

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4399574号
(P4399574)

(45) 発行日 平成22年1月20日(2010.1.20)

(24) 登録日 平成21年11月6日(2009.11.6)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 293/00 (2006.01)

C O 8 F 293/00

C O 4 B 24/26 (2006.01)

C O 4 B 24/26

D

C O 4 B 24/32 (2006.01)

C O 4 B 24/26

E

C O 4 B 24/26

F

C O 4 B 24/26

H

請求項の数 15 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-528490 (P2004-528490)
 (86) (22) 出願日 平成15年8月13日(2003.8.13)
 (65) 公表番号 特表2005-535758 (P2005-535758A)
 (43) 公表日 平成17年11月24日(2005.11.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/009005
 (87) 国際公開番号 W02004/016668
 (87) 国際公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)
 審査請求日 平成18年7月12日(2006.7.12)
 (31) 優先権主張番号 10237286.1
 (32) 優先日 平成14年8月14日(2002.8.14)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 503343336
 コンストラクション リサーチ アンド
 テクノロジー ゲーエムベーハー
 Construction Research
 & Technology GmbH
 ドイツ連邦共和国 デー-83308 ト
 ロストベルク、ドクトル-アルベルト-フ
 ランク-シュトラッセ 32
 Dr. -Albert-Frank-Str
 asse 32, D-83308 T
 rostberg, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性の固体-懸濁液用の分散剤としてのブロックコポリマーの使用

(57) 【特許請求の範囲】

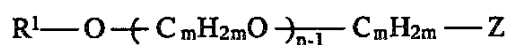
【請求項 1】

ポリ(アルキレンオキシド)-化合物(A)と少なくとも1つのエチレン系不飽和モノマー-化合物(B)との重合により"原子移動ラジカル重合"(ATRP)の形で製造されたブロックコポリマーからなる水性の固体-懸濁液用の分散剤であって、固体-懸濁液がセメント、石灰、セッコウ及び硬セッコウをベースとする水硬性結合剤を含有する、水性の固体-懸濁液用の分散剤。

【請求項 2】

ブロックコポリマーが、一般式(I)

【化 1】

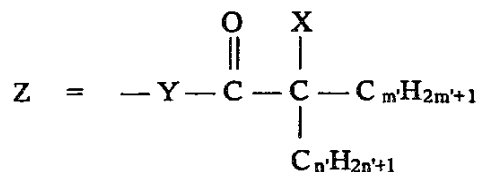


(I)

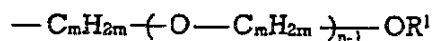
[式中、

R^1 = 水素、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、脂環式の $C_5 \sim C_{12}$ -シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ -アリアル基であり、
 $m = 2 \sim 4$ であり、

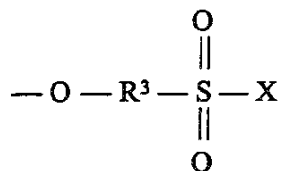
$n = \underline{20} \sim \underline{135}$ であり、
【化2】



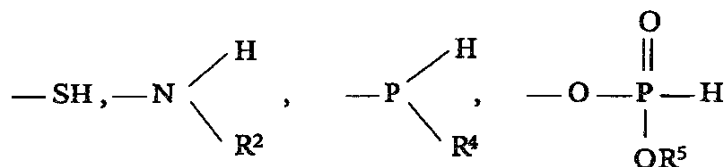
(ここで $Y = O$ 、 NR^2 であり、
 $R^2 = H$ 、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ - アリール基又は
【化3】



であり、
 $X = Cl$ 、 Br であり、
 $m = 1 \sim 4$ であり、
 $n = 0 \sim 2$ である)、
【化4】

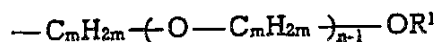


(ここで $R^3 = C_6 \sim C_{14}$ - アリーレン基であり、
 $X = Cl$ 、 Br である)、
【化5】

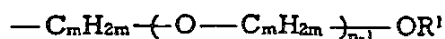


(V)

(ここで $R^4 = H$ 、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル基、 $C_5 \sim C_8$ - シクロアルキル基、場合によりヒドロキシル基、カルボキシル基又はスルホン酸基により置換された $C_6 \sim C_{14}$ - アリール基又は
【化6】



であり、かつ $R^5 = C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ - アリール又は
【化7】



であり、かつ R^1 、 R^2 、 m 及び n は前記の意味を表す) である] で示されるポリ(アルキレンオキシド)-化合物(A)と、
一般式(II)

10

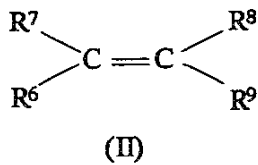
20

30

40

50

【化 8】



[式中、

R^6 及び $\text{R}^7 = \text{H}$ 、 CH_3 、 COOH 又はそれらの塩、 COOR^{10} 、 $\text{CONR}^{10}\text{R}^1$ であってよく、

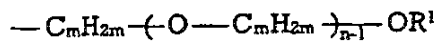
R^6 及び R^9 は一緒になって $\text{O}-\text{CO}-\text{O}$ であってよく、

$\text{R}^8 = \text{H}$ 、 CH_3 、 $-\text{CH}_2-\text{COOR}^{10}$ であってよく、

$\text{R}^9 = \text{COOR}^{10}$ 、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ -アリール基又は OR^{11} であってよく、

$\text{R}^{10} = \text{H}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -ヒドロキシルアルキル、

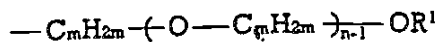
【化 9】



であってよく、

$\text{R}^{11} = \text{アセチル}$ 、

【化 10】



であってよく、かつ

R^1 、 m 、 n は前記の意味を表す] で示されるラジカル重合性のエチレン系不飽和モノマー-化合物(B)との反応により製造されたものである、請求項 1 記載の分散剤。

【請求項 3】

R^1 のアリール基がさらにヒドロキシル基、カルボキシル基及びスルホン酸基により置換されている、請求項 1 又は 2 記載の分散剤。

【請求項 4】

式(I)中で $m = 2$ 又は 3 である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の分散剤。

【請求項 5】

$\text{R}^2 = \text{水素}$ 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ -アルキルである、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の分散剤。

【請求項 6】

$m = 1$ 及び $n = 0$ 又は 1 である、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の分散剤。

【請求項 7】

R^3 のアリーレン基がさらにハロゲン基、ヒドロキシル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -アルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -ジアルキルアミノ基又はカルボキシル基を有する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の分散剤。

【請求項 8】

R^6 及び R^7 が H を表し、 R^6 及び R^9 が一緒になって $\text{O}-\text{CO}-\text{O}$ を表し、 R^8 が H 、 CH_3 又は $\text{CH}_2\text{COOR}^{10}$ を表し、かつ R^9 が COOR^{10} を表すか又は場合によりヒドロキシル基、カルボキシル基又はスルホン酸基で置換されたフェニル基を表す、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の分散剤。

【請求項 9】

R^6 及び $\text{R}^7 = \text{H}$ であり、 $\text{R}^8 = \text{H}$ 、 CH_3 であり、かつ $\text{R}^9 = \text{COOR}^{10}$ である、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の分散剤。

【請求項 10】

R^6 及び $R^7 = H$ であり、 $R^8 = H$ 、 CH_3 であり、かつ $R^9 = COOH$ もしくはそれらの塩又は $COOR^{12}$ であり、並びに $R^{12} = t$ -ブチル又は $C_1 \sim C_6$ -ヒドロキシアルキルである、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の分散剤。

【請求項 11】

ポリ(アルキレンオキシド)-化合物(A)及びモノマー-化合物(B)の反応がイニマー-化合物としてのヒドロキシエチルメタクリレートイソプロモ酪酸エステルの存在で実施されたものである、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の分散剤。

【請求項 12】

反応が $20 \sim 110$ の温度範囲内で行われたものである、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の分散剤。 10

【請求項 13】

ブロックコポリマーが、固体-懸濁液に対して $0.01 \sim 5$ 質量%の量で使用されている、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の分散剤。

【請求項 14】

固体-懸濁液が碎石、ケイ酸塩粉、白亜、粘土、磁器スリップ、タルク、顔料及びカーボンブラックの群から選択される無機粒子を含有する、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の分散剤。

【請求項 15】

固体-懸濁液が有機粒子を含有する、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の分散剤。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ(アルキレンオキシド)-化合物(A)とエチレン系不飽和モノマー-化合物(B)との重合により製造されたものであるブロックコポリマーの、特に水硬性結合剤、例えばセメント、石灰、セッコウ又は硬セッコウをベースとする、水性の固体-懸濁液用の分散剤又はノ及び流動剤としての、使用に関する。

【0002】

粉末状の無機物質又は有機物質、例えば水硬性結合剤(セメント、石灰、セッコウ又は硬セッコウ)、碎石、ケイ酸塩粉、白亜、粘土、磁器スリップ(Porzellanschlicker)、タルク、顔料、カーボンブラック又はプラスチック粉末の水性懸濁液中に、それらの加工性、すなわち混練適性、フローアビリティ、噴霧適性、塗布性又はポンパビリティを改善するために、しばしば添加剤が分散剤の形で添加される。これらの添加剤は、粒子の表面上への吸着によりアグロメレート破壊をすることができ、かつ形成された粒子を分散させることができる。これは特に高濃縮された分散液の場合に加工性の明らかな改善をもたらす。 30

【0003】

水硬性結合剤、例えばセメント、石灰、セッコウ又は硬セッコウを含有する建築材料混合物を製造する場合にこの効果は特に有利には利用されうる、それというのも、加工可能なコンシステンシーの達成のためにそれとは別に、その後の水和-もしくは凝固プロセスに必要であるよりも、本質的により多く水が必要とされるからである。凝固した後に徐々に蒸発する水は、建築物の機械的強さ及び安定性を著しく劣悪化する空洞を残す。 40

【0004】

水和に従う過剰の水含分を減少させるため及びノ又は所定の水ノ結合剤-比での加工性を最適化するために、一般的に減水剤又は流動剤と呼ばれ、英語では流動化剤(Superplasticizer)と呼ばれる添加剤が使用される。

【0005】

依然として最も頻繁に使用される流動剤はナフタレン-又はアルキルナフタレンスルホン酸をベースとする重縮合生成物(EP-A 214 412参照)並びにスルホン酸基を有するメラ 50

ミン - ホルムアルデヒド - 樹脂 (ドイツ連邦共和国特許 (DE-PS) 第16 71 017号明細書参照) である。

【 0 0 0 6 】

しかしながらこれらの流動剤は、それらの良好な流動化作用が - 特にコンクリート建築物において - 相対的に高い配量の場合でさえ相対的に短い期間でのみ変わらないという欠点を有する。コンクリート混合物のフローアビリティーのこの悪化は“スランプロス (Slump-Loss)”とも呼ばれる。これは特に、コンクリートの製造とその組み込みとの間に、しばしば長い輸送 - 又は搬送経路を経た結果であるような、より大きな期間が存在する場合に問題をまねく。

【 0 0 0 7 】

さらに製造に制約されて含まれている有毒なホルムアルデヒドの放出は、使用が屋内領域 (コンクリート完成部分品製造又はせっこうボード - 乾燥) においてか又は採鉱もしくはトンネル建設において行われる場合に、顕著な労働衛生上の負荷をまねきうる。

【 0 0 0 8 】

これらの欠点を回避するために、マレイン酸モノエステル及びスチレンをベースとするホルムアルデヒド不含の流動剤も開発された (EP-A 306 449参照)。確かにこれらの添加剤を用いて、十分な期間に亘る高い分散性能 (僅かなスランプロス) が保証されることができ、しかしながらこれらのプラスの性質はこれらの流動剤の水性製剤の貯蔵の際に迅速に失われる。これらの流動剤溶液の僅かな貯蔵安定性は、マレイン酸モノエステルの加水分解のされやすさに起因されうる。

【 0 0 0 9 】

この問題を回避するために、多様な加水分解安定な流動剤が開発された。これら全ての流動剤はエチレン系不飽和カルボン酸 (例えばアクリル酸、メタクリル酸又はマレイン酸もしくはそれらの塩) と重合性末端基 (例えばメタクリレート、アリルエーテル又はビニルエーテル) を有するポリ (アルキレンオキシド) とからなるコポリマーである。ポリマー鎖中へのこれらの長鎖モノマーの組み込みはクシ型の構造を有するポリマーをもたらす (US 5,707,445、EP 1 110 981 A2、EP 1 142 847 A2参照)。

【 0 0 1 0 】

これらのクシ型ポリマーは高い貯蔵安定性に加えて、リグニン - 、ナフタレン - 又はメラミン縮合物 - ベースの流動剤と比較して明らかに改善される有効性にも傑出している。

【 0 0 1 1 】

広く認められた理論に従って流動剤の有効性は2つの異なる効果に基づいている。一方では、流動剤の負に荷電された酸基はカルシウムイオンにより正に荷電されたセメント粒子表面上に吸着する。こうして生じる静電二重層 (ゼータ電位) は粒子間の静電反発をもたらす。しかしながらゼータ電位により引き起こされる斥力は僅かな到達距離を有するに過ぎない (H. Uchikawa, Cement and Concrete Research 27 [1] 37-50 (1997)参照)。

【 0 0 1 2 】

しかしながら、さらに、吸着された流動剤の物理的な存在も、セメント粒子の表面が互いに直接接触しうることを妨げる。この立体反発効果は、上述のクシ型ポリマーの吸着されない側鎖により劇的に増強される (K.Yoshioka, J. Am Ceram. Soc. 80 [10] 2667-71 (1997) 参照)。立体的に制約された反発効果が側鎖の長さにより並びに主鎖あたりの側鎖の数により影響を受けうるということが明らかである。他方では、高すぎる側鎖密度もしくは - 長さは、セメント粒子表面上への吸着を妨害しうる。セメント粒子上への流動剤の吸着度を測定するために、調合水への流動剤の添加後にその有機材料含量が測定される (TOC - 分析)。セメントの攪拌混入及び短い待機時間後に、セメントペーストは圧搾され、かつ集められた間隙水は再度 TOC を用いて分析される。TOC - 値の減少は目下吸着された流動剤の含分に相当する。そのような測定に基づき、流動剤の大部分が吸着しないことを示すことができた。このことは驚くべきことではない、それというのも側鎖は溶液中で伸びているのではなくて、おそらくむしろ球状になって存在するからである。それにより、側鎖に直接隣接しているカルボキシレート基はセメント粒子から空間的に遮蔽され、か

10

20

30

40

50

つ吸着に寄与することができない。さらにまた複数の異なるモノマーのフリーラジカル共重合を経る流動剤の製造は、分子量及び側鎖密度に関して相対的に不均一な生成物をまねく。故に、これらの流動剤の一部がセメント粒子表面上に吸着するのではなく、むしろ間隙水中に溶解されたままであることは驚くべきことではない。短すぎる主鎖又は高すぎる側鎖密度の場合に、例えばセメント粒子表面に近づきうるカルボキシル基の数は不十分でありうる。それに反して僅かな側鎖密度で長すぎる主鎖はセメント粒子を橋かけし、こうしてフロキュレーションを促進しうる。おそらくこれらの吸着されない含分は流動剤の減水能に寄与しない。

【 0 0 1 3 】

既に述べたように、現在の技術水準によるセメント系用のポリマー流動剤は、フリーラジカル重合を経て製造されるクシ型構造を有するコポリマーである。これら全ての生成物は、ポリマー分子当たりの側鎖の数に関して及び分子量に関して高い不均一性に傑出している。しかしながら各使用及び各セメント品種にとって最適な分子量及びポリマー分子当たりの最適な数の側鎖が存在することは公知である。故に、この最適条件から外れる生成物の全ての成分は生成物の有効性を低下させるか、もしくはより高い配量を必要にする。

【 0 0 1 4 】

故に、技術水準の挙げられた欠点を有しないだけでなく、高められた生成物均一性及びあまり有効でない成分の僅かな含分に基づいて、水性の固体 - 懸濁液用の分散剤もしくは流動剤として明らかに改善された作用を有するポリマー化合物を提供するという課題が本発明の基礎となっていた。

【 0 0 1 5 】

この課題は、ポリ(アルキレンオキシド) - 化合物(A)と少なくとも1つのエチレン系不飽和モノマー - 化合物(B)との重合により製造されたものであるブロックコポリマーの使用により解決された。

【 0 0 1 6 】

意外なことに、好ましくは末端位でグラフトされた付着ブロック(Haftblock)を有するポリ(オキシアルキレン)鎖のみからなるブロックコポリマーはクシ型コポリマーをベースとする従来の流動剤よりも、同じ配量で明らかにより良好な減水能を示す。付着ブロックの変性によりさらにまたスランブロスも従来の流動剤と比較して低下されることができ、このことは同様に予測不可能であった。

【 0 0 1 7 】

本発明により使用されるブロックコポリマーは、ポリ(アルキレンオキシド) - 化合物(A)とエチレン系不飽和モノマー - 化合物(B)との重合により製造されたものである、異なる化学組成の少なくとも2つのポリマー構成要素からなる。

【 0 0 1 8 】

構造 A - B のブロックコポリマー、すなわち、厳密にはポリ(アルキレンオキシド) - 化合物(A)から形成されるブロック A 及び厳密には1つ又はそれ以上の異なるエチレン系不飽和モノマー化合物(B)から形成されるブロック B を有するブロックコポリマーが特に好ましい。

【 0 0 1 9 】

ブロックコポリマーの製造は好ましくは、ポリ(アルキレンオキシド) - 化合物(A)の構成要素Zで置換された末端上にグラフトさせることにより行われ、その際にモノマー - 化合物(B)はラジカル重合、アニオン重合又はカチオン重合される。構成要素Zはその際に重合開始剤の機能を引き受ける。この際にラジカル重合、特に制御されたもしくはリビングラジカル重合の技法が好ましい、それというのもこれらは多数の異なる官能基及び溶剤を許容するからである。“原子移動ラジカル重合(Atom Transfer Radical Polymerisation)”、以下に A T R P と略す、の方法が極めて特に好ましいと見なされうる。

【 0 0 2 0 】

本発明により使用されるポリ(アルキレンオキシド) - 化合物(A)はこの際に一般式 I

10

20

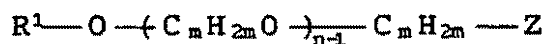
30

40

50

【 0 0 2 1 】

【 化 1 】



(I)

に相当し、その際に R^1 は次の意味を表す：水素原子、炭素原子 1 ~ 20 個を有する脂肪族炭化水素基、炭素原子 5 ~ 12 個を有する脂環式基又は炭素原子 6 ~ 14 個を有するアリール基、前記基は場合によりさらに置換されていてよい。添え字については次のことがあてはまる： $m = 2 \sim 4$ 並びに $n = 1 \sim 250$ 、その際に m は好ましくは 2 又は 3 の値及び n は好ましくは 5 ~ 250 の値及びさらに著しく好ましくは 20 ~ 135 の値を取ることができる。

10

【 0 0 2 2 】

シクロペンチル - 又はシクロヘキシル基が好ましいシクロアルキル基とみなされうるものであり、さらにヒドロキシル基、カルボキシル基又はスルホン酸基により特に置換されていてよいフェニル基又はナフチル基が好ましいアリール基とみなされうる。

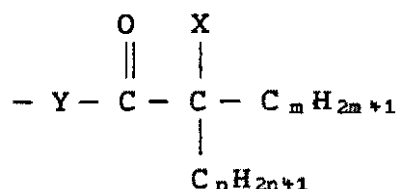
【 0 0 2 3 】

式 I 中の構成要素 Z は本発明の範囲内で次の意味を表すことができる：Z は一般式 I I

20

【 0 0 2 4 】

【 化 2 】



30

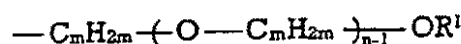
(III)

で示される 2 - ハロゲン - アルキルカルボン酸 - 誘導体から誘導されることができる。この際に $X = Cl$ 、 Br 又は I 、 $m = 1 \sim 4$ 及び $n = 0$ 、1 又は 2 であってよく、その際に $m = 1$ 及び $n = 0$ 又は 1 が好ましい。Y は O 又は NR^2 であってよく、かつ R^2 は H、炭素原子 1 ~ 12 個を有するアルキル基又は炭素原子 6 ~ 14 個を有するアリール基並びに

【 0 0 2 5 】

【 化 3 】

40



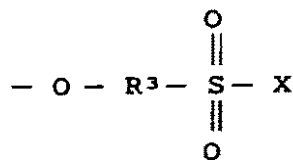
を表してよく、その際に R^1 、 m 及び n は前記の意味を表す。 $R^2 = H$ 、 CH_3 又は C_2H_5 が特に好ましい。

【 0 0 2 6 】

Z はさらに式 I V :

【 0 0 2 7 】

【化 4】



(IV)

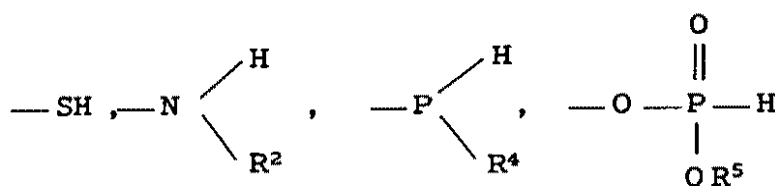
によるアリアルスルホニルハロゲン化物 - 誘導体から誘導されることができる。この際に X は再び Cl 又は Br、好ましくは Cl を表す。R³ は炭素原子 6 ~ 14 個を有する芳香族基、好ましくはフェニル基又はナフチル基であってよく、前記基はさらにハロゲンニル基、ヒドロキシシル基、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシシル基、C₁ ~ C₁₂ - ジアルキルアミノ基又はカルボキシシル基により置換されていてよい。

【0028】

構成要素 Z は最後に本発明の範囲内でさらに一般式 V

【0029】

【化 5】

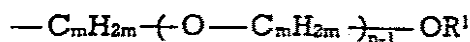


(V)

によるチオール、第二アミン、ホスフィン又は亜リン酸誘導体の形の連鎖移動する基を表してよく、その際に R⁴ = H、C₁ ~ C₁₂ - アルキル基、C₅ ~ C₈ - シクロアルキル基、場合によりヒドロキシシル基、カルボキシシル基又はスルホン酸基により置換された C₈ ~ C₁₄ - アリール基又は

【0030】

【化 6】



であり、かつ R⁵ = C₁ ~ C₁₂ - アルキル、C₆ ~ C₁₄ - アリール又は

【0031】

【化 7】



であり、かつ R¹、R²、m 及び n は前記の意味を表す。好ましいアルキル基はメチル又はエチルであり、好ましいシクロアルキル基はシクロペンチル又はシクロヘキシルであり、かつ好ましいアリール基はフェニル又はナフチルである。

【0032】

ポリ(アルキレンオキシド) - 化合物 (A) の製造は、一般式 II のハロゲン - アルキルカルボン酸又は式 III のアリアルスルホニルハロゲン化物と相応するポリ(アルキレンオキシド) - 誘導体 (例えばモノアルキルエーテル) との反応により公知方法に従って行われ、その際にポリ(アルキレンオキシド) - 化合物 (A) はマクロ開始剤(Makroinit

10

20

30

40

50

iator)とみなされうる。

【0033】

Zが連鎖移動する基である場合に、ポリ(アルキレンオキシド)-化合物(A)は、従来のラジカル重合の範囲内でモノマー-成分(B)と反応される高分子連鎖移動剤ともみなされうる。公知方法に従って実施されることができるこの合成経路の場合に、構成要素Zは、ラジカル重合の範囲内で連鎖移動剤として機能することができる基である。その高い連鎖移動速度に基づいて、この際にチオール基が好ましくは使用される。相応する-官能化されたポリ(アルキレンオキシド)の合成は一般的な技術水準に相応する。

【0034】

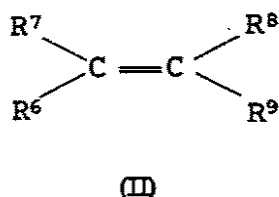
本発明により使用されるブロックコポリマーを製造するためには、ポリ(アルキレンオキシド)-化合物(A)は、ブロックBを形成する少なくとも1つのエチレン系不飽和モノマー-化合物(B)と反応される。“ブロック”という呼称は、本発明により使用されるブロックコポリマーの場合に、ポリ(アルキレンオキシド)-化合物(A)から誘導されるブロックA以外の化学組成を有するポリマー構成要素のことを意味する。ブロックBは、1つのモノマー品種からのみ構成されているホモポリマー並びに複数のモノマー品種からなるコポリマーであってよい。複数のモノマー品種が使用される場合には、これらは技術水準に従って好ましくはATRPを用いて、ランダムにか、ブロックでか又はしかしまたランダムな中間帯域を有してブロックで重合されることができる。ポリマー鎖に沿った勾配状の構成も可能である。

【0035】

さらにATRPは分枝鎖状のポリマー鎖の構成も可能にする。故に本発明により使用されるブロックコポリマーは線状又は分枝鎖状のブロックBを有してよい。好ましくは本発明によるブロックコポリマーは、1つのモノマー品種から構成されている線状のブロックB、ランダムに構成されたコポリマーからなる線状のブロックB、又はランダムに構成されたコポリマーからなる分枝鎖状のブロックBを表す。モノマーとして、(ラジカル)重合性のエチレン系不飽和化合物、特に一般式(II)：

【0036】

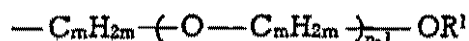
【化8】



で示されるアクリレート、メタクリレート及びスチレン誘導体が適している。R⁶及びR⁷は、H、CH₃、COOH又はそれらの塩、COOR¹⁰又はCONR¹⁰R¹⁰であってよく、その際にカルボン酸-塩として好ましくはアルカリ金属塩(ナトリウム、カリウム)、アルカリ土類金属塩(カルシウム)又はアンモニウム塩が使用され、かつR¹⁰ = H、C₁~C₁₂-アルキル、C₁~C₁₂-ヒドロキシアルキル、

【0037】

【化9】

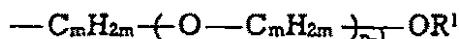


であり、並びにR¹、m及びnは前記に示された意味を表す。R⁶及びR⁹は式II中で一緒になって-O-CO-O-であってよいので、相応するモノマーは無水マレイン酸から誘導される。R⁸はH、CH₃又はCH₂-COOR¹⁰であってよく、その際にR¹⁰は前記の意味を表す。R⁹は、COOR¹⁰、置換されていてよいC₆~C₁₄-アリ

ール基又は OR^{11} を表してよく、その際に $R^{11} = \text{アセチル}$ 又は

【0038】

【化10】



であり、かつ R^1 、 R^{10} 、 m 及び n は前記の意味を表す。

【0039】

本発明により製造されるブロックコポリマーのためには好ましくは、 R^6 及び $R^7 = H$ であるか又は R^6 及び R^9 は一緒になって $O-CO-O$ であり、 $R^8 = H$ 、 CH_3 又は CH_2-COOR^{10} であり、かつ $R^9 = COOR^{10}$ 又は場合によりヒドロキシ基、カルボキシ基又はスルホン酸基で置換されたフェニル基であるモノマー - 化合物が使用される。好ましくは R^6 及び $R^7 = H$ であり、 $R^8 = H$ 、 CH_3 であり、かつ $R^9 = COOR^{10}$ であり、かつ極めて特に好ましくは R^6 及び $R^7 = H$ であり、 $R^8 = H$ 、 CH_3 であり、 $R^9 = COOH$ もしくはそれらの塩又は $COOR^{12}$ であり、並びに $R^{12} = t$ -ブチル又は $C_1 \sim C_6$ -ヒドロキシアルキルである。

【0040】

さらに好ましい一実施態様によれば、モノマー - 化合物 (B) に付加的にさらにいわゆるイニマー (Inimere) がブロック B 中へ共に重合導入される場合に、本発明により使用されるブロックコポリマーのブロック B 中へ意図的に分枝鎖が導入されることができ。イニマーは、重合性のエチレン系不飽和二重結合並びに ATRP の意味で開始するように作用させることができる基を有する化合物であると理解される。特に適しているイニマーはヒドロキシ官能化されたモノマー、例えばヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) と、ATRP - 開始剤、例えば 2 - ハロゲンプロピオン酸又は 2 - ハロゲンイソ酪酸とのエステル化により製造される。

【0041】

さらにスチレンのスルホ塩素化により製造されるイニマーを本発明による製造の際に使用することも可能である。

【0042】

本発明により製造されるブロックコポリマーの製造は - 既に記載されたように - 公知方法に従って行われ、その際にラジカル重合及び特に ATRP が好ましいとみなされう。

【0043】

好ましい一実施態様によれば反応は溶剤に依存して $20 \sim 110$ の温度範囲内で行われる。非プロトン性溶剤中で又は塊状重合の場合に、 $50 \sim 110$ 、好ましくは $60 \sim 90$ の温度がとりわけ使用される。プロトン性溶剤中、特に水中で、重合は場合により既に 20 で始まる。

【0044】

ポリ(アルキレンオキシド) - 化合物 (A) 対モノマー - 化合物 (B) の量比は幅広い範囲内で変動されうが、しかしこの (A) 対 (B) の質量比を $1:5 \sim 1:300$ 、特に $1:15 \sim 1:80$ に調節することが特に有利であることが判明している。

【0045】

ATRP の分野の当業者に公知であるように、触媒として、(たいてい多座の) 配位子により錯化され、かつ (少なくとも部分的に) 溶解される低い酸化状態の遷移金属のハロゲン化物又は酸化物が使用される。最も一般に使われているのは、酸化銅 (I)、塩化銅 (I) 又は臭化銅 (I)、塩化鉄 (II) 又は硫酸鉄 (II) 並びに塩化ニッケル (II) 又は臭化ニッケル (II) である。配位子としてたいてい 2, 2 - ビピリジン (場合により置換もされる)、ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA)、トリス (2 - ジメチルアミノエチル) アミン、トリフェニルホスフィン又は 2 - ピリジンアルデヒドと第一アミンとからなるシッフ塩基が使用される。 $Cu(I)$ 塩の錯化のためにはとりわけ二座の配位子の場合に 2 モル当量又は三座もしくは四座の配位子の場合に 1 モル当量が使用される。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

フリーラジカル重合を経て本発明により使用されるブロックコポリマーの製造が行われる場合には、常用のアゾ - 又はペルオキシ開始剤が用いられることができる。

【 0 0 4 7 】

本発明により提案されるブロックコポリマーは水性の固体 - 懸濁液用の流動剤もしくは分散剤として卓越して適しており、その際にブロックコポリマーは好ましくは固体 - 懸濁液の質量に対して 0 . 0 1 ~ 5 質量 % の量で使用される。この際に固体 - 懸濁液は碎石、ケイ酸塩粉、白亜、粘土、磁器スリップ、タルク、顔料及びカーボンブラックの群から選択される無機粒子又は例えばプラスチック粉末のような有機粒子を含有してよい。セメント、石灰、セッコウ及び硬セッコウをベースとする水性の結合剤 - 懸濁液のための本発明により提案されるブロックコポリマーの使用が特に好ましいとみなされうる。この際にブロックコポリマーはクシ型コポリマーをベースとする従来の流動剤よりも、同じ配量で明らかにより良好な減水能を示す。そのうえブロックコポリマーの本発明による使用の際に従来の流動剤と比較して低下されたスランブロスも確認されることができる。

10

【 0 0 4 8 】

次の例は本発明をより詳細に具体的に示すはずである。

【実施例】

【 0 0 4 9 】

A) 式 I によるポリ (アルキレンオキシド) - 化合物 (A) (A T R P - マクロ開始剤) の製造
製造方法としてカルボン酸での共沸エステル化を使用した。

20

【 0 0 5 0 】

このために二つ口フラスコには攪拌機、水分離器及び還流冷却器が取り付けられる。フラスコを、相応するポリ (アルキレンオキシド) - モノアルキルエーテル 0 . 1 mol、ブロモイソ酪酸もしくはブロモプロピオン酸 0 . 5 mol、p - トルエンスルホン酸 0 . 0 0 5 mol 及びトルエン 5 0 m l で充填する。反応混合物を、水がもはや分離されなくなるまで、攪拌しながら還流加熱する。

【 0 0 5 1 】

引き続きメタノール 5 0 0 m l を添加し、G C、H P L C 又は D C を用いて遊離カルボン酸がもはや反応混合物中に検出可能ではなくなるまで、攪拌しながら還流加熱する。過剰のメタノールを、ブロモイソ酪酸もしくはブロモプロピオン酸の形成されたメチルエステルと一緒に蒸留により除去する。蒸留残留物は所望の A T R P - マクロ開始剤からなる。さらなる精製工程は一般的に不要である。

30

【 0 0 5 2 】

この規定により次の A T R P - マクロ開始剤を合成した：
以下の平均分子量を有するポリエチレングリコールモノメチルエーテルから出発する

- a) 相応するブロモイソ酪酸エステル (1) 5 0 0 g / mol
- b) 相応するブロモイソ酪酸エステル (2) 1 1 0 0 g / mol
- c) 相応するブロモプロピオン酸エステル (3) 2 0 0 0 g / mol
- d) 相応するブロモプロピオン酸エステル (4) 5 0 0 0 g / mol

40

B) A T R P による本発明による多様なブロックコポリマーの製造

“ 原子移動ラジカル重合 ” を、気密な攪拌機、冷却器、窒素導入管及び真空接続部を備えていた三つ口フラスコ中で行った。モノマーとして t - ブチルメタクリレートを使用し、これは前もって塩基性酸化アルミニウムからなる床に通する過により防止剤不含有にしておいた。

【 0 0 5 3 】

まず最初にそれぞれのマクロ開始剤 (1 ~ 4) を溶解させ、かつ錯化剤としてのペンタメチルジエチレントリアミン (P M D E T A) 並びに t - ブチルメタクリレート (t - B M A) と一緒にフラスコ中に装入した。装置及び反応混合物に、引き続き真空を数回適用し、その後その都度窒素でフラッシングすることにより酸素不含有にした。引き続き塩

50

化銅（Ⅰ）を触媒として添加し、再度酸素不含にした。出発物質の量は第１表から引き出されることができる。

【００５４】

引き続いて反応混合物を撈拌しながら 90 に 2 時間加熱した。2 時間後、高粘度の反応混合物を冷却し、未反応のモノマーの痕跡を真空中で留去した。

【００５５】

こうして得られた本発明によるブロックコポリマーをジオキサン中に溶解させ、硫酸 5 g と混合し、還流下に 2 時間撈拌した。この際に、気体状イソブチレンの脱離下に *t*-ブチルエステル基が開裂することになり、かつカルボン酸基が形成される。ガス発生を終了後にジオキサンを蒸留により除去した。得られた本発明によるブロックコポリマーを 3 倍量の水中に溶解させ、その際に pH - 値を NaOH 水溶液を用いて 8 に調節した。溶液の固体含量の正確な確定を、加熱可能なはかり上で 130 で質量一定になるまで水を蒸発させることにより行った。

10

【００５６】

平均分子量を、GPC を用いて決定した。移動相としてその際に 5 % ギ酸アンモニウム水溶液 80 体積 % 及びアセトニトリル 20 体積 % からなる混合物を使用した。HEMA - カラムを固定相として使用し、かつ RI - 検出での校正を、多様なポリエチレングリコール標準を用いて行った。合成されたポリマーはコポリマーであるので、ポリエチレングリコール校正を通じて決定された分子量は現実の値からいくらか離れうる。

【００５７】

20

それぞれの重合バッチの化学量論並びに GPC を用いて決定された平均分子量及び多分散性は第１表に示されている。

【００５８】

【表 1】

第1表：線状のブロックコポリマー

マクロ 開始剤 No.	マクロ 開始剤		t-BMA		CuCl		PMDETA		生成物 No.	M _w 加水分解後 [g/mol]	M _w /M _n 加水分解後
	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]			
1	0,046	30	0,25	35	0,046	4,51	0,046	8,1	1-1	1260	1,18
1	0,031	20	0,46	65	0,031	3,04	0,031	5,5	1-2	2150	1,29
1	0,015	10	0,46	65	0,015	1,47	0,015	2,6	1-3	3580	1,33
2	0,032	40	0,32	45	0,032	3,14	0,033	5,6	2-1	2470	1,32
2	0,024	30	0,49	70	0,024	2,35	0,024	4,2	2-2	4360	1,18
2	0,016	20	0,63	90	0,016	1,57	0,016	2,7	2-3	5100	1,20
3	0,021	45	0,21	30	0,021	2,06	0,021	3,7	3-1	4490	1,36
3	0,011	24	0,42	60	0,011	1,08	0,011	1,9	3-2	6300	1,24
3	0,0056	12	0,42	60	0,006	0,55	0,006	1	3-3	9280	1,09
4	0,0106	55	0,32	45	0,011	1,04	0,011	1,9	4-1	9160	1,27
4	0,0053	27	0,28	40	0,005	0,52	0,005	0,9	4-2	10660	1,23
4	0,0053	27	0,42	60	0,005	0,52	0,005	0,9	4-3	13530	1,29

【0059】

さらにイニマーの使用により分枝鎖状ポリメタクリル酸ブロックを有する本発明によるブロックコポリマーも合成した。反応操作を前記のように行い、ただしここでマクロ開始剤(2)に付加的にイニマーとしてヒドロキシエチルメタクリレートイソプロモ酪酸エステルを添加した。さらなる後処理を前記のように行った。

【0060】

それぞれの重合バッチの化学量論並びにGPCを用いて決定された平均分子量及び多分散性は第2表に示されている。

【 0 0 6 1 】

【表 2】

第2表: 分枝鎖状のポリ(メタクリル酸)ブロックを有するブロックコポリマー

マクロ 開始剤 No.	マクロ 開始剤 [mmol] [g]	イニマー [mmol] [g]	t-BMA [mol] [g]	CuCl [mmol] [g]	PMDETA [mmol] [g]	生成 物 No.	M _n 加水分解後 [g/mol]	M _w /M _n 加水分解 後
2	5 6,3 4	5 1,4	0,35 50	10 1	10 1,7	2-4	20750	1,29
2	20 25	20 5,6	0,35 50	40 4	40 6,9	2-5	6000	1,27

【 0 0 6 2 】

C) 減水能を決定するためのセメントペースト試験

セメントペーストに前記の本発明によるブロックコポリマーを混合することにより、減水能を、商業的に入手可能なコンクリート添加剤Glenium^(R)-27と比較して試験した。Glenium^(R)-27はポリエチレングリコール - 側鎖を有するポリメタクリル酸からなるランダムに構成されているクシ型ポリマーである。側鎖は約 1 1 0 0 g/mol の平均分子量を有する。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

減水能の試験のために、タイプ “ Almendingen 32.5 NW-HS ” のセメントを水と $w/z = 0.32$ の比で混合し、かつそれぞれのコンクリート添加剤 (Glenium^(R)-27もしくは前記の本発明によるブロックコポリマーの1つ)を0.2質量% 固体/セメントの配量で(第3表参照)添加した。

【 0 0 6 4 】

ミニ - スランプ - 尺度を決定するために、円錐台 ($D/d/H = 40/20/60$ mm) を使用する。小さな上置き漏斗 (Aufsetztrichter) を用いて、円錐台に結合剤ペーストを圧縮作用なしに充填し、かつ突き出ているペーストをぬぐい取る。円錐を取り除いた後に流動の程度を決定する。

10

【 0 0 6 5 】

第3表には、多様なセメントペースト - 広がり試験の結果がまとめられている。

【 0 0 6 6 】

【表3】

第3表: Almendingen 32,5 NW-HS を用いる
セメントペースト-広がり試験の結果

コンクリート添加剤 呼称	セメント に対する配量 [質量%]	W/Z	広がり の程度 [cm]
なし	0	0,32	硬すぎる
Glenium [®] -27	0,2	0,32	14,8
1-1	0,2	0,32	9,8
1-2	0,2	0,32	12,3
1-3	0,2	0,32	14,7
2-1	0,2	0,32	17,5
2-2	0,2	0,32	16,8
2-3	0,2	0,32	16,5
2-4	0,2	0,32	17,0
2-5	0,2	0,32	16,9
3-1	0,2	0,32	17,1
3-2	0,2	0,32	17,6
3-3	0,2	0,32	16,7
4-1	0,2	0,32	17,8
4-2	0,2	0,32	17,2
4-3	0,2	0,32	16,3

20

30

(1) (500 g/molの分子量を有するポリエチレングリコールモノメチルエーテル)をベースとするポリマーを除いて、全ての他の本発明によるブロックコポリマーはGlenium^(R)-27よりもセメントペースト中で残らずより良好な流動化作用を示す。

40

【 0 0 6 7 】

D) 減水能を決定するため及び30minの期間に亘るフローアビリティーを得るためのモルタル試験

試験の実施を(DIN EN 1015-3)に従って行った。

セメントとしてScheiklingen CEM II 42.5 Rを使用した。

【 0 0 6 8 】

【表 4】

第 4 表： CEM II 42.5 R Schelklingen を用いる
モルタル広がり試験の結果

コンクリート添加剤 呼称	配量 [質量%]	w/z [kg / kg]	s/z [kg / kg]	広がり の程度 (cm)	
				4 min	30 min
Glenium®-27	0,2	0,47	2,7	24,2	24,3
2-1	0,2	0,45	2,7	24,0	22,9
2-2	0,2	0,45	2,7	25,2	24,3
2-3	0,2	0,45	2,7	24,7	24,0
1-2	0,2	0,45	2,7	22,8	21,8
2-4	0,2	0,45	2,7	26,7	24,4
2-5	0,2	0,45	2,7	27,8	25,7

10

【 0 0 6 9 】

結果は明らかに、本発明により使用されるブロックコポリマーがより僅かな含水量 / w / z = 0 . 4 5) の場合でさえ、w / z = 0 . 4 7 の場合のGlenium (^R) -27よりも通例
より良好に流動化することを示す。良好な流動化作用は、少なくとも 3 0 min の期間に亘
りほぼ変わらずに得られたままである。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 4 B 24/32 Z

(74)代理人 100094798

弁理士 山崎 利臣

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(73)特許権者 390009368

エボニック ゴルトシュミット ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング

Evonik Goldschmidt GmbH

ドイツ連邦共和国 エツセン ゴルトシュミットシュトラッセ 100

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74)代理人 100094798

弁理士 山崎 利臣

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 アレクサンダー クラウス

ドイツ連邦共和国 トゥルフトラッヒング ヴェアレンダーシュトラッセ 13

(72)発明者 クリスティアン フープシュ

ドイツ連邦共和国 グムント ドルフシュトラッセ 14

(72)発明者 ゲルハルト アルブレヒト

ドイツ連邦共和国 タッハーティング イェーガーヴェーク 7アー

(72)発明者 ハラルト グラッスル

ドイツ連邦共和国 シェーナウ ウンターシュタイナー シュトラッセ 18

(72)発明者 アンゲリカ ハルトル

ドイツ連邦共和国 タッハーティング フィードラーシュトラッセ 3

(72)発明者 シュテファニー ショイル

ドイツ連邦共和国 トロストベルク リンダッハー シュトラッセ 43

(72)発明者 アルフレート ケルン

ドイツ連邦共和国 キルヒヴァイダッハ リングシュトラッセ 24

審査官 和田 勇生

(56)参考文献 特開2000-159555(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 293/00

C04B 24/26

C04B 24/32