

(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
2011 年 3 月 24 日(24.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/034142 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 24/26 (2006.01) C08F 220/00 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01) C04B 103/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/066073
- (22) 国際出願日: 2010 年 9 月 16 日(16.09.2010)
- (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 2009-217789 2009 年 9 月 18 日(18.09.2009) JP
特願 2010-173883 2010 年 8 月 2 日(02.08.2010) 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): 森下 優子 (MORISHITA Yuko) [JP/JP]; 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 4 番 1 号 株式会社日本触媒内 Kanagawa (JP). 篠倉 智則 (SHINOKURA Tomonori) [JP/JP]; 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 湯浅 務 (YUASA Tsutomu) [JP/JP]; 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 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, 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, RO, RS, RU, 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, 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, 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: CEMENT ADMIXTURE, CEMENT COMPOSITION, AND POLYCARBOXYLIC ACID COPOLYMER FOR CEMENT ADMIXTURE

(54) 発明の名称: セメント混和剤、セメント組成物及びセメント混和剤用ポリカルボン酸系共重合体

(57) Abstract: Disclosed are a cement admixture and a cement composition, each of which has high water-reducing properties (dispersibility), also has both early strength development performance and fluidability-maintaining performance, and enables the further improvement in productivity and workability in fields in which the cement admixture or the cement composition is used. Specifically disclosed are: a cement admixture comprising a polycarboxylic acid copolymer, wherein the polycarboxylic acid copolymer comprises a constituent unit derived from an unsaturated polyalkylene glycol ether monomer, a constituent unit derived from an unsaturated carboxylic acid monomer and a constituent unit derived from an ester-type unsaturated monomer; and a cement composition containing the cement admixture.

(57) 要約: 高い減水性 (分散性) を有するとともに、早期強度発現性能と流動性保持性能とを両立することができ、それを取り扱う分野において生産性や作業性をより向上することができるセメント混和剤及びセメント組成物を提供する。ポリカルボン酸系共重合体を含むセメント混和剤であって、該ポリカルボン酸系共重合体は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位と、不飽和カルボン酸系単量体由来の構成単位と、エステル系不飽和単量体由来の構成単位とを含むセメント混和剤、及び、該セメント混和剤を含むセメント組成物である。

WO 2011/034142 A1

明 細 書

発明の名称：

セメント混和剤、セメント組成物及びセメント混和剤用ポリカルボン酸系共重合体

技術分野

[0001] 本発明は、セメント混和剤、セメント組成物及びセメント混和剤用ポリカルボン酸系共重合体に関する。より詳しくは、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等への添加成分等として有用なセメント混和剤、セメント組成物及びセメント混和剤用ポリカルボン酸系共重合体に関する。

背景技術

[0002] セメント混和剤は、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への添加成分として用いられており、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。このような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ことになる。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するため、高性能 A E 減水剤として多くの使用実績を有するに至っている。

[0003] このようなセメント混和剤には、最近では、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、早期に強度を発現することを可能にするものが求められている。例えば、コンクリート 2 次製品（プレキャスト）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、組み立てることになるが、生産性の向上や作業の効率化及び省力化を図るため、早期に型枠から脱型できるようにす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、早期に強度が発現するようなセメント混和剤が求められている。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することができなかった。

[0004] そこで、特定炭素原子数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単量体と不飽和モノカルボン酸系単量体とを共重合させて得られる共重合体を含むセメント分散剤（特許文献 1 参照。）や、また、長鎖アルキレングリコール鎖と短鎖アルキレングリコール鎖とを併せ持ったポリカルボン酸系共重合体を含むセメント混和剤（特許文献 2 参照。）等が開発され、分散性の発揮とともに、セメント組成物の硬化遅延の改善を実現している。

[0005] また優れた分散性を示すポリカルボン酸系セメント混和剤として、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体、不飽和モノカルボン酸系単量体及び不飽和モノカルボン酸エステル系単量体を重合させて得られる重合体（A 2）と、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体（B 2）との 2 種類の重合体を含むセメント混和剤が開発されており（特許文献 3 参照。）、少ない添加量で高い分散性を示し、特に高減水率領域においても優れた初期分散性と分散保持性を発揮することを可能としている。その他、炭素数 2～3 のオキシアルキレン基 25～300 モルを導入したエチレン性不飽和単量体（a）と、エチレン性不飽和モノ又はジカルボン酸のアルキル、アルケニル又はヒドロキシアルキルエステル単量体（b）と、エチレン性不飽和モノカルボン酸、ジカルボン酸又はその塩や無水物である単量体（c）とを共重合させて得られる共重合体等が開発されている（特許文献 4、5 参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1：特開 2002-121055 号公報

特許文献 2：特開 2003-221266 号公報

特許文献3：特表2004-519406号公報

特許文献4：特開平10-81549号公報

特許文献5：特表2008-543997号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記のように、種々のセメント混和剤が開発されており、特に特許文献1～3に記載のセメント混和剤は、当業界において極めて有用なものとなっている。しかしながら、更に早期強度発現性を高めて生産性や作業性をより一層向上できるようにするための工夫の余地があった。また、早期強度発現性や分散性に優れるものであっても、例えばセメント組成物の打設中にセメントの硬化が始まると、ワーカビリティを損い、作業効率が低下するため、長い作業時間、すなわち流動性の経時的保持性を確保しつつ、硬化開始後に高い早期強度を発現できるようにするための工夫の余地もあった。

[0008] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、高い減水性（分散性）を有するとともに、早期強度発現性能と流動性保持性能とを両立することができ、それを取り扱う分野において生産性や作業性をより向上することが出来るセメント混和剤及びセメント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

[0009] 本発明者等は、セメント混和剤の主成分として好適なポリカルボン酸系重合体について種々検討したところ、ポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体と不飽和カルボン酸系単量体とを用いて得られる共重合体とすれば、不飽和カルボン酸系単量体に由来するカルボキシル基がセメント粒子を吸着する作用を有し、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に由来するポリアルキレングリコール鎖がセメント粒子を分散させる分散基として作用するため、高い分散性能を発揮することにまず着目した。そして、この不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体において、ポリアルキレングリコール鎖長及びアルケニル基の炭素原子数を特定すると、分散性能に加えて、早期強度発現性、すなわ

ち硬化初期（例えば、１～７日後）の圧縮強度に特に優れるものであることを見いだした。だが、その一方で、このようなポリカルボン酸系共重合体は初期の減水性（分散性、流動性）に優れるものの、セメント等への添加後、急激にセメント等の流動性が低下することを見だし、これを改善するために、特定のエステル構造を有する不飽和単量体を更に重合させてなる少なくとも３元系の共重合体とすると、これら少なくとも３種の単量体による作用効果が相乗され、早期強度発現性能及び減水性能と同時に流動性の保持性能も顕著に発揮できることを見いだした。なお、これは、以下のメカニズムによるものと推測される。

[0010] ポリカルボン酸系共重合体をセメント混和剤用途に用いる場合、該共重合体が有するカルボキシル基がセメント粒子への吸着基として作用し、減水性（分散性、流動性）を発揮するものと考えられる。セメント組成物においては、経時的にセメントと水との水和反応が進行して硬化するため、水和した面に常に新たなカルボキシル基が供給されれば流動性は保持されるが、従来の共重合体では、セメントに添加直後に殆どの共重合体が吸着するため、経時的にセメント粒子に吸着することがないので、急激に流動性が低下すると考えられる。しかし、特定のエステル基（好ましくは加水分解性のエステル基）を有するものであれば、セメントへの添加初期には当該基がカルボキシル基の保護基として作用し、アルカリ性を示すセメント中での経時的な加水分解により、共重合体中に経時的にカルボキシル基を供給することになるため、これまでは流動性が失われた時間経過後であっても、共重合体のセメント粒子への吸着が行われるようになり、流動性が保持されると推測される。

[0011] このように特定鎖長のポリアルキレングリコール鎖及び特定炭素原子数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単量体と、不飽和カルボン酸系単量体と、エステル系不飽和単量体とを必須に用いてなる共重合体、言い換えれば、これらの単量体に由来する構成単位を有する共重合体とすれば、減水性、早期強度発現性及び流動性保持性を、同時にかつ顕著に発揮できることを見だし、このようなポリカルボン酸系共重合体が

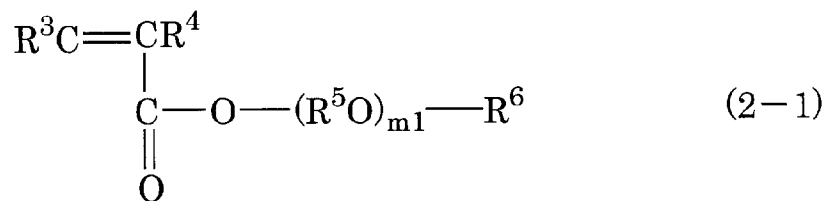
、セメント混和剤の主成分として極めて有用なものとなることを見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達したものである。

[0012] すなわち本発明は、ポリカルボン酸系共重合体を含むセメント混和剤であって、該ポリカルボン酸系共重合体は、下記一般式（１－１）：



（式中、 Y^1 は、炭素原子数４のアルケニル基を表す。 R^1O は、同一又は異なって、炭素原子数２～１８のオキシアルキレン基を表し、全オキシアルキレン基１００モル％中の５０モル％以上はオキシエチレン基である。 $n1$ は、 R^1O で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、２５～３００の数である。 R^2 は、水素原子又は炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。）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（ $a1$ ）由来の構成単位（ $A1$ ）と、不飽和カルボン酸系単量体（ b ）由来の構成単位（ B ）と、下記一般式（２－１）：

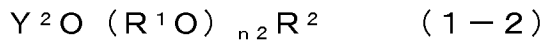
[0013] [化１]



[0014] （式中、 R^3 及び R^4 は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 R^5O は、同一又は異なって、炭素原子数２～１８のオキシアルキレン基を表し、全オキシアルキレン基１００モル％中の５０モル％以上はオキシエチレン基である。 $m1$ は、 R^5O で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、０～３００の数である。 R^6 は、水素原子又は炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。ただし、 $m1=0$ の場合、 R^6 は、炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。）で表されるエステル系不飽和単量体（ $c1$ ）由来の構成単位（ $C1$ ）を含むセメント混和剤である。

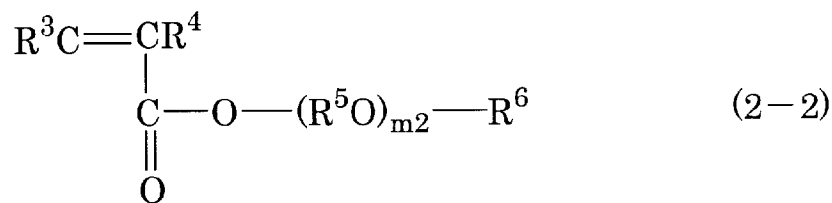
[0015] 本発明はまた、ポリカルボン酸系共重合体を含むセメント混和剤であって、

該ポリカルボン酸系共重合体は、下記一般式（１－２）：



（式中、 Y^2 は、炭素原子数２～４のアルケニル基を表す。 R^1O は、同一又は異なって、炭素原子数２～１８のオキシアルキレン基を表し、全オキシアルキレン基１００モル％中の５０モル％以上はオキシエチレン基である。 $n2$ は、 R^1O で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、１～３００の数である。 R^2 は、水素原子又は炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。）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（ $a2$ ）由来の構成単位（ $A2$ ）と、不飽和カルボン酸系単量体（ b ）由来の構成単位（ B ）と、下記一般式（２－２）：

[0016] [化2]



[0017] （式中、 R^3 及び R^4 は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 R^5O は、同一又は異なって、炭素原子数２～１８のオキシアルキレン基を表し、全オキシアルキレン基１００モル％中の５０モル％以上はオキシエチレン基である。 $m2$ は、 R^5O で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、２～３００の数である。 R^6 は、水素原子又は炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。）で表されるエステル系不飽和単量体（ $c2$ ）由来の構成単位（ $C2$ ）とを含むセメント混和剤でもある。

本発明は更に、上記セメント混和剤、セメント及び水を含むセメント組成物でもある。

以下に本発明を詳述する。

[0018] 本発明のセメント混和剤は、ポリカルボン酸系共重合体を必須とし、これを主成分とするものであるが、ポリカルボン酸系共重合体は１種又は２種以上であってもよい。

上記セメント混和剤における上記ポリカルボン酸系共重合体の含有量（２種以上のポリカルボン酸系共重合体を含む場合は、その総含有量）は、特に制限されないが、セメント混和剤中の固形分（すなわち不揮発分）１００質量％中、２０質量％以上、１００質量％以下であることが好ましい。より好ましくは４０質量％以上、更に好ましくは５０質量％以上、特に好ましくは６０質量％以上である。

なお、本明細書中、「セメント混和剤」とは、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へ添加されるセメント添加剤のことをいい、上記ポリカルボン酸系共重合体のみからなる剤であってもよいし、また、上記ポリカルボン酸系共重合体だけでなく、必要に応じて更に他の成分や添加剤等を含む剤であってもよい。

[0019] 上記セメント混和剤において、ポリカルボン酸系共重合体は、上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a 1）由来の構成単位（A 1）と、不飽和カルボン酸系単量体（b）由来の構成単位（B）と、上記エステル系不飽和単量体（c 1）由来の構成単位（C 1）とを含むポリカルボン酸系共重合体（１）、又は、上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a 2）由来の構成単位（A 2）と、不飽和カルボン酸系単量体（b）由来の構成単位（B）と、上記エステル系不飽和単量体（c 2）由来の構成単位（C 2）とを含むポリカルボン酸系共重合体（２）である。なお、各ポリカルボン酸系共重合体は、後述する他の単量体（d）由来の構造単位（D）を更に含んでいてもよい。各ポリカルボン酸系共重合体における各構成単位は、それぞれ１種であってもよいし、２種以上であってもよい。

[0020] 以下では、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a 1）及び（a 2）を総称して、「不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）」又は「単量体（a）」ともいい、構成単位（A 1）及び（A 2）を総称して「構成単位（A）」ともいう。「不飽和カルボン酸系単量体（b）」を「単量体（b）」とも称す。エステル系不飽和単量体（c 1）及び（c 2）を総称して、「エステル系不飽和単量体（c）」又は「単量体（c）」

ともいい、構成単位（C 1）及び（C 2）を総称して「構成単位（C）」ともいう。ポリカルボン酸系共重合体（1）及び（2）を総称して、単に「ポリカルボン酸系共重合体」ともいう。

[0021] 上記ポリカルボン酸系共重合体（1）～（2）の各々において、構成単位（A）、（B）及び（C）が占める割合としては、全構成単位100質量%に対し、それぞれ1質量%以上であることが好適である。構成単位（A）が1質量%未満であると、早期強度発現性が十分に発揮できず、セメント組成物の硬化遅延を改善することができないおそれがあり、構成単位（B）が1質量%未満であると、ポリカルボン酸系共重合体（1）～（2）の各々に存在するカルボキシル基の割合が少なすぎ、十分な分散性を発揮できないおそれがある。また、構成単位（C）が1質量%未満であると、分散性及び分散性保持性を十分に発揮できないおそれがある。構成単位（A）、（B）及び（C）の合計量100質量%中に占める構成単位（A）の含有割合としては、好ましくは10～98質量%、より好ましくは30～97質量%、更に好ましくは50～96質量%である。また、構成単位（A）、（B）及び（C）の合計量100質量%中に占める構成単位（B）の含有割合としては、好ましくは1～89質量%、より好ましくは2～68質量%、更に好ましくは3～45質量%である。また、構成単位（A）、（B）及び（C）の合計量100質量%中に占める構成単位（C）の含有割合としては、好ましくは1～89質量%、より好ましくは2～68質量%、更に好ましくは3～47質量%である。

上記のような範囲に設定することによって、早期強度発現性能及び減水性能と同時に、流動性の保持性能を顕著に発揮できるという本発明の作用効果を更に発現することが可能になる。

[0022] また上記構成単位（A）、（B）及び（C）の合計の比率（質量%）としては、全構成単位100質量%に対し、70～100質量%であることが好適である。すなわち、他の単量体（d）由来の構成単位（D）の含有割合は、全構成単位100質量%に対し、0～30質量%であることが好ましい。全

構成単位 100 質量%中の構成単位 (A)、(B) 及び (C) の合計の比率としてより好ましくは 80 ~ 100 質量%、更に好ましくは 90 ~ 100 質量%、特に好ましくは 95 ~ 100 質量%である。

[0023] ここで、本明細書中、上記不飽和カルボン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (B) の割合を計算する場合は、構成単位 (B) が、完全に中和された単量体 (塩) 由来の構成単位であるとして計算するものとする。例えば、上記単量体 (b) としてアクリル酸を用い、重合反応において水酸化ナトリウムで完全中和する場合には、単量体 (b) としてアクリル酸ナトリウムを用いたとして、質量割合 (質量%) の計算をする。

[0024] 上記ポリカルボン酸系共重合体 (1) ~ (2) の各々ではまた、構成単位 (A) が占める割合が、全構成単位 100 モル%に対して、50 モル%以下であることが好適である。これは、構成単位 (A) を構成す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) の重合性が充分ではなく、分散性の高いポリカルボン酸系共重合体 (1) ~ (2) を高収率で得るために、当該単量体 (a) の使用割合を、全単量体成分 100 モル%に対して 50 モル%以下とすることが好適であることに起因する。より好ましくは 48 モル%以下である。

[0025] 次に、ポリカルボン酸系共重合体を構成する単量体成分について、更に説明する。なお、各単量体は、各々 1 種又は 2 種以上を使用することができる。

＜不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) ＞

上記単量体 (a) は、上述した一般式 (1-1) 又は (1-2) で表される単量体であるが、上記単量体 (a) 由来の構成単位 (A) とは、単量体 (a) が有する不飽和二重結合 (炭素炭素二重結合) 部分が、単結合となった構造を意味する。

[0026] 上記一般式 (1-1) 又は (1-2) において、R¹O は、炭素原子数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基を表す。中でも、炭素数 2 ~ 8 のオキシアルキレン基が好ましく、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、オキシイソブチレン基、オキシメチルエチレン基、オキシオクチ

レン基、オキシステレン基等が挙げられる。より好ましくは、炭素数2～4のオキシアルキレン基であり、特に好ましくはオキシエチレン基である。また、 $(R^1O)_n$ (n は、 n_1 、 n_2 及び n_3 の総称である。)で表されるポリアルキレングリコール鎖は、2種以上のオキシアルキレン基により形成されるものであってもよく、この場合は、2種以上のオキシアルキレン基がランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの付加形態であってもよい。

- [0027] 上記一般式(1-1)又は(1-2)ではまた、全オキシアルキレン基100モル%中に占めるオキシエチレン基の割合が、50モル%以上であることが好適である。これによって、十分な分散性を発揮できる。より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは80モル%以上、特に好ましくは90モル%以上、最も好ましくは100モル%、すなわちオキシエチレン基のみによって、 $(R^1O)_n$ で表されるポリアルキレングリコール鎖が形成されることである。また、2種以上のオキシアルキレン基を有する場合の組み合わせとしては、(オキシエチレン基、オキシプロピレン基)、(オキシエチレン基、オキシブチレン基)、(オキシエチレン基、オキシステレン基)が好適である。中でも、(オキシエチレン基、オキシプロピレン基)がより好ましい。

なお、上記 n (n_1 及び n_2)で表されるポリアルキレングリコール鎖の平均鎖長(オキシアルキレン基の平均付加モル数)とは、ポリカルボン酸系共重合体(1)～(2)各々が有する、上記ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)に由来するポリアルキレングリコール鎖1モル中に付加しているオキシアルキレン基のモル数の平均値を意味する。

- [0028] 上記一般式(1-1)又は(1-2)中、 R^2 は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表すが、炭化水素基の炭素原子数が増大するに従って疎水性が大きくなり、分散性が充分とはならないため、炭化水素基の炭素原子数としては1～20が好ましい。より好ましくは1～12、更に好ましくは1～10、特に好ましくは1～6、最も好ましくは1～4である。

上記炭化水素基としては、例えば、アルキル基（直鎖、分岐鎖又は環状）、フェニル基、アルキル置換フェニル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基等が好適である。中でも、アルキル基（直鎖、分岐鎖又は環状）が好ましい。

上記 R^2 として特に好ましくは、水素原子、メチル基又はエチル基である。

[0029] 上記一般式（１－１）においては、 Y^1 は、炭素原子数４のアルケニル基を表し、ポリアルキレングリコール鎖の平均鎖長（オキシアルキレン基の平均付加モル数） n_1 は、２５～３００の数である。このような形態とすることによって、ポリカルボン酸系共重合体（１）が早期強度発現性を十分に発揮でき、硬化遅延を著しく改善することが可能になる。早期強度発現性能や分散性能の観点から、 n_1 の下限値としては、次の順で特定値以上であることが好ましい（次の数値が大きくなる順に好ましい。）。すなわち、４０以上、５０以上、７５以上、１００以上、１１０以上、１２０以上、１３０以上が好ましい。また、 n_1 が３００を超えると、共重合性が充分とはならず、分散性の保持性能を十分に発揮できなくなるおそれがある。よって、 n_1 の上限値としては、次の順で特定値以下であることが好ましい（次の数値が小さくなる順に好ましい。）。すなわち、２８０以下、２５０以下、２２５以下、２００以下、１８０以下、１７０以下、１６０以下が好ましい。

[0030] ここで、上記ポリカルボン酸系共重合体（１）においては、上記 R^1O で表されるオキシアルキレン基の付加モル数が２５～３００である形態の単量体由来の構成単位を少なくとも含むものであることが好適である。より好ましくは、上記ポリカルボン酸系共重合体（１）が有する構成単位（Ａ１）の全量１００モル％中に、このような単量体由来の構成単位が５０モル％以上となることが好適である。更に好ましくは７０モル％以上、特に好ましくは９０モル％以上、最も好ましくは１００モル％、すなわち上記構成単位（Ａ１）が、上記 R^1O で表されるオキシアルキレン基の付加モル数が２５～３００である形態の単量体由来の構成単位だけで構成されることである。

なお、この単量体におけるオキシアルキレン基の付加モル数の好適な範囲は

、上記平均付加モル数 n_1 と同様である。

[0031] 上記 Y^1 で表される炭素原子数 4 のアルケニル基としては、メタリル基、3-ブテニル基、2-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基等が好適であり、特にメタリル基が好適である。

[0032] 上記一般式 (1-2) においては、 Y^2 は、炭素原子数 2 ~ 4 のアルケニル基を表し、ポリアルキレングリコール鎖の平均鎖長（オキシアルキレン基の平均付加モル数） n_2 は、1 ~ 300 の数である。このような形態とすることによって、ポリカルボン酸系共重合体 (2) が早期強度発現性を十分に発揮でき、硬化遅延を著しく改善することが可能になる。早期強度発現性能や分散性能の向上の観点から、 n_2 の下限値としては、次の順で特定値以上であることが好ましい（数値が大きい方が好ましい。）。すなわち、10 以上、25 以上、40 以上、50 以上、75 以上、100 以上、110 以上、120 以上、130 以上が好ましい。また、 n_2 が 300 を超えると、共重合性が充分とはならず、分散性の保持性能を十分に発揮できなくなるおそれがある。よって、 n_2 の上限値としては、次の順で特定値以下であることが好ましい（数値が小さい方が好ましい。）。すなわち、280 以下、250 以下、225 以下、200 以下、180 以下、170 以下、160 以下が好ましい。

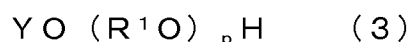
[0033] ここで、上記ポリカルボン酸系共重合体 (2) においては、上記 R^1O で表されるオキシアルキレン基の付加モル数が 1 ~ 300 である形態の単量体由来の構成単位を少なくとも含むものであることが好適である。より好ましくは、上記ポリカルボン酸系共重合体 (2) が有する構成単位 (A2) の全量 100 モル%中に、このような単量体由来の構成単位が 50 モル%以上となることが好適である。更に好ましくは 70 モル%以上、特に好ましくは 90 モル%以上、最も好ましくは 100 モル%、すなわち上記構成単位 (A2) が、上記 R^1O で表されるオキシアルキレン基の付加モル数が 1 ~ 300 である形態の単量体由来の構成単位だけで構成されることである。

なお、この単量体におけるオキシアルキレン基の付加モル数の好適な範囲は

、上記平均付加モル数 n_2 と同様である。

[0034] 上記 Y^2 で表される炭素原子数 2～4 のアルケニル基としては、ビニル基等の炭素原子数 2 のアルケニル基；アリル基等の炭素原子数 3 のアルケニル基；メタリル基、3-ブテニル基、2-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基等の炭素原子数 4 のアルケニル基等が好適である。中でも、炭素原子数 4 のアルケニル基が好ましく、特にメタリル基が好適である。

[0035] 上記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、不飽和アルコールにアルキレングリコール（アルキレンオキサイド）を付加反応して得ることができる。不飽和アルコールとしては、不飽和結合を有する基及び水酸基を有するものであれば特に限定されないが、二重結合を有する基と水酸基とを有するものが好ましく、二重結合を有する基と水酸基とをそれぞれ 1 つずつ有するものがより好ましい。更に好ましくは、上記不飽和アルコールが、下記一般式 (3)：



（式中、Y は、上述した Y^1 又は Y^2 に相当する。p は、 R^1O で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、0～300 の数である。 R^1O は、上記 R^1O と同様である。）で表される化合物である形態である。

[0036] 上記一般式 (3) において、p は、0～300 の数であるが、p の範囲としては、0～200 が好ましい。より好ましくは 0～100、更に好ましくは 0～50、より更に好ましくは 0～25、特に好ましくは 0～10、最も好ましくは 0～4 である。また、p は、1 以上であることも好適である。p が 1 以上の場合、1～50 が好ましい。より好ましくは 1～25、更に好ましくは 1～10、更に好ましくは 1～5、より更に好ましくは 1～3、特に好ましくは 1～2、最も好ましくは 1 である。更に、p は 0 の場合も好適である。p が 0 の場合、上記一般式 (3) で表される化合物は、Y が炭素原子数 2～4 の不飽和アルコールに相当する。

[0037] 上記不飽和アルコールの具体例としては、例えば、ビニルアルコール、メタリルアルコール、アリルアルコール等のアルコールの他、これらアルコール

のアルキレンオキサイド付加物等が挙げられ、アルキレンオキサイド付加物としては、その平均付加モル数 p が比較的少ないものが好適である。

上記不飽和アルコールの中でも、ビニルアルコール、メタリルアルコール、アリルアルコール、ビニルアルコールー 1 EO（ビニルアルコールにエチレンオキサイドが 1 モル付加したもの）、メタリルアルコールー 1 EO（メタリルアルコールにエチレンオキサイドが 1 モル付加したもの）、アリルアルコールー 1 EO（アリルアルコールにエチレンオキサイドが 1 モル付加したもの）、ビニルアルコールー 2 EO（ビニルアルコールにエチレンオキサイドが 2 モル付加したもの）、メタリルアルコールー 2 EO（メタリルアルコールにエチレンオキサイドが 2 モル付加したもの）、アリルアルコールー 2 EO（アリルアルコールにエチレンオキサイドが 2 モル付加したもの）がより好ましい。

[0038] 上記アルキレンオキサイドとしては、炭素数 2 ～ 18 のアルキレンオキサイドが好ましい。より好ましくは炭素数 2 ～ 8 のアルキレンオキサイドであり、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、イソブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等が挙げられる。中でも、炭素数 2 ～ 4 のアルキレンオキサイドが好ましく、特に好ましくはエチレンオキサイドである。また、2 種以上のアルキレンオキサイドを用いてもよく、この場合、付加反応形態としては、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの形態であってもよい。

[0039] 上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）として具体的には、例えば、ビニルアルコールアルキレンオキシド付加物、（メタ）アリルアルコールアルキレンオキシド付加物、3-ブテン-1-オールアルキレンオキシド付加物等が好適である。

[0040] より具体的には、例えば、メトキシポリエチレングリコールモノメタリルエーテル、エトキシポリエチレングリコールモノメタリルエーテル、プロポキシポリエチレングリコールモノメタリルエーテル、ブトキシポリエチレングリコールモノメタリルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノメ

タリルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノメタリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（２－メチルー２－プロペニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノ（２－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アリルエーテル、エトキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ（２－メチルー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－メチルー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－メチルー２－プロペニル）エーテル等が好適である。

[0041] <不飽和カルボン酸系単量体（b）>

上記単量体（b）としては、不飽和二重結合（炭素炭素二重結合）と、カルボキシル基及び／又はカルボン酸塩とを含む単量体である。なお、不飽和カルボン酸系単量体（b）由来の構成単位（B）とは、単量体（b）が有する不飽和二重結合部分が、単結合となった構造を意味する。

[0042] ここで、カルボキシル基及び／又はカルボン酸塩を含むとは、 $-COOZ$ （Zは、水素原子、金属原子、アンモニウム基又は有機アミン基を表す。）で表される基を、１分子中に１個又は２種以上有することを意味する。金属原子としては、ナトリウム、リチウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属；マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；アルミニウム、鉄等が挙げられる。また、有機アミン基としては、モノ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カノールアミン基；モノエチルアミン基、ジエチルアミン基、トリエチルアミン基等のアルキルアミン基；エチレンジアミン基、トリエチレンジアミン基等のポリアミン基等が挙げられる。上記カルボン酸塩としては、これらの中でも、アンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩が好ましく、より好ましくはナトリウム塩である。

[0043] 上記不飽和カルボン酸系単量体（b）としては、１分子内に不飽和二重結合

と1つのカルボキシル基又はカルボン酸塩とを含む不飽和モノカルボン酸系単量体や、1分子内に不飽和二重結合と2つのカルボキシル基又はカルボン酸塩とを含む不飽和ジカルボン酸系単量体が好適である。

[0044] 上記不飽和モノカルボン酸系単量体として具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α -ヒドロキシアクリル酸、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸及びその誘導体等の不飽和カルボン酸や、これらの塩等が挙げられる。

上記不飽和ジカルボン酸系単量体として具体的には、例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、メサコン酸等の不飽和ジカルボン酸、これらの塩、及び、これらの無水物等が挙げられる。

これらの中でも、重合性の観点から、アクリル酸、アクリル酸塩、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸及びこれらの塩が好適である。中でも、アクリル酸、メタクリル酸及びこれらの塩がより好ましい。すなわち、上記カルボン酸系単量体（b）としては、（メタ）アクリル酸又はその塩を含むことが好適である。より好ましくはアクリル酸又はその塩であり、アクリル酸又はその塩由来の構造を含むことによって、得られるポリカルボン酸系共重合体（1）～（2）が、より少量で更に優れた分散性を発揮することが可能になる。

なお、アクリル酸及びメタクリル酸を総称して「（メタ）アクリル酸」という。

[0045] <エステル系不飽和単量体（c）>

上記単量体（c）は、上述した一般式（2-1）又は（2-2）で表される単量体であるが、上記単量体（c）由来の構成単位（C）とは、単量体（c）が有する不飽和二重結合（炭素炭素二重結合）部分が、単結合となった構造を意味する。

[0046] 上記一般式（2-1）又は（2-2）において、 R^5O は、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表す。中でも、炭素数2～8のオキシアルキレン基が好ましく、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、オキシイソブチレン基、オキシメチルエチレン基、オキシオクチレン基、オキシスチレン基等が挙げられる。より好ましくは、炭素数2～4のオキシアルキレン基であり、特に好ましくはオキシエチレン基である。また、 $(R^5O)_m$ (m は、 m_1 及び m_2 の総称である。)で表されるポリアルキレングリコール鎖は、2種以上のオキシアルキレン基により形成されるものであってもよく、この場合は、2種以上のオキシアルキレン基がランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの付加形態であってもよい。

[0047] 上記一般式(2-1)又は(2-2)ではまた、全オキシアルキレン基100モル%中に占めるオキシエチレン基の割合が、50モル%以上であることが好適である。これによって、十分な分散性を発揮できる。より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは80モル%以上、特に好ましくは90モル%以上、最も好ましくは100モル%、すなわちオキシエチレン基のみによって、 $(R^5O)_m$ で表されるポリアルキレングリコール鎖が形成されることである。

なお、2種以上のオキシアルキレン基を有する場合の組み合わせとしては、(オキシエチレン基、オキシプロピレン基)、(オキシエチレン基、オキシブチレン基)、(オキシエチレン基、オキシスチレン基)が好適である。中でも、(オキシエチレン基、オキシプロピレン基)がより好ましい。

またエステル結合部分にオキシプロピレン基、オキシブチレン基のような炭素数3以上のオキシアルキレン基を結合させると、加水分解速度を遅らせることができ、エステル結合部分のオキシアルキレン基の選択により、加水分解速度のコントロールが可能となる。

[0048] 上記一般式(2-1)又は(2-2)中、 R^6 は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表すが、炭化水素基の炭素原子数が増大するに従って疎水性が大きくなり、分散性が充分とはならないため、炭化水素基の炭素原子数としては、1～20が好ましい。より好ましくは1～12、更に好ましくは1～10、特に好ましくは1～6、最も好ましくは1～4である。

上記炭化水素基としては、例えば、アルキル基(直鎖、分岐鎖又は環状)、

フェニル基、アルキル置換フェニル基、アルケニル基、アルキニル基、アリアル等が好適である。中でも、アルキル基（直鎖、分岐鎖又は環状）が好ましい。

上記R⁶として特に好ましくは、水素原子、メチル基又はエチル基である。

[0049] 上記一般式（2-1）において、ポリアルキレングリコール鎖の平均鎖長（オキシアルキレン基の平均付加モル数）m₁は、0～300の数である。このような形態とすることによって、ポリカルボン酸系共重合体（1）が優れた分散性及び早期強度発現性と同時に分散保持性を発揮することが可能になる。ここで、m₁が300を超えると、共重合性が充分とはならず、分散性の保持性能を十分に発揮できなくなるおそれがある。よって、m₁の上限値としては、次の順で特定値以下であることが好ましい（数値が小さい方が好ましい。）。すなわち、250以下、200以下、150以下、100以下、75以下、50以下、25以下、10以下、7以下、5以下、3以下が好ましい。また、m₁が0の場合は、上記一般式（2-1）で表されるエステル系不飽和単量体（c₁）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、セメントアルカリ中で経時的に加水分解し、分散保持性を発揮できるため好適である。また、m₁の下限値が1以上である形態も好適な形態の1つである。

[0050] 上記一般式（2-2）において、ポリアルキレングリコール鎖の平均鎖長（オキシアルキレン基の平均付加モル数）m₂は、2～300の数である。このような形態とすることによって、ポリカルボン酸系共重合体（2）が優れた分散性及び早期強度発現性と同時に分散保持性を発揮することが可能になる。ここで、m₂が300を超えると、共重合性が充分とはならず、分散性の保持性能を十分に発揮できなくなるおそれがある。よって、m₂の上限値としては、次の順で特定値以下であることが好ましい（数値が小さい方が好ましい。）。すなわち、250以下、200以下、150以下、100以下、75以下、50以下、25以下、10以下、7以下、5以下が好ましい。

[0051] 上記エステル系不飽和単量体（c）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（上記単量体（c 1））；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（メタ）アクリレート（上記単量体（c 1）～（c 2））；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（上記単量体（c 1）～（c 2））等が好適である。

[0052] 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等が挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上を用いることができる。これらの中でも、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-ブタノールが好適である。

[0053] 上記炭素数 2～18 のアルキレングリコールとしては、炭素数 2～8 のアルキレングリコールが好ましく、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等が挙げられる。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り、特に好ましくはエチレングリコールである。また、2 種以上のアルキレングリコールを用いてもよく、この場合、付加反応形態としては、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等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、50 モル%以上であることが好適である。これによって、十分な分散性を発揮できる。より好ましくは70 モル%以上、更に好ましくは80 モル%以上、特に好ましくは90 モル%以上、最も好ましくは100 モル%、すなわち上記アルキレングリコールとしてエチレングリコールのみを使用することである。

[0054] 上記不飽和カルボン酸アルキルエステルとして好ましくは、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）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。また、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等も挙げられる。これらの中でも、特に重合性と加水分解性の観点から、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等のアルキルアクリレートが好ましい。

[0055] 上記（ポリ）アルキレングリコール（メタ）アクリレートとして好ましくは、例えば、（メタ）アクリル酸ヒドロキシメチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル；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；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（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、重合性と加水分解性の観点から、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル等のアクリル酸ヒドロキシアルキルが好ましい。

[0056] 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好ましくは、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モノ（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〕モノ（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〕モノ（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〕モノ（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モノ（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〕モノ（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〕モノ（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〕モノ（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モノ（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〕モノ（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〕モノ（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〕モノ（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モノ（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〕モノ（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〕モノ（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〕モノ（メタ）アクリレート；ペントキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、ペントキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ペントキシ〔ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール〕モノ（メタ）アクリレート、ペントキシ〔ポリエチレングリコール（ポリ）

）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ペントキシ {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} モノ（メタ）アクリレート；

[0057] ヘキソキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、ヘキソキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヘキソキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘキソキシ {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、ヘキソキシ {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} モノ（メタ）アクリレート；ヘプトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、ヘプトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヘプトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘプトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘプトキシ {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} モノ（メタ）アクリレート；オクトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、オクトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、オクトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、オクトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、オクトキシ {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} モノ（メタ）アクリレート；ノナノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ノナノキシ {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、ノナノキシ {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} モノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0058] <その他の単量体（d）>

上述したように、上記ポリカルボン酸系共重合体（１）～（２）はまた、必須単量体成分である上記（ａ）～（ｃ）以外のその他の単量体（ｄ）に由来する構成単位（Ｄ）を含むものであってもよい。このような単量体（ｄ）は、上記単量体（ａ）、（ｂ）及び／又は（ｃ）と共重合可能な単量体であればよく、例えば、下記化合物等の１種又は２種以上を使用することができる。

上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素原子数１～３０のアルコール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と炭素原子数１～３０のアミンとのハーフアミド、ジアミド類；上記アルコールやアミンに炭素原子数２～１８のアルキレンオキサイドを１～５００モル付加させたアルキル（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ジカルボン酸系単量体と炭素原子数２～１８のアルキレングリコール若しくは該アルキレン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；

[0059] マレアミド酸と炭素原子数２～１８のグリコール若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；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）アクリレート等の多官能（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及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；メチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数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；

[0060] ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-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ノ類；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又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等を挙げることができ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。

[0061] 次に、上記ポリカルボン酸系共重合体（１）～（２）を得る方法について、説明する。

上記ポリカルボン酸系共重合体（１）～（２）を得る方法としては、重合開始剤を用いて、単量体（ａ）、単量体（ｂ）及び単量体（ｃ）、並びに、必要に応じて単量体（ｄ）を含む単量体成分を共重合させればよいが、ポリカルボン酸系共重合体を構成する構成単位が上述した範囲内となるように、単量体成分に含まれる単量体の種類や使用量を適宜設定することが好ましい。すなわち、上記ポリカルボン酸系共重合体を構成する構成単位の割合が上述した好適な範囲となるように、単量体成分に含まれる単量体の種類や使用量を適宜設定することが好ましい。

[0062] したがって、上記ポリカルボン酸系共重合体（１）～（２）の各々を得るために使用される全単量体成分１００質量％に対し、単量体（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）のそれぞれの含有量を１質量％以上とすることが好適である。また、単量体（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）の合計量１００質量％中に占める単量体（ａ）の含有割合としては、好ましくは１０～９８質量％、より好ましくは３０～９７質量％、更に好ましくは５０～９６質量％である。また、単量体（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）の合計量１００質量％中に占める単量体（ｂ）の含有割合としては、好ましくは１～８９質量％、より好ましくは２～６８質量％、更に好ましくは３～４５質量％である。また、単量体（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）の合計量１００質量％中に占める単量体（ｃ）の含有割合としては、好ましくは１～８９質量％、より好ましくは２～６８質量％、更に好ましくは３～４７質量％である。

[0063] また上記単量体（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）の合計の比率（質量％）としては、全単量体成分１００質量％に対し、７０～１００質量％であることが好適である。すなわち、他の単量体（ｄ）の含有割合は、全単量体成分１００質量％に対し、０～３０質量％であることが好ましい。全単量体成分１００質

量%中の単量体（a）、（b）及び（c）の合計の比率としてより好ましくは80～100質量%、更に好ましくは90～100質量%、特に好ましくは95～100質量%である。

[0064] また分散性の高いポリカルボン酸系共重合体（1）～（2）を高収率で得るためには、全単量体成分100モル%に対して単量体（a）と（c）との合計が占める割合が、50モル%以下であることが好適である。より好ましくは48モル%以下である。

[0065] 上記ポリカルボン酸系共重合体（1）～（2）の各々を構成する単量体成分の質量比（単量体（a）／単量体（b）／単量体（c）／単量体（d））としては、10～98／1～89／1～89／0～30であることが好ましい。より好ましくは30～97／2～68／2～68／0～30、更に好ましくは50～94／3～45／3～47／0～30である（ただし、単量体（a）、（b）、（c）及び（d）の合計を100質量%とする。）。

[0066] 上記共重合は、溶液重合や塊状重合等の通常の方法で行うことができる。溶液重合は回分式でも連続式でも行うことができ、その際に使用される溶媒としては、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、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*-ヘキサン等の芳香族又は脂肪族炭化水素；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。中でも、原料単量体及び得られる重合体の溶解性の観点から、水及び炭素数1～4の低級アルコールからなる群より選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、その中でも、水が脱溶剤工程を省略できる点でより好ましい。

[0067] 上記共重合を水溶液重合法にて行う場合には、ラジカル重合開始剤として、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；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等の水溶性アゾ系開始剤等を使用することが好適である。また、この際、亜硫酸水素ナトリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、メタ二亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム、モール塩等のFe(II)塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物、ヒドロキシルアミン塩酸塩、チオ尿素、L-アスコルビン酸(塩)、エリソルビン酸(塩)等の促進剤を併用することもできる。中でも、過酸化水素とL-アスコルビン酸(塩)等の促進剤との組み合わせが好ましい。これらのラジカル重合開始剤や促進剤はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0068] また低級アルコール、芳香族若しくは脂肪族炭化水素、エステル化合物又はケトン化合物を溶媒とする溶液重合を行う場合には、ラジカル重合開始剤として、例えば、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等のパーオキシド；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ヒドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等を用いることが好適である。また、この際、アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。

更に水-低級アルコール混合溶媒を用いる場合には、上述した種々のラジカル重合開始剤、又は、ラジカル重合開始剤と促進剤との組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。

[0069] 上記共重合を塊状重合法にて行う場合には、例えば、ラジカル重合開始剤として、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等のパーオキシド；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ヒドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等を用い、50～200℃の温度で重合を行うことが好適である。

[0070] 上記共重合において、反応温度は、特に限定されないが、例えば、過硫酸塩を開始剤とした場合、反応温度は30～100℃の範囲が好ましく、40～95℃の範囲がより好ましく、45～90℃の範囲が更に好ましい。また、

過酸化水素と促進剤としてL-アスコルビン酸（塩）とを組み合わせる開始剤とした場合、反応温度は30～100℃の範囲が好ましく、40～95℃の範囲がより好ましく、45～90℃の範囲が更に好ましい。

共重合の際の重合時間は、特に限定されないが、例えば、0.5～10時間の範囲が好ましい。重合時間が、この範囲より長すぎたり短すぎたりすると、重合率の低下や生産性の低下をもたらすおそれがあり、好ましくない。より好ましくは0.5～8時間、更に好ましくは1～6時間の範囲である。

共重合の際の全単量体成分の使用量は、他の原料及び重合溶媒を含む全原料100質量%に対して10～99質量%の範囲が好ましい。特に、全単量体成分の使用量がこの範囲より低すぎると、重合率の低下や生産性の低下をもたらすおそれがあり好ましくない。より好ましくは20～98質量%、更に好ましくは25～95質量%、より更に好ましくは30～90質量%、特に好ましくは30～80質量%、最も好ましくは40～70質量%の範囲である。

[0071] 上記共重合において、各単量体成分の反応容器への投入方法は特に限定されず、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又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又は連続投入する方法等が挙げられる。また、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重量比を連続的又は段階的に変化させることにより、単量体比が異なる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、ラジカル重合開始剤は反応容器に初めから仕込んでよく、反応容器へ滴下してもよく、また目的に応じてこれらを組み合わせてもよい。

[0072] 上記共重合ではまた、得られるポリカルボン酸系共重合体の分子量調整のため、連鎖移動剤を用いることができる。特に、全単量体成分の使用量が、重合時に使用する原料の全量100質量%に対して30質量%以上となる高濃度で重合反応を行う場合には、連鎖移動剤を用いるのが好ましい。連鎖移動剤としては、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、２－メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤を用いることができ、２種類以上の連鎖移動剤の併用も可能である。更に、共重合体の分子量調整のためには、上記単量体（d）として（メタ）アリルスルホン酸（塩）類等の連鎖移動性の高い単量体を用いることも有効である。

[0073] また所定の分子量の共重合体を再現性よく得るには、共重合反応を安定に進行させることが重要であることから、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を５ppm以下とすることが好ましい。より好ましくは０．０１～４ppm、更に好ましくは０．０１～２ppm、最も好ましくは０．０１～１ppmである。なお、溶媒に単量体を添加後、窒素置換等を行う場合には、単量体を含んだ系の溶存酸素濃度を上記範囲とすればよい。また、溶媒の溶存酸素濃度の調整は、重合反応槽で行なってもよく、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。

[0074] （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。

[0075] 上記共重合反応において、溶媒を用いる場合、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より充分とは

ならず、セメント混和剤としての性能をより充分に発揮できないおそれがあるため、pH 5未満で共重合反応を行うことが好ましい。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性物質又は塩酸、リン酸、硫酸等の無機酸類、酢酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸類を用いて行うことができる。

[0076] ここで、不飽和アルキレングリコールエーテル系単量体（a）等の不飽和アルキレングリコール系単量体は単独重合性に乏しく、他の単量体と共重合しないと重合体を得ることができないのが一般的である。また、不飽和アルキレングリコール系単量体の重合率を上げようとする重合方法では、得られた共重合体の不飽和アルキレングリコール系単量体と他の単量体との組成比に大きく分布が生じることになる。例えば、不飽和アルキレングリコールエーテル系単量体（a）を初期に反応容器に仕込み、不飽和カルボン酸系単量体（b）やエステル系不飽和単量体（c）を反応器に逐次滴下する方法では、重合性の高い他の単量体を滴下することにより、重合性の低い不飽和アルキレングリコールエーテル系単量体（a）の相対濃度を高くして重合率を向上しようとする重合方法である。しかしながら、この重合方法では、重合が進行すると、滴下する他の単量体濃度には変化がないが、初期に反応器に仕込んだ不飽和アルキレングリコールエーテル系単量体（a）は常に減少するため、重合進行とともに不飽和アルキレングリコールエーテル系単量体（a）とその他の単量体の相対濃度が変化することになる。この相対濃度の変化が、得られた共重合体の組成比分布の原因となると考えられる。

[0077] したがって、不飽和アルキレングリコール系単量体とその他の単量体との濃度比を重合中に一定に維持することができれば、得られた共重合体の組成比分布は狭くなると推測される。不飽和アルキレングリコール系単量体とその他の単量体の反応速度が一定になるように各単量体の反応器への初期仕込み、滴下速度を適宜調整することが重要である。

このような方法の具体例としては、例えば、不飽和アルキレングリコール系

単量体とその他の単量体とを反応器にそれぞれ滴下する方法；不飽和アルキレングリコール系単量体の一部を初期に反応器に仕込み、残りの不飽和アルキレングリコール系単量体とその他の単量体とを反応器に滴下する方法；不飽和アルキレングリコール系単量体の一部とその他の単量体の一部とを初期に反応器に仕込み、残りの不飽和アルキレングリコール系単量体と残りのその他の単量体とを反応器に滴下する方法；等が考えられる。

また、不飽和アルキレングリコール系単量体とその他の単量体の反応速度を一定に維持するために、それぞれの単量体の滴下時間や速度を変更することも重要である。この場合、重合性の低い不飽和アルキレングリコール系単量体の滴下時間、速度を、その他の単量体よりも速くすることが有効である。

[0078] 特に好ましい形態としては、（i）不飽和アルキレングリコール系単量体とその他の単量体との全量を反応器に滴下するが、その他の単量体よりも不飽和アルキレングリコール系単量体の滴下時間を短くする方法、（ii）不飽和アルキレングリコール系単量体の一部を初期に反応器に仕込み、残りの不飽和アルキレングリコール系単量体とその他の単量体の全量を反応器に滴下するが、その他の単量体よりも不飽和アルキレングリコール系単量体の滴下時間を短くする、更に好ましくはその他の単量体の滴下速度を途中で遅くするように変更する方法、（iii）不飽和アルキレングリコール系単量体の一部と、その他の単量体の一部とを初期に反応器に仕込み、残りの不飽和アルキレングリコール系単量体と残りのその他の単量体の全量を反応器に滴下するが、その他の単量体よりも不飽和アルキレングリコール系単量体の滴下時間を短くする、更に好ましくはその他の単量体の滴下速度を途中で遅くするように変更する方法、が挙げられる。

なお、共重合体の組成比分布は、重合中に反応液について適宜サンプリングを行い、各単量体の反応率を測定することにより分析することができる。重合体の組成比分布を一定にコントロールすることにより、セメント粒子を分散させるのに有効な組成比分布を有する（有効成分が多い）重合体を製造することができ、従来の製造方法で製造した組成比分布が広い重合体よりも添

加量を削減することができる。

[0079] このように不飽和アルキレングリコール系単量体とその他の単量体とを用い、これらの滴下時間・速度を好ましく設定する重合方法によって、重合体の組成比分布を一定にコントロールでき、減水性に特に優れた重合体を得ることができるが、このような手法は、本願出願人が見いだしたものであり、本発明のポリカルボン酸系共重合体（１）～（２）についても、このような重合方法によって得られるものであることが特に好適である。

すなわち、上記ポリカルボン酸系共重合体（１）及び（２）は、下記（Ⅰ）～（Ⅴ）のいずれかの重合方法によって得られるものであることが好ましい。

（Ⅰ）単量体（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）の全量を反応器に滴下し、かつ単量体（ｂ）及び／又は（ｃ）の滴下時間よりも、単量体（ａ）の滴下時間を短くして重合を行う方法。

（Ⅱ）単量体（ａ）の一部を初期に反応器に仕込み、残りの単量体（ａ）と、単量体（ｂ）及び（ｃ）の全量とを反応器に滴下し、かつ単量体（ｂ）及び／又は（ｃ）の滴下時間よりも、単量体（ａ）の滴下時間を短くして重合を行う方法。

（Ⅲ）単量体（ａ）の一部を初期に反応器に仕込み、残りの単量体（ａ）と、単量体（ｂ）及び（ｃ）の全量とを反応器に滴下し、かつ単量体（ｂ）及び／又は（ｃ）の滴下速度を、滴下途中で、単量体（ａ）の滴下速度よりも遅くなるように変更して重合を行う方法。

（Ⅳ）単量体（ａ）の一部と、単量体（ｂ）及び／又は（ｃ）の一部とを初期に反応器に仕込み、残りの単量体（ａ）と、残りの単量体（ｂ）及び／又は（ｃ）とを反応器に滴下し、かつ単量体（ｂ）及び／又は（ｃ）の滴下時間よりも、単量体（ａ）の滴下時間を短くして重合を行う方法。

（Ⅴ）単量体（ａ）の一部と、単量体（ｂ）及び／又は（ｃ）の一部とを初期に反応器に仕込み、残りの単量体（ａ）と、残りの単量体（ｂ）及び／又は（ｃ）とを反応器に滴下し、かつ単量体（ｂ）及び／又は（ｃ）の滴下速度を、滴下途中で、単量体（ａ）の滴下速度よりも遅くなるように変更して重

合を行う方法。

[0080] 上記ポリカルボン酸系共重合体は、そのままでもセメント混和剤の主成分として用いることもできるが、取り扱い性の観点からは、pHを5以上に調整しておくことが好ましい。上述したようにpH5未満で共重合反応を行うことが好ましく、共重合後に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。また、反応終了後、必要ならば濃度調整を行うこともできる。また、上記ポリカルボン酸系共重合体は、水溶液の形態でそのままセメント混和剤の主成分として使用してもよいし、又は、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よい。

[0081] 上記ポリカルボン酸系共重合体の重量平均分子量（Mw）としては、その取り扱い性やセメント組成物の保持性等を考慮すると、重量平均分子量（Mw）が50万以下であることが好適である。より好ましくは30万以下、更に好ましくは20万以下、特に好ましくは10万以下である。また、ある程度セメント粒子に吸着した方が性能を発揮しやすく、Mwが大きいほど吸着力が大きくなるという観点から、Mwは3000以上であることが好ましい。より好ましくは5000以上、更に好ましくは7000以上、特に好ましくは1万以上、最も好ましくは2万以上である。

なお、上記ポリカルボン酸系共重合体の重量平均分子量は、後述するゲルパーミーエーションクロマトグラフィー（GPC）分析法により求めることができる。

[0082] 上記セメント混和剤はまた、上記ポリカルボン酸系共重合体以外に、更にポリアルキレングリコールを含むことが好適である。ポリアルキレングリコールの含有量としては、上記ポリカルボン酸系共重合体100重量部に対して1～50重量部とすることが好ましい。ポリアルキレングリコールを更に含

むことにより、モルタルやコンクリート等のセメント組成物のワーカビリティをより向上させることができるが、1重量部未満であると、このワーカビリティの向上効果がより充分とはならず、50重量部を超えると、セメントに対する分散性をより向上することができないおそれがある。より好ましくは2～50重量部、更に好ましくは2～40重量部、特に好ましくは3～30重量部である。

[0083] 上記ポリアルキレングリコールとしては、これを形成するオキシアルキレン基が、炭素原子数が2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上から構成されるものであることが好適である。炭素原子数としてより好ましくは2～8、更に好ましくは2～4である。また、上記ポリアルキレングリコールは水溶性であることが好適であるため、親水性が高い炭素数2のオキシアルキレン基、すなわちオキシエチレン基を少なくとも必須とするものであることが好ましい。より好ましくは、ポリアルキレングリコールを形成する全オキシアルキレン基100モル%中、オキシエチレン基が50モル%以上であることである。更に好ましくは90モル%以上、特に好ましくは95モル%以上である。また、オキシアルキレン基の繰り返し単位は同一であってもよいし、異なってもよく、オキシアルキレン基が2種以上の混合物の形態である場合には、ブロック状付加、ランダム状付加、交互状付加等のいずれの付加形態でもよい。

[0084] 上記ポリアルキレングリコールの末端基は、水素原子、炭素原子数1～30のアルキル基又は(アルキル)フェニル基であることが好ましい。炭素原子数としては、好ましくは1～22、より好ましくは1～18、更に好ましくは1～12、特に好ましくは1～4である。中でも、末端基が水素原子であることが好ましい。

上記ポリアルキレングリコールの平均分子量としては、500～20万の範囲が好ましい。より好ましくは1000～10万、更に好ましくは2000～5万である。

[0085] 上記ポリアルキレングリコールとして具体的には、ポリエチレングリコール

、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリブチレングリコール等が挙げられる。中でも、上記ポリアルキレングリコールは水溶性であることが好適であることから、親水性の高いオキシエチレン基を必須成分として含むポリエチレングリコール又はポリエチレンポリプロピレングリコールが好ましく、ポリエチレングリコールが最も好ましい。

[0086] 上記ポリアルキレングリコールを更に含有するセメント混和剤は、例えば、上記ポリカルボン酸系共重合体の製造後にポリアルキレングリコールを配合することによって製造してもよいし、また、上記ポリカルボン酸系共重合体を製造する際、上記単量体（A）、（B）及び（C）を必須とする単量体成分を、更にポリアルキレングリコールを含むものとして、これを原料として共重合反応を行うことによって得ることができる。また、上記単量体（A）は、上述したように（メタ）アリルアルコール、3-ブテン-1-オール等の不飽和アルコールに、アルキレンオキサイドを付加反応することによって得ることができるが、この付加反応の際に、反応系に該不飽和アルコール以外の飽和脂肪族アルコール（メタノール、エタノール等）や水等の活性水素を有する化合物が存在していると、目的とする単量体（A）以外に、ポリアルキレングリコールが副生することがある。この副生したポリアルキレングリコールを除去することなく、付加反応で得られた生成物をそのまま原料（単量体（A））として用いれば、精製工程等の簡略化が図れると同時に、上記ポリアルキレングリコールを更に含有するセメント混和剤を容易に得ることができる。このように、上記単量体（A）として、ポリアルキレングリコールを不純物として含む単量体組成物を用いて上記共重合を行うことによって、上記ポリアルキレングリコールを更に含有するセメント混和剤を得る形態は、本発明の好適な形態の1つである。

[0087] 上記単量体（A）として、ポリアルキレングリコールを不純物として含む単量体組成物を用いる場合、該ポリアルキレングリコールの含有量は、単量体（A）（純粋な単量体（A））とポリアルキレングリコールとの合計量10

0質量%に対し、0.5～50質量%であることが好ましい。ポリアルキレングリコールが50質量%を超えると、ポリアルキレングリコール自身のセメント粒子分散性能がより充分ではないことから、セメント混和剤としての使用量が増えることとなり好ましくない。より好ましくは1～40質量%、更に好ましくは2～30質量%、特に好ましくは3～20質量%である。

[0088] 上記セメント混和剤はまた、上記ポリカルボン酸系共重合体を含むことに起因して、流動性（流し込んだときの流れやすさ）、早期強度発現性及び流動性保持性に加え、粘性（作業性、例えば、モルタルを練る際の練りやすさやコンクリートの現場でのスコープワーク）を良好にすることもできる。

[0089] 上記セメント混和剤はまた、通常使用される他のセメント分散剤を更に含有していてもよく、複数の併用も可能である。他のセメント分散剤としては特に限定されず、例えば、分子中にスルホン酸基を有する各種スルホン酸系分散剤や、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各種ポリカルボン酸系分散剤等が挙げられる。また、例えば、下記（1）～（21）に例示するようなセメント添加剤（材）の1種又は2種以上を含んでもよい。これらセメント分散剤やセメント添加剤（材）の配合割合は、その合計量が、上記ポリカルボン酸系共重合体（1）～（2）の固形分100重量部に対し、10重量部以下となるように設定することが好適である。

[0090] 上記スルホン酸系分散剤としては、例えば、リグニンスルホン酸塩；ポリオール誘導体；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等が挙げられる。

[0091] 上記ポリカルボン酸系分散剤としては、例えば、炭素数2～18のアルキレンオキサイ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とを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数2～3のアルキレンオキサイドを平均付

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と（メタ）アクリル酸アルキルエステルの3種の単量体を必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数2～3のアルキレンオキサイ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と（メタ）アリルスルホン酸（塩）（又はビニルスルホン酸（塩）又はp-（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸（塩）のいずれか）の3種の単量体を必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；エチレンオキサイドを平均付加モル数で2～50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と（メタ）アリルスルホン酸（塩）の3種の単量体を必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体に更に（メタ）アクリルアミド及び／又は2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸をグラフト重合した共重合体；

- [0092] エチレンオキサイドを平均付加モル数で5～50付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリエチ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エチレンオキサイドを平均付加モル数で1～30付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル系単量体と（メタ）アクリル酸系単量体と（メタ）アリルスルホン酸（塩）（又はp-（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸（塩）のいずれか）の4種の単量体を必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数2～18のアルキレンオキサイ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）アリルエーテル系単量体とマレイン酸系単量体とを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数2～4のアルキレンオキサイ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）アリルエーテル系単量体とマレイン酸のポリアルキレングリコールエステル系単量体とを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数2～4のアルキレンオキサイ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3-メチルー3-ブテニルエーテル系単量体とマレイン酸系単量体とを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体等が挙げられる。

[0093] （１）水溶性高分子物質：ポリアクリル酸（ナトリウム）、ポリメタクリル酸（ナトリウム）、ポリマレイン酸（ナトリウム）、アクリル酸・マレイン酸共重合体のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシエチレン若しくはポリオキシプロピレンの重合体又はそれらの共重合体；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の非イオン性セルロースエーテル類；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の多糖類のアルキル化若しくはヒドロキシアルキル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素数8～40の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性置換基と、スルホン酸基又はそれらの塩を部分構造として含有するイオン性親水性置換基で置換されてなる多糖誘導体；酵母グルカンやキサントガム、 β -1, 3グルカン類（直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、パキマン、スクレログルカン、ラミナラン等）等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸の共重合体及びその四級化合物等。

[0094] （２）高分子エマルジョン：（メタ）アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合体等。

(3) 遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピオース、リボース、異性化糖などの単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

[0095] (4) 早強剤・促進剤：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；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；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

(5) 鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

(6) 油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキサイド付加物等。

(7) 脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキサイド付加物等。

(8) 脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

[0096] (9) オキシアルキレン系消泡剤：（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ー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－テトラメチルー５－デシンー４，７－ジオール、２，５－ジ
メチルー３－ヘキシンー２，５－ジオール、３－メチルー１－ブチンー３－
オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキサイ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ノー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；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の（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。

[0097] （１０）アルコール系消泡剤：オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコー
ル、アセチレンアルコール、グリコール類等。

（１１）アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

（１２）リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクチル
ホスフェート等。

（１３）金属石鹼系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエ
ート等。

(14) シリコン系消泡剤：ジメチルシリコン油、シリコンペースト、シリコンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコン油等。

(15) AE剤：樹脂石鹼、飽和又は不飽和脂肪酸、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又はその塩、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又はその塩、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等。

[0098] (16) その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキサイド誘導体類；アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有してもよい、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

(17) 防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

(18) 防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

(19) ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル類；2-メチルー2

、 4-ペンタンジオール等のアルカンジオール類等。

(20) 膨張材：エトリンガイト系、石炭系等。

(21) 上記(1)～(20)以外のセメント添加剤(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、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、シリカヒューム、シリカ粉末、石膏等。

[0099] 上記セメント混和剤は、各種水硬性材料、すなわちセメントや石膏等のセメント組成物やそれ以外の水硬性材料に用いることができる。このような水硬性材料と水と上記セメント混和剤とを含有し、更に必要に応じて細骨材(砂等)や粗骨材(碎石等)を含む水硬性組成物の具体例としては、セメントペースト、モルタル、コンクリート、プラスター等が挙げられる。これらの水硬性組成物の中でも、水硬性材料としてセメントを使用するセメント組成物が最も好ましく、上記セメント混和剤、セメント及び水を必須成分として含むセメント組成物もまた、本発明の1つである。

[0100] 上記セメント組成物において、セメントとしては、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、ビ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1種以上を原料として製造されたセメント)等の他、これらに高炉スラグ、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、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏を添加したもの等が挙げられる。

上記骨材としては、砂利、碎石、水砕スラグ、再生骨材等以外に、珪石質、

粘土質、ジルコン質、ハial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等が挙げられる。

[0101] 上記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、セメント使用量及び水／セメント比は特に限定されず、例えば、単位水量 $100\sim185\text{ kg/m}^3$ 、使用セメント量 $250\sim800\text{ kg/m}^3$ 、水／セメント比（重量比） $=0.1\sim0.7$ であることが好ましい。より好ましくは、単位水量 $120\sim175\text{ kg/m}^3$ 、使用セメント量 $270\sim800\text{ kg/m}^3$ 、水／セメント比（重量比） $=0.15\sim0.65$ 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） $=0.15\sim0.5$ （好ましくは $0.15\sim0.4$ ）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。

[0102] なお、本発明のセメント混和剤は、高減水率領域においても優れた諸性能を高性能で発揮でき、優れた作業性を有することから、レディーミクストコンクリート、コンクリート2次製品（プレキャストコンクリート）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も有効に適用できるものである。また、中流動コンクリート（スランプ値が $22\sim25\text{ cm}$ の範囲のコンクリート）、高流動コンクリート（スランプ値が 25 cm 以上で、スランプフロー値が $50\sim70\text{ cm}$ の範囲のコンクリート）、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る。

[0103] 上記セメント組成物において、本発明のセメント混和剤の配合割合としては、例えば、本発明の必須成分であるポリカルボン酸系共重合体（1）～（2）が、固形分換算で、セメント質量の全量 $100\text{ 質量}\%$ に対して、 $0.01\sim10\text{ 質量}\%$ となるように設定することが好ましい。 $0.01\text{ 質量}\%$ 未満で

は性能的に充分とはならないおそれがあり、逆に10質量%を超えると、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となるおそれがある。より好ましくは0.02～5質量%であり、更に好ましくは0.05～3質量%である。なお、本明細書中、固形分含量は、以下のようにして測定することができる。

(固形分測定方法)

1. アルミ皿を精秤する。
2. 1で精秤したアルミ皿に固形分測定物を精秤する。
3. 窒素雰囲気下130℃に調温した乾燥機に2で精秤した固形分測定物を1時間入れる。
4. 1時間後、乾燥機から取り出し、室温のデシケーター内で15分間放冷する。
5. 15分後、デシケーターから取り出し、アルミ皿+測定物を精秤する。
6. 5で得られた質量から1で得られたアルミ皿の質量を差し引き、2で得られた固定分の質量を除することで固形分を測定する。

発明の効果

- [0104] 本発明のセメント混和剤は、上述のような構成であるので、高い減水性（分散性）を有するとともに、早期強度発現性能と流動性保持性能とを両立することができ、それを取り扱う分野において生産性や作業性をより向上することができる。したがって、これを含むセメント組成物は、土木・建築分野等で好適に使用される。

発明を実施するための形態

- [0105] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」は、収率を除いて「質量%」を意味するものとする。

下記製造例において、重量平均分子量の測定条件（GPC測定法）は、以下のようにした。

- [0106] <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。

溶離液：アセトニトリル6001 g、水10999 gの溶液に酢酸ナトリウム三水合物115.6 gを溶かし、更に酢酸で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質量%となるように溶解させたもの。

サンプル打ち込み量：100 μ L

流速：1.0 mL/分

カラム温度：40°C

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：上記の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。

[0107] 製造例1（重合体1）

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及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138 g、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和ポリアルキレングリコールエーテル151 g、アクリル酸0.273 g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°Cまで加熱した。反応容器内を58°Cに保った状態で、2%過酸化水素水溶液10.7 gを添加した。反応容器内を58°Cに維持した状態で、イオン交換水31.5 gにアクリル酸10.3 g及びメト

キシトリエチレングリコールアクリレート 18.3 g 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 37.0 g に L-アスコルビン酸 2.23 g 及び 3-メルカプトプロピオン酸 0.805 g 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、酸性の反応溶液を重合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 pH 7.0 に中和し、重量平均分子量 52000 の重合体水溶液（重合体 1）を得た。

[0108] 製造例 2（重合体 2）

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及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 138 g、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和ポリアルキレングリコールエーテル 151 g、アクリル酸 0.273 g 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℃ に保った状態で、2% 過酸化水素水溶液 13.9 g 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 31.5 g にアクリル酸 10.3 g 及びアクリル酸 2-ヒドロキシエチル 18.3 g 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 36.1 g に L-アスコルビン酸 2.88 g 及び 3-メルカプトプロピオン酸 1.04 g 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、酸性の反応溶液を重合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 pH 7.0 に中和し、重量平均分子量 54000 の重合体水溶液（重合体 2）を得た。

[0109] 製造例 3（重合体 3）

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及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 77.2 g、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和ポリアルキレングリコールエーテル（メタリルアルコール 150 モル EO 付加物） 136 g、アクリル酸 1.23 g 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℃ に保った状態で、5%過酸化水素水溶液 38.7 g を添加した。反応容器内を 58℃ に維持した状態で、メタリルアルコール 150 モル E O 付加物の 45%水溶液 1209 g を 1 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 32.1 g にアクリル酸 46.2 g 及びメトキシトリエチレングリコールアクリレート 82.4 g を溶解させた水溶液を、全量の 3 分の 2 を 1 時間かけて、3 分の 1 を引き続く 2 時間で滴下し、更にそれと同時に、イオン交換水 167.9 g に L-アスコルビン酸 5.01 g 及び 3-メルカプトプロピオン酸 3.98 g 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、酸性の反応溶液を重合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 pH 7.0 に中和し、重量平均分子量 61000 の重合体水溶液（重合体 3）を得た。

[0110] 製造例 4（重合体 4）

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及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 77.2 g、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和ポリアルキレングリコールエーテル（メタリルアルコール 150 モル E O 付加物）136 g、アクリル酸 1.23 g、パトルエンスルホン酸 4.68 g 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℃ に保った状態で、5%過酸化水素水溶液 38.7 g を添加した。反応容器内を 58℃ に維持した状態で、メタリルアルコール 150 モル E O 付加物の 45%水溶液 1209 g を 1 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 32.1 g にアクリル酸 46.2 g 及びメトキシトリエチレングリコールアクリレート 82.4 g を溶解させた水溶液を、全量の 3 分の 2 を 1 時間かけて、3 分の 1 を引き続く 2 時間で滴下し、更にそれと同時に、イオン交換水 167.9 g に L-アスコルビン酸 5.01 g 及び 3-メルカプトプロピオン酸 3.98 g 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、

酸性の反応溶液を重合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 pH 7.0 に中和し、重量平均分子量 57000 の重合体水溶液 4（重合体 4）を得た。

[0111] 製造例 5（重合体 5）

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及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 138 g、メタリルアルコールに平均 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 152 g、アクリル酸 0.274 g 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℃ に保った状態で、2% 過酸化水素水溶液 16.0 g 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 25.7 g にアクリル酸 12.4 g 及びアクリル酸 2-ヒドロキシエチル 15.6 g 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 35.9 g に L-アスコルビン酸 3.32 g 及び 3-メルカプトプロピオン酸 0.801 g 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、酸性の反応溶液を重合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 pH 7.0 に中和し、重量平均分子量 39000 の重合体水溶液（重合体 5）を得た。

[0112] 製造例 6（重合体 6）

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及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 111 g、メタリルアルコールに平均 200 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 122 g、アクリル酸 0.220 g 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℃ に保った状態で、2% 過酸化水素水溶液 9.8 g 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 14.1 g にアクリル酸 6.1 g 及びメトキシポリエチレングリコールアクリレート（エチレンオキシド 9 モル付加物）6.8 g 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 29.0 g に L-アスコルビン酸 0.51 g 及び 3-メルカプトプロピオン酸 0.53 g 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、酸性の反応溶液を重合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 pH 6.0 に中和し、重量平均分子量 60000 の重合体水溶液（重合体 6）を得た。

[0113] 製造例 7（重合体 7）

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及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 103 g、メタリルアルコールに平均 200 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 113 g、アクリル酸 0.205 g 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℃ に保った状態で、2% 過酸化水素水溶液 9.1 g 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 22.5 g にアクリル酸 5.7 g 及びメトキシポリエチレングリコールアクリレート（エチレンオキシド 25 モル付加物）15.7 g 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 29.0 g に L-アスコルビン酸 0.47 g 及び 3-メルカプトプロピオン酸 0.51 g 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、酸性の反応溶液を重合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 pH 6.0 に中和し、重量平均分子量 65000 の重合体水溶液（重合体 7）を得た。

[0114] 製造例 8（重合体 8）

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及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 113 g、メタリルアルコールに平均 250 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 124 g、アクリル酸 0.224 g 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℃ に保った状

態で、2%過酸化水素水溶液8.1g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14.1gにアクリル酸4.9g及びメトキシポリエチレングリコールアクリレート（エチレンオキシド9モル付加物）6.08g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29.1gにL-アスコルビン酸0.42g及び3-メルカプトプロピオン酸0.45g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、酸性の反応溶液を重合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pH6.0に中和し、重量平均分子量65000の重合体水溶液（重合体8）を得た。

[0115] 比較製造例1（比較重合体1）

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及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774g、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和ポリアルキレングリコールエーテル849g、アクリル酸1.53g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℃に保った状態で、2%過酸化水素水溶液70.5g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55.3gにアクリル酸49.0g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193.4gにL-アスコルビン酸3.65g及び3-メルカプトプロピオン酸2.90g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、酸性の反応溶液を重合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pH6.5に中和し、重量平均分子量48000の重合体水溶液（比較重合体1）を得た。

[0116] 比較製造例2（比較重合体2）

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び通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138g、3-メチルー3-ブテンー1-オール

ルに平均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151g、アクリル酸0.273g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℃に保った状態で、2%過酸化水素水溶液12.6g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29.6gにアクリル酸10.3g及びメトキシトリエチレングリコールアクリレート18.3g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36.8gにL-アスコルビン酸2.61g及び3-メルカプトプロピオン酸0.629g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、酸性の反応溶液を重合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pH7.0に中和し、重量平均分子量31000の重合体水溶液（比較重合体2）を得た。

[0117] 比較製造例3（比較重合体3）

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及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138g、メタリルアルコールに平均10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151g、アクリル酸0.273g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℃に保った状態で、2%過酸化水素水溶液25.5g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16.8gにアクリル酸10.3g及びアクリル酸2-ヒドロキシエチル18.3g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33.5gにL-アスコルビン酸5.27g及び3-メルカプトプロピオン酸1.27g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、酸性の反応溶液を重合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pH7.0に中和し、重量平均分子量35000の重合体水溶液（比較重合体3）を得た。

[0118] 各製造例、比較製造例における、各原料単量体の組成及び組成比（質量％）、処方、及び、得られたポリカルボン酸系共重合体の重量平均分子量を表 1 に示す。なお、組成比の計算では、不飽和カルボン酸系単量体（b）は、対応するナトリウム塩換算として計算した。

[0119] [表1]

	名称	組成	組成比	処方	Mw
製造例1	重合体1	MLA150/SA/PGM-3AE	82.5/7.5/10	釜張り	52000
製造例2	重合体2	MLA150/SA/HEA	82.5/7.5/10	釜張り	54000
製造例3	重合体3	MLA150/SA/PGM-3AE	82.5/7.5/10	滴下	61000
製造例4	重合体4	MLA150/SA/PGM-3AE	82.5/7.5/10	滴下+PTS	57000
製造例5	重合体5	MLA50 /SA/HEA	82.5/9.0/8.5	釜張り	39000
製造例6	重合体6	MLA200/SA/PGM-9AE	89.0/6.0/5.0	釜張り	60000
製造例7	重合体7	MLA200/SA/PGM-25AE	83.0/5.5/11.5	釜張り	65000
製造例8	重合体8	MLA250/SA/PGM-9AE	90.5/5.0/4.5	釜張り	65000
比較製造例1	比較重合体1	MLA150/SA/-	92.5/7.5/-	釜張り	48000
比較製造例2	比較重合体2	IPN50/SA/PGM-3AE	82.5/7.5/10	釜張り	31000
比較製造例3	比較重合体3	MLA10/SA/HEA	82.5/7.5/10	釜張り	35000

[0120] 表 1 中の各略号等は、以下のとおりである。

MLA10：メタリルアルコールに平均10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

MLA50：メタリルアルコールに平均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

MLA150：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和ポリアルキレングリコールエーテル

MLA200：メタリルアルコールに平均200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

MLA250：メタリルアルコールに平均250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

SA：アクリル酸ナトリウム（アクリル酸のナトリウム塩）

PGM-3AE：メトキシトリエチレングリコールアクリレート

PGM-9AE：メトキシポリエチレングリコールアクリレート（エチレンオキシド9モル付加物）

PGM-25AE：メトキシポリエチレングリコールアクリレート（エチレンオキシド25モル付加物）

HEA：アクリル酸2-ヒドロキシエチル

IPN50：3-メチルー3-ブテンー1-オールに平均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

釜張り：不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体を反応容器に初期仕込みしたことを意味する。

滴下：不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の一部を反応容器に初期仕込みし、残りを反応器に滴下したことを意味する。

滴下+PTS：不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の一部を反応容器に初期仕込みし、残りを反応器に滴下する際に、パラトルエンスルホン酸（PTS）を用いて重合系のpHを調整したことを意味する。

[0121] <モルタル試験>

実施例1～8、比較例1～3

製造例1～8で得た重合体、比較製造例1～3で得た比較重合体を各々用いてモルタルを各々調製し、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20℃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、混練及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。

[0122] (固形分測定)

性能試験に用いる重合体は、下記の手順で不揮発分を測定し、不揮発分を固形分(重合体)として濃度を計算した。

アルミカップに重合体水溶液を約0.5g量り採り、イオン交換水を約1g加えて均一に広げた。これを窒素雰囲気下、130℃で1時間乾燥し、乾燥前後の質量差から不揮発分を測定した。

(セメント混和剤の調製)

所定量の重合体水溶液を量り採り、消泡剤MA404(ポゾリス物産社製)を有姿で重合体分100質量%に対して15質量%加え、更にイオン交換水を加えて50gとし、十分に均一溶解させた。このようにして得られたものを「セメント混和剤」とする。

[0123] (モルタル配合)

モルタル配合は、C/S/W=535/1350/218(g)とした。ただし、

C: リーハイポルトランドセメント社製、ポルトランドセメント(207-I)

S: ISO標準砂(セメント協会製)

W: セメント混和剤及びイオン交換水

(モルタル実験環境)

実験環境は、温度20℃±1℃、相対湿度60%±10%とした。

[0124] (フロー値の測定)

上記ISO砂1350gにイオン交換水168gをホバート型モルタルミキサー(型番N-50:ホバート社製)により低速で40秒空練りした後、上記のセメント混和剤50gを投入した。その20秒後に、上記セメントを投

入し、低速で3分間混練した後、回転を停止させ、釜の壁についたモルタルを掻き落とした。次いで、釜を濡れタオルで覆い3分間放置した後、高速で2分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テーブルに置いたフローコーン（上底直径50mm、下底直径100mm、高さ150mmの中空円錐台の容器）に半量詰め、突き棒を使って15回突いた。更に、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15回突いた。その後、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、テーブルに広がったモルタルの長径（mm）と短径（mm）を測定し、その平均値をフロー値とした。

なお、評価試験においては、上記モルタルの調製工程において、ISO砂にイオン交換水を投入して低速で40秒混練を開始した直後を0分の基準点とした。

（モルタル空気量の測定）

モルタルを500mLガラス製メスシリンダーに約200mL詰め、径8mmの丸棒で突いた後、容器に振動を加え、粗い気泡を抜いた。更にモルタルを約200mL加えて同様に気泡を抜いた後、体積と質量を測定し、質量と各材料の密度から空気量を計算した。

（圧縮強度の測定）

上記方法により調製したモルタルを、水平なテーブルに置いた円筒形型枠（直径5cm、高さ10cm）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。次いで、型枠の3分の2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、更に、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℃の環境にて所定時間養生を行ったものを供試体とした。

上記方法により作製した供試体を用いて、後述するコンクリート試験の圧縮強度測定方法に準じて強度を測定した。

[0125] [表2]

	重合体	重合体使用量/セメント(%)	フロー値(mm)			フロー保持率(%)		圧縮強度(N/mm ²)		空気量(vol%)
			10分後	30分後	60分後	30分後	60分後	材齢12hr	材齢24hr	
実施例1	重合体1	0.150	177	169	145	95	82	16.0	37.5	4.0
実施例2	重合体2	0.180	176	216	209	123	119	—	—	3.2
実施例3	重合体3	0.125	180	141	108	78	60	—	—	4.0
実施例4	重合体4	0.120	170	143	108	84	64	—	—	4.0
実施例5	重合体5	0.190	184	200	198	109	108	14.1	33.7	1.9
実施例6	重合体6	0.150	185	187	148	101	80	16.6	38.5	2.6
実施例7	重合体7	0.145	183	180	141	98	77	16.4	38.8	2.8
実施例8	重合体8	0.150	181	175	138	97	76	17.1	39.0	2.4
比較例1	比較重合体1	0.146	191	170	129	89	68	16.2	37.5	3.2
比較例2	比較重合体2	0.260	172	183	179	106	104	13.0	33.0	2.9
比較例3	比較重合体3	0.500	185	298	299	161	162	12.5	31.4	4.0

[0126] <コンクリート試験>

実施例 9 ～ 11、比較例 4 ～ 5

製造例 1 ～ 2 及び 5 で得た重合体、比較製造例 1 ～ 2 で得た比較重合体を各々用いてコンクリート組成物を各々調製し、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、コンクリート組成物の温度が 20℃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、混練及び各測定もこの試験温度雰囲気下で行った。結果を表 3 に示す。

[0127] (コンクリート試験配合)

単位セメント量：458.3 Kg/m³

単位水量：165.0 Kg/m³ (共重合体、消泡剤等の混和剤を含む。)

単位細骨材量：812.3 Kg/m³

単位粗骨材量：929.7 Kg/m³

水／セメント比 (W／C)：36.0%

骨材量比 (s／a)：47.2%

セメント：住友大阪セメント社製、普通ポルトランドセメント

細骨材：君津産山砂

粗骨材：青梅産碎石

[0128] (コンクリート組成物の調製)

上記コンクリート原料、配合により、練り混ぜ量が 30 L となるようにそれぞれの材料を計量し、パン型ミキサーを使用して下記に記載の方法によって材料の混練を実施した。

まず細骨材、粗骨材及びセメントを 10 秒間混練した後、セメント混和剤を含む所定量の水道水を加えて 90 秒間混練し、コンクリート組成物を得た。

また、評価試験においては、セメント混和剤を含む水道水を加えてから 270 秒後をゼロ分 (0 分) とした。

[0129] (セメント混和剤の調製)

重合体と消泡剤とを用いて調製した。所定量の重合体水溶液を量り採り、消

泡剤には市販のオキシアルキレン系消泡剤（BASFポゾリス社製、マイクロエア404）を用い、空気量が 1.0 ± 0.5 vol%（体積%）となるように調整した。

（評価試験項目と測定方法）

スランプフロー値：JIS-A-1101（2005年改正）

圧縮強度：JIS-A-1108（2006年改正）（供試体作製：JIS-A-1132（2006年改正））

空気量：JIS-A-1128（2005年改正）

[0130]

[表3]

	重合体	重合体使用量/セメント(%)	フロー値(mm)			フロー保持率(%)		圧縮強度(N/mm ²) 材齢24hr	空気量(vol%)
			0分後	30分後	60分後	30分後	60分後		
実施例9	重合体1	0.191	618	535	285	87	46	20.9	0.8
実施例10	重合体2	0.222	538	630	368	117	68	20.6	0.6
実施例11	重合体5	0.203	498	653	633	131	127	18.5	0.8
比較例4	比較重合体1	0.182	535	335	—	63	—	20.6	1.0
比較例5	比較重合体2	0.260	493	653	595	132	121	17.9	1.0

[0131] 表2及び3において、「重合体使用量(%) / セメント」とは、セメント質

量 100 質量%に対する、重合体水溶液の固形分（不揮発分）の添加量（質量%）を意味する。

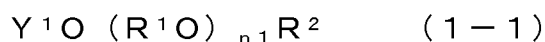
- [0132] 表 2 及び 3 より、本発明のセメント混和剤の必須成分たるポリカルボン酸系共重合体に相当する重合体 1、2、5～8 は、比較重合体 1 と比べて、スランプ保持性能に著しく優れており、更に、比較重合体 2 及び 3 と比べて、所定のスランプフロー値を得るために必要な添加量が少なく、圧縮強度が大きいことが分かる。また、本発明のセメント混和剤の必須成分たるポリカルボン酸系共重合体に相当する重合体 3、4 は、比較重合体 1 と比べて、必要とする添加量を減じながらも同等のスランプ保持性を保っている。

請求の範囲

[請求項1]

ポリカルボン酸系共重合体を含むセメント混和剤であって、

該ポリカルボン酸系共重合体は、下記一般式（1-1）：

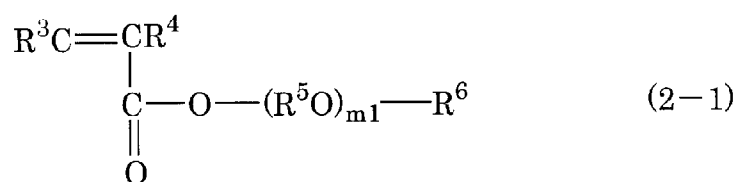


（式中、 Y^1 は、炭素原子数4のアルケニル基を表す。 R^1O は、同一又は異なって、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表し、全オキシアルキレン基100モル%中の50モル%以上はオキシエチレン基である。 $n1$ は、 R^1O で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、25～300の数である。 R^2 は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。）で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a1）由来の構成単位（A1）と、

不飽和カルボン酸系単量体（b）由来の構成単位（B）と、

下記一般式（2-1）：

[化1]

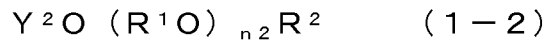


（式中、 R^3 及び R^4 は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 R^5O は、同一又は異なって、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表し、全オキシアルキレン基100モル%中の50モル%以上はオキシエチレン基である。 $m1$ は、 R^5O で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、0～300の数である。 R^6 は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。ただし、 $m1=0$ の場合、 R^6 は、炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。）で表されるエステル系不飽和単量体（c1）由来の構成単位（C1）とを含むことを特徴とするセメント混和剤。

[請求項2]

ポリカルボン酸系共重合体を含むセメント混和剤であって、

該ポリカルボン酸系共重合体は、下記一般式（１－２）：

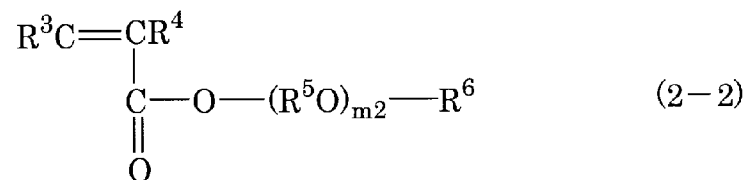


（式中、 Y^2 は、炭素原子数２～４のアルケニル基を表す。 R^1O は、同一又は異なって、炭素原子数２～１８のオキシアルキレン基を表し、全オキシアルキレン基１００モル％中の５０モル％以上はオキシエチレン基である。 $n2$ は、 R^1O で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、１～３００の数である。 R^2 は、水素原子又は炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。）で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（ $a2$ ）由来の構成単位（ $A2$ ）と、

不飽和カルボン酸系単量体（ b ）由来の構成単位（ B ）と、

下記一般式（２－２）：

[化2]



（式中、 R^3 及び R^4 は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 R^5O は、同一又は異なって、炭素原子数２～１８のオキシアルキレン基を表し、全オキシアルキレン基１００モル％中の５０モル％以上はオキシエチレン基である。 $m2$ は、 R^5O で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、２～３００の数である。 R^6 は、水素原子又は炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。）で表されるエステル系不飽和単量体（ $c2$ ）由来の構成単位（ $C2$ ）とを含むことを特徴とするセメント混和剤。

[請求項3] 請求項１又は２に記載のセメント混和剤、セメント及び水を含むことを特徴とするセメント組成物。

[請求項4] 下記一般式（１－１）：

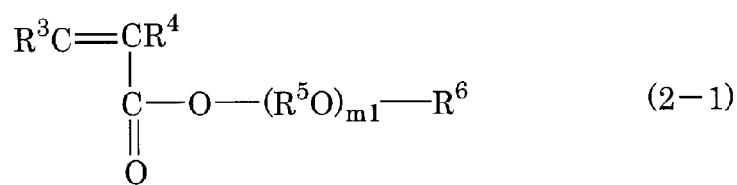


(式中、 Y^1 は、炭素原子数4のアルケニル基を表す。 R^1O は、同一又は異なって、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表し、全オキシアルキレン基100モル%中の50モル%以上はオキシエチレン基である。 n_1 は、 R^1O で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、25～300の数である。 R^2 は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a1)由来の構成単位(A1)と、

不飽和カルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(B)と、

下記一般式(2-1)：

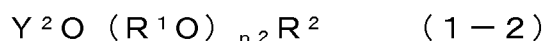
[化3]



(式中、 R^3 及び R^4 は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 R^5O は、同一又は異なって、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表し、全オキシアルキレン基100モル%中の50モル%以上はオキシエチレン基である。 m_1 は、 R^5O で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、0～300の数である。 R^6 は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。ただし、 $m_1=0$ の場合、 R^6 は、炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。)で表されるエステル系不飽和単量体(c1)由来の構成単位(C1)とを含むことを特徴とするセメント混和剤用ポリカルボン酸系共重合体。

[請求項5]

下記一般式(1-2)：



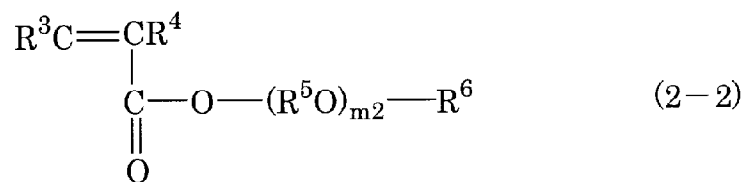
(式中、 Y^2 は、炭素原子数2～4のアルケニル基を表す。 R^1O は、同一又は異なって、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表

し、全オキシアルキレン基 100 モル%中の 50 モル%以上はオキシエチレン基である。 n_2 は、 R^1O で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1～300 の数である。 R^2 は、水素原子又は炭素原子数 1～30 の炭化水素基を表す。) 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_2) 由来の構成単位 (A_2) と、

不飽和カルボン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (B) と、

下記一般式 (2-2) :

[化4]



(式中、 R^3 及び R^4 は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 R^5O は、同一又は異なって、炭素原子数 2～18 のオキシアルキレン基を表し、全オキシアルキレン基 100 モル%中の 50 モル%以上はオキシエチレン基である。 m_2 は、 R^5O で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、2～300 の数である。 R^6 は、水素原子又は炭素原子数 1～30 の炭化水素基を表す。) で表されるエステル系不飽和単量体 (c_2) 由来の構成単位 (C_2) とを含むことを特徴とするセメント混和剤用ポリカルボン酸系共重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/066073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B24/26(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, C08F220/00(2006.01)i,
C04B103/30(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)

C04B7/00-28/36

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2004-519406 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 02 July 2004 (02.07.2004), claims 2, 3, 14; paragraphs [0159], [0172] to [0181], [0214] & US 7125944 B2 & EP 1390317 A1 & WO 2002/096823 A1	1-5
A	JP 2002-121055 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 23 April 2002 (23.04.2002), claims 1 to 5 & US 2002/0050232 A1 & EP 1179517 A2	1-5
A	JP 2009-173527 A (Kao Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims 1 to 6 (Family: none)	1-5



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
01 November, 2010 (01.11.10)

Date of mailing of the international search report
16 November, 2010 (16.11.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/066073

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-96672 A (Kao Corp.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims 1 to 6 (Family: none)	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/066073

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 in claim 1 is described in the following document 1 and does not have novelty, and therefore does not have a special technical feature. The inventions in claims 1 - 5 are not so linked as to form a single general inventive concept.

Main invention: claims 1, 3, 4

Document 1: JP 2004-519406 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 02 July 2004 (02.07.2004), claims 2, 3, 14, paragraphs [0159], [0172] to [0181], [0214] & US 7125944 B2 & EP 1390317 A1 & WO 2002/096823 A1

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, C04B28/02(2006.01)i, C08F220/00(2006.01)i, C04B103/30(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. C04B7/00-28/36

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 2004-519406 A (株式会社日本触媒) 2004.07.02, 請求項 2, 3, 14, 【0159】, 【0172】 - 【0181】, 【0214】 & US 7125944 B2 & EP 1390317 A1 & WO 2002/096823 A1	1-5
A	JP 2002-121055 A (株式会社日本触媒) 2002.04.23, 請求項 1 - 5 & US 2002/0050232 A1 & EP 1179517 A2	1-5
A	JP 2009-173527 A (花王株式会社) 2009.08.06, 請求項 1 - 6 (ファミリーなし)	1-5

☒ 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

0 1 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 1 . 2 0 1 0

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)

末松 佳記

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

4 T

3 4 4 3

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
A	JP 2009-96672 A (花王株式会社) 2009.05.07, 請求項 1 - 6 (ファ ミリーなし)	1-5

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（PCT 17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に記載されており、新規性を有さないことから、特別な技術的特徴を有しておらず、請求項1－5に係る発明は、単一の一般的発明概念を形成するように連関していない。

主発明：請求項1，3，4

文献1：JP 2004-519406 A（株式会社日本触媒）2004.07.02，請求項2，3，14，【0159】，【0172】－【0181】，【0214】 & US 7125944 B2 & EP 1390317 A1 & WO 2002/096823 A1

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。