹽、有機胺鹽，此等物種可以單獨使用，亦可以以2種以上併用。此等不飽和酸系單體中，由聚合性之點，以：丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸及此等物種之一價金屬鹽為佳；丙烯酸、順丁烯二酸及此等物種之一價金屬鹽更佳。

上述原料化合物(單體)之使用量方面並無特別之限定，惟其較佳形態，係以相對於上述2種原料化合物(單體)之全量100質量%，不飽和聚烷二醇醚系單體及不飽和酸系單體各含1質量%以上為佳。不飽和聚烷二醇醚系單體之含量，以5質量%以上為佳，10質量%以上更佳，20質量%以上又更佳，特別以40質量%以上又再更佳。在此等形態時，以此製成之共聚物作為水泥摻合劑時之分散性能優良。同時，由聚合反應可順利進行之觀點，以來自不飽和聚烷二醇醚系單體之重複單位，為製成之共聚物之全重複單位的50莫耳%以下為佳。同時，在作為水泥摻合

劑使用時可提高分散性能之觀點，以不飽和酸系單體中必須含(甲基)丙烯酸(鹽)為佳。

此外，該聚合步驟中，在上述2種原料化合物(單體)以外，亦可再以可與此等物種共聚之其他單體進行共聚。其中，其他單體之使用量，相對於原料化合物(單體)之全量100質量%，以0至70質量%為佳，0至50質量%更佳，0至30質量%又更佳，特別以0至10質量%又再更佳。其他之單體，只要為可與上述不飽和聚烷二醇醚系單體及不飽和酸系單體共聚之化合物即可，並無特別之限定，其中可使用下述化合物之1種或2種以上。

順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、反丁烯二酸、衣康酸、焦檸檬酸等不飽和二羧酸類與碳原子數1至30之醇之半酯、二酯類；上述不飽和二羧酸類與碳原子數1至30之胺之半鹽胺、二鹽胺類；在上述醇及胺上以碳原子數2至18之環氧烷1至500莫耳加成之烷(聚)烷二醇與上述不飽和二羧酸類之半酯、二酯類；上述不飽和二羧酸類與碳原子數2至18之二醇或此等二醇之加成莫耳數為2至500之聚烷二醇之半酯、二酯類；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸環氧丙酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、巴豆酸丙酯、等之不飽和及單羧酸類與碳原子數1至30之醇之酯類；在碳原子數1至30之醇上由碳原子數2至18之環氧烷以1至500莫耳加成之環氧烷(聚)烷二醇與(甲基)丙烯酸等的不飽和單羧酸類之酯類；(聚)乙二醇單甲基丙烯酸酯、(聚)丙二醇單甲基丙

烯酸酯、(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯等之(甲基)丙烯酸等不飽和單羧酸類中碳原子數 2 至 18 環氧烷為 1 至 500 莫耳之加成物類；順丁烯二醯胺酸與碳原子數 2 至 18 之二醇或此等物種之二醇加成莫耳數為 2 至 500 之聚烷二醇之半醯胺類。

三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等之(聚)烷二醇二(甲基)丙烯酸酯類；己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯等之多官能(甲基)丙烯酸酯類；三乙二醇二順丁烯二酸酯、聚乙二醇二順丁烯二酸酯等之(聚)烷二醇二順丁烯二酸酯類；磺酸乙烯酯、磺酸(甲基)烯丙酯、磺酸-2-(甲基)丙烯氧乙酯、磺酸-3-(甲基)丙烯氧丙酯、磺酸-3-(甲基)丙烯氧-2-羥丙酯、3-(甲基)丙烯氧-2-羥丙基磺酸苯基醚、氧磺酸苯甲酸-3-(甲基)丙烯氧-2-羥丙酯、磺酸-4-(甲基)丙烯氧二丁酯、磺酸(甲基)丙烯醯胺甲酯、磺酸(甲基)丙烯醯胺乙酯、2-甲基丙烷磺酸(甲基)丙烯醯胺、苯乙烯磺酸等不飽和磺酸類、及此等之一價金屬鹽、二價金屬鹽、銨鹽及有機胺鹽；甲基(甲基)丙烯醯胺之類不飽和單羧酸類與碳原子數 1 至 30 之胺之醯胺類；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯甲苯、對甲苯乙烯等之乙烯芳族類；1,4-丁烷二醇單(甲基)丙烯酸酯、1,5-戊烷二醇單(甲基)丙烯酸酯、1,6-己烷二醇單(甲基)丙烯酸酯等之烷二醇單(甲基)丙烯酸酯類；丁二烯、異戊二烯、

2-甲基-1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯等之二烯類。

(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯烷醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺等之不飽和醯胺類；(甲基)丙烯腈、 α -氯丙烯腈等之不飽和腈類；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等之不飽和酯類；(甲基)丙烯酸胺乙酯、(甲基)丙烯酸甲胺乙酯、(甲基)丙烯酸二甲胺乙酯、(甲基)丙烯酸二甲胺丙酯、(甲基)丙烯酸二丁胺乙酯、乙烯吡啶等之不飽和胺類；二乙烯苯等之二乙烯芳族類；氯酸三烯丙酯等之氯酸酯類；(甲基)烯丙醇、氧伸丙基基(甲基)烯丙基醚等之烯丙基化合物類；甲氧聚乙二醇單乙烯基醚、聚乙二醇單乙烯基醚、甲氧聚乙二醇單(甲基)烯丙基醚、聚乙二醇單(甲基)烯丙基醚等之乙烯基醚或烯丙基醚類；聚二甲矽氧烷丙胺順丁烯醯胺酸、聚二甲矽氧烷丙胺順丁烯醯胺酸、聚二甲矽氧烷-貳-(丙胺順丁烯醯胺酸)、聚二甲矽氧烷-貳-(二丙烯胺順丁烯醯胺酸)、聚二甲矽氧烷-(1-丙基-3-丙烯酸酯)、聚二甲矽氧烷-(1-丙基-3-甲基丙烯酸酯)、聚二甲矽氧烷-貳-(1-丙基-3-丙烯酸酯)、聚二甲矽氧烷-貳-(1-丙基-3-甲基丙烯酸酯)等之矽氧烷衍生物。

在使上述聚合步驟中之反應進行上，可以以聚合起始劑使上述原料（不飽和聚烷二醇醚系單體、不飽和酸系化合物單體）、及依照須要之其他單體進行共聚反應。共聚反應，可以溶液聚合及塊狀聚合等一般已知之方法進行。溶液聚合可以批次式亦可以連續式進行，其中使用之溶劑並無特別之限定，可使用如：水；甲醇、乙醇、異丙醇等醇

類；苯、甲苯、二甲苯、環己烷、正己烷、等之芳族或脂族烴；乙酸乙酯等之酯化合物；丙酮、甲基乙酮等之酮化合物；四氫呋喃二噁烷等之環狀醚化合物等，其中由原料化合物及製成之共聚物的溶解性等之觀點，以水及碳原子數 1 至 4 之低級醇所形成之群中所選擇之至少 1 種作為溶劑為佳，其中以水作為溶劑時，在脫溶劑步驟可以省略之點方面更佳。

在聚合步驟中進行水溶液聚合時，其中之自由基聚合起始劑，在水溶性聚合起始劑方面可使用之例，可舉如：過硫酸銨、過硫酸鈉、過硫酸鉀等之過硫酸鹽；過氧化氫；2,2'-偶氮-2-甲基丙脒鹽酸鹽等之偶氮脒化合物；2,2'-偶氮貳-2-(2-咪唑-2-基)丙烷鹽酸鹽等之環狀偶氮脒化合物；2-胺甲鹽基偶氮異丁腈等之偶氮腈化合物等之水溶性偶氮系起始劑等；其中，亦可以：亞硫酸氫鈉等之鹼金屬亞硫酸鹽、偏二亞硫酸鹽、次磷酸鈉、鐵銨礬等之 Fe(II)鹽、羥甲烷磺酸鈉二水合物、羥胺鹽酸鹽、硫脲、L-抗壞血酸(鹽)異抗壞血酸(鹽)等促進劑併用。其中，以過氧化氫與 L-抗壞血酸(鹽)等促進劑之組合為佳。此等自由基聚合起始劑及促進劑，可以各單獨使用，亦可以以 2 種以上併用。其中，水溶液聚合進行時之聚合溫度，並無特別之限定，如以 25 至 99°C 為佳，35 至 95°C 更佳，40 至 92°C 又更佳，45 至 90°C 又再更佳。又，其中所稱之「聚合溫度」，指在聚合步驟之反應系中反應溶液的溫度之意。

又，在以低級醇、芳族或脂族烴、酯化合物、或酮化

合物為溶劑進行溶液聚合反應時，可使用：過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、過氧化鈉等之過氧化物；氫過氧化第三丁烷、氫過氧化異丙苯等之氫過氧化物；偶氮貳異丁腈等之偶氮化合物等作為自由基聚合起始劑。其中，亦可再併用胺化合物等之促進劑。此外，使用水-低級醇混合溶劑時，可自上述各種自由基聚合起始劑、或自由基聚合起始劑與促進劑之組合中適當地選擇使用。其中，溶液聚合進行時之聚合溫度，並無特別之限定，如以 25 至 99°C 為佳，40 至 90°C 更佳，45 至 85°C 又更佳，50 至 80°C 又再更佳。

以進行塊狀聚合時，自由基聚合起始劑可使用：過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、過氧化鈉等之過氧化物；氫過氧化第三丁烷、氫過氧化異丙苯等之氫過氧化物；偶氮貳異丁腈等之偶氮化合物等，在 50 至 200°C 之溫度下進行反應。

各原料加入反應器之投入方法，並無特別之限定；以全量在初期一併投入反應器中之方法；全量分階段或連續投入反應器中之方法；部份在初期投入反應器中，而其餘部分分階段或連續投入反應器中之任意之方法均可。具體者，可舉如：將不飽和酸系單體及不飽和聚烷二醇醚系單體之全部連續投入反應器中之方法；將不飽和酸系單體之一部分在初期時投入反應器中，再將不飽和酸系單體之其餘部分及不飽和聚烷二醇醚系單體之全部連續投入反應器中之方法；或將不飽和酸系單體之一部分及不飽和聚烷二醇醚系單體之一部分在初期時投入反應器中，再將不飽和

酸系單體之其餘部分及不飽和聚烷二醇醚系單體之其餘部分各交互而分數次分別投入反應器中之方法等。此外，亦可以使反應途中在各單體反應容器中投入之速度連續性或階段性地變化，使各單體在各單位時間之投入質量比連續性或階段性地變化，即可在聚合反應中合成共聚物中反複單位的構成比例不同之共聚物的混合物。此外，自由基聚合起始劑，可在反應容器中自其初期即加入，亦可在反應容器中滴入，或依照目的加以組合。

其中為調整製成共聚物的分子量之目的，亦可再使用鏈轉移劑。鏈轉移劑並無特別之限定，其例可舉如：巯乙醇、硫丙三醇、硫羥乙酸、2-巯丙酸、3-巯丙酸、硫蘋果酸、硫羥乙酸辛酯、3-巯丙酸辛酯、2-巯丙酸乙烷磺酸等之硫醇系鏈轉移劑；異丙醇等之二級醇；亞磷酸、次亞磷酸、及其鹽（次亞磷酸鈉、次亞磷酸鉀等）、及亞硫酸、亞硫氨酸、亞二硫酸、偏亞硫氨酸、及其鹽（亞硫酸鈉、亞硫酸鉀、亞硫氨酸鈉、亞硫氨酸鉀、亞二硫酸鈉、亞二硫酸鉀、偏亞硫氨酸鈉、偏亞硫氨酸鉀等）之低級氧化物及其鹽等。此等物種可以單獨使用其1種，亦可以以2種以上併用。此外，在製成之共聚物分子量調整之目的方面，以「其他之單體」之(甲基)烯丙磺酸(鹽)類等鏈轉移性高之單體反應亦可有效用。

本發明之多元羧酸系聚合物之製造方法，以前述中和步驟終了與聚合步驟開始間之期間為6小時以上為佳。

其中，前述中和步驟終了與聚合步驟開始間之期間，

以 12 小時以上為佳，24 小時以上更佳，60 小時以上又更佳，120 小時以上又再更佳，特別以 240 小時以上最佳。本發明之單體組成物之安定性優良，因此即使中和步驟與聚合步驟間經過多於上述時間之期間，聚合步驟之製造原料仍可使用。同時，該期間之上限，並無特別之限定，惟由單體組成物安定性之觀點，以 1 年以下為佳，半年以下更佳，3 個月以下又更佳。

又，在前述中和步驟終了與聚合步驟開始間之期間中，單體組成物之溫度，並無特別之限定，惟由安定性之觀點，以 50 至 90°C 為佳，50 至 85°C 更佳，50 至 80°C 又更佳，特別以 50 至 75°C 又再更佳。

同時，前述中和步驟終了與聚合步驟開始間之期間中，單體組成物候置之形態，並無特別之限定。其中，本發明中所稱之「候置」，係指不進行攪拌等操作，而先予以靜置或放置之意。例如在攪拌進行中進行中和，而經過確定已中和後，由停止攪拌，至其次之聚合步驟為止進行靜置時，其攪拌停止之期間稱為候置。在前述中和步驟終了與聚合步驟開始間之期間，候置之形態如：可在進行中和步驟之釜及容器中候置；亦可在進行中和步驟後移送，使其在其他之釜及容器中候置。此時，釜及容器可在大氣下開放亦可密閉，惟以在氮氣及氬氣等非活性氣體填充之密閉系下候置為佳。其中，候置之容器，並無特別之限定，可使用：釜、反應容器、鐵桶、地上槽、地下槽等。候置之釜及容器之材質，只要在候置中可保持密閉狀態，在 -50

至 150°C 之溫度下不易變質及老化者即可，其較佳例如：不銹鋼 (SUS)、鋁、鐵、玻璃等。同時，在候置之期間中，亦有如定期地 (如 1 日 1 次等) 在容器振盪之同時進行攪拌之情形，此操作亦係包含在本發明之中和步驟終了與聚合步驟開始間之期間中。

又，本發明之聚合物之製造方法，亦包含在上述候置時，單體組成物之移送。其中，所稱之「移送」，指在伴隨物質移動之操作中，以反應容器及鐵桶、油桶、塑膠桶等運送用容器移動之操作之意，亦可稱為「輸送」。此種移送容器之材質，以在移送中可保持密閉狀態，在 -50 至 150°C 之溫度下不易變質及老化者為佳，其較佳例如：不銹鋼 (SUS)、鋁、鐵、玻璃等。本發明中，移送容器可只單作為聚烷二醇醚系單體移送用，亦可直接用以候置。

本發明之單體組成物安定性優良，因此在聚合物之製造方法中，即使在上述中和步驟終了與聚合步驟開始間之期間為 10 日以上之情形，亦不易發生性能上之變化。因此，即使在以經過熟成步驟之單體組成物作為原料之情形，亦能其製成性能不均一少之聚合物。

在聚合步驟中製成的聚合物之重量平均分子量，並無特別之限定，其較佳之一例如以 3,000 至 1,000,000 為佳，5,000 至 500,000 更佳，10,000 至 100,000 又更佳。該值在此範圍之內時，反應之控制及聚合物之操作可容易進行，因此可以發揮分散劑全部性能方面之優點。

以本發明之製造方法製成之多元羧酸系聚合物，較佳

之形態，可以含多元羧酸系聚合物之水溶液製造。以本發明之製造方法製成的多元羧酸系聚合物，亦有稱為「多元羧酸系聚合物（組合物）」之情形。

以本發明之製造方法製成的多元羧酸系聚合物（組合物），其中之有機酸，相對於聚合物 100 質量份，以含 0.0002 至 1.3 質量份為佳，0.0001 至 1.0 質量份更佳，0.0005 至 0.75 質量份又更佳。同時，本發明之多元羧酸系聚合物（組合物），其中之鹼金屬離子，相對於聚合物 100 質量份，以含 0.0001 至 0.6 質量份為佳，0.0002 至 0.5 質量份更佳，0.0004 至 0.25 質量份又更佳。聚合物（組合物）中之有機酸、鹼金屬離子之含量，可以如上述之單體組成物中之有機酸、鹼金屬離子之含量之相同操作測定。

< 多元羧酸系聚合物之用途 >

以本發明製造方法製造之聚合物，適於作為水泥摻合劑。

本發明之水泥摻合劑，係包含以本發明之製造方法製成之聚合物為必須成分，而可以以上述製造方法製成的水溶液之形態直接作為水泥摻合劑之主要成分，亦可以將其乾燥粉體化後使用。

本發明之水泥摻合劑，可作為各種水凝材料，即作為水泥及石膏等水泥組成物及以外其他之水凝材料。此種含有水凝材料及水及本發明之水泥摻合劑，再依照須要再含有細骨材（砂等）及粗骨材（碎石等）之水凝組成物之具體例，可舉如：水泥泥漿、砂漿、混凝土、凝灰漿（plaster）

等。

上述水凝組成物中，其水凝性材料使用水泥之水泥組成物為其中最為一般性者，該水泥組成物係包含本發明之水泥摻合劑、水泥及水為其必須成分。該類水泥組成物，為本發明之較佳實施形態之一。

上述水泥組成物中使用之水泥，並無特別之限定。可使用如：波特蘭水泥（普通、早強、超早強、中熱、耐硫酸鹽及其各低鹼型）、各種混合水泥（爐渣水泥、矽石水泥、飛灰水泥）、白波特蘭水泥、礬土水泥、超速硬水泥（1 爐渣速硬性水泥、2 爐渣速硬性水泥、磷酸鎂水泥）、灌漿用水泥、油井水泥、低發熱水泥（低發熱型爐渣水泥、飛灰混合低發熱型爐渣水泥、斜矽飛石高含量水泥）、超高強度水泥、水泥系固化材、環保水泥（以都市垃圾焚化灰、排放水污泥焚化灰之一種以上為原料製造之水泥）等，亦可再添加爐渣、飛灰、煤灰、熔灰、殼灰、矽灰、矽粉、石灰石粉等之微粉體及石膏。其中，骨材可使用如：細砂、碎石、粒狀爐渣、再生骨材等之外，亦可使用：矽石質、黏土質、鋳石質、高鋁質、碳化矽質、石墨質、鉻土質、鉻鎂質、苦土質等耐火骨材。

上述水泥組成物中，每 1m^3 之單位水量，在水泥使用量及水/水泥比例方面並無特別之限定，可以由較佳之：單位水量 100 至 $185\text{kg}/\text{m}^3$ 、使用水泥量 250 至 $800\text{kg}/\text{m}^3$ 、水/水泥比（重量比）=0.1 至 0.7；至推薦以：單位水量 120 至 $175\text{kg}/\text{m}^3$ 、使用水泥量 270 至 $800\text{kg}/\text{m}^3$ 、水/水泥比（重

量比) = 0.2 至 0.6；而可以使用由貧配合至富配合之廣泛範圍，在單位水泥量多之水/水泥比小之高強度混凝土、水/水泥比（重量比）0.3 以下而在低水/水泥比領域之超高強度混凝土、單位水泥量 300kg/m^3 以下之貧配合混凝土之任意種類中均可有效用。上述之水泥組成物中本發明之水泥摻合劑之配合比例，並無特別之限定，在使用水凝水泥之砂漿及混凝土等時，換算固形分，本發明之聚合物以水泥重量之最好是 0.01 至 5.0%，更好是 0.02 至 2.0%，又更好是 0.05 至 1.0% 之比例之量添加為佳。以該添加量時，可使其帶有單位水量之低減、強度之增大、耐水性之提高等各種較佳之各種效果。上述之配合比例在低於 0.01% 時，會有性能上不足之虞慮；相反地，即使使用高於 5.0% 而多量，其效果本質上亦不再更大，而經濟性方面亦不佳。

上述之水泥組成物，可例如含有如下所述之水泥分散劑。木質素磺酸鹽；多元醇衍生物；萘磺酸甲醛縮合物；三聚氰胺磺酸甲醛縮合物；聚苯乙烯磺酸鹽；如日本專利特開平 1-113419 號公報中所載之：胺芳基磺酸-酚甲醛縮合物等之胺基磺酸系；如日本專利特開平 7-267705 號公報中所載之含：(a) 成分之：聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯系化合物與(甲基)丙烯酸系化合物之共聚物及/或其鹽、(b) 成分之：聚烷二醇單(甲基)烯丙醚系化合物與順丁烯二酸酐之共聚物及/或其水解物、及/或其鹽、及 (c) 成分之：聚烷二醇單(甲基)烯丙醚系化合物與聚烷二醇系化合物之順丁烯二酸酯之共聚物及/或其鹽之水泥分散劑；如日本專利第

2508113 號說明書中所載之由：A 成分之：(甲基)丙烯酸之聚烷二醇酯與(甲基)丙烯酸(鹽)之共聚物、B 成分之：特定之聚乙二醇聚丙二醇系化合物、及 C 成分之：特定之界面活性劑製成之混凝土摻合劑。

如日本專利特開平 1-2226757 號公報中所載之以：(甲基)丙烯酸之聚乙(丙)二醇酯、(甲基)烯丙磺酸(鹽)、及(甲基)丙烯酸(鹽)製成之共聚物；如日本專利特公平 5-36377 號公報中所載之以：(甲基)丙烯酸之聚乙(丙)二醇酯、(甲基)烯丙磺酸(鹽)或對(甲基)烯丙氧苯磺酸(鹽)、及(甲基)丙烯酸(鹽)製成之共聚物；如日本專利特開平 4-149056 號公報中所載之：聚乙二醇單(甲基)烯丙醚與順丁烯二酸(鹽)之共聚物；如日本專利特開平 5-170501 號公報中所載之以：(甲基)丙烯酸之聚乙二醇酯、(甲基)烯丙磺酸(鹽)、(甲基)丙烯酸(鹽)、烷二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯、及分子中含有醯胺基之 α -, β -不飽和單體製成之共聚物；如日本專利特開平 5-43288 號公報中所載之以：烷氧聚烷二醇單烯丙醚與順丁烯二酸酐之共聚物、或其水解物、或其鹽；如日本專利特公昭 58-38380 號公報中所載之以：聚乙二醇單烯丙醚、順丁烯二酸、與此等單體之可共聚之單體製成之共聚物、或其鹽、或其酯。

如日本專利特公昭 59-18338 號公報中所載之以：聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯系單體、(甲基)丙烯酸系單體、及可與此等單體共聚之單體製成之共聚物；如日本專利特開昭 62-119147 號公報中所載之以：含有磺酸基之(甲基)丙烯酸

酯及依照須要之可與此等物種共聚之單體製成之共聚物、或其鹽；如日本專利特開平 6-271347 號公報中所載之以：烷氧聚烷二醇單烯丙醚與順丁烯二酸酐之共聚物、及末端上含有烯基之聚環氧烷衍生物之酯化反應物；如日本專利特開平 6-298555 號公報中所載之以：烷氧聚烷二醇單烯丙醚與順丁烯二酸酐之共聚物、及末端上含有羥基之聚環氧烷衍生物之酯化反應物。此等水泥分散劑，可以單獨使用，亦可以以 2 種以上併用。

使用上述之水泥分散劑時，本發明作為水泥摻合劑之聚合物與上述水泥分散劑之比例，亦即以固形分換算之重量比例（重量%），係依照聚合物與上述水泥分散劑性能之均衡而最適比例亦有不同，但以 1/99 至 99/1 為佳，5/95 至 95/5 更佳，10/90 至 90/10 最佳。

上述之水泥組成物，亦可含有如下述（1）至（20）所示之其他已知之一般水泥添加劑（材）。（1）水溶性高分子物質：聚聚丙烯酸（鈉）、聚甲基丙烯酸（鈉）、聚順丁烯二酸（鈉）、丙烯酸·順丁烯二酸共聚物之鈉鹽等之不飽和羧酸聚合物；甲基纖維素、乙基纖維素、羥甲基纖維素、羥乙基纖維素、羧甲基纖維素、羧乙基纖維素、羥丙基纖維素等之非離子性纖維素醚類；甲基纖維素、乙基纖維素、羧乙基纖維素、羧丙基纖維素等之多醣類之烷基化或羧烷基化衍生物之部分或全部之羧基之氫原子，由含有碳數 8 至 40 烴鏈的部分構造之疏水性取代基、及含有磺酸基或此等之鹽的部分構造之離子性親水性取代基所取代生成之多醣衍

生物；酵母聚葡糖及三仙膠、 β -1,3-聚葡糖類（直鏈、支鏈之任何種均可，其一例如：卡特蘭多糖（curdlan）、綠蟲藻糖（paramylon）、茯苓聚糖（pachyman）、硬葡聚糖（scleroglucan）、昆布糖（laminaran）等）等之微生物醱酵製造之多糖類；聚丙烯醯胺；聚乙烯醇；澱粉；澱粉磷酸酯；褐藻酸鈉；明膠；分子內含有胺基之丙烯酸之共聚物及其四級化合物等。

（2）高分子乳劑：（甲基）丙烯酸烷酯等之各種乙烯單體之共聚物等。

（3）羧酸或其鹽、糖及糖醇所形成之群中選擇之 1 種以上之水泥緩凝劑；矽氟化鎂；磷酸及其鹽或硼酸酯類；胺基羧酸及其鹽；鹼可溶蛋白質；腐植酸；單寧酸；酚；丙三醇等之多元醇；胺基三（亞甲磺酸）、1-羥乙基-1,1-二膦酸、乙二胺四（亞甲磺酸）、二亞乙三胺五（亞甲磺酸）及此等之鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽等之磺酸及其衍生物。

（4）水泥早強劑・促進劑：氯化鉀、亞硝酸鈣、硝酸鈣、溴化鈣、碘化鈣等之可溶性鈣鹽；氯化鐵、氯化鎂等之氯化物；硫酸鹽；氫氧化鉀；氫氧化鈉；碳酸鹽；硫代硫酸鹽；甲酸及甲酸鈣等之甲酸鹽；烷醇胺；礬土水泥；鈣鋁酸鹽矽酸鹽等。

（5）礦油系消泡劑：煤油、液體石蠟等。

（6）油脂系消泡劑：動植物油、芝麻油、蓖麻油、此等之環氧烷加成物等。（7）脂酸系消泡劑：油酸、硬脂酸、此等之環氧烷加成物等。

(8) 脂酸酯消泡劑：丙三醇單蓖麻油酸酯、烯基琥珀酸衍生物、山梨糖醇單月桂酸酯、山梨糖醇三油酸酯、天然蠟等。

(9) 氧伸烷基系消泡劑：(聚)氧伸乙基(聚)氧伸丙基加成物等之聚氧伸烷基類；二乙二醇庚基醚、聚氧伸乙基油基醚、聚氧伸丙基丁基醚、聚氧伸乙基聚氧伸丙基-2-乙己基醚、碳原子數 12 至 14 之高級醇之聚氧伸乙基聚氧伸丙基加成物等之 (聚)氧伸烷基醚類；聚氧伸丙基苯基醚、聚氧伸乙基壬基醚等之聚氧伸烷基(烷基)芳基醚類；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-醇等之乙炔醇由環氧烷加成聚合之乙炔醚類；二乙二醇油酸酯、二乙二醇月桂酸酯、乙二醇二硬脂酸酯等之(聚)氧伸烷基脂肪酸酯類；聚氧伸乙基山梨醇酐單月桂酸酯、聚氧伸乙基山梨醇酐三油酸酯等之(聚)氧伸烷基山梨醇酐脂肪酸酯類；聚氧伸丙基甲基醚硫酸鈉、聚氧伸乙基十二烷基酚醚硫酸鈉等之(聚)氧伸烷基烷基(芳基)醚硫酸酯鹽類；(聚)氧伸乙基硬脂磷酸酯等之(聚)氧伸烷基烷基磷酸酯類；聚氧伸乙基硬脂胺等之(聚)氧伸烷基烷基胺類；聚氧伸烷基醯胺等。

(10) 醇系消泡劑：辛醇、十六烷醇、乙烯醇、丙三醇類等。

(11) 醯胺系消泡劑：丙烯酸酯多元胺等。

(12) 磷酸酯系消泡劑：磷酸三丁酯、磷酸辛酯鈉等。

(13) 金屬皂系消泡劑：硬脂酸鋁、油酸鋁等。

(14) 聚矽氧系消泡劑：二甲基矽油、矽氧膏、矽氧乳劑、有機變性聚矽氧烷（二甲基聚矽氧烷等之聚有機矽氧烷）、含氟矽油等。

(15) AE 劑：樹脂皂、飽和或不飽和脂酸、羥基硬脂酸鈉、硫酸硬脂酯、ABS（烷基苯磺酸）、LAS（直鏈烷基苯磺酸）、磺酸烷酯、聚氧伸乙基烷基（苯基）醚、聚氧伸乙基烷基（苯基）醚硫酸酯或其鹽、聚氧伸乙基烷基（苯基）醚磷酸酯或其鹽、蛋白質材料、烯基磺酸基琥珀酸、磺酸- α -烯烴酯等。

(16) 其他之界面活性劑：在十八烷醇及硬脂醇等之分子內含 6 至 30 個碳原子之脂族 1 價醇、松酯醇等之分子內含 6 至 30 個碳原子之脂環 1 價醇、十二碳硫醇等之分子內含 6 至 30 個碳原子之 1 價硫醇、壬醇等之分子內含 6 至 30 個碳原子之烷基酚、十二烷胺等之分子內含 6 至 30 個碳原子之胺、月桂酸及硬脂酸等之分子內含 6 至 30 個碳原子之羧酸上，加成環氧乙烷、環氧丙烷等之環氧烷 10 莫耳以上之聚烯烴氧化物衍生物類；烷基或烷氧基與含有取代基亦可、含有磺酸基之 2 個苯基形成醚鍵結之烷基二苯基醚磺酸鹽類；各種陰離子性界面活性劑；胺乙酸烷酯、氯化烷三甲基銨等之各種陽離子性界面活性劑；各種非離子性界面活性劑；兩性界面活性劑等。

(17) 防水劑：脂酸（鹽）、脂酸酯、油脂、矽油、石蠟、瀝青、蠟等。

(18) 防銹劑：亞硝酸鹽、磷酸鹽、氧化鋅等。

(19) 裂縫阻抗劑：聚氧烷醚等。

(20) 膨脹材料：鈣礬石系、煤系等。

其他一般已知之水泥添加劑（材料）之例，可舉如：水泥濕潤劑、增黏劑、抗離析摻合劑、凝集劑、抗乾燥收縮劑、增強劑、自平添加劑、防銹劑、著色劑、防黴劑等。此等一般已知之水泥添加劑（材料），可以單獨使用，亦可以以 2 種以上併用。

上述之水泥組成物中，水泥及水以外之成分特別較佳的實施形態，可舉如下之（1）至（4）。

（1）係（i）本發明之水泥摻合劑、及（ii）氧伸烷基系消泡劑之 2 成分為必須之組合。又，（ii）之氧伸烷基系消泡劑配合的重量比，相對於（i）之水泥摻合劑中之本發明之聚合物，以在 0.001 至 10 重量%之範圍為佳。

（2）係（i）本發明之水泥摻合劑、及（ii）抗材料離析摻合劑之 2 成分為其必須之組合。抗材料離析摻合劑可使用：非離子性纖維素醚類等之各種增黏劑、部分構造為碳數 4 至 30 之烴鏈形成之疏水性取代基及碳數 2 至 18 之環氧烷以平均加成莫耳數 2 至 300 加成而其中含有聚氧伸烷基鏈的化合物等。其中，（i）之水泥摻合劑中的本發明之聚合物與（ii）之抗材料離析摻合劑配合的重量比，以 10/90 至 99.99/0.01 為佳，50/50 至 99.9/0.1 更佳。此種組合之水泥組成物，適於作為：高流動混凝土、自己填充性混凝土、自平添加材料。

（3）係（i）本發明之水泥摻合劑、及（ii）分子中含

有磺酸基的磺酸系分散劑之 2 成分為其必須之組合。磺酸系分散劑可使用：木質素磺酸鹽、萘磺酸甲醛縮合物、三聚氰胺磺酸甲醛縮合物、聚苯乙烯磺酸鹽、胺芳基磺酸-酚甲醛縮合物等的胺基磺酸系之分散劑等。其中，(i) 之水泥摻合劑中的本發明之聚合物與(ii)之分子中含有磺酸基的磺酸系分散劑配合的重量比，以 5/95 至 95/5 為佳，10/90 至 90/10 更佳。

(4) 係 (i) 本發明之水泥摻合劑、及 (ii) 木質素磺酸鹽之 2 成分為其必須之組合。其中，(i) 之水泥摻合劑中的本發明之聚合物與(ii)之木質素磺酸鹽的配合重量比，以 5/95 至 95/5 為佳，10/90 至 90/10 更佳。

同時，以本發明之製造方法製造之聚合物，在水泥摻合劑以外，亦適於再添加如：塗料分散劑、顏料分散劑、抗帶電劑、增黏劑等之各種組成物。本發明之聚合物，在作為：塗料分散劑、顏料分散劑、抗帶電劑、增黏劑等之時，組成物中之含量亦可再適當地調整。

[實施例]

以下再舉實施例更具體說明本發明，惟本發明基本上並不受下述實施例之限定，在適合前、後述意旨之範圍下亦可適當地加以變更實施，而此所有情形均包含在本發明之技術範圍內。又，在下述之製造例中，除非特別限定，其中之「%」及「ppm」係指質量基準。又，乙烯醇以環氧乙烷加成者，以下亦稱為「烯醇加成物」。

< 聚乙二醇含量之測定 >

單體組成物中所含聚乙二醇之含量，係以凝膠層析儀（GPC），以以下之條件測定。

- 使用管柱：日本昭和電工公司製造之 GF-1G 7B（保護管柱）及日本昭和電工公司製造之 GF-310HQ
- 溶離液：水
- 流量：1mL/分鐘
- 注入量：單體組成物配成濃度 5.0%之溶離液溶液，100 μ L
- 管柱溫度：40 $^{\circ}$ C
- 標準物：聚乙二醇，波峰分子量（Mp）4020
- 檢出器：日本日立製作所公司製造之 L-7490 型 折射率檢出器

首先，對聚合物中所含的共聚物之含量（聚合物純分）及共聚物之重量平均分子量的測定方法加以說明。

< 共聚物之重量平均分子量之測定 >

聚合物中所含的共聚物之重量平均分子量，係以凝膠層析儀（GPC）依照以下之條件測定。

- 使用管柱：日本東曹公司製造之 TSKguardcolumn SWXL、TSKgel G4000SWXL、G3000SWXL 及 G2000SWXL
- 溶離液：水 10999g、乙腈 6001g 之混合溶劑中溶解乙酸鈉三水合物 115.6g，再以乙酸調成 pH6.0 之溶離液溶液
- 注入量：聚合物配成濃度 0.5%之溶離液溶液，100 μ L

- 管柱溫度：40°C

- 標準物：聚乙二醇，波峰分子量(Mp): 300,000、219,300、
107,000、50,000、24,000、11,840、6,450、4,020、
1,470

- 定量曲線次數：三次式

- 檢出器：日本 Waters 公司製造之 410 型 折射率檢出器

- 解析軟體：日本 Waters 公司製造之 Empower 軟體

< 聚合物中之共聚物含量（聚合物純分）之測定 >

製成之聚合物之 GPC 之測定，係由聚合物波與不飽和聚烷二醇醚系單體波的面積以下述計算方法算出聚合物之純分。

聚合物純分(%) = (聚合物波面積) × 100 / (聚合物波面積 + 不飽和聚烷二醇醚系單體面積)

< 不飽和聚烷二醇醚之製造 >

(製造例 1) 3-甲基-3-丁烯-1-醇 10 莫耳加成物

先在具備溫度計、攪拌機、原料導入管、及氮氣導入管之 SUS 製高壓釜反應器中，將 3-甲基-3-丁烯-1-醇 100 份、作為鹼觸媒之氫氧化鈉 0.3 份加入，再於攪拌下將反應容器內以氮氣取代，並在氮氣下加熱至 120°C。之後，在安全壓力下保持在 120°C，並將環氧乙烷 505 份在 8.5 小時中導入反應器內，之後，再經 1 小時熟成以使反應終了。該製成之反應生成物，係包含 3-甲基-3-丁烯-1-醇由平均 10 莫耳之環氧乙烷加成之不飽和聚烷二醇醚 (1)、及聚乙二醇。該反應生成物，稱為反應生成物 (1)。

(製造例 1-A) 3-甲基-3-丁烯-1-醇 50 莫耳加成物

先在具備溫度計、攪拌機、原料導入管、及氮氣導入管之 SUS 製高壓釜反應容器中，將製造例 1 中製成之反應生成物(1)100 份、作為鹼觸媒之 49%氫氧化鈉水溶液 0.35 份加入，再昇溫至 95°C。其次，一面攪拌一面由反應容器之上部接上裝置玻璃製收集器之配管，以真空泵使反應容器內減壓為 $5.32 \times 10^3 \text{ Pa}$ (40Torr)。在脫水 2.5 小時終了後，反應容器內再以氮氣取代，並於氮氣下昇溫至 95°C。再於安全壓力下一直保持在 95°C 並將環氧乙烷 339.3 份在 15.5 小時中導入反應容器內，之後，再經 1 小時熟成以使反應終了。該製成之反應生成物，係包含 3-甲基-3-丁烯-1-醇由平均 50 莫耳之環氧乙烷加成之不飽和聚烷二醇醚系單體 (I-1)、及聚乙二醇。該反應生成物，稱為反應生成物 (I-1)。反應生成物 (I-1) 分析之結果如表 1 所示。分析反應生成物 (I-1) 之結果，其中之聚乙二醇量為 3.8%。

(製造例 1-B) 3-甲基-3-丁烯-1-醇 50 莫耳加成物

先在具備溫度計、攪拌機、原料導入管、及氮氣導入管之 SUS 製高壓釜反應容器中，將製造例 1 中製成之反應生成物(1)100 份、作為鹼觸媒之 49%氫氧化鈉水溶液 0.61 份加入，再昇溫至 95°C。其次，一面攪拌一面由反應容器之上部接上裝置玻璃製收集器之配管，以真空泵使反應容器內減壓為 $5.32 \times 10^3 \text{ Pa}$ (40Torr)。在脫水 2.5 小時終了後，反應容器內再以氮氣取代，並於氮氣下昇溫至 95°C。然後於安全壓力下保持在 95°C 並在 10.0 小時中將環氧乙烷

339.3 份導入反應器內，之後，再經 1 小時熟成以使反應終了。該製成之反應生成物，係包含 3-甲基-3-丁烯-1-醇由平均 50 莫耳之環氧乙烷加成之不飽和聚烷二醇醚系單體 (I-1)、及聚乙二醇。該反應生成物，稱為反應生成物 (I-2)。分析反應生成物 (I-2) 之結果，其中之聚乙二醇量為 4.0%。

(製造例 1-C) 3-甲基-3-丁烯-1-醇 50 莫耳加成物

先在具備溫度計、攪拌機、原料導入管、及氮氣導入管之 SUS 製高壓釜反應容器中，將製造例 1 中製成之反應生成物 (1) 100 份、作為鹼觸媒之 49% 氫氧化鈉水溶液 1.69 份加入，再昇溫至 95°C。其次，一面攪拌一面由反應容器之上部接上裝置玻璃製收集器之配管，以真空泵使反應容器內減壓為 $5.32 \times 10^3 \text{ Pa}$ (40 Torr)。在脫水 2.5 小時終了後，反應容器內再以氮氣取代，並於氮氣下昇溫至 95°C。再於安全壓力下保持在 95°C 並在 7.0 小時中將環氧乙烷 339.3 份導入反應器內，之後，再經 1 小時熟成以使反應終了。該製成之反應生成物，包含 3-甲基-3-丁烯-1-醇由平均 50 莫耳之環氧乙烷加成之不飽和聚烷二醇醚系單體 (I-1)、及聚乙二醇。該反應生成物，稱為反應生成物 (I-3)。分析反應生成物 (I-3) 之結果，其中之聚乙二醇量為 4.7%。

(製造例 2) 2-甲基-2-丙烯-1-醇 10 莫耳加成物

先在具備溫度計、攪拌機、原料導入管、及氮氣導入管之 SUS 製高壓釜反應容器中，將 2-甲基-2-丙烯-1-醇 100 份、作為加成反應觸媒之氫氧化鈉 0.07 份加入，再於攪拌

下將反應容器內以氮氣取代，並在氮氣下加熱至 110°C。之後，再於安全壓力下保持在 110°C，並將環氧乙烷 609.6 份導入反應器內，且在環氧乙烷加成反應完成為止均保持在該溫度以使反應終了。該製成之反應生成物，包含 2-甲基-2-丙烯-1-醇由平均 10 莫耳之環氧乙烷加成之不飽和聚烷二醇醚系單體 (2)。該反應生成物，稱為反應生成物 (2)。

(製造例 3) 2-甲基-2-丙烯-1-醇 50 莫耳加成物

先在具備溫度計、攪拌機、原料導入管、及氮氣導入管之 SUS 製高壓釜反應容器中，將製造例 1 中製成之反應生成物 (2) 100 份、作為加成反應觸媒之 48% 氫氧化鈉水溶液 0.35 份加入，並於攪拌下將反應容器內以氮氣取代後，再昇溫至 110°C。其次，一面攪拌一面由反應容器之上部接上裝置玻璃製收集器之配管，以真空泵使反應容器內減壓為 $6.65 \times 10^3 \text{ Pa}$ (50 Torr)。之後，在以乙醇-乾冰浴冷卻玻璃製收集器之同時，在相同溫度下進行脫水 1 小時。在脫水終了後，再於氮氣下昇溫至 110°C。之後於安全壓力下保持在 110°C 且將環氧乙烷 339.3 份導入反應器內，在環氧乙烷加成反應完成為止均保持在該溫度以使反應終了。該製成之反應生成物，係包含 2-甲基-2-丙烯-1-醇由平均 50 莫耳之環氧乙烷加成之不飽和聚烷二醇醚系單體 (3)。該反應生成物，稱為反應生成物 (3)。

(製造例 3-A) 2-甲基-2-丙烯-1-醇 120 莫耳加成物

先在具備溫度計、攪拌機、原料導入管、及氮氣導入管之 SUS 製高壓釜反應容器中，將製造例 3 中製成之反應

生成物 (3) 100 份、作為加成反應觸媒之 48% 氫氧化鈉水溶液 0.16 份加入，並於攪拌下將反應容器內以氮氣取代後，再昇溫至 110°C。其次，一面攪拌一面由反應容器之上部接上裝置玻璃製收集器之配管，以真空泵使反應容器內減壓為 $6.65 \times 10^3 \text{ Pa}$ (50Torr)。之後，在以乙醇-乾冰浴冷卻玻璃製收集器之同時，在相同溫度下進行脫水 1 小時。脫水終了後，再於安全壓力下保持在 110°C 並將環氧乙烷 135.5 份在 15 小時中導入反應器內，之後，再經 1 小時熟成以使反應終了。該製成之反應生成物，包含 2-甲基-2-丙烯-1-醇由平均 120 莫耳之環氧乙烷加成之不飽和聚烷二醇醚系單體 (4)。該反應生成物，稱為反應生成物 (II-1)。分析反應生成物 (II-1) 之結果，其中之聚乙二醇量為 1.8%。

(製造例 3-B) 2-甲基-2-丙烯-1-醇 120 莫耳加成物

先在具備溫度計、攪拌機、原料導入管、及氮氣導入管之 SUS 製高壓釜反應容器中，將製造例 3 中製成之反應生成物 (3) 3821g、作為加成反應觸媒之 48% 氫氧化鈉水溶液 11.83g 加入，並於攪拌下將反應容器內以氮氣取代後，再昇溫至 110°C。其次，一面攪拌一面由反應容器之上部接上裝置玻璃製收集器之配管，以真空泵使反應容器內減壓為 $6.65 \times 10^3 \text{ Pa}$ (50Torr)。之後，在以乙醇-乾冰浴冷卻玻璃製收集器之同時，在相同溫度下進行脫水 1 小時。脫水終了後，再於安全壓力下保持在 110°C 並將環氧乙烷 5179g 在 10 小時中導入反應器內，之後，再經 1 小時熟成以使反應終了。該製成之反應生成物，包含 2-甲基-2-丙烯

-1-醇由平均 120 莫耳之環氧乙烷加成之不飽和聚烷二醇醚系單體 (5)。該反應生成物，稱為反應生成物 (II-2)。分析反應生成物 (II-2) 之結果，其中之聚乙二醇量為 2.0%。

< 水溶液之保存安定性試驗 >

其次，依照下述順序將已製成之參考例 1 至 5、實施例 1 至 6、比較例 1 至 4 之水溶液 (單體組成物)，加入聚丙烯容器中，將其取代為氮氣後，封閉並保存於 50°C 之恆溫槽中。在保存 1 日後、3 日後、7 日後、10 日後，其中之保存溶液 (單體組成物) 之狀態再依照以下之基準以目視評估。

透明均一：保存溶液 (單體組成物) 為均一且透明之情形。

懸浮均一：保存溶液 (單體組成物) 為均一地懸浮之情形。

含析出物：保存溶液 (單體組成物) 中產生析出物之情形。

< 濃度調整 >

參考例 1 至 5，依照以下之順序，在 60°C 下在反應生成物中加入水並混合，以進行濃度調整，再以此進行保存安定性試驗。

(參考例 1) 3-甲基-3-丁烯-1-醇加成物

為降低軟化點，以使保存溫度低於 60°C，在反應生成物 (I-1) 100 份中，加入水 25 份，使濃度調整為 80% 製成水溶液 (I-1)。該水溶液 (I-1) 之 pH 為 13 以上。此時，

水溶液 (I-1) 中，鹼觸媒為 400ppm，鹼金屬離子 (Na^+) 為 230ppm。

水溶液 (I-1) 之保存安定性為：保存 1 日後：透明均一，保存 3 日後：透明均一，保存 7 日後：透明均一，保存 10 日後：懸浮均一。

(參考例 2) 3-甲基-3-丁烯-1-醇加成物

為降低軟化點，以使保存溫度低於 60°C ，在反應生成物 (I-2) 100 份中，加入水 25 份，使濃度調整為 80% 製成水溶液 (I-2)。該水溶液 (I-2) 之 pH 為 13 以上。此時，水溶液 (I-2) 中，鹼觸媒為 640ppm，鹼金屬離子 (Na^+) 為 370ppm。

水溶液 (I-2) 之保存安定性為：保存 1 日後：懸浮均一，保存 3 日後：懸浮均一，保存 7 日後：含析出物，保存 10 日後：含析出物。

(參考例 3) 3-甲基-3-丁烯-1-醇加成物

為降低軟化點，以使保存溫度低於 60°C ，在反應生成物 (I-3) 100 份中，加入水 25 份，使濃度調整為 80% 製成水溶液 (I-3)。該水溶液 (I-3) 之 pH 為 13 以上。此時，水溶液 (I-3) 中，鹼觸媒為 1600ppm，鹼金屬離子 (Na^+) 為 920ppm。

水溶液 (I-3) 之保存安定性為：保存 1 日後：懸浮均一，保存 3 日後：含析出物，保存 7 日後：含析出物，保存 10 日後：含析出物。

(參考例 4) 2-甲基-2-丙烯-1-醇加成物

為降低軟化點，以使保存溫度低於 60°C，在反應生成物（II-1）100 份中，加入水 25 份，使濃度調整為 80%製成水溶液（II-1）。該水溶液（II-1）之 pH 為 13 以上。此時，水溶液（II-1）中，鹼觸媒為 400ppm，鹼金屬離子（Na⁺）為 230ppm。

水溶液（II-1）之保存安定性為：保存 1 日後：透明均一，保存 3 日後：透明均一，保存 7 日後：透明均一，保存 10 日後：懸浮均一。

（參考例 5）2-甲基-2-丙烯-1-醇加成物

為降低軟化點，以使保存溫度低於 60°C，在反應生成物（II-2）100 份中，加入水 25 份，使濃度調整為 80%製成水溶液（II-2）。該水溶液（II-2）之 pH 為 13 以上。此時，水溶液（II-2）中，鹼觸媒為 640ppm，鹼金屬離子（Na⁺）為 370ppm。

水溶液（II-2）之保存安定性為：保存 1 日後：懸浮均一，保存 3 日後：懸浮均一，保存 7 日後：含析出物，保存 10 日後：含析出物。

<濃度調整及中和處理>

對實施例 1 至 6、比較例 1 至 4，依照以下之順序，在 60°C 下在反應生成物中加入水後，於 55°C 下加入各有機酸並加以混合，以進行濃度調整及中和處理，再以此進行水溶液之保存安定性試驗。

（比較例 1）3-甲基-3-丁烯-1-醇加成物，硫酸中和

在反應生成物（I-3）100 份中加入水 25 份、硫酸 0.12

份，成為濃度 80%、pH8.3 水溶液之水溶液 (III-1)。此時，水溶液 (III-1) 中，鹼觸媒為 1600ppm，鹼金屬離子 (Na^+) 為 920ppm。

水溶液 (III-1) 之保存安定性為：保存 1 日後：含析出物，保存 3 日後：含析出物，保存 7 日後：含析出物，保存 10 日後：含析出物。

(比較例 2) 3-甲基-3-丁烯-1-醇加成物，磷酸中和

在反應生成物 (I-3) 100 份中加入水 25 份、磷酸 0.15 份，成為濃度 80%、pH11.7 水溶液之水溶液 (III-2)。此時，水溶液 (III-2) 中，鹼觸媒為 1600ppm，鹼金屬離子 (Na^+) 為 920ppm。

水溶液 (III-2) 之保存安定性為：保存 1 日後：含析出物，保存 3 日後：含析出物，保存 7 日後：含析出物，保存 10 日後：含析出物。

(實施例 1) 3-甲基-3-丁烯-1-醇加成物，PTS 中和

在反應生成物 (I-3) 100 份中加入水 25 份、對甲苯磺酸一水合物 (PTS) 0.67 份，成為濃度 80%、pH8.6 水溶液之水溶液 (III-3)。此時，水溶液 (III-3) 中，鹼觸媒為 1600ppm，鹼金屬離子 (Na^+) 為 920ppm。

水溶液 (III-3) 之保存安定性為：保存 1 日後：透明均一，保存 3 日後：透明均一，保存 7 日後：透明均一，保存 10 日後：透明均一。

(實施例 2) 3-甲基-3-丁烯-1-醇加成物，乙酸中和

在反應生成物 (I-3) 100 份中加入水 25 份、乙酸 0.67

份，成為濃度 80%、pH7.1 水溶液之水溶液 (III-4)。此時，水溶液 (III-4) 中，鹼觸媒為 1600ppm，鹼金屬離子 (Na^+) 為 920ppm。

水溶液 (III-4) 之保存安定性為：保存 1 日後：透明均一，保存 3 日後：透明均一，保存 7 日後：透明均一，保存 10 日後：透明均一。

(實施例 3) 3-甲基-3-丁烯-1-醇加成物，乳酸中和

在反應生成物 (I-3) 100 份中加入水 25 份、50% 乳酸 1.12 份，成為濃度 80%、pH7.8 水溶液之水溶液 (III-5)。此時，水溶液 (III-5) 中，鹼觸媒為 1600ppm，鹼金屬離子 (Na^+) 為 920ppm。

水溶液 (III-5) 之保存安定性為：保存 1 日後：透明均一，保存 3 日後：透明均一，保存 7 日後：透明均一，保存 10 日後：透明均一。

(比較例 3) 2-甲基-2-丙烯-1-醇加成物，硫酸中和

在反應生成物 (II-2) 100 份中加入水 25 份、硫酸 0.5 份，成為濃度 80%、pH8.0 水溶液之水溶液 (III-6)。此時，水溶液 (III-6) 中，鹼觸媒為 640ppm，鹼金屬離子 (Na^+) 為 370ppm。

水溶液 (III-6) 之保存安定性為：保存 1 日後：含析出物，保存 3 日後：含析出物，保存 7 日後：含析出物，保存 10 日後：含析出物。

(實施例 4) 2-甲基-2-丙烯-1-醇加成物，乙酸中和

在反應生成物 (II-2) 100 份中加入水 25 份、乙酸 0.27

份，成為 pH7.5 水溶液之水溶液(III-7)。此時，水溶液(III-7)中，鹼觸媒為 640ppm，鹼金屬離子 (Na^+) 為 370ppm。

水溶液 (III-7) 之保存安定性為：保存 1 日後：透明均一，保存 3 日後：透明均一，保存 7 日後：透明均一，保存 10 日後：透明均一。

(實施例 5) 3-甲基-3-丁烯-1-醇加成物，PTS 中和

在反應生成物 (I-1) 100 份中加入水 25 份、對甲苯磺酸一水合物 (PTS) 0.14 份，成為濃度 80%、pH11.2 水溶液之水溶液 (III-8)。此時，水溶液 (III-8) 中，鹼觸媒為 400ppm，鹼金屬離子 (Na^+) 為 230ppm。

水溶液 (III-8) 之保存安定性為：保存 1 日後：透明均一，保存 3 日後：透明均一，保存 7 日後：透明均一，保存 10 日後：透明均一。

(比較例 4) 3-甲基-3-丁烯-1-醇加成物，PTS 中和

在反應生成物 (I-1) 100 份中加入水 25 份、對甲苯磺酸一水合物 (PTS) 0.26 份，成為濃度 80%、pH3.4 水溶液之水溶液 (III-9)。此時，水溶液 (III-9) 中，鹼觸媒為 400ppm，鹼金屬離子 (Na^+) 為 230ppm。

水溶液 (III-9) 之保存安定性為：保存 1 日後：透明均一，保存 3 日後：透明均一，保存 7 日後：透明均一，保存 10 日後：透明均一。

(實施例 6) 3-甲基-3-丁烯-1-醇加成物，PTS 中和

在反應生成物 (I-1) 100 份中加入水 25 份、乙酸 0.17 份，成為濃度 80%、pH4.5 水溶液之水溶液 (III-10)。此時，

水溶液 (III-10) 中，鹼觸媒為 400ppm，鹼金屬離子 (Na^+) 為 230ppm。

水溶液 (III-10) 之保存安定性為：保存 1 日後：透明均一，保存 3 日後：透明均一，保存 7 日後：透明均一，保存 10 日後：透明均一。

其次，以製成之單體組成物 (水溶液)，製造聚合物，並進行以下之評估。

< 單體組成物之安定性對聚合造成之影響之檢討 >

係以在上述之保存安定性中使用之 50°C 保存溶液 (50°C, 7 日保存) 製成聚合物，對單體組成物之安定性對聚合造成之影響進行檢討。

< 混凝土試驗 >

係以製成之聚合物，作為水泥摻合劑，評估作為水泥摻合劑之性能。其中之評估方法依照以下進行。

以以下所示之混凝土原料、配合、混拌法，以混拌量 30L 稱量各材料，再以盆式拌和機實施材料混拌。以以水溶液 III-2、III-3、III-5 製成之聚合物，評估可製成所設定的坍度之摻合劑的添加量、及混拌完後之坍度。係相對於水泥質量的水泥摻合劑之配合量，以摻合劑之不揮發分量計算，並以質量%之表示表示於表中。此外，依照須要亦可以消泡劑之 MA404 (日本 Pozzolite 物產公司製造) 以最終量為 0.1wt% 水溶液之必要量配合，其中之空氣量亦調整為低於 1%。

< 使用原料 >

係水泥以日本太平洋水泥公司製造之普通波特蘭水泥（比重 3.16）均等地混合後使用。粗骨材以日本青梅產碎石，細骨材使用日本掛川產砂、日本君津產山砂以 8/2 混合後使用。其中拌合之水係使用天然水。

< 混凝土之配合 >

單位水泥量： 573.0Kg/m^3

單位水量： 172.0Kg/m^3 （含聚合物、AE 劑等之摻合劑）

單位細骨材量： 866.0Kg/m^3

單位粗骨材量： 744.0Kg/m^3

水水泥比（W/C）：30.0%

細骨材率（s/a）：47.0%

< 材料之混拌 >

先將水泥、細骨材加入混合機內，進行混拌 10 秒鐘。在混拌終止後，再將設定量之水及摻合劑加入混合機內，隨即進行混拌 40 秒鐘，再加入粗骨材後，再次混拌 90 秒鐘。之後將混拌完成之新拌混凝土倒出，進行評估試驗。其中，評估試驗中，係以水與摻合劑加入後之混拌開始時間為 0 分鐘。

< 新拌混凝土之評估 >

對新拌混凝土，坍度之測定係以以下之方法實施。

坍度：JIS A 1101-1998

< 以水溶液製成的聚合物之使用量 >

相對於水泥量，一律以 0.155 重量%（換算固形分）添加。

(比較例 5)

先在具備溫度計・攪拌機・滴入漏斗・氮氣導入管・回流冷卻器之玻璃製反應容器中加入水 25.8 份、作為不飽和聚烷二醇醚單體之水溶液 (III-2) (比較例 2) 分離層之保存溶液上層 100 份、丙烯酸 0.15 份，再於攪拌下將反應容器內以氮氣取代、在氮氣下昇溫至 58°C 後，再將 2%過氧化氫 6.3 份加入。在溫度安定在 58°C 後，以將丙烯酸 10.7 份溶解於水 5.2 份中所製成之不飽和羧酸單體水溶液在 3 小時中滴入，在丙烯酸水溶液開始滴入之同時，再將以 L-抗壞血酸 0.16 份、2-巰丙酸 0.35 份溶解於水 9.8 份中所製成之水溶液在 3.5 小時中滴入。之後，再繼續維持在 58°C 下 1 小時，以使聚合反應完成。接著在冷卻後，以 49%NaOH 加以中和至 pH6.5。其中 GPC (凝膠層析儀) 單體成分相當分畫 (Mw2200) 之波以外之聚合物純分 (Mw35,000) 為 89.1%。

之後，以該製成之聚合物進行混凝土試驗之結果，攪拌完後之坍度為 545mm。

(比較例 6)

先在具備溫度計・攪拌機・滴入漏斗・氮氣導入管・回流冷卻器之玻璃製反應容器中加入水 25.8 份、作為不飽和聚烷二醇醚單體之水溶液 (III-2) (比較例 2) 分離層之保存溶液下層 100 份、丙烯酸 0.15 份，再於攪拌下將反應容器內以氮氣取代、在氮氣下昇溫至 58°C 後，再將 2%過氧化氫 6.3 份加入。在溫度安定在 58°C 後，以將丙烯酸 10.7

份溶解於水 5.2 份中所製成之不飽和羧酸單體水溶液在 3 小時中滴入，在丙烯酸水溶液開始滴入之同時，再以將 L-抗壞血酸 0.16 份、2-巰丙酸 0.35 份溶解於水 9.8g 中所製成之水溶液在 3.5 小時中滴入。之後，繼續維持在 58°C 下 1 小時，以使聚合反應完成。接著在冷卻後，以 49%NaOH 加以中和至 pH6.5。其中 GPC（凝膠層析儀）單體成分相當分畫（Mw2,200）之波以外之聚合物純分（Mw32,000）為 83.2%。

之後，以該製成之聚合物進行混凝土試驗之結果，混拌完後之坍度為 425mm。

（實施例 7）

先在具備溫度計・攪拌機・滴入漏斗・氮氣導入管・回流冷卻器之玻璃製反應容器中加入水 25.8 份、作為不飽和聚烷二醇醚單體之水溶液（III-3）（實施例 1）保存溶液上層 100 份、丙烯酸 0.15 份，再於攪拌下將反應容器內以氮氣取代、在氮氣下昇溫至 58°C 後，再將 2%過氧化氫 6.3 份加入。在溫度安定在 58°C 後，以將丙烯酸 10.7 份溶解於水 5.2 份中所製成之不飽和羧酸單體水溶液在 3 小時中滴入，在丙烯酸水溶液開始滴入之同時，再以將 L-抗壞血酸 0.16 份、2-巰丙酸 0.35 份溶解於水 9.8 份中所製成之水溶液在 3.5 小時中滴入。之後，再繼續維持在 58°C 下 1 小時，以使聚合反應完成。接著在冷卻後，以 49%NaOH 加以中和至 pH6.5。其中 GPC（凝膠層析儀）單體成分相當分畫（Mw2,200）之波以外之聚合物純分（Mw35,000）為 88.9%。

之後，以該製成之聚合物進行混凝土試驗之結果，混拌完後之坍度為 515mm。

(實施例 8)

先在具備溫度計・攪拌機・滴入漏斗・氮氣導入管・回流冷卻器之玻璃製反應容器中加入水 25.8 份、作為不飽和聚烷二醇醚單體之水溶液 (III-3) (實施例 1) 保存溶液下層 100 份、丙烯酸 0.15 份，再於攪拌下將反應容器內以氮氣取代、在氮氣下昇溫至 58°C 後，再將 2%過氧化氫 6.3 份加入。在溫度安定在 58°C 後，以將丙烯酸 10.7 份溶解於水 5.2 份中所製成之不飽和羧酸單體水溶液在 3 小時中滴入，在丙烯酸水溶液開始滴入之同時，再以將 L-抗壞血酸 0.16 份、2-巰丙酸 0.35 份溶解於水 9.8 份中所製成之水溶液在 3.5 小時中滴入。之後，再繼續維持在 58°C 下 1 小時，以使聚合反應完成。接著在冷卻後，以 49%NaOH 加以中和至 pH6.5。其中 GPC (凝膠層析儀) 單體成分相當分畫 (Mw2,200) 之波以外之聚合物純分 (Mw35,000) 為 89.2%。

之後，以該製成之聚合物進行混凝土試驗之結果，混拌完後之坍度為 540mm。

(實施例 9)

先在具備溫度計・攪拌機・滴入漏斗・氮氣導入管・回流冷卻器之玻璃製反應容器中加入水 25.8 份、作為不飽和聚烷二醇醚單體之水溶液 (III-5) (實施例 5) 保存溶液上層 100 份、丙烯酸 0.15 份，再於攪拌下將反應容器內以氮氣取代、在氮氣下昇溫至 58°C 後，再將 2%過氧化氫 6.3 份

加入。在溫度安定在 58°C 後，以將丙烯酸 10.7 份溶解於水 5.2 份中所製成之不飽和羧酸單體水溶液在 3 小時中滴入，在丙烯酸水溶液開始滴入之同時，再以將 L-抗壞血酸 0.16 份、2-巰丙酸 0.35 份溶解於水 9.8 份中所製成之水溶液在 3.5 小時中滴入。之後，再繼續維持在 58°C 下 1 小時，以使聚合反應完成。接著在冷卻後，以 49%NaOH 加以中和至 pH6.5。其中 GPC（凝膠層析儀）單體成分相當分畫（Mw2,200）之波以外之聚合物純分（Mw36,000）為 89.5%。

之後，以該製成之聚合物進行混凝土試驗之結果，混拌完後之坍度為 565mm。

（實施例 10）

先在具備溫度計・攪拌機・滴入漏斗・氮氣導入管・回流冷卻器之玻璃製反應容器中加入水 25.8 份、作為不飽和聚烷二醇醚單體之水溶液（III-5）（實施例 3）保存溶液下層 100 份、丙烯酸 0.15 份，再於攪拌下將反應容器內以氮氣取代、在氮氣下昇溫至 58°C 後，再將 2%過氧化氫 6.3 份加入。在溫度安定在 58°C 後，以將丙烯酸 10.7 份溶解於水 5.2 份中所製成之不飽和羧酸單體水溶液在 3 小時中滴入，在丙烯酸水溶液開始滴入之同時，再以將 L-抗壞血酸 0.16 份、2-巰丙酸 0.35 份溶解於水 9.8 份中所製成之水溶液在 3.5 小時中滴入。之後，再繼續維持在 58°C 下 1 小時，以使聚合反應完成。接著在冷卻後，以 49%NaOH 加以中和至 pH6.5。其中 GPC（凝膠層析儀）單體成分相當分畫（Mw2,200）之波以外之聚合物純分（Mw36,000）為 89.3%。

之後，以該製成之聚合物進行混凝土試驗之結果，混拌完後之坍度為 538mm。

(實施例 11)

先在具備溫度計・攪拌機・滴入漏斗・氮氣導入管・回流冷卻器之玻璃製反應容器中加入水 25.8 份、作為不飽和聚烷二醇醚單體之水溶液 (III-8) (實施例 5) 100 份、丙烯酸 0.15 份，再於攪拌下將反應容器內以氮氣取代、在氮氣下昇溫至 58°C 後，再將 2%過氧化氫 6.3 份加入。在溫度安定在 58°C 後，以將丙烯酸 10.7 份溶解於水 5.2 份中所製成之不飽和羧酸單體水溶液在 3 小時中滴入，在丙烯酸水溶液開始滴入之同時，再以將 L-抗壞血酸 0.16 份、2-巰丙酸 0.35 份溶解於水 9.8 份中所製成之水溶液在 3.5 小時中滴入。之後，再繼續維持在 58°C 下 1 小時，以使聚合反應完成。接著在冷卻後，以 49%NaOH 加以中和至 pH6.5。其中 GPC (凝膠層析儀) 單體成分相當分畫 (Mw2,200) 之波以外之聚合物純分 (Mw34,500) 為 89.0%。

之後，以該製成之聚合物進行混凝土試驗之結果，混拌完後之坍度為 545mm。

(比較例 7)

先在具備溫度計・攪拌機・滴入漏斗・氮氣導入管・回流冷卻器之玻璃製反應容器中加入水 25.8 份、作為不飽和聚烷二醇醚單體之水溶液 (III-9) (比較例 4) 100 份、丙烯酸 0.15 份，再於攪拌下將反應容器內以氮氣取代、在氮氣下昇溫至 58°C 後，再將 2%過氧化氫 6.3 份加入。在溫度

安定在 58°C 後，以將丙烯酸 10.7 份溶解於水 5.2 份中所製成之不飽和羧酸單體水溶液在 3 小時中滴入，在丙烯酸水溶液開始滴入之同時，再以將 L-抗壞血酸 0.16 份、2-巰丙酸 0.35 份溶解於水 9.8 份中所製成之水溶液在 3.5 小時中滴入。之後，再繼續維持在 58°C 下 1 小時，以使聚合反應完成。接著在冷卻後，以 49%NaOH 加以中和至 pH6.5。其中 GPC（凝膠層析儀）單體成分相當分畫（Mw2,200）之波以外之聚合物純分（Mw23,000）為 63.2%。

之後，以該製成之聚合物進行混凝土試驗之結果，混拌完後之坍度為 310mm。

（實施例 12）

先在具備溫度計・攪拌機・滴入漏斗・氮氣導入管・回流冷卻器之玻璃製反應容器中加入水 25.8 份、作為不飽和聚烷二醇醚單體之水溶液（III-10）（實施例 6）100 份、丙烯酸 0.15 份，再於攪拌下將反應容器內以氮氣取代、在氮氣下昇溫至 58°C 後，再將 2%過氧化氫 6.3 份加入。在溫度安定在 58°C 後，以將丙烯酸 10.7 份溶解於水 5.2 份中所製成之不飽和羧酸單體水溶液在 3 小時中滴入，在丙烯酸水溶液開始滴入之同時，再以將 L-抗壞血酸 0.16 份、2-巰丙酸 0.35 份溶解於水 9.8 份中所製成之水溶液在 3.5 小時中滴入。之後，再繼續維持在 58°C 下 1 小時，以使聚合反應完成。接著在冷卻後，以 49%NaOH 加以中和至 pH6.5。其中 GPC（凝膠層析儀）單體成分相當分畫（Mw2,200）之波以外之聚合物純分（Mw35,500）為 89.5%。

之後，以該製成之聚合物進行混凝土試驗之結果，混拌完後之坍度為 530mm。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100134236

C08L 71/02 (2006.01)

※申請日：100.9.22

※IPC 分類：C08L 67/06 (2006.01)

C04B 16/04 (2006.01)

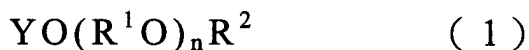
一、發明名稱：(中文/英文)

含不飽和聚烷二醇醚系單體之單體組成物、該組成物之製造方法、以該組成物製成之聚合物及該聚合物之製造方法

二、中文發明摘要：

本發明之目的在提供一種安定性優異之含不飽和聚烷二醇醚系單體的單體組成物。

本發明係藉由單體組成物所達成，而該單體組成物包含下述式(1)所示之不飽和聚烷二醇醚系單體、有機酸及水，且其 pH 為 4 至 13，

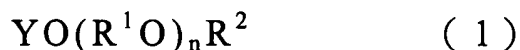


式中，Y 表示碳數 2 至 7 之烯基； R^1O 表示碳數 2 至 18 之氧伸烷基之 1 種或 2 種以上；n 表示氧伸烷基之平均加成莫耳數，其為 5 至 500 之數； R^2 表示氫原子或碳數 1 至 30 之烴基。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種單體組成物，係包含：下述通式（1）所示之不飽和聚烷二醇醚系單體、有機酸及水，且其 pH 為 4 至 13，



式中，Y 表示碳數 2 至 7 之烯基；R¹O 表示碳數 2 至 18 之氧伸烷基之 1 種或 2 種以上；n 表示氧伸烷基之平均加成莫耳數，其為 5 至 500 之數；R² 表示氫原子或碳數 1 至 30 之烴基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之單體組成物，其中，前述有機酸為含有羧基或磺酸基之碳數為 1 至 10 之烴。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之單體組成物，其中，前述水之含量，相對於前述單體 100 質量份，為 1 至 50 質量份。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之單體組成物，其中，鹼金屬離子之含量為 5 至 30,000 質量 ppm。

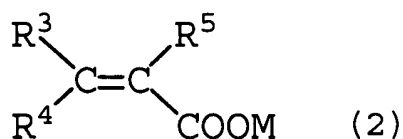
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之單體組成物，其中，前述有機酸為含磺酸基之碳數 1 至 10 之烴。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之單體組成物，其中，前述有機酸之含量，相對於前述單體 100 質量

份，為 0.0001 至 5 質量份。

7. 一種如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之單體組成物的製造方法，其包含：將碳數 2 至 7 之烯醇與碳數 2 至 18 之環氧烷在鹼觸媒之存在下進行反應而得前述不飽和聚烷二醇醚系單體之反應步驟；在前述反應步驟中製得之反應液中，加入水製成水溶液之濃度調製步驟；將前述反應步驟中製得之反應液，以有機酸中和為 pH4 至 13 之中和步驟。

8. 一種多元羧酸系聚合物之製造方法，其包含：將碳數 2 至 7 之烯醇與碳數 2 至 18 之環氧烷，在鹼觸媒之存在下進行反應製成不飽和聚烷二醇醚系單體之反應步驟；在前述反應步驟製得之反應液中，加入水製成水溶液之濃度調整製步驟；前述反應步驟中製得之反應液，以有機酸中和為 pH 4 至 13 之中和步驟；及以經過前述中和步驟製成得之單體組成物，使包含在該單體組成物中包含之不飽和聚烷二醇醚系單體、與如下述式 (2) 所示之不飽和酸系單體進行反應，製得多元羧酸系聚合物之聚合步驟，



式中， R^3 、 R^4 、及 R^5 ，各自獨立，表示氫原子、甲基、

或 $-(\text{CH}_2)_p\text{COOH}$ 基，此時， p 為 0 至 2 之整數； M 為氫原子、金屬原子、銨基或有機胺基。

9. 一種多元羧酸系聚合物之製造方法，其在前述中和步驟結束與前述聚合步驟開始之期間為 6 小時以上。

10. 一種水泥摻合劑，其包含以如申請專利範圍第 8 或 9 項之方法製得之多元羧酸系聚合物。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

【無】

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

