

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6249630号
(P6249630)

(45) 発行日 平成29年12月20日 (2017.12.20)

(24) 登録日 平成29年12月1日 (2017.12.1)

(51) Int.Cl.

F I

CO8F 290/06	(2006.01)	CO8F 290/06	
CO4B 24/26	(2006.01)	CO4B 24/26	B
CO4B 28/02	(2006.01)	CO4B 24/26	E
BO1F 17/52	(2006.01)	CO4B 24/26	F
BO1F 17/42	(2006.01)	CO4B 24/26	H

請求項の数 10 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-100031 (P2013-100031)
 (22) 出願日 平成25年5月10日 (2013.5.10)
 (65) 公開番号 特開2014-218618 (P2014-218618A)
 (43) 公開日 平成26年11月20日 (2014.11.20)
 審査請求日 平成28年2月5日 (2016.2.5)

前置審査

(73) 特許権者 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (74) 代理人 100122471
 弁理士 初井 孝文
 (72) 発明者 篠倉 智則
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒内
 (72) 発明者 富田 高史
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒内
 審査官 三原 健治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共重合体とその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)と、一般式(2)で表される加水分解性モノマー(b)由来の構造単位(II)とを含む共重合体であって、

該共重合体を構成する全構造単位中の該構造単位(II)の含有割合が15mol%~42mol%である、

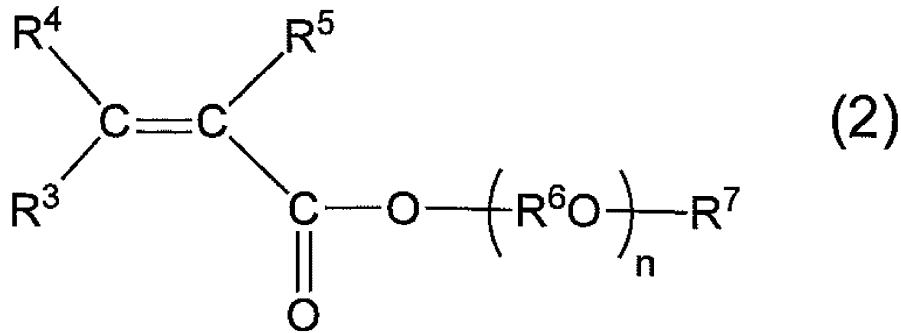
共重合体。

【化1】



(一般式(1)中、Yは炭素数2~10のアルケニル基を表し、R¹Oは炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上を表し、R²は水素原子または炭素数1~18のアルキル基を表し、mはオキシアルキレン基の平均付加モル数であって5.5~30.0である。)

【化 2】



10

(一般式(2)中、 R^3 、 R^4 、 R^5 は水素原子または炭素数1~18のアルキル基を表し、 $R^6\text{O}$ は炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上を表し、 R^7 は水素原子を表し、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって1~500である。)

【請求項 2】

前記一般式(1)中、 Y が炭素数4~5のアルケニル基である、請求項1に記載の共重合体。

【請求項 3】

前記一般式(1)中、 Y がメタリル基である、請求項2に記載の共重合体。

20

【請求項 4】

前記一般式(2)で表される加水分解性モノマー(b)が、炭素数2~18のアルキレングリコール(アルキレンオキシド)と(メタ)アクリル酸とのエステル化物である、(ポリ)アルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートである、請求項1から3までのいずれかに記載の共重合体。

【請求項 5】

前記一般式(2)で表される加水分解性モノマー(b)が、ヒドロキシエチルアクリレートである、請求項1から3までのいずれかに記載の共重合体。

【請求項 6】

前記共重合体が、不飽和カルボン酸系単量体(c)由来の構造単位(III)を含む、請求項1から5までのいずれかに記載の共重合体。

30

【請求項 7】

前記不飽和カルボン酸系単量体(c)が(メタ)アクリル酸系単量体である、請求項6に記載の共重合体。

【請求項 8】

請求項1から7までのいずれかに記載の共重合体を含む、分散剤。

【請求項 9】

請求項1から7までのいずれかに記載の共重合体を含む、セメント混和剤。

【請求項 10】

請求項1から7までのいずれかに記載の共重合体とセメントと水を含む、セメント組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、共重合体に関する。詳細には、分散剤、セメント混和剤、セメント組成物などに好適に用い得る共重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

共重合体は、例えば、分散剤、セメント混和剤、セメント組成物、水処理剤、スケール防止剤等の各種用途に用いられている。これらの用途の中でも、セメント混和剤の主成分

50

として、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物から土木・建築構造物等を構築するために欠かすことのできないものとなっている。

【0003】

このような共重合体を含むセメント混和剤は、減水剤等として用いられ、セメント組成物の流動性を高めてセメント組成物を減水させることにより、硬化物の強度や耐久性等を向上させる作用を有する。なお、減水剤としては、従来、ナフタレン系等の減水剤が使用されていたが、これに比べてポリカルボン酸系共重合体等の共重合体を主成分とするセメント混和剤は高い減水性能を発揮できるため、高性能AE減水剤として多くの使用実績を有するに至っている。

【0004】

このようなセメント混和剤として、最近、セメント組成物に対する減水性能（分散性能）に加えて、硬化遅延を改善し、早期に強度を発現できるものが望まれている。例えば、コンクリート2次製品（プレキャストコンクリート製品）は、工場で型枠にコンクリートを流し込んで作られた後、それを現場に運び、そこで組み立てることになるが、生産性の向上や作業の効率化および省力化を図るため、早期に型枠から脱型できることが求められている。また、生コンクリートの分野でも、コンクリートを打設後、速く硬化すれば、次の工程に速やかに移ることができるため、早期に強度が発現できるセメント混和剤の開発が望まれている。しかしながら、従来のセメント混和剤では硬化遅延の度合いが大きく、硬化初期に十分な強度を発現できていない。

【0005】

そこで、炭素数4のアルケニル基を有する不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系モノマー由来の構成単位と、不飽和モノカルボン酸系モノマー由来の構成単位とを含む共重合体を必須とするセメント分散剤（特許文献1参照）、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系モノマー由来の構成単位と、不飽和カルボン酸系モノマー由来の構成単位と、エステル系不飽和モノマー由来の構成単位とを含むセメント混和剤（特許文献2参照）などが開発され、分散性の発現とともに、セメント組成物の硬化遅延の改善や、早期強度の発現が可能となっている。

【0006】

しかしながら、従来の共重合体においては、減水性、早期強度発現性、流動保持性のすべてを同時にバランス良く顕著に発現させることが達成できていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2002-121055号公報

【特許文献2】特開2011-84459号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、減水性、早期強度発現性、流動保持性のすべてを同時にバランス良く顕著に発現できる、分散剤、セメント混和剤、セメント組成物などに好適に用い得る共重合体を提供することにある。また、そのような共重合体を含む分散剤、セメント混和剤、セメント組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の共重合体は、

一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)と一般式(2)で表される加水分解性モノマー(b)由来の構造単位(II)とを含む共重合体であって、

該共重合体を構成する全構造単位中の該構造単位(II)の含有割合が48mol%未満である。

10

20

30

40

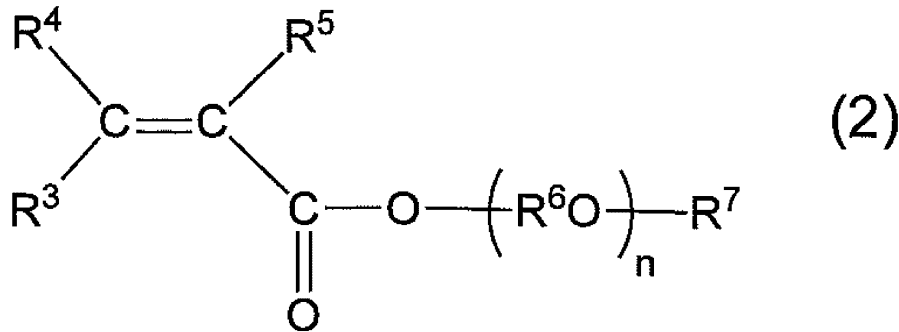
50

【化 1】



(一般式(1)中、Yは炭素数2～10のアルケニル基を表し、R¹Oは炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上を表し、R²は水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表し、mはオキシアルキレン基の平均付加モル数であって55～300である。)

【化 2】



(一般式(2)中、R³、R⁴、R⁵は水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表し、R⁶Oは炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上を表し、R⁷は水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表し、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数であって0～500である。ただし、n=0の場合は、R⁷は炭素数1～18のアルキル基を表す。)

【0010】

好ましい実施形態においては、上記一般式(1)中、Yが炭素数4～5のアルケニル基である。

【0011】

好ましい実施形態においては、上記一般式(1)中、Yがメタリル基である。

【0012】

好ましい実施形態においては、上記一般式(2)で表される加水分解性モノマー(b)がヒドロキシエチルアクリレートである。

【0013】

好ましい実施形態においては、上記共重合体が、不飽和カルボン酸系単量体(c)由来の構造単位(III)を含む。

【0014】

好ましい実施形態においては、上記不飽和カルボン酸系単量体(c)が(メタ)アクリル酸系単量体である。

【0015】

本発明の分散剤は、本発明の共重合体を含む。

【0016】

本発明のセメント混和剤は、本発明の共重合体を含む。

【0017】

本発明のセメント組成物は、本発明の共重合体を含む。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、減水性、早期強度発現性、流動保持性のすべてを同時にバランス良く顕著に発現できる、分散剤、セメント混和剤、セメント組成物などに好適に用い得る共重合体を提供することができる。また、そのような共重合体を含む分散剤、セメント混和剤、セメント組成物を提供することができる。

10

20

30

40

50

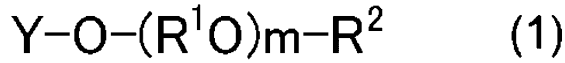
【発明を実施するための形態】

【0019】

共重合体

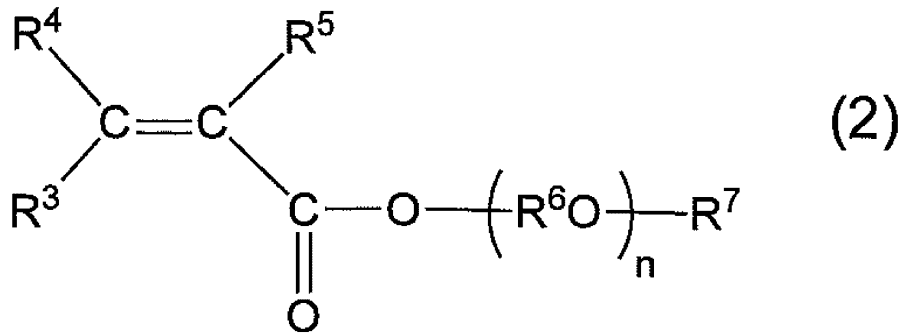
本発明の共重合体は、一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)と一般式(2)で表される加水分解性モノマー(b)由来の構造単位(II)とを含む。

【化3】



(一般式(1)中、Yは炭素数2~10のアルケニル基を表し、R¹Oは炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上を表し、R²は水素原子または炭素数1~18のアルキル基を表し、mはオキシアルキレン基の平均付加モル数であって5.5~30.0である。)

【化4】



(一般式(2)中、R³、R⁴、R⁵は水素原子または炭素数1~18のアルキル基を表し、R⁶Oは炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上を表し、R⁷は水素原子または炭素数1~18のアルキル基を表し、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数であって0~50.0である。ただし、n=0の場合は、R⁷は炭素数1~18のアルキル基を表す。)

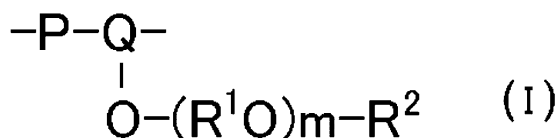
【0020】

本発明の共重合体中には、上記一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)が1種のみ含まれていても良いし、2種以上含まれていても良い。

【0021】

本発明の共重合体中の、上記一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)とは、具体的には、上記一般式(1)中のアルケニル基Yが有する重合性不飽和二重結合が重合によって開裂して単結合となった構造単位である。例えば、アルケニル基Yを、P=Q-で表した場合、上記一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)は一般式(I)で表される。

【化5】



【0022】

上記一般式(1)中、Yは炭素数2~10のアルケニル基を表す。Yは、本発明の効果をより発現できる点で、好ましくは、炭素数2~5のアルケニル基であり、より好ましく

10

20

30

40

50

は、炭素数 4 ~ 5 のアルケニル基であり、さらに好ましくは、炭素数 4 のアルケニル基である。Y としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、3 - ブテニル基、3 - メチル - 3 - ブテニル基、3 - メチル - 2 - ブテニル基、2 - メチル - 3 - ブテニル基、2 - メチル - 2 - ブテニル基、1, 1 - ジメチル - 2 - プロペニル基などが挙げられる。これらの中でも、本発明の効果をより一層発現できる点で、特に好ましくは、アリル基、メタリル基、3 - メチル - 3 - ブテニル基であり、最も好ましくは、メタリル基である。

【0023】

上記一般式(1)中、R¹Oは炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上を表す。R¹Oは、好ましくは、炭素数2~8のオキシアルキレン基の1種または2種以上であり、より好ましくは、炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種または2種以上である。R¹Oとしては、例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシスチレン基などが挙げられる。R¹Oの付加形式としては、例えば、ランダム付加、ブロック付加、交互付加が挙げられる。なお、親水性と疎水性とのバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましい。より具体的には、全オキシアルキレン基100モル%に対し、50モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、70モル%以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましく、90モル%以上がオキシエチレン基であることが特に好ましく、100モル%がオキシエチレン基であることが最も好ましい。

【0024】

上記一般式(1)中、mはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、mは55~300である。mは、好ましくは60~250であり、さらに好ましくは70~200であり、特に好ましくは100~200であり、最も好ましくは120~150である。mが上記範囲内に収まることにより、本発明の共重合体を用いると、コンクリートの凝結遅延を効果的に解消し得る。mが小さいほど、コンクリートの凝結遅延の問題が生じるおそれがあり、また、得られる重合体の親水性が低下して分散性能が低下するおそれがある。mが大きすぎると、共重合反応性が低下するおそれがある。

【0025】

上記一般式(1)中、R²は水素原子または炭素数1~18のアルキル基を表す。炭素数1~18のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基、イソオクチル基、ラウリル基、ステアリル基などが挙げられる。上記一般式(1)中、R²は、これらの中でも、水素原子または炭素数1~5のアルキル基が好ましく、水素原子または炭素数1~3のアルキル基がより好ましく、水素原子またはメチル基がさらに好ましい。

【0026】

不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)としては、例えば、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール、2-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-1-オール、2-メチル-2-プロペン-1-オール等の不飽和アルコールにアルキレンオキシドを1~500モル付加した化合物が挙げられる。

【0027】

不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)としては、具体的には、例えば、ポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、ポリエチレングリコールモノ(3-メチル-2-ブテニル)エーテル、ポリエチレングリコールモノ(2-メチル-3-ブテニル)エーテル、ポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-ブテニル)エーテル、ポリエチレングリコールモノ(1,1-ジメチル-2-プロペニル)エーテル、ポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル)エーテル、ポリエチレンポリプロピレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、1-プロポキシポリエ

10

20

30

40

50

チレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、シクロヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、1-オクチルオキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、ノニルアルコキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、ステアリルアルコキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、ナフトキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル)エーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル)エーテル、1-プロポキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル)エーテル、シクロヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル)エーテル、1-オクチルオキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル)エーテル、ノニルアルコキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル)エーテル、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル)エーテル、ステアリルアルコキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル)エーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル)エーテル、ナフトキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル)エーテルなどが挙げられる。

10

【0028】

本発明の共重合体中には、上記一般式(2)で表される加水分解性モノマー(b)由来の構造単位(II)が1種のみ含まれていても良いし、2種以上含まれていても良い。

20

【0029】

本発明の共重合体中の、上記一般式(2)で表される加水分解性モノマー(b)由来の構造単位(II)とは、具体的には、上記一般式(2)中の重合性不飽和二重結合が重合によって開裂して単結合となった構造単位である。

【0030】

上記一般式(2)中、 R^3 、 R^4 、 R^5 は水素原子または炭素数1~18のアルキル基を表す。炭素数1~18のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、ラウリル基、ステア

30

アリル基などが挙げられる。上記一般式(2)中、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、これらの中でも、水素原子または炭素数1~5のアルキル基が好ましく、水素原子または炭素数1~3のアルキル基がより好ましく、水素原子またはメチル基がさらに好ましい。上記一般式(2)中、特に好ましくは、 R^3 、 R^4 、 R^5 がいずれも水素原子であるか、 R^3 、 R^4 がいずれも水素原子であって R^5 がメチル基である。

【0031】

上記一般式(2)中、 R^6O は炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上を表す。 R^6O は、好ましくは、炭素数2~8のオキシアルキレン基の1種または2種以上であり、より好ましくは、炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種または2種以上である。 R^6O としては、例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシスチレン基などが挙げられる。 R^6O の付加形式としては、例えば、ランダム付加、ブロック付加、交互付加が挙げられる。なお、親水性と疎水性とのバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましい。より具体的には、全オキシアルキレン基100モル%に対し、50モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、70モル%以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましく、90モル%以上がオキシエチレン基であることが特に好ましく、100モル%がオキシエチレン基であることが最も好ましい。

40

【0032】

上記一般式(2)中、*n*はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、*n*は0~500である。*n*は、好ましくは0~300であり、より好ましくは0~100であり、さら

50

に好ましくは0～10であり、特に好ましくは0～3であり、最も好ましくは0～1である。nが上記範囲内に収まることにより、減水性、早期強度発現性、流動保持性のすべてを同時にバランス良く顕著に発現できる、分散剤、セメント混和剤、セメント組成物などに好適に用い得る共重合体を提供することができる。n=0の場合は、R⁷は炭素数1～18のアルキル基を表し、上記一般式(2)で表される加水分解性モノマー(b)は不飽和カルボン酸アルキルエステルとなるが、このような形態であっても、減水性、早期強度発現性、流動保持性のすべてを同時にバランス良く顕著に発現できる、分散剤、セメント混和剤、セメント組成物などに好適に用い得る共重合体を提供することができる。

【0033】

上記一般式(2)中、R⁷は水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表す。炭素数1～18のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基、イソオクチル基、ラウリル基、ステアリル基などが挙げられる。上記一般式(1)中、R⁷は、これらの中でも、水素原子または炭素数1～5のアルキル基が好ましく、水素原子または炭素数1～3のアルキル基がより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基がさらに好ましい。

【0034】

上記一般式(2)で表される加水分解性モノマー(b)として具体的には、例えば、アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物であるアルキル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸アルキルエステル；炭素数2～18のアルキレングリコール(アルキレンオキシド)と(メタ)アクリル酸とのエステル化物である、(ポリ)アルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート；アルコールに炭素数2～18のアルキレングリコールを付加して得られるアルコキシ(ポリ)アルキレングリコールと、(メタ)アクリル酸とのエステル化物である、アルコキシ(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレート；などが挙げられる。これらの中でも、上記一般式(2)で表される加水分解性モノマー(b)としては、ヒドロキシエチルアクリレート(特に、2-ヒドロキシエチルアクリレート)が好ましい。

【0035】

なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」とは、アクリルおよび/またはメタクリルを意味し、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートおよび/またはメタクリレートを意味する。また、本明細書において、「(ポリ)アルキレン」とは、アルキレンおよび/またはポリアルキレンを意味する。

【0036】

上記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数1～30の脂肪族アルコール；シクロヘキサノール等の炭素数3～30の脂環族アルコール；(メタ)アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等の炭素数1～30の不飽和アルコール；などが挙げられる。これらアルコールは、1種のみであっても良いし、2種以上であっても良い。これらのアルコールの中でも、好ましくは、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノールである。

【0037】

上記炭素数2～18のアルキレングリコールとしては、好ましくは炭素数2～8のアルキレングリコールであり、より好ましくは炭素数2～4のアルキレングリコールである。このようなアルキレングリコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、イソブチレングリコール、メチルエチレングリコール、オクチレングリコール、スチレングリコールなどが挙げられ、好ましくはエチレングリコールである。このようなアルキレングリコールは、1種のみであっても良いし、2種以上

10

20

30

40

50

であっても良い。2種以上のアルキレングリコールの場合、付加反応形態としては、ランダム付加、ブロック付加、交互付加などのいずれの形態であってもよい。また、アルキレングリコールの総使用量100モル%に占めるエチレングリコールの割合が、好ましくは50モル%以上であり、より好ましくは70モル%以上であり、さらに好ましくは80モル%以上であり、特に好ましくは90モル%以上であり、最も好ましくは100モル%である。アルキレングリコールの総使用量100モル%に占めるエチレングリコールの割合が上記範囲内に収まることにより、十分な分散性を発揮できる。

【0038】

上記不飽和カルボン酸アルキルエステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルクロトネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネートなどが挙げられる。これらの中でも、重合性と加水分解性の観点から、上記不飽和カルボン酸アルキルエステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。

【0039】

上記(ポリ)アルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート等のアルカンジオールモノ(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート；などが挙げられる。これらの中でも、重合性と加水分解性の観点から、ヒドロキシエチルアクリレート(特に、2-ヒドロキシエチルアクリレート)、ヒドロキシプロピルアクリレート(特に、2-ヒドロキシプロピルアクリレート)等のヒドロキシアルキルアクリレートが好ましい。

【0040】

上記アルコキシ(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレートとしては、例えば、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}(メタ)アクリレート、メトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート、メトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート；エトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}(メタ)アクリレート、エトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート、エトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート；プロポキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロポキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロポキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}(メタ)アクリレート、プロポキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート、プロポキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート；ブトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}(メタ)アクリレート、ブトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート、ブトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート；ペン

10

20

30

40

50

チルオキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、ペンチルオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ペンチルオキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}(メタ)アクリレート、ペンチルオキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート、ペンチルオキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート；ヘキシルオキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、ヘキシルオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ヘキシルオキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート、ヘキシルオキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート、ヘキシルオキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート；ヘプチルオキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、ヘプチルオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ヘプチルオキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート、ヘプチルオキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート、ヘプチルオキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート；オクチルオキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、オクチルオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、オクチルオキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート、オクチルオキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート、オクチルオキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート；ノニルオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルオキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート、ノニルオキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート、ノニルオキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}(メタ)アクリレート；などが挙げられる。

10

20

【0041】

本発明の共重合体は、不飽和カルボン酸系単量体(c)由来の構造単位(III)が1種のみ含まれていても良いし、2種以上含まれていても良い。

【0042】

不飽和カルボン酸系単量体(c)は、不飽和モノカルボン酸系単量体(c1)であっても良いし、不飽和ジカルボン酸系単量体(c2)であっても良い。なお、不飽和カルボン酸系単量体(c)が不飽和モノカルボン酸系単量体(c1)の場合の不飽和カルボン酸系単量体(c)由来の構造単位を(III-1)、不飽和カルボン酸系単量体(c)が不飽和ジカルボン酸系単量体(c2)の場合の不飽和カルボン酸系単量体(c)由来の構造単位を(III-2)とする。

30

【0043】

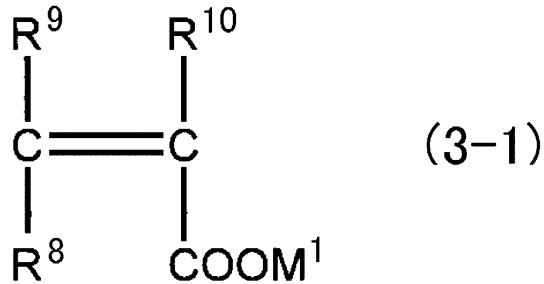
不飽和カルボン酸系単量体(c)は、好ましくは、不飽和モノカルボン酸系単量体(c1)であり、より好ましくは、(メタ)アクリル酸系単量体である。(メタ)アクリル酸系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸およびその塩や誘導体が挙げられ、好ましくは、アクリル酸、アクリル酸塩、メタクリル酸、メタクリル酸塩であり、より好ましくは、アクリル酸、アクリル酸塩である。ここでいう塩は、上記と同様の、金属原子、アンモニウム基、有機アミン基のいずれかである。

40

【0044】

不飽和モノカルボン酸系単量体(c1)は、好ましくは、一般式(3-1)で表される。

【化6】

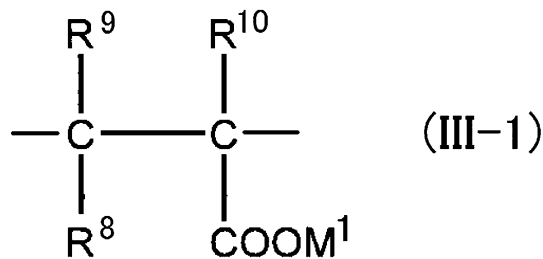


10

【0045】

上記一般式(3-1)で表される不飽和モノカルボン酸系単量体(c1)由来の構造単位(III-1)とは、具体的には、一般式(III-1)で表される。

【化7】



20

【0046】

一般式(3-1)および一般式(III-1)中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} は、同一または異なって、水素原子またはメチル基を表す。

【0047】

本発明の効果をより発現できる点で、一般式(3-1)および一般式(III-1)中、 R^8 と R^9 は、いずれも水素原子であることが好ましく、 R^{10} が水素原子またはメチル基であることが好ましい。

【0048】

一般式(3-1)および一般式(III-1)中、 M^1 は、水素原子、金属原子、アンモニウム基、または有機アミン基を表す。

30

【0049】

上記金属原子としては、任意の適切な金属原子を採用し得る。このような金属原子としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムなどの一価金属原子；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属原子等の二価の金属原子；などが挙げられる。

【0050】

有機アミン基としては、プロトン化された有機アミンであれば任意の適切な有機アミン基を採用し得る。有機アミン基としては、例えば、エタノールアミン基、ジエタノールアミン基、トリエタノールアミン基等のアルコールアミン基や、トリエチルアミン基などが挙げられる。

40

【0051】

不飽和モノカルボン酸系単量体(c1)としては、任意の適切な不飽和モノカルボン酸系単量体を採用し得る。不飽和モノカルボン酸系単量体(c1)としては、好ましくは、(メタ)アクリル酸系単量体が挙げられる。具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、およびこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩などを挙げる事ができる。共重合性の点から、不飽和モノカルボン酸系単量体(c)としては、より好ましくは、(メタ)アクリル酸および/またはこれらの塩(一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩など)が挙げられ、さらに好ましくは、アクリル酸および/またはこれらの塩(一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機

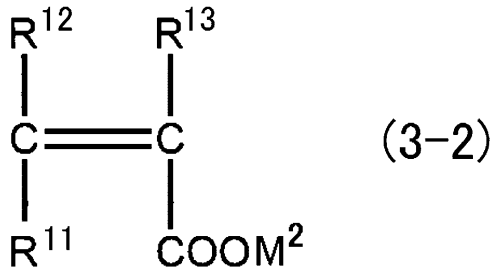
50

アミン塩など)が挙げられる。

【0052】

不飽和ジカルボン酸系単量体(c2)は、好ましくは、一般式(3-2)で表される。

【化8】

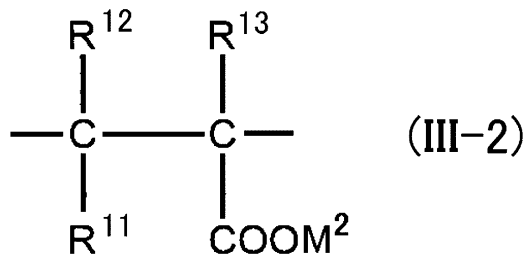


10

【0053】

上記一般式(3-2)で表される不飽和ジカルボン酸系単量体(c2)由来の構造単位(III-2)とは、具体的には、一般式(III-2)で表される。

【化9】



20

【0054】

一般式(3-2)および一般式(III-2)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は、同一または異なって、水素原子、メチル基、または $-(CH_2)_nCOOM^3$ 基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} のいずれか1つのみが $-(CH_2)_nCOOM^3$ 基である。 n は0~2である。

【0055】

一般式(3-2)および一般式(III-2)中、 M^2 および M^3 は、同一または異なって、水素原子、金属原子、アンモニウム基、または有機アミン基を表す。

30

【0056】

上記金属原子としては、任意の適切な金属原子を採用し得る。このような金属原子としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムなどの一価金属原子；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属原子等の二価の金属原子；などが挙げられる。

【0057】

有機アミン基としては、プロトン化された有機アミンであれば任意の適切な有機アミン基を採用し得る。有機アミン基としては、例えば、エタノールアミン基、ジエタノールアミン基、トリエタノールアミン基等のアルコールアミン基や、トリエチルアミン基などが挙げられる。

40

【0058】

不飽和ジカルボン酸系単量体(c2)としては、任意の適切な不飽和ジカルボン酸系単量体を採用し得る。不飽和ジカルボン酸系単量体(c2)としては、具体的には、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、およびこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩などを挙げることができる。不飽和ジカルボン酸系単量体(c2)としては、好ましくは、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、およびこれらの塩(一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩など)が挙げられ、より好ましくは、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、およびこれらの塩(一価金属塩、二価金属塩、アンモニ

50

ウム塩、有機アミン塩など)等の、
、 - 不飽和ジカルボン酸系単量体が挙げられる。

【0059】

本発明の共重合体中の、上記構造単位(I)と上記構造単位(II)との合計の含有割合は、好ましくは50重量%~100重量%であり、より好ましくは60重量%~98重量%であり、さらに好ましくは70重量%~97重量%であり、特に好ましくは80重量%~96重量%であり、最も好ましくは90重量%~95重量%である。本発明の共重合体中の上記構造単位(I)と上記構造単位(II)との合計の含有割合が上記範囲内であれば、減水性、早期強度発現性、流動保持性のすべてを同時にバランス良くより顕著に発現できる、分散剤、セメント混和剤、セメント組成物などに好適に用い得る共重合体を提供することができる。

10

【0060】

本発明の共重合体中の、上記構造単位(I)と上記構造単位(II)との合計の含有割合は、例えば、該共重合体の各種構造解析(例えば、NMRなど)によって知ることができる。また、上記のような各種構造解析を行わなくても、本発明の共重合体を製造する際に用いる各種単量体の使用量に基づいて算出される該各種単量体由来の構造単位の含有割合をもって、本発明の共重合体中の、上記構造単位(I)と上記構造単位(II)との合計の含有割合としても良い。

【0061】

本発明の共重合体中の、上記構造単位(I)と上記構造単位(II)と上記構造単位(III)との合計の含有割合は、好ましくは50重量%~100重量%であり、より好ましくは70重量%~100重量%であり、さらに好ましくは80重量%~100重量%であり、特に好ましくは90重量%~100重量%であり、最も好ましくは95重量%~100重量%である。本発明の共重合体中の上記構造単位(I)と上記構造単位(II)と上記構造単位(III)との合計の含有割合が上記範囲内であれば、減水性、早期強度発現性、流動保持性のすべてを同時にバランス良くより顕著に発現できる、分散剤、セメント混和剤、セメント組成物などに好適に用い得る共重合体を提供することができる。

20

【0062】

本発明の共重合体中の、上記構造単位(I)と上記構造単位(II)と上記構造単位(III)との合計の含有割合は、例えば、該共重合体の各種構造解析(例えば、NMRなど)によって知ることができる。また、上記のような各種構造解析を行わなくても、本発明の共重合体を製造する際に用いる各種単量体の使用量に基づいて算出される該各種単量体由来の構造単位の含有割合をもって、本発明の共重合体中の、上記構造単位(I)と上記構造単位(II)と上記構造単位(III)との合計の含有割合としても良い。

30

【0063】

本発明の共重合体を構成する全構造単位中の構造単位(II)の含有割合は48mol%未満であり、好ましくは1mol%~47mol%であり、より好ましくは5mol%~46mol%であり、さらに好ましくは10mol%~44mol%であり、特に好ましくは15mol%~42mol%であり、最も好ましくは20mol%~40mol%である。本発明の共重合体を構成する全構造単位中の構造単位(II)の含有割合が上記範囲内に収まることにより、減水性、早期強度発現性、流動保持性のすべてを同時にバランス良く顕著に発現できる、分散剤、セメント混和剤、セメント組成物などに好適に用い得る共重合体を提供することができる。

40

【0064】

本発明のセメント混和剤用ポリカルボン酸系共重合体中には、他の単量体(d)由来の構造単位(IV)が1種のみ含まれていても良いし、2種以上含まれていても良い。

【0065】

他の単量体(d)としては、具体的には、例えば、上記不飽和ジカルボン酸系単量体(c2)と炭素原子数1~30のアルコールとのーフエステル、ジエステル類;上記不飽和ジカルボン酸系単量体(c2)と炭素原子数1~30のアミンとのーフアミド、ジアミド類;アルキル(ポリ)アルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸系単量体(c

50

2) とのハーフエステル、ジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸系単量体 (c 2) と炭素原子数 2 ~ 18 のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数 2 ~ 500 のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル類；炭素数 1 ~ 30 のアルコールに炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを 1 ~ 500 モル付加させたアルコキシ (ポリ) アルキレングリコールと (メタ) アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体 (c 1) とのエステル類；(ポリ) エチレングリコールモノメタクリレート、(ポリ) プロピレングリコールモノメタクリレート、(ポリ) ブチレングリコールモノメタクリレート等の、(メタ) アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体 (c 1) への炭素原子数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドの 1 ~ 500 モル付加物類；マレアミド酸と炭素原子数 2 ~ 18 のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数 2 ~ 500 のポリアルキレングリ
 コールとのハーフアミド類；トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、(ポリ) エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、(ポリ) エチレングリコール (ポリ) プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート等の (ポリ) アルキレングリコールジ (メタ) アクリレート類；ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート等の二官能 (メタ) アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の (ポリ) アルキレングリ
 コールジマレート類；ビニルスルホネート、(メタ) アリルスルホネート、2 - (メタ) アクリロキシエチルスルホネート、3 - (メタ) アクリロキシプロピルスルホネート、3 - (メタ) アクリ
 ロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3 - (メタ) アクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4 - (メタ) アクリロキシブチルス
 ルホネート、(メタ) アクリルアミドメチルスルホン酸、(メタ) アクリルアミドエチルスルホン酸、2 - メチルプロパンスルホン酸 (メタ) アクリルアミド、スチレンスルホン
 酸等の不飽和スルホン酸類、およびそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩；メチル (メタ) アクリルアミド等の、不飽和モノカルボン酸系単量体 (b
 1) と炭素原子数 1 ~ 30 のアミンとのアミド類；スチレン、 α - メチルスチレン、ビニルトルエン、*p* - メチルスチレン等のビニル芳香族類；1, 4 - ブタンジオールモノ (メ
 タ) アクリレート、1, 5 - ペンタンジオールモノ (メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサ
 ンジオールモノ (メタ) アクリレート等のアルカンジオールモノ (メタ) アクリレート
 類；ブタジエン、イソプレン、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - クロル - 1, 3 -
 ブタジエン等のジエン類；(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリルアルキルアミド、
 N - メチロール (メタ) アクリルアミド、N, N - ジメチル (メタ) アクリルアミド等の
 不飽和アミド類；(メタ) アクリロニトリル、 α - クロロアクリロニトリル等の不飽和シ
 アン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類；(メタ) アクリル酸ア
 ミノエチル、(メタ) アクリル酸メチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミ
 ノエチル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ) アクリル酸ジブチルア
 ミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族
 類；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類；(メタ) アリルアルコール、グリシジ
 ル (メタ) アリルエーテル等のアリル類；ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート等
 の不飽和アミノ化合物類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエ
 チレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) ア
 リルエーテル、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、等のビニルエーテ
 ル或いはアリルエーテル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、
 ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキ
 サン - ビス - (プロピルアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン - ビス - (ジ
 プロピレンアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン - (1 - プロピル - 3
 - アクリレート)、ポリジメチルシロキサン - (1 - プロピル - 3 - メタクリレート)、
 ポリジメチルシロキサン - ビス - (1 - プロピル - 3 - アクリレート)、ポリジメチルシ
 ロキサン - ビス - (1 - プロピル - 3 - メタクリレート) 等のシロキサン誘導体；などが

10

20

30

40

50

挙げられる。

【0066】

本発明の共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリエチレングリコール換算による重量平均分子量（Mw）が、好ましくは10000～100000であり、より好ましくは20000～80000であり、さらに好ましくは40000～60000である。重量平均分子量（Mw）が上記範囲内にあることにより、減水性、早期強度発現性、流動保持性のすべてを同時にバランス良くより顕著に発現できる、分散剤、セメント混和剤、セメント組成物などに好適に用い得る共重合体を提供することができる。

【0067】

共重合体の製造

本発明の共重合体は、任意の適切な方法によって製造し得る。本発明の共重合体は、好ましくは、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）と加水分解性モノマー（b）とを含む単量体成分の重合を、重合開始剤の存在下で行うことによって製造し得る。また、本発明の共重合体は、例えば、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）の代わりに、アルキレンオキシドを付加する前の不飽和アルコールを用い、これと加水分解性モノマー（b）を重合開始剤の存在下で重合させた後、アルキレンオキシドを付加する方法によっても製造し得る。

【0068】

本発明の共重合体の製造に用い得る不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）、加水分解性モノマー（b）、および、必要に応じて、不飽和カルボン酸系単量体（c）や他の単量体（d）の使用量は、前述した本発明の共重合体を構成する全構造単位中の各単量体由来の構造単位の割合となるように、適宜調整すればよい。好ましくは、重合反応が定量的に進行するとして、前述した本発明の共重合体を構成する全構造単位中の各単量体由来の構造単位の割合と同じ割合で、各単量体を用いればよい。

【0069】

上記単量体成分の重合は、任意の適切な方法で行い得る。例えば、溶液重合、塊状重合が挙げられる。溶液重合の方式としては、例えば、回分式、連続式が挙げられる。溶液重合で使用し得る溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサンの芳香族または脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物；等が挙げられる。

【0070】

上記単量体成分の重合を行う場合は、重合開始剤として、水溶性の重合開始剤、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のパーオキシド；2,2'-アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物；2,2'-アゾビス-2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物；2-カルバモイルアゾイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；などを用い得る。本発明のセメント混和剤用ポリカルボン酸系共重合体を製造するにあたっては、重合開始剤としては、特に、過酸化物を用いることが好ましい。このような過酸化物としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のパーオキシド；などが挙げられる。

【0071】

本発明の共重合体を製造するにあたっては、重合開始剤として、上記過酸化物と還元剤を併用することが好ましい。このような還元剤としては、任意の適切な還元剤を採用し得

10

20

30

40

50

る。例えば、モール塩に代表されるような鉄(II)、スズ(II)、チタン(III)、クロム(II)、V(II)、Cu(II)等の低原子価状態にある金属の塩類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン塩酸塩、ヒドラジン等のアミン化合物およびその塩；亜二チオン酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、ヒドロキシメタンサルフィン酸ナトリウム二水和物；-SH基、-SO₂H基、-NHNH₂基、-COCH(OH)-基を含む有機化合物およびその塩；亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、メタ二亜硫酸塩等のアルカリ金属亜硫酸塩；次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、ヒドロ亜硫酸ナトリウム、次亜硝酸ナトリウム等の低級酸化物およびその塩；D-フルクトース、D-グルコース等の転化糖；チオウレア、二酸化チオウレア等のチオウレア化合物；L-アスコルビン酸(塩)、L-アスコルビン酸エステル、エリソルビン酸(塩)、エリソルビン酸エステル；などが挙げられる。

10

【0072】

上記過酸化物と上記還元剤との組合せとしては、水溶性の過酸化物と還元剤との組合せが好ましく、例えば、過酸化水素とL-アスコルビン酸(塩)との組合せ、過酸化水素とエリソルビン酸(塩)との組合せ、過酸化水素とモール塩との組合せ、過硫酸アンモニウムと亜硫酸水素ナトリウムとの組合せ、過硫酸アンモニウムとL-アスコルビン酸(塩)との組合せが挙げられる。本発明の効果を一層効果的に発現させることができる点で、特に好ましい組合せは、過酸化水素とL-アスコルビン酸(塩)との組合せ、過硫酸アンモニウムとL-アスコルビン酸(塩)との組合せである。

20

【0073】

上記過酸化物の使用量は、単量体成分の合計量に対して、好ましくは0.01モル%~30モル%であり、より好ましくは0.1モル%~20モル%であり、さらに好ましくは0.5モル%~10モル%である。上記過酸化物の使用量が単量体成分の合計量に対して0.01モル%未満であると、未反応の単量体が多くなるおそれがある。上記過酸化物の使用量が単量体成分の合計量に対して30モル%を越えると、オリゴマー部分が多い共重合体が得られるおそれがある。

【0074】

上記還元剤の使用量は、上記過酸化物に対して、好ましくは0.1モル%~500モル%であり、より好ましくは1モル%~200モル%であり、さらに好ましくは10モル%~100モル%である。上記還元剤の使用量が上記過酸化物に対して0.1モル%未満であると、活性ラジカルが十分に発生せず、未反応単量体が多くなるおそれがある。上記還元剤の使用量が上記過酸化物に対して500モル%を越えると、過酸化水素と反応せずに残存する還元剤が多くなるおそれがある。

30

【0075】

上記単量体成分の重合の際には、上記過酸化物と上記還元剤のうちの少なくとも一方が、常に反応系中に存在することが好ましい。具体的には、過酸化物と還元剤を同時に一括投入しないことが好ましい。過酸化物と還元剤を同時に一括投入すると、過酸化物と還元剤が急激に反応するため、投入直後に多量の反応熱が発生して反応制御が困難になり、しかも、その後急激にラジカル濃度が減少するため、未反応の単量体成分が多量に残存するおそれがある。さらに、反応の初期と後半とにおいて、単量体成分に対するラジカル濃度が極端に異なるため、分子量分布が極端に大きくなり、得られる共重合体をセメント混和剤に用いた場合の性能が低下するおそれがある。したがって、例えば、過酸化物と還元剤の両者を滴下等により連続投入する方法や、分割投入する方法など、長時間かけて添加する方法を採用することが好ましい。なお、上記過酸化物と上記還元剤のうちの一方を投入してから、他方の投入を開始するまでの時間は、好ましくは5時間以内、より好ましくは3時間以内である。

40

【0076】

上記単量体成分の重合の際の反応温度としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な反応温度を採用し得る。このような反応温度としては、好ましくは30 ~ 9

50

0 であり、より好ましくは35 ~ 85 であり、さらに好ましくは40 ~ 80 である。重合反応温度が上記範囲を外れると、重合率の低下や生産性の低下をもたらすおそれがある。

【0077】

上記単量体成分の重合の際の重合時間としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な重合時間を採用し得る。このような重合時間としては、好ましくは0.5時間~10時間であり、より好ましくは0.5時間~8時間であり、さらに好ましくは1時間~6時間である。重合時間が上記範囲を外れると、重合率の低下や生産性の低下をもたらすおそれがある。

【0078】

上記単量体成分の反応容器への投入方法としては、任意の適切な方法を採用し得る。このような投入方法としては、例えば、全量を反応容器に初期に一括投入する方法、全量を反応容器に分割若しくは連続投入する方法、一部を反応容器に初期に投入し、残りを反応容器に分割若しくは連続投入する方法等が挙げられる。具体的には、例えば、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)、加水分解性モノマー(b)、不飽和カルボン酸系単量体(c)を用いる場合、単量体(a)の全量とモノマー(b)の全量と単量体(c)の全量とを反応容器に連続投入する方法、単量体(a)の一部を反応容器に初期に投入し、単量体(a)の残りともモノマー(b)の全量と単量体(c)の全量とを反応容器に連続投入する方法、単量体(a)の一部とモノマー(b)の一部とを反応容器に初期に投入し、単量体(a)の残りともモノマー(b)の残りとも単量体(c)の全量とをそれぞれ反応容器に交互に数回に分けて分割投入する方法などが挙げられる。さらに、反応途中で各単量体の反応容器への投入速度を連続的又は段階的に変えて、各単量体の単位時間あたりの投入質量比を連続的又は段階的に変化させることにより、構成単位(I)と構成単位(II)と構成単位(III)との比率が異なる2種以上の共重合体を重合反応中に同時に合成するようにしてもよい。なお、重合開始剤は反応容器に初めから仕込んで良く、反応容器へ滴下しても良く、また目的に応じてこれらを組み合わせても良い。

【0079】

上記単量体成分の重合の際には、連鎖移動剤を用い得る。連鎖移動剤を用いると、得られる共重合体の分子量調整が容易となる。連鎖移動剤は、1種のみを用いても良いし、2種以上を用いても良い。

【0080】

上記連鎖移動剤としては、任意の適切な連鎖移動剤を採用し得る。このような連鎖移動剤としては、具体的には、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、2-メルカプトエタンスルホン酸、n-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ブチルチオグリコレート等のチオール系連鎖移動剤；四塩化炭素、塩化メチレン、プロモホルム、プロモトリクロロエタン等のハロゲン化物；イソプロパノール等の第2級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸、およびその塩(次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等)や、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸、およびその塩(亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム等)の低級酸化物およびその塩；等が挙げられる。

【0081】

所定の分子量の共重合体を再現性良く得るためには、共重合反応を安定に進行させることが重要である。このため、溶液重合を行う場合には、使用する溶媒の25における溶存酸素濃度が、好ましくは5ppm以下であり、より好ましくは0.01ppm~4ppmであり、さらに好ましくは0.01ppm~2ppmであり、特に好ましくは0.01ppm~1ppmである。

【0082】

溶媒の溶存酸素濃度の調整は、反応容器内で行なってもよく、あらかじめ溶存酸素量を調整した溶媒を用いてもよい。溶媒中の酸素を追い出す方法としては、例えば、下記の(1)～(5)の方法が挙げられる。

(1) 溶媒を入れた密閉容器内に窒素等の不活性ガスを加圧充填した後、密閉容器内の圧力を下げることにより、溶媒中の酸素分圧を低くする。窒素気流下で密閉容器内の圧力を下げてもよい。

(2) 溶媒を入れた容器内の気相部分を窒素等の不活性ガスで置換したまま、液相部分を長時間激しく攪拌する。

(3) 容器内に入れた溶媒に、窒素等の不活性ガスを長時間バブリングする。

(4) 溶媒を一旦沸騰させた後、窒素等の不活性ガス雰囲気下で冷却する。

(5) 配管の途中に静止型混合機(スタティックミキサー)を設置し、溶媒を重合反応槽に移送する配管内で窒素等の不活性ガスを混合する。

【0083】

上記のような製造方法によって得られた共重合体は、そのままでも本発明のセメント混和剤用ポリカルボン酸系共重合体として用いることもできるが、取り扱い性の観点から、製造後の反応溶液のpHを5以上に調整しておくことが好ましい。この場合、重合をpH5以上で行ってもよいが、その場合、重合率の低下が起こると同時に共重合性が悪くなるおそれがあるため、pH5未満で重合を行い、重合後にpHを5以上に調整することが好ましい。pHの調整は、例えば、一価金属又は二価金属の水酸化物や炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン；等のアルカリ性物質を用いて行うことができる。

【0084】

本発明の共重合体は、製造によって得られた溶液に対して、必要に応じて、濃度調整を行うこともできる。

【0085】

本発明の共重合体は、溶液の形態でそのまま使用しても良いし、あるいは、カルシウム、マグネシウム等の二価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥させたり、シリカ系微粉末等の無機粉体に担持して乾燥させたりすることにより粉体化して使用しても良い。

【0086】

共重合体の用途

本発明の共重合体は、任意の適切な用途に用い得る。本発明の共重合体は、例えば、水に難溶性の無機物または有機物の分散剤として良好な性能を発揮し得る。本発明の共重合体は、例えば、紙コーティングに用いられる重質または軽質炭酸カルシウム、クレイ等の無機顔料の分散剤；セメント、石炭等の水スラリー用分散剤；などとして良好な性能を発揮し得る。本発明の共重合体は、また、冷却水系、ボイラー水系、海水淡水化装置、パルプ蒸解釜、黒液濃縮釜等でのスケール防止の水処理剤；スケール防止剤；染色助剤や繊維の帯電防止助剤等の繊維処理剤；接着剤；シーリング剤；各種重合体への柔軟性付与成分；洗剤ビルダー；などにも好適に使用することができる。本発明の共重合体は、また、シャンプー、リンス、ボディソープ等の身体用洗剤；繊維加工、建材加工、塗料、窯業等の分野における用途；などにも幅広く応用することが可能である。

【0087】

本発明の共重合体は、各種用途の中でも、セメント混和剤用途に用いることが好適である。この場合、減水性、早期強度発現性、流動保持性のすべてを同時にバランス良く顕著に発現できる。また、コンクリート2次製品(プレキャストコンクリート製品)用のセメント混和剤としても有用である。

【0088】

セメント混和剤

本発明の共重合体は、必要に応じて任意の適切な成分と併せて、本発明のセメント混和剤とすることができる。

【0089】

本発明の共重合体と併せて本発明のセメント混和剤とすることができる成分としては、例えば、セメント分散剤が挙げられる。セメント分散剤を用いる場合、本発明の共重合体とセメント分散剤との配合比（本発明の共重合体／セメント分散剤）は、使用するセメント分散剤の種類、配合条件、試験条件等の違いによって一義的には決められないが、固形分換算での重量割合（重量％）として、好ましくは $1 \sim 99 / 99 \sim 1$ であり、より好ましくは $5 \sim 95 / 95 \sim 5$ であり、さらに好ましくは $10 \sim 90 / 90 \sim 10$ である。セメント分散剤は、1種のみであっても良いし、2種以上であっても良い。

【0090】

セメント分散剤としては、例えば、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤、分子中にポリオキシアルキレン鎖とカルボキシル基とを有するポリカルボン酸系分散剤などが挙げられる。

10

【0091】

本発明のセメント混和剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な他のセメント添加剤（材）を含有することができる。このような他のセメント添加剤（材）としては、例えば、水溶性高分子物質、高分子エマルジョン、遅延剤、早強剤・促進剤、鉱油系消泡剤、油脂系消泡剤、脂肪酸系消泡剤、脂肪酸エステル系消泡剤、オキシアルキレン系消泡剤、アルコール系消泡剤、アミド系消泡剤、リン酸エステル系消泡剤、金属石鹸系消泡剤、シリコン系消泡剤、A E剤、界面活性剤、防水剤、防錆剤、ひび割れ低減剤、膨張材、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤等が挙げられる。本発明のセメント混和剤用ポリカルボン酸系共重合体とこのような他のセメント添加剤（材）との配合比は、用いる他のセメント添加剤（材）の種類や目的に応じて、任意の適切な配合比を採用し得る。

20

【0092】

本発明のセメント混和剤の特に好適な実施形態としては、次の1)～7)が挙げられる。

【0093】

1) (1)本発明の共重合体、(2)オキシアルキレン系消泡剤の2成分を必須とする組み合わせ。なお、(2)のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、(1)の本発明の共重合体100重量部に対して、好ましくは0.01重量部～10重量部である。

【0094】

2) (1)本発明の共重合体、(2)炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体と、(メタ)アクリル酸系単量体、およびこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体(特公昭59-18338号公報、特開平7-223852号公報、特開平9-241056号公報等参照)、(3)オキシアルキレン系消泡剤の3成分を必須とする組み合わせ。なお、(1)の本発明の共重合体と(2)の共重合体との配合重量比としては、好ましくは $5 : 95 \sim 95 : 5$ であり、より好ましくは $10 : 90 \sim 90 : 10$ である。また、(3)のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、(1)の本発明の共重合体と(2)の共重合体との合計量100重量部に対して、好ましくは0.01重量部～10重量部である。

30

40

【0095】

3) (1)本発明の共重合体、(2)分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤の2成分を必須とする組み合わせ。スルホン酸系分散剤としては、リグニンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、アミノアリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系の分散剤等が使用可能である。なお、(1)の本発明の共重合体と(2)のスルホン酸系分散剤との配合重量比としては、好ましくは $5 : 95 \sim 95 : 5$ であり、より好ましくは $10 : 90 \sim 90 : 10$ である。

【0096】

4) (1)本発明の共重合体、(2)リグニンスルホン酸塩の2成分を必須とする組み合

50

わせ。なお、(1)の本発明の共重合体と(2)のリグニンスルホン酸塩との配合重量比としては、好ましくは5:95~95:5であり、より好ましくは10:90~90:10である。

【0097】

5)(1)本発明の共重合体、(2)材料分離低減剤の2成分を必須とする組み合わせ。材料分離低減剤としては、非イオン性セルロースエーテル類等の各種増粘剤、部分構造として炭素数4~30の炭化水素鎖からなる疎水性置換基と炭素数2~18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2~300付加したポリオキシアルキレン鎖とを有する化合物等が使用可能である。なお、(1)の本発明の共重合体と(2)の材料分離低減剤との配合重量比としては、好ましくは10:90~99.99:0.01であり、より好ましくは50:50~99.9:0.1である。この組み合わせからなるセメント混和剤は、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材などに好適である。

10

【0098】

6)(1)本発明の共重合体、(2)遅延剤の2成分を必須とする組み合わせ。遅延剤としては、グルコン酸(塩)、クエン酸(塩)等のオキシカルボン酸類、グルコース等の糖類、ソルビトール等の糖アルコール類、アミノトリ(メチレンホスホン酸)等のホスホン酸類等が使用可能である。なお、(1)の本発明の共重合体と(2)の遅延剤との配合重量比としては、好ましくは50:50~99.9:0.1であり、より好ましくは70:30~99:1である。

【0099】

7)(1)本発明の共重合体、(2)促進剤の2成分を必須とする組み合わせ。促進剤としては、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム等の可溶性カルシウム塩類、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物類、チオ硫酸塩、ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩類等が使用可能である。なお、(1)の本発明の共重合体と(2)の促進剤との配合重量比としては、好ましくは10:90~99.9:0.1であり、より好ましくは20:80~99:1である。

20

【0100】

セメント組成物

本発明のセメント組成物は、本発明の共重合体とセメントと水を含む。

【0101】

本発明のセメント組成物は、好ましくは、本発明のセメント混和剤とセメントと水を含む。

30

【0102】

本発明のセメント組成物に含まれるセメントとしては、任意の適切なセメントを採用し得る。このようなセメントとしては、例えば、ポルトランドセメント(普通、早強、超早強、中庸熱、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形)、各種混合セメント(高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント)、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント(1クリンカー速硬性セメント、2クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント)、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント(低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ピーライト高含有セメント)、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント(都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を原料として製造されたセメント)などが挙げられる。さらに、本発明のセメント組成物には、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏が添加されていても良い。本発明のセメント組成物に含まれるセメントは、1種のみであっても良いし、2種以上であっても良い。

40

【0103】

本発明のセメント組成物には、細骨材(砂等)や粗骨材(砕石等)などの任意の適切な骨材が含まれていても良い。

【0104】

50

このような骨材としては、例えば、砂利、碎石、水砕スラグ、再生骨材が挙げられる。また、このような骨材として、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハイアルミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材も挙げられる。

【0105】

本発明のセメント組成物には、任意の適切な消泡剤が含まれていても良い。このような消泡剤としては、例えば、前述した各種消泡剤などが挙げられる。

【0106】

本発明のセメント組成物においては、その 1 m^3 あたりの単位水量、セメント使用量、および水/セメント比としては任意の適切な値を設定し得る。このような値としては、好ましくは、単位水量が $100\text{ kg/m}^3 \sim 185\text{ kg/m}^3$ であり、使用セメント量が $250\text{ kg/m}^3 \sim 800\text{ kg/m}^3$ であり、水/セメント比(重量比) $= 0.1 \sim 0.7$ であり、より好ましくは、単位水量が $120\text{ kg/m}^3 \sim 175\text{ kg/m}^3$ であり、使用セメント量が $270\text{ kg/m}^3 \sim 800\text{ kg/m}^3$ であり、水/セメント比(重量比) $= 0.15 \sim 0.65$ である。このように、本発明のセメント組成物は、貧配合～富配合まで幅広く使用可能であり、単位セメント量の多い高強度コンクリート、単位セメント量が 300 kg/m^3 以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。また、本発明のセメント組成物は、比較的高減水率の領域、すなわち、水/セメント比(重量比) $= 0.15 \sim 0.5$ (好ましくは、 $0.15 \sim 0.4$)といった水/セメント比の低い領域においても、良好に使用することができる。

【0107】

本発明のセメント組成物中の本発明の共重合体の含有割合としては、目的に応じて、任意の適切な含有割合を採用し得る。このような含有割合としては、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント100重量部に対する本発明の共重合体の含有割合として、好ましくは 0.01 重量部～ 10 重量部であり、より好ましくは 0.02 重量部～ 5 重量部であり、さらに好ましくは 0.05 重量部～ 3 重量部である。このような含有割合とすることにより、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上等の各種の好ましい諸効果をもたらされる。上記含有割合が 0.01 重量部未満の場合、十分な性能を発現できないおそれがあり、上記含有割合が 10 重量部を超える場合、発現できる効果が実質上頭打ちとなって経済性の面からも不利となるおそれがある。

【0108】

本発明のセメント組成物中の本発明のセメント混和剤の含有割合としては、目的に応じて、任意の適切な含有割合を採用し得る。このような含有割合としては、セメント100重量部に対する本発明のセメント混和剤の含有割合として、好ましくは 0.01 重量部～ 10 重量部であり、より好ましくは 0.05 重量部～ 8 重量部であり、さらに好ましくは 0.1 重量部～ 5 重量部である。上記含有割合が 0.01 重量部未満の場合、十分な性能を発現できないおそれがあり、上記含有割合が 10 重量部を超える場合、発現できる効果が実質上頭打ちとなって経済性の面からも不利となるおそれがある。

【0109】

本発明のセメント組成物は、コンクリート2次製品用のコンクリート、遠心成形用コンクリート、振動締め固め用コンクリート、蒸気養生コンクリート、吹付けコンクリート等に有効であり得る。本発明のセメント組成物は、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフベリング材等の高い流動性を要求されるモルタルやコンクリートにも有効であり得る。

【0110】

本発明のセメント組成物は、構成成分を任意の適切な方法で配合して調整すれば良い。例えば、構成成分をミキサー中で混練する方法などが挙げられる。

【実施例】**【0111】**

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例には限定されない。なお、特に明記しない限り、部とある場合は重量部を意味し、%とある場合は

10

20

30

40

50

重量%を意味する。また、本明細書における「重量」は「質量」と読み替えても良い。

【0112】

重量平均分子量の測定条件（GPC測定条件）は、以下の通りである。

<GPC測定条件>

GPC測定条件は以下の通りである。

使用カラム：東ソー社製

TSK guard column SWXL

TSK gel G4000SWXL

TSK gel G3000SWXL

TSK gel G2000SWXLをこの順で連結させたもの。

10

溶離液：アセトニトリル6001g、水10999gの溶液に酢酸ナトリウム三水合物115.6gを溶かし、さらに酢酸でpH6.0に調整したものを使用した。

サンプル：重合体水溶液を上記溶離液にて重合体濃度が0.5重量%となるように溶解させたものをサンプルとした。

サンプル打ち込み量：100μL、流速：1.0mL/分、カラム温度：40

検出器：日本Waters社製 Empower Software

検量線作成用標準物質：ポリエチレングリコール[ピークトップ分子量(Mp)272500、219300、107000、50000、24000、11840、6450、4250、1470]

検量線：上記ポリエチレングリコールのMp値と溶出時間を基にして3次式で作成した。

20

【0113】

〔実施例1〕：重合体(1)

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管、および還流冷却装置を備えたガラス製反応装置内に、イオン交換水107.5g、メタリルアルコールに平均75モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル117.9g、アクリル酸0.213gを仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で58℃まで加熱した。反応容器内を58℃に維持した状態で、2%過酸化水素水溶液18.6gを添加した。反応容器内を58℃に維持した状態で、イオン交換水17.9gにアクリル酸6.71gと2-ヒドロキシエチルアクリレート10.1gを溶解させた水溶液を3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水19.3gにL-アスコルビン酸0.96gと3-メルカプトプロピオン酸0.70gを溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて58℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。その後、酸性の反応溶液を反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH6に中和し、重量平均分子量40000の重合体(重合体(1))の水溶液を得た。

30

【0114】

〔実施例2〕：重合体(2)

表1に記載の単量体組成に変更した以外は、実施例1に準じて重合、中和反応を行い、重量平均分子量40000の重合体(重合体(2))の水溶液を得た。

【0115】

〔実施例3〕：重合体(3)

実施例1におけるメタリルアルコールに平均75モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルに代えて、メタリルアルコールに平均100モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルを使用し、表1に記載の単量体組成に変更した以外は、実施例1に準じて重合、中和反応を行い、重量平均分子量45000の重合体(重合体(3))の水溶液を得た。

40

【0116】

〔実施例4〕：重合体(4)

実施例1におけるメタリルアルコールに平均75モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルに代えて、メタリルアルコールに平均100モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルを使用し、表1

50

に記載の単量体組成に変更した以外は、実施例 1 に準じて重合、中和反応を行い、重量平均分子量 4 4 0 0 0 の重合体（重合体（4））の水溶液を得た。

【0117】

〔実施例 5〕：重合体（5）

実施例 1 におけるメタリルアルコールに平均 7.5 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルに代えて、メタリルアルコールに平均 1.20 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルを使用し、表 1 に記載の単量体組成に変更した以外は、実施例 1 に準じて重合、中和反応を行い、重量平均分子量 4 8 0 0 0 の重合体（重合体（5））の水溶液を得た。

【0118】

〔実施例 6〕：重合体（6）

実施例 1 におけるメタリルアルコールに平均 7.5 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルに代えて、メタリルアルコールに平均 1.20 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルを使用し、表 1 に記載の単量体組成に変更した以外は、実施例 1 に準じて重合、中和反応を行い、重量平均分子量 4 8 0 0 0 の重合体（重合体（6））の水溶液を得た。

【0119】

〔実施例 7〕：重合体（7）

実施例 1 におけるメタリルアルコールに平均 7.5 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルに代えて、メタリルアルコールに平均 1.50 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルを使用し、表 1 に記載の単量体組成に変更した以外は、実施例 1 に準じて重合、中和反応を行い、重量平均分子量 5 1 0 0 0 の重合体（重合体（7））の水溶液を得た。

【0120】

〔実施例 8〕：重合体（8）

実施例 1 におけるメタリルアルコールに平均 7.5 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルに代えて、メタリルアルコールに平均 1.50 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルを使用し、表 1 に記載の単量体組成に変更した以外は、実施例 1 に準じて重合、中和反応を行い、重量平均分子量 5 1 0 0 0 の重合体（重合体（8））の水溶液を得た。

【0121】

〔実施例 9〕：重合体（9）

実施例 1 におけるメタリルアルコールに平均 7.5 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルに代えて、メタリルアルコールに平均 2.00 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルを使用し、表 1 に記載の単量体組成に変更した以外は、実施例 1 に準じて重合、中和反応を行い、重量平均分子量 5 5 0 0 0 の重合体（重合体（9））の水溶液を得た。

【0122】

〔実施例 10〕：重合体（10）

実施例 1 におけるメタリルアルコールに平均 7.5 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルに代えて、メタリルアルコールに平均 2.00 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルを使用し、表 1 に記載の単量体組成に変更した以外は、実施例 1 に準じて重合、中和反応を行い、重量平均分子量 5 5 0 0 0 の重合体（重合体（10））の水溶液を得た。

【0123】

〔比較例 1〕：比較重合体（1）

実施例 1 におけるメタリルアルコールに平均 7.5 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルに代えて、メタリルアルコールに平均 1.00 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルを使用し、表 1 に記載の単量体組成に変更した以外は、実施例 1 に準じて重合、中和反応を行い、重量平

10

20

30

40

50

均分子量 4 4 0 0 0 の重合体（比較重合体（1））の水溶液を得た。

【0 1 2 4】

〔比較例 2〕：比較重合体（2）

実施例 1 におけるメタリルアルコールに平均 7 5 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルに代えて、メタリルアルコールに平均 2 0 0 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルを使用し、表 1 に記載の単量体組成に変更した以外は、実施例 1 に準じて重合、中和反応を行い、重量平均分子量 5 4 0 0 0 の重合体（比較重合体（2））の水溶液を得た。

【0 1 2 5】

〔比較例 3〕：比較重合体（3）

実施例 1 におけるメタリルアルコールに平均 7 5 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルに代えて、メタリルアルコールに平均 1 5 0 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルを使用し、表 1 に記載の単量体組成に変更した以外は、実施例 1 に準じて重合、中和反応を行い、重量平均分子量 5 3 0 0 0 の重合体（比較重合体（3））の水溶液を得た。

【0 1 2 6】

各実施例および比較例における重合体の、原料単量体の種類および組成比を表 1 に示す。

【0 1 2 7】

【表 1】

		使用単量体			単量体組成比(mol%)		
		(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
実施例 1	重合体(1)	MAL75	HEA	AA	16	40	44
実施例 2	重合体(2)	MAL75	HEA	AA	16	20	64
実施例 3	重合体(3)	MAL100	HEA	AA	14	40	46
実施例 4	重合体(4)	MAL100	HEA	AA	14	20	66
実施例 5	重合体(5)	MAL120	HEA	AA	12	40	48
実施例 6	重合体(6)	MAL120	HEA	AA	12	20	68
実施例 7	重合体(7)	MAL150	HEA	AA	10	40	50
実施例 8	重合体(8)	MAL150	HEA	AA	10	20	70
実施例 9	重合体(9)	MAL200	HEA	AA	8	40	52
実施例 10	重合体(10)	MAL200	HEA	AA	8	20	72
比較例 1	比較重合体(1)	MAL100	-	AA	14	-	86
比較例 2	比較重合体(2)	MAL200	-	AA	8	-	92
比較例 3	比較重合体(3)	MAL150	HEA	AA	7	48	45

10

20

30

40

【0128】

表 1 中の略号等は、以下の通りである。

MAL75：メタリルアルコールに平均 75 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル

MAL100：メタリルアルコールに平均 100 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル

MAL120：メタリルアルコールに平均 120 モルのエチレンオキシドを付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル

MAL150：メタリルアルコールに平均 150 モルのエチレンオキシドを付加した不飽

50

和ポリアルキレングリコールエーテル

M A L 2 0 0 : メタリルアルコールに平均 2 0 0 モルのエチレンオキシドを付加した不飽

和ポリアルキレングリコールエーテル

H E A : 2 - ヒドロキシエチルアクリレート

A A : アクリル酸

【 0 1 2 9 】

〔モルタル試験〕

実施例 1 ~ 1 0 で得た重合体 (1) ~ (1 0) 、比較例 1 ~ 3 で得た比較重合体 (1) ~ (3) を用いてモルタルを調製し、下記の方法でスランプフロー値、スランプフロー値の経時変化、空気量、圧縮強度を測定した。なお、モルタルの温度が 2 0 の試験温度になるように、試験に使用する材料、強制練りミキサー、測定器具類をこの試験温度雰囲気下で調温し、混練および各測定もこの試験温度雰囲気下で行った。結果を表 2 に示す。なお、表 2 において、「重合体使用量 (% / セメント) 」とは、セメントの全量 1 0 0 重量 % に対する、固形分換算した共重合体の重量の割合 (重量 %) を意味する。

10

【 0 1 3 0 】

(セメント混和剤水溶液の調製)

所定量の重合体水溶液を量り採り、消泡剤「MA 4 0 4」(ポゾリス物産社製)を有姿で重合体分に対して 1 0 重量 % 加え、さらにイオン交換水を加えて 2 1 0 g とし、十分に均一溶解させた。

【 0 1 3 1 】

20

(モルタル配合)

モルタル配合は、C / S / W / = 6 0 0 / 1 3 5 0 / 2 1 0 (g) とした。

C : 普通ポルトランドセメント (太平洋セメント社製)

S : I S O 標準砂 (セメント協会製)

W : セメント混和剤水溶液

【 0 1 3 2 】

(モルタル試験環境)

モルタル試験環境は、温度 2 0 ± 1 、相対湿度 6 0 % ± 1 0 % とした。

【 0 1 3 3 】

(フロー値 (1 5 打フロー値) の測定)

30

上記セメント 6 0 0 g 、セメント混和剤水溶液 2 1 0 g をホバート型モルタルミキサー (型番 N - 5 0 : ホバート社製)により低速で 3 0 秒間空練りした後、上記 I S O 標準砂 1 3 5 0 g を 3 0 秒かけて投入した。次いで、高速で 3 0 秒間混練後、混練を停止し、1 5 秒かけて釜の壁についたモルタルを掻き落とした。さらに 7 5 秒間放置した後、高速で 6 0 秒間混練してモルタルを調製した。

調製したモルタルを、水平なフローテーブル (J I S R 5 2 0 1 : 1 9 9 7 年) 上に置いた上底内径 7 0 m m 、下底内径 1 0 0 m m 、高さ 6 0 m m の中空円錐台のフローコーン (J I S R 5 2 0 1 : 1 9 9 7 年) に半量詰め、突き棒を使って 1 5 回突いた。さらに、モルタルをフローコーンのすりきりいっぱいまで詰め、突き棒を使って 1 5 回突いた。次いで、モルタルを詰めたフローコーンを静かに垂直に持ち上げた。その後、1 秒間に 1 回の割合で 1 5 回ハンドルを回転させて上下運動を与え、テーブルに広がったモルタルの長径 (m m) と短径 (m m) を測定し、その平均値をフロー値 (1 5 打フロー値) とした。フロー値が 1 7 5 m m ~ 1 9 5 m m の範囲に収まるように重合体使用量を調整した。さらに、この測定を行った時点をも 0 分として、以後、モルタルの全量を密閉容器内で所定時間静置後、上と同様の操作を繰り返し、フロー値の経時変化を測定した。表 2 には、0 分でのフロー値に対する、3 0 分および 6 5 分後のフロー値の比を「フロー保持率」として示した。

40

【 0 1 3 4 】

(モルタル空気量の測定)

モルタルを 5 0 0 m L ガラス製メスシリンダーに約 2 0 0 m L 詰め、径 8 m m の丸棒で

50

突いた後、容器に振動を加え、粗い気泡を抜いた。さらにモルタルを約200 mL加えて同様に気泡を抜いた後、体積と重量を測定し、重量と各材料の密度から空気量を計算した。

【0135】

(圧縮強度の測定)

上記方法により調製したモルタルを、水平なテーブル上に置いた円筒形型枠(直径5 cm、高さ10 cm)に型枠容量の3分の1まで詰め、突き棒を使って20回突いた後、型枠容器に振動を加え、粗い気泡を抜いた。さらに型枠のすりきりいっぱいまでモルタルを詰め、突き棒を使って20回突いた後、型枠容器に振動を加えた。乾燥を防ぐため、上面をPETフィルムで覆い、室温20 の環境にて12時間および24時間養生を行ったものを供試体とした。この方法により作製した供試体を用いて、コンクリート試験の圧縮強度測定方法(JIS A 1108:2006年)に準じて圧縮強度を測定した。

【0136】

【表 2】

	重合体使用量 (wt%/セメント)	15打フロー値(mm)			フロー保持率 65分後	圧縮強度(N/mm ²)		空気量 (vol%)
		0分後	30分後	65分後		12hr	24hr	
実施例1	0.14	182	204	200	110%	13.1	25.1	3.2
実施例2	0.12	191	196	185	97%	13.5	25.9	3.2
実施例3	0.14	175	204	198	113%	13.5	25.8	2.7
実施例4	0.12	191	195	192	101%	14.0	25.7	2.8
実施例5	0.14	182	210	201	110%	14.2	26.1	3.4
実施例6	0.12	195	201	192	98%	14.0	25.8	3.1
実施例7	0.14	180	200	197	109%	14.0	25.4	3.1
実施例8	0.12	194	203	189	97%	14.1	25.7	2.1
実施例9	0.14	178	210	199	112%	14.4	25.2	2.0
実施例10	0.12	194	203	195	101%	14.2	25.3	3.1
比較重合体(1)	0.10	185	164	140	89%	13.8	25.3	2.8
比較重合体(2)	0.10	193	165	140	85%	14.6	26.0	3.2
比較重合体(3)	0.16	183	225	215	123%	13.6	25.3	3.3

10

20

30

40

【0137】

表2においては、重合体使用量が少ないほど減水性能が高く、圧縮強度が大きいほど早期強度発現性に優れていることを示す。また、フロー保持率が大きいほど流動保持性に優れていることを示す。ただし、フロー保持率が大きすぎると骨材分離が生じやすく実用上弊害がある。以上の観点から、下記の基準に基づいて各測定値を評価した。その結果を表3に示す。

【0138】

(重合体使用量の評価基準)

0.15未満：○、0.15以上：×

50

【 0 1 3 9 】

(3 0 分後のフロー保持率の評価基準)

1 0 0 % 未満 : x、 1 0 0 % 以上かつ 1 2 0 % 未満 : 、 1 2 0 % 以上 :

【 0 1 4 0 】

(6 5 分後のフロー保持率の評価基準)

9 5 % 未満 : x、 9 5 % 以上かつ 1 1 5 % 未満 : 、 1 1 5 % 以上 :

【 0 1 4 1 】

(1 2 時間後の圧縮強度の評価基準)

1 3 未満 : x、 1 3 以上 :

【 0 1 4 2 】

(2 4 時間後の圧縮強度の評価基準)

2 5 未満 : x、 2 5 以上 :

【 0 1 4 3 】

【表 3】

	重合体使用量	フロー保持率		圧縮強度	
		30分後	65分後	12hr	24hr
実施例1	重合体(1)	○	○	○	○
実施例2	重合体(2)	○	○	○	○
実施例3	重合体(3)	○	○	○	○
実施例4	重合体(4)	○	○	○	○
実施例5	重合体(5)	○	○	○	○
実施例6	重合体(6)	○	○	○	○
実施例7	重合体(7)	○	○	○	○
実施例8	重合体(8)	○	○	○	○
実施例9	重合体(9)	○	○	○	○
実施例10	重合体(10)	○	○	○	○
比較例1	比較重合体(1)	×	×	○	○
比較例2	比較重合体(2)	×	×	○	○
比較例3	比較重合体(3)	△	△	○	○

10

20

30

40

【0144】

表3の通り、実施例1～10で得られた重合体(1)～(10)は、比較例1～3で得られた比較重合体(1)～(3)と比較して、減水性、早期強度発現性、流動保持性のすべてをバランスよく発現することが判る。

【産業上の利用可能性】

【0145】

本発明の共重合体は、分散剤、セメント混和剤、セメント組成物などの各種用途に好適に用いられる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 4 B 103/40 (2006.01) C 0 4 B 28/02
B 0 1 F 17/52
B 0 1 F 17/42
C 0 4 B 103:40

(56) 参考文献 特開 2 0 1 1 - 0 8 4 4 5 9 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 2 1 2 6 6 (J P , A)
特表 2 0 1 6 - 5 0 5 4 8 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 4 / 0 8 5 9 9 6 (W O , A 1)
特開 2 0 0 5 - 3 3 0 1 2 9 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 F
B 0 1 F
C 0 4 B