

發明專利說明書 200517355

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92133563

※申請日期：97-11-4

※IPC 分類：C04B24/20

一、發明名稱：(中文/英文)

水泥摻和劑

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本觸媒股份有限公司

代表人：(中文/英文)

柳田 浩

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本大阪府大阪府中央區高麗橋4丁目1-1

國 籍：(中文/英文)

日本

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 上田 富康

2. 山崎 博

3. 田中 宏道

國 籍：(中文/英文)

1. 2. 3. 日本

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2003.11.05；2003-376183
2. 日本；2004.06.04；2004-167295
3. 日本；2004.06.24；2004-186452

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於水泥摻和劑。詳細言之，係關於可發揮高減水性能且易於使用而適用於水泥糊、砂漿、混凝土等之水泥組成物的水泥摻和劑。

【先前技術】

水泥摻和劑，對於水泥糊、砂漿、混凝土等之水泥組成物，係作為減水劑而廣為使用著，係從水泥組成物構築土木、建築構造物等時不可或缺者。此等水泥摻和劑，藉由提高水泥組成物之流動性使水泥組成物減水而具有提高硬化物的強度及耐久性等作用。此等減水劑中，尤以含有聚羧酸系聚合物者，與以往之萘系等之減水劑相比可發揮較高的減水性能，故作為高性能 AE 減水劑有甚多的實績。

於此等水泥摻和劑中，於對水泥組成物之減水性能之外，亦要求在使用水泥組成物之現場可易於作業，須可作為良好的黏性。亦即，作為減水劑使用之水泥摻和劑，係藉由使水泥組成物的黏性降低而發揮減水性能，而能發揮前述性能，且可在使用現場成為易於作業之黏性者，乃於土木、建築構造物等之製造現場所要求者。水泥摻和劑若可發揮如此之性能，則土木、建築構造物等之構築時之作業效率可得以改善。

另一方面，有關無機粉體用分散劑，於日本專利特開平 9-248438 號公報(第 2 頁)中，曾揭示導入有氧化丙烯基及/或氧化丁烯基與氧化乙烯基之無規聚合鏈(A)之以水溶

性共縮合物或水溶性共聚物作為必要成分者。然而，使用於水泥組成物等的場合，使得在製造現場之混凝土等之流動性的保持性提高，並使得混凝土等之狀態成為更易於作業之狀態，藉此而使土木、建築構造物等之構築現場之作業效率等更加改善之方面，尚有改進之空間。

又，於特願 2003-127594 號公報中，曾揭示一種水泥摻和劑，係藉由使碳數為至少 3 個之氧化烯部位導入至具有聚乙二醇鏈之聚羧酸系聚合物之聚乙二醇鏈的特定部位（中間部位），來提高水泥組成物等之減水性，使硬化物的強度與耐久性優異，並且於使用之現場可調整為易於作業之黏性者。然而，此等水泥摻和劑，由於水泥摻和劑之疏水性過強，故對水泥之吸附力較弱，為提高水泥分散能力，水泥摻和劑之添加量須較多，於經濟面較為不利，是其問題。

【發明內容】

本發明乃鑑於上述之現狀而作成者，其目的在於提供一種水泥摻和劑，係做為坍度 (slump) 保持性優異者保持著流動性，且於使用水泥組成物之現場可作成易於作業的黏性，可保持良好的水泥組成物等之狀態，而且可減少水泥摻和劑之添加量。

本發明者等，針對土木、建築構造物等之構築現場所要求之水泥摻和劑，就可形成可保持流動性、作業性優異之水泥組成物等者加以檢討，發現：以側鏈有聚烷撐二醇之聚羧酸系共聚物作為必要條件之水泥摻和劑對水泥組成

物可發揮優異的減水性能。並發現：於此等聚羧酸系共聚物中，若聚烷撐二醇鏈以碳數為至少 3 個之氧化烯基作為必要部位，可使水泥組成物之黏性降低，藉由(1)由酸量不同之至少 2 種的共聚物所構成者及/或(2)重量平均分子量為特定之至少 2 種之共聚物所構成者，則可兼具該個別聚合物之優異的特性，且混凝土等之水泥組成物之狀態亦良好，可作為坍度保持性優異之水泥摻和劑，而可圓滿地解決上述之課題。本發明於焉得以達成。並發現：例如，因酸量多的一方之共聚物，可使水泥組成物的分散性更加提高，因酸量少的一方，可使水泥組成物等之坍度保持性更為提高，此等作用效果搭配，可使水泥組成物作為容易作業之狀態。又，藉由使水泥摻和劑作為此等形態，可提高水泥組成物等之分散性，故該水泥摻和劑的添加量可減低，由水泥組成物等得到之硬化物之壓縮強度可提高。

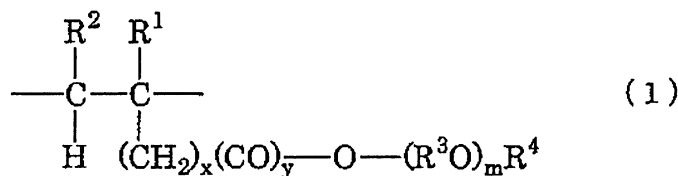
又，本發明者等，就減水性與作業性及添加量皆優異之水泥摻和劑加以檢討之際，發現：兼具下述兩部位的聚羧酸系共聚物可有效地改善水泥組成物之作業性並減少添加量。本發明於焉得以達成。所述兩部位為：具有碳數 2~18 之聚烷撐二醇鏈且當中的 0.01~49 莫耳%為碳數 3~18 之聚烷撐二醇鏈之部位、與具有聚乙二醇鏈之部位

亦即，本發明為一種水泥摻和劑，係含有具聚烷撐二醇側鏈之聚羧酸系共聚物者；該聚羧酸系共聚物，係由酸量不同的至少 2 種之共聚物所構成，該酸量不同的至少 2 種之共聚物中之至少 1 種所具有之聚烷撐二醇側鏈有碳數

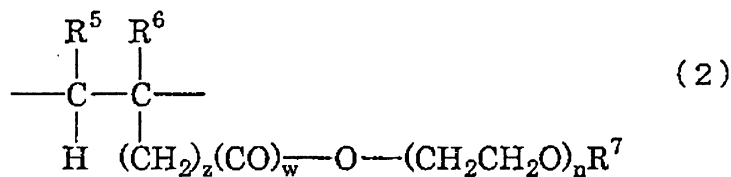
至少 3 個之氧化烯基。

本發明亦為一種水泥摻和劑，係含有具聚烷撐二醇側鏈（以碳數至少 3 個之氧化烯基為必要部位者）的聚羧酸系共聚物者；該聚羧酸系共聚物，係由重量平均分子量為 20000 以下之至少 2 種之共聚物所構成者。

本發明，進一步為由含有聚羧酸系共聚物所成之水泥摻和劑；該聚羧酸系共聚物，係具有以下述通式(1)表示之部位、及以下述通式(2)表示之部位；



（式中， R^1 及 R^2 表示相同或不同之氫或甲基； x 表示 0~2 之數； y 表示 0 或 1； R^3O 表示相同或不同之碳數 2~18 之氧化烯基，氧化烯基之平均加成莫耳數之 0.01~49 莫耳%為碳數 3~18 之氧化烯基； R^4 表示氫原子或碳數 1~30 之烴基， m 為氧化烯基之平均加成莫耳數，表示 3~300 之數）；



（式中， R^5 及 R^6 表示相同或不同之氫或甲基； z 表示 0~2 之數； w 表示 0 或 1； R^7 表示氫原子或碳數 1~30 之烴基， n 為氧化乙烯基之平均加成莫耳數，表示 1~300 之數）。

以下，就本發明加以詳述：

本申請案說明書中之「以上」、「以下」係含該數值。

亦即，「以上」係指不少於(該數值及該數值以上)。

本發明之水泥摻和劑含有聚羧酸系共聚物，該聚羧酸系共聚物具有以碳數 3 個以上之氧化烯基作為必要部位之聚烷撐二醇側鏈。

上述聚羧酸系共聚物，係含有(1)以酸量不同之 2 種以上之共聚物所構成之形態，及/或(2)以重量平均分子量為特定之 2 種以上之共聚物所構成之形態。所謂 2 種以上之共聚物，係指含有因具有特定的性質而被評價為 1 種的共聚物達 2 種以上。

作為上述共聚物，以含有聚烷撐二醇系不飽和單體之單體成分所聚合所成者為佳。更佳者為，於單體成分中含有不飽和羧酸系單體。又，於需要時，亦可含有其他之可共聚之單體。於共聚物為由此等單體成分聚合所成之場合，作為 2 種以上之共聚物的形態，可舉出：(A)以碳數 3 個以上之氧化烯基為必要部位之聚烷撐二醇鏈的構造不同之形態；(B)單體成分中之各單體的種類與使用量為不同之形態；(C)聚合所得之共聚物的分子量為不同之形態；(D)此等的組合之形態。作為(A)的場合之構造，可列舉例如：以碳數 3 個以上之氧化烯基為必要部位之聚烷撐二醇側鏈為無規聚合之形態、為嵌段聚合之形態、為交替聚合之形態等。又，於(B)的場合中，可列舉例如：上述之其他之可共聚的單體之種類與使用量不同之形態等。此等 2 種以上之共聚物，可藉由例如分別調製 2 種以上之共聚物之後將該等共聚物混合、或以生成 2 種以上的共聚物之方式而製

造來製得。

上述(1)之形態中，於由酸量不同之2種之共聚物所構成的場合，此等共聚物的酸量不同，於由3種以上之共聚物所構成的場合，可為各共聚物的酸量分別為不同之形態、亦可為至少含有2種具有相同酸量之共聚物的形態。如此般，水泥摻和劑中含有聚羧酸系共聚物(具有以碳數3個以上之氧化烯基為必要部位之聚烷撐二醇側鏈)，且上述聚羧酸系共聚物係由酸量不同之2種以上的共聚物所構成者，係本發明之較佳形態之一。

作為上述2種以上之共聚物的酸量之比，以1.2~5倍為佳。若未滿1.2倍或超過5倍，則水泥組成物等之分散性與坍塌度保持性會有無法充分提高的顧慮。較佳者為下限值為1.3倍，而以1.5倍為更佳。較佳之範圍為1.3~4倍，而以1.5~3倍為更佳。

作為上述酸量之比，於上述共聚物為2種之場合，若以較多的一方之酸量作為A，以較少的一方之酸量作為B，則酸量之比為A/B；於上述共聚物為3種以上之場合，以其中最多之酸量為C，以最少之酸量為D，則酸量之比為C/D。

上述2種以上的共聚物之分別的酸量，於酸量最多的共聚物中，下限值以10%為佳，而以12%為更佳，尤以15%為特佳。上限值以40%為佳，而以35%為更佳，尤以30%為特佳。較佳之範圍為10~40%，而以12~35%為佳，尤以15~35%為更佳。若未滿10%或超過40%，則水泥組成物等之分散性會有無法充分提高之顧慮。

於上述酸量最少之共聚物中，下限值以 5% 為佳，而以 7% 為更佳，尤以 8% 為特佳。上限值以 30% 為佳，而以 25% 為更佳，尤以 20% 為特佳。又，較佳之範圍為 5~30%，而以 7~25% 為更佳，尤以 8~20% 為特佳。若未滿 5% 或超過 30%，則水泥組成物等之坍度保持性會有無法充分提高之顧慮。

所謂上述酸量，係指具有酸基以及/或是該酸基以氫氧化鈉完全中和之鈉鹽的單體在單體成分中的含有比例(%)。例如，於上述共聚物為由藉由使單體成分進行聚合而得到之場合，以該單體成分中之具有酸基的單體之配合質量作為 A，以無酸基的單體之配合質量作為 b，則酸量 A 可由下式求出：

$$\text{酸量 } A = 100 \times a / (a + b)$$

例如，於以全單體成分作為 100 質量%之場合，於該單體成分為由聚烷撐二醇系單體為 75 質量%、及具有羧酸基作為酸基之甲基丙烯酸鈉為 25 質量%所構成的場合中之酸量係 25%，於聚烷撐二醇系單體為 60 質量%、甲基丙烯酸鈉為 30 質量%及甲基丙烯酸甲酯為 10% 所構成的場合中之酸量係 30%。

作為上述酸基，以羧基、磺酸基等為佳。

於上述(1)之形態中，2 種以上之共聚物之分別的重量平均分子量，以藉由 GPC 所得之聚乙二醇換算值為 1000 以上為佳。更佳者為 3000 以上，而以 5000 以上為更佳，尤以 7000 以上為特佳。又，以 500000 以下為佳，以 300000 以下為更佳，又以 100000 以下為更佳，尤以 80000 以下為

特佳。重量平均分子量若未滿 1000 或超過 500000，則會有分散性能降低之顧慮。

於上述(2)之形態中，2種以上之共聚物的至少1種之重量平均分子量若超過 20000，則水泥組成物之坍塌保持性無法充分提高，且無法使水泥組成物作成為易於作業之狀態。較佳者為 19000 以下，尤以 18000 以上為更佳。

上述重量平均分子量，可使用凝膠滲透色譜法(以下稱為 GPC)藉由聚乙二醇換算而測定，例如，可藉由下述之測定條件測定。

[GPC 分子量測定條件]

使用管柱：東曹公司製 TSKguard column SWXL+ TSKgel G4000SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL

洗提液：使用於水 10999g、乙腈 6001g 之混合溶液中溶入醋酸鈉三水合物 115.6g，再以醋酸調整為 pH6.0 所成之洗提液溶液。

注入量：0.5%洗提液溶液 100 μ L

洗提液流速：0.8mL/分

管柱溫度：40 $^{\circ}$ C

標準物質：聚乙二醇，峰值分子量(Mp)為 272500、
219300、85000、46000、24000、12600、
4250、7100、1470

校正曲線次數：三次式

偵測器：日本 Waters 公司製，410 差示折射偵測器

解析軟體：日本 Waters 公司製，MILLENNIUM Ver. 3.21

於本發明之水泥摻和劑中，所含有的聚羧酸系共聚物具有以碳數 3 個以上之氧化烯基作為必要部位之聚烷撐二醇側鏈，惟，亦可含有此等聚合物以外之聚合物，若以本發明之水泥摻和劑中所含有之全聚合物作為 100 質量%，則聚羧酸系共聚物(所含聚烷撐二醇側鏈係以碳數 3 個以上之氧化烯基為必要部位)聚烷撐二醇的含有量，以 50 質量%以上為佳，若未滿 50 質量%，則會有水泥組成物等之分散性無法充分提高之顧慮。更佳者為 60 質量%以上，而以 70 質量%以上為特佳。

上述水泥摻和劑中所含有之聚合物全體的酸值，其下限值以 20mgKOH/g 為佳，而以 40mgKOH/g 為更佳，尤以 60mgKOH/g 為特佳。上限值以 140mgKOH/g 為佳，而以 120mgKOH/g 為更佳，尤以 100mgKOH/g 為特佳。又，較佳之範圍，宜為 20~140mgKOH/g，而以 40~120mgKOH/g 為佳，尤以 60~100mgKOH/g 為更佳。若未滿 20mgKOH/g，會有水泥分散性能顯著地降低之顧慮，若超過 140mg KOH/g，則有坍度保持性能顯著地降低之顧慮。

上述酸值，係指使 1g 的聚合物以氫氧化鉀(KOH)中和之場合之該中和所消耗之氫氧化鉀的量(mgKOH/g)，例如，可如下述般求出。

[酸值測定方法]

對欲求得酸值之聚合物溶液 0.5~1g 加入丙酮 80ml 及水 10ml，進行攪拌使其均一地溶解，以 0.1 莫耳/升 KOH 水溶液作為滴定液，用自動滴定裝置(平沼產業公司製，

「COM-555」)進行滴定，測定溶液之酸值。另一方面，將上述溶液中加入了丙酮 2ml 並溶解之溶液於常溫下自然乾燥，再進行 5 小時的減壓乾燥(160°C / 5mmHg)後，於乾燥器內放置冷卻，測定其質量。然後，由溶液之酸值與溶液之樹脂固體成分計算出聚合物之酸值(mgKOH/g)。

於使用本發明之水泥摻和劑の場合中，混凝土的流動停止值(flow stop value)，以 15 秒以下為佳。若超過 15 秒，於水泥組成物等之使用現場會有無法充分容易地作業的顧慮。更佳者為 14 秒以下，尤以 13 秒以下為特佳。

上述流動停止值，可如下述般測定。

調製下述組成之混凝土，以對混凝土 100 質量%為 0.25 質量%的程度添加水泥摻和劑，將空氣量調整為 3~4%，於進行初期(0 分鐘)之流動停止值的測定之場合，藉由測定流動狀態由流動至停止為止的時間而可求出。上述坍度流動值、空氣量之測定，可依據日本工業規格(JIS A 1101、1128、6204)進行。

[混凝土之配合]

水：172kg/m³

水泥(太平洋水泥公司製，住友大阪水泥公司製，宇部三菱水泥公司製：普通波特蘭水泥)：491kg/m³

細骨料(大井川系河砂)：744.5kg/m³

粗骨料(青梅產碎石)：909.8 kg/m³

W/C：35%

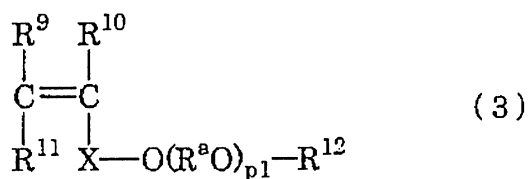
本發明之共聚物，較佳者為，上述般以聚烷撐二醇系

不飽和單體作為單體成分進行聚合所得者。又，作為單體成分，以含有不飽和羧酸系單體為佳，於需要時，亦可含有可與此等單體共聚之單體。

於使上述共聚物作為羧酸鹽之場合，可用例如鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銨鹽，使得成為羧酸鹽形態之單體進行聚合，亦可使羧酸之單體進行聚合後再使其形成為鹽。

上述單體成分中之聚烷撐二醇系不飽和單體與不飽和羧酸系單體之含有比例，以聚烷撐二醇系不飽和單體/不飽和羧酸系單體(莫耳比)為 0.1~2 為佳，而以 0.3~1.2 為更佳。

作為上述聚烷撐二醇系不飽和單體，較佳者為以碳數 3 個以上之氧化烯基作為必要部位。作為此等聚烷撐二醇系不飽和單體，較佳者為例如，以下述通式(3)表示之單體為佳。



上述通式(3)中， R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 表示相同或不同之氫原子或甲基。 R^{12} 表示氫原子或碳數 1~30 的烴基。 R^a 表示相同或不同之碳數 2~18 的烯烴基。 R^a 之至少 1 個為碳數 3 以上的烯烴基。 $p1$ 表示氧化烯基之平均加成莫耳數，為 1~300 之數。 X 表示碳數 1~5 之 2 元的烯烴基、 $-\text{CO}-$ 鍵、或 $\text{R}^b-\text{CO}-$ 鍵、或直接鍵結。於 X 表示直接鍵結的場合，鍵結於 X 的

碳原子、氧原子彼此直接鍵結著。 R^b 表示碳數 1~5 之 2 元的烯烴基。

上述通式(3)中之以 $-(R^aO)-$ 表示之氧化烯基，至少 1 種為碳數 3 以上之氧化烯基，於同一的單體中存在有氧化烯基 2 種以上之場合，以 $-(R^aO)-$ 表示之氧化烯基可為無規加成、嵌段加成、相互加成等之任一種加成型態。

上述以 $-(R^aO)-$ 表示之氧化烯基，為碳數 2~18 之氧化烯加成物，為加成有至少 1 種之碳數 3 以上之氧化烯。此等氧化烯加成物之構造，為由氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化異丁烯、氧化 1-丁烯、氧化 2-丁烯等之 1 種或 2 種以上所形成之構造。此等氧化烯加成物中，尤以加成氧化丙烯、氧化丁烯者為佳。更佳者為以氧化乙烯加成者。亦即，以具有氧化丙烯基及/或氧化丁烯基為必要部位，並具有氧化乙烯基者為更佳。此場合，作為氧化乙烯基，以於全氧化烯基 100 莫耳%中為 50~98 莫耳%為佳。若未滿 50 莫耳%，則氧化烯基之親水性不足致水泥粒子的分散性能有降低之顧慮。較佳者為 60 莫耳%，更佳者為 70 莫耳%，以 80 莫耳%以上為特佳，尤以 90 莫耳%以上為最佳。

上述以 $-(R^aO)-$ 表示之氧化烯基的平均加成莫耳數之 $p1$ ，以 1~300 之數為佳。 $p1$ 若超過 300，則單體之聚合性有降低的顧慮。為得到優異的流動性， $p1$ 之範圍以 3 以上為佳，並以 280 以下為佳；而以 5 以上為更佳，以 10 以上又更佳，尤以 20 以上為特佳；並以 250 以下為佳，以 150 以下為特佳。又，欲得到黏性低的混凝土， $p1$ 的範圍以 3

以上為佳，而以 4 以上為更佳，以 5 以上又更佳；並以 100 以下為佳，以 50 以下為更佳，而以 30 以下又更佳，尤以 25 以下為特佳。

於上述通式(3)中之 $-(R^aO)p1-$ 中，碳數 3 以上之氧化烯基之平均加成莫耳數以 0.2 以上為佳；更佳者為 0.5 以上、10 以下；又更佳者為 1 以上、7 以下。藉由作為此等範圍，水泥組成物等之黏性可充分地降低。

又，氧化乙烯基之平均加成莫耳數以 2 以上為佳。氧化乙烯基之平均加成莫耳數若未滿 2，則會有無法得到用以使水泥粒子等分散之充分的親水性之顧慮，故會有無法得到充分的流動性之顧慮。較佳者為 3 以上，而以 5 以上為更佳，尤以 10 以上為特佳；又，較佳者為 280 以下，而以 250 以下為更佳，尤以 200 以下為特佳，又以 150 以下為最佳。又，所謂之平均加成莫耳數，係指在由氧化烯基所形成的基 1 莫耳中所加成之該氧化烯基的莫耳數之平均值。

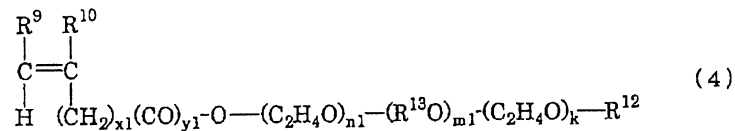
作為上述通式(3)所表示之單體，可組合使用氧化烯基之平均加成莫耳數 $p1$ 不同之 2 種以上的單體。較佳之組合可舉出例如： $p1$ 的差為 10 以下之組合(以 5 以下為佳)， $p1$ 的差為 10 以上(而以 $p1$ 的差為 15 以上為佳)之 2 種單體之組合，或分別之平均加成莫耳數 $p1$ 的差為 10 以上(而以 $p1$ 的差為 15 以上為佳)之 3 種以上的單體之組合等。又，組合之 $p1$ 的範圍，可為：平均加成莫耳數 $p1$ 為 40~300 的範圍之單體、與 1~40 的範圍之單體的組合(惟， $p1$ 的差宜為 10 以上，而以 15 以上為佳)，平均加成莫耳數 $p1$ 為 20~300

的範圍之單體、與 1~20 的範圍之單體的組合(惟，p1 的差宜為 10 以上，而以 15 以上為佳)等。

又，於以上述通式(3)表示之單體為聚烷撐二醇系單體的場合，作為以 $-(R^aO)p1-$ 表示之氧化烯基，以在與(甲基)丙烯酸系單體 $(R^9R^{11}C=CR^{10}-COOH)$ 的酯鍵部分加成上氧化乙烯部分為佳，理由在於可提高與(甲基)丙烯酸系單體之酯化的生產性。

上述 R^{12} ，若碳數超過 30，本發明之水泥摻和劑之疏水性會太強，故會有無法得到良好的分散性之顧慮。作為 R^{12} ，就分散性的觀點考量，其較佳形態為碳數 1~20 之烴基或氫。以碳數 10 以下為佳，以 5 以下為更佳，而以碳數 3 以下又更佳，尤以碳數 2 以下之烴基為特佳。於烴基之中，以飽和烷基、不飽和烷基為佳。此等烷基，可為直鏈狀亦可為分枝狀。又，為了發揮優異的防止材料分離性能，並使帶入水泥組成物中之空氣量達到適當的程度，以定為碳數 5 以上的烴基為佳，並以定為碳數 20 以下的烴基為佳；而以碳數 5~10 之烴基為更佳。於烴基中，尤以飽和烷基、不飽和烷基為佳。此等烷基可為直鏈狀亦可為分枝狀。

上述聚烷撐二醇系不飽和單體，如上述般在同一單體上存在有氧化烯基 2 種以上的場合，以 $-(R^aO)-$ 表示之氧化烯基可為無規加成、嵌段加成、相互加成等之任一種加成型態；例如，於嵌段加成之形態的場合中，以由下述通式(4)表示之單體為佳。



式中， R^9 及 R^{10} 表示相同或不同之氫原子或甲基。 R^{13} 表示相同或不同之碳數 3~18 的烯烴基。 $x1$ 表示 0~2 之數。 $y1$ 表示 0 或 1。 $n1$ 及 k 表示氧化乙炔基之平均加成莫耳數， $n1$ 為 1~200， k 為 1~200 之數。 $m1$ 表示氧化烯基之平均加成莫耳數，為 1~50 之數。 $n1+m1+k$ 為 3~200 之數。 R^{12} 表示氫原子或碳數 1~20 之烴基。

上述通式(4)中之 $n1$ 及 k 為相同或不同的 1~200 之數，若超過 200，則黏性變高，作業性差，以 1~60 為佳，而以 1~20 為更佳。 $m1$ 為 1~50 之數，若超過 50，則減水性會降低，或疏水性會增高，而無法與配合於水泥中之混練水相溶致作業性差。 $m1$ 的範圍以 1~20 為佳，而以 1~5 為更佳，以 1~3 又更佳。 $n1$ 、 $m1$ 及 k 的總和 $n1+m1+k$ 為 3~20 之數，若超過 200，則黏性變高，作業性差，較佳者為 5~120，而以 5~100 為更佳，以 5~50 又更佳。 R^{13} 表示相同或不同之碳數 3~18 的烯烴基，較佳者為碳數 3 之 2-甲基乙炔基(通常氧化丙炔為其前驅物)。 R^{12} 表示氫原子或碳數 1~20 之烴基，以甲基為佳。

作為以上述通式(4)表示之單體，可藉由對不飽和醇及/或不飽和羧酸以既定重複數之量的氧化乙炔進行加成，然後，以既定重複數之量的碳數 3~18 之氧化烯進行加成，接著，以既定的重複數之量的氧化乙炔進行加成而製得。又，亦可對具有碳數 1~20 之醇類或苯酚類以既定的重複數之量

的氧化乙烯進行加成，然後，以既定的重複數之量的碳數 3~18 之氧化烯進行加成，接著，以既定的重複數之量的氧化乙烯進行加成而得到醇，然後使醇與不飽和羧酸進行酯化反應以及/或是與不飽和羧酸酯進行酯交換反應而製得。

作為上述不飽和醇，較佳者為：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-醇等。又，作為不飽和羧酸，以丙烯酸、甲基丙烯酸為佳。再者，不飽和羧酸酯可用此等不飽和羧酸的烷酯等。作為碳數 3~18 之氧化烯，以氧化丙烯、氧化丁烯、不飽和烴之環氧化物等為佳，此等之中，尤以氧化丙烯為佳。

作為上述具有碳數 1~20 之烴基的醇類與苯酚類，較佳者為：甲醇、乙醇、丁醇等之烷醇；苄醇等之具有芳基之醇；酚、對甲基酚等之酚類等，此等之中，尤以甲醇、乙醇、丁醇等之碳數 1~3 的醇類為佳。

以通式(4)表示之化合物所形成的單體單位相對於上述共聚物之總重量所佔的比例，以 10~95 重量%為佳，而以 50~90 重量%為更佳，更以 65~85 重量%為特佳。又，於以上述通式(4)表示之單體(X)與不飽和羧酸系單體(Y)進行共聚以製得該共聚物的場合，以(X)與(Y)的總量作為 100 質量%時，(X)以 10~95 質量%為佳，而以 50~90 質量%為更佳，尤以 65~85 質量%為特佳。又，亦可使用(X)及(Y)以外之可共聚之單體，其使用量相對於(X)與(Y)的總重量 100 質量%

為 0~50 質量%。

於上述聚烷撐二醇系不飽和單體中，亦可併用不具碳數 3 以上之氧化烯基之單體。亦即，亦可使用上述通式(3)中之以 $-(R^aO)-$ 表示之氧化烯基全部為氧化乙烯基者。此等聚烷撐二醇系不飽和單體，除了於上述之聚烷撐二醇系不飽和單體中不具碳數 3 以上的氧化烯基之外其餘均相同。

上述聚烷撐二醇系不飽和單體，亦即，以碳數 3 以上之氧化烯基為必要部位之聚烷撐二醇系不飽和單體、與碳數 3 以上之不具氧化烯基之聚烷撐二醇系不飽和單體，較佳者為例如不飽和醇聚烷撐二醇加成物、聚烷撐二醇酯系單體。

作為上述不飽和醇聚烷撐二醇加成物，只要是有著對具有不飽和基的醇以聚烷撐二醇鏈加成所成的構造之化合物皆可；又，作為上述聚烷撐二醇酯系單體，只要是有著不飽和基與聚烷撐二醇鏈透過酯鍵而鍵結的構造之單體皆可，以不飽和羧酸聚烷撐二醇酯系化合物為佳，其中尤以(烷氧基)聚烷撐二醇單(甲基)丙烯酸酯為佳。

作為上述不飽和醇聚烷撐二醇加成物，較佳者為例如：乙烯醇氧化烯加成物、甲基(烯丙醇)氧化烯加成物、3-丁烯-1-醇氧化烯加成物、異戊二烯醇(3-甲基-3-丁烯-1-醇)氧化烯加成物、3-甲基-2-丁烯-1-醇氧化烯加成物、2-甲基-3-丁烯-2-醇氧化烯加成物、2-甲基-2-丁烯-1-醇氧化烯加成物、2-甲基-3-丁烯-1-醇氧化烯加成物。

作為上述不飽和醇聚烷撐二醇加成物，較佳者尚有：

聚乙二醇單乙烯醚、甲氧基聚乙二醇單乙烯醚、聚乙二醇單(甲基)烯丙醚、甲氧基聚乙二醇單(甲基)烯丙醚、聚乙二醇單(2-甲基-2-丙烯基)醚、聚乙二醇單(2-丁烯)醚、聚乙二醇單(3-甲基-3-丁烯)醚、聚乙二醇單(3-甲基-2-丁烯)醚、聚乙二醇單(2-甲基-3-丁烯)醚、聚乙二醇單(2-甲基-2-丁烯)醚、聚乙二醇單(1,1-二甲基-2-丙烯)醚、聚乙炔聚丙二醇單(3-甲基-3-丁烯)醚、甲氧基聚乙二醇單(3-甲基-3-丁烯)醚、乙氧基聚乙二醇單(3-甲基-3-丁烯)醚、1-丙氧基聚乙二醇單(3-甲基-3-丁烯)醚、環己氧基聚乙二醇單(3-甲基-3-丁烯)醚、1-辛氧基聚乙二醇單(3-甲基-3-丁烯)醚、壬基烷氧基聚乙二醇單(3-甲基-3-丁烯)醚、月桂基烷氧基聚乙二醇單(3-甲基-3-丁烯)醚、硬脂基烷氧基聚乙二醇單(3-甲基-3-丁烯)醚、苯氧基聚乙二醇單(3-甲基-3-丁烯)醚、萘氧基聚乙二醇單(3-甲基-3-丁烯)醚、甲氧基聚乙二醇單烯丙醚、乙氧基聚乙二醇單烯丙醚、苯氧基聚乙二醇單烯丙醚、甲氧基聚乙二醇單(2-甲基-2-丙烯)醚、乙氧基聚乙二醇單(2-甲基-2-丙烯)醚、苯氧基聚乙二醇單(2-甲基-2-丙烯)醚。

作為上述(烷氧基)聚烷撐二醇單(甲基)丙烯酸酯，較佳者為例如：對於甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、辛醇、2-乙基-1-己醇、壬醇、月桂醇、十六烷醇、硬脂醇等之碳數 1~30 之脂肪族醇類、環己醇等之碳數 3~30 之脂環族醇類、(甲基)烯丙醇、3-丁烯-1-醇、3-甲基-3-

丁烯-1-醇等之碳數 3~30 之不飽和醇類之任一者，進行碳數 2~18 之氧化烯基 1~300 莫耳之加成所成的烷氧基聚烷撐二醇類，尤以以氧化乙烯為主體之烷氧基聚烷撐二醇類與(甲基)丙烯酸之酯化物為佳。

作為上述之酯化物，以下述之(烷氧基)聚乙二醇(聚)(碳數 2~4 之烷撐二醇)(甲基)丙烯酸酯類等為佳。其等為：甲氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、甲氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、甲氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、甲氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、乙氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、乙氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、乙氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、丙氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、丙氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、丙氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、丙氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯；

丁氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、丁氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、丁氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、丁氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、戊氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、戊氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、戊氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、戊氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、己

氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、己氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、己氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、己氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯；

庚氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、庚氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、庚氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、庚氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、辛氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、辛氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、辛氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、壬氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、壬氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、壬氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、壬氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯；

癸氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、癸氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、癸氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、癸氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十一烷氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、十一烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十一烷氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十一烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十二烷氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、十二烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十二

烷氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十二烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯；

十三烷氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、十三烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十三烷氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十三烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十四烷氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、十四烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十四烷氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十四烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十五烷氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、十五烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十五烷氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十五烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯；

十六烷氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、十六烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十六烷氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十六烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十七烷氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、十七烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十七烷氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十七烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十八烷氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、十八烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲

基)丙烯酸酯、十八烷氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十八烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯；

十九烷氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、十九烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十九烷氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、十九烷氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、環戊氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、環戊氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、環戊氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、環戊氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、環己氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、環己氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、環己氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、環己氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯；

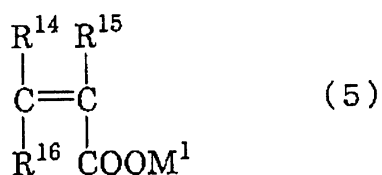
作為上述(烷氧基)聚烷撐二醇單(甲基)丙烯酸酯，於上述化合物之外，較佳者尚有：苯氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、苯氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、苯氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、苯氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)烯丙氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)烯丙氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇}單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)烯丙氧基{聚乙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)烯丙氧基{聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇}單(甲基)丙烯

酸酯。

作為上述聚烷撐二醇系不飽和單體，於上述者之外，較佳者尚有：(烷氧基)聚烷撐二醇單馬來酸酯、(烷氧基)聚烷撐二醇二馬來酸酯。作為此等單體，較佳者為下述者等：

對碳數 1~30 個之醇或碳數 1~30 個之胺以碳數 2~18 之氧化烯 1~500 莫耳進行加成所得之烷基(聚)烷撐二醇和上述之不飽和二羧酸系單體的半酯、二酯；不飽和二羧酸系單體與碳數 2~18 之二醇的平均加成莫耳數為 2~500 之聚烷撐二醇的半酯、二酯；馬來酸與碳數 2~18 之二醇之平均加成莫耳數 2~500 之聚烷撐二醇的半醯胺類；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)聚烷撐二醇二(甲基)丙烯酸酯類；三乙二醇二馬來酸酯、聚乙二醇二馬來酸酯等之(聚)烷撐二醇二馬來酸酯類。

作為上述不飽和羧酸系單體，只要是具有聚合性不飽和基與可形成羧陰離子之基之單體皆可，較佳者為以下述通式(5)表示之化合物。



式中， R^{14} 、 R^{15} 及 R^{16} 表示相同或不同之氫原子、甲基、

或 $-(\text{CH}_2)_{z_1}\text{COOM}^2$ ， z_1 表示 0~2 之數。 $-(\text{CH}_2)_{z_1}\text{COOM}^2$ ，亦可與 $-\text{COOM}^1$ 或其他之 $-(\text{CH}_2)_{z_1}\text{COOM}^2$ 形成酸酐。 M^1 及 M^2 表示相同或不同之氫原子、金屬原子、銨基或有機胺基（有機銨基）。

作為上述通式(5)之 M^1 及 M^2 之金屬原子，較佳者為：鋰、鈉、鉀等之鹼金屬原子等之 1 價的金屬原子；鈣、鎂等之鹼土金屬原子等之 2 價的金屬原子；鋁、鐵等之 3 價的金屬原子。又，作為有機胺基，較佳者為：乙醇胺基、二乙醇胺基、三乙醇胺基等之烷醇胺基，或三乙胺基。又，亦可為銨基。

作為上述不飽和羧酸系單體，較佳者為：不飽和單羧酸系單體與不飽和二羧酸系單體等；作為不飽和單羧酸系單體，只要是分子內具有不飽和基與可形成羧陰離子的基各 1 個的單體皆可，為例如：丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等；以此等之 1 價金屬鹽、2 價金屬鹽、銨鹽、有機胺鹽為佳。此等之中，就水泥分散性能之提高考量，可使用甲基丙烯酸；以使用其 1 價金屬鹽、2 價金屬鹽、銨鹽、有機胺鹽為更佳。

作為上述不飽和二羧酸系單體，只要是分子內具有 1 個不飽和基與 2 個可形成羧陰離子的單體皆可，較佳者為馬來酸、衣康酸、檸康酸、富馬酸等，或其等之 1 價金屬鹽、2 價金屬鹽、銨鹽及有機胺鹽等，或其等之酸酐。

作為上述不飽和羧酸系單體，於此等之外，亦可使用不飽和二羧酸系單體和碳數 1~22 個之醇所成的半酯、不飽和二羧酸系單體和碳數 1~22 的胺所成的半醯胺、不飽和二

羧酸系單體和碳數 2~4 之二醇所成的半酯、馬來醯胺酸和碳數 2~4 之二醇所成的半醯胺等。

作為與上述單體可共聚的單體，可用下述之化合物。其為：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等之(甲基)丙烯酸酯類；己二醇二(甲基)丙烯酸酯等之二官能(甲基)丙烯酸酯類；(甲基)丙烯酸羥乙基酯、(甲基)丙烯酸羥丙基酯、甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、丁氧基乙基乙基(甲基)丙烯酸酯、甲氧基丙基(甲基)丙烯酸酯等之(甲基)丙烯酸酯化合物類；上述般不飽和單羧酸系單體和碳原子數 1~30 之胺所成的醯胺類、(甲基)丙烯酸醯胺、乙基(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸烷基醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸醯胺等之不飽和醯胺類。

上述般不飽和二羧酸系單體和碳原子數 1~30 的醇所成之半酯、二酯類；上述不飽和二羧酸系單體和碳原子數 1~30 之胺所成的半醯胺、二醯胺類；上述不飽和二羧酸系單體和碳原子數 2~18 之二醇所成之半酯、二酯類；馬來醯胺酸和碳原子數 2~18 之二醇所成之半醯胺類；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；乙烯磺酸酯、(甲基)烯丙基磺酸酯、2-(甲基)丙烯氧基乙基磺酸酯、3-(甲基)丙烯氧基乙基磺酸酯、3-(甲基)丙烯氧基

-2-羥丙基磺酸酯、3-(甲基)丙烯氧基-2-羥丙基磺基苯基醚、3-(甲基)丙烯氧基-2-羥丙基磺氧基苯甲酸酯、4-(甲基)丙烯氧基丁基磺酸酯、(甲基)丙烯醯胺甲基磺酸、(甲基)丙烯醯胺乙基磺酸、2-甲基丙烷磺酸(甲基)丙烯醯胺、苯乙烯磺酸等之不飽和磺酸類；及其等之一價金屬鹽、二價金屬鹽、銨鹽及有機胺鹽；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、溴苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯、對甲基苯乙烯等之乙烯基芳香族類；己烯、庚烯、癸烯等之 α -烯烴類；甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、丁基乙烯醚等之烷基乙烯基醚；醋酸烯丙酯等之烯丙酯類；烯丙醇等之醇類。

1,4-丁二醇單(甲基)丙烯酸酯、1,5-戊二醇單(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇單(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、異丁烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯等之二烯類；(甲基)丙烯腈、 α -氯丙烯腈等之不飽和氰類；醋酸乙烯、丙酸乙烯等之不飽和酯類；(甲基)丙烯酸胺基乙酯、(甲基)丙烯酸甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺基丙酯、(甲基)丙烯酸二丁基胺基乙酯、乙烯基吡啶等之不飽和胺類；二乙烯苯等之二乙烯芳香族類；氰尿酸三烯丙酯等之氰尿酸酯類；聚二甲基矽氧烷丙基胺基馬來醯胺酸、聚二甲基矽氧烷丙烯胺基馬來醯胺酸、聚二甲基矽氧烷-雙-(二丙烯胺基馬來醯胺酸)、聚二甲基矽氧烷-(1-丙基-3-丙烯酸酯)、聚二甲基矽氧烷-(1-丙基-3-甲基丙烯酸酯)、聚二甲基矽氧烷-雙-(1-丙基-3-丙烯酸酯)、聚二甲基矽氧烷-雙-(1-丙基-3-甲基

丙烯酸酯)等之矽氧烷衍生物。

作為上述可共聚的單體，亦可用具有聚合性不飽和基與聚氧化烯基之聚烷撐亞胺系單體、具有於多元醇殘基鏈結有氧化烯基的構造之單體，可舉出例如：(1)對聚烷撐亞胺以氧化烯進行加成所成之多分枝聚合物再以甲基丙烯酸縮水甘油酯進行加成所成之巨聚物(macromer)、(2)對聚烷撐亞胺以氧化烯進行加成所成之多分枝聚合物之(甲基)丙烯酸酯巨聚物、(3)對聚烷撐亞胺以氧化烯進行加成所成之多分枝聚合物之馬來酸酯巨聚物等之(1)~(3)之具有多分枝聚氧化烯基之乙烯系單體。作為上述多分枝聚合物，亦可用對聚醯胺聚胺、多元醇以氧化烯進行加成所成者。

作為上述聚烷撐亞胺，可舉出例如：乙撐亞胺、丙撐亞胺、1,2-丁撐亞胺、2,3-丁撐亞胺、1,1-二甲基乙撐亞胺等之碳數 2~8 烷撐亞胺之 1 種或 2 種以上以通常的方法進行聚合得到之均聚物或共聚物等，較佳者為以乙撐亞胺為主體形成者。此等烷撐亞胺，可為直鏈狀構造、分枝狀構造、交聯為三維狀構造之任一者。再者，亦可為乙撐二胺、二乙撐三胺、三乙撐四胺、四乙撐五胺等。於此等聚烷撐亞胺中，通常，於構造中除了 3 級胺基之外，亦有具有活性氫原子之 1 級胺基或 2 級胺基(亞胺基)。

上述聚烷撐亞胺之重量平均分子量以 100~100000 為佳，而以 300~50000 為更佳，尤以 600~10000 為特佳。

作為加成至上述聚烷撐亞胺中之氧化烯，較佳者為：氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化異丁烯、氧化 1-丁

烯、氧化 2-丁烯、三甲基氧化乙烯、四甲撐氧化物、四甲基氧化乙烯、丁二烯單氧化物、氧化辛烯等之碳數 2~8 之氧化烯，此外，較佳者尚有：二戊烷氧化乙烯、二己烷氧化乙烯等之脂肪族環氧化物；三甲撐氧化物、四甲撐氧化物、四氫呋喃、四氫吡喃、氧化辛烯等之脂環族環氧化物；苯乙烯氧化物、1,1-二苯基氧化乙烯等之芳香族環氧化物等。此等之中，以氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯為佳。尤以以氧化乙烯為主成份者為更佳。

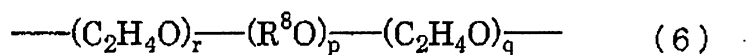
上述氧化烯加成物之氧化烯基之平均加成莫耳數以定為例如 0.5~300 為佳。而以 1 以上為更佳，1.5 以上又更佳，2 以上為特佳，尤以 3 以上為最佳。又，以 200 以下為更佳，150 以下又更佳，100 以下為特佳，尤以 50 以下為特佳。氧化烯加成物之氧化烯基之平均加成莫耳數若偏離此等範圍，則有無法充分發揮用以使水泥組成物等成為優異的流動性之共聚物的作用效果之顧慮。

本發明之水泥摻和劑中，若亦可含有聚羧酸系共聚物（具有以碳數 3 以上之氧化烯基為必要部位之聚烷撐二醇側鏈）之外的聚合物 1 種或 2 種以上的場合，作為該聚合物，較佳者為，含有上述通式(3)中之以 $-(R^aO)-$ 表示之氧化烯基係全部為氧化乙烯基的聚烷撐二醇系不飽和單體的單體成分所聚合而得者。更佳者為，於單體成分中含有不飽和羧酸系單體，於需要時，亦可含有其他可共聚之單體。作為此等聚烷撐二醇系不飽和單體、不飽和羧酸系單體及其他之可共聚之單體，係與上述者相同。又，其重量平均分子

量係與上述(1)的形態中之共聚物相同。

又，本發明之水泥摻和劑，於聚羧酸系共聚物(具有以碳數3以上之氧化烯基為必要部位之聚烷撐二醇側鏈)之以上述通式(1)表示的部位和以上述通式(2)表示的部位為不同之場合，亦可含有具有以上述通式(1)表示之部位及以上述通式(2)表示之部位的共聚物作為上述酸量不同的共聚物之至少1種。如此般，上述共聚物以具有由上述通式(1)表示之部位及由上述通式(2)表示之部位者作為必要部位之形態，亦為本發明之較佳形態之一。

上述共聚物，聚合物中之以上述通式(1)表示之部位與以上述通式(2)表示之部位的莫耳比(A)/(B)以1/99~99/1為佳，又，上述聚合物，亦可為具有：通式(1)中之R³O為下述通式(6)之部位、及以該通式(2)表示之部位者。



(式中，R⁸表示碳數3~18之烯烴基；r及q為氧化乙烯基之平均加成莫耳數，表示0~300之數，於任一方為0的場合，另一方為2~300之數；p表示氧化烯基之平均加成莫耳數，為1~50之數；r+p+q為3~300之數)。

作為上述共聚物，又一較佳者為，上述通式(1)中之R³O為該通式(6)之部位與以該通式(2)表示之部位的莫耳比(C)/(B)為1/99~99/1。

本發明亦為含有聚羧酸系共聚物所成之水泥摻和劑，

係上述聚羧酸系共聚物具有以上述通式(1)表示之部位、及
以上述通式(2)表示之部位之水泥摻和劑。又，本說明書中
所謂之「以上述通式(1)表示之部位、及以上述通式(2)表
示之部位」係指「於通式(1)與通式(2)為不同之場合，係
含有兩者」。

本發明中，聚羧酸系共聚物，較佳者可使用：於一分
子中有 2 個以上的羧酸及/或羧酸鹽之聚合物，係於構成該
聚合物之部位導入以上述通式(1)及以上述通式(2)表示之
特定的構造者；或導入以上述通式(6)作為上述通式(1)中
之 R^3O 之特定的構造及以上述通式(2)表示之特定的構造
者。

上述聚羧酸系共聚物之重量平均分子量，依據 GPC 之
聚乙二醇換算之重量平均分子量(Mw)以 3000~100000 為
佳，而以 5000~80000 為更佳，尤以 7000~40000 為特佳。

上述通式(1)中以 m 之重複數表示之聚氧化烯鏈，其中
之一部份係含有疏水性高的碳數 3 以上之氧化烯基 0.01~49
莫耳%，其外之部分以親水性高的碳數 2 之氧化烯基(亦即
氧化乙烯基)為佳。此特定之構造，為減水性優異且作業性
優異之因素之一。於本發明中，在此具有親水性的鏈之內
部有疏水部位，是其特徵，藉此，乃可同時發揮減水性與
作業性。

於本發明中，於以上述通式(1)表示之構造中之疏水性
高的碳數 3 以上的氧化烯基之含有率可作成為 0.01~49 莫
耳%之間的任意之含有率，而以 0.1~40 莫耳%為佳，以 0.5~30

莫耳%為更佳，而以 1~25 莫耳%為特佳，尤以 2~20 莫耳%為最佳。

再者，於含有上述通式(2)中以 n 的重複數表示之聚氧化乙烯鏈之場合中，同時具有此親水性高的鏈是其特徵所在，藉此，可發揮優異的分散性能，故水泥摻和劑添加量相對少量即可。

以上述通式(1)表示之構造與以上述通式(2)表示之構造的莫耳比(1):(2)，可作為 99/1~1/99 之間的任意比例。然而，於尤其重視水泥之作業性的場合，以大量含有以上述通式(1)表示之構造者為佳，另一方面，於尤其重視水泥摻和劑之添加量的場合，則以大量含有以上述通式(2)表示之構造為佳。

亦即，於尤其重視水泥之作業性的場合，以上述通式(1)表示之構造與以上述通式(2)表示之構造的莫耳比(1):(2)，以 99/1~10/90 為佳，以 99/1~20/80 為更佳，尤以 99/1~30/70 為特佳，尤以 99/1~40/60 為最佳。

另一方面，於尤其重視水泥摻和劑之添加量的場合，以上述通式(1)表示之構造與以上述通式(2)表示之構造的莫耳比(1):(2)，以 1/99~90/10 為佳，以 1/99~80/20 為更佳，尤以 1/99~70/30 為特佳，尤以 1/99~60/40 為最佳。

上述通式(6)中之以 r 、 p 及 q 之重複數表示之聚氧化烯鏈，為所謂之 A-B-A 型之嵌段共聚的形式，若含有此特定之構造，親水性嵌段可大為發揮減水性，疏水性嵌段則可賦予更佳之作業性，故可得到更優異之水泥摻和劑。

上述通式(1)中之 m 為 1~300 之數，若超過 300，則黏性變高，作業性變差，以 1~200 為佳，以 1~100 為更佳，而以 1~60 又更佳，尤以 1~40 為最佳。 R^3 表示相同或不同之碳數 2~18 之烯烴基，該烯烴基之 0.01~49 莫耳%為碳數 3~18 之烯烴基，較佳者為 R^3 中之 0.01~49 莫耳%為碳數 3~18 之 2-甲基乙撐基(通常為氧化丙烯之前驅物)。又， R^3O 表示碳數 2~18 之氧化烯基之 1 種或 2 種以上之混合物，該氧化烯基的 0.01~49 莫耳%為碳數 3~18 之氧化烯基。於碳數 2~18 之氧化烯基為 2 種以上之場合，可加成作成為嵌段狀，亦可加成作成為無規狀。

於上述通式(1)中， R^4 表示氫原子或碳數 1~20 之烴基，以甲基為佳。

上述通式(2)中之 n 為 1~300 之數，若超過 300，則黏性變高，作業性變差，以 1~200 為佳，以 1~100 為更佳，而以 1~60 又更佳，尤以 1~40 為最佳。 R^7 表示氫原子或碳數 1~20 之烴基，以甲基為佳。

於上述通式(6)中之 r 及 q ，為相同或不同之 0~300 之數，若超過 300，則黏性變高，作業性變差，以 0~200 為佳，以 1~100 為更佳，而以 1~60 又更佳，尤以 1~40 為最佳。 P 為 1~50 之數，若超過 50，則減水性會降低、或疏水性會變高，配合於水泥中會與混練水不相容，致作業性差。 P 的範圍，以 1~20 為佳，以 1~10 為更佳，而以 1~6 又更佳，尤以 1~4 為特佳。 R 、 p 、及 q 的總數之 $r+p+q$ 為 3~300 之數，若超過 300，則黏性會變高、作業性變差，以 4~200 為佳，

以 6~100 為更佳，而以 6~60 又更佳，尤以 10~40 為最佳。
 R^8 表示相同或不同之碳數 3~18 之烯烴基，以碳數 3 之 2-甲基乙撐基（通常為氧化丙烯之前驅物）為佳。

本發明之必須成分之聚羧酸系共聚物，以下述 2 類型之聚合物為佳，其合成路徑並無特別限定。

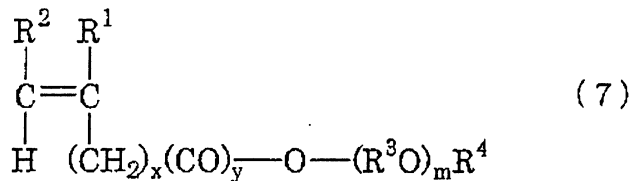
聚合物類型 I：具有以上述通式(1)及上述通式(2)表示之部位、和一分子中有 2 個以上之羧酸及/或羧酸鹽之聚合物。

聚合物類型 II：具有上述通式(1)中之 R^3O 為下述通式(6)之部位、上述通式(2)表示之部位、以及一分子中有 2 個以上之羧酸及/或羧酸鹽之聚合物。

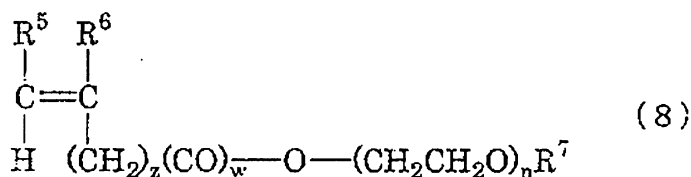
以上述通式(1)表示之部位或上述通式(1)之 R^3O 為上述通式(6)之部位、與以上述通式(2)表示之部位的合計，對聚羧酸系共聚物之總重量所佔的比例，以 10~95 重量%為佳，而以 50~90 重量%為更佳，尤以 65~85 重量%為特佳。

若就上述合成路徑舉例，可舉出例如下述之 2 種路徑。

合成路徑 A：藉由使一分子中有羧酸或羧酸鹽與聚合性雙鍵的單體之 1 種或 2 種以上、與以下述通式(7)表示的單體(a)之 1 種或 2 種以上、及以下述通式(8)表示的單體(b)之 1 種或 2 種以上進行聚合可製得。於羧酸鹽之場合，可用例如：鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銨鹽，可用此等羧酸鹽的單體進行聚合，亦可使羧酸的單體聚合後再形成鹽。

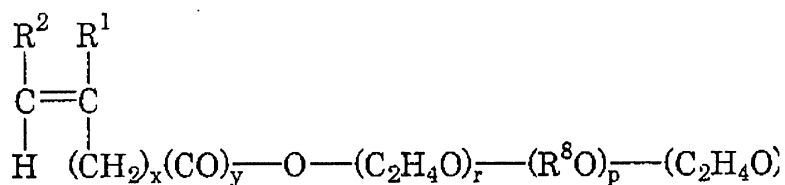


惟，式中 R^1 及 R^2 表示相同或不同之氫或甲基。x 表示 0~2 之數；y 表示 0 或 1； R^3O 表示碳數 2~18 之氧化烯基之 1 種或 2 種以上之混合物，該氧化烯基之 0.01~49 莫耳% 為碳數 3~18 之氧化烯基；碳數 2~18 之氧化烯基為 2 種以上的場合，可加成作成為嵌段狀，亦可加成作成為無規狀。 R^4 表示氫原子或碳數 1~30 之烴基，m 為氧化烯基之平均加成莫耳數，表示 3~300 之數。



惟，式中 R^5 及 R^6 表示相同或不同之氫或甲基；z 表示 0~2 之數；w 表示 0 或 1； R^7 表示氫原子或碳數 1~30 之烴基，n 為氧化乙烯基之平均加成莫耳數，表示 1~300 之數。

合成路徑 B：藉由使一分子中有羧酸或羧酸鹽與聚合性雙鍵的單體之 1 種或 2 種以上、與以下述通式(9)表示的單體(c)之 1 種或 2 種以上、及以上述通式(8)表示的單體(b)之 1 種或 2 種以上進行聚合可製得。於羧酸鹽之場合，可用例如：鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銨鹽，可用此等羧酸鹽的單體進行聚合，亦可使羧酸的單體聚合後再形成鹽。



其中， R^8 表示碳數 3~18 之烯烴基； r 及 q 為氧化乙烯基之平均加成莫耳數，表示 0~300 之數，於任一方為 0 的場合，另一方為 2~300 之數； p 表示氧化烯基之平均加成莫耳數，為 1~50 之數； $r+p+q$ 為 3~300 之數； R^1 表示氫原子或碳數 1~20 之烴基。

以上述通式(7)表示之單體(a)，可藉由對不飽和醇及/或不飽和羧酸以既定的重複數的量之氧化乙烯及既定的重複數的量之碳數 3~18 之氧化烯進行加成而製得。又，亦可藉由對具有碳數 1~20 的烴基之醇或苯酚類以既定的重複數的量之氧化乙烯及既定的重複數的量之碳數 3~18 之氧化烯進行加成，然後使得該加成所得到之醇與不飽和羧酸進行酯反應、及/或與不飽和羧酸酯進行酯交換反應而製得。

以上述通式(8)表示之單體(b)，可藉由對不飽和醇及/或不飽和羧酸以既定的重複數的量之氧化乙烯進行加成而製得。又，對具有碳數 1~20 的烴基之醇或苯酚類以既定的重複數的量之氧化乙烯進行加成，然後使得該加成所得之醇與不飽和羧酸進行酯化反應、及/或與不飽和羧酸酯進行酯交換反應亦可製得。

以上述通式(9)表示之單體(c)可藉由於上述通式(4)中所述的方法而製得。

作為與上述通式(7)~(9)表示之單體進行共聚之於一

分子中有羧酸或羧酸鹽與聚合性雙鍵的單體，可舉出例如，以上述通式(5)表示之單體(d)。

使以上述通式(7)表示之單體(a)或以上述通式(9)表示之單體(c)、與以上述通式(8)表示之單體(b)或以上述通式(5)表示之單體(d)進行共聚，以得到該聚羧酸系共聚物的場合，以總重量作為100%時，(a)與(c)之合計、或是(b)與(c)之合計以10~95重量%為佳，而以50~90重量%為更佳，尤以65~85重量%為特佳。又，亦可用(a)、(b)、(c)、(d)以外的成分作為共聚成分，其使用量，於以(a)、(b)、(d)或(c)、(b)及(d)之總重量作為100%時，宜為0~50重量%，作為其他之單體，較佳者可用上述之可共聚之單體。

作為本發明之水泥摻和劑之製造方法，較佳者為：(i)將構成聚羧酸系共聚物之2種以上之共聚物分別調製之後，將其等共聚物混合而製造之方法；(ii)藉由於聚合途中改變單體之比例等，於一連串之聚合步驟中，調製成酸量不同、或重量平均分子量為20000以下等之2種以上的共聚物而製造之方法等。較佳者為(i)之製造方法。

作為上述共聚物之製造方法，例如：可用單體成分與聚合起始劑，藉由水溶液聚合、有機溶劑中之聚合、乳液聚合、塊狀聚合等之方法進行。作為上述聚合起始劑，較佳者為例如：過硫酸銨、過硫酸鈉、過硫酸鉀等之過硫酸鹽；過氧化氫；偶氮雙-2-甲基丙酸脞鹽酸鹽、偶氮異丁腈等之偶氮化合物；過氧化苯醌、過氧化月桂醌、過氧化氫異丙苯等之過氧化物。又，作為促進劑有：亞硫酸氫鈉、

亞硫酸鈉、莫爾鹽、焦亞硫酸氫鈉、甲醛化次硫酸鈉、抗壞血酸、異抗壞血酸等之還原劑；亦可併用乙二胺、乙二胺四醋酸鈉、甘胺酸等之胺化合物。此等聚合起始劑與促進劑，可分別單獨使用，亦可 2 種以上併用。

於上述聚合方法中，需要時亦可使用鏈轉移劑。作為此等鏈移轉劑，可使用公知者 1 種或 2 種以上，作為疏水性鏈移轉劑，以具有碳數 3 以上之烴基之硫醇化合物或對於 25°C 之水的溶解度為 10% 以下之化合物為佳，可舉出例如：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、環己基硫醇、苯硫酚、氫硫基乙酸辛酯、2-氫硫基丙酸辛酯、3-氫硫基丙酸辛酯、氫硫基丙酸 2-乙基己基酯、辛酸 2-氫硫基乙基酯、1,8-二氫硫基-3,6-二噁辛烷、癸烷三硫醇、十二烷基硫醇等之硫醇系鏈轉移劑；四氯化碳、四溴化碳、二氯甲烷、溴仿、溴化三氯乙烷等之鹵化物； α -甲基苯乙烯二聚物、 α -萘品烯、 γ -萘品烯、二戊烯、萘品油烯等之不飽和烴化合物。此等可用 1 種或 2 種以上。又，作為親水性鏈移轉劑，可舉出：氫硫基乙醇、硫甘油、氫硫基乙酸、氫硫基丙酸、2-氫硫基丙酸、3-氫硫基丙酸、氫硫基蘋果酸、2-氫硫基乙烷磺酸等之硫醇系鏈移轉劑；2-胺基丙烷-1-醇等之 1 級醇；異丙醇等之 2 級醇；亞磷酸、次亞磷酸及其鹽（次亞磷酸鈉、次亞磷酸鉀等）或亞硫酸、亞硫酸氫、連二亞硫酸、焦亞硫酸及其鹽（亞硫酸鈉、亞硫酸氫鈉、連二亞硫酸鈉、焦亞硫酸鈉、亞硫酸鉀、亞硫酸氫鉀、連二亞硫酸鉀、焦亞硫酸

鉀等)之低級氧化物及其鹽等，此等可使用 1 種或 2 種以上。

作為將上述鏈移轉劑添加至反應容器之添加方法，可使用滴入、分批投入等之連續投入方法。又，可將鏈移轉劑單獨導入反應容器，亦可將單體與溶劑等預先混合放置。上述聚合方法，可用批次式亦可用連續式進行。又，於聚合之際，於需要時所可使用之溶劑，可使用公知者，可舉出：水、甲醇、乙醇、異丙醇等之醇類；苯、甲苯、二甲苯、環己烷、正戊烷等之芳香族或脂肪族烴類；醋酸乙酯等之酯類；丙酮、甲乙酮等之酮類，此等可 1 種單獨使用亦可 2 種以上併用。此等之中，就單體及得到之共聚物的溶解性之考量，以使用選自由水及碳數 1~4 之低級醇所構成群中 1 種或 2 種以上之溶劑為佳。

於上述聚合方法中，作為將單體與聚合起始劑等添加至反應容器之方法，較佳者為，將單體全部加入反應容器中，再將聚合起始劑添加至反應容器內而進行共聚之方法；藉由將單體之一部份加入反應容器中，再將聚合起始劑與殘餘之單體成分添加至反應容器內而進行聚合之方法；將聚合溶劑加入反應容器中，再添加單體與聚合起始劑之全量之方法等。於此等方法中，就使得到之共聚物之分子量分布成為較狹窄(較集中)、為水泥組成物等之流動性提高作用之水泥分散性提高之方面考量，較佳者為採用使聚合起始劑與單體逐次滴入至反應容器之方法進行聚合。又，就使單體之聚合性提高、使得到之共聚物之保存安定性更提高考量，以使聚合中之反應容器內之溶劑的濃

度維持於 80%以下而進行共聚反應為佳。而以 70%以下為更佳，尤以 60%以下為特佳。特別是，以使聚合中之反應容器內之溶劑的濃度維持於 50%以下而進行共聚反應為佳。而以 40%以下為更佳，尤以 30%以下為特佳。

於上述聚合方法中，聚合溫度等之聚合條件可依所用之聚合方法、溶劑、聚合起始劑、鏈移轉劑而適當地決定，聚合溫度，通常以 0°C~150°C 的範圍為佳，以 40~120°C 為更佳，而以 50~100°C 又更佳，尤以 60~85°C 為特佳。

藉由上述方法所得之共聚物，可直接用於作為水泥摻和劑之主成份，於需要時可進一步以鹼性物質中和後使用。作為鹼性物質，以使用一價金屬及二價金屬之氫氧化物、氯化物及碳酸鹽等之無機鹽、氨、有機胺為佳。

作為本發明之水泥摻和劑可含有消泡劑，該消泡劑為分子內至少有 1 個氮原子、並有氧化乙烷基與碳數 3 以上之氧化烯基、並有碳原子 5 個以上連續鍵結之脂肪族烴構造之聚氧化烯系化合物，含有此等消泡劑之水泥摻和劑亦為本發明之較佳實施形態之一。此等消泡劑，可使用 1 種或 2 種以上。

上述聚氧化烯系化合物，亦可將氮原子用鹽酸、硫酸、硝酸等之無機酸或醋酸、丙酸、(甲基)丙烯酸等之酸性物質中和再使用。藉由將聚氧化烯系化合物與本發明之水泥摻和劑摻合使用，可提高水泥摻和劑中之共聚物之水溶性，且聚氧化烯系化合物與共聚物之水介質液之保存安定性亦非常良好。

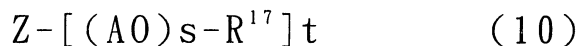
上述氧化乙烯基與碳數 3 以上之氧化烯基，於加成之狀態下以聚氧化烯基之形式存在於聚氧化烯系化合物中為佳，於聚氧化烯系化合物為 1 分子中有複數的聚氧化烯基之場合，此等可為相同，亦可為不同。

作為上述碳數 3 以上之氧化烯基，以碳數為 8 以下為佳，而以 6 以下為更佳，尤以 4 以下為特佳。又，作為 2 種以上之氧化烯（亦即，氧化乙烯、與碳數 3 以上之氧化烯）成為加成型態之氧化烯基之加成型態，可為無規加成、嵌段加成、相互加成等之任一種。較佳之形態為氧化乙烯基-碳數 3 以上之氧化烯基加成而成為嵌段狀者。

上述聚氧化烯系化合物為至少具有 1 個由碳原子 5 個以上連續鍵結之脂肪族烴構造者。作為由碳原子 5 個以上連續鍵結之脂肪族烴構造，可舉出：具有由碳原子 5 個以上連續鍵結之構造的脂肪族烴基、具有由碳原子 5 個以上連續鍵結之構造的氧化烯基，只要有此等構造存在於分子中即可，並無特別限定。例如可為包含著於碳數 3 以上之氧化烯基中連續鍵結 5 個碳原子之脂肪族烴構造，亦可為包含著於末端之烴類中連續鍵結 5 個碳原子之脂肪族烴構造。又，作為此等脂肪族烴構造，以碳原子 8 個以上連續鍵結者為佳，又，以 10 個以上為更佳，且以超過 12 個者為特佳。若使用具有碳數較 12 個更長的脂肪族烴構造之聚氧化烯系化合物，則混凝土組成物中之空氣之質可更佳。又，以 30 個以下為佳，而以 22 個以上為更佳。

作為上述聚氧化烯系化合物，較佳者可用由下述通式

(10)表示之化合物。



(式中，Z表示具有活性氫之化合物殘基。R¹⁷表示相同或不同之氫原子、烴基、-Y-NR¹⁸R¹⁹、-COR²⁰或-CH₂CH₂NHCO-R²¹。Y表示碳數1~10之烯烴基。R¹⁸及R¹⁹表示相同或不同之氫原子或碳數1~30之烴基。R²⁰及R²¹表示碳數1~30之烴基或具有1個以上之羧基或酮基或其等之鹽的基。AO表示相同或不同之碳數2~18之氧化烯基。S表示相同或不同之氧化烯基之平均加成莫耳數，為1~300。t為1~300。以上述氧化烯基中之氧化乙基之合計加成莫耳數作為u，以碳數3以上之氧化烯基之合計加成莫耳數作為v，則須滿足0.1<u/(u+v)<0.9、1<u+v<300之關係)。又，於以通式(10)表示之聚氧化烯系化合物中，以Z表示的基及/或以R¹⁷表示的基係具有氫原子。

於上述通式(10)中，Z表示具有活性氫之化合物殘基。所謂之具有活性氫之化合物殘基，係指具有自有活性氫之化合物除去活性氫的構造的基，並非限定於與有活性氫之化合物反應所形成的基。又，於聚氧化烯系化合物中，有活性氫之化合物殘基，可為1種，亦可為2種以上。作為此等基，較佳者為：具有自醇的羥基除去活性氫的構造之醇的殘基、具有自羧酸的羧基除去活性氫的構造之羧酸的殘基、具有自胺之胺基除去活性氫的構造之胺的殘基，具有自亞胺之亞胺基除去活性氫的構造之亞胺的殘基、具有自硫醇之硫醇基除去活性氫的構造之殘基。此等之中，以

醇的殘基或胺、亞胺的殘基為佳。又，作為具有活性氫之化合物殘基之形態，可為鏈狀、分枝狀、交聯成三維狀之構造之任一者。

於上述具有活性氫之化合物殘基之較佳形態中，作為醇之殘基，以具有自一元醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇、聚甘油或山梨糖醇等之多元醇除去活性氫的構造之殘基為佳；作為胺之殘基，以具有自一元胺或多元胺除去活性氫的構造之殘基為佳；作為亞胺之殘基，以具有自二乙撐亞胺或多乙撐亞胺除去活性氫的構造之殘基為佳。

於上述通式(10)中， R^{17} 表示相同或不同之氫原子、烴基、 $-Y-NR^{18}R^{19}$ 、 $-COR^{20}$ 或 $-CH_2CH_2NHCO-R^{21}$ 。作為烴基，較佳者為：碳數 1~30 之直鏈或分枝烷基；碳數 6~30 之苯基、烷苯基、苯烷基、以(烷基)苯基取代之苯基、萘基等之具有苯環之芳香族基；碳數 2~30 之鏈烯基；碳數 2~30 之炔基。又，烴基之碳數宜為 1 以上，惟，為使聚氧化烯系化合物有高的消泡性能，以 2 以上為佳，而以 5 以上為更佳，尤以超過 12 者為特佳；並以 30 以下為佳，而以 22 以下為更佳，尤以 18 以下為特佳。再者，於烴基之中，尤以直鏈、分枝烷基、鏈烯基為特佳。

上述 Y 表示碳數 1~10 之烯烴基，碳數以 2 以上為佳，且以 8 以下為佳。上述 R^{18} 及 R^{19} 表示氫原子或碳數 1~30 之烴基，於在通式(10)中的 Z 或 AO 上不具鍵結著碳原子 5 個以上之脂肪族烴構造の場合， R^{18} 及 R^{19} 之烴基的碳數以 5 以上為佳，而以 8 以上為更佳，以 10 以上又更佳，尤以超過

12 者為特佳；並以 22 以下為佳。反之，於 Z 或 A0 上存在著連續鍵結著碳原子 5 個以上之脂肪族烴構造的場合， R^{18} 及 R^{19} 以氫原子為佳。 R^{20} 及 R^{21} 表示碳數 1~30 之烴基或具有 1 個以上之羧基或磺基或其等之鹽的基，於在通式(10)中的 Z 或 A0 上沒有鍵結著碳原子 5 個以上之脂肪族烴構造的場合，以碳數 5 以上之烴基為佳。反之，於 Z 或 A0 上存在著連續鍵結著碳原子 5 個以上之脂肪族烴構造的場合，以具有 1 個以上之羧基或磺基或此等的鹽之基為佳。於烴基之中，尤以直鏈、分枝烷基、鏈烯基為特佳。

上述 A0 表示碳數 2~18 之氧化烯基，碳數以 8 以下為佳，以 6 以下為更佳，尤以 4 以下為特佳。氧化乙烯基與碳數 3 以上之氧化烯基之加成型態，可為無規狀、嵌段狀、相互加成等之任一種。較佳之形態為嵌段狀。又，上述 u 及 v，分別表示氧化乙烯基之合計加成莫耳數及碳數 3 以上之氧化烯基之合計加成莫耳數，以滿足 $0.1 < u/(u+v) < 0.9$ 、 $1 < u+v < 300$ 之關係為佳。以 $(u+v)$ 超過 5 為更佳，超過 10 又更佳。且以未滿 200 為佳，以未滿 150 為更佳，以未滿 100 又更佳，尤以未滿 80 為特佳，以未滿 50 為最佳。又，於通式(10)中，平均加成莫耳數 s，係指於以 $[(A0)_s - R^{17}]$ 所表示之單位中同一單位 1 莫耳中所加成的氧化烯基之莫耳數的平均值。

又，氧化乙烯基之合計加成莫耳數 u 之對氧化烯的總加成莫耳數 $(u+v)$ 之 $u/(u+v)$ ，以滿足 $0.1 < u/(u+v) < 0.9$ 的關係為佳。若為 0.9 以上，由於親水性過強，致有消泡性

不佳之顧慮；若為 0.1 以下，則有消泡性無法持續之顧慮。任一者之場合，硬化物的強度皆會降低。 $u/(u+v)$ 之值，以超過 0.15 為更佳，以超過 0.2 又更佳，尤以超過 0.3 為特佳；且以未滿 0.8 為更佳，以未滿 0.7 又更佳，尤以未滿 0.55 為特佳，以未滿 0.5 為最佳。

又， $(u+v)$ 以滿足 $1 < u+v < 300$ 的關係為佳。 $(u+v)$ 以超過 5 為更佳，尤以超過 10 為特佳；且以未滿 200 為佳，以未滿 150 為更佳，以未滿 100 又更佳，尤以未滿 80 為特佳，以未滿 50 為最佳。

上述 t 為 1~300，以 200 以下為佳。而以 100 以下為更佳。於 t 為 2 以上之場合，亦即對 Z 鍵結著複數之以 $-[(AO)_s-R^{17}]$ 所表示的基之場合，以 $-[(AO)_s-R^{17}]$ 表示的基可為相同亦可為不同。

上述通式(10)中之聚氧化烯系化合物，由於在分子內具有碳原子 5 個以上連續鍵結之脂肪族烴構造達至少 1 個，故於通式(10)中，於構成聚氧化烯系化合物之以 R^{17} 、 Z 、 $R^{17}-AO$ 及 AO 表示之構造的至少 1 個中，存在有碳原子 5 個以上連續鍵結之脂肪族烴構造。又，作為此等脂肪族烴構造，以碳原子 10 個以上連續鍵結者為佳。且以 30 個以下者為佳，尤以 22 個以下為更佳。

本發明中之聚氧化烯系化合物之分子量，以 10000 以下為佳，而以 5000 以下為更佳；且以 100 以上為佳，而以 200 以上為更佳。

作為上述以通式(10)表示之化合物，較佳者為對下述

胺類以氧化乙烯與碳數 3~18 之氧化烯進行加成所得之加成物，所述之胺類為：(二)甲胺、(二)乙胺、(二)丙胺、(二)丁胺、(二)戊胺、(二)己胺、(二)庚胺、(二)辛胺、(二)壬胺、(二)癸胺、(二)十一胺、(二)十二胺、(二)十四胺、(二)十五胺、(二)十六胺、(二)十七胺、(二)十八胺、(二)十九胺、(二)二十胺等之具有碳數 1~30 之直鏈、分枝烷基之 1 級胺，具有相同種類之烷基或不同種類之烷基的 2 級胺類；由椰子油得到之源自脂肪酸的 1 級胺、源自油酸的 1 級胺，由大豆油得到之源自脂肪酸的 1 級胺、由牛油得到之源自脂肪酸的 1 級胺、由硬化牛油得到之源自脂肪酸的 1 級胺等之具有碳數 1~30 之直鏈、分枝烷基，且混合有不同種類的烷基之 1 級胺類；由椰子油得到之源自脂肪酸的 2 級胺、源自油酸的 2 級胺，由大豆油得到之源自脂肪酸的 2 級胺、由牛油得到之源自脂肪酸的 2 級胺、由硬化牛油得到之源自脂肪酸的 2 級胺等之具有碳數 1~30 之直鏈、分枝烷基，且混合有不同種類的烷基之 2 級胺類；以碳數 6~30 之苯基、烷基苯基、苯烷基、以(烷)苯基取代之苯基、萘基等之具有苯環之芳香族基，具有碳數 2~30 之鏈烯基、碳數 2~30 之炔基的 1 級或 2 級胺類；單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等之烷醇胺類等。

又，上述通式(10)表示之化合物中，作為氮原子為 2 個以上之化合物，較佳者為：由乙二胺、丙二胺、二乙撐三胺、三乙撐四胺、二丙撐三胺、四丙撐五胺等之多烷撐多胺類，與醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、月桂酸、硬脂酸、

油酸、由椰子油得到之脂肪酸、由大豆油得到之脂肪酸、由牛油得到之脂肪酸、由硬化牛油得到之脂肪酸等之脂肪酸類進行脫水縮合得到之醯胺胺類之氧化乙烯及碳數 3~18 之氧化烯加成物；由乙二胺、丙二胺、二乙撐三胺、三乙撐四胺、二丙撐三胺、四丙撐五胺等之多烷撐多胺類，與醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、月桂酸、硬脂酸、油酸、由椰子油得到之脂肪酸、由大豆油得到之脂肪酸、由牛油得到之脂肪酸、由硬化牛油得到之脂肪酸等之脂肪酸類進行脫水縮合得到之醯胺胺類，再進行脫水得到之咪唑啉類之氧化乙烯及碳數 3~18 之氧化烯加成物；由乙二胺、丙二胺、二乙撐三胺、三乙撐四胺、二丙撐三胺、四丙撐五胺等之多烷撐多胺類的氧化乙烯及碳數 3~18 之氧化烯加成物；以碳數 1~30 之烴基改質之乙二胺、丙二胺、二乙撐三胺、三乙撐四胺、二丙撐三胺、四丙撐五胺等之多烷撐多胺類的氧化乙烯及碳數 3~18 之氧化烯加成物；以乙撐亞胺、丙撐亞胺等之烷撐亞胺進行聚合所得之聚乙撐亞胺、聚丙撐亞胺等之聚烷撐亞胺類的氧化乙烯及碳數 3~18 之氧化烯加成物；以碳數 1~30 之烴基改質之乙撐亞胺、丙撐亞胺等之烷撐亞胺進行聚合所得之聚乙撐亞胺、聚丙撐亞胺等之聚烷撐亞胺類的氧化乙烯及碳數 3~18 之氧化烯加成物；對具有碳數 1~30 之烴基之 1 級胺與 2 級胺類以丙烯腈加成後進行還原所得到之烷基胺基丙基胺類的氧化乙烯及碳數 3~18 之氧化烯加成物。

又，作為含有氮原子之聚氧化烯系化合物，下述之化

合物亦為較佳者。

對具有碳數 1~30 之烴基之 1 元醇類以氧化乙烯及碳數 3~18 之氧化烯進行加成得到之聚氧化烯類導入胺基的胺類；對兩末端具有羥基之聚氧化乙烯聚氧化烯類導入胺基的胺類；對分子內有 3 個以上之羥基之多元醇以氧化乙烯及碳數 3~18 之氧化烯進行加成得到之聚氧化烯類導入胺基的胺類；對分子內有炔基之醇類以氧化乙烯及碳數 3~18 之氧化烯進行加成得到之聚氧化烯類導入胺基的胺類。

胺基之導入方法有各種方法，較佳者為，使羥基本身以各種胺基化試劑轉換為胺基的方法、對羥基以乙撐亞胺或丙撐亞胺等之烷撐亞胺進行加成的方法。

作為上述具有碳數 1~30 之烴基之 1 元醇類，較佳者為，甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、月桂醇、鯨臘醇、硬脂醇、碳數 12~14 之直鏈、分枝醇等之直鏈、分枝飽和醇類；烯丙醇、甲代烯丙醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇、3-甲基-2-丁烯-1-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、油醇等之不飽和醇類；酚、壬基酚、苧醇等之芳香族醇。

作為上述於兩末端具有羥基之聚氧化乙烯聚氧化烯類，較佳者為，聚氧化乙烯聚氧化丙烯、聚氧化乙烯聚氧化丁烯等之 AB 型嵌段型者；聚氧化乙烯聚氧化丙烯聚氧化乙烯、聚氧化丙烯聚氧化乙烯聚氧化丙烯、聚氧化乙烯聚氧化丁烯聚氧化乙烯等之 ABA 嵌段型者。

作為上述於分子內有 3 個以上的羥基之多元醇，較佳

者為：三羥甲基丙烷、季戊四醇、聚甘油與山梨糖醇。

作為上述於分子內具有炔基之醇類，較佳者為：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。

又，於上述聚氧化烯系化合物中，於分子內完全不含碳原子 5 個以上連續鍵結之脂肪族烴構造の場合，可藉由於合成中或合成後，以碳數 5 以上之氧化烯進行部分加成，或以碳數 5 以上之烷基鹵化物進行反應，適當地導入脂肪族烴構造。

又，於如前所述之聚氧化烯系化合物之末端官能基，進一步以氧化乙烯等之氧化烯類或乙撐亞胺等之烷撐亞胺類進一步進行加成所得之化合物，亦可作為聚氧化烯系化合物使用。

再者，於如前所述之聚氧化烯系化合物之末端官能基與醋酸酐、丁酸酐等之酸酐反應所得之化合物，亦可作為本發明中之聚氧化烯系化合物使用。

又，作為聚氧化烯系化合物，以下述者為佳：

如前所述之聚氧化烯系化合物、與具有 2 個以上之羧基之化合物以至少留下 1 個羧基的方式進行酯鍵結所成之化合物；上述聚氧化烯系化合物、和具有羧基與**𑖇**基之化合物以至少留下 1 個羧基的方式進行酯鍵結所成之化合物；上述聚氧化烯系化合物、和具有 2 個以上之羧基之化合物以至少留下 1 個羧基的方式進行**𑖇**胺鍵結所成之化合物；上述聚氧化烯系化合物、和具有羧基與**𑖇**基之化合物

以至少留下 1 個羰基的方式進行醯胺鍵結所成之化合物。

前述聚氧化烯系化合物中所殘留之羧基或羰基亦可為以氫氧化鈉、氫氧化鈣等之鹼中和所得之鈉鹽或鈣鹽等之各種金屬鹽、銨鹽、胺鹽等。

作為上述具有 2 個以上羧基之化合物，較佳者為：馬來酸、富馬酸、苯二甲酸、衣康酸等之不飽和羧酸類及其等之金屬鹽、銨鹽、胺鹽；琥珀酸、丙二酸、戊二酸、己二酸等之飽和二羧酸類及其等之金屬鹽、銨鹽、胺鹽；丙烯酸寡聚物、甲基丙烯酸寡聚物、馬來酸寡聚物等之不飽和單羧酸或不飽和二羧酸類之低分子量之聚合物及其等之金屬鹽、銨鹽、胺鹽。

上述聚氧化烯系化合物，可藉由例如，使在末端有羥基之聚氧化烯系化合物、和馬來酸酐或琥珀酸酐等之酸酐於無溶劑中或於適當的溶劑中反應而製得。此時以使用適當的鹼性觸媒為佳。此外，藉由使在末端有羥基之聚氧化烯系化合物和羧酸進行脫水反應之酯化，或使在末端有羥基之聚氧化烯系化合物和酯化合物之酯交換反應亦可製得。

於本發明中，於以通式(10)表示之聚氧化烯系化合物中，尤其於 R^{17} 為氫原子的場合、與 Z 為具有 $-OH$ 或 $-NH_2$ 的場合，藉由和(甲基)丙烯酸、馬來酸等之不飽和羧酸進行酯化或醯胺化，可合成具有消泡性之不飽和單體。藉由使此具有消泡性之不飽和單體與上述單體成分進行共聚，可於聚合物骨架中組入消泡成分。於本發明之水泥摻和劑

中，含有組入此等消泡成分的聚合物者亦為本發明之實施形態之一。

將含有上述聚氧化烯系化合物之本發明之水泥摻和劑使用於水泥組成物中的場合，聚氧化烯系化合物的配合比例，以水泥質量之 0.0001 質量%以上為佳，並以 1.0 質量%以下為佳。上述配合比例若未滿 0.0001 質量%，則有性能不理想之顧慮，即使以超過 1.0 質量%來過量使用，其效果實質上已達到上限，就經濟面考量較不利。較佳者為 0.0005 質量%以上，更佳者為 0.001 質量%以上。又，更佳者為 0.5 質量%以下，又更佳者為 0.1 質量%以下，以上述比例的量添加即可。藉由此添加，可得到使單位水量減低、強度增進、耐久性提高等之各種所需效果。

本發明之水泥摻和劑，於使用上以水溶液之形態為佳，又，使其他之添加劑含於本發明之水泥摻和劑中亦可，或者，亦可於本發明之水泥摻和劑與水泥混合之際添加。作為其他之添加劑，可使用公知的水泥添加劑，例如，可使用下述者之 1 種或 2 種以上：

(1) 水溶性高分子物質：聚丙烯酸(鈉)、聚甲基丙烯酸(鈉)、聚馬來酸(鈉)、丙烯酸—馬來酸共聚物之鈉鹽等不飽和羧酸聚合物；聚乙二醇、聚丙二醇等聚氧化乙烯或聚氧化丙烯聚合物或該等之共聚物；甲基纖維素、乙基纖維素、羥基甲基纖維素、羥基乙基纖維素、羧基甲基纖維素、羧基乙基纖維素、羥基丙基纖維素等非離子性纖維素醚類；酵母葡聚糖或咕噸膠、 β -1,3-葡聚糖類(直鏈狀、分支狀皆

可，比如有卡德蘭熱凝膠、副澱粉、茯苓多糖、蘇庫雷羅 (skurelo)、褐藻多糖等) 等以微生物發酵製造之多糖類；聚丙烯醯胺；聚乙烯醇；澱粉；澱粉磷酸酯；藻酸鈉；明膠；分子內具胺基之丙烯酸聚合物及其 4 級化合物等。

(2) 高分子乳膠：(甲基)丙烯酸烷酯等之各種乙烯單體之聚合物等。

(3) 延遲劑：葡糖酸、葡糖庚酸、阿拉伯糖酸、蘋果酸或檸檬酸、及此等之鈉、鉀、鈣、鎂、銨、三乙醇胺等之無機鹽或有機鹽等之羧酸以及其鹽；葡萄糖、果糖、蔗糖、木質糖、洋芹糖、核糖、異構化糖等之單糖類，或二糖、三糖等之寡糖，或糊精等之寡糖，或右旋糖酐 (dextran) 等之多糖類、含有此等之糖蜜類等之糖類；山梨糖醇等之糖醇；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；丹寧酸；苯酚；甘油等之多元醇；胺基三(甲叉膦酸)、1-羥基乙叉-1,1-二膦酸、乙二胺四(甲叉膦酸)、二乙撐三胺五(甲叉膦酸)及此等之鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽等之膦酸及其衍生物等。

(4) 高快固、促進劑：氯化鈣、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；氧化鋁水泥；矽酸鋁酸鈣等。

(5) 礦油系消泡劑：燈油、液體石蠟等。

(6) 油脂系消泡劑：動植物油、芝麻油、蓖麻油、此等

之氧化烯加成物。

(7) 脂肪酸系消泡劑：油酸、硬脂酸、此等之氧化烯加成物等。

(8) 脂肪酸酯系消泡劑：甘油單蓖麻醇酸酯、鏈烯基琥珀酸衍生物、山梨糖醇單月桂酸酯、山梨糖醇三油酸酯、天然蠟等。

(9) 氧化烯系消泡劑：(聚)氧化乙烯(聚)氧化丙烯加成物等之聚氧化烯類；二乙二醇庚醚、聚氧化乙烯油酸醚、聚氧化丙烯丁醚、聚氧化乙烯聚氧化丙烯-2-乙基己基醚、對碳數 12~14 的高級醇之氧化乙烯氧化丙烯加成物等之(聚)氧化烷醚類；聚氧化丙烯苯醚、聚氧化乙烯壬基苯基醚等之(聚)氧化烯(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-醇等之對乙炔醇以氧化烯進行加成聚合所得之乙炔醚類；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)氧化烯脂肪酸酯類；聚氧化乙烯山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐油酸酯等之(聚)氧化烯山梨糖醇酐脂肪酸酯類；聚氧化丙烯甲醚硫酸鈉、聚氧化乙烯十二烷基酚醚硫酸鈉等之(聚)氧化烯烷基(芳基)醚硫酸酯鹽類；(聚)氧化乙烯硬脂酸酯等之(聚)氧化烯烷基磷酸酯類；聚氧化乙烯月桂胺等之(聚)氧化烯烷基胺類；聚氧化烯基醯胺類等。

(10) 醇系消泡劑：辛醇、十六烷醇、炔醇、二醇類等。

(11) 醯胺系消泡劑：丙烯酸酯多胺等。

(12)磷酸酯系消泡劑：磷酸三丁酯、辛基磷酸鈉等。

(13)金屬皂系消泡劑：硬脂酸鋁、油酸鈣等。

(14)矽酮系消泡劑：二甲基矽酮油、矽酮糊、矽酮乳膠、有機改質聚矽氧烷(二甲基聚矽氧烷等之聚有機矽氧烷)、氟化矽酮油等。

(15)AE 劑：樹脂皂、飽和或不飽和脂肪酸、羥基硬脂酸鈉、月桂基硫酸酯、ABS(烷基苯磺酸)、LAS(直鏈烷基苯磺酸)、磺酸烷酯、聚氧化乙烯烷基(苯基)醚、聚氧化乙烯烷基(苯基)醚硫酸酯或其鹽、聚氧化乙烯烷基(苯基)醚磷酸酯或其鹽、蛋白質材料、鏈烯基磺基琥珀酸、 α -烯烴磺酸酯等。

(16)其他界面活性劑：對於十八烷醇或硬脂醇等之分子內有 6~30 個碳原子之脂肪族 1 元醇、松香醇等之分子內有 6~30 個碳原子之脂環型 1 元醇、十二烷基硫醇等之分子內有 6~30 個碳原子之 1 價硫醇、壬基苯酚等之分子內有 6~30 個碳原子之烷基苯酚、十二烷胺等之分子內有 6~30 個碳原子之胺、月桂酸與硬脂酸等之分子內有 6~30 個碳原子之羧酸以氧化乙烯、氧化丙烯等之氧化烯 10 莫耳以上進行加成所成之聚氧化烯衍生物類；亦可具有烷基或烷氧基作為取代基之具有磺基之 2 個苯基經醚鍵結所成之烷基二苯基醚磺酸鹽類；各種陰離子性界面活性劑；烷基胺乙酸酯、烷基三甲基氯化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；各種兩性界面活性劑等。

(17)防水劑：脂肪酸(鹽)、脂肪酸酯、油脂、矽酮、

石蠟、瀝青、蠟等。

(18)防銹劑：亞硝酸鹽、磷酸鹽、氧化鋅等。

(19)微裂減低劑：聚氧化烯醚類；2-甲基-2,4-戊二醇等之烷二醇。

(20)膨脹材：鈣礬石系、煤系等。

作為其他公知的水泥添加劑(材)，可舉出：水泥濕潤劑、增稠劑、分離減低劑、凝集劑、乾燥收縮減低劑、強度增進劑、自均化劑、防銹劑、著色劑、防黴劑、高爐熔渣、飛灰、灰渣(cinder ash)、煤渣(clinker ash)、穀殼輝(husk ash)、冷灰、熱解法氧化矽、氧化矽粉末、石膏等。

再者，本發明之水泥摻和劑亦可併用周知的水泥分散劑。比如可使用如下物質1種或2種以上。

木質素磺酸鹽；聚醇衍生物；萘磺酸福馬林衍生物；三聚氰胺磺酸福馬林縮合物；聚苯乙烯磺酸鹽；如特開平1-113419號公報記載之胺基芳基磺酸苯酚-甲醛縮聚物等胺基磺酸系；如特開平7-267705號公報記載一種水泥分散劑，包含(a)成分(聚烷撐二醇單(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(聚烷撐二醇單(甲基)烯丙醚系化合物與馬來酸酐之共聚物及/或其水解物，及/或其鹽)及(c)成分(聚烷撐二醇單(甲基)烯丙醚系化合物與聚烷撐二醇系化合物之馬來酸酯之共聚物及/或其鹽)；如日本專利第2508113號說明書所記載之混凝土摻和劑，係由A成分((甲基)丙烯酸之聚烷撐二

醇酯與(甲基)丙烯酸(鹽)之共聚物)、B成分(特定之聚乙二醇聚丙二醇系化合物)、C成分(特定之界面活性劑)所構成;如特開昭 62-216950 號公報所記載由(甲基)丙烯酸之聚乙烯(丙烯)二醇酯或聚乙烯(丙烯)二醇單(甲基)烯丙醚、(甲基)烯丙基磺酸(鹽)及(甲基)丙烯酸(鹽)所形成之共聚物。

如特開平 1-226757 號公報所記載(甲基)丙烯酸之聚乙烯(丙烯)二醇酯、(甲基)烯丙基磺酸(鹽)及(甲基)丙烯酸(鹽)所形成之共聚物;如特公平 5-36377 號公報所記載(甲基)丙烯酸之聚乙烯(丙烯)二醇酯、(甲基)烯丙基磺酸(鹽)或對-(甲基)烯丙基氧苯磺酸(鹽)及(甲基)丙烯酸(鹽)所形成之共聚物;如特開平 4-149056 號公報所記載之聚乙二醇單(甲基)烯丙醚與馬來酸(鹽)所形成之共聚物;如特開平 5-170501 號公報所記載甲基丙烯酸之聚乙二醇酯、(甲基)烯丙基磺酸(鹽)、(甲基)丙烯酸(鹽)、單(甲基)丙烯酸烷撐二醇、聚烷撐二醇單(甲基)丙烯酸酯及分子中具有醯胺基之 α , β -不飽和單體所形成之共聚物;如特開平 6-191918 號公報所記載聚乙二醇單(甲基)烯丙醚、聚乙二醇單(甲基)烯丙醚、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸(鹽)及(甲基)烯丙基磺酸(鹽)或對(甲基)烯丙基氧苯磺酸(鹽))所形成之共聚物;如特開平 5-43288 號公報所記載烷氧基聚烷撐二醇單烯丙醚與馬來酸酐形成之共聚物,或其水解物或其鹽;特公昭 58-38380 號公報所記載聚乙二醇單烯丙醚、馬來酸及可與該等單體共聚之單體所形成之聚合物,或其鹽或其酯。

如特公昭 59-18338 號公報所記載聚烷撐二醇單(甲基)丙烯酸酯單體、(甲基)丙烯酸系單體及可與該等單體共聚之單體所形成之聚合物;如特開昭 62-119147 號公報所記載具有磺酸基之(甲基)丙烯酸酯及依需要可與該等單體共聚之單體所形成之聚合物或其鹽;如特開平 6-271347 號公報所記載烷氧基聚烷撐二醇單烯丙醚與馬來酸酐形成之共聚物與末端具有脂烯基之聚氧化烯烴衍生物之酯化反應物;如特開平 6-298555 號公報所記載烷氧基聚烷撐二醇單烯丙醚與馬來酸酐形成之共聚物與末端具有羥基之聚氧化烯烴衍生物之酯化反應物;如特開昭 62-68806 號公報所記載於 3-甲基-3-丁烯-1-醇等特定不飽和醇上加成氧化乙烯之脂烯基醚系單體、不飽和羧酸系單體及可與該等單體共聚之單體所形成之聚合物或其鹽等之聚羧酸(鹽)。

於國際公開 WO 02053611 號公報中所記載之由含有聚烷撐亞胺不飽和單體與不飽和羧酸單體之單體成分所共聚得到之聚羧酸系共聚物;於特願 2003-341953 公報中所記載之由以具有聚氧化烯之不飽和單體與(甲基)丙烯酸系單體為必要部位,和(甲基)丙烯酸酯、丙烯醯胺等之單體及具有多分枝聚氧化烯鏈之單體進行共聚所得之聚羧酸系共聚物;於特開 2000-109357 號公報中所記載之對聚烷撐聚胺中所含有之含活性氫之胺基以超過該胺基之活性氫的當量之聚氧化烯進行加成聚合所成之聚氧化烯系化合物。此等水泥分散劑可單獨使用,亦可 2 種以上併用。

於上述水泥分散劑中,尤以國際公開 WO 02053611 號

公報(國際公開第 02/053611 號小冊)中所記載之由含有聚烷撐亞胺不飽和單體與不飽和羧酸單體之單體成分所共聚得到之聚羧酸系共聚物及/或特願 2003-341953 公報中所記載之以具有聚氧化烯之不飽和單體與(甲基)丙烯酸系單體為必要部位,和(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸醯胺等之單體及具有多分枝聚氧化烯鏈之單體進行共聚所得之聚羧酸系共聚物及/或於特開 2000-109357 號公報中所記載之對聚烯聚胺中所含有之含活性氫之胺基以超過該胺基之活性氫的當量之聚氧化烯進行加成聚合所成之聚氧化烯系化合物來和本發明之水泥摻和劑一起使用之場合(使用時混合、使用前預先混合),水泥之作業性可顯著地變佳,並且水泥流動性的經時變化亦減小,故為特佳。作為其他公知的水泥添加劑(材),可舉出:水泥濕潤劑、增稠劑、分離減低劑、凝集劑、乾燥收縮減低劑、強度增進劑、自平整劑、防鏽劑、著色劑、防黴劑等。此等公知的水泥添加劑(材),可單獨使用,亦可至少 2 種併用。

作為有關上述水泥組成物中之水泥及水以外的成分之特佳的實施形態,可舉出後述之(1)~(7):

(1)以<1>本發明之水泥摻和劑與<2>氧化烯系消泡劑之 2 成分為必要成分之組合。作為消泡劑,可使用:聚氧化烯類、聚氧化烯烷醚、聚氧化烯乙炔醚類、聚氧化烯烷胺類等,而以聚氧化烯烷胺類為特佳。又,<2>之聚氧化烯系消泡劑之配合質量比,以對<1>之水泥摻和劑為 0.01~20 質量%的範圍為佳。

(2)以<1>本發明之水泥摻和劑、<2>氧化烯系消泡劑、及<3>AE劑之3成分為必要成分之組合。作為氧化烯系消泡劑，可使用：聚氧化烯類、聚氧化烯烷醚、聚氧化烯乙炔醚類、聚氧化烯烷胺類等，而以聚氧化烯烷胺類為特佳。另一方面，作為AE劑，以樹脂酸皂、烷基硫酸酯類、烷基磷酸酯類為特佳。又，<1>之水泥摻和劑與<2>之消泡劑的配合質量比，以對<1>之水泥摻和劑為0.01~20質量%為佳。另一方面，<3>之AE劑之配合質量比，以對水泥為0.001~2質量%為佳。

(3)以<1>本發明之水泥摻和劑、<2>碳原子數2~18個之氧化烯以平均加成莫耳數2~300莫耳進行加成所成之具有聚氧化烯鏈之聚烷撐二醇單(甲基)丙烯酸酯系單體、(甲基)丙烯酸系單體、及和此等單體可共聚之單體所構成的共聚物(特公昭59-18338號公報、特開平7-223852號公報、特開平9-241056號公報等中所記載者)及<3>氧化烯系消泡劑之3成分為必要成分之組合。又，<1>之水泥摻和劑與<2>之共聚物之配合質量比，以5/95~95/5的範圍為佳，而以10/90~90/10的範圍為更佳。<3>之氧化烯系消泡劑之配合質量比，以對<1>之水泥摻和劑與<2>之共聚物之合計量為0.01~20質量%的範圍為佳。

(4)以<1>本發明之水泥摻和劑、與<2>延遲劑之2成分作為必要成分之組合。作為延遲劑，可使用：葡糖酸(鹽)、檸檬酸(鹽)等之羧酸類，葡萄糖等之糖類，山梨糖醇等之糖醇類，胺基三(甲叉膦酸)等之膦酸類等。又，<1>之水泥

摻和劑與<2>之延遲劑之配合比，以共聚物(A)及/或共聚物(B)與(2)延遲劑之質量比為50/50~99.9/0.1的範圍為佳，而以70/30~99/1的範圍為更佳。

(5)以本發明之水泥摻和劑、與<2>促進劑之2成分作為必要成分之組合。作為促進劑，可使用：氯化鈣、亞硝酸鈣、硝酸鈣等之可溶性鈣鹽類、氯化鐵、氯化鎂等之氯化物類、硫代硫酸鹽、蟻酸及蟻酸鈣等之蟻酸鹽等。又，<1>水泥摻和劑與<2>之促進劑之配合質量比，以10/90~99.9/0.1為佳，而以20/80~99/1為更佳。

(6)以本發明之水泥摻和劑與<2>材料分離減低劑之2成分為必要成分之組合。作為材料分離減低劑，可使用：非離子性纖維素醚類等之各種增黏劑、具有聚氧化烯鏈(由碳原子數4~30之烴鏈所構成之疏水性取代基與碳原子數2~18之氧化烯以平均加成莫耳數2~300莫耳進行加成所成者)的化合物等。又，<1>之水泥摻和劑與<2>之材料分離減低劑之配合質量比，以10/90~99.99/0.01為佳，而以50/50~99.9/0.1為更佳。此組合之水泥組成物，適合用於高流動性混凝土、自填充性混凝土、自平整材。

(7)以<1>本發明之水泥摻和劑、與<2>於分子中有磺酸基之磺酸系分散劑之2成分作為必要成分之組合。作為磺酸系分散劑，可使用：木質素磺酸鹽、萘磺酸福馬林縮合物、三聚氰胺磺酸福馬林縮合物、聚苯乙烯磺酸鹽、胺基芳基磺酸-酚-甲醛縮合物等之磺酸系分散劑。又，作為<1>之水泥摻和劑與<2>之於分子中有磺酸基之磺酸系分散劑

之配合比，以〈1〉之水泥摻和劑與〈2〉之於分子中有磺酸基之磺酸系分散劑之質量計，以 5/95~95/5 為佳，而以 10/90~90/10 為更佳。

本發明之水泥摻和劑，與公知的水泥摻和劑同樣地，可加入至水泥漿、砂漿、混凝土等之水泥組成物中使用。又，亦可用於超高強度混凝土中。作為上述水泥組成物，適合用於包含水泥、水、細骨料、粗骨料等之通常所用者。又，亦可為添加有飛灰、高爐熔渣、氧化矽灰、石灰石等之微粉體者。又，所謂之超高強度混凝土，乃於水泥組成物之範疇中一般所稱謂者，亦即，係指與以往之混凝土相比，即使水/水泥比相對小，其硬化物仍與以往者相等或有更高的強度之混凝土，例如，即使於水/水泥比為 25 質量% 以下，尤以 20 質量% 以下，更為 18 質量% 以下，尤其是 14 質量% 以下，尤其是 12 質量% 以下的程度，可成為具有通常使用上不會有妨礙的作業性之混凝土，其硬化物，為顯示出 60N/mm^2 以上、尤為 80N/mm^2 以上、更為 100N/mm^2 以上、尤其是 120N/mm^2 以上、尤其是 160N/mm^2 以上、尤其是 200N/mm^2 以上之壓縮強度者。

作為上述水泥，較佳者為：普通、快固、超高快固、中熱、白色等之波特蘭水泥；氧化鋁水泥、飛灰水泥、高爐水泥、氧化矽水泥等之混合波特蘭水泥。上述水泥之每 1m^3 之配合量及單位水量，例如，欲製造高耐久性-高強度的混凝土時，以作為單位水量為 $100\sim 185\text{kg/m}^3$ 、水/水泥比 = $10\sim 70\%$ 為佳。更佳者為單位水量為 $120\sim 175\text{kg/m}^3$ 、水/水

泥比 = 20~65%。

作為本發明之水泥摻和劑於水泥組成物中之添加量比例，以作為聚羧酸系共聚物對水泥質量之全量 100 質量% 為 0.01 質量%以上為佳，並以作為 10 質量%以下為佳。若未滿 0.01 質量%，會有性能上不理想之顧慮，若超過 10 質量%，於經濟面上較不利。更佳者為 0.05 質量%以上、8 質量%以下，又更佳者為 0.1 質量%以上、5 質量%以下。又，上述質量%係固體成分之換算值。

本發明之水泥摻和劑，係上述之構成者，由於可使水泥漿、砂漿、混凝土等之水泥組成物等之減水性提高，作為硬化物之強度與耐久性優異者，可提高水泥組成物等之坍度保持性而可保持流動性，並可作為於使用現場容易作業之黏性，故為基本性能優異之於土木、建築構造物等之建造中可改善作業效率等，可有效率地形成與製造出強度與耐久性優異之水泥硬化物，故可發揮優異的水泥分散性能、減水性能，而可適用於各種水泥組成物。

【實施方式】

以下，揭示實施例就本發明更詳細地加以說明，惟，本發明並非僅限定於此等實施例。又，只要未特別說明，「份」係指「重量份」，「%」係指「質量%」。

[GPC 分子量測定條件]

使用管柱：東曹公司製 TSKguardColumn SWXL+ TSKgel G4000SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL

洗提液：於水 10999g、乙腈 6001g 之混合溶劑中，溶

解入醋酸鈉三水合物 115.6g，並使用以醋酸調整為 pH6.0 之洗提液溶液。

注入量：0.5%洗提液溶液 100 μ L

洗提液流速：0.8mL/分

管柱溫度：40 $^{\circ}$ C

標準物質：聚乙二醇、峰值分子量(Mp)272500、
219300、85000、46000、24000、12600、4250、
7100、1470

校正曲線次數：三次式

偵測器：日本 Waters 公司製 410 差示折射偵測器

解析軟體：日本 Waters 公司製，MILLENNIUM Ver. 3.21
(製造例 1) (H-(OC₂H₄)₁₃-(OC₃H₆)₂-(OC₂H₄)₁₀-OCH₃ 之製造)

將聚(n=10)乙二醇單甲醚 1100g、氫氧化鉀 0.5g 加入至具備有溫度計、攪拌機、原料導入管及氮氣導入管之反應裝置中，使反應器內以氮取代後，昇溫至 120 $^{\circ}$ C，保持於此溫度下以 3 小時的時間加入氧化丙烯 235g。於加入後，再於 120 $^{\circ}$ C 熟化 2 小時後，再度使反應器內以氮氣取代後，保持於 120 $^{\circ}$ C 下以 3 小時的時間加入氧化乙烯 1165g。於加入後再於 120 $^{\circ}$ C 使其熟化 1 小時，得到羥值 48mg·KOH/g 之烷撐二醇單甲醚。

(製造例 2) (酯化物(a)之製造)

將製造例 1 中得到之聚烷撐二醇單甲醚 2083g、甲基丙烯酸 350g、對甲苯磺酸 1 水合物 54g、苯酚吡嗪 0.5g、及

作為共沸溶劑之環己烷 243g 加入至具備有溫度計、攪拌機、氮氣導入管、及縮合水分離管之反應器中，保持於 115℃ 將縮合水分離，加熱 28 小時進行酯化。酯化率為 99% (聚烷撐二醇單甲醚之轉化率)，加入蒸餾水 510g 與 30% 氫氧化鈉溶液 41g 之後，再度昇溫，藉由共沸將環己烷除去之後，加入蒸餾水，得到含有酯化物 (a) 72% 與未反應之甲基丙烯酸 8% 之混合物的水溶液。

(製造例 3)

將蒸餾水 50g 加入至具備有溫度計、攪拌機、滴入裝置、氮氣導入管及冷卻管之反應器中，昇溫至 80℃。接著，將製造例 2 中得到之酯化物 (a) 與甲基丙烯酸的混合物之水溶液 200.0g、與甲基丙烯酸 25.2g、蒸餾水 71.3g、及 3-硫醇丙酸 3.5g 所混合成之溶液以 4 小時之時間滴入，並將蒸餾水 47.9g 與過硫酸銨 2.1g 所混合成之溶液以 5 小時的時間滴入。然後，保持於 80℃ 使其熟化 1 小時後冷卻，加入 30% 之氫氧化鈉水溶液，調整為 pH7，再加入蒸餾水，得到重量平均分子量為 14000、具有源自酯化物 (a) 的部位 75% 之共聚物 (A)。表 1 中表示共聚物 (A) 之組成與重量平均分子量。

(製造例 4)

將蒸餾水 50g 加入至具備有溫度計、攪拌機、滴入裝置、氮氣導入管及冷卻管之反應器中，昇溫至 80℃。接著，以 5 小時的時間將製造例 2 中得到之酯化物 (a) 與甲基丙烯酸的混合物之水溶液 211.1g、與甲基丙烯酸 16.6g、蒸餾

水 69.8g、及 3-硫醇丙酸 2.5g 所混合成之溶液以 4 小時之時間滴入，並將蒸餾水 47.9g 與過硫酸銨 2.1g 所混合成之溶液以 5 小時的時間滴入。然後，保持於 80°C 使其熟化 1 小時後冷卻，加入 30% 之氫氧化鈉水溶液，調整為 pH7，再加入蒸餾水，得到重量平均分子量為 18000、具有源自酯化物 (a) 的部位 80% 之共聚物 (B)。表 1 中表示共聚物 (B) 之組成與重量平均分子量。

(製造例 5)

將蒸餾水 60g 加入至具備有溫度計、攪拌機、滴入裝置、氮氣導入管及冷卻管之反應器中，昇溫至 80°C。接著，以 5 小時的時間將製造例 2 中得到之酯化物 (a) 與甲基丙烯酸之混合物之水溶液 230.4g、與甲基丙烯酸 1.6g、蒸餾水 4.0g、30% 氫氧化鈉水溶液 1.3g、及 3-硫醇丙酸 2.7g 所混合成之溶液以 4 小時之時間滴入，並將蒸餾水 49.1g 與 30% 過氧化氫水溶液 0.87g 所混合成之溶液、以及蒸餾水 49.7g 與 L-抗壞血酸 0.34g 所混合成之溶液分別以 5 小時的時間滴入。然後，保持於 80°C 使其熟化 1 小時後冷卻，加入 30% 之氫氧化鈉水溶液，調整為 pH7，再加入蒸餾水，得到重量平均分子量為 11000、具有源自酯化物 (a) 的部位 89% 之共聚物 (C)。表 1 中表示共聚物 (C) 之組成與重量平均分子量。

(製造例 6) (酯化物 (b) 之製造)

將聚 (n=25) 乙二醇單甲醚 2033g、甲基丙烯酸 400g、對甲苯磺酸 1 水合物 54g、苯酚吡嗪 0.5g、及作為共沸溶劑之環己烷 243g 加入至具備有溫度計、攪拌機、氮氣導入

管、及縮合水分離管之反應器中，保持於 115°C 將縮合水分離，加熱 20 小時進行酯化。酯化率為 99% (聚乙烯二醇單甲醚之轉化率)，加入蒸餾水 509g 與 30% 氫氧化鈉 42g 之後，再度昇溫，藉由共沸將環己烷除去之後，加入蒸餾水，得到含有酯化物 (b) 70% 與未反應之甲基丙烯酸 10% 之混合物的水溶液。

(製造例 7)

將蒸餾水 50g 加入至具備有溫度計、攪拌機、滴入裝置、氮氣導入管及冷卻管之反應器中，昇溫至 80°C。接著，將製造例 6 中得到之酯化物 (b) 與甲基丙烯酸的混合物之水溶液 215.9g、與甲基丙烯酸 12.8g、蒸餾水 69.8g、及 3-硫醇丙酸 1.5g 所混合成之溶液以 4 小時之時間滴入，並將蒸餾水 47.9g 與過硫酸銨 2.1g 所混合成之溶液以 5 小時的時間滴入。然後，保持於 80°C 使其熟化 1 小時後冷卻，加入 30% 之氫氧化鈉水溶液，調整為 pH7，再加入蒸餾水，得到重量平均分子量為 22000、具有源自酯化物 (b) 的部位 80% 之共聚物 (D)。表 1 中表示共聚物 (D) 之組成與重量平均分子量。

(製造例 8)

將蒸餾水 50g 加入至具備有溫度計、攪拌機、滴入裝置、氮氣導入管及冷卻管之反應器中，昇溫至 80°C。接著，將製造例 6 中得到之酯化物 (b) 與甲基丙烯酸的混合物之水溶液 232.5g、蒸餾水 66.5g、及 3-硫醇丙酸 1.1g 所混合成之溶液以 4 小時之時間滴入，並將蒸餾水 47.9g 與過硫酸

按 2.1g 所混合成之溶液以 5 小時的時間滴入。然後，保持於 80°C 使其熟化 1 小時後冷卻，加入 30% 氫氧化鈉水溶液，調整為 pH7，再加入蒸餾水，得到重量平均分子量為 22000、具有源自酯化物(b)的部位 87.5%之共聚物(E)。表 1 中表示共聚物(E)之組成與重量平均分子量。

[表 1]

聚合物	組成(質量比)	分子量(Mw)
(A)	PGM-10E2P13E/SMAA=75/25	14000
(B)	PGM-10E2P13E/SMAA=80/20	18000
(C)	PGM-10E2P13E/SMAA=89/11	11000
(D)	PGM-25E/SMAA=80/20	22000
(E)	PGM-25E/SMAA=87.5/12.5	22000

表 1 中，「SMAA」為甲基丙烯酸鈉，「PGM-10E2P13E」為酯化合物(a)，「PGM-25E」為酯化合物(b)。

(實施例 1、2 及比較例 1)

將製造例中得到之共聚物(A)~(E)以表 2 之比例混合，藉由下述之混凝土試驗方法進行評價。結果示如表 2。添加量係以摻和劑對水泥質量之固體成分質量%表示，摻和劑之混合比例以固體成分質量比表示。

[混凝土試驗方法混凝土]

混凝土之配合，係作為下述之組成。

水：172kg/m³

水泥(太平洋水泥公司製，住友大阪水泥公司製，宇部三菱水泥公司製：普通波特蘭水泥)：491kg/m³

細骨料(大井川系河砂)：744.6kg/m³

粗骨料(青梅產碎石)：909.8 kg/m³

W/C：35%

以上述配合，水泥摻和劑係先以混練水混合，再將 30L

之混凝土材料投入 50L 之強制混練混合機中，混練 60 秒。得到之混凝土之坍度流動值、空氣量之測定，係依據日本工業規格(JIS A1101、1128、6204)進行。

[流動停止值之測定方法]

流動停止值，係於上述之初期(0 分鐘)之坍度流動值之測定時，藉由測定流動狀態由流動至停止的時間而求出。

[表 2]

	水泥摻和劑	添加量 (%)	坍度流動值(mm)			流動停止值 (秒)	空氣量 (%)	混凝土 狀態
			0(分)	30(分)	60(分)			
實施例 1	(A)/(C)=2/ 8	0.26	493	420	378	13.3	3.8	○
實施例 2	(B)/(C)=2/ 8	0.24	500	445	415	13.8	3.2	○
實施例 3	(D)/(C)=2/ 8	0.24	510	455	420	16.5	3.7	x

表 2 中之混凝土之狀態，表示用鏟子翻攪時之感覺，感覺輕而抵抗小之良好的狀態作為○，感覺重而抵抗大之不良狀態作為x。感覺輕而抵抗小的狀態者為容易使用之混凝土。

(製造例 9) (單體(c)之製造)

將製造例 1 中得到之烷撐二醇單甲醚 2203 份、甲基丙烯酸 450 份、對甲苯磺酸 1 水合物 59 份、苯酚吡嗪 0.5 份、及作為共沸溶劑之環己烷 265 份加入至具備有溫度計、攪拌機、氮氣導入管、及縮合水分離管之反應器中，保持於 115℃ 將縮合水分離，加熱 20 小時進行酯化。酯化率為 99%(烷撐二醇單甲醚之轉化率)，加入蒸餾水 556 份與 30% 氫氧化鈉溶液 46 份之後，再度昇溫，藉由共沸將環己烷除去之後，加入蒸餾水，得到含有酯化物(c-1)(具有單體(c))

之構造之)70%與未反應之甲基丙烯酸 10%之混合物的水溶液。

(製造例 10) (單體(d)之製造)

將甲氧基聚(n=25)乙二醇 16500 份、甲基丙烯酸 4740 份、對甲苯磺酸 1 水合物 235 份、苯酚吡嗪 5 份 g、及作為共沸溶劑之環己烷 1060 份加入至具備有溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷凝器及縮合水分離管之玻璃製反應器(容量 30L)中，保持於 120°C 將縮合水分離，加熱 20 小時進行酯化。酯化率為 99%(甲氧基聚乙二醇之轉化率)，加入蒸餾水 5857 份與 30%氫氧化鈉溶液 485 份之後，再度昇溫，藉由共沸將環己烷除去之後，加入蒸餾水，得到含有酯化物(d-1)(具有單體(d)之構造)70%與未反應之甲基丙烯酸 10%之混合物的水溶液。

(實施例 3)

將蒸餾水 240 份加入至具備有溫度計、攪拌機、滴入裝置、氮氣導入管及冷卻管之反應器中，昇溫至 80°C。接著，將製造例 9 中得到之酯化物(c-1)與甲基丙烯酸的混合物之水溶液 279 份、製造例 10 中得到之酯化物(d-1)與甲基丙烯酸的混合物之水溶液 319.8 份、甲基丙烯酸 57.8 份、蒸餾水 27.4 份、及 β -硫醇丙酸 9.72 份所混合成之溶液以 4 小時之時間滴入，並將蒸餾水 115.5 份與過氧化氫 4.5 份所混合成之溶液以 5 小時的時間滴入，並將蒸餾水 118.2 份與 L-抗壞血酸 1.8 份混合成之溶液以 5 小時之時間滴入。然後，保持於 80°C 使其熟化 1 小時後冷卻，加入

30%之氫氧化鈉水溶液，調整為 pH7，再加入蒸餾水，得到重量平均分子量為 13200、含有具有源自酯化物(c-1)的部位 37.5%與源自酯化物(d-1)的部位 37.5%之聚合物的固體成分濃度為 45%之水泥摻和劑(1)。

(製造例 11)

以與製造例 1 同樣的做法，經過 $H-(OC_2H_4)_{13}-(OC_3H_6)_4-(OC_2H_4)_{10}-OCH_3$ 之合成，與甲基丙烯酸進行酯化，得到含有酯化物(c-2)70%與未反應之甲基丙烯酸 10%的混合物之水溶液。

(實施例 4)

將蒸餾水 160 份加入至具備有溫度計、攪拌機、滴入裝置、氮氣導入管及冷卻管之反應器中，昇溫至 80°C。接著，將製造例 11 中得到之酯化物(c-2)與甲基丙烯酸的混合物之水溶液 204 份、製造例 10 中得到之酯化物(d-1)與甲基丙烯酸的混合物之水溶液 213.2 份、甲基丙烯酸 20.9 份、蒸餾水 18.2 份、及 β -硫醇丙酸 6.07 份所混合成之溶液以 4 小時之時間滴入，並將蒸餾水 77.0 份與過氧化氫 3.0 份所混合成之溶液以 5 小時的時間滴入，並將蒸餾水 78.92 份與 L-抗壞血酸 1.2 份混合成之溶液以 5 小時之時間滴入。然後，保持於 80°C 使其熟化 1 小時後冷卻，加入 30%之氫氧化鈉水溶液，調整為 pH7，再加入蒸餾水，得到重量平均分子量為 14700、含有具有源自酯化物(c-2)的部位 37.5%與源自酯化物(d-1)的部位 37.5%之聚合物的固體成分濃度為 45%之水泥摻和劑(2)。

(實施例 5)

將蒸餾水 240 份加入至具備有溫度計、攪拌機、滴入裝置、氮氣導入管及冷卻管之反應器中，昇溫至 80°C。接著，將製造例 11 中得到之酯化物(c-2)與甲基丙烯酸之混合物之水溶液 153.0 份、製造例 10 中得到之酯化物(d-1)與甲基丙烯酸之混合物之水溶液 479.7 份、甲基丙烯酸 29.9 份、蒸餾水 21.9 份、及 β -硫醇丙酸 9.16 份所混合成之溶液以 4 小時之時間滴入，並將蒸餾水 115.5 份與過氧化氫 4.5 份所混合成之溶液以 5 小時的時間滴入，並將蒸餾水 78.9 份與 L-抗壞血酸 1.2 份混合成之溶液以 5 小時之時間滴入。然後，保持於 80°C 使其熟化 1 小時後冷卻，加入 30% 之氫氧化鈉水溶液，調整為 pH7，再加入蒸餾水，得到重量平均分子量為 14700、含有具有源自酯化物(c-2)的部位 18.8%與具有源自酯化物(d-1)的部位 56.2%之聚合物的固體成分濃度為 45%之水泥摻和劑(3)。

(比較例 2)

將實施例 4 中之酯化物(d-1)與甲基丙烯酸的混合物之水溶液全部以酯化物(c-2)與甲基丙烯酸的混合物之水溶液取代，同樣地進行聚合，冷卻後，加入氫氧化鈉水溶液，調整為 pH7，再加入蒸餾水，得到重量平均分子量為 14100、含有具有源自酯化物(c-2)的部位 75%之聚合物的固體成分濃度為 45%之比較用水泥摻和劑(A)。

(比較例 3)

將實施例 4 中之酯化物(c-2)與甲基丙烯酸的混合物之

水溶液全部以酯化物(d-1)與甲基丙烯酸的混合物之水溶液取代，同樣地進行聚合，冷卻後，加入氫氧化鈉水溶液，調整為 pH7，再加入蒸餾水，得到重量平均分子量為 14300、含有具有源自酯化物(d-1)的部位 75%之聚合物的固體成分濃度為 45%之比較用水泥摻和劑(B)。

[砂漿試驗方法]

用實施例 3~5、及比較例 2~3 所示之水泥摻和劑，以表 3 所示之配合來調製、混練砂漿，就用以得到既定的流動性(流動值)所需之摻和劑添加量、與進行鏟子攪拌混練時之黏性與作業性進行評價。結果示如表 4。

(砂漿配合)

[表 3]

W/C (質量%)	配合單位量(重量份)		
	細骨料	水	水泥
45	1350	208	463

水泥：太平洋水泥公司製，普通波特蘭水泥

細骨料：水泥強度試驗用標準砂(依據 JIS R 5201)

水泥摻和劑對水泥質量之配合量係以摻和劑之固體成分量來計算，以%表示，示如表 4。

(混練條件)

以上述配合，將配合有水泥與水泥摻和劑的水加入至 HOBAT 混合機中，以轉數 1 混練 30 秒，然後投入細骨料以轉數 1 混練 60 秒，再以轉數 2 混練 60 秒之後，將壁面附著物刮落，再以轉數 2 混練 60 秒，製造成砂漿。

(評價方法及評價基準)

得到之砂漿之坍度流動值係依據日本工業規格(JIS A

1101、1128、6204)進行。砂漿之黏性，係用鏟子翻攪時之感覺來表示，以 1~5 點之點數評價。亦即，黏性最大者為 5 點，黏性最小者為 1 點。

砂漿之作業性，以黏度適當、作業性(砂漿之使用性)良好者作為○，黏性過大而太黏稠、或黏度過低而流動過度等之作業性差者作為×。

(評價結果)

[表 4]

	W/C (質量%)	水泥 摻和劑	摻和劑添加量(對水 泥之質量)	流動值 (mm)	黏性	作業性
實施例 3	45	(1)	0.118	220	3	○
實施例 4	45	(2)	0.129	219	3	○
實施例 5	45	(3)	0.112	221	3	○
比較例 2	45	(A)	0.153	219	5	×
比較例 3	45	(B)	0.117	218	1	×

實施例 3~5 中使用之本發明之水泥摻和劑(1)~(3)由於具有優異之減水性，故用以使坍度流動值成為約 220mm 之摻和劑添加量相對少量即可，而比較例 2 中所使用之比較用水泥摻和劑(A)則必須添加多量之摻和劑。又，使用本發明之水泥摻和劑(1)~(3)之實施例 3~5 中，由於砂漿之黏性適度，故作業性良好，使用比較用水泥摻和劑(A)之比較例 2 中，由於砂漿之黏性過高，故即使欲加以翻練但由於黏稠故作業性極差。再者，於使用比較用水泥摻和劑(B)之比較例 3 中，由於砂漿之黏性低，故即使欲加以翻練，砂漿仍會流走，故作業性不佳。

(製造例 12)

將蒸餾水 995 份加入至具備有溫度計、攪拌機、滴入裝置、氮氣導入管及冷卻管之反應器中，昇溫至 70℃。接

著，將由甲氧基聚乙二醇單甲基丙烯酸酯(氧化乙烯之平均加成莫耳數為 6)1067 份、甲基丙烯酸 283 份、48%氫氧化鈉水溶液 41.2 份、3-硫醇丙酸 20 份及蒸餾水 354 份所合成之溶液以 5 小時之時間滴入，並將 6.5%過硫酸銨水溶液 240 份以 6 小時的時間滴入。於滴入終了後，使反應混合液維持於 70°C 1 小時。冷卻後加入 30%氫氧化鈉水溶液調整為 pH7，得到藉由凝膠滲透色譜法測定之聚乙二醇換算之重量平均分子量為 14000 之水泥摻和劑(i)。

(製造例 13)

將水 344 份加入至具備有溫度計、攪拌機、滴入裝置、氮氣導入管及回流冷卻管之玻璃製反應裝置中，於攪拌下將反應裝置內以氮氣取代，在氮環境氣氛下昇溫至 70°C。將由甲氧基聚乙二醇單甲基丙烯酸酯(氧化乙烯之平均加成莫耳數為 4)1076 份、甲基丙烯酸 190 份、表 5 所示之單體(e)之 43%水溶液 754.6 份、48%氫氧化鈉水溶液 21.7 份、3-硫醇丙酸 44.6 份及蒸餾水 287 份所合成之單體水溶液以 5 小時之時間滴入，並使 2.0%過氧化氫水 240 份及 2.5%L-抗壞血酸水溶液 240 份分別以 6 小時的時間滴入。然後，使反應混合液繼續維持於 70°C 1 小時，使聚合結束，得到重量平均分子量為 10000 之聚羧酸系水泥摻和劑(ii)。

[表 5]

單體	構造式或說明
單體(e)	對聚乙撐亞胺(Mw=600)之源自胺基之活性氫(-NH)1 當量加成氧化乙烯(EO)3 莫耳所成之聚烷撐亞胺氧化烯加成物 1 莫耳，以甲基丙烯酸縮水甘油酯 1.5 莫耳進行加成所成之化合物

(製造例 14) (單體(f)之製造例)

以與製造例 1 同樣的做法，經過 $H-(OC_2H_4)_7-(OC_3H_6)_2-(OC_2H_4)_8-OCH_3$ 之合成，與甲基丙烯酸進行酯化，得到含單體 (f) 90% 與未反應之甲基丙烯酸 10% 的混合物之酯化物水溶液 (f)。

(製造例 15)

將水 740 份加入至具備有溫度計、攪拌機、滴入裝置、氮氣導入管及回流冷卻管之玻璃製反應裝置中，於攪拌下將反應裝置內以氮氣取代，在氮環境氣氛下昇溫至 $60^{\circ}C$ 。將製造例 14 中得到之酯化物水溶液 (f) 1698.17 份、甲基丙烯酸 30.65 份、30% 氫氧化鈉水溶 32.04 份、3-硫醇丙酸 8.98 份及蒸餾水 10.15 份所混合成之單體水溶液以 4 小時之時間滴入，並使 1.1% 過氧化氫水 240 份、1.4% L-抗壞血酸水溶液 240 份以 6 小時的時間滴入。於滴入終了後，使反應混合液繼續維持於 $60^{\circ}C$ 1 小時。冷卻後加入 30% 氫氧化鈉水溶液調整為 pH7，得到以凝膠滲透色譜法測定之以聚乙二醇換算之重量平均分子量為 22000 之水泥摻和劑 (iii)。

(製造例 16)

[巨聚物之製造]

將聚乙撐亞胺氧化乙烯加成物 (對分子量 600 之聚乙撐亞胺之活性氫將氧化乙烯以平均加成莫耳數 20 進行加成所成之化合物) 754 份、醋酸 1.27 份及對甲氧基苯酚 0.15 份加入至具備有溫度計、攪拌機、滴入裝置及回流冷卻裝置之玻璃製反應裝置中，於攪拌下昇溫至 $90^{\circ}C$ 。於使反應系內保持於 $90^{\circ}C$ 後，反應系統內保持於 $90^{\circ}C$ 之狀態下以 30

分鐘的時間添加甲基丙烯酸縮水甘油酯 12.5 份。添加終了後於 90°C 下繼續攪拌 1 小時後，降溫至 60°C，再加入水 768 份，醋酸 14.3 份，得到聚乙撐亞胺氧化乙烯加成物之巨聚物水溶液。

[水泥摻和劑(iv)之製造]

將蒸餾水 700 份加入至具備有溫度計、攪拌機、滴入裝置及冷卻管之反應器中，昇溫至 70°C。接著，將甲氧基聚乙二醇單甲基丙烯酸酯(氧化乙烯之平均加成莫耳數 10)832.5 份、甲基丙烯酸 260.5 份、甲基丙烯酸甲酯 154.1 份、48%水溶液之氫氧化鈉 36.2 份、3-硫醇丙酸 40.2 份及蒸餾水 243 份所混合之溶液以 5 小時的時間滴入，並將 2.1% 過氧化氫水 240 份以 6 小時的時間滴入，將 2.7% 之 L-抗壞血酸水溶液 240 份以 6 小時的時間滴入。於此等溶液之開始滴入起 4 小時 5 分鐘後，使上述巨聚物水溶液 208 份以 3.78 份/分鐘開始滴下。於全部溶液之滴下終了後，使反應混合液於 70°C 維持 1 小時。冷卻後加入 30% 氫氧化鈉水溶液調整為 pH7，得到以凝膠滲透色譜法測定之以聚乙二醇換算之重量平均分子量為 6000 之水泥摻和劑(iv)。

(實施例 6~10)

將實施例 3 所製造之水泥摻和劑(1)及製造例 12~15 所製造之水泥摻和劑(i)~(iv)及表 6 中所示之水泥摻和劑(v)、(vi)以表 7 所示之配合進行混合，得到本發明之水泥摻和劑(4)~(8)。用此等本發明之水泥摻和劑(4)~(8)，進行混凝土試驗，就進行鏟子攪拌混練時之黏性與作業性進

行評價，結果示如表 8。

[表 6]

水泥摻和劑	構造式或說明
(v)	對聚乙撐亞胺(Mw=1800)之源自胺基之活性氫(-NH)1 當量，以氧化乙烯 3 莫耳加成所成之聚烷撐亞胺氧化烯加成物
(vi)	對聚乙撐亞胺(Mw=600)之源自胺基之活性氫(-NH)1 當量，以氧化乙烯 3 莫耳加成，然後以氧化丙烯 6 莫耳加成，再以氧化乙烯 17 莫耳加成所成之聚烷撐亞胺氧化烯加成物

[表 7]

水泥摻和劑 No.	(1)	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(Vi)
(4)	30.0	42.6	13.7	-	-	13.7	-
(5)	30.0	-	-	70.0	-	-	-
(6)	30.0	-	-	60.0	-	-	10.0
(7)	30.0	-	-	-	70.0	-	-
(8)	30.0	-	-	-	60.0	-	10.0

(比較例 4 及比較例 5)

用比較例 2 及比較例 3 所製造之比較用水泥摻和劑(A)及比較用水泥摻和劑(B)，進行混凝土試驗，就進行鏟子攪拌混練時之黏性與作業性進行評價，結果示如表 8。

[混凝土試驗方法]

用實施例 6~10、及比較例 2~3 中所示之水泥摻和劑，以下述所示之配合進行調製、混練，就得到既定的流動性(流動值)所要的摻和劑添加量、與進行鏟子攪拌混練時之黏性與作業性進行評價。

(混凝土配合)

配合單位量，係作成為水、水泥(住友大阪水泥公司製)及粗骨料係與上述為相同，細骨料則作成為 744.5kg/m^3 。

消泡劑之 MA404(波左立斯物產公司製)，係以對水泥質

量為 0.003%配合。

AE 劑之 MA303A(波左立斯物產公司製)，係以對水泥質量為 0.01%配合。

對水泥質量之水泥摻和劑之配合量，係以摻和劑之固體成分量計算，以%(質量%)表示，示如表 8。

(混凝土製造條件)

以上述配合，將水泥、細骨料、粗骨料投入 50L 強制混練機中，進行 10 秒之乾混練，然後，加入配合有水泥摻和劑的水，再進行 60 秒之混練，製得混凝土。

(評價方法及評價基準)

得到之混凝土之坍度流動值、空氣量之測定，係以與上述同樣的方法進行。混凝土之黏性，係用鏟子翻練時之感覺來表示，以 1~5 點之點數評價。亦即，黏性最大者為 5 點，黏性最小者為 1 點。

混凝土之作業性，以黏度適當、作業性(混凝土之使用性)特別良好者作為◎，良好者作為○，黏性過大而太黏稠、或黏度過低而流動過度等之作業性差者作為 x。

(評價結果)

[表 8]

	W/C (質量%)	水泥 摻和劑	摻和劑添加量(對水 泥之質量)	流動值 (mm)	黏性	作業性
實施例 6	30	(4)	0.34	608	3	◎
實施例 7	30	(5)	0.37	593	4	○
實施例 8	30	(6)	0.37	614	3	○
實施例 9	30	(7)	0.37	589	4	○
實施例 10	30	(8)	0.37	603	3	○
比較例 4	30	(A)	0.47	583	5	x
比較例 5	30	(B)	0.37	685	1	x

實施例 6~10 中所使用之本發明之水泥摻和劑(4)~(8)由於有優異之減水性，故使坍度流動值作成為約 600mm 所需之摻和劑添加量相對少而較佳，而比較例 4 中使用之比較用水泥摻和劑(A)則必須添加較多的摻和劑。又，使用本發明之水泥摻和劑(4)~(8)之實施例 6~10，由於混凝土之黏性適當，故作業性良好，而使用比較用水泥摻和劑(A)之比較例 4，則混凝土的黏性過高，會黏附於鏟子上，作業性差。再者，使用比較用水泥摻和劑(B)之比較例 4，由於混凝土之黏性低，故即使欲以鏟子來翻練，砂漿仍會流走，故作業性不佳。

(製造例 17) (單體(g)之製造例)

以與製造例 1 同樣的做法，經過 $\text{H}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_6-\text{OCH}_3$ 之合成，與甲基丙烯酸進行酯化，得到含單體(g)90%與未反應之甲基丙烯酸 10%的混合物之酯化物水溶液(g)。

(製造例 18)

將水 635.4 份加入至具備有溫度計、攪拌機、滴入裝置、氮氣導入管及回流冷卻管之玻璃製反應裝置中，於攪拌下將反應裝置內以氮氣取代，在氮環境氣氛下昇溫至 60℃。將製造例 14 中得到之酯化物水溶液(f)1029.9 份及製造例 17 中得到之酯化物水溶液(g)569.9 份、甲基丙烯酸 92.9 份、30%氫氧化鈉水溶 28.3 份、3-硫醇丙酸 24.1 份所混合成之溶液以 4 小時之時間滴入，並使 1.17%過氧化氫水 300 份以 5 小時的時間滴入、使 1.51%L-抗壞血酸水溶液 300 份以 5 小時的時間滴入。於滴入終了後，使反應混合液繼

續維持於 60°C 1 小時。冷卻後加入 30%氫氧化鈉水溶液調整為 pH7，得到以凝膠滲透色譜法測定之以聚乙二醇換算之重量平均分子量為 10000 之水泥摻和劑(vii)。

(製造例 19)

將水 635.4 份加入至具備有溫度計、攪拌機、滴入裝置、氮氣導入管及回流冷卻管之玻璃製之反應裝置中，於攪拌下將反應裝置內以氮氣取代，在氮環境氣氛下昇溫至 60°C。將製造例 14 中得到之酯化物水溶液(f)1539.5 份、甲基丙烯酸 92.9 份、30%氫氧化鈉水溶 28.3 份、3-硫醇丙酸 25.7 份所混合成之溶液以 4 小時之時間滴入，並使 1.02% 過氧化氫水 300 份以 5 小時的時間滴入、使 1.31%L-抗壞血酸水溶液 300 份以 5 小時的時間滴入。於滴入終了後，使反應混合液繼續維持於 60°C 1 小時。冷卻後加入 30%氫氧化鈉水溶液調整為 pH7，得到以凝膠滲透色譜法測定之以聚乙二醇換算之重量平均分子量為 10000 之水泥摻和劑(viii)。

(製造例 20)

將水 635.4 份加入至具備有溫度計、攪拌機、滴入裝置、氮氣導入管及回流冷卻管之玻璃製之反應裝置中，於攪拌下將反應裝置內以氮氣取代，在氮環境氣氛下昇溫至 60°C。將製造例 17 中得到之酯化物水溶液(g)569.9 份、甲基丙烯酸 92.9 份、30%氫氧化鈉水溶 28.3 份、3-硫醇丙酸 17.8 份所混合成之溶液以 5 小時之時間滴入，並使 1.17% 過氧化氫水 300 份以 6 小時的時間滴入、使 1.51%L-抗壞血酸水溶液 300 份以 6 小時的時間滴入。於滴入終了後，使

反應混合液繼續維持於 60°C 1 小時。冷卻後加入 30% 氫氧化鈉水溶液調整為 pH7，得到以凝膠滲透色譜法測定之以聚乙二醇換算之重量平均分子量為 10000 之水泥摻和劑 (ix)。

(實施例 11~13)

將製造例 3 中所製造之共聚物 (A) 及製造例 18~20 中所製造之水泥摻和劑 (vii)~(ix) 以表 9 所示之配合來混合，得到本發明之水泥摻和劑 (9)~(11)。用此等之水泥摻和劑進行混凝土試驗，就進行鏟子攪拌混練時之黏性與作業性進行評價。

[表 9]

水泥摻和劑 No.	共聚物(A)	(vii)	(viii)	(ix)
(9)	30	70	-	-
(10)	30	-	70	-
(11)	30	-	-	70

[混凝土試驗方法]

用表 9 所示之水泥摻和劑 (9)~(11)，以表 10 所示之配合調製混凝土，進行各性能之評價。

[表 10]

W/C (質量%)	細骨料比 (體積%)	配合單位量(kg/m ³)				
		空氣	水	水泥	粗骨料	細骨料
45	48.1	45	172.0	382.2	909.8	835.1
30	42.9	45	172.0	573.3	909.8	676.6

表 10 之記載，係如下述者：

W/C(質量%)：水/水泥 × 100

細骨料比(體積%)：細骨料量/(粗骨料+細骨料) × 100

水泥：太平洋水泥公司製、住友大阪水泥公司製、宇部三菱水泥公司製之普通波特蘭水泥 3 種混合

粗骨料：青森縣八戶產石灰碎石

細骨料：千葉現山砂

(混凝土製造條件)

以上述配合，混合機係用盤型強制混練機(轉速 40rpm，容量 50L)進行混練。混練方法，係以下述方法每批次混練 30L。

W/C45(W/C 為 45 質量%之場合)：將粗骨料、細骨料、水泥一併投入，進行 10 秒乾混練後，加入配合有水泥摻和劑的水，進行混練 90 秒，製成混凝土。

W/C30(W/C 為 30 質量%之場合)：將細骨料、水泥一併投入，進行 10 秒乾混練後，加入配合有水泥摻和劑的水，進行混練 60 秒，然後，投入粗骨料，再進行 60 秒之混練，製成混凝土。

(評價方法及評價基準)

得到之混凝土之坍度流動值、空氣量之測定，係以與上述同樣的方法進行。混凝土之黏性，係用鏟子翻練時之感覺來表示，以 1~5 點之點數評價。亦即，黏性最大者為 5 點，黏性最小者為 1 點。

混凝土之作業性，以黏度適當、作業性(混凝土之使用性)特別良好者作為◎，良好者作為○，黏性過大而太黏稠、或黏度過低而流動過度等之作業性差者作為 x。

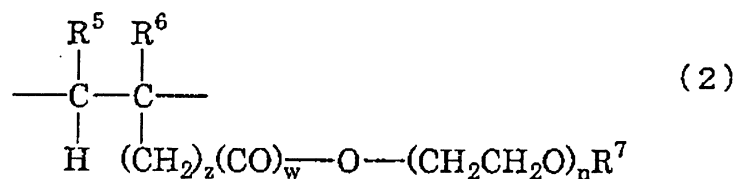
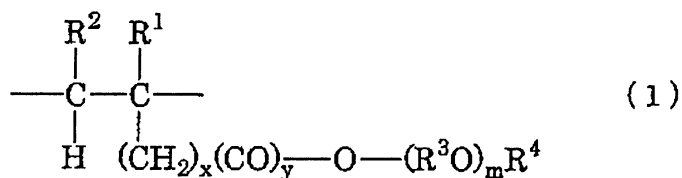
(評價結果)[表 11]

	W/C (質量%)	水泥 摻和劑	摻和劑添加量(對 水泥之質量)	坍度流動值(mm)			黏性	作業性
				0(分)	30(分)	60(分)		
實施例 11	30	(9)	0.30	590	613	573	3	◎
	45	(9)	0.18	390	320	258		
實施例 12	30	(10)	0.23	605	520	405	4	○
	45	(10)	0.16	410	312	230		
實施例 13	30	(11)	0.45	628	670	633	2	○
	45	(11)	0.23	400	355	315		

實施例 11 中所使用之本發明之水泥摻和劑(9)之混凝土之黏性的均衡性甚佳，且其添加量與坍度保持性之平衡非常良好，作為水泥摻和劑甚優異。實施例 12 中所使用之水泥摻和劑(10)係只使用含有 $-(C_3H_6O)_2-$ 單元之單體(f)者。與實施例 11 相比，添加量較少即可，混凝土之黏性為稍高的感覺，於作業性雖良好，但坍度保持性則較差。實施例 13 中所使用之水泥摻和劑(11)為只使用不含 $-(C_3H_6O)_2-$ 單元之單體(g)者，與實施例 11 相比，其坍度保持性非常良好，混凝土之黏性亦有稍低的感覺，作業性良好，不過添加量須較多。

五、中文發明摘要：

本發明之水泥摻和劑，為坍度(slump)保持性優異者，不僅可保持流動性，且於水泥組成物之使用現場可調整為易於作業的黏性，可保持良好的水泥組成物等之狀態。本發明之一水泥摻和劑，係含有具聚烷撐二醇側鏈之聚羧酸系共聚物者；該聚羧酸系共聚物，係由酸量不同的至少 2 種之共聚物所構成，該酸量不同的至少 2 種之共聚物中之至少 1 種所具有之聚烷撐二醇側鏈有碳數至少 3 個之氧化烯基；本發明之另一水泥摻和劑，該聚羧酸系共聚物係由重量平均分子量 20000 以下之至少 2 種之共聚物所構成；本發明之再另一水泥摻和劑，係具有以下述通式(1)表示之部位、及以下述通式(2)表示之部位：



上述式(1)及(2)中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 表示氫或甲基。 R^3O 表示氧化烯基。 R^4 及 R^7 表示氫原子或烴基， m 及 n 表示氧化烯基之平均加成莫耳數。

六、英文發明摘要：

無

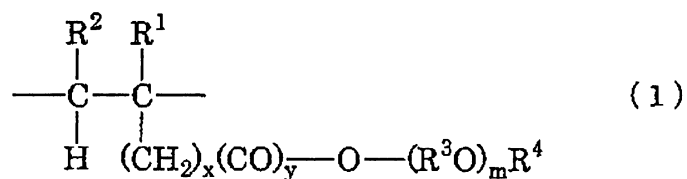
十、申請專利範圍：

1. 一種水泥摻和劑，係含有具聚烷撐二醇側鏈之聚羧酸系共聚物者；其特徵在於，該聚羧酸系共聚物，係由酸量不同的至少 2 種之共聚物所構成，該酸量不同的至少 2 種之共聚物中之至少 1 種所具有之聚烷撐二醇側鏈有碳數至少 3 個之氧化烯基。

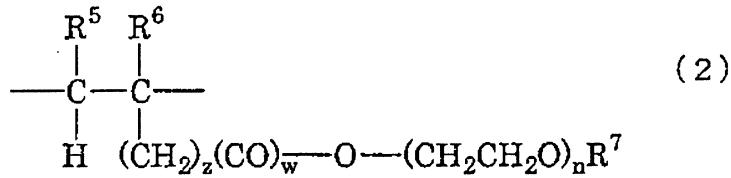
2. 如申請專利範圍第 1 項之水泥摻和劑，其中，該至少 2 種之共聚物的酸量比為 1.2~5 倍。

3. 一種水泥摻和劑，係含有具聚烷撐二醇側鏈(以碳數至少 3 個之氧化烯基為必要部位者)的聚羧酸系共聚物者；其特徵在於，該聚羧酸系共聚物，係由重量平均分子量為 20000 以下之至少 2 種之共聚物所構成者。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之水泥摻和劑，其中，該共聚物，係以具有以下述通式(1)表示之部位、及以下述通式(2)表示之部位者作為必要成分；

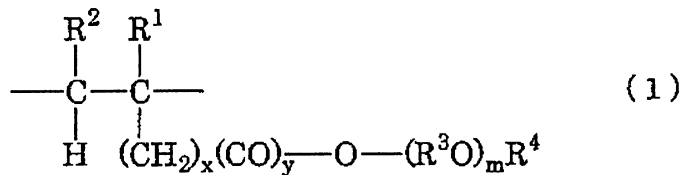


(式中， R^1 及 R^2 表示相同或不同之氫或甲基； x 表示 0~2 之數； y 表示 0 或 1； R^3O 表示相同或不同之碳數 2~18 之氧化烯基，氧化烯基之平均加成莫耳數之 0.01~49 莫耳%為碳數 3~18 之氧化烯基； R^4 表示氫原子或碳數 1~30 之烴基， m 為氧化烯基之平均加成莫耳數，表示 3~300 之數)；

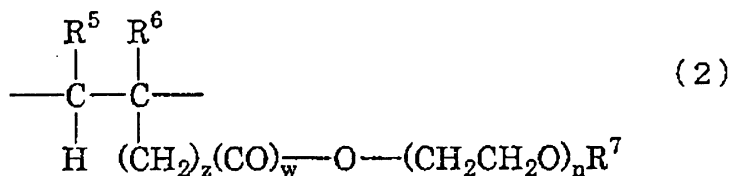


(式中， R^5 及 R^6 表示相同或不同之氫或甲基； z 表示 0~2 之數； w 表示 0 或 1； R^7 表示氫原子或碳數 1~30 之烴基， n 為氧化乙烯基之平均加成莫耳數，表示 1~300 之數)。

5. 一種水泥摻和劑，係含有聚羧酸系共聚物所構成者；其特徵在於，該聚羧酸系共聚物，係具有以下述通式 (1) 表示之部位、及以下述通式 (2) 表示之部位；



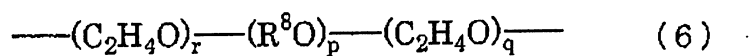
(式中， R^1 及 R^2 表示相同或不同之氫或甲基； x 表示 0~2 之數； y 表示 0 或 1； R^3O 表示相同或不同之碳數 2~18 之氧化烯基，氧化烯基之平均加成莫耳數之 0.01~49 莫耳% 為碳數 3~18 之氧化烯基； R^4 表示氫原子或碳數 1~30 之烴基， m 為氧化烯基之平均加成莫耳數，表示 3~300 之數)；



(式中， R^5 及 R^6 表示相同或不同之氫或甲基； z 表示 0~2 之數； w 表示 0 或 1； R^7 表示氫原子或碳數 1~30 之烴基， n 為氧化乙烯基之平均加成莫耳數，表示 1~300 之數)。

6. 如申請專利範圍第 5 項之水泥摻和劑，其中，該聚羧酸系共聚物中之以通式(1)表示之部位與以通式(2)表示之部位的莫耳比(A)/(B)為 1/99~99/1。

7. 如申請專利範圍第 5 或第 6 項之水泥摻和劑，其中，該聚羧酸系共聚物係具有：該通式(1)中之 R^3O 成為下述通式(6)之部位、及以該通式(2)表示之部位；



(式中， R^8 表示碳數 3~18 之烯烴基；r 及 q 為氧化乙烯基之平均加成莫耳數，表示 0~300 之數，於任一者為 0 的場合，另一者為 2~300 之數；p 表示氧化烯基之平均加成莫耳數，為 1~50 之數； $r+p+q$ 為 3~300 之數)。

8. 如申請專利範圍第 7 項之水泥摻和劑，其中，該通式(1)中之 R^3O 成為該通式(6)之部位與以通式(2)表示之部位的莫耳比(C)/(B)為 1/99~99/1。

十一、圖式：

無

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（無）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

