



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1939947 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200610139940. 4

US 2005/0228142 A1, 2005. 10. 13, 说明书全

(22) 申请日 2006. 09. 27

文.

US 2003/0042209 A1, 2003. 03. 06, 说明书全

(30) 优先权数据

文.

2005-280538 2005. 09. 27 JP

审查员 金华

(73) 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

(72) 发明人 汤浅务 坂本登 松田优子

(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 283/14 (2006. 01)

C04B 24/28 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2003/0008793 A1, 说明书合成例 1.

EP 0859028 A2, 1998. 08. 19, 说明书全文.

权利要求书 5 页 说明书 41 页

(54) 发明名称

新型聚合物以及使用该聚合物的水泥混合剂

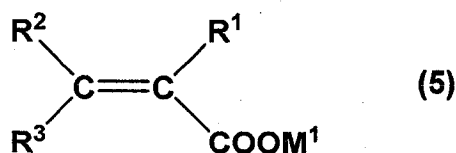
(57) 摘要

本发明提供一种以不饱和羧酸系单体和不饱和聚亚烷基二醇系单体作为单体成分, 具有与以往的水泥混合剂用共聚物不同的结构的新型聚合物及其混合物、以及使用它的分散性能更高的水泥混合剂。本发明的新型聚合物基本上具有聚亚烷基二醇链和与之键合的聚合物部位。其他的聚合物具有这种结构单元作为重复单元。另外, 其他的聚合物具有 2 个聚亚烷基二醇链和将它们连结的聚合物部位。在这些聚合物中, 构成上述聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种是不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体。本发明的水泥混合剂中含有这些聚合物或者它们的混合物。

1. 一种聚合物,其特征在于,具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链中的至少一末端键合的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,

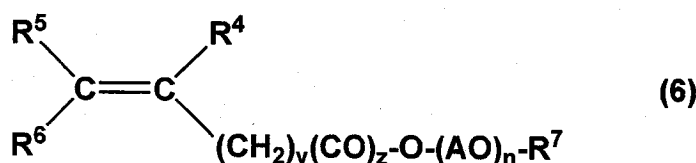
所述不饱和单体至少含有下式 (5) 所示的不饱和羧酸系单体和下式 (6) 所示的不饱和聚亚烷基二醇系单体,

式 (5)



式中, R^1 、 R^2 和 R^3 相互独立地为氢原子、甲基或者 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 此处, $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 可以与 $-\text{COOM}^1$ 或者其他的 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 形成酸酐, x 为 0 ~ 2 的整数, M^1 和 M^2 相互独立地为氢原子、一价金属、二价金属、三价金属、季铵碱或者有机胺碱,

式 (6)



式中, R^4 、 R^5 和 R^6 相互独立地为氢原子或者甲基, R^7 为氢原子或者碳数 1 ~ 20 的烃基, AO 相互独立地表示碳数 2 ~ 18 的氧化烯基的 1 种或 2 种以上, 此处, 2 种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入, 也可以按无规状引入, y 为 0 ~ 2 的整数, z 为 0 或 1, n 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 为 1 ~ 300 的整数,

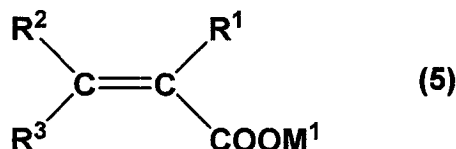
所述聚合物部位由含有所述不饱和羧酸系单体和所述不饱和聚亚烷基二醇系单体的单体成分聚合而成,

所述不饱和羧酸系单体和不饱和聚亚烷基二醇系单体的比率以质量 % 计为 2 ~ 50/98 ~ 50,

所述聚合物的重均分子量在 10000 ~ 300000。

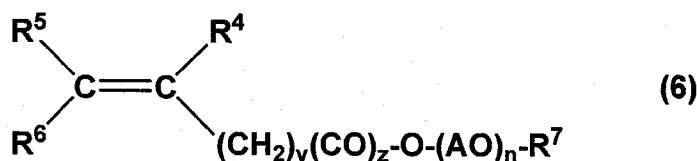
2. 一种聚合物,是通过使用具有聚亚烷基二醇链和自由基发生部位的高分子引发剂以及具有聚亚烷基二醇链的链转移剂中的至少 1 种,使含有下式 (5) 所示的不饱和羧酸系单体和下式 (6) 所示的不饱和聚亚烷基二醇系单体的单体成分聚合而获得,

式 (5)



式中, R^1 、 R^2 和 R^3 相互独立地为氢原子、甲基或者 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 此处, $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 可以与 $-\text{COOM}^1$ 或者其他的 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 形成酸酐, x 为 0 ~ 2 的整数, M^1 和 M^2 相互独立地为氢原子、一价金属、二价金属、三价金属、季铵碱或者有机胺碱,

式 (6)



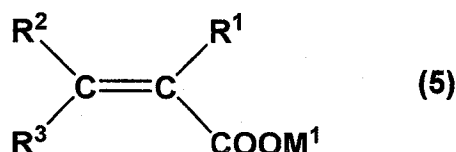
式中, R^4 、 R^5 和 R^6 相互独立地为氢原子或者甲基, R^7 为氢原子或者碳数 1 ~ 20 的烃基, AO 相互独立地表示碳数 2 ~ 18 的氧化烯基的 1 种或 2 种以上, 此处, 2 种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入, 也可以按无规状引入, y 为 0 ~ 2 的整数, z 为 0 或 1, n 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 为 1 ~ 300 的整数。

3. 一种聚合物混合物, 其特征在于, 含有下述聚合物: 具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的两末端键合的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位, 并且所述聚合物部位由下式 (5) 所示的不饱和羧酸系单体和下式 (6) 所示的不饱和聚亚烷基二醇系单体聚合而成的聚合物; 作为重复单元具有嵌段聚合物单元, 所述嵌段聚合物单元具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的一末端键合的具有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位, 并且所述聚合物部位由下式 (5) 所示的不饱和羧酸系单体和下式 (6) 所示的不饱和聚亚烷基二醇系单体聚合而成的聚合物; 具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的一末端键合的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位, 并且所述聚合物部位由下式 (5) 所示的不饱和羧酸系单体和下式 (6) 所示的不饱和聚亚烷基二醇系单体聚合而成的聚合物,

所述不饱和羧酸系单体和不饱和聚亚烷基二醇系单体的比率以质量 % 计为 2 ~ 50/98 ~ 50,

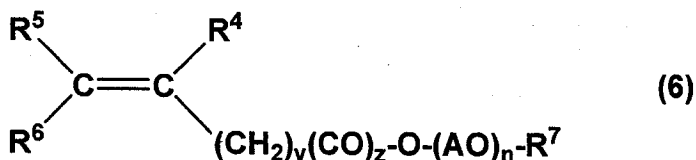
所述聚合物的重均分子量在 10000 ~ 300000,

式 (5)



式中, R^1 、 R^2 和 R^3 相互独立地为氢原子、甲基或者 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 此处, $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 可以与 $-\text{COOM}^1$ 或者其他的 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 形成酸酐, x 为 0 ~ 2 的整数, M^1 和 M^2 相互独立地为氢原子、一价金属、二价金属、三价金属、季铵碱或者有机胺碱,

式 (6)



式中, R^4 、 R^5 和 R^6 相互独立地为氢原子或者甲基, R^7 为氢原子或者碳数 1 ~ 20 的烃基, AO 相互独立地表示碳数 2 ~ 18 的氧化烯基的 1 种或 2 种以上, 此处, 2 种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入, 也可以按无规状引入, y 为 0 ~ 2 的整数, z 为 0 或 1, n 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 为 1 ~ 300 的整数。

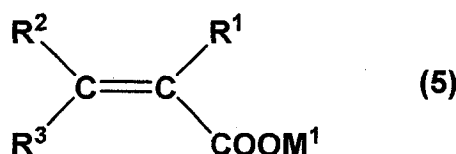
4. 一种聚合物混合物, 其特征在于, 含有下述聚合物: 具有聚亚烷基二醇链和与该聚

亚烷基二醇链的两末端键合的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且所述聚合物部位由下式(5)所示的不饱和羧酸系单体和下式(6)所示的不饱和聚亚烷基二醇系单体聚合而成的聚合物;作为重复单元具有嵌段聚合物单元,所述嵌段聚合物单元具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的一末端键合的具有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且所述聚合物部位由下式(5)所示的不饱和羧酸系单体和下式(6)所示的不饱和聚亚烷基二醇系单体聚合而成的聚合物;由下式(5)所示的不饱和羧酸系单体和下式(6)所示的不饱和聚亚烷基二醇系单体聚合而成的聚合物,

所述不饱和羧酸系单体和不饱和聚亚烷基二醇系单体的比率以质量%计为2~50/98~50,

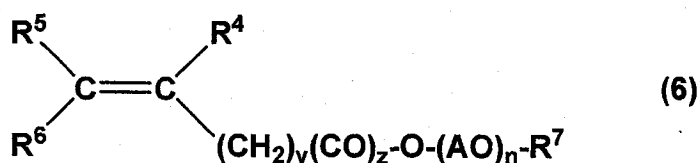
所述聚合物的重均分子量在10000~300000,

式(5)



式中, R^1 、 R^2 和 R^3 相互独立地为氢原子、甲基或者 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 此处, $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 可以与 $-\text{COOM}^1$ 或者其他的 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 形成酸酐, x 为0~2的整数, M^1 和 M^2 相互独立地为氢原子、一价金属、二价金属、三价金属、季铵碱或者有机胺碱,

式(6)



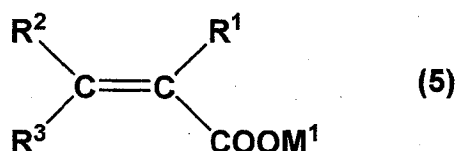
式中, R^4 、 R^5 和 R^6 相互独立地为氢原子或者甲基, R^7 为氢原子或者碳数1~20的烃基,AO相互独立地表示碳数2~18的氧化烯基的1种或2种以上,此处,2种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入,也可以按无规状引入, y 为0~2的整数, z 为0或1, n 表示氧化烯基的平均加成摩尔数,为1~300的整数。

5. 一种聚合物混合物,其特征在于,含有下述聚合物:具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的一末端键合的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且所述聚合物部位由下式(5)所示的不饱和羧酸系单体和下式(6)所示的不饱和聚亚烷基二醇系单体聚合而成的聚合物;具有2个聚亚烷基二醇链和连结该聚亚烷基二醇链的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且所述聚合物部位由下式(5)所示的不饱和羧酸系单体和下式(6)所示的不饱和聚亚烷基二醇系单体聚合而成的聚合物,

所述不饱和羧酸系单体和不饱和聚亚烷基二醇系单体的比率以质量%计为2~50/98~50,

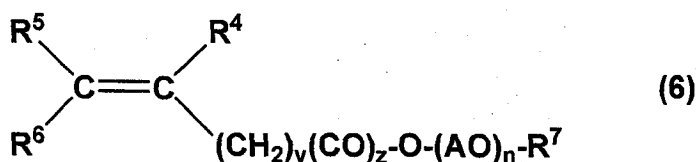
所述聚合物的重均分子量在10000~300000

式(5)



式中, R^1 、 R^2 和 R^3 相互独立地为氢原子、甲基或者 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 此处, $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 可以与 $-\text{COOM}^1$ 或者其他的 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 形成酸酐, x 为 0 ~ 2 的整数, M^1 和 M^2 相互独立地为氢原子、一价金属、二价金属、三价金属、季铵碱或者有机胺碱,

式 (6)



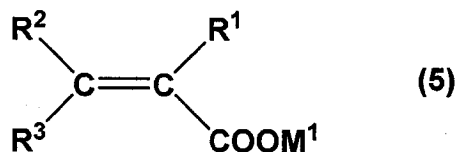
式中, R^4 、 R^5 和 R^6 相互独立地为氢原子或者甲基, R^7 为氢原子或者碳数 1 ~ 20 的烃基, AO 相互独立地表示碳数 2 ~ 18 的氧化烯基的 1 种或 2 种以上, 此处, 2 种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入, 也可以按无规状引入, y 为 0 ~ 2 的整数, z 为 0 或 1, n 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 为 1 ~ 300 的整数。

6. 一种聚合物混合物, 其特征在于, 含有下述聚合物: 具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的一末端键合的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位, 并且所述聚合物部位由下式 (5) 所示的不饱和羧酸系单体和下式 (6) 所示的不饱和聚亚烷基二醇系单体聚合而成的聚合物; 具有 2 个聚亚烷基二醇链和连结该聚亚烷基二醇链的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位, 并且所述聚合物部位由下式 (5) 所示的不饱和羧酸系单体和下式 (6) 所示的不饱和聚亚烷基二醇系单体聚合而成的聚合物; 由下式 (5) 所示的不饱和羧酸系单体和下式 (6) 所示的不饱和聚亚烷基二醇系单体聚合而成的聚合物,

所述不饱和羧酸系单体和不饱和聚亚烷基二醇系单体的比率以质量 % 计为 2 ~ 50/98 ~ 50,

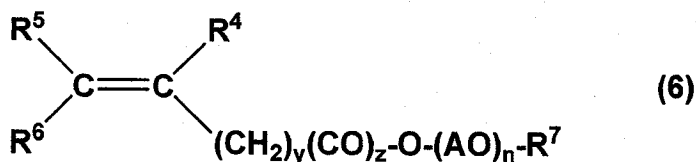
所述聚合物的重均分子量在 10000 ~ 300000,

式 (5)



式中, R^1 、 R^2 和 R^3 相互独立地为氢原子、甲基或者 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 此处, $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 可以与 $-\text{COOM}^1$ 或者其他的 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 形成酸酐, x 为 0 ~ 2 的整数, M^1 和 M^2 相互独立地为氢原子、一价金属、二价金属、三价金属、季铵碱或者有机胺碱,

式 (6)

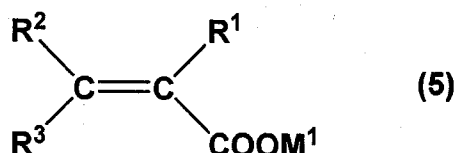


式中, R^4 、 R^5 和 R^6 相互独立地为氢原子或者甲基, R^7 为氢原子或者碳数 1 ~ 20 的烃基,

A0 相互独立地表示碳数 2 ~ 18 的氧化烯基的 1 种或 2 种以上, 此处, 2 种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入, 也可以按无规状引入, y 为 0 ~ 2 的整数, z 为 0 或 1, n 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 为 1 ~ 300 的整数。

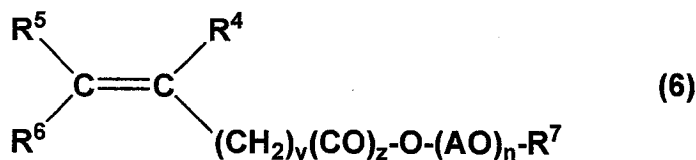
7. 一种聚合物混合物, 是通过使用具有聚亚烷基二醇链和自由基发生部位的高分子引发剂以及具有聚亚烷基二醇链的链转移剂中的至少 1 种, 使下式 (5) 所示的不饱和羧酸系单体和下式 (6) 所示的不饱和聚亚烷基二醇系单体聚合而获得,

式 (5)



式中, R^1 、 R^2 和 R^3 相互独立地为氢原子、甲基或者 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 此处, $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 可以与 $-\text{COOM}^1$ 或者其他的 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 形成酸酐, x 为 0 ~ 2 的整数, M^1 和 M^2 相互独立地为氢原子、一价金属、二价金属、三价金属、季铵碱或者有机胺碱,

式 (6)



式中, R^4 、 R^5 和 R^6 相互独立地为氢原子或者甲基, R^7 为氢原子或者碳数 1 ~ 20 的烃基, A0 相互独立地表示碳数 2 ~ 18 的氧化烯基的 1 种或 2 种以上, 此处, 2 种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入, 也可以按无规状引入, y 为 0 ~ 2 的整数, z 为 0 或 1, n 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 为 1 ~ 300 的整数。

8. 一种水泥混合剂, 其特征在于, 含有权利要求 1 或 2 所述的聚合物或者权利要求 3 ~ 6 或 7 所述的聚合物混合物中的至少 1 种。

新型聚合物以及使用该聚合物的水泥混合剂

技术领域

[0001] 本发明涉及新型聚合物以及使用该聚合物的水泥混合剂。

背景技术

[0002] 为了减少单元水量、提高耐久性和强度,向水泥组合物(向水泥中加入水而形成的水泥浆、向水泥浆中混合入作为细骨料的砂子而形成的砂浆、向砂浆中混合入作为粗骨料的小石子而形成的混凝土等)中加入水泥混合剂。水泥混合剂具有吸附在水泥粒子上从而抑制水泥粒子凝聚、提高水泥组合物在使用时的分散性的作用。

[0003] 作为水泥混合剂,已知有例如,萘系的水泥混合剂和多元羧酸系的水泥混合剂。例如,在专利文献1中,公开了一种通过使不饱和羧酸系单体与不饱和聚亚烷基二醇醚系单体共聚而得到的水泥混合剂用共聚物。

[0004] 在该水泥混合剂用共聚物中,来自不饱和羧酸系单体的羧基成为吸附在水泥粒子上的吸附基团,而来自不饱和聚亚烷基二醇醚系单体的聚亚烷基二醇链作为使水泥粒子分散的分散基团起作用。

[0005] 然而,专利文献1所公开的水泥混合剂用共聚物,由于来自不饱和聚亚烷基二醇醚系单体的聚亚烷基二醇链的空间排斥作用[立体反发],可以提供一种能够发挥某种程度的高分散性能的水泥混合剂,但是,为了减少水泥混合剂的使用量,人们要求开发一种能够发挥出更高分散性能的水泥混合剂。

[0006] 另一方面,非专利文献1中公开了一种具有聚乙二醇链的高分子偶氮引发剂,可列举出由聚乙二醇链与甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯形成的嵌段共聚物。另外,非专利文献2和3中,公开了一种使用聚乙二醇的高分子偶氮引发剂的制造方法,可列举出由聚乙二醇链与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯或者丙烯腈形成的嵌段共聚物。

[0007] [专利文献1]特开2001-220417号公报

[0008] [非专利文献1]Wako TECHNICAL BULLETIN,《高分子偶氮引发剂-VPS系列、VPE系列》,和光纯药工业株式会社

[0009] [非专利文献2]Akira UEDA、外1名,《由偶氮二氰基戊酸衍生的嵌段共聚物VI. 聚乙二醇-聚苯乙烯嵌段共聚物的合成(BlockCopolymers Derived from Azobiscyanopentanoic Acid.VI. Synthesis of aPolyethyleneglycol-Polystyrene Block Copolymer)》,J. Polym. Sci. :Part A :Polymer Chemistry, (美国), John Wiley & Sons, Inc., 1986年,第24卷, p. 405-418

[0010] [非专利文献3]Akira UEDA、外1名,《由偶氮二氰基戊酸衍生的嵌段共聚物V. 使用在其主链上具有易切断的偶氮键的聚乙二醇衍生的嵌段共聚(Block Copolymerization Initiated with a Polyethylene GlycolContaining Scissile Azo Linkages in Its Main Chain)》,J. Polym. Sci. :Part A :Polymer Chemistry, (美国), John Wiley & Sons, Inc., 1987年,第25卷, p. 3495-3498。

发明内容

[0011] 然而,上述的非专利文献 1、2、3 中所公开的嵌段共聚物,可以期待聚乙二醇链的空间排斥达到某种程度,但是由于这些嵌段共聚物没有例如可以附着在水泥粒子的结构部分,因此不能作为水泥混合剂使用。

[0012] 在上述的情况下,本发明所要解决的课题在于提供一种新型聚合物及其混合物、以及使用它们的分散性能更高的水泥混合剂,所说聚合物既可以使用不饱和聚亚烷基二醇系单体或不饱和羧酸系单体作为单体成分,又具有与以往的水泥混合剂用共聚物不同的结构。

[0013] 本发明者们进行了各种研究,结果发现,在制造专利文献 1 中所公开的水泥混合剂用共聚物时,只要使用具有聚亚烷基二醇链和自由基发生部位的高分子引发剂和 / 或具有聚亚烷基二醇链的高分子链转移剂,就可以获得具有引入了新的聚亚烷基二醇链的结构的新颖聚合物,而这些聚合物能够发挥出更高的分散性能,从而完成了本发明。

[0014] 即,本发明提供一种聚合物,其特征在于,具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链中的至少一末端键合的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体。

[0015] 另外,本发明还提供一种聚合物,其特征在于,作为重复单元具有嵌段聚合物单元,所述嵌段聚合物单元具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的一末端键合的具有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体。

[0016] 进而,本发明还提供一种聚合物,其特征在于,具有 2 个聚亚烷基二醇链和连结该聚亚烷基二醇链的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体。

[0017] 上述聚合物中,上述聚合物部位根据不同场合,是由含有不饱和羧酸系单体的单体成分聚合而成,或者是由含有不饱和羧酸系单体和不饱和聚亚烷基二醇系单体的单体成分聚合而成。

[0018] 进而,本发明还提供一种聚合物,该聚合物是通过使用具有聚亚烷基二醇链和自由基发生部位的高分子引发剂以及具有聚亚烷基二醇链的链转移剂中的至少 1 种,使不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体中的至少 1 种聚合而获得的。

[0019] 进而,本发明还提供一种聚合物混合物,其特征在于,其中含有以下的聚合物:具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的两末端键合的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体的聚合物;作为重复单元具有嵌段聚合物单元,所述嵌段聚合物单元具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的一末端键合的具有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体的聚合物;具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的一末端键合的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体的聚合物。

[0020] 进而,本发明还提供一种聚合物混合物,其特征在于,其中含有以下的聚合物:具

有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的两末端键合的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体的聚合物;作为重复单元具有嵌段聚合物单元,所述嵌段聚合物单元具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的一末端键合的具有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体的聚合物;由含有不饱和羧酸系单体或者聚亚烷基二醇系单体中的至少 1 种的单体成分聚合而形成的聚合物。

[0021] 进而,本发明还提供一种聚合物混合物,其特征在于,其中含有以下的聚合物:具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的一末端键合的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体的聚合物;具有 2 个聚亚烷基二醇链和连结该聚亚烷基二醇链的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体的聚合物。

[0022] 进而,本发明还提供一种聚合物混合物,其特征在于,其中含有以下的聚合物:具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的一末端键合的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体的聚合物;具有 2 个聚亚烷基二醇链和连结该聚亚烷基二醇链的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体的聚合物;由含有不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体中的至少 1 种的单体成分聚合而形成的聚合物。

[0023] 上述聚合物混合物中,上述聚合物部位根据不同场合,可以是由不饱和羧酸系单体聚合而成的,或者可以是由不饱和羧酸系单体与不饱和聚亚烷基二醇系单体聚合而成的。

[0024] 进而,本发明还提供一种聚合物混合物,它是通过使用具有聚亚烷基二醇链和自由基发生部位的高分子引发剂以及具有聚亚烷基二醇链的链转移剂中的至少 1 种,使不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体中的至少 1 种聚合而获得的。

[0025] 进而,本发明还提供一种水泥混合剂,其特征在于,其中含有上述聚合物或者上述聚合混合物中的至少 1 种。

[0026] 根据本发明,与通过使不饱和羧酸系单体与不饱和聚亚烷基二醇系单体共聚而获得的以往的水泥混合剂用共聚物相比,可以获得能够发挥出更高分散性能的新型聚合物。使用该新型聚合物的水泥混合剂由于可以发挥出高的分散性能,因此在配制水泥组合物时,可以减少其配合量。

具体实施方式

[0027] 《新型聚合物》

[0028] 本发明的新型聚合物,模式地,由下述式 (1) 表示:

[0029] (BL)-(PAG)-(BL) (1)

[0030] [式中,PAG 表示聚亚烷基二醇链,BL 表示含有来自不饱和单体的结构单元的聚合

物部位]

[0031] 或者由下述式 (2) 表示:

[0032] (PAG)–(BL) (2)

[0033] [式中,PAG 表示聚亚烷基二醇链,BL 表示含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位]

[0034] 其特征在于,该聚合物具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链中的至少一末端键合的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体。

[0035] 另外,其他的新型聚合物,其特征在于,模式地,具有由下述式 (3) 表示的重复单元:

[0036]



[0037] [式中,PAG 表示聚亚烷基二醇链,BL 表示含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位]

[0038] 该聚合物作为重复单元具有嵌段聚合物单元,所述嵌段聚合物单元具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的一末端键合的具有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体。

[0039] 进而,其他的新型聚合物,模式地,由下述式 (4) 表示:

[0040] (PAG)–(BL)–(PAG) (4)

[0041] [式中,PAG 表示聚亚烷基二醇链,BL 表示含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位]

[0042] 其特征在于,该聚合物具有 2 个聚亚烷基二醇链和连结该聚亚烷基二醇链的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体。

[0043] 本发明的新型聚合物,更具体地,被分类为下述 8 种聚合物。

[0044] 聚合物 (1):具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的两末端键合的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体的聚合物。

[0045] 聚合物 (2):具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的两末端键合的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 2 种为不饱和羧酸系单体和不饱和聚亚烷基二醇系单体的聚合物。

[0046] 聚合物 (3):作为重复单元具有嵌段聚合物单元,所述嵌段聚合物单元具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的一末端键合的具有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体的聚合物。

[0047] 聚合物 (4):作为重复单元具有嵌段聚合物单元,所述嵌段聚合物单元具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的一末端键合的具有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少 2 种为不饱和羧酸系单体以及不

饱和和聚亚烷基二醇系单体的聚合物。

[0048] 聚合物(5):具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的一末端键合的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少1种为不饱和羧酸系单体的聚合物。

[0049] 聚合物(6):具有聚亚烷基二醇链和与该聚亚烷基二醇链的一末端键合的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少2种为不饱和羧酸系单体和不饱和聚亚烷基二醇系单体的聚合物。

[0050] 聚合物(7):具有2个聚亚烷基二醇链和连结该聚亚烷基二醇链的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少1种为不饱和羧酸系单体的聚合物。

[0051] 聚合物(8):具有2个聚亚烷基二醇链和连结该聚亚烷基二醇链的含有来自不饱和单体的结构单元的聚合物部位,并且构成该聚合物部位的不饱和单体中的至少2种为不饱和羧酸系单体和不饱和聚亚烷基二醇系单体的聚合物。

[0052] 以下,在上述式(1)~(4)中,有时将PAG表示的聚亚烷基二醇链简单地称为“聚亚烷基二醇链(1)”,将BL表示的构成聚合物部位的来自不饱和聚亚烷基二醇系单体的聚亚烷基二醇链称为“聚亚烷基二醇链(2)”。应予说明,聚亚烷基二醇链(1)和(2)优选实际上为直链状。

[0053] 本发明的新型聚合物,其重均分子量优选为10,000以上,更优选为15,000以上,进一步优选为20,000以上,特别优选为25,000以上;另外,优选为300,000以下,更优选为200,000以下,进一步优选为150,000以下,特别优选为100,000以下。应予说明,重均分子量是采用实施例中记载的方法测得的值。

[0054] 在本发明的新型聚合物中,聚亚烷基二醇链(1)的长度,依赖于所使用的高分子引发剂或高分子链转移剂的种类,因此,没有特殊限定,但是,在例如配合到水泥混合剂中的场合,从有效地使水泥粒子分散的观点考虑,按烯化氧的平均加成摩尔数计,优选为10摩尔以上,更优选为20摩尔以上,进一步优选为30摩尔以上,更进一步优选为40摩尔以上,更进一步优选为50摩尔以上,更进一步优选为80摩尔以上,更进一步优选为100摩尔以上,特别优选为130摩尔以上,另外,优选为500摩尔以下,更优选为400摩尔以下,进一步优选为350摩尔以下,更进一步优选为300摩尔以下,更进一步优选为280摩尔以下,更进一步优选为250摩尔以下,更进一步优选为220摩尔以下,特别优选为200摩尔以下。应予说明,如下述的实施例所示,可以认为,当聚亚烷基二醇链(1)的长度适宜时,其空间排斥的作用大。相反,如果这些聚亚烷基二醇链(1)过短,则得不到充分的空间排斥作用,因此,分散性能与以往公知的水泥混合剂用共聚物往往为相同程度。

[0055] 构成聚亚烷基二醇链(1)的亚烷基二醇,只要是碳数2~18的亚烷基二醇即可,例如,在配合到水泥混合剂中的场合,从提高水泥粒子的分散性和亲水性的观点考虑,优选碳数2~4的亚烷基二醇。

[0056] 进而,聚亚烷基二醇链(1),在配合到水泥混合剂中的场合,从有效地使水泥粒子分散的观点考虑,必须具有较高的亲水性,因此,优选主要为碳数2的乙二醇单元。聚亚烷基二醇链(1)中乙二醇单元所占的比例,优选为50摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上,特别优选为80摩尔%以上。

[0057] 聚亚烷基二醇链 (2), 优选其结构单元主要为乙二醇单元, 乙二醇单元的含有量优选为 50 摩尔%以上, 更优选为 60 摩尔%以上, 进一步优选为 70 摩尔%以上, 特别优选为 80 摩尔%以上。作为其他的结构单元, 可列举出例如, 丙二醇单元、丁二醇单元等。其他结构单元的含有量优选为低于 50 摩尔%, 更优选为低于 40 摩尔%, 进一步优选为低于 30 摩尔%, 特别优选为低于 20 摩尔%。

[0058] 本发明的新型聚合物中, 与聚亚烷基二醇链 (1) 键合的聚合物部位由多个不饱和单体构成, 其中的至少 1 种为不饱和羧酸系单体或者不饱和聚亚烷基二醇系单体。以下详细说明可使用的不饱和羧酸系单体和不饱和聚亚烷基二醇系单体。

[0059] 本发明的新型聚合物具有来自不饱和羧酸系单体的羧基, 根据不同场合, 具有来自不饱和聚亚烷基二醇系单体的聚亚烷基二醇链 (2)。由于羧基的个数或聚亚烷基二醇链 (2) 的长度和个数依赖于所使用的不饱和羧酸系单体和不饱和聚亚烷基二醇系单体的种类和量, 因此没有特殊限定。

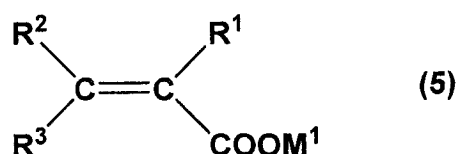
[0060] 本发明的新型聚合物基本上在聚亚烷基二醇链 (1) 的两末端或者一末端上具有来自不饱和羧酸系单体的羧基, 因此可以认为, 例如, 当在水泥粒子上有羧基附着时, 由于聚亚烷基二醇链 (1) 的空间排斥作用, 就可以有效地使水泥粒子分散。另外, 本发明的新型聚合物根据不同场合, 当在聚亚烷基二醇链 (1) 的两末端或者一末端上进一步具有来自不饱和聚亚烷基二醇系单体的聚亚烷基二醇链 (2) 时, 可以认为, 由于在聚亚烷基二醇链 (1) 的空间排斥作用的基础上加上聚亚烷基二醇链 (2) 的空间排斥作用, 通过这两种作用的协同效果, 因此可以使得例如, 使水泥粒子分散的性能获得提高。

[0061] 《新型聚合物的制造》

[0062] 本发明的新型聚合物是通过在具有聚亚烷基二醇链和自由基发生部位的高分子引发剂和 / 或具有聚亚烷基二醇链的高分子链转移剂的存在下, 使不饱和羧酸系单体 (以下有时称为“单体 (A)”) 与根据需要的不饱和聚亚烷基二醇系单体 (以下有时称为“单体 (B)”) 聚合而得到。

[0063] 作为单体 (A), 可列举出例如, 由下述式 (5) 表示的化合物:

[0064]

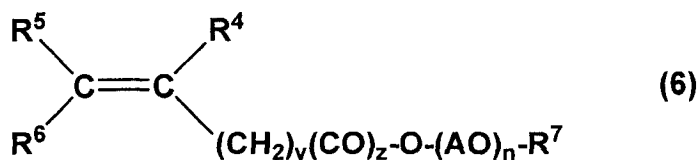


[0065] [式中, R^1 、 R^2 和 R^3 相互独立地为氢原子、甲基或者 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ (此处, $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 可以与 $-\text{COOM}^1$ 或者其他的 $-(\text{CH}_2)_x\text{COOM}^2$ 形成酸酐), x 为 0 ~ 2 的整数, M^1 和 M^2 相互独立地为氢原子、一价金属、二价金属、三价金属、季铵碱或者有机胺碱]。

[0066] 作为由上述式 (5) 表示的单体 (A) 的具体例, 可列举出例如, 丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等的一元羧酸系单体; 马来酸、衣康酸、富马酸等的二元羧酸系单体; 这些羧酸的酸酐或者盐 (例如, 碱金属盐、碱土类金属盐、三价金属盐、铵盐、有机胺盐) 等。这些单体可以单独使用, 也可以将 2 种以上合并使用。在这些单体中, 从聚合性的观点考虑, 优选丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐以及它们的盐, 更优选丙烯酸、甲基丙烯酸以及它们的盐。

[0067] 作为单体 (B), 可列举出例如, 由下述式 (6) 表示的化合物:

[0068]



[0069] [式中, R^4 、 R^5 和 R^6 相互独立地为氢原子或者甲基, R^7 为氢原子或者碳数 1 ~ 20 的烃基, AO 相互独立地表示碳数 2 ~ 18 的氧化烯基的 1 种或 2 种以上 (此处, 2 种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入, 也可以按无规状引入), y 为 0 ~ 2 的整数, z 为 0 或 1, n 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 为 1 ~ 300 的整数]。

[0070] 上述式 (6) 中, 作为由 R^7 表示的碳数 1 ~ 20 的烃基, 可列举出碳数 1 ~ 20 的脂肪族烷基、碳数 3 ~ 20 的脂环式烷基、碳数 2 ~ 20 的链烯基、碳数 2 ~ 20 的炔基、碳数 6 ~ 20 的芳基等。

[0071] 上述式 (6) 中, 由 R^7 表示的取代基, 从水泥粒子的分散性的观点考虑, 优选是亲水性基团, 具体地, 优选为氢原子或者碳数 1 ~ 10 的烷基, 更优选为氢原子或者碳数 1 ~ 5 的烷基, 进一步优选为氢原子或者碳数 1 ~ 3 的烷基。

[0072] 上述式 (6) 中, 由 -(AO)_n 表示的部分构成聚亚烷基二醇链 (2)。此处, 由 AO 表示的氧化烯基, 在配合到水泥混合剂的场合, 从有效地使水泥粒子分散的观点考虑, 必须具有较高的亲水性, 优选主要为碳数 2 的氧化烯基。碳数 2 的氧化烯基在由 n 个氧化烯基构成的氧化烯基链中所占的比例, 优选为 50 摩尔%以上, 更优选为 60 摩尔%以上, 进一步优选为 70 摩尔%以上, 特别优选为 80 摩尔%以上。

[0073] 另外, 在配合到水泥混合剂中制造混凝土组合物的场合, 从降低混凝土的粘性和减少发硬感等的观点考虑, 优选通过向氧化烯基链中引入碳数 3 以上的氧化烯基, 赋予一定程度的疏水性, 从而使水泥粒子具有若干的结构 (网络)。然而, 一旦过多地引入碳数 3 以上的氧化烯基, 则由于得到的聚合物的疏水性变得过高, 有可能使水泥粒子分散的性能降低。因此, 碳数 3 以上的氧化烯基在氧化烯基链中所占的比例, 优选为 1 摩尔%以上, 更优选为 3 摩尔%以上, 进一步优选为 5 摩尔%以上, 特别优选为 7 摩尔%以上, 另外, 优选为 50 摩尔%以下, 更优选为 40 摩尔%以下, 进一步优选为 30 摩尔%以下, 特别优选为 20 摩尔%以下。另外, 在氧化烯基链中, 碳数 3 以上的氧化烯基可以按嵌段状引入, 也可以按无规状引入, 优选按照由碳数 3 以上的氧化烯基构成的氧化烯基链 - 由碳数 2 的氧化烯基构成的氧化烯基链 - 由碳数 3 以上的氧化烯基构成的氧化烯基链那样的嵌段状引入。

[0074] 作为碳数 3 以上的氧化烯基, 从引入的容易性、与水泥粒子的亲合性等的观点考虑, 可列举出碳数 3 ~ 8 的氧化烯基。这些氧化烯基中, 特别优选碳数 3 的氧化丙烯基和碳数 4 的氧化丁烯基。

[0075] 上述式 (6) 中, 由 n 表示的氧化烯基的平均加成摩尔数, 通常为 1 摩尔以上, 优选为 4 摩尔以上, 更优选为 10 摩尔以上, 进一步优选为 15 摩尔以上, 进一步优选为 20 摩尔以上, 进一步优选为 25 摩尔以上, 特别优选为 30 摩尔以上, 另外, 通常为 300 摩尔以下, 优选为 280 摩尔以下, 更优选为 250 摩尔以下, 进一步优选为 220 摩尔以下, 进一步优选为 200 摩尔以下, 进一步优选为 180 摩尔以下, 特别优选为 150 摩尔以下。

[0076] 作为由上述式 (6) 表示的单体 (B) 的具体例, 可列举出例如, 通过向甲醇、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、硬脂醇等的碳数 1 ~ 20 的饱和脂肪族醇类; 烯丙醇、甲代烯丙醇、巴豆醇、油醇等

的碳数 3 ~ 20 的不饱和脂肪族醇类 ; 环己醇等的碳数 3 ~ 20 的脂环式醇类 ; 苯酚、苯甲醇 (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、十二烷基苯酚、苯基苯酚、萘酚等的碳数 6 ~ 20 的芳香族醇类中的任一种化合物中加成碳数 2 ~ 18 的烯化氧而得到的烷氧基聚亚烷基二醇类 ; 使碳数 2 ~ 18 的烯化氧聚合而成的聚亚烷基二醇类与 (甲基) 丙烯酸、巴豆酸形成的酯化物等。这些单体可以单独使用,也可以将 2 种以上合并使用。这些单体中,优选 (甲基) 丙烯酸的烷氧基聚亚烷基二醇类的酯。

[0077] 进而,还可列举出通过向乙烯醇、烯丙醇、甲代烯丙醇、3- 丁烯 -1- 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、羟丙基乙基醚、羟丁基乙基醚等的不饱和醇加成 1 ~ 300 摩尔的烯化氧而形成的化合物。这些化合物可以单独使用,也可以将 2 种以上合并使用。在这些化合物中,特别优选的是那些使用 (甲基) 烯丙醇、3- 甲基 -3- 丁烯 -1- 醇而形成的化合物。应予说明,上述的不饱和酯类和不饱和醚类,作为烯化氧,也可以加成例如从环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯等的碳数 2 ~ 18 的烯化氧中选出的 1 种或 2 种以上的烯化氧。在加成 2 种以上的烯化氧的场合,可以是无规加成、嵌段加成、交替加成等中的任一种。

[0078] 上述的聚合反应中,除了单体 (A) 和单体 (B) 以外,还可以使用可共聚的单体 (以下有时称为 “ 单体 (C) ”)。

[0079] 作为单体 (C),可列举出 : 马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸等的不饱和二元羧酸类与碳数 1 ~ 20 的烷基醇、碳数 2 ~ 18 的二醇或者这些二醇的加成摩尔数 2 ~ 300 的聚亚烷基二醇,以及通过向碳数 1 ~ 20 的烷基醇加成碳数 2 ~ 18 的烯化氧而形成的、烯化氧的加成摩尔数 2 ~ 300 的烷氧基聚烯化氧而形成的单酯、二酯类,以及这些不饱和二元羧酸类与碳数 1 ~ 20 的烷基胺和碳数 2 ~ 18 的二醇的一个末端氨基化物、或者这些二醇的加成摩尔数 2 ~ 300 的聚亚烷基二醇的一个末端氨基化物形成的单酰胺、二酰胺类 ; 丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等的不饱和一元羧酸类与碳数 1 ~ 20 的烷基醇、碳数 2 ~ 18 的二醇或者这些二醇的加成摩尔数 2 ~ 300 的聚亚烷基二醇,以及通过向碳数 1 ~ 20 的烷基醇加成碳数 2 ~ 18 的烯化氧或者烯化氧的加成摩尔数 2 ~ 300 的烷氧基聚亚烷基二醇而形成的酯类,以及这些不饱和一元羧酸与碳数 1 ~ 20 的烷基胺以及碳数 2 ~ 18 的二醇的一个末端氨基化物,或者这些二醇的加成摩尔数 2 ~ 300 的聚亚烷基二醇的一个末端氨基化物形成的酰胺类 ; 丙烯酸磺基乙酯、甲基丙烯酸磺基乙酯、2- 甲基丙烷磺酸丙烯酰胺、2- 甲基丙烷磺酸甲基丙烯酰胺、苯乙烯磺酸等的不饱和磺酸类、以及它们的一价金属盐、二价金属盐、铵盐和有机胺盐 ; 丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯基烷基酰胺、甲基丙烯基烷基酰胺等的不饱和酰胺类 ; 二甲氨基乙基丙烯酸酯、二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯等的不饱和氨基化合物类 ; 乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等的乙烯基酯类 ; 甲基乙基醚、乙基乙基醚、丙基乙基醚、丁基乙基醚等的碳数 3 ~ 20 的烷基乙基醚等的乙基醚类 ; 苯乙烯等的芳香族乙烯基类等。这些单体可以单独使用,也可以将 2 种以上合并使用。

[0080] 上述聚合反应中的单体 (A)、单体 (B) 和单体 (C) 的使用量,按照单体 (A) / 单体 (B) / 单体 (C) 的比率 (单位为质量 %) 计,在单体 (A) 为主成分的场所,优选为 100 ~ 50/0 ~ 50/0 ~ 40,更优选为 100 ~ 55/0 ~ 45/0 ~ 40,进一步优选为 100 ~ 60/0 ~ 40/0 ~ 40,特别优选为 100 ~ 65/0 ~ 35/0 ~ 40 ; 在单体 (B) 为主成分的场所,优选为 2 ~ 50/98 ~

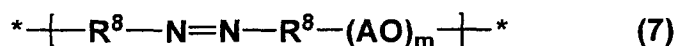
50/0 ~ 40, 更优选为 5 ~ 45/95 ~ 55/0 ~ 40, 进一步优选为 7.5 ~ 40/92.5 ~ 60/0 ~ 40。

[0081] 本发明的新型聚合物中的来自不饱和羧酸系单体的羧基, 可通过在上述的聚合反应中, 使用单体 (A) 来引入。因此, 在上述的聚合反应中, 必须使用单体 (A)。另外, 本发明的新型聚合物中的来自不饱和聚亚烷基二醇系单体的聚亚烷基二醇链 (2), 可通过在上述的聚合反应中, 使用单体 (B) 来引入。因此, 在上述的聚合反应中, 根据需要, 只要使用单体 (B) 即可。

[0082] 应予说明, 在上述的聚合反应中, 聚亚烷基二醇链 (1) 的量与单体 (A)、单体 (B) 和单体 (C) 的使用量之间的关系, 按照 (聚亚烷基二醇链 (1))/(单体 (A)+单体 (B)+单体 (C)) 的比率 (单位为质量%) 计, 在单体 (A) 为主成分的场所, 优选为 40/60 ~ 99/1, 更优选为 45/55 ~ 97/3, 进一步优选为 50/50 ~ 95/5, 特别优选为 55/45 ~ 92.5/7.5; 在单体 (B) 为主成分的场所, 优选为 2/98 ~ 95/5, 更优选为 4/96 ~ 90/10, 进一步优选为 8/92 ~ 80/20, 进一步优选为 10/90 ~ 75/25, 进一步优选为 15/85 ~ 70/30, 进一步优选为 17.5/82.5 ~ 65/35, 特别优选为 20/80 ~ 60/40。特别地, 对于单体 (A), 按照单体 (A)/(聚亚烷基二醇链 (1)+单体 (B)+单体 (C)) 的比率 (单位为质量%) 计, 优选为 1 ~ 50/99 ~ 50, 更优选为 2.5 ~ 40/97.5 ~ 60, 进一步优选为 5 ~ 35/95 ~ 65。

[0083] 本发明的新型聚合物中的聚亚烷基二醇链 (1), 在上述的聚合反应中, 例如, 象下述式 (7) :

[0084]

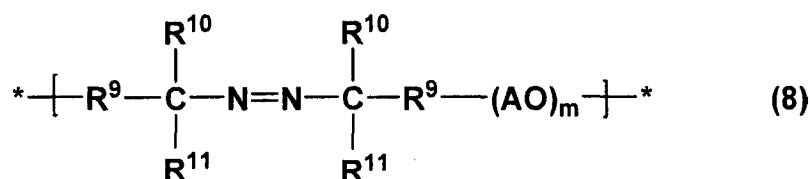


[0085] [式中, R^8 相互独立地为有机残基, AO 相互独立地表示碳数 2 ~ 18 的氧化烯基中的 1 种或 2 种以上 (此处, 2 种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入, 也可以按无规状引入), m 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 为 10 ~ 500 的整数]

[0086] 表示的那样, 通过使用具有含偶氮基和亚烷基二醇链的重复单元的高分子偶氮引发剂来引入。这些高分子偶氮引发剂可以单独使用, 也可以将 2 种以上合并使用。

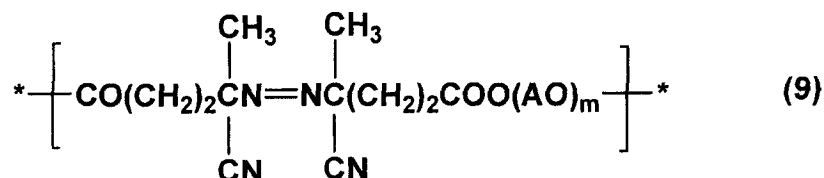
[0087] 作为由上述式 (7) 表示的高分子偶氮引发剂, 优选地可列举出具有由下述式 (8) :

[0088]



[0089] [式中, R^9 相互独立地为碳数 1 ~ 20 的亚烷基 (该亚烷基也可以被烷基、链烯基、羟基、氰基、羧基、氨基等部分地取代)、羰基或者羧基, 或者, 碳数 1 ~ 20 的亚烷基 (该亚烷基也可以被烷基、链烯基、羟基、氰基、羧基、氨基等部分地取代) 为与羰基或者羧基键合的基团, R^{10} 相互独立地为碳数 1 ~ 20 的烷基、羧基取代 (碳数 1 ~ 10 的) 烷基、苯基或者取代苯基, R^{11} 相互独立地为氰基、乙酰氧基、氨基甲酰基或者 (碳数 1 ~ 10 的烷氧基) 羰基, AO 相互独立地表示碳数 2 ~ 18 的氧化烯基中的 1 种或 2 种以上 (此处, 2 种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入, 也可以按无规状引入), m 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 为 10 ~ 500 的整数] 表示的重复单元的高分子偶氮引发剂, 更优选地可列举出具有由下述式 (9) :

[0090]



[0091] [式中,AO相互独立地表示碳数2~18的氧化烯基中的1种或2种以上(此处,2种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入,也可以按无规状引入),m表示氧化烯基的平均加成摩尔数,为10~500的整数]表示的重复单元的高分子偶氮引发剂。

[0092] 在具有由上述式(9)表示的重复单元的高分子偶氮引发剂中,具有AO为氧化乙烯基的重复单元的高分子偶氮引发剂特别适宜,作为其具体例,可列举出由和光纯药工业株式会社销售的高分子偶氮引发剂VPE系列,例如,VPE-0201(数平均分子量约1.5~3万,聚氧化乙烯部分的分子量约2,000,m=45)、VPE-0401(数平均分子量约2.5~4万,聚氧化乙烯部分的分子量约4,000,m=90)、VPE-0601(数平均分子量约2.5~4万,聚氧化乙烯部分的分子量约6,000,m=135)等。

[0093] 上述式(7)中,由m表示的氧化烯基的平均加成摩尔数优选为10摩尔以上,更优选为20摩尔以上,进一步优选为30摩尔以上,进一步优选为40摩尔以上,进一步优选为50摩尔以上,进一步优选为80摩尔以上,进一步优选为100摩尔以上,特别优选为130摩尔以上;另外,优选为500摩尔以下,更优选为400摩尔以下,进一步优选为350摩尔以下,进一步优选为300摩尔以下,进一步优选为280摩尔以下,进一步优选为250摩尔以下,进一步优选为220摩尔以下,特别优选为200摩尔以下。

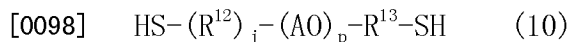
[0094] 只要使用上述那样的高分子偶氮引发剂,就能使偶氮基受热分解,产生自由基,从此便开始聚合。因此,单体依次地加成到由氧化烯基构成的聚烯化氧部分的两末端或者一末端上,形成聚合物。在该场合,主要生成这样一种聚合物,该聚合物在由m个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链(1)的两末端上,具有一种具有来自单体(A)的羧基的结构单元,在使用单体(B)的场合,还具有一种具有来自单体(B)的由n个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链(2)的结构单元,在使用单体(C)的场合,还具有来自单体(C)的结构单元。除此之外,还副产一种上述聚合物的结构重复2次或者2次以上的聚合物,或者这样一种聚合物,该聚合物在由m个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链(1)的一末端上,具有一种具有来自单体(A)的羧基的结构单元,在使用单体(B)的场合,还具有一种具有来自单体(B)的由n个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链(2)的结构单元,在使用单体(C)的场合,还具有来自单体(C)的结构单元。

[0095] 如果采用上述的新型聚合物的分类,则在使用具有由上述式(7)表示的重复单元的高分子偶氮引发剂进行聚合反应的场合,如果只使用单体(A),或者使用单体(A)和单体(C),则聚合物(1)、聚合物(3)和聚合物(5)作为聚合物混合物(I)生成。另外,如果使用单体(A)和单体(B),或者使用单体(A)、单体(B)和单体(C),则聚合物(2)、聚合物(4)和聚合物(6)作为聚合物混合物(II)来生成。

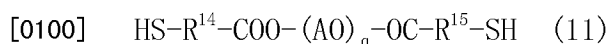
[0096] 具有由上述式(7)表示的重复单元的高分子偶氮引发剂的使用量与单体(A)、单体(B)和单体(C)的使用量之间的关系,按高分子偶氮引发剂/(单体(A)+单体(B)+单体(C))的比率(单位为质量%)计,在单体(A)为主成分的场合,优选为40/60~99/1,更优选为45/55~97/3,进一步优选为50/50~95/5,特别优选为55/45~92.5/7.5;在

单体 (B) 为主成分の場合, 优选为 2/98 ~ 95/5, 更优选为 4/96 ~ 90/10, 进一步优选为 8/92 ~ 80/20, 进一步优选为 10/90 ~ 75/25, 进一步优选为 15/85 ~ 70/30, 进一步优选为 17.5/82.5 ~ 65/35, 特别优选为 20/80 ~ 60/40。

[0097] 或者, 本发明的新型聚合物中的聚亚烷基二醇链 (1), 在上述的聚合反应中, 例如, 通过使用由下述式 (10) :

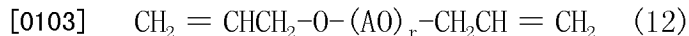


[0099] [式中, R^{12} 和 R^{13} 相互独立地为有机残基, 优选为碳数 1 ~ 18 的直链或支链亚烷基、苯基、烷基苯基、吡啶基、噻吩、吡咯、呋喃、噻唑等的芳香族基团、或者巯基羧酸残基 (其中, R^{12} 和 R^{13} 也可以被羟基、氨基、氰基、羰基、羧基、卤素基、磺酰基、硝基、甲酰基等进行部分取代), AO 相互独立地表示碳数 2 ~ 18 的氧化烯基中的 1 种或 2 种以上 (此处, 2 种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入, 也可以按无规状引入), j 为 0 或 1, p 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 为 10 ~ 500 的整数。] 表示的硫醇系高分子链转移剂, 或者, 由下述式 (11) :



[0101] [式中, R^{14} 和 R^{15} 相互独立地为巯基羧酸残基, 优选为碳数 1 ~ 18 的直链或支链亚烷基、苯基、烷基苯基、吡啶基、噻吩、吡咯、呋喃、噻唑等的芳香族基 (其中, R^{14} 和 R^{15} 也可以被羟基、氨基、氰基、羰基、羧基、卤素基、磺酰基、硝基、甲酰基等进行部分取代), AO 相互独立地表示碳数 2 ~ 18 的氧化烯基中的 1 种或 2 种以上 (此处, 2 种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入, 也可以按无规状引入), q 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 为 10 ~ 500 的整数。]

[0102] 表示的硫醇系高分子链转移剂, 或者, 由下述式 (12) :



[0104] [式中, AO 相互独立地表示碳数 2 ~ 18 的氧化烯基中的 1 种或 2 种以上 (此处, 2 种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入, 也可以按无规状引入), r 表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 为 10 ~ 500 的整数。]

[0105] 表示的烯丙基系高分子链转移剂来引入。

[0106] 作为这种高分子链转移剂的具体例, 可列举出例如, 通过使用卤化锌, 使硫代乙酸、硫代苯甲酸等的硫代羧酸与聚亚烷基二醇的两末端的 -OH 基反应, 然后, 进行碱水解, 使 -OH 基转变成 -SH 基而获得的化合物; 通过在聚亚烷基二醇和硫代乙酸的存在下, 使偶氮二元羧酸二乙酯 (DEAD) 与三苯基膦反应后, 进行碱水解, 使聚亚烷基二醇的两末端的 -OH 基转变成 -SH 基而获得的化合物; 通过使聚亚烷基二醇的两末端的 -OH 基与溴代烯丙基等的卤代烯丙基进行 SN_2 反应, 将聚亚烷基二醇的两末端烯丙基化而获得的化合物; 通过使硫代乙酸、硫代苯甲酸等的硫代羧酸加成到聚亚烷基二醇的两末端具有烯丙基等双键的化合物上后, 进行碱水解, 使其转变成 -SH 基而获得的化合物; 通过使聚亚烷基二醇的两末端的 -OH 基与巯基乙酸、巯基丙酸、巯基苯甲酸、巯基丙氨酸、巯基烟酸、巯基噻唑乙酸等的巯基羧酸酯化而获得的化合物等。这些高分子链转移剂可以单独使用, 也可以将 2 种以上合并使用。

[0107] 上述式 (11) 中, 作为由 R^{14} 或 R^{15} 表示的巯基羧酸残基, 从耐水解性的观点考虑, 优选碳数 2 ~ 18 的直链或支链亚烷基。

[0108] 上述式 (10)、上述式 (11) 和上述式 (12) 中, 由 p 、 q 或 r 表示的氧化烯基的平均

加成摩尔数,优选为 10 摩尔以上,更优选为 20 摩尔以上,进一步优选为 30 摩尔以上,进一步优选为 40 摩尔以上,进一步优选为 50 摩尔以上,进一步优选为 80 摩尔以上,进一步优选为 100 摩尔以上,特别优选为 130 摩尔以上;另外,优选为 500 摩尔以下,更优选为 400 摩尔以下,进一步优选为 350 摩尔以下,进一步优选为 300 摩尔以下,进一步优选为 280 摩尔以下,进一步优选为 250 摩尔以下,进一步优选为 220 摩尔以下,特别优选为 200 摩尔以下。

[0109] 上述式 (10)、上述式 (11) 和上述式 (12) 中,由 $-(AO)_p-$ 、 $-(AO)_q-$ 或者 $-(AO)_r-$ 表示的部分构成聚亚烷基二醇链 (1)。此处,由 AO 表示的氧化烯基,在配合到水泥混合剂中的场合,从有效地使水泥粒子分散的观点考虑,必须具有较高的亲水性,优选主要为碳数 2 的氧化烯基。碳数 2 的氧化烯基在由 n 个氧化烯基构成的氧化烯基链中所占的比例,优选为 50 摩尔%以上,更优选为 60 摩尔%以上,进一步优选为 70 摩尔%以上,特别优选为 80 摩尔%以上。

[0110] 另外,在配合到水泥混合剂中制造混凝土组合物的场合,从降低混凝土的粘性和减少发硬感等的观点考虑,优选通过向氧化烯基链中引入碳数 3 以上的氧化烯基,赋予一定程度的疏水性,从而使水泥粒子带有若干的结构(网络)。然而,如果过多地引入碳数 3 以上的氧化烯基,则得到的聚合物的疏水性变得过高,因此,往往会使水泥粒子分散的性能降低。因此,碳数 3 以上的氧化烯基在氧化烯基链中所占的比例,优选为 1 摩尔%以上,更优选为 3 摩尔%以上,进一步优选为 5 摩尔%以上,特别优选为 7 摩尔%以上;另外,优选为 50 摩尔%以下,更优选为 40 摩尔%以下,进一步优选为 30 摩尔%以下,特别优选为 20 摩尔%以下。另外,在氧化烯基链中,碳数 3 以上的氧化烯基可以按嵌段状引入,也可以按无规状引入,优选按照由碳数 3 以上的氧化烯基构成的氧化烯基链-由碳数 2 的氧化烯基构成的氧化烯基链-由碳数 3 以上的氧化烯基构成的氧化烯基链那样的嵌段状引入。

[0111] 作为碳数 3 以上的氧化烯基,从引入的容易性、与水泥粒子的亲合性等的观点考虑,可列举出碳数 3~8 的氧化烯基。这些氧化烯基中,特别优选碳数 3 的氧化丙烯基和碳数 4 的氧化丁烯基。

[0112] 只要使用由上述式 (10)、上述式 (11) 或者上述式 (12) 表示的高分子链转移剂,则由另外使用的自由基聚合引发剂所产生的自由基链转移到硫醇基和烯丙基上,单体依次地加成到由氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链 (1) 的两末端上,形成聚合物。在该场合,主要生成这样一种聚合物,该聚合物在由 p 个、q 个或者 r 个氧化烯基构成的聚氧化乙二醇链 (1) 的两末端上,具有一种具有来自单体 (A) 的羧基的结构单元,在使用单体 (B) 的场合,还具有一种具有来自单体 (B) 的由 n 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链 (2) 的结构单元,在使用单体 (C) 的场合,还具有来自单体 (C) 的结构单元。除此之外,还副产一种上述聚合物的结构重复 2 次或者 2 次以上的聚合物,或者这样一种聚合物,该聚合物具有来自单体 (A) 的羧基的结构单元,在使用单体 (B) 的场合,还具有一种具有来自单体 (B) 的由 n 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链 (2) 的结构单元,在使用单体 (C) 的场合,还具有来自单体 (C) 的结构单元。

[0113] 如果采用上述的新型聚合物的分类,则在使用由上述式 (10)、上述式 (11) 或者上述式 (12) 表示的高分子链转移剂进行聚合反应的场合,如果只使用单体 (A),或者使用单体 (A) 和单体 (C),则聚合物 (1)、聚合物 (3)、以及由单体 (A) 聚合而形成的聚合物、或者由单体 (A) 和单体 (C) 聚合而形成的聚合物作为聚合物混合物 (III) 来生成。另外,如果使

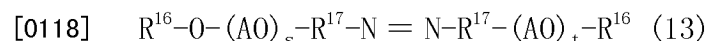
用单体 (A) 和单体 (B), 或者使用单体 (A)、单体 (B) 和单体 (C), 则聚合物 (2)、聚合物 (4)、以及由单体 (A) 和单体 (B) 聚合而形成的聚合物、或者由单体 (A)、单体 (B) 和单体 (C) 聚合而形成的聚合物作为聚合物混合物 (IV) 来生成。

[0114] 由上述式 (10)、上述式 (11) 或者上述式 (12) 表示的高分子链转移剂的使用量与单体 (A)、单体 (B) 和单体 (C) 的使用量之间的关系, 按高分子链转移剂 / (单体 (A) + 单体 (B) + 单体 (C)) 的比率 (单位为质量%) 计, 在单体 (A) 为主成分の場合, 优选为 40/60 ~ 99/1, 更优选为 45/55 ~ 97/3, 进一步优选为 50/50 ~ 95/5, 特别优选为 55/45 ~ 92.5/7.5; 在单体 (B) 为主成分の場合, 优选为 2/98 ~ 95/5, 更优选为 4/96 ~ 90/10, 进一步优选为 8/92 ~ 80/20, 进一步优选为 10/90 ~ 75/25, 进一步优选为 15/85 ~ 70/30, 进一步优选为 17.5/82.5 ~ 65/35, 特别优选为 20/80 ~ 60/40。

[0115] 或者, 也可以将具有由上述式 (7) 表示的重复单元的高分子偶氮引发剂与由上述式 (10)、上述式 (11) 或者上述式 (12) 表示的高分子链转移剂合并使用。在该場合, 主要生成这样一种聚合物: 该聚合物在由 m 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链 (1) 的两末端上, 具有一种具有来自单体 (A) 的羧基的结构单元, 在使用单体 (B) 的場合, 还具有一种具有来自单体 (B) 的由 n 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链 (2) 的结构单元, 在使用单体 (C) 的場合, 还具有来自单体 (C) 的结构单元; 和 / 或, 在由 p 个、q 个或者 r 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链 (1) 的两末端上, 具有一种具有来自单体 (A) 的羧基的结构单元, 在使用单体 (B) 的場合, 还具有一种具有来自单体 (B) 的由 n 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链 (2) 的结构单元, 在使用单体 (C) 的場合, 还具有来自单体 (C) 的结构单元。除此之外, 还副产一种上述聚合物的结构重复 2 次或者 2 次以上的聚合物, 或者这样一种聚合物, 该聚合物在由 m 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链 (1) 的一末端上, 具有一种具有来自单体 (A) 的羧基的结构单元, 在使用单体 (B) 的場合, 还具有一种具有来自单体 (B) 的由 n 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链 (2) 的结构单元, 在使用单体 (C) 的場合, 还具有来自单体 (C) 的结构单元; 具有一种具有来自单体 (A) 的羧基的结构单元, 在使用单体 (B) 的場合, 还具有一种具有来自单体 (B) 的由 n 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链 (2) 的结构单元, 在使用单体 (C) 的場合, 还具有来自单体 (C) 的结构单元。

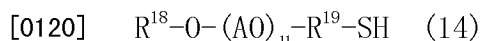
[0116] 如果采用上述的新型聚合物的分类, 则在将由上述式 (7) 表示的高分子偶氮引发剂与由上述式 (10)、上述式 (11) 或者上述式 (12) 表示的高分子链转移剂合并使用进行聚合反应的場合, 如果只使用单体 (A), 或者使用单体 (A) 和单体 (C), 则聚合物 (1)、聚合物 (3)、聚合物 (5)、以及由单体 (A) 聚合而形成的聚合物、或者由单体 (A) 和单体 (C) 聚合而形成的聚合物作为聚合物混合物 (V) 来生成。另外, 如果使用单体 (A) 和单体 (B), 或者使用单体 (A)、单体 (B) 和单体 (C), 则聚合物 (2)、聚合物 (4)、聚合物 (6)、以及由单体 (A) 和单体 (B) 聚合而形成的聚合物、或者由单体 (A)、单体 (B) 和单体 (C) 聚合而形成的聚合物作为聚合物混合物 (VI) 来生成。

[0117] 或者, 本发明的新型聚合物中的聚亚烷基二醇链 (1), 在上述的聚合反应中, 例如, 可以通过使用由下述式 (13):



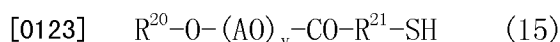
[0119] [式中, R^{16} 相互独立地为氢原子或者碳数 1 ~ 20 的烃基, R^{17} 相互独立地为有机残基, AO 相互独立地表示碳数 2 ~ 18 的氧化烯基中的 1 种或 2 种以上 (此处, 2 种以上的氧

化烯基可以按嵌段状引入,也可以按无规状引入),s和t相互独立地表示氧化烯基的平均加成摩尔数,为10~500的整数]表示的高分子偶氮引发剂、或者由下述式(14):



[0121] [式中,R¹⁸为氢原子、碳数1~20的直链或支链烃基、苯基、烷基苯基、吡啶基、噻吩、吡咯、呋喃、噻唑等的芳香族基团;碳数1~20的直链或支链烷氧基(其中,R¹⁸也可以被羟基、氨基、氰基、羰基、羧基、卤素基、磺酰基、硝基、甲酰基等进行部分取代),R¹⁹为有机残基,优选为碳数1~18的直链或支链亚烷基、苯基、烷基苯基、吡啶基、噻吩、吡咯、呋喃、噻唑等的芳香族基团、或者巯基羧酸残基(其中,R¹⁹也可以被羟基、氨基、氰基、羰基、羧基、卤素基、磺酰基、硝基、甲酰基等进行部分取代),AO相互独立地表示碳数2~18的氧化烯基中的1种或2种以上(此处,2种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入,也可以按无规状引入),u表示氧化烯基的平均加成摩尔数,为10~500的整数。]

[0122] 表示的高分子链转移剂、或者由下述式(15):

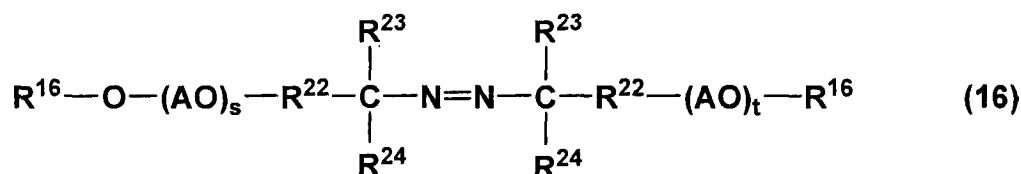


[0124] [式中,R²⁰为氢原子、碳数1~20的直链或支链烃基、苯基、烷基苯基、吡啶基、噻吩、吡咯、呋喃、噻唑等的芳香族基、碳数1~20的直链或支链烷氧基(其中,R²⁰也可以被羟基、氨基、氰基、羰基、羧基、卤素基、磺酰基、硝基、甲酰基等进行取代),R²¹为巯基羧酸残基,优选为碳数1~18的直链或支链亚烷基、苯基、烷基苯基、吡啶基、噻吩、吡咯、呋喃、噻唑等的芳香族基(其中,R²¹也可以被羟基、氨基、氰基、羰基、羧基、卤素基、磺酰基、硝基、甲酰基等进行部分取代),AO相互独立地表示碳数2~18的氧化烯基中的1种或2种以上(此处,2种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入,也可以按无规状引入),v表示氧化烯基的平均加成摩尔数,为10~500的整数。]

[0125] 表示的高分子链转移剂来引入。这些高分子偶氮引发剂和高分子链转移剂可以单独使用,也可以将2种以上合并使用。

[0126] 作为由上述式(13)表示的高分子偶氮引发剂,优选地可列举出由下述式(16):

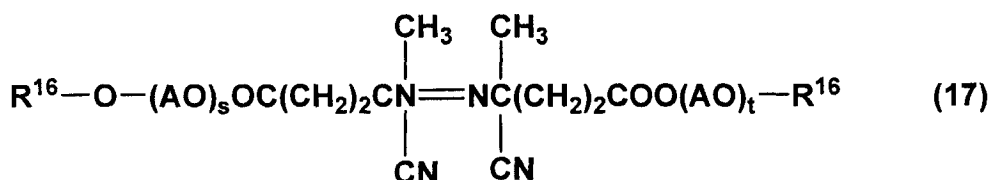
[0127]



[0128] [式中,R¹⁶相互独立地为氢原子或者碳数1~20的烃基,R²²相互独立地为碳数1~20的亚烷基(该亚烷基也可以被烷基、链烯基、羟基、氰基、羧基、氨基等进行部分取代)、羰基或羧基,或者为碳数1~20的亚烷基(该亚烷基也可以被烷基、链烯基、羟基、氰基、羧基、氨基等进行部分取代)键合到羰基或羧基上而形成的基团,R²³相互独立地为碳数1~20的烷基、羧基取代(碳数1~10的)烷基、苯基或者取代苯基,R²⁴相互独立地为氰基、乙酰氧基、氨基甲酰基或者(碳数1~10的烷氧基)羰基,AO相互独立地表示碳数2~18的氧化烯基中的1种或2种以上(此处,2种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入,也可以按无规状引入),s和t相互独立地表示氧化烯基的平均加成摩尔数,为10~500的整数。]

[0129] 表示的高分子偶氮引发剂,更优选地可列举出由下述式(17):

[0130]



[0131] [式中, R^{16} 相互独立地为氢原子或者碳数 1 ~ 20 的烃基, AO 相互独立地表示碳数 2 ~ 18 的氧化烯基中的 1 种或 2 种以上 (此处, 2 种以上的氧化烯基可以按嵌段状引入, 也可以按无规状引入), s 和 t 相互独立地表示氧化烯基的平均加成摩尔数, 为 10 以上、500 以下的整数。]

[0132] 表示的高分子偶氮引发剂。

[0133] 由上述式 (13) 表示的高分子偶氮引发剂, 例如, 可以通过将偶氮基的两末端上具有羧基的偶氮引发剂 (V-501 等、和光纯药工业 (株) 制) 与烷氧基聚亚烷基二醇酯化来得到。作为酯化的方法, 如果进行加热工序, 则偶氮引发剂分解, 因此, 不含加热工序的制法是必要的。作为这种制法, 可列举出: (1) 使偶氮引发剂与亚硫酰氯反应来合成氧氯化物后, 使烷氧基聚亚烷基二醇反应来得到高分子偶氮引发剂的方法; (2) 使用二环己基碳化二亚胺 (DCC) 以及根据需要的 4-二甲基氨基吡啶, 使偶氮引发剂与烷氧基聚亚烷基二醇脱水缩合来得到高分子偶氮引发剂的方法等。

[0134] 作为由上述式 (14) 表示的高分子链转移剂的具体例, 可列举出例如, 通过使用卤化锌, 使硫代乙酸、硫代苯甲酸等的硫代羧酸与烷氧基聚亚烷基二醇的末端 -OH 基反应, 然后, 进行碱水解, 将 -OH 基转变成 -SH 基而获得的化合物; 通过在烷氧基聚亚烷基二醇和硫代乙酸的存在下, 使偶氮二羧酸二乙酯 (DEAD) 与三苯基膦反应后, 进行碱水解, 将烷氧基聚亚烷基二醇的末端 -OH 基转变成 -SH 基而获得的化合物; 通过将硫代乙酸、硫代苯甲酸等的硫代羧酸加成到烷氧基聚亚烷基二醇的末端具有烯丙基等的双键的化合物上后, 进行碱水解, 使其转变成 -SH 基而获得的化合物等。

[0135] 作为由上述式 (15) 表示的高分子链转移剂的具体例, 可列举出例如, 使聚亚烷基二醇的两末端的 -OH 基与巯基乙酸、巯基丙酸、巯基苯甲酸、巯基丙氨酸、巯基烟酸、巯基噻唑乙酸等的巯基羧酸酯化而形成的化合物等。

[0136] 上述式 (15) 中, 作为由 R^{21} 表示的巯基羧酸残基, 从耐水解性的观点考虑, 优选碳数 2 ~ 18 的直链或支链亚烷基。

[0137] 上述式 (13)、上述式 (14) 和上述式 (15) 中, 由 s 、 t 、 u 或 v 表示的氧化烯基的平均加成摩尔数优选为 10 摩尔以上, 更优选为 20 摩尔以上, 进一步优选为 30 摩尔以上, 特别优选为 40 摩尔以上; 另外, 优选为 500 摩尔以下, 更优选为 400 摩尔以下, 进一步优选为 350 摩尔以下, 特别优选为 300 摩尔以下。

[0138] 上述式 (13)、上述式 (14) 和上述式 (15) 中, 由 $-(\text{AO})_s-$ 、 $-(\text{AO})_t-$ 、 $-(\text{AO})_u-$ 或 $-(\text{AO})_v-$ 表示的部分构成聚亚烷基二醇链 (1)。此处, 由 AO 表示的氧化烯基, 在配合到水泥混合剂中的场合, 从有效地使水泥粒子分散的观点考虑, 必须具有较高的亲水性, 优选主要为碳数 2 的氧化烯基。碳数 2 的氧化烯基在由 n 个氧化烯基构成的氧化烯基链中所占的比例, 优选为 50 摩尔%以上, 更优选为 60 摩尔%以上, 进一步优选为 70 摩尔%以上, 特别优选为 80 摩尔%以上。

[0139] 另外, 在配合到水泥混合剂中来制造混凝土组合物的场合, 从降低混凝土的粘性

和减少发硬感等的观点考虑,优选通过向氧化烯基链中引入碳数 3 以上的氧化烯基,赋予一定程度的疏水性,从而使水泥粒子带有若干的结构(网络)。然而,如果过多地引入碳数 3 以上的氧化烯基,则得到的聚合物的疏水性变得过高,因此,往往会使水泥粒子分散的性能降低。因此,碳数 3 以上的氧化烯基在氧化烯基链中所占的比例,优选为 1 摩尔%以上,更优选为 3 摩尔%以上,进一步优选为 5 摩尔%以上,特别优选为 7 摩尔%以上;另外,优选为 50 摩尔%以下,更优选为 40 摩尔%以下,进一步优选为 30 摩尔%以下,特别优选为 20 摩尔%以下。另外,氧化烯基链中,碳数 3 以上的氧化烯基可以按嵌段状引入,也可以按无规状引入,优选象由碳数 3 以上的氧化烯基构成的氧化烯基链-由碳数 2 的氧化烯基构成的氧化烯基链-由碳数 3 以上的氧化烯基构成的氧化烯基链那样嵌段状引入。

[0140] 作为碳数 3 以上的氧化烯基,从引入的容易性、与水泥粒子的亲合性等的观点考虑,可列举出碳数 3~8 的氧化烯基。这些氧化烯基中,特别优选碳数 3 的氧化丙烯基和碳数 4 的氧化丁烯基。

[0141] 如果使用由上述式(13)表示的高分子偶氮引发剂,则偶氮基会受热分解,产生自由基,从此开始聚合。因此,单体依次地加成到由氧化烯基构成的聚烯化氧部分的一末端上,形成聚合物。在该场合,主要生成这样一种聚合物:该聚合物在由 s 个或 t 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链(1)的一末端上,具有一种具有来自单体(A)的羧基的结构单元,在使用单体(B)的场合,还具有一种具有来自单体(B)的由 n 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链(2)的结构单元,在使用单体(C)的场合,还具有来自单体(C)的结构单元。除此之外,还副产一种在上述聚合物的上述一末端还具有由 s 个或 t 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链(1)的聚合物,或者这样一种聚合物,该聚合物具有一种具有来自单体(A)的羧基的结构单元,在使用单体(B)的场合,还具有一种具有来自单体(B)的由 n 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链(2)的结构单元,在使用单体(C)的场合,还具有来自单体(C)的结构单元。

[0142] 另外,如果使用由上述式(14)或者上述式(15)表示的高分子链转移剂,利用热、光、放射线等由硫醇基产生的自由基、或者根据需要,由另外使用的聚合引发剂产生的自由基,链转移到硫醇基上,单体依次地加成到由氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链的一末端上,形成聚合物。在该场合,主要生成这样一种聚合物,该聚合物在由 u 个或 v 个氧化烯基构成的聚氧化二醇链(1)的一末端上,具有一种具有来自单体(A)的羧基的结构单元,在使用单体(B)的场合,还具有一种具有来自单体(B)的由 n 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链(2)的结构单元,在使用单体(C)的场合,还具有来自单体(C)的结构单元。除此之外,还副产一种在上述聚合物的上述一末端还具有由 u 个或 v 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链(1)的聚合物,或者这样一种聚合物,该聚合物具有一种具有来自单体(A)的羧基的结构单元,在使用单体(B)的场合,还具有一种具有来自单体(B)的由 n 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链(2)的结构单元,在使用单体(C)的场合,还具有来自单体(C)的结构单元。

[0143] 如果采用上述的新型聚合物的分类,则在使用由上述式(13)表示的高分子偶氮引发剂进行聚合反应的场合,如果只使用单体(A),或者使用单体(A)和单体(C),则聚合物(5)和聚合物(7)作为聚合物混合物(VII)生成。另外,如果使用单体(A)和单体(B),或者使用单体(A)、单体(B)和单体(C),则聚合物(6)和聚合物(8)作为聚合物混合物(VIII)生成。进而,在使用由上述式(14)或上述式(15)表示的高分子链转移剂进行聚合反应的场合,在只使用单体(A),或者使用单体(A)和单体(C)的场合,聚合物(5)、聚合物(7)、以

及由单体 (A) 聚合而形成的聚合物、或者由单体 (A) 和单体 (C) 聚合而形成的聚合物作为聚合物混合物 (IX) 生成。另外,在使用单体 (A) 和单体 (B),或者使用单体 (A)、单体 (B) 和单体 (C) 的场合,聚合物 (6)、聚合物 (8)、以及由单体 (A) 和单体 (B) 聚合而形成的聚合物、或者由单体 (A)、单体 (B) 和单体 (C) 聚合而形成的聚合物作为聚合物混合物 (X) 生成。

[0144] 由上述式 (13) 表示的高分子偶氮引发剂的使用量与单体 (A)、单体 (B) 和单体 (C) 的使用量之间的关系,按高分子偶氮引发剂/(单体 (A)+单体 (B)+单体 (C)) 的比率(单位为质量%)计,在单体 (A) 为主成分的场合,优选为 40/60~99/1,更优选为 45/55~97/3,进一步优选为 50/50~95/5,特别优选为 55/45~92.5/7.5;在单体 (B) 为主成分的场合,优选为 2/98~95/5,更优选为 4/96~90/10,进一步优选为 8/92~80/20,进一步优选为 10/90~75/25,进一步优选为 15/85~70/30,进一步优选为 17.5/82.5~65/35,特别优选为 20/80~60/40。

[0145] 由上述式 (14) 或者上述式 (15) 表示的高分子链转移剂的使用量与单体 (A)、单体 (B) 和单体 (C) 的使用量之间的关系,按高分子链转移剂/(单体 (A)+单体 (B)+单体 (C)) 的比率(单位为质量%)计,在单体 (A) 为主成分的场合,优选为 40/60~99/1,更优选为 45/55~97/3,进一步优选为 50/50~95/5,特别优选为 55/45~92.5/7.5;在单体 (B) 为主成分的场合,优选为 2/98~95/5,更优选为 4/96~90/10,进一步优选为 8/92~80/20,进一步优选为 10/90~75/25,进一步优选为 15/85~70/30,进一步优选为 17.5/82.5~65/35,特别优选为 20/80~60/40。

[0146] 或者,也可以将由上述式 (13) 表示的高分子偶氮引发剂与由上述式 (14) 或者上述式 (15) 表示的高分子链转移剂合并使用。在该场合,主要生成这样一种聚合物:该聚合物在由 s 个、t 个、u 个或者 v 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链 (1) 的一末端上,具有一种具有来自单体 (A) 的羧基的结构单元,在使用单体 (B) 的场合,还具有一种具有来自单体 (B) 的由 n 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链 (2) 的结构单元,在使用单体 (C) 的场合,还具有来自单体 (C) 的结构单元。除此之外,还副产一种在上述聚合物的上述一末端还具有由 s 个、t 个、u 个或者 v 个聚亚烷基构成的聚亚烷基二醇链 (1) 的聚合物、或者这样一种聚合物,该聚合物具有一种具有来自单体 (A) 的羧基的结构单元,在使用单体 (B) 的场合,还具有一种具有来自单体 (B) 的由 n 个氧化烯基构成的聚亚烷基二醇链 (2) 的结构单元,在使用单体 (C) 的场合,还具有来自单体 (C) 的结构单元。

[0147] 如果采用上述的新型聚合物的分类,则在将由上述式 (13) 表示的高分子偶氮引发剂与由上述式 (14) 或者上述式 (15) 表示的高分子链转移剂合并使用进行聚合反应的场合,在只使用单体 (A),或者使用单体 (A) 和单体 (C) 的场合,聚合物 (5)、聚合物 (7)、以及由单体 (A) 聚合而形成的聚合物、或者由单体 (A) 和单体 (C) 聚合而形成的聚合物作为聚合物混合物 (VII) 生成。另外,在使用单体 (A) 和单体 (B),或者使用单体 (A)、单体 (B) 和单体 (C) 的场合,聚合物 (6)、聚合物 (8)、以及由单体 (A) 和单体 (B) 聚合而形成的聚合物、或者由单体 (A)、单体 (B) 和单体 (C) 聚合而形成的聚合物作为聚合物混合物 (VIII) 生成。

[0148] 在上述的聚合反应中,除了具有由上述式 (7) 表示的重复单元的高分子偶氮引发剂或者由上述式 (13) 表示的高分子偶氮引发剂以外,也可以合并使用通常的自由基聚合引发剂,另外,在使用由上述式 (10)、上述式 (11)、上述式 (12)、上述式 (14) 或者上述式 (15) 表示的高分子链转移剂的场合,只要使用通常的自由基聚合引发剂即可。在使用自由

基聚合引发剂的场合,可以使用已知的所有各种自由基聚合引发剂,特别是在使用由上述式(10)、上述式(11)、上述式(12)、上述式(14)或者上述式(15)表示的高分子链转移剂的场合,优选是那些能够使硫醇基容易产生自由基的偶氮引发剂。另外,在使用由上述式(10)、上述式(11)、上述式(12)、上述式(14)或者上述式(15)表示的高分子链转移剂的场合,如果自由基聚合引发剂相对于所聚合的单体过少,则自由基浓度过低,从而使聚合反应变得缓慢,相反,如果过多,则自由基浓度过高,这样就会使得由单体发生的聚合优先于由硫醇基发生的聚合,从而使嵌段聚合物的收率降低。因此,在该场合的自由基引发剂的使用量,相对于单体而言,优选为0.001mol%以上,更优选为0.01mol%以上,进一步优选为0.1mol%以上,特别优选为0.2mol%以上;另外,优选为5mol%以下,更优选为2mol%以下,进一步优选为1mol%以下,特别优选为0.5mol%以下。

[0149] 在将水用作溶剂进行溶液聚合的场合,作为自由基聚合引发剂,可以使用水溶性的聚合引发剂,例如,过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾等的过硫酸盐;过氧化氢;2,2'-偶氮二-2-甲基丙酰胺盐酸盐等的偶氮脒化合物、2,2'-偶氮二-2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷盐酸盐等的环状偶氮脒化合物、2-氨基甲酰基偶氮异丁腈等的偶氮腈化合物等的水溶性偶氮引发剂等。这些聚合引发剂可以单独使用,也可以将2种以上合并使用。应予说明,这些聚合引发剂的使用量,只要根据具有由上述(7)表示的重复单元的高分子偶氮引发剂或者由上述式(13)表示的高分子偶氮引发剂的种类和用量来适宜调节即可,没有特殊限定,例如,相对于所使用的单体,优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.2质量%以上;另外,优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。

[0150] 此时,也可以合并使用亚硫酸氢钠等的碱金属亚硫酸盐、偏二亚硫酸盐、次亚磷酸钠、莫尔盐等的Fe(II)盐、羟基甲烷亚磺酸钠二水合物、羟胺盐酸盐、硫脲、L-抗坏血酸或其盐、异抗坏血酸或其盐等的促进剂(还原剂)。这些促进剂(还原剂)可以单独使用,也可以将2种以上合并使用。特别地,优选过氧化氢与有机系还原剂的组合,作为有机系还原剂,适宜的是L-抗坏血酸或其盐、L-抗坏血酸酯、异抗坏血酸或其盐、异抗坏血酸酯等。应予说明,促进剂(还原剂)的使用量没有特殊限定,例如,相对于所使用的单体,优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.2质量%以上;另外,优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。

[0151] 另外,在使用低级醇类、芳香族或脂肪族烃类、酯类或者酮类作为溶剂进行溶液聚合的场合,或者进行本体聚合的场合,把过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化钠等的过氧化物;叔丁基过氧化氢、枯烯过氧化氢等的氢过氧化物;偶氮二异丁腈等的偶氮化合物等作为自由基聚合引发剂使用。这些聚合引发剂可以单独使用,也可以将2种以上合并使用。应予说明,这些聚合引发剂的使用量,只要根据具有由上述(7)表示的重复单元的高分子偶氮引发剂或者由上述式(13)表示的高分子偶氮引发剂的种类和用量来适宜调节即可,没有特殊限定,例如,相对于所使用的单体,优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.2质量%以上;另外,优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。

[0152] 此时,也可以合并使用胺化合物等的促进剂。进而,在使用水与低级醇的混合溶剂的场合,可以从上述自由基聚合引发剂、或者上述自由基聚合引发剂与促进剂的组合中适

宜选择使用。应予说明,促进剂的使用量没有特殊限定,例如,相对于所使用的单体,优选为 0.01 质量%以上,更优选为 0.1 质量%以上,进一步优选为 0.2 质量%以上;另外,优选为 20 质量%以下,更优选为 10 质量%以下,进一步优选为 5 质量%以下。

[0153] 上述聚合反应中,除了由上述式(10)、上述式(11)、上述式(12)、上述式(14)或者上述式(15)表示的高分子链转移剂以外,也可以合并使用通常的链转移剂,另外,在使用具有由上述式(7)表示的重复单元的高分子偶氮引发剂或者由上述式(13)表示的高分子偶氮引发剂的场合,也可以使用通常的链转移剂。

[0154] 作为链转移剂,可以使用例如,巯基乙醇、硫代甘油、硫代羟基乙酸、3-巯基丙酸、硫代苹果酸、2-巯基乙磺酸等的硫醇系链转移剂;异丙醇等的仲醇;亚磷酸、次亚磷酸及其盐(次亚磷酸钠、次亚磷酸钾等)、亚硫酸、亚硫酸氢、连二亚硫酸、焦亚硫酸及其盐(亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钠、焦亚硫酸钠等)的低级氧化物及其盐等的以往公知的亲水性链转移剂。

[0155] 另外,作为链转移剂,也可以使用疏水性链转移剂。作为疏水性链转移剂,优选使用丁烷硫醇、辛烷硫醇、癸烷硫醇、十二烷硫醇、十六烷硫醇、十八烷硫醇、环己基硫醇、硫代苯酚、硫代羟基乙酸辛酯、3-巯基丙酸辛酯等的具有碳数 3 以上的烃基的硫醇系链转移剂。

[0156] 这些链转移剂可以单独使用,也可以将 2 种以上合并使用,进而,也可以将例如亲水性链转移剂与疏水性链转移剂组合起来使用。

[0157] 应予说明,链转移剂的使用量,只要根据由上述式(10)、上述式(11)、上述式(12)、上述式(14)或者上述式(15)表示的高分子链转移剂的种类和用量来适宜调节即可,没有特殊限定,相对于单体成分的合计摩尔数而言,优选为 0.1 摩尔%以上,更优选为 0.25 摩尔%以上,进一步优选为 0.5 摩尔%以上;另外,优选为 20 摩尔%以下,更优选为 15 摩尔%以下,进一步优选为 10 摩尔%以下。

[0158] 上述的聚合反应可以采用溶液聚合或本体聚合等方法来进行。溶液聚合可以采用间歇式或者连续式中的任意一种方法。

[0159] 作为可用于溶液聚合的溶剂,没有特殊限定,可列举出例如,水;甲醇、乙醇、异丙醇等的醇类;苯、甲苯、二甲苯、环己烷、正己烷等的芳香族或者脂肪族烃类;乙酸乙酯等的酯类;丙酮、丁酮等的酮类;四氢呋喃、二噁烷等的环状醚类等。

[0160] 上述的聚合反应中,聚合温度只要根据所使用的溶剂和聚合引发剂的种类来适宜设定即可,没有特殊限定,优选为 0℃以上,更优选为 30℃以上,进一步优选为 50℃以上;另外,优选为 150℃以下,更优选为 120℃以下,进一步优选为 100℃以下。

[0161] 对各单体向反应容器内的投入方法没有特殊限定,可以是将总量在初期一次性地投入到反应容器中的方法、将总量分次地或者连续地投入反应容器中的方法、先将一部分在初期投入到反应容器中、其余部分分次地或者连续地投入到反应容器中的方法中的任意一种。应予说明,自由基聚合引发剂和链转移剂可以在一开始就加入到反应容器中,也可以滴入到反应容器中,而且也可以根据目的将这些方法组合。

[0162] 在上述的聚合反应中,为了再现性良好地得到具有所规定分子量的聚合物,必须使聚合反应稳定地进行。因此,在溶液聚合的场合,使所用的溶剂在 25℃时的溶解氧浓度优选为 5ppm 以下,更优选为 0.01ppm 以上至 4ppm 以下,进一步优选为 0.01ppm 以上至 2ppm 以下,最优选为 0.01ppm 以上至 1ppm 以下。应予说明,在将单体添加到溶剂中后,进行氮气

置换等的场合,使含有单体的体系的溶解氧浓度成为上述浓度。

[0163] 上述溶剂的溶解氧浓度的调整,可以在聚合反应釜中进行,也可以使用预先调整了溶解氧量的溶剂,作为驱除溶剂中的氧的方法,可列举出例如,下述的(1)~(5)的方法。

[0164] (1) 向加入了溶剂的密闭容器中加压填充氮气等惰性气体后,通过降低密闭容器内的压力来降低溶剂中的氧的分压。也可以在氮气流下,降低密闭容器内的压力。

[0165] (2) 将加入了溶剂的容器内的气相部分用氮气等惰性气体置换并在此条件下长时间剧烈搅拌液相部分。

[0166] (3) 向加入到容器内的溶剂中长时间鼓泡氮气等惰性气体。

[0167] (4) 使溶剂一旦沸腾后,在氮气等惰性气体气氛下进行冷却。

[0168] (5) 在管路的中途设置静止型混合机(static mixer),在将溶剂送往聚合反应釜的管路内混合氮气等惰性气体。

[0169] 由上述的聚合反应得到的聚合物,从操作性的观点考虑,优选在水溶液状态下将 pH 调整至弱酸性以上,更优选为 pH4 以上,进一步优选为 pH5 以上,特别优选为 pH6 以上。另一方面,如果在 pH7 以上进行聚合反应,则会引起聚合率降低,同时,会使聚合性变差并使分散性能降低。因此,优选在酸性至中性(更优选为小于 pH6,进一步优选为小于 pH5.5,最优选为小于 pH5)的 pH 区域内进行聚合反应。作为这种使聚合体系成为 pH7.0 以下的优选的聚合引发剂,优选使用过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾等的过硫酸盐、偶氮二-2-甲基丙酰胺盐酸盐等的偶氮脒化合物等的水溶性偶氮引发剂、过氧化氢、过氧化氢与有机系还原剂的组合。因此,优选在低 pH 下进行聚合反应后,添加碱性物质等来调整至较高的 pH 值。具体地可列举出,在小于 pH6 下进行共聚反应后添加碱性物质来调整至 pH6 以上的方法、在小于 pH5 下进行共聚反应后添加碱性物质来调整至 pH5 以上的方法、在小于 pH5 下进行共聚反应后添加碱性物质来调整至 pH6 以上的方法等。pH 的调整,可以使用例如,一价金属或者二价金属的氢氧化物和碳酸盐等的无机盐;氨;有机胺等的碱性物质来进行。另外,在降低 pH、特别是在聚合时必须调整 pH 的场合,可以使用磷酸、硫酸、硝酸、烷基磷酸、烷基硫酸、烷基磺酸、(烷基)苯磺酸等的酸性物质来进行 pH 的调整,这些酸性物质中,从具有 pH 缓冲作用的方面考虑,优选磷酸和通过少量添加就可以降低 pH 的硫酸。另外,在反应结束后,还可以根据需要进行浓度调整。

[0170] 通过上述的聚合反应得到的聚合物混合物,可以根据需要提供到用于分离各聚合物的工序中,在通常情况下,从作业效率和制造成本等的观点考虑,不分离各聚合物而直接配合到水泥混合剂中。

[0171] 《水泥混合剂》

[0172] 本发明的水泥混合剂的特征是,含有上述聚合物(1)~(8)以及上述聚合物混合物(I)~(X)中的至少1种(以下有时称为“聚合物成分”)。

[0173] 聚合物成分在水泥混合剂中的配合量,只要根据所希望的分散性能来适宜调节即可,没有特殊限定,具体地,按固形分换算,相对于水泥混合剂的总质量而言,应为 50 质量%以上,优选为 60 质量%以上,更优选为 70 质量%以上,进一步优选为 80%以上。

[0174] 在本发明的水泥混合剂中,也可以根据需要,配合聚合物成分以外的多元羧酸系聚合物。此时,按照聚合物成分/多元羧酸系聚合物的比率(单位为质量%)计,配合量优选为 90/10~10/90,更优选为 80/20~20/80,进一步优选为 70/30~30/70,特别优选为

60/40 ~ 40/60。

[0175] 另外,本发明的水泥混合剂中,也可以根据需要,配合消泡剂[(聚)氧乙烯(聚)氧丙烯加成物和二甘醇庚基醚等]和聚亚烷基亚胺(亚乙基亚胺和亚丙基亚胺等)等的聚亚烷基亚胺烯化氧加成物。

[0176] 作为可使用的消泡剂,具体地可列举出(聚)氧乙烯(聚)氧丙烯加成物等的聚氧化烯类;二甘醇庚基醚、聚氧乙烯油烯基醚、聚氧丙烯丁基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯 2-乙基己基醚、氧化乙烯氧化丙烯对碳数 12~14 的高级醇的加成物等的聚氧化烯基烷基醚类;聚氧丙烯苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等的聚氧化烯基(烷基)芳基醚类;向 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-醇等的炔属醇加成聚合烯化氧而形成的炔属醚类;油酸二甘醇酯、月桂酸二甘醇酯、二硬脂酸乙二醇酯等的(聚)氧化烯基脂肪酸酯类;聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇三油酸酯等的聚氧化烯基脱水山梨糖醇脂肪酸酯类;聚氧丙烯甲基醚硫酸钠、聚氧乙烯十二烷基苯基醚硫酸钠等的聚氧化烯基烷基(芳基)醚硫酸酯盐类;聚氧乙烯硬脂基磷酸酯等的聚氧化烯基烷基磷酸酯类;聚氧丙烯聚氧乙烯月桂基胺(环氧丙烷 1~20 摩尔加成、环氧乙烷 1~20 摩尔加成物等)、加成烯化氧而形成的硬化牛脂胺(环氧丙烷 1~20 摩尔加成、环氧乙烷 1~20 摩尔加成物等)等的聚氧化烯基烷基胺类;聚氧化烯基酰胺等。这些消泡剂可以单独使用,也可以将 2 种以上合并使用。消泡剂的添加时期,可以是聚合开始前、聚合过程中、聚合之后的任一时期。另外,消泡剂的配合量,相对于聚合物成分的总质量而言,优选为 0.0001 质量%以上至 20 质量%以下,更优选为 0.001 质量%以上至 10 质量%以下。如果消泡剂的配合量低于 0.0001 质量%,则往往不能充分发挥消泡效果。相反,如果消泡剂的配合量超过 20 质量%,则消泡效果实际上达到饱和,而且,由于使用必要量以上的消泡剂,往往使制造成本提高。

[0177] 本发明的水泥混合剂可以与以往公知的水泥混合剂合并使用,也可以并用多种以往公知的水泥混合剂。作为合并使用的以往公知的水泥混合剂,优选以往公知的多元羧酸系混合剂以及分子中具有磺酸基的磺酸系混合剂。通过将这些以往公知的水泥混合剂合并使用,可以制成一种不管是什么牌号或什么批号的水泥,均能够发挥稳定的分散性能的水泥混合剂。

[0178] 磺酸系混合剂是一种借助于主要由磺酸基引起的静电排斥作用来使水泥获得分散性的混合剂,可以使用以往公知的各种磺酸系混合剂,但优选是分子中具有芳香族基团的化合物。具体地可列举出例如,萘磺酸甲醛缩合物、甲基萘磺酸甲醛缩合物、蒽磺酸甲醛缩合物等的多烷基芳基磺酸盐系;蜜胺磺酸甲醛缩合物等的蜜胺甲醛树脂磺酸盐系;氨基芳基磺酸-苯酚-甲醛缩合物等的芳香族氨基磺酸盐系;木质素磺酸盐、改性木质素磺酸盐等的木质素磺酸盐系;聚苯乙烯磺酸盐系等的各种磺酸系混合剂。在水/水泥比高的混凝土的场合,适宜使用木质素磺酸盐系的混合剂,另一方面,在要求较高分散性能的水/水泥比为中等程度的混凝土的场合,适宜使用多烷基芳基磺酸盐系、蜜胺甲醛树脂磺酸盐系、芳香族氨基磺酸盐系、聚苯乙烯磺酸盐系等的混合剂。应予说明,分子中具有磺酸基的磺酸系混合剂可以单独使用,也可以将 2 种以上合并使用。

[0179] 本发明的水泥混合剂,除了上述的磺酸系混合剂以外,还可以合并使用氧化羧酸系化合物。通过使其含有氧化羧酸系化合物,即使在高温环境下,也能发挥出较高的分散保

持性能。作为氧化羧酸系化合物,优选碳数 4 ~ 10 的氧化羧酸或其盐,具体地可列举出例如,葡糖酸、葡庚糖酸、阿糖酸、苹果酸、柠檬酸、以及它们的钠、钾、钙、镁、铵、三乙醇胺等的无机盐或有机盐等。这些氧化羧酸系化合物可以单独使用,也可以将 2 种以上合并使用。在这些氧化羧酸系化合物中,特别优选葡糖酸或其盐。特别是在贫配合混凝土的场合,作为分子中具有磺酸基的磺酸系混合剂,优选使用木质素磺酸盐系的混合剂,作为氧化羧酸系化合物,优选使用葡糖酸或其盐。

[0180] 在将本发明的水泥混合剂与磺酸系混合剂合并使用的场合,本发明的水泥混合剂与磺酸系混合剂的配合比率(即,按照固形分换算的本发明的水泥混合剂/磺酸系混合剂:单位为质量%),优选为 1 ~ 99/99 ~ 1,更优选为 5 ~ 95/95 ~ 5,进一步优选为 10 ~ 90/90 ~ 10,特别优选为 20 ~ 80/80 ~ 20。另外,在将本发明的水泥混合剂与氧化羧酸系化合物合并使用的场合,本发明的水泥混合剂与氧化羧酸系化合物的配合比率(即,按照固形分换算的本发明的水泥混合剂/氧化羧酸系化合物:单位为质量%),优选为 1 ~ 99/99 ~ 1,更优选为 5 ~ 95/95 ~ 5,进一步优选为 10 ~ 90/90 ~ 10,特别优选为 20 ~ 80/80 ~ 20。进而,在将本发明的水泥混合剂、分子中具有磺酸基的磺酸系混合剂以及氧化羧酸系化合物这 3 种成分合并使用的场合,本发明的水泥混合剂、分子中具有磺酸基的磺酸系混合剂以及氧化羧酸系化合物的配合比率(即,按照固形分换算的本发明的水泥混合剂/分子中具有磺酸基的磺酸系混合剂/氧化羧酸系化合物:单位为质量%),优选为 1 ~ 98/1 ~ 98/1 ~ 98,更优选为 5 ~ 90/5 ~ 90/5 ~ 90,进一步优选为 10 ~ 90/5 ~ 85/5 ~ 85,特别优选为 20 ~ 80/10 ~ 70/10 ~ 70。

[0181] 另外,本发明的水泥混合剂,也可以根据需要,与下述的(1) ~ (11)中所示例的以往公知的水泥添加剂(材)合并使用。

[0182] (1) 水溶性高分子物质:可列举出聚丙烯酸(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的不饱和羧酸聚合物;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、羟丙基纤维素等的非离子型纤维素醚类;甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素等的多糖类的烷基化或者羟基烷基化衍生物的一部分或者全部羟基的氢原子,被具有碳数 8 ~ 40 的烃链作为部分结构的疏水性取代基和具有磺酸基或其盐作为部分结构的离子型亲水性取代基取代的多糖衍生物;酵母葡聚糖和黄原胶、 β -1,3 葡聚糖类(可以是直链状、支链状中的任一种,作为其例子可列举出 Curdlan[カールドラン]、原生动物糖、茯苓糖、scleroglucane[スクレログルカン]、海带淀粉[ラミナラン laminaran]等)等的利用微生物发酵制造的多糖类;聚丙烯酰胺;聚乙烯醇;淀粉;淀粉磷酸酯;海藻酸钠;明胶;分子内具有氨基的丙烯酸的共聚物及其四级化合物等。

[0183] (2) 高分子乳液:(甲基)丙烯酸烷基等的各种乙烯基单体的共聚物等。

[0184] (3) 氧化羧酸系化合物以外的硬化延迟剂:葡萄糖、果糖、半乳糖、蔗糖、木糖、芹菜糖、核糖、异构糖等的单糖类;二糖、三糖等的低聚糖、或者糊精等的低聚糖、或者葡聚糖等的多糖类、含有它们的糖蜜等的糖类;山梨糖醇等的糖醇;硅氟化镁;磷酸及其盐或者硼酸酯类;氨基羧酸及其盐;碱可溶蛋白质;腐殖酸;丹宁酸;苯酚;甘油等的多元醇;氨基三(亚甲基膦酸)、1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸、乙二胺四(亚甲基膦酸)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)以及它们的碱金属盐、碱土类金属盐等的膦酸及其衍生物等。

[0185] (4) 早强剂·促进剂:氯化钙、亚硝酸钙、硝酸钙、溴化钙、碘化钙等的可溶性钙盐;氯化铁、氯化镁等的氯化物;硫酸盐;氢氧化钾;氢氧化钠;碳酸盐;硫代硫酸盐;甲酸以及甲酸钙等的甲酸盐;链烷醇胺;氧化铝水泥;铝酸硅酸钙等。

[0186] (5) 氧化烯系以外的消泡剂:灯油、液体石蜡等的矿物油系消泡剂;动植物油、芝麻油、蓖麻油、它们的烯化氧加成物等的油脂系消泡剂;油酸、硬脂酸、它们的烯化氧加成物等的脂肪酸系消泡剂;甘油单蓖麻醇酸酯、链烯基琥珀酸衍生物、单月桂酸山梨糖醇酯、三油酸山梨糖醇酯、天然蜡等的脂肪酸酯系消泡剂;辛醇、十六烷基醇、乙炔醇、乙二醇类等的醇系消泡剂;丙烯酸酯多胺等的酰胺系消泡剂;磷酸三丁酯、辛基磷酸酯钠等的磷酸酯系消泡剂;硬脂酸铝、油酸钙等的金属皂系消泡剂;二甲基硅油、硅氧烷糊、硅氧烷乳液、有机改性聚硅氧烷(二甲基聚硅氧烷等的聚有机硅氧烷)、氟代硅油等的硅氧烷系消泡剂等。

[0187] (6) AE 剂:树脂皂、饱和或不饱和脂肪酸、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)、链烷烃磺酸酯、聚氧乙烯烷基(苯基)醚、聚氧乙烯烷基(苯基)醚硫酸酯或其盐、聚氧乙烯烷基(苯基)醚磷酸酯或其盐、蛋白质材料、链烯基磺基琥珀酸、 α -烯基磺酸酯等。

[0188] (7) 其他表面活性剂:在十八烷基醇和硬脂醇等的分子内具有 6~30 个碳原子的脂肪族 1 元醇、在松香醇等的分子内具有 6~30 个碳原子的脂环式 1 元醇、在十二烷基硫酸醇等的分子内具有 6~30 个碳原子的 1 元硫酸醇、在壬基苯酚等的分子内具有 6~30 个碳原子的烷基苯酚、在十二烷基胺等的分子内具有 6~30 个碳原子的胺、在月桂酸或硬脂酸等的分子内具有 6~30 个碳原子的羧酸中加成 10 摩尔以上的环氧乙烷、环氧丙烷等的环氧化物而形成的聚烯化氧衍生物类;可以具有烷基或烷氧基作为取代基并具有磺基的 2 个苯基为醚键合的、烷基二苯基醚磺酸盐类;各种阴离子型表面活性剂;烷基胺乙酸酯、氯化烷基三甲基铵等的各种阳离子型表面活性剂;各种非离子型表面活性剂;各种两性表面活性剂等。

[0189] (8) 防水剂:脂肪酸(盐)、脂肪酸酯、油脂、聚硅氧烷、石蜡、沥青、蜡等。

[0190] (9) 防锈剂:亚硝酸盐、磷酸盐、氧化锌等。

[0191] (10) 裂纹降低剂:聚氧化烷基醚等。

[0192] (11) 膨胀材料:钙矾石系、煤系等。

[0193] 作为其他的以往公知的水泥添加剂(材),可列举出水泥湿润剂、增粘剂、分离降低剂、凝聚剂、干燥收缩降低剂、强度增进剂、自流平剂、防锈剂、着色剂、防霉剂等。这些以往公知的水泥添加剂(材)可以单独使用,也可以将 2 种以上合并使用。

[0194] 在上述水泥组合物中,对于水泥和水以外的成分,作为特别适宜的实施方案,可列举出下述的(1)~(4)。

[0195] (1) 将本发明的水泥混合剂和氧化烯系消泡剂的 2 成分作为必要成分的组合。作为氧化烯系消泡剂,可列举出聚氧化烯类、聚氧化烯基烷基醚类、聚氧化烯基炔醚类、聚氧化烯基烷基胺类等。在这些氧化烯系消泡剂中,特别优选聚氧化烯基烷基胺类。氧化烯系消泡剂的配合量,相对于本发明的水泥混合剂所含有的聚合物成分的总质量,优选为 0.01 质量%以上至 20 质量%以下。

[0196] (2) 将本发明的水泥混合剂和材料分离降低剂这 2 种成分作为必要成分的组合。作为材料分离降低剂,可列举出例如,非离子型纤维素醚类等的各种增粘剂、作为部分结构

具有由碳数 4 ~ 30 的烃链构成的疏水性取代基和按平均加成摩尔数计加成 2 ~ 300 摩尔的碳数 2 ~ 18 的烯化氧而形成的聚氧化烯基链的化合物等。这些材料分离降低剂可以单独使用,也可以将 2 种以上合并使用。作为本发明的水泥混合剂与材料分离降低剂的配合比(单位为质量%),优选为 10/90 ~ 99.99/0.01,更优选为 50/50 ~ 99.9/0.1。该组合的水泥组合物适宜作为高流动混凝土、自充填性混凝土、自流平材料。

[0197] (3) 将本发明的水泥混合剂和促进剂这 2 种成分作为必要成分的组合。作为促进剂,可列举出例如,氯化钙、亚硝酸钙、硝酸钙等的可溶性钙盐类;氯化铁、氯化镁等的氯化物类;硫代硫酸盐;甲酸以及甲酸钙等的甲酸盐类等。这些促进剂可以单独使用,也可以将 2 种以上合并使用。本发明的水泥混合剂与促进剂的配合比率(单位为质量%),优选为 10/90 ~ 99.9/0.1,更优选为 20/80 ~ 99/1。

[0198] (4) 将本发明的水泥混合剂、氧化烯系消泡剂和 AE 剂的 3 成分作为必要成分的组合。作为氧化烯系消泡剂,可列举出例如,聚氧化烯类、聚氧化烯基烷基醚类、聚氧化烯基炔醚类、聚氧化烯基烷基胺类等。这些氧化烯系消泡剂可以单独使用,也可以将 2 种以上合并使用。在这些氧化烯系消泡剂中,特别优选聚氧化烯基烷基胺类。氧化烯系消泡剂的配合量,相对于本发明的水泥混合剂中所含有的聚合物成分的总质量,优选为 0.01 质量%以上至 20 质量%以下。另外,AE 剂的配合量,相对于水泥的质量,优选为 0.001 质量%以上至 2 质量%以下。

[0199] 本发明的水泥混合剂可以按水溶液的形态使用,或者也可以通过在反应后用钙、镁等二价金属的氢氧化物进行中和,形成多价金属盐后使其干燥、或是载持在二氧化硅系微粉末等的无机粉体上使其干燥,使用鼓型干燥装置、圆盘型干燥装置或者带式干燥装置,在支持体上成薄膜状地使其干燥固化后进行粉碎,或是用喷雾干燥器使其干燥固化,进行粉体化后再使用。另外,可以将粉体化了的本发明的水泥混合剂预先配合到不含水泥粉末和干砂浆那样的水的水泥组合物中,作为用于抹灰、地面精加工、灌浆等工序中的预混合制品使用,也可以在水泥组合物的混炼时进行配合。

[0200] 本发明的水泥混合剂可以用于各种水硬性材料,即,水泥和石膏等的水泥组合物和它们以外的水硬性材料。作为含有这种水硬性材料、水和本发明的水泥混合剂、进而根据需要还含有细骨料(砂等)和粗骨料(碎石等)的水硬性组合物的具体例,可列举出例如,水泥浆、砂浆、混凝土、熟石膏等。

[0201] 在上述水硬性组合物中,使用水泥作为水硬性材料的水泥组合物是最普通的,水泥组合物中含有本发明的水泥混合剂、水泥和水作为必要成分。这种水泥组合物是本发明的优选实施方案之一。

[0202] 对水泥组合物中所使用的水泥没有特殊限定,具体地可列举出例如,波特兰水泥(普通、早强、超早强、中庸热、耐硫酸盐、以及各自的低碱形)、各种混合水泥(高炉水泥、二氧化硅水泥、飞灰水泥)、白色波特兰水泥、氧化铝水泥、超速硬化水泥(1 熟料[クリンカー]速硬性水泥、2 熟料速硬性水泥、磷酸镁水泥)、地面用水泥、油井水泥、低发热水泥(低发热型高炉水泥、飞灰混合低发热型高炉水泥、二钙硅酸盐高含量水泥)、超高强度水泥、水泥系固化材料、埃克水泥(以都市垃圾焚烧灰、下水污泥焚烧灰的 1 种以上作为原料来制造的水泥)等。进而,在水泥组合物中,也可以添加高炉炉渣、飞灰、烧结煤灰、熔块煤灰、法斯古尘(ハスクアッシュ)、硅石烟灰(シリカヒューム)、二氧化硅粉末、石灰石粉末等的微

粉体和石膏等。另外,作为骨料,除了砂砾、碎石、水碎炉渣、再生骨料等以外,还可以使用硅石质、粘土质、锆质、高铝质、碳化硅质、石墨质、铬质、铬镁质、镁质等的耐火骨料。

[0203] 上述水泥组合物中,其每 1m^3 的单位水量、水泥使用量以及水 / 水泥比 (质量比),单位水量优选为 $100\text{kg}/\text{m}^3$ 以上至 $185\text{kg}/\text{m}^3$ 以下,更优选为 $120\text{kg}/\text{m}^3$ 以上至 $175\text{kg}/\text{m}^3$ 以下;水泥使用量优选为 $200\text{kg}/\text{m}^3$ 以上至 $800\text{kg}/\text{m}^3$ 以下,更优选为 $250\text{kg}/\text{m}^3$ 以上至 $800\text{kg}/\text{m}^3$ 以下;水 / 水泥比 (质量比) 优选为 0.1 以上至 0.7 以下,更优选为 0.2 以上至 0.65 以下;可以在贫配合至富配合的宽范围内使用。本发明的水泥混合剂可以在高减水率领域,即,在水 / 水泥比 (质量比) 为 0.15 以上至 0.5 以下 (优选为 0.15 以上至 0.4 以下) 这样的水 / 水泥比低的领域中使用,进而,对于单位水泥量多、水 / 水泥比小的高强度混凝土、以及单位水泥量在 $300\text{kg}/\text{m}^3$ 以下的贫配合混凝土任一种也是有效的。

[0204] 上述水泥组合物中,本发明的水泥混合剂的配合量,例如,在用于使用水硬水泥的砂浆和混凝土等中的场合,按固形分换算,相对于水泥的质量而言,优选为 0.01 质量%以上至 10.0 质量%以下,更优选为 0.02 质量%以上至 5.0 质量%以下,进一步优选为 0.05 质量%以上至 3.0 质量%以下,特别优选为 0.1 质量%以上至 2.0 质量%以下。利用这种配合量,可以带来单位水量的降低、强度的增大、耐久性的提高等的各种好的效果。如果本发明的水泥混合剂的配合量低于 0.01 质量%,则往往不能充分发挥分散性能。相反,如果本发明的水泥混合剂的配合量超过 10.0 质量%,则提高分散性的效果实际上达到饱和,而且,使用必要量以上的本发明的水泥混合剂,往往使制造成本提高。

[0205] 上述水泥组合物在高减水率领域中也具有高的分散性和分散保持性能,而且在低温时发挥出充分的初期分散性和粘性降低性,具有优良的可加工性,因此,对于快速混合混凝土、混凝土 2 次制品 (预制混凝土) 用的混凝土、离心成形用混凝土、振动加固用混凝土、蒸气养护混凝土、喷射混凝土等是有效的,进而,对于中流动混凝土 (坍塌值为 22cm 以上至 25cm 以下的混凝土)、高流动混凝土 (坍塌值为 25cm 以上、坍塌流动值为 50cm 以上至 70cm 以下的混凝土)、自充填性混凝土、自流平材料等的要求高流动性的砂浆和混凝土也是有效的。

[0206] [实施例]

[0207] 以下,列举出实施例来更具体地说明本发明,但本发明根本不受下述实施例的限制,在符合本发明前后文所述要旨的范围内进行适当的变更也可以实施,但是所有这些变更方案均包含在本发明的技术范围内。

[0208] 首先说明在下述合成例中得到的聚合物的分子量的测定方法。

[0209] < 分子量的测定方法 >

[0210] 在下述合成例和比较合成例中得到的聚合物和比较聚合物的重均分子量,采用以下的测定条件进行测定。

[0211] 使用柱子: 东 ソ ー (株) 制、TS K guard column SWXL+TS Kgel G4000SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL;

[0212] 洗脱液: 使用在水 10999g、乙腈 6001g 的混合溶剂中溶解乙酸钠三水合物 115.6g, 进而用乙酸调整至 pH6.0 而形成的溶液;

[0213] 样品注入量: $100\mu\text{L}$;

[0214] 流速: $0.8\text{mL}/\text{min}$;

[0215] 柱温度 :40℃ ;

[0216] 检测器 :日本ウオーターズ (株) 制、2414 示差式折射检测器 ;

[0217] 分析软件 :日本ウオーターズ (株) 制、Empower Software ;

[0218] 绘制校正曲线时用的标准物质 :聚乙二醇 [顶峰分子量 (Mp) 272, 500、219, 300、107, 000、50, 000、24, 000、12, 600、7, 100、4, 250、1, 470] ;

[0219] 校正曲线 :以上述聚乙二醇的 Mp 值和洗脱时间为基础,按 3 次式制成 ;

[0220] 将聚合物水溶液用上述洗脱液溶解,使聚合物浓度达到 0.5 质量%,将其作为样品。

[0221] 下面说明使用具有由上述式 (9) 表示的重复单元的高分子偶氮引发剂得到的本发明的新型聚合物的合成例 1 ~ 6。

[0222] 《合成例 1》

[0223] 向装备有温度计、搅拌机、滴液漏斗、氮气导入管以及回流冷却器的玻璃制反应容器中加入水 100.0g,在搅拌下将反应容器内用氮气置换,在氮气气氛下,加热至 95℃。接着,将甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 70.1g 和甲基丙烯酸 9.9g 溶解于水 120.0g 中,配制成单体混合物水溶液。另外,使高分子偶氮引发剂 (和光纯药制 VPE-0401) 20.0g 溶解于水 80.0g 中,配制成引发剂水溶液。以一定速度将这些单体混合物水溶液花 3 小时、将引发剂水溶液花 3 小时滴入到反应容器中。进而,在将单体混合物水溶液和引发剂水溶液滴入结束后,持续 2 小时将温度维持在 95℃,使聚合反应终止。这样就得到了重均分子量 52,300 的本发明聚合物 (A-1) 的水溶液。

[0224] 得到的本发明聚合物 (A-1) 是下述聚合物的混合物 :在聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 90) 的两末端上具有来自甲基丙烯酸的羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 的聚合物 (2)、具有该聚合物 (2) 的结构单元作为重复单元的聚合物 (4)、在聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 90) 的一末端上具有来自甲基丙烯酸的羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 的聚合物 (6)。

[0225] 《合成例 2》

[0226] 向装备有温度计、搅拌机、滴液漏斗、氮气导入管以及回流冷却器的玻璃制反应容器中加入水 100.0g,在搅拌下将反应容器内用氮气置换,在氮气气氛下,加热至 95℃。接着,将甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 71.8g 和甲基丙烯酸 8.2g 溶解于水 120.0g 中,配制成单体混合物水溶液。另外,使高分子偶氮引发剂 (和光纯药制 VPE-0401) 20.0g 溶解于水 80.0g 中,配制成引发剂水溶液。以一定速度将这些单体混合物水溶液花 3 小时、将引发剂水溶液花 3 小时滴入到反应容器中。进而,在将单体混合物水溶液和引发剂水溶液滴入结束后,持续 2 小时将温度维持在 95℃,使聚合反应终止。这样就得到了重均分子量 51,500 的本发明聚合物 (A-2) 的水溶液。

[0227] 得到的本发明聚合物 (A-2) 是下述聚合物的混合物 :在聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 90) 的两末端上具有来自甲基丙烯酸的羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 的聚合物 (2)、具有该聚合物 (2) 的结构单元作为重复单元的聚合物 (4)、在聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 90) 的一末端上具有来自甲基丙烯酸的羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲

基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 的聚合物 (6)。

[0228] 《合成例 3》

[0229] 向装备有温度计、搅拌机、滴液漏斗、氮气导入管以及回流冷却器的玻璃制反应容器中加入水 100.0g, 在搅拌下将反应容器内用氮气置换, 在氮气气氛下, 加热至 95℃。接着, 将甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 70.1g 和甲基丙烯酸 9.9g 溶解于水 120.0g 中, 配制成单体混合物水溶液。另外, 使高分子偶氮引发剂 (和光纯药制 VPE-0201) 20.0g 溶解于水 80.0g 中, 配制成引发剂水溶液。以一定速度将这些单体混合物水溶液花 3 小时、将引发剂水溶液花 3 小时滴入到反应容器中。进而, 在将单体混合物水溶液和引发剂水溶液滴入结束后, 持续 2 小时将温度维持在 95℃, 使聚合反应终止。这样就得到了重均分子量 43,300 的本发明聚合物 (A-3) 的水溶液。

[0230] 得到的本发明聚合物 (A-3) 是下述聚合物的混合物: 在聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 45) 的两末端上具有来自甲基丙烯酸的羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 的聚合物 (2)、具有该聚合物 (2) 的结构单元作为重复单元的聚合物 (4)、在聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 45) 的一末端上具有来自甲基丙烯酸的羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 的聚合物 (6)。

[0231] 《合成例 4》

[0232] 向装备有温度计、搅拌机、滴液漏斗、氮气导入管以及回流冷却器的玻璃制反应容器中加入水 100.0g, 在搅拌下将反应容器内用氮气置换, 在氮气气氛下, 加热至 95℃。接着, 将甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 71.8g 和甲基丙烯酸 8.2g 溶解于水 120.0g 中, 配制成单体混合物水溶液。另外, 高分子偶氮引发剂 (和光纯药制 VPE-0201) 20.0g 溶解于水 80.0g 中, 配制成引发剂水溶液。以一定速度将这些单体混合物水溶液花 3 小时、将引发剂水溶液花 3 小时滴入到反应容器中。进而, 在将单体混合物水溶液和引发剂水溶液滴入结束后, 持续 2 小时将温度维持在 95℃, 使聚合反应终止。这样就得到了重均分子量 42,000 的本发明聚合物 (A-4) 的水溶液。

[0233] 得到的本发明聚合物 (A-4) 是下述聚合物的混合物: 在聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 45) 的两末端上具有来自甲基丙烯酸的羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 的聚合物 (2)、具有该聚合物 (2) 的结构单元作为重复单元的聚合物 (4)、在聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 45) 的一末端上具有来自甲基丙烯酸的羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 的聚合物 (6)。

[0234] 《合成例 5》

[0235] 向装备有温度计、搅拌机、滴液漏斗、氮气导入管以及回流冷却器的玻璃制反应容器中加入水 100.0g, 在搅拌下将反应容器内用氮气置换, 在氮气气氛下, 加热至 95℃。接着, 将甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 70.1g 和甲基丙烯酸 9.9g 溶解于水 120.0g 中, 配制成单体混合物水溶液。另外, 使高分子偶氮引发剂 (和光纯药制 VPE-0601) 20.0g 溶解于水 80.0g 中, 配制成引发剂水溶液。以一定速度将这些单体混合物水溶液花 3 小时、将引发剂水溶液花 3 小时滴入到反应容器中。进而, 在将单体混合物水溶液和引发剂水溶液滴入结束后, 持续 2 小时将温度维持在 95℃, 使聚合反应终止。这样

就得到了重均分子量 91,600 的本发明聚合物 (A-5) 的水溶液。

[0236] 得到的本发明聚合物 (A-5) 是下述聚合物的混合物：在聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 135) 的两末端上具有来自甲基丙烯酸的羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 的聚合物 (2)、具有该聚合物 (2) 的结构单元作为重复单元的聚合物 (4)、在聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 135) 的一末端上具有来自甲基丙烯酸的羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 的聚合物 (6)。

[0237] 《合成例 6》

[0238] 向装备有温度计、搅拌机、滴液漏斗、氮气导入管以及回流冷却器的玻璃制反应容器中加入水 100.0g, 在搅拌下将反应容器内用氮气置换, 在氮气气氛下, 加热至 95℃。接着, 将甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 71.8g 和甲基丙烯酸 8.2g 溶解于水 120.0g 中, 配制成单体混合物水溶液。另外, 使高分子偶氮引发剂 (和光纯药制 VPE-0601) 20.0g 溶解于水 80.0g 中, 配制成引发剂水溶液。以一定速度将这些单体混合物水溶液和引发剂水溶液滴入结束后, 持续 2 小时将温度维持在 95℃, 使聚合反应终止。这样就得到了重均分子量 85,600 的本发明聚合物 (A-6) 的水溶液。

[0239] 得到的本发明聚合物 (A-6) 是下述聚合物的混合物：在聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 135) 的两末端上具有来自甲基丙烯酸的羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 的聚合物 (2)、具有该聚合物 (2) 的结构单元作为重复单元的聚合物 (4)、在聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 135) 的一末端上具有来自甲基丙烯酸的羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 的聚合物 (6)。

[0240] 《参考例 1》

[0241] 在本参考例中, 制备在下述合成例 7 ~ 10 中使用的由上述式 (17) 表示的高分子偶氮引发剂。

[0242] 向装备有温度计、搅拌机、滴液漏斗、氮气导入管以及回流冷却器的玻璃制反应容器中, 加入 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸) (和光纯药制偶氮引发剂 V-501) 12.5g (0.045mol)、二氯甲烷 390.0g, 在搅拌下在室温下将反应容器内用氮气置换。接着, 使二环己基碳化二亚胺 27.6g (0.13mol) 溶解于二氯甲烷 50g 中, 将这样形成的溶液滴入到反应容器内, 搅拌 1 小时。接着, 使 4,4-二甲基氨基吡啶 10.9g (0.089mol) 溶解于二氯甲烷 50g 中, 将这样形成的溶液滴入到反应容器内, 搅拌 1 小时。接着, 使甲氧基聚乙二醇 (环氧乙烷的加成摩尔数 100) 277.0g (0.063mol) 溶解于二氯甲烷 250.0g 中, 再将这样形成的溶液滴入到反应容器内, 在室温下使其反应 24 小时。24 小时后, 在减压下蒸馏除去二氯甲烷, 得到白色粉末 310.0g。将得到的粗生成物用乙醚 500mL 洗涤 5 次, 然后减压干燥, 得到甲氧基 PEG100 一侧末端偶氮引发剂 290g。

[0243] 该甲氧基 PEG100 一侧末端偶氮引发剂, 是一种在上述式 (17) 中 R16 为甲基、A0 为氧化乙烯基、s 和 t 为 100 的高分子偶氮引发剂。

[0244] 下面说明使用由上述式 (17) 表示的高分子偶氮引发剂得到的本发明的新型聚合物的合成例 7 ~ 10。

[0245] 《合成例 7》

[0246] 向装备有温度计、搅拌机、滴液漏斗、氮气导入管以及回流冷却器的玻璃制反应容器中加入水 100.0g,在搅拌下将反应容器内用氮气置换,在氮气气氛下,加热至 95℃。接着,将甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(环氧乙烷的平均加成摩尔数 23)70.1g 和甲基丙烯酸 9.9g 溶解于水 120.0g 中,配制成单体混合物水溶液。另外,使高分子偶氮引发剂(参考例 1 中制备的甲氧基 PEG100 一侧末端偶氮引发剂)28.0g 溶解于水 72.0g 中,配制成引发剂水溶液。以一定速度将这些单体混合物水溶液花 4.5 小时、将引发剂水溶液花 4.5 小时滴入到反应容器中。进而,在将单体混合物水溶液和引发剂水溶液滴入结束后,持续 2 小时将温度维持在 95℃,使聚合反应终止。这样就得到了重均分子量 47,900 的本发明聚合物(A-7)的水溶液。

[0247] 得到的本发明聚合物(A-7)是下述聚合物的混合物:在聚亚烷基二醇链(1)(环氧乙烷的平均加成摩尔数 100)的一侧末端上具有来自甲基丙烯酸的羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链(2)(环氧乙烷的平均加成摩尔数 23)的聚合物(6)、在该聚合物(6)的上述一侧末端上具有聚亚烷基二醇链(1)(环氧乙烷的平均加成摩尔数 100)的聚合物(8)。

[0248] 《合成例 8》

[0249] 向装备有温度计、搅拌机、滴液漏斗、氮气导入管以及回流冷却器的玻璃制反应容器中加入水 100.0g,在搅拌下将反应容器内用氮气置换,在氮气气氛下,加热至 95℃。接着,将甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(环氧乙烷的平均加成摩尔数 23)71.8g 和甲基丙烯酸 8.2g 溶解于水 120.0g 中,配制成单体混合物水溶液。另外,使高分子偶氮引发剂(参考例 1 中制备的甲氧基 PEG100 一侧末端偶氮引发剂)28.0g 溶解于水 72.0g 中,配制成引发剂水溶液。以一定速度将这些单体混合物水溶液花 4.5 小时、将引发剂水溶液花 4.5 小时滴入到反应容器中。进而,在将单体混合物水溶液和引发剂水溶液滴入结束后,持续 2 小时将温度维持在 95℃,使聚合反应终止。这样就得到了重均分子量 46,800 的本发明聚合物(A-8)的水溶液。

[0250] 得到的本发明聚合物(A-8)是下述聚合物的混合物:在聚亚烷基二醇链(1)(环氧乙烷的平均加成摩尔数 100)的一侧末端上具有来自甲基丙烯酸的羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链(2)(环氧乙烷的平均加成摩尔数 23)的聚合物(6)、在该聚合物(6)的上述一侧末端上具有聚亚烷基二醇链(1)(环氧乙烷的平均加成摩尔数 100)的聚合物(8)。

[0251] 《合成例 9》

[0252] 向装备有温度计、搅拌机、滴液漏斗、氮气导入管以及回流冷却器的玻璃制反应容器中加入水 100.0g,在搅拌下将反应容器内用氮气置换,在氮气气氛下,加热至 95℃。接着,将甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(环氧乙烷的平均加成摩尔数 23)101.1g 和甲基丙烯酸 19.9g 溶解于水 80.0g 中,配制成单体混合物水溶液。另外,使高分子偶氮引发剂(参考例 1 中制备的甲氧基 PEG100 一侧末端偶氮引发剂)42.0g 溶解于水 58.0g 中,配制成引发剂水溶液。以一定速度将这些单体混合物水溶液花 4.5 小时、将引发剂水溶液花 4.5 小时滴入到反应容器中。进而,在将单体混合物水溶液和引发剂水溶液滴入结束后,持续 2 小时将温度维持在 95℃,使聚合反应终止。这样就得到了重均分子量 62,900 的本发明聚合物

(A-9) 的水溶液。

[0253] 得到的本发明聚合物 (A-9) 是下述聚合物的混合物：在聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 100) 的一侧末端上具有来自甲基丙烯酸羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 的聚合物 (6)、在该聚合物 (6) 的上述一侧末端上具有聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 100) 的聚合物 (8)。

[0254] 《合成例 10》

[0255] 向装备有温度计、搅拌机、滴液漏斗、氮气导入管以及回流冷却器的玻璃制反应容器中加入四氢呋喃 100.0g, 在搅拌下将反应容器内用氮气置换, 在氮气气氛下, 加热至 75℃。接着, 将甲基丙烯酸 11.9g 和 30% 氢氧化钠水溶液 9.2g 溶解于水 38.1g 中, 配制成单体混合物水溶液。另外, 使高分子偶氮引发剂 (参考例 1 中制备的甲氧基 PEG100 一侧末端偶氮引发剂) 85.0g 溶解于水 198.0g 中, 配制成引发剂水溶液。以一定速度将这些单体混合物水溶液花 4.5 小时、将引发剂水溶液花 4.5 小时滴入到反应容器中。进而, 在将单体混合物水溶液和引发剂水溶液滴入结束后, 持续 2 小时将温度维持在 75℃, 使聚合反应终止。这样就得到了重均分子量 14,000 的本发明聚合物 (A-10) 的水溶液。

[0256] 得到的本发明聚合物 (A-10) 是下述聚合物的混合物：在聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 100) 的一侧末端上具有来自甲基丙烯酸羧基的聚合物 (5)、在该聚合物 (5) 的上述一侧末端上具有聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 100) 的聚合物 (7)。

[0257] 下面说明不使用上述的高分子偶氮引发剂和高分子链转移剂等, 而是使用低分子的聚合引发剂和链转移剂得到的比较聚合物的比较合成例 1 ~ 2。

[0258] 《比较合成例 1》

[0259] 向装备有温度计、搅拌机、滴液漏斗、氮气导入管以及回流冷却器的玻璃制反应容器中加入水 158.6g, 在搅拌下将反应容器内用氮气置换, 在氮气气氛下, 加热至 80℃。接着, 将甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 133.4g、甲基丙烯酸 26.6g 和水 40.0g 混合, 接着混合进作为链转移剂的 3-巯基丙酸 1.36g (相对于单体为 3.0mol%), 由此配制成单体混合物水溶液。另外, 使过硫酸铵 1.8g 溶解于水 38.2g 中, 配制成引发剂水溶液。以一定速度将这些单体混合物水溶液花 4 小时、将引发剂水溶液花 5 小时滴入到反应容器中。进而, 在将引发剂水溶液滴入结束后, 持续 1 小时将温度维持在 80℃, 使聚合反应终止。然后, 冷却至 30℃后, 用 30% 氢氧化钠水溶液将其中和至 pH7.0, 得到重均分子量 24,000 的比较聚合物 (A-1) 的水溶液。

[0260] 得到的比较聚合物 (A-1) 是一种具有来自甲基丙烯酸羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 但没有聚亚烷基二醇链 (1) 的聚合物。

[0261] 《比较合成例 2》

[0262] 向装备有温度计、搅拌机、滴液漏斗、氮气导入管以及回流冷却器的玻璃制反应容器中加入水 159.0g, 在搅拌下将反应容器内用氮气置换, 在氮气气氛下, 加热至 80℃。接着, 将甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 143.7g、甲基丙烯酸 16.3g 和水 40.0g 混合, 接着混合进作为链转移剂的 3-巯基丙酸 1.02g (相对于单体为

3.0mol%)，由此配制成单体混合物水溶液。另外，使过硫酸铵 1.8g 溶解于水 38.2g 中，配制成引发剂水溶液。以一定速度将这些单体混合物水溶液花 4 小时、将引发剂水溶液花 5 小时滴入到反应容器中。进而，在将引发剂水溶液滴入结束后，持续 1 小时将温度维持在 80℃，使聚合反应终止。然后，冷却至 30℃后，用 30% 氢氧化钠水溶液将其中和至 pH7.0，得到重均分子量 22,000 的比较聚合物 (A-2) 的水溶液。

[0263] 得到的比较聚合物 (A-2) 是一种具有来自甲基丙烯酸羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 但没有聚亚烷基二醇链 (1) 的聚合物。

[0264] 下面说明在上述合成例 1 ~ 10 中得到的聚合物 (A-1) ~ (A-10) 和在上述比较合成例 1 ~ 2 中得到的比较聚合物 (A-1) ~ (A-2) 的分散性能的评价方法。

[0265] 《分散性能的评价方法：砂浆试验》

[0266] 砂浆试验在温度为 20℃ ± 1℃、相对湿度为 60% ± 10% 的环境下进行。

[0267] 首先，称量太平洋普通波特兰水泥 550g、表 1 所示规定量的本发明聚合物或者比较聚合物、消泡剂 (NMB 社制“MA404”)，并用水稀释，将稀释物 220g 投入到 Hobart 型砂浆混合机 (型番 N-50; ホバート社制) 中，以 1 速混炼 30 秒。进而一边以 1 速混炼，一边花 30 秒投入水泥强度试验用标准砂 (JIS R 5201-1997 附录 2 的 5.1.3 节中的规定) 1,350g。投入标准砂后，以 2 速混炼 30 秒后，停止混合机，进行 15 秒砂浆的刮下，然后静置 75 秒。静置 75 秒后，进而以 2 速混炼 60 秒，配制成砂浆。将配制好的砂浆立即倒入一台放置在流动试验桌 (JIS R5201-1997 中有记载) 上的流动锥 (JIS R5201-1997 中有记载) 中，装料至流动锥的一半，用捣实棒捣实 15 次，进而将砂浆盛满流动锥并将其刮平，再用捣实棒捣实 15 次，最后补充不足部分，将流动锥的表面推平。然后，立即将流动锥垂直地提起，从两个点测定扩展开的砂浆的直径 (最长部分的直径 (长径) 和与上述长径成 90 度的部分的直径)，将其平均值作为 0 打流动值。测定 0 打流动值后，立即使其在 15 秒内进行 15 次的落下运动，从两个点测定扩展开的砂浆的直径 (最长部分的直径 (长径) 和与上述长径成 90 度的部分的直径)，将其平均值作为 15 打流动值。应予说明，0 打流动值和 15 打流动值的数值越大，表示分散性能越优良。结果示于表 1 中。

[0268] [表 1]

[0269] 从表 1 可看出，使用本发明聚合物的砂浆，与使用以往的作为水泥混合剂用共聚物的比较聚合物的砂浆相比，尽管聚合物配合量少，但仍显示出同等程度或者同等程度以上的 0 打砂浆流动值和 15 打砂浆流动值。换言之，对于使用比较聚合物的砂浆，为了显示出与使用本发明聚合物的砂浆同等程度的 0 打砂浆流动值和 15 打砂浆流动值，就需要更多的聚合物配合量。因此，本发明聚合物发挥出比比较用聚合物更优良的分散性能。

[0270] 《参考例 2》

[0271] 在本参考例中，制备在下述合成例 11 ~ 12 中使用的由上述式 (11) 表示的硫醇系高分子链转移剂。

[0272] 向装备有带有 Dimroth 冷凝器的水分定量接受器、带有特富龙 (注册商标) 制的搅拌桨和搅拌密封的搅拌器、带有玻璃保护管的温度传感器的玻璃制反应容器中，加入聚乙二醇 (PEG、アルドリッチ社制 373001、GPC 分析值 $M_w = 4354$ 、 $M_n = 4180$) 984.91g、3- 巯基丙酸 (MPA) 250.09g、对甲苯磺酸一水合物 (PTS) 24.70g、环己烷 40.30g。在水分定量接受

器中注满环己烷后,在反应容器内一边搅拌、一边加温至回流。在中途一边加入环己烷一边加温 11 小时,以使反应体系内的温度达到 $110 \pm 5^\circ\text{C}$ 。此时,液相色谱分析结果为,PEG 的酯化率为 99.9%,总酯中的二酯成分为 98.1%。

[0273] 反应结束后,将反应容器放冷至室温。将固化了的反应生成物粉碎,按体积比加入约 1.5 倍的乙醚,搅拌 30 分钟后,抽吸过滤,得到粉体。进而,将得到的粉体按照同样的顺序洗涤 2 次以上。洗涤后,将得到的粉体在室温、 $1.33 \times 10^4 \text{Pa}$ (100Torr) 下干燥 24 小时以上,得到作为目的化合物的 PEG 酯。此时,液相色谱分析结果为,PEG 的酯化率为 99.5%,总酯中的二酯成分为 76.6%。

[0274] 该 PEG 酯是一种在上述式 (11) 中 R^{14} 和 R^{15} 为亚乙基、A0 为氧化乙烯基、q 为 100 的硫醇系高分子链转移剂。

[0275] <PEG 酯的分析条件>

[0276] 上述参考例 2 中得到的 PEG 酯,采用以下的测定条件,用液相色谱进行分析。

[0277] 装置:Waters Alliance (2695)

[0278] 分析软件:Waters 社制 Empower professional+GPC option

[0279] 柱子:GL science Inertsil ODS-2 预柱+柱子(内径 $4.6 \text{mm} \times 250 \text{mm} \times 3$ 本)

[0280] 检测器:差示折射率计(RI)检测器(Waters 2414)、多波长可视紫外(PDA)检测器(Waters 2996)

[0281] 洗脱液:向乙腈/100mM 乙酸离子交换水溶液=40/60(质量%)的混合物中加入 30% NaOH 水溶液并调整至 pH4.0 的液体

[0282] 流量:0.6mL/min

[0283] 柱温度: 40°C

[0284] 测定时间:90 分钟

[0285] 试样液注入量:100 μL (试样浓度 1 质量%的洗脱液溶液)

[0286] 《合成例 11》

[0287] 在本合成例中,使用在聚乙二醇链的两末端具有硫醇基的高分子链转移剂,制备甲基丙烯酸酯系聚合物。

[0288] 首先,作为单体混合物水溶液,配制表 2 所示规定量的甲基丙烯酸(MAA)、M-230G(新中村化学工业(株)制、甲氧基聚乙二醇(甲基丙烯酸酯)、环氧乙烷的平均加成摩尔数 23)、参考例 2 中制备的 PEG 酯、氢氧化钠的水溶液。另外,作为引发剂水溶液,配制表 2 所示规定量的 V-50(2,2'-偶氮二(2-甲基丙酰胺)二盐酸盐、和光纯药工业(株)制)的水溶液。

[0289] 向装备有 Dimroth 冷凝器、带有特富龙(注册商标)制的搅拌桨和搅拌密封的搅拌器、氮气导入管、温度传感器的玻璃制反应容器中,加入表 2 所示规定量的水,在 250rpm 的转速搅拌下,一边以 100 ~ 200mL/min 流量导入氮气,一边加温至 80°C 。接着,以一定速度将单体混合物水溶液花 4 小时、将引发剂水溶液花 5 小时滴入到反应容器中。进而,在将引发剂水溶液滴入结束后,持续 1 小时将温度维持在 80°C ,使聚合反应终止。然后,冷却至室温后,根据需要,加入 30% NaOH 水溶液进行中和。这样就得到了具有表 2 所示重均分子量的本发明聚合物(B-1) ~ (B-23)的水溶液。

[0290] 得到的本发明聚合物(B-1) ~ (B-23)是下述聚合物的混合物:在聚亚烷基二醇链

(1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 100) 的两末端上具有来自甲基丙烯酸羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 的聚合物 (2)、具有该聚合物 (2) 的结构单元作为重复单元的聚合物 (4)、在聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 100) 的一末端上具有来自甲基丙烯酸羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 的聚合物 (6)、具有来自甲基丙烯酸羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 23) 的聚合物。

[0291] [表 2]

[0292] 《比较合成例 3》

[0293] 在本合成例中,不使用高分子链转移剂,而是使用低分子的聚合引发剂,制备比较用的甲基丙烯酸酯系聚合物。

[0294] 首先,作为单体混合物水溶液,配制表 3 所示规定量的甲基丙烯酸(MAA)、PGM-25E(甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、环氧乙烷的平均加成摩尔数 25)、3-巯基丙酸(MPA)的水溶液。另外,作为引发剂水溶液,配制表 3 所示规定量的过硫酸铵(APS)的水溶液。

[0295] 向装备有 Dimroth 冷凝器、带有特富龙(注册商标)制的搅拌桨和搅拌密封的搅拌器、氮气导入管、温度传感器的玻璃制反应容器中,加入表 3 所示规定量的水,在 250rpm 的转速搅拌下,一边以 100 ~ 200mL/min 流量导入氮气,一边加温至 80℃。接着,以一定速度将单体混合物水溶液花 4 小时、将引发剂水溶液花 5 小时滴入到反应容器中。进而,在将引发剂水溶液滴入结束后,持续 1 小时将温度维持在 80℃,使聚合反应终止。然后,冷却至室温后,根据需要,加入 30% NaOH 水溶液进行中和。这样就得到了具有表 3 所示重均分子量的比较聚合物(B-1) ~ (B-3) 的水溶液。

[0296] 得到的比较聚合物(B-1) ~ (B-3) 是一种具有来自甲基丙烯酸羧基和来自甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚亚烷基二醇链(2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 25) 但没有聚亚烷基二醇链(1) 的聚合物。

[0297] [表 3]

[0298] 《合成例 12》

[0299] 在本合成例中,使用在聚乙二醇链的两末端具有硫醇基的高分子链转移剂,制备不饱和醚系聚合物。

[0300] 首先,作为单体混合物水溶液,配制表 4 所示规定量的丙烯酸(AA)的水溶液。另外,作为高分子链转移剂水溶液,配制表 4 所示规定量的在参考例 2 中制得的 PEG 酯的水溶液。进而,作为引发剂水溶液,配制表 4 所示规定量的 V-50(2,2'-偶氮二(2-甲基丙酰胺)二盐酸盐、和光纯药制)的水溶液。

[0301] 向装备有 Dimroth 冷凝器、带有特富龙(注册商标)制的搅拌桨和搅拌密封的搅拌器、氮气导入管、温度传感器的玻璃制反应容器中,加入表 4 所示规定量的 IPN-50(向 3-甲基-3-亚丁基-1-醇加成 50 摩尔环氧乙烷而成的物质)、AA、水,在 250rpm 的转速搅拌下,一边以 100 ~ 200mL/min 流量导入氮气,一边加温至 70℃。接着,以一定速度将单体混合物水溶液花 3 小时、将高分子链转移剂水溶液花 3.5 小时、将引发剂水溶液花 3.5 小时滴入到反应容器中。进而,在将引发剂水溶液滴入结束后,持续 1 小时将温度维持在 70℃,

使聚合反应终止。然后,冷却至室温后,根据需要,加入 30% NaOH 水溶液进行中和。这样就得到了具有表 4 所示重均分子量的本发明聚合物 (C-1) ~ (C-3) 的水溶液。

[0302] 得到的本发明聚合物 (C-1) ~ (C-3) 是下述聚合物的混合物:在聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 100) 的两末端上具有来自丙烯酸的羧基和来自 IPN50 的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 50) 的聚合物 (2)、具有该聚合物 (2) 的结构单元作为重复单元的聚合物 (4)、在聚亚烷基二醇链 (1) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 100) 的一末端上具有来自丙烯酸的羧基和来自 IPN50 的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 50) 的聚合物 (6)、具有来自丙烯酸的羧基和来自 IPN-50 的聚亚烷基二醇链 (2) (环氧乙烷的平均加成摩尔数 50) 的聚合物。

[0303] [表 4]

[0304] 下面说明在上述合成例 13 中得到的聚合物 (B-1) ~ (B-23) 和在上述比较合成例 3 中得到的比较聚合物 (B-1) ~ (B-3) 以及在上述合成例 14 中得到的聚合物 (C-1) ~ (C-3) 中具有代表性的聚合物和比较聚合物的分散性能的评价方法。

[0305] 《分散性能的评价方法:砂浆试验》

[0306] 砂浆试验在温度为 $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为 $60\% \pm 10\%$ 的环境下进行。

[0307] 首先,称量太平洋普通波特兰水泥 550g、表 5 和表 6 所示规定量的本发明聚合物、比较聚合物、消泡剂 (NMB 社制“MA404”),并用水稀释,将稀释物 220g 投入到 Hobart 型砂浆混合机 (型号 N-50;ホバート社制) 中,以 1 速混炼 30 秒。进而一边以 1 速混炼,一边花 30 秒投入水泥强度试验用标准砂 (JIS R 5201-1997 附录 2 的 5.1.3 节中的规定) 1,350g。投入标准砂后,以 2 速混炼 30 秒后,停止混合机,进行 15 秒砂浆的刮下,然后静置 75 秒。静置 75 秒后,进而以 2 速混炼 60 秒,配制成砂浆。将配制好的砂浆立即倒入一台放置在流动试验桌 (JIS R5201-1997 中有记载) 上的流动锥 (JIS R5201-1997 中有记载) 中,装料至流动锥的一半,用捣实棒捣实 15 次,进而将砂浆盛满流动锥并将其刮平,再用捣实棒捣实 15 次,最后补充不足部分,将流动锥的表面推平。然后,立即将流动锥垂直地提起,从两个点测定扩展开的砂浆的直径 (最长部分的直径 (长径) 和与上述长径成 90 度的部分的直径),将其平均值作为 0 打流动值。测定 0 打流动值后,立即使其在 15 秒内进行 15 次的落下运动,从两个点测定扩展开的砂浆的直径 (最长部分的直径 (长径) 和与上述长径成 90 度的部分的直径),将其平均值作为 15 打流动值。应予说明,0 打流动值和 15 打流动值的数值越大,表示分散性能越优良。结果示于表 5 和表 6 中。

[0308] 在上述砂浆试验中,为了确认各砂浆的状态大致相同,测定砂浆的空气量和温度。应予说明,砂浆的空气量按以下那样进行测定。首先,将约 200mL 砂浆装入一个 500mL 玻璃制量筒中,使用一根直径 8mm 的圆棒捣实后,向量筒施加振动,使大的气泡放出。进而,加入约 200mL 砂浆,同样地使气泡放出后,测定质量,由质量和各材料的密度计算出砂浆中的空气量。结果示于表 5 和表 6 中。

[0309] [表 5]

[0310] 从表 5 可看出,使用本发明聚合物的砂浆,在砂浆的空气量和温度为同等程度的条件下,在聚合物配合量为 0.08 质量% 的场合,与使用以往的作为水泥混合剂用共聚物的比较聚合物的砂浆相比,均显示出更高的 0 打砂浆流动值和 15 打砂浆流动值。另外,对于使用比较聚合物的砂浆,为了显示出与使用本发明聚合物的聚合物同等程度或者同等程度

以上的 0 打砂浆流动值和 15 打砂浆流动值,就需要更多的聚合物配合量,以便达到 0.09 质量%或 0.10 质量%。因此,本发明聚合物发挥出比比较用聚合物更优良的分散性能。

[0311] [表 6]

[0312] 从表 6 可看出,使用本发明聚合物的砂浆,在砂浆的空气量和温度为同等程度的条件下,在聚合物配合量为 0.09 质量%的场合,均显示出比较良好的 0 打砂浆流动值和 15 打砂浆流动值。因此,本发明聚合物发挥出优良的分散性能。

[0313] [工业实用性]

[0314] 与使不饱和羧酸系单体与不饱和聚亚烷基二醇系单体共聚而得到的以往的水泥混合剂用共聚物相比,本发明的新型聚合物可以发挥出高的分散性能,因此,适宜用于水泥混合剂。本发明的水泥混合剂在配制水泥组合物时,可以减少其配合量,因此,不会损害水泥的优良特性。这样,本发明的新型聚合物以及使用它的水泥混合剂,在使用混凝土的土木・建设领域等中做出很大的贡献。

[0315]

【表 1】

	质均分子量	聚合物配合量 (质量% ¹⁾)	消泡剂配合量 (质量% ²⁾)	0打砂浆流动值 (mm)	15打砂浆流动值 (mm)
本发明聚合物(A-1)	52, 300	0.09	10	166	229
本发明聚合物(A-2)	51, 500	0.10	10	160	220
本发明聚合物(A-3)	43, 300	0.10	10	176	239
本发明聚合物(A-4)	43, 000	0.11	10	158	217
本发明聚合物(A-5)	91, 600	0.07	10	181	240
本发明聚合物(A-6)	85, 600	0.09	10	162	225
本发明聚合物(A-7)	47, 900	0.09	10	163	231
本发明聚合物(A-8)	46, 800	0.10	10	165	228
本发明聚合物(A-9)	62, 900	0.11	10	167	230
本发明聚合物(A-10)	14, 000	0.11	10	168	231
比较重合体(A-1)	24, 000	0.12	10	164	223
比较重合体(A-2)	22, 000	0.18	10	165	221

1) 相对于水泥使用量的质量%
2) 相对于聚合物配合量的质量%

[0316]

【表 2】

	单体混合物水溶液					引发和水溶液		反应容器	GPC分析结果		
	MAA (g)	M-230G (g)	PEG酯 (g)	30%NaOHaq. (g)	水 (g)	V-50 (g)	水 (g)		Mw	Mp	Mn
本发明聚合物(B-1)	7.49	53.26	1.57	1.16	36.53	0.073	49.93	水 (g)	79,400	88,700	42,000
本发明聚合物(B-2)	7.30	51.95	3.06	1.13	36.56	0.071	49.93	100.00	50,500	56,500	28,000
本发明聚合物(B-3)	7.13	50.71	4.48	1.10	36.58	0.070	49.93	100.00	38,800	40,500	23,000
本发明聚合物(B-4)	6.96	49.53	5.83	1.08	36.60	0.068	49.93	100.00	32,200	32,000	20,200
本发明聚合物(B-5)	6.80	48.40	7.12	1.05	36.62	0.066	49.93	100.00	26,800	25,300	17,700
本发明聚合物(B-6)	6.65	47.33	8.35	1.03	36.64	0.065	49.94	100.00	24,500	22,600	16,500
本发明聚合物(B-7)	6.51	46.30	9.53	1.01	36.66	0.064	49.94	100.00	22,000	19,400	15,400
本发明聚合物(B-8)	6.37	45.31	10.66	0.99	36.68	0.062	49.94	100.00	20,500	17,700	14,500
本发明聚合物(B-9)	6.11	43.46	12.78	0.95	36.71	0.060	49.94	100.00	17,700	14,800	13,100
本发明聚合物(B-10)	8.56	50.65	3.07	1.33	36.39	0.079	49.92	100.00	50,900	56,900	28,400
本发明聚合物(B-11)	8.35	49.44	4.49	1.29	36.42	0.077	49.92	100.00	37,900	39,900	22,700
本发明聚合物(B-12)	7.79	46.12	8.39	1.21	36.49	0.072	49.93	100.00	24,700	22,700	16,600
本发明聚合物(B-13)	7.62	45.11	9.57	1.18	36.51	0.070	49.93	100.00	22,200	19,500	15,500
本发明聚合物(B-14)	7.46	44.15	10.70	1.16	36.54	0.069	49.93	100.00	20,300	17,500	14,500
本发明聚合物(B-15)	10.07	50.59	1.58	1.56	36.20	0.088	49.91	100.00	81,200	91,300	42,000
本发明聚合物(B-16)	9.59	48.15	4.51	1.49	36.26	0.084	49.92	100.00	39,700	41,500	23,300
本发明聚合物(B-17)	9.36	47.02	5.88	1.45	36.29	0.082	49.92	100.00	31,800	31,800	19,700
本发明聚合物(B-18)	9.15	45.94	7.18	1.42	36.32	0.080	49.92	100.00	27,700	26,400	17,900
本发明聚合物(B-19)	8.75	43.92	9.61	1.36	36.37	0.077	49.92	100.00	22,100	19,400	15,300
本发明聚合物(B-20)	8.56	42.98	10.74	1.33	36.39	0.075	49.93	100.00	20,300	17,400	14,500
本发明聚合物(B-21)	8.08	34.95	6.76	1.25	28.96	0.068	39.93	80.00	24,000	21,400	16,000
本发明聚合物(B-22)	9.46	40.92	11.88	1.47	36.28	0.080	49.92	100.00	19,000	15,700	13,800
本发明聚合物(B-23)	8.82	33.21	7.75	1.37	28.86	0.072	39.93	80.00	21,800	18,700	15,000

[0317]

【表 3】

	单体混合物水溶液				引发剂水溶液		反应容器	GPC分析结果		
	MAA (g)	PGM-25E (g)	MPA (g)	水 (g)	APS (g)	水 (g)		Mw	Mp	Mn
比较聚合物 (B-1)	89.68	450.32	4.89	135.00	6.21	98.79	420.00	24,200	18,600	12,600
比较聚合物 (B-2)	55.17	484.83	4.88	135.00	6.21	98.79	420.00	21,700	14,800	12,100
比较聚合物 (B-3)	41.67	498.33	3.20	135.00	6.21	98.79	420.00	37,500	33,200	18,300

[0318]

【表 4】

	单体 混合物水溶液		链转移剂水溶液		引发剂水溶液		反应容器			GPC分析结果			
	AA (g)	水 (g)	PEG酯 (g)	水 (g)	V-50 (g)	水 (g)	IPN-50 (g)	AA (g)	水 (g)	Mw	Mp	Mn	
本发明聚合物 (C-1)	4.15	29.08	1.86	60.39	0.05	49.95	68.86	0.12	35.54	45,800	49,600	29,100	
本发明聚合物 (C-2)	4.05	28.37	3.63	61.95	0.05	49.95	67.19	0.12	34.68	33,800	34,200	23,000	
本发明聚合物 (C-3)	3.87	27.06	6.93	64.86	0.05	49.96	64.09	0.12	33.08	23,600	22,900	17,500	

[0319]

【表 5】

	聚合物配合量 (质量% ¹⁾)	0打砂浆流动值 (mm)	15打砂浆流动值 (mm)	砂浆空气量 (体积%)	砂浆温度 (℃)
本发明聚合物 (B-1)	0.08	159	217	3.6	23.4
本发明聚合物 (B-3)	0.08	153	220	3.3	23.1
本发明聚合物 (B-5)	0.08	137	202	3.2	23.4
本发明聚合物 (B-10)	0.08	153	219	3.6	23.5
本发明聚合物 (B-11)	0.08	158	226	3.5	23.2
本发明聚合物 (B-14)	0.08	130	197	3.4	23.0
本发明聚合物 (B-16)	0.08	140	204	3.4	23.0
本发明聚合物 (B-18)	0.08	141	205	3.4	22.8
本发明聚合物 (B-20)	0.08	139	204	3.7	23.5
比较聚合物 (B-1)	0.10	190	244	3.2	23.6
比较聚合物 (B-1)	0.09	154	218	3.7	22.8
比较聚合物 (B-1)	0.08	125	189	3.7	23.4
比较聚合物 (B-2)	0.08	115	181	4.2	23.3
比较聚合物 (B-3)	0.08	103	154	3.6	23.4

1) 相对于水泥使用量的质量%

【表 6】

	聚合物配合量 (质量% ¹⁾)	0打砂浆流动值 (mm)	15打砂浆流动值 (mm)	砂浆空气量 (体积%)	砂浆温度 (°C)
本发明聚合物(C-3)	0.09	125	191	3.1	22.2
本发明聚合物(C-2)	0.09	141	208	3.3	22.1
本发明聚合物(C-1)	0.09	143	209	3.5	22.5

1) 相对于水泥使用量的质量%