

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 9 日(09.08.2012)

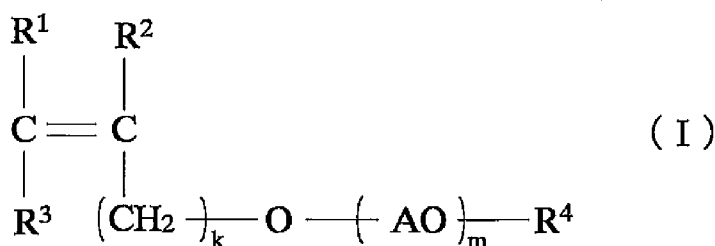


(10) 国際公開番号
WO 2012/105239 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 24/26 (2006.01) *C08F 216/14* (2006.01)
B01F 17/52 (2006.01) *C08F 228/02* (2006.01)
C04B 24/16 (2006.01) *C08F 290/06* (2006.01)
C04B 28/14 (2006.01) *C04B 103/40* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/000624
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 31 日(31.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-019869 2011 年 2 月 1 日(01.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 河原 和伸(KAWAHARA, Washin). 林谷 俊男(HAYASHIYA, Toshio).
- (74) 代理人: 特許業務法人 小笠原特許事務所(OGASAWARA PATENT OFFICE); 〒5640063 大阪
- 府吹田市江坂町 1 丁目 2 3 番 1 0 1 号 大同生命江坂ビル 1 3 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: HYDRAULIC MATERIAL DISPERSING AGENT AND HYDRAULIC MATERIAL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水硬性材料用分散剤および水硬性材料組成物



(57) Abstract: Provided are: a hydraulic material dispersing agent that has favorable fluidity and easy injection into a form, and that obtains a hydraulic material molded body having a brief setting time after injection and a superior strength in a short period of time; and a hydraulic material composition containing the hydraulic material dispersing agent. The hydraulic material dispersing agent contains a copolymer having: a monomer unit (A) derived from the polyalkylene glycol alkenyl ether monomer indicated by general formula (I); and a monomer unit (B) derived from an olefinic unsaturated monomer having a sulfonate group. Monomer unit (A) constitutes 10-95 wt% of the copolymer, and monomer unit (B) constitutes 1-80 wt% of the copolymer.

(57) 要約: 流動性がよく、型枠への注入が容易であり、かつ、注入後の凝結時間が短く、短時間で優れた強度の水硬性材料成形体が得られる水硬性材料用分散剤および該水硬性材料用分散剤を含む水硬性材料組成物を提供する。下記一般式 (I) に示されるポリアルキレングリコールアルケニルエーテル単量体に由来する単量体単位 (A) と、スルホン酸基を有するオレフィン性不飽和単量体に由来する単量体単位 (B) とを有する共重合体を含み、単量体単位 (A) が、共重合体中 10~95 重量%含まれてなり、単量体単位 (B) が、共重合体中 1~80 重量%含まれてなる水硬性材料分散剤。

明 細 書

発明の名称：水硬性材料用分散剤および水硬性材料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、水硬性材料用分散剤および該水硬性材料用分散剤を含む水硬性材料組成物に関する。さらに詳しくは、水硬性材料および水等と混合して水硬性材料組成物を調製した際に、該水硬性材料組成物の流動性がよく、型枠への注入が容易であり、かつ、注入後の凝結時間が短く、短時間で優れた強度の水硬性材料成形体が得られる水硬性材料用分散剤および該水硬性材料用分散剤を含む水硬性材料組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、水硬性材料成形体は、水硬性材料と水と水硬性材料用分散剤とを混合し、これを型枠内へ注入した後、乾燥および凝結硬化することにより製造されている。その際、水硬性材料組成物が十分な流動性を有し、しかも短時間で硬化して優れた強度を発現することが要求される。しかしながら、一般に、流動性のよい水硬性材料組成物は、硬化に長時間を要することが多い。そのため、流動性の向上と凝結時間の短縮とを両立することは困難である。

[0003] 例えば特許文献 1 には、水硬性材料（例えば石膏）の分散性に優れ、得られる水硬性材料組成物の流動性に優れるものとして、アクリル酸に由来する構成単位と不飽和カルボン酸に由来する構成単位とを含む二元共重合体を用いた石膏・水スラリー用分散剤が開示されている。かかる分散剤を用いることにより、得られる水硬性材料組成物の流動性がよく、水硬性材料成形体の生産性に優れるとのことである。しかしながら、かかる分散剤は流動性が優れるものの、凝結時間が長いため、生産性が十分に向上するものではなく、実用性に欠ける。

[0004] また、特許文献 2 には、アクリル酸に由来する構成単位とスルホン酸基を有するモノマーに由来する構成単位とを含む二元共重合体を用いた石膏用分散剤が開示されている。かかる分散剤によれば、少量の添加により水硬性材

料組成物の流動性を充分なものとすることができ、かつ、凝結遅延を生じないとのことである。しかしながら、さらに流動性を向上させ、かつ、凝結時間を短くしたい要望が多く、現状では満足できるものではない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平8－217505号公報

特許文献2：特開2006－176348号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで、本発明は、水硬性材料および水等と混合して水硬性材料組成物を調製した際に、該水硬性材料組成物の流動性がよく、型枠への注入が容易であり、かつ、注入後の凝結時間が短く、短時間で優れた強度の水硬性材料成形体が得られる水硬性材料用分散剤および該水硬性材料用分散剤を含む水硬性材料組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

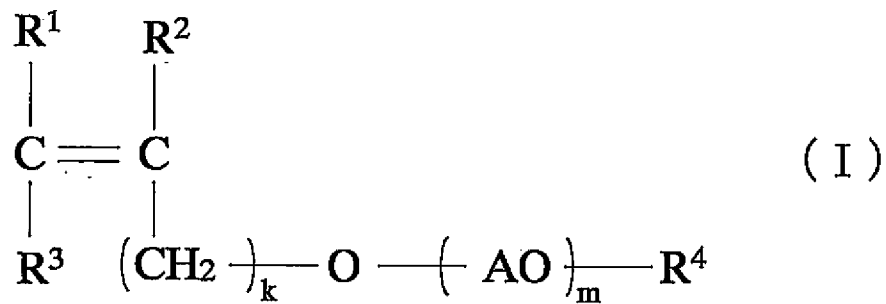
[0007] 本発明の水硬性材料分散剤は、下記一般式（I）に示されるポリアルキレングリコールアルケニルエーテル単量体に由来する単量体単位（A）と、スルホン酸基を有するオレフィン性不飽和単量体に由来する単量体単位（B）とを有する共重合体を含み、

前記単量体単位（A）が、前記共重合体中10～95重量%含まれてなり

、

前記単量体単位（B）が、前記共重合体中1～80重量%含まれてなることを特徴とする。

[化1]



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数6～9のアリール基から選択され、

k は、0～5の整数であり、

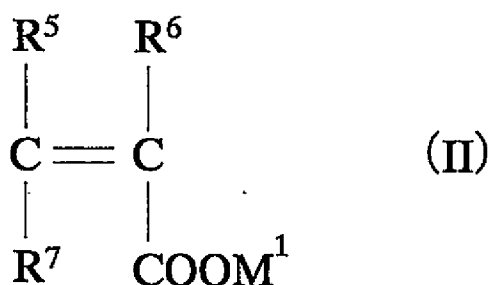
AO は、同一または異なってもよい炭素数2～18のオキシアルキレン基であり、

m は、2～300の整数である)

[0008] 本発明は、かかる構成を有することにより、水硬性材料および水等と混合して水硬性材料組成物を調製した際に、該水硬性材料組成物の流動性がよく、型枠への注入が容易であり、かつ、注入後の凝結時間が短く、短時間で優れた強度の水硬性材料成形体を得られる水硬性材料用分散剤を提供することができる。

[0009] 上記共重合体が、下記一般式(II)に示される不飽和カルボン酸単量体に由来する単量体単位(C)をさらに有することが好ましい。

[化2]



(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ は、それぞれ水素原子、炭素数1～5のアルキル基または $(\text{CH}_2)_n\text{COOM}^2$ から選択され、かつ、少なくとも1つが $(\text{CH}_2)_n\text{COOM}^2$ であり、

$(\text{CH}_2)_n\text{COOM}^2$ は、 COOM^1 または複数存在する場合の COOM^2 と無水物を形成してもよく、無水物を形成する場合には、その無水物形成に寄与する M^1 および M^2 は存在せず、

n は、0～2の整数であり、

M^1 および M^2 は、それぞれ水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子またはアンモニウム基である)

[0010] 本発明は、かかる構成を有することにより、短い凝結時間を維持しながら流動性をより向上させることができる。

[0011] 前記スルホン酸基を有するオレフィン性不飽和単量体が、(メタ)アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸、アリルオキシヒドロキシプロパンスルホン酸、あるいはその塩からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0012] 前記スルホン酸基を有するオレフィン性不飽和単量体が、これらから選択される場合は重合性がよく、共重合体の生産性を向上することができる。

[0013] 前記不飽和カルボン酸単量体が、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、あるいはその無水物またはその塩形成体からなる群より選択される少なくとも

1種であることが好ましい。

[0014] 前記不飽和カルボン酸単量体が、これらから選択される場合、水硬性材料組成物の凝結遅延性が抑えられ、加えて流動性を向上させることができる。

[0015] 前記共重合体における前記スルホン酸基を有するオレフィン性不飽和単量体と前記不飽和カルボン酸単量体との重量比が、8 : 2 ~ 2 : 8であることが好ましい。

[0016] 本発明は、かかる構成を有することにより、短い凝結時間を維持しながら流動性を特に向上させることができる。

[0017] 水硬性材料が石膏であることが好ましい。

[0018] 本発明は、かかる構成を有することにより、石膏分散剤を用いて種々の石膏成形体を得ることができる。

[0019] また、本発明にかかる水硬性材料組成物は、上記水硬性材料用分散剤と、水硬性材料と、水とを含み、上記水硬性材料中前記共重合体が、水硬性材料に対して0.005 ~ 5.0重量%含まれてなることを特徴とする。

[0020] 本発明は、かかる構成を有することにより、流動性がよく、型枠への注入が容易であり、かつ、注入後の凝結時間が短く、短時間で優れた強度の水硬性材料成形体が得られる水硬性材料組成物を提供することができる。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、水硬性材料および水等と混合して水硬性材料組成物を調製した際に、該水硬性材料組成物の流動性がよく、型枠への注入が容易であり、かつ、注入後の凝結時間が短く、短時間で優れた強度の水硬性材料成形体を得られる水硬性材料用分散剤および該水硬性材料用分散剤を含む水硬性材料組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

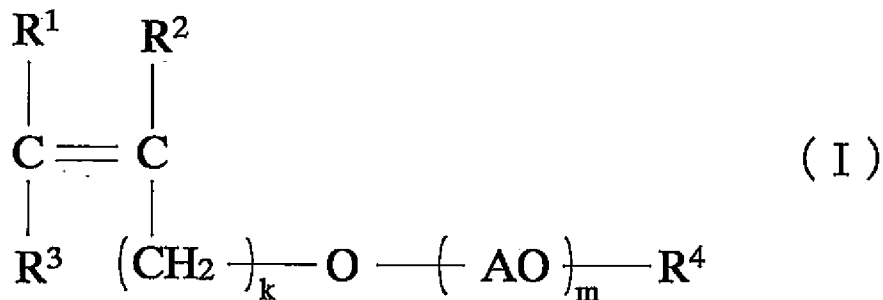
[0022] 本発明の水硬性材料分散剤は、下記一般式(1)に示されるポリアルキレングリコールアルケニルエーテル単量体に由来する単量体単位(A)と、スルホン酸基を有するオレフィン性不飽和単量体に由来する単量体単位(B)とを有する共重合体を含み、

前記単量体単位（A）が、前記共重合体中 10～95 重量%含まれてなり

、

前記単量体単位（B）が、前記共重合体中 1～80 重量%含まれてなることを特徴とする。

[化1]



（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基または炭素数 6～9 のアリール基から選択され、

k は、0～5 の整数であり、

AO は、同一または異なっているもよい炭素数 2～18 のオキシアルキレン基であり、

m は、2～300 の整数である）

[0023] なお、本発明における分散剤とは水硬性組成物中のセメント、石膏等の水硬性粉体を水に分散させる添加剤をいう。上記単量体を重合することで得られる本発明の共重合体は、本発明で開示の製法に限定されない。本発明の共重合体は、上記単量体由来の構成単位を含むものであればよい。上記単量体由来の構成単位とは、重合反応によって、各単量体の重合性 2 重結合が開いた構造（2 重結合（ $\text{C}=\text{C}$ ）が、単結合（ $-\text{C}-\text{C}-$ ）となった構造）に相当する。

[0024] 一般式（I）に示されるポリアルキレングリコールアルケニルエーテル単量体は、任意の適切な方法で製造し得る。例えば、特開 2001-302305 号公報、特開 2001-302306 号公報、特許第 3683176 号

に記載の方法が挙げられる。具体的には、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、アリルアルコール、ヒドロキシブチルビニルエーテル、メタリルアルコール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等のアルケニルアルコールにアルキレンオキシド2～300モルを付加して得られる付加体、あるいは、アルケニル基とハロゲンを有する化合物と末端アルキルポリアルキレングリコールとのエーテル化反応によって得ることができる。より具体的には、ポリエチレングリコール-3-メチル-3-ブテニルエーテル、ポリエチレングリコール-3-ブテニルエーテル、ポリエチレングリコール-2-メチル-2-プロペニルエーテル、ポリエチレングリコール-3-プロペニルエーテル、ポリエチレングリコールビニルエーテル、ポリプロピレングリコール-3-メチル-3-ブテニルエーテル、ポリプロピレングリコール-3-ブテニルエーテル、ポリプロピレングリコール-2-メチル-2-プロペニルエーテル、ポリプロピレングリコール-3-プロペニルエーテル、ポリプロピレングリコールビニルエーテル等を例示することができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。上記アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド、トリメチルエチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、テトラメチルエチレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、オクチレンオキシド等の炭素数2～8のアルキレンオキシドのほか、ジペンタンエチレンオキシド、ジヘキサンエチレンオキシド等の脂肪族エポキシド；トリメチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、オクチレンオキシド等の脂環エポキシド；スチレンオキシド、1,1-ジフェニルエチレンオキシド等の芳香族エポキシド等を例示することができる。

[0025] 得られる水硬性材料用分散剤を用いて調製される水硬性材料組成物の流動性を高めるためには、一般式(1)にかかるポリアルキレングリコールアルケニルエーテル単量体のアルキレンオキサイドの付加モル数 m が $5 \leq m$ であることが、好ましく、 $10 \leq m$ であることがさらに好ましく、 $20 \leq m$ であ

ることがさらに好ましい。

[0026] 一般式 (I) に示されるポリアルキレングリコールアルケニルエーテル単量体に由来する単量体単位 (A) は、上記共重合体中 10～95 重量%含まれてなることが好ましく、80～94 重量%含まれてなることがより好ましく、85～93 重量%含まれてなることがさらに好ましい。単量体 (A) の含有量が 10 重量%未満の場合、水硬性材料組成物の凝結時間が長くなる傾向があり、単量体 (A) の含有量が 95 重量%を超えると、水硬性材料組成物の流動性が悪くなる傾向がある。

[0027] スルホン酸基を有するオレフィン性不飽和単量体としては、(メタ) アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸、アリルオキシヒドロキシプロパンスルホン酸、あるいはその塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を例示することができる。より具体的には、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、(メタ) アリルスルホン酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピルスルホン酸、2-(メタ) アクリロイルオキシプロピルスルホン酸、3-(メタ) アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸、2-(メタ) アクリロイルオキシブチルスルホン酸およびこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等を例示することができる。これらの中でも、重合性の観点から、(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸が好ましい。

[0028] スルホン酸基を有するオレフィン性不飽和単量体に由来する単量体単位 (B) は、上記共重合体中 1～80 重量%含まれてなることが好ましく、1.5～20 重量%含まれてなることがより好ましく、1.8～7 重量%含まれてなることがさらに好ましい。単量体 (B) の含有量が 1 重量%未満の場合、水硬性材料組成物の凝結時間が長くなる傾向があり、単量体 (B) の含有量が 80 重量%を超えると、水硬性材料組成物の流動性が悪くなる傾向がある。

- [0029] 本発明にかかる共重合体は、上記単量体単位（A）と単量体単位（B）とが含まれてなる。上記単量体（A）および（B）を必須とする重合反応は、特に限定されるものではなく、溶液重合や塊状重合などの公知の方法を採用することができる。特に反応の制御や、重合物の取り扱いやすさの点を考慮すると、溶液重合が好ましい。
- [0030] 溶液重合を行う場合、溶媒としては、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、2-プロパノールなどの低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサンなどの芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エチルなどのエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン化合物；等の1種または2種以上を用いることができる。水、メチルアルコール、エチルアルコール、2-プロパノールなどが特に好ましい。
- [0031] 重合反応に利用される開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩；過酸化水素；アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドなどのパーオキシドが使用できるが、反応温度を抑えた重合反応を行う場合には、開始剤効率が高い、過酸化水素、上記パーオキシドを使用したレドックス系が好ましい。
- [0032] レドックス系において開始剤と併用される還元剤としてはモール塩に代表される鉄（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、塩酸ヒドロキシルアミン、ヒドラジンなどのアミン化合物もしくはその塩；亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、メタ二亜硫酸ナトリウム、亜ニチオン酸ナトリウムなどの低級酸化物もしくはその塩；ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物などの-SH基、-SO₂H基、-NHNH₂基、-COCH(OH)

ー基等の基を有する有機系化合物もしくはその塩；D-フルクトース、D-グルコース等の転化糖；チオウレア、二酸化チオウレアなどのチオウレア化合物；L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸エステル、エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、エリソルビン酸エステルがある。

[0033] 得られる重合体の分子量調整には、チオール系連鎖移動剤が併用でき、所望する分子量を、移動剤添加量で適宜、作り分けることができる。

[0034] この際に用いられるチオール系連鎖移動剤は



（式中 R^8 は炭素原子数1～2のアルキル基を表し、Eは $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOM}^4$ 、 COOR^8 または $-\text{SO}_3\text{M}^4$ 基を表し、 M^4 は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、または有機アミン基を表し、 R^8 は炭素原子数1～10のアルキル基を表し、 l は1～2の整数である）で表される。

[0035] 具体的には、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等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。共重合の反応温度は、0～120℃が好ましい。

[0036] 得られる共重合体の重量平均分子量は、水硬性材料用分散剤としての性能を考慮した場合、GPCによる、ポリエチレングリコール換算の値で、重量平均分子量（ M_w ）で、5,000～300,000が好ましく、より好ましくは5,000～200,000、特に好ましくは7,000～150,000である。

<GPC測定条件>

使用カラム：東ソー（株）製TSK gel Guard Column SWXL+TSK gel G4000SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL

溶離液：水10999g、アセトニトリル6001gの混合溶媒に酢酸ナト

リウム三水和物 115.6 g を溶かし、さらに酢酸で pH 6.0 に調整したものをを用いる。

打ち込み量：100 μ L

溶離液流速：1.0 mL/min

カラム温度：40°C

標準物質：ポリエチレングリコール、重量平均分子量 (Mw) 272500、219300、85000、46000、24000、12600、4250、7100、1470

検量線次数：三次式

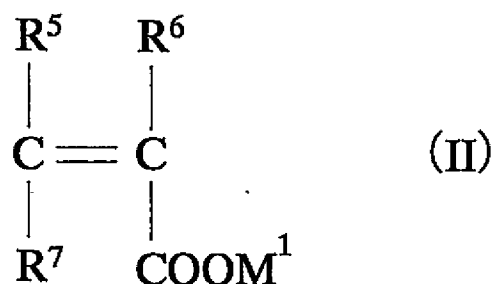
検出器：日本 Waters (株) 製 410 示差屈折検出器

解析ソフト：日本 Waters (株) 製 MILLENNIUM Ver. 2.18

[0037] 以上の方法で製造された共重合体の混合物は、公知の方法で粉末化して粉末状分散剤とすることができる。具体的には、噴霧乾燥法、薄膜乾燥法などが挙げられる。また、共重合体の混合物の一価金属塩では粉末性状が充分でないときには、二価金属塩とすることで粉末性を向上させることも可能である。

[0038] 本発明の共重合体は、下記一般式 (I) に示される不飽和カルボン酸単量体に由来する単量体単位 (C) をさらに有することが好ましい。

[化2]



(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基または

$(\text{CH}_2)_n \text{COOM}^2$ から選択され、かつ、少なくとも1つが $(\text{CH}_2)_n \text{COOM}^2$ であり、

$(\text{CH}_2)_n \text{COOM}^2$ は、 COOM^1 または複数存在する場合の COOM^2 と無水物を形成してもよく、無水物を形成する場合には、その無水物形成に寄与する M^1 および M^2 は存在せず、

n は、0～2の整数であり、

M^1 および M^2 は、それぞれ水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子またはアンモニウム基である)

[0039] 一般式 (I I) に示される不飽和カルボン酸単量体としては、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、あるいはその無水物またはその塩形成体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0040] 一般式 (I I) に示される不飽和カルボン酸単量体に由来する単量体単位 (C) は、任意の成分である。しかしながら、共重合体中に0.1～80重量%、より好ましくは、1～15重量%、さらに好ましくは、3～10重量%含まれることにより、単量体単位 (C) を含有しない場合と比較して、本発明の水硬性材料用分散剤を用いて得られる水硬性材料組成物の凝結時間を短く維持しながら流動性をより向上させることができる。

[0041] 共重合体における上記スルホン酸基を有するオレフィン性不飽和単量体と上記不飽和カルボン酸単量体との重量比としては、8:2～2:8であることが好ましく、7:3～3:7であることがより好ましい。共重合体における上記スルホン酸基を有するオレフィン性不飽和単量体と上記不飽和カルボン酸単量体との重量比が8:2～2:8の範囲内にある場合、短い凝結時間を維持しながら流動性を特に向上させることができる。

[0042] さらに、本発明の水硬性材料用分散剤は、公知の添加剤、例えば、AE剤、AE減水剤、高性能減水剤、遅延剤、早強剤、促進剤、起泡剤、発泡剤、消泡剤、増粘剤、防水剤、防泡剤などの各種添加剤を、適量含有してもよい。

[0043] AE剤としては、任意の適切なAE剤を採用し得る。例えば、樹脂石けん

、飽和または不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS（アルキルベンゼンスルホン酸）、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステルまたはその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステルまたはその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 α -オレフィンスルホネートが挙げられる。

[0044] AE減水剤としては、公知のものを使用することができる。例えば、1）ポリカルボン酸系ビニル共重合体、2）ポリカルボン酸系ビニル共重合体と架橋ポリマーとの混合物、3）ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物とリグニンスルホン酸塩変性物との混合物、4）ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物と架橋ポリマーとの混合物、5）メラミンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物とオキシカルボン酸またはその塩との混合物、6）メラミンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物と糖類との混合物、7）アミノベンゼンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。

[0045] 高性能減水剤としては、ポリアルキルアリルスルホン酸塩系または芳香族アミノスルホン酸塩系のいずれかを主成分とするものが使用できる。例えば、メチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物およびアントラセンスルホン酸ホルマリン縮合物等が挙げられる。形態としては、粉末状または水溶液タイプのもののいずれも使用できるが、扱いやすさから水溶液タイプの使用がより好ましい。

[0046] 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。

[0047] 早強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、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物のほか、硫酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸塩、チオ硫酸塩、ギ酸およびギ酸カルシウム等のギ酸塩等が例示でき

る。

[0048] 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、ギ酸およびギ酸カルシウム等のギ酸塩類等が使用可能である。

[0049] 起泡剤としては、それ自体は公知である各種のアニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤および両性界面活性剤から選ばれる1つまたは2つ以上が挙げられるが、アニオン界面活性剤が好ましい。かかるアニオン界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステル塩、ロジン石けん、高級脂肪酸石けん等が挙げられるが、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、ロジン石けんが好ましく、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム塩が特に好ましい。

[0050] 発泡剤としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、珪素合金等の粉末が例示され、アルミニウム粉末が好ましい。

[0051] 消泡剤としては、例えば、(ポリ)オキシエチレン(ポリ)オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-エチルヘキシルエーテル、炭素原子数12～14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシアルキレン(アルキル)アリールエーテル類；2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリ

コールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等のポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシアルキレンアルキル（アリール）エーテル硫酸エステル塩類；ポリオキシエチレンステアリルリン酸エステル等のポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンラウリルアミン（プロピレンオキシド 1～20 モル付加、エチレンオキシド 1～20 モル付加物等）、アルキレンオキシドを付加させた硬化牛脂アミン（プロピレンオキシド 1～20 モル付加、エチレンオキシド 1～20 モル付加物等）等のポリオキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等の 1 種または 2 種以上使用することができる。

[0052] 増粘剤としては、例えばヒドロキシメチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロース等の水溶性セルロース；アルギン酸、 β -1, 3 グルカン、プルラン、ウェランガム等の多糖類；アクリル樹脂やポリビニルアルコール等のポリビニル化合物等が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上の使用が可能であるが、凝結遅延の影響があまりない程度の少量で、材料分離することなく高い流動性が得やすいことから、水溶性セルロースが好ましい。

[0053] 防水剤としては、シリカやシリカフェームなどの珪酸質、ジルコニア化合物、ステアリン酸やオレイン酸等の高級脂肪酸化合物、およびパラフィン等を使用することができる。

[0054] 本発明の水硬性材料用分散剤が使用される水硬性材料としては、例えば天然石膏、副生石膏等の石膏や、ポルトランドセメント、高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント、アルミナセメント等のセメント等が挙げられる。これらの中でも、石膏を使用することにより、種々の石膏成形体を得ることができるため好ましい。石膏成形体としては、例えば石膏ボー

ド、石膏プラスター、石膏ブロック等を挙げることができる。また、本発明でいう石膏には、例えば半水石膏、二水石膏、無水石膏のほかに、リン酸石膏、フッ酸石膏等の副産石膏が含まれる。

[0055] 本発明の水硬性材料用分散剤の添加量は、各用途により異なるが、通常、セメント、石膏等の水硬性材料に対して固形分で0.005～5.0重量%が好ましく、さらに好ましくは0.01～3.0重量%である。また、本発明の水硬性材料用分散剤は、上記水硬性材料と、水とを含む。上記水硬性材料中において上記共重合体は、水硬性材料に対して0.005～5.0重量%含まれてなることが好ましく、0.01～3.0重量%含まれてなることがより好ましい。上記共重合体の含有量が0.01重量%未満の場合、本発明の効果が十分に得られない傾向があり、3.0重量%を超える場合、硬化が遅延する傾向がある。上記水硬性材料中において、上記共重合体が0.005～5.0重量%含まれてなる場合、流動性がよく、型枠への注入が容易であり、かつ、注入後の凝結時間が短く、短時間で優れた強度の水硬性材料成形体が得られる水硬性材料組成物を提供することができる。

[0056] 本発明の水硬性材料組成物には、化粧漆喰の結晶成長速度および硬化時間のある範囲内で調節するために使用する促進剤のようなほかの乾燥成分を含有してもよい。

[0057] 上記促進剤としては、例えばボールミル促進剤（BMA）、 CaCl_2 、 Na_2CO_3 および K_2SO_4 が挙げられる。

[0058] また、本発明の水硬性材料組成物は、紙パルプの水性スラリーまたは溶液を含有してもよい。パルプ溶液は、水と紙繊維（紙パルプ）を含み、トウモロコシでんぷんおよび／または炭酸カリウムを含んでもよい。

[0059] 紙パルプ溶液には、任意に、遅延剤が含まれてもよく、水硬性材料組成物の硬化時間を合わせるために上記促進剤と併せて使用される。

[0060] 本発明の水硬性材料組成物は、従来の混合装置を用いて室温で各成分を混合して製造される。また、混合方法は特に限定されるものではなく、それぞれの材料を施工時に混合してもよいし、あらかじめ一部を、あるいは全部を

混合しておいてもよい。

[0061] 次に、本発明の水硬性材料用分散剤および該水硬性材料用分散剤を含む水硬性材料組成物を実施例により具体的に説明する。

[0062] 使用した原料を以下に示す。

<単量体単位 (A)>

3-メチルー3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール (IN) (調製方法は実施例1参照)

<単量体単位 (B)>

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (和光純薬工業 (株) 製、以下、AMP S という)

2-ヒドロキシー-3-アリルオキシー-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩 (ALDRICH社製、以下、HAPS という)

アリルスルホン酸ナトリウム塩 (和光純薬工業 (株) 製)

メタリルスルホン酸ナトリウム塩 (東京化成工業 (株) 製)

スチレンスルホン酸ナトリウム塩 (和光純薬工業 (株) 製)

ビニルスルホン酸ナトリウム塩 (ALDRICH社製)

<単量体単位 (C)>

無水マレイン酸 ((株) 日本触媒製)

<その他>

メトキシポリ (n=9) エチレングリコールモノメタクリレート (日本油脂 (株) 製、ブレンマーPME-400、以下、PME-400 という)

アクリル酸 ((株) 日本触媒製)

[0063] 評価方法を以下に示す。

<流動性>

直径50mm×高さ50mmのコーンに水硬性材料組成物 (石膏スラリー) を充填し、引き抜き後の広がり (mm) を測定する。

<硬化時間測定 (凝結時間)>

JIS A1147-2001 規定の貫入抵抗試験装置と方法に準じて、

以下の方法により硬化時間を測定した。

水硬性材料組成物（石膏スラリー）を、内径 87 mm × 高さ 122 mm の蓋付プラスチック容器に高さ約 100 mm になるまで流し込み、試験体とする。石膏スラリー調製直後の時間を開始時間として 15 分ごとに抵抗値を測定し、抵抗値が 55 MPa に至るまでの時間を硬化時間とする。

[0064] 実施例 1

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 164.33 g、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを 50 モル付加した不飽和アルコール（IN）を 209.16 g（0.0914 mol）、無水マレイン酸を 9.15 g（0.0933 mol）、AMPS を 14.94 g（0.0721 mol）仕込み、60℃に昇温した後、30%過酸化水素水溶液 0.58 g（0.0051 mol）を添加し、L-アスコルビン酸 0.23 g（0.0013 mol）およびイオン交換水 2.77 g からなる水溶液を 1.0 時間かけて滴下した。その後、引き続き 1.0 時間 60℃に維持した後、冷却し、重合反応を終了した。その後、重合反応温度以下の温度（30℃）で 48 重量%水酸化ナトリウム水溶液とイオン交換水とを用いて、pH 7.0 に中和し、固形分 45 重量%となるよう調整し、重量平均分子量 35500 の共重合体の水溶液を得た。固形分は、以下の測定方法により測定した。

[0065] 固形分測定方法

直径 54 mm、高さ 15 mm のアルミニウム製容器の空重量と、この容器に共重合体水溶液を約 1.0 g 加えた重量とを、下 4 桁表示の精密天秤で精秤し、約 1.5 g のイオン交換水を加え、均一になるように混ぜ合わせた。固形分の正確さを保つため、1 サンプルあたりの n 数を 3 以上とした。その後、この共重合体水溶液入りアルミニウム製容器を 130℃×70 分（乾燥機：ADVANTEC ELECTRIC DRYING OVEN FS-02D、窒素吹き込み量：200 mL/分）で乾燥させた。乾燥機から取り出したアルミニウム製容器は、このアルミニウム製容器が収容できる大き

さのシリカゲル乾燥剤入りデシケーターの中に入れ、アルミニウム製容器が室温に冷えるまで保持した。室温に冷えたアルミニウム製容器を、再度、この状態のままで、下4桁表示の精密天秤で精秤し、下記式から固形分を計算した。

固形分（重量％）＝〔{乾燥後の（アルミニウム製空容器＋共重合体）精秤量－アルミニウム製容器空重量}／乾燥前の共重合体水溶液精秤量〕×１００（重量％）

[0066] 実施例 2 ～ 18、比較例 1

各原料の配合比率を表 1 および表 2 に示される比率に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法により、それぞれ共重合体の水溶液を得た。得られた共重合体の重量平均分子量は、表 1 および表 2 に示すとおりである。

[0067] 比較例 2

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 164.33 g、不飽和アルコール（1N）を 208.75 g（0.0912 mol）仕込み、60℃に昇温した後、30％過酸化水素水溶液 0.28 g（0.0025 mol）を添加し、アクリル酸 28.47 g（0.3954 mol）を 3.0 時間かけて滴下した。この滴下と同時に、Ｌ－アスコルビン酸 0.11 g（0.0006 mol）およびイオン交換水 2.89 g からなる水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、引き続き 1.0 時間 60℃に維持した後、冷却し、重合反応を終了した。その後、重合反応温度以下の温度（30℃）で 48 重量％水酸化ナトリウム水溶液とイオン交換水とを用いて、pH 7.0 に中和し、固形分 45 重量％となるよう調整し、重量平均分子量 34000 の共重合体の水溶液を得た。

[0068] 比較例 3

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス

製反応容器に、イオン交換水 164.33 g、不飽和アルコール (IN) を 208.84 g (0.0913 mol)、アクリル酸を 19.92 g (0.2767 mol)、AMP S を 10.18 g (0.1253 mol) 仕込み、60℃に昇温した後、30%過酸化水素水溶液 0.73 g (0.0065 mol) を添加し、L-アスコルビン酸 0.23 g (0.0013 mol) およびイオン交換水 2.77 g からなる水溶液を 1.0 時間かけて滴下した。その後、引き続き 1.0 時間 60℃に維持した後、冷却し、重合反応を終了した。その後、重合反応温度以下の温度 (30℃) で 48 重量%水酸化ナトリウム水溶液とイオン交換水とを用いて、pH 7.0 に中和し、固形分 45 重量%となるよう調整し、重量平均分子量 38600 の共重合体の水溶液を得た。

[0069] 比較例 4

各原料の配合比率を表 2 に示される比率に変更した以外は、比較例 3 と同様の方法により、それぞれ共重合体の水溶液を得た。得られた共重合体の重量平均分子量は 37500 であった。

[0070] 水硬性材料組成物 (石膏スラリー) の調製

半水石膏 (吉野石膏販売 (株) 製、彫塑美術用石膏 B 級) 500 g と、実施例 1 ~ 25、比較例 1 ~ 7 で得られた共重合体 2.5 g (固形分) とイオン交換水とからなる水溶液 240 g とをホバートミキサー (ホバート社製、N-50) に投入して 1 速で 60 秒混合し、その後、60 秒かけてスラリーを掻き落とし、さらに、1 速で 60 秒混合して石膏スラリーを調製した。得られた石膏スラリーを用いて、流動性および硬化時間測定に供した。結果を表 1 ~ 表 3 にそれぞれ示す。

[0071]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
単量体単位(A) (重量%)	不飽和アルコール(IN)	89.67	80.42	91.25	89.68	90.42	91.25	89.67	90.42	91.25	89.67	90.42	91.25
単量体単位(B) (重量%)	AMPS	6.41	4.31	1.96									
	HAPS				6.40	4.31	1.96						
	アクリルスルホン酸Na							6.41	4.31	1.96	6.41	4.31	1.96
	メタリルスルホン酸Na												
	ステレンスルホン酸Na												
単量体単位(C) (重量%)	ビニルスルホン酸Na												
	加水マレイン酸	3.92	5.27	6.79	3.92	5.27	6.79	3.92	5.27	6.79	3.92	5.27	6.79
(B)と(C)の重量比 重量平均分子量(Mw)		6.2:3.8 35500	4.5:5.5 35900	2.2:7.8 40000	6.2:3.8 29800	4.5:5.5 30500	2.2:7.8 41000	6.2:3.8 25800	4.5:5.5 28900	2.2:7.8 35200	6.2:3.8 26000	4.5:5.5 30100	2.2:7.8 36700
流動性(mm)		138	140	152	140	149	156	132	139	149	130	134	142
剤使用料(%/石膏)		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
硬化時間(分)		60	75	90	80	95	105	65	80	105	75	85	105

[0072] [表2]

単量体単位(A) (重量%)	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
不飽和アルコール(IN)	89.67	91.25	89.67	91.25	77.42	87.50	91.95	88.08	82.00	
AMPS					19.20	12.50			10.18	10.25
HAPS										
アクリルホルホン酸Na										
メタリルスルホン酸Na	6.41	1.96								
スチレンスルホン酸Na			6.41	1.96						
ビニルスルホン酸Na										
単量体単位(C) (重量%)	3.92	6.79	3.92	6.79	3.38		8.05			
無水マレイン酸										
PME-400										81.90
アクリル酸								11.92	7.82	7.85
(B)と(C)の重量比	6.2:3.8	2.2:7.8	6.2:3.8	2.2:7.8	8.5:1.5	10.0:0	0:10.0	0:0	10.0:0	10.0:0
重量平均分子量(Mw)	32100	39800	37500	42200	32300	40000	28000	34000	38600	37500
流動性(mm)	135	157	134	158	98	65	162	96	100	102
剤使用料(%/石膏)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
硬化時間(分)	75	110	75	110	50	30	135	200以上	200以上	200以上

[0073] 表1および2に示されるように、比較例1～4にかかる石膏スラリーでは

、流動性は90 mm以上で良好であったが、硬化時間が135分以上であり長かった。一方、実施例1～18にかかる石膏スラリーでは、硬化時間は110分以下であり短く、かつ、流動性も65 mm以上で良好であった。特に、単量体単位(A)～(C)よりなる三元共重合体を用いて調製した石膏スラリー(実施例1～17)にあつては、流動性が98 mm以上でありさらに良好であった。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明の水硬性材料用分散剤および該水硬性材料用分散剤を含む水硬性材料組成物は、水硬性材料および水等と混合して水硬性材料組成物を調製した際に、該水硬性材料組成物の流動性がよく、型枠への注入が容易であり、かつ、注入後の凝結時間が短く、短時間で優れた強度の水硬性材料成形体が得られるため、例えば各種水硬性材料などの分野などに好適に用いることができる。

請求の範囲

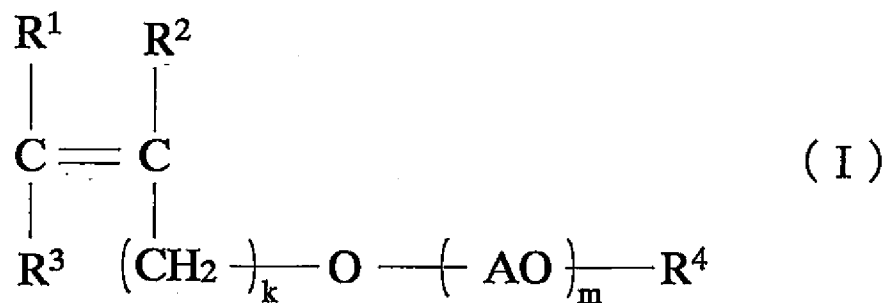
[請求項1]

下記一般式（I）に示されるポリアルキレングリコールアルケニルエーテル単量体に由来する単量体単位（A）と、スルホン酸基を有するオレフィン性不飽和単量体に由来する単量体単位（B）とを有する共重合体を含み、

前記単量体単位（A）が、前記共重合体中10～95重量%含まれてなり、

前記単量体単位（B）が、前記共重合体中1～80重量%含まれてなることを特徴とする水硬性材料用分散剤。

[化1]



（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数6～9のアリール基から選択され、

k は、0～5の整数であり、

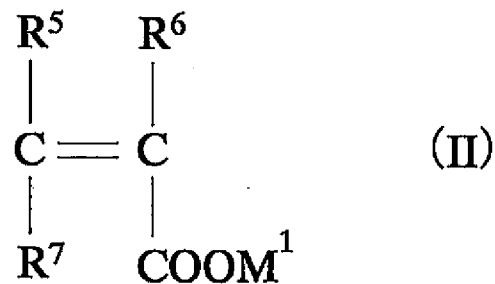
AO は、同一または異なってもよい炭素数2～18のオキシアルキレン基であり、

m は、2～300の整数である）

[請求項2]

前記共重合体が、下記一般式（II）に示される不飽和カルボン酸単量体に由来する単量体単位（C）をさらに有する請求項1記載の水硬性材料用分散剤。

[化2]



(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ は、それぞれ水素原子、炭素数1～5のアルキル基または $(\text{CH}_2)_n \text{COOM}^2$ から選択され、かつ、少なくとも1つが $(\text{CH}_2)_n \text{COOM}^2$ であり、

$(\text{CH}_2)_n \text{COOM}^2$ は、 COOM^1 または複数存在する場合の COOM^2 と無水物を形成してもよく、無水物を形成する場合には、その無水物形成に寄与する M^1 および M^2 は存在せず、

n は、0～2の整数であり、

M^1 および M^2 は、それぞれ水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子またはアンモニウム基である)

[請求項3] 前記スルホン酸基を有するオレフィン性不飽和単量体が、(メタ)アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸、アリルオキシヒドロキシプロパンスルホン酸、あるいはその塩からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1または2記載の水硬性材料用分散剤。

[請求項4] 前記不飽和カルボン酸単量体が、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、あるいはその無水物またはその塩形成体からなる群より選択される少なくとも1種である請求項2記載の水硬性材料用分散剤。

[請求項5] 前記共重合体における前記スルホン酸基を有するオレフィン性不飽和単量体と前記不飽和カルボン酸単量体との重量比が、8：2～2：

8である請求項2または4記載の水硬性材料用分散剤。

[請求項6] 石膏用分散剤である請求項1～5のいずれか1項に記載の水硬性材料用分散剤。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の水硬性材料用分散剤と、水硬性材料と、水とを含み、前記水硬性材料中前記共重合体が、水硬性材料に対して0.005～5.0重量%含まれてなる水硬性材料組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000624

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B24/26(2006.01)i, B01F17/52(2006.01)i, C04B24/16(2006.01)i, C04B28/14(2006.01)i, C08F216/14(2006.01)i, C08F228/02(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C04B103/40(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B24/26, B01F17/52, C04B24/16, C04B28/14, C08F216/14, C08F228/02, C08F290/06, C04B103/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-199751 A (Kao Corp.), 24 July 2001 (24.07.2001), claims; paragraphs [0001], [0016], [0017]; tables 1, 2 (Family: none)	1-7
X	JP 9-268041 A (NOF Corp.), 14 October 1997 (14.10.1997), claims; paragraphs [0001], [0012]; tables 1, 2 (Family: none)	1-7
X	JP 2002-274908 A (NOF Corp.), 25 September 2002 (25.09.2002), claims; paragraphs [0001], [0020], [0023] to [0025] (Family: none)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 April, 2012 (10.04.12)

Date of mailing of the international search report
24 April, 2012 (24.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000624

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-274916 A (NOF Corp.), 25 September 2002 (25.09.2002), claims; paragraphs [0001], [0020], [0023] to [0025] (Family: none)	1-7
X	JP 2001-220417 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 14 August 2001 (14.08.2001), claims 1 to 3; paragraphs [0003], [0011] to [0015], [0044], [0046]; table 2 & US 2003/0125492 A1 & EP 1103570 A2 & KR 2001-0082560 A & CN 1303875 A	1-7
X A	JP 2000-34151 A (Lion Corp.), 02 February 2000 (02.02.2000), claims; paragraphs [0001], [0005], [0006], [0008], [0015], [0021] (Family: none)	1, 3, 6, 7 2, 4, 5
A	JP 2004-196558 A (Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.), 15 July 2004 (15.07.2004), claims; paragraphs [0018], [0019] & US 2004/0112257 A1	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000624

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following document 1, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-3, 6 and 7

Document 1: JP 2001-199751 A

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B24/26(2006.01)i, B01F17/52(2006.01)i, C04B24/16(2006.01)i, C04B28/14(2006.01)i, C08F216/14(2006.01)i, C08F228/02(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C04B103/40(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B24/26, B01F17/52, C04B24/16, C04B28/14, C08F216/14, C08F228/02, C08F290/06, C04B103/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2001-199751 A（花王株式会社）2001.07.24, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0016】, 【0017】, 表 1, 2（ファミリーなし）	1-7
X	JP 9-268041 A（日本油脂株式会社）1997.10.14, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0012】, 表 1, 2（ファミリーなし）	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

相田 悟

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

4 T

3 9 4 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2002-274908 A (日本油脂株式会社) 2002. 09. 25, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0020】, 【0023】 - 【0025】 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 2002-274916 A (日本油脂株式会社) 2002. 09. 25, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0020】, 【0023】 - 【0025】 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 2001-220417 A (株式会社日本触媒) 2001. 08. 14, 請求項 1-3, 段落【0003】, 【0011】 - 【0015】, 【0044】, 【0046】, 表 2 & US 2003/0125492 A1 & EP 1103570 A2 & KR 2001-0082560 A & CN 1303875 A	1-7
X A	JP 2000-34151 A (ライオン株式会社) 2000. 02. 02, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0005】, 【0006】, 【0008】, 【0015】, 【0021】 (ファミリーなし)	1, 3, 6, 7 2, 4, 5
A	JP 2004-196558 A (竹本油脂株式会社) 2004. 07. 15, 特許請求の範囲, 段落【0018】, 【0019】 & US 2004/0112257 A1	1-7

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1-3, 6, 7

文献1：JP 2001-199751 A

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。