

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-18337

(P2004-18337A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO4B 24/26	CO4B 24/26	4D077
BO1F 17/42	CO4B 24/26	4G012
BO1F 17/52	CO4B 24/26	E
CO4B 24/06	CO4B 24/26	H
CO4B 28/02	BO1F 17/42	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-178187 (P2002-178187)	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 0号
(22) 出願日	平成14年6月19日 (2002.6.19)	(74) 代理人	100063897 弁理士 古谷 馨
		(74) 代理人	100076680 弁理士 溝部 孝彦
		(74) 代理人	100087642 弁理士 古谷 聡
		(74) 代理人	100091845 弁理士 持田 信二
		(74) 代理人	100098408 弁理士 義経 和昌
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 水硬性組成物用分散剤

## (57) 【要約】

【課題】セメントの種類の違いにも影響されにくく、安定した流動保持性、減水性を提供することのできる水硬性組成物用分散剤を得る。

【解決手段】特定2種のポリアルキレングリコールモノアクリル酸エステル系ポリマーとオキシカルボン酸又はその塩とを含有し、前記ポリマーのアルキレンオキサイド平均付加モル数（以下、A O p と表記する）がそれぞれ2～50の範囲にあり、且つ一方のポリマーのA O p と他方のポリマーのA O p とが2以上相違する水硬性組成物用分散剤。

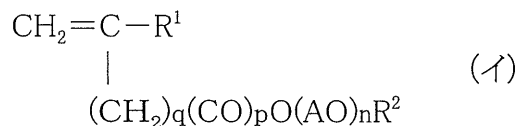
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

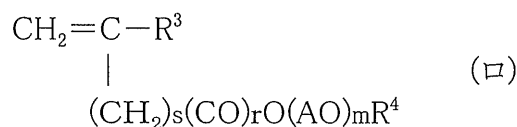
## 【請求項 1】

下記一般式(イ)で表される単量体を構成単位として含むポリマー〔以下、ポリマー(イ)と表記する〕と、下記一般式(ロ)で表される単量体を構成単位として含むポリマー〔以下、ポリマー(ロ)と表記する〕と、オキシカルボン酸又はその塩とを含有する水硬性組成物用分散剤。

## 【化 1】



10



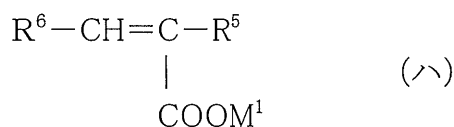
(ただし、式中  $\text{R}^1$  ならびに  $\text{R}^3$  は、それぞれ水素原子又はメチル基を表わし、 $\text{R}^2$  ならびに  $\text{R}^4$  は、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表わす。また、AO は炭素数 2 ~ 4 のオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上の混合物を表わし、2 種以上の場合はブロック状に付加してもランダム状に付加してもよい。n 及び m はオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す値であり、p 及び r は 0 又は 1 の数、q 及び s は 0 又は 1 の数、 $2 \leq n \leq 50$ 、 $2 \leq m \leq 50$  の数であり、 $|m - n| \leq 2$  である。)

20

## 【請求項 2】

ポリマー(イ)及びポリマー(ロ)が、それぞれ下記一般式(ハ)で表される単量体を構成単位として含む請求項 1 記載の水硬性組成物用分散剤。

## 【化 2】



30

(ただし、式中  $\text{R}^5$  は水素原子もしくはメチル基を表わし、 $\text{R}^6$  は水素原子、メチル基又は  $\text{COOM}^2$  であり、 $\text{COOM}^2$  は  $\text{COOM}^1$  と無水物を形成してもよい。 $\text{M}^1$  及び  $\text{M}^2$  は水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表わす。)

## 【請求項 3】

オキシカルボン酸又はその塩を、固形分で 5 ~ 40 重量%含有する請求項 1 又は 2 記載の水硬性組成物用分散剤。

40

## 【請求項 4】

ポリマー(イ)とポリマー(ロ)の固形分重量比が、ポリマー(イ)/ポリマー(ロ) = 5/95 ~ 95/5 である請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項記載の水硬性組成物用分散剤。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項記載の水硬性組成物用分散剤を含有する水硬性組成物であって、オキシカルボン酸又はその塩を水硬性組成物に対して 0.001 ~ 0.2 重量%含有する水硬性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

50

本発明は、セメント分散剤に関する。更に詳しくは、セメントペースト、モルタル及びコンクリート等の水硬性組成物の流動性、流動性の保持性、材料分離抵抗性、コンクリートの製造条件に対する汎用性に優れた効果を発現する水硬性組成物用添加剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、水硬性組成物用分散剤として、リグニンスルホン酸塩系、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物系、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物系、ポリカルボン酸系分散剤が使用されてきた。最近の建築要求により、コンクリートを製造する材料が多様化してきており、例えばセメントの種類も、普通ポルトランドセメント、低発熱ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、高炉セメント、シリカフェーム混合セメント等を挙げることができ、これらを用いたスラリー中に溶出するイオン量にも大きな幅がある。

10

【0003】

そして、セメントの種類が変化することで、上記の分散剤は、系中に溶出するイオンの量の変動の影響を受け、普通のセメントに用いる場合と初期のスランプ値を同等にすると添加量が減少し、流動保持性が悪くなってしまう。また、セメントの種類の変化により、分散剤の必要添加量が変動してしまうため、扱いづらいものとなっている。特開平9-286645号には、短鎖と長鎖のポリエチレングリコール(メタ)アクリレートを用いた共重合体をセメント混和剤として用いることが開示されているが、セメントの種類に関わらず優れた流動保持性や減水性を得るための方策としては不十分である。また、コンクリート等の硬化遅延剤として、特開平10-7445号には、オキシカルボン酸が用いられている。

20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、セメントの種類の違いにも影響されにくく、安定した流動保持性、減水性を提供することのできる水硬性組成物用分散剤を得ることを課題とする。

【0005】

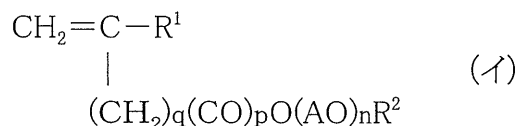
【課題を解決するための手段】

本発明は、下記一般式(イ)で表される単量体を構成単位として含むポリマー〔以下、ポリマー(イ)と表記する〕と、下記一般式(ロ)で表される単量体を構成単位として含むポリマー〔以下、ポリマー(ロ)と表記する〕と、オキシカルボン酸又はその塩とを含有する水硬性組成物用分散剤に関する。

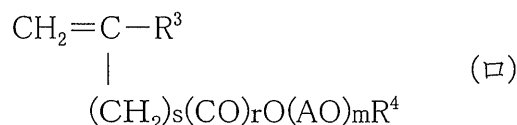
30

【0006】

【化3】



40



【0007】

(ただし、式中 $\text{R}^1$ ならびに $\text{R}^3$ は、それぞれ水素原子又はメチル基を表わし、 $\text{R}^2$ ならびに $\text{R}^4$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表わす。また、AOは炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加してもランダム状に付加してもよい。 $n$ 及び $m$ はオキシアルキレン基

50

の平均付加モル数を示す値であり、 $p$  及び  $r$  は 0 又は 1 の数、 $q$  及び  $s$  は 0 又は 1 の数、 $2 \leq n \leq 50$ 、 $2 \leq m \leq 50$  の数であり、 $|m - n| \leq 2$  である。 )。

【0008】

また、本発明は、上記本発明の水硬性組成物用分散剤を含有する水硬性組成物であって、オキシカルボン酸又はその塩を水硬性組成物に対して 0.001 ~ 0.2 重量% 含有する水硬性組成物に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】

ポリマー (イ)、ポリマー (ロ) の製造に用いられる一般式 (イ) 又は (ロ) で表される単量体としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、メトキシポリブチレングリコール、メトキシポリスチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールと (メタ) アクリル酸、マレイン酸との (ハーフ) エステル化物、及び (メタ) アクリル酸、マレイン酸、(メタ) アリルアルコールへのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物やアルケニルエーテルのアルキレンオキシド付加物が挙げられる。アルコキシ、特にメトキシポリエチレングリコールと (メタ) アクリル酸とのエステル化物である。一般式 (イ)、(ロ) 中の  $R^1$  ならびに  $R^3$  は、それぞれ水素原子が好ましい。特に、オキシアルキレン基はオキシエチレン基が好ましい。

10

【0010】

一般式 (イ)、(ロ) 中の  $p$  及び  $r$  は 0 又は 1 の数であり、1 が好ましい。また、 $q$  及び  $s$  は 0 又は 1 の数であり、0 が好ましい。 $n$  及び  $m$  は、オキシアルキレン基の平均付加モル数を示す値であり、 $2 \leq n \leq 50$ 、好ましくは  $3 \leq n \leq 40$ 、より好ましくは  $5 \leq n \leq 20$ 、 $2 \leq m \leq 50$  の数、好ましくは  $3 \leq m \leq 20$ 、より好ましくは  $5 \leq m \leq 20$  であり、 $|m - n| \leq 2$ 、好ましくは  $|m - n| \leq 5$ 、より好ましくは  $|m - n| \leq 10$  である。 $n$ 、 $m$  がこの関係を満たすことにより、セメントの種類の違いにかかわらず、安定した流動保持性、減水性を付与することができる。

20

【0011】

ポリマー (イ) 又はポリマー (ロ) 中の全ポリマーに対する一般式 (イ) 又は (ロ) で表される単量体のモル比は、分散性と流動保持性の両立の観点から、10 ~ 90% が好ましく、更に 20 ~ 80%、特に 30 ~ 70% が好ましい。

30

【0012】

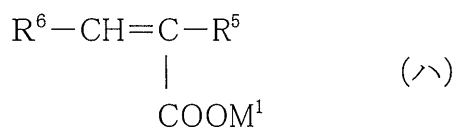
一般式 (イ)、(ロ) 中の  $R^2$  ならびに  $R^4$  は、それぞれ炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が好ましく、特に炭素数 1 のアルキル基が好ましい。

【0013】

ポリマー (イ) 及びポリマー (ロ) は、それぞれ下記一般式 (ハ) で表される単量体を構成単位として含むことが好ましい。

【0014】

【化 4】



40

【0015】

(ただし、式中  $R^5$  は水素原子もしくはメチル基を表わし、 $R^6$  は水素原子、メチル基又は  $COOM^2$  であり、 $COOM^2$  は  $COOM^1$  と無水物を形成してもよい。 $M^1$  及び  $M^2$  は水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表わす。 )。

【0016】

一般式 (ハ) で表される単量体としては、(メタ) アクリル酸又はその塩、マレイン酸又

50

はその塩や無水物が挙げられ、塩はアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキル（炭素数2～8）アンモニウム塩が好ましく、より好ましくは（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、更に好ましくは（メタ）アクリル酸又はこれらのアルカリ金属塩である。

【0017】

一般式（八）で表される単量体の比率（モル比）は、スランプ保持性と減水性の観点から、一般式（イ）又は（ロ）の単量体/一般式（八）の単量体 = 5/95～95/5、更に20/80～80/20、特に35/65～65/35が好ましい。

【0018】

本発明では、ポリマー（イ）とポリマー（ロ）の固形分重量比が、ポリマー（イ）/ポリマー（ロ） = 5/95～95/5であることがスランプ保持性と減水性の点で好ましく、より好ましくは25/75～75/25である。ここで、ポリマー（イ）とポリマー（ロ）のうち、アルキレンオキサイド平均付加モル数が小さい方が多くなるように用いるのが、粘性低下の点から、好ましい。

10

【0019】

本発明の水硬性組成物用分散剤は、ポリマー（イ）とポリマー（ロ）とを有効分合計で50～99.9重量%、更に75～95重量%、特に80～90重量%含有することが好ましい。

【0020】

ポリマー（イ）、ポリマー（ロ）の重量平均分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法、ポリエチレングリコール換算、カラム：G4000PWXL + G2500PWXL（東ソー（株）製）、溶離液：0.2Mリン酸緩衝液/アセトニトリル = 7/3（体積比）〕は、それぞれ10,000～200,000が好ましく、20,000～100,000が特に好ましい。

20

【0021】

なお、ポリマー（イ）とポリマー（ロ）は、構成単量体として、アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、スチレン、（メタ）アクリル酸アルキル（水酸基を有していてもよい炭素数1～12のもの）エステル、スチレンスルホン酸等の共重合可能な単量体を併用してもよい。

【0022】

本発明に用いられるオキシカルボン酸又はその塩としては、炭素数2～8のものが好ましく、カルボキシル基は1～3個が好ましい。例えば、グルコヘプトン酸、グルコン酸、ガラクトン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グリコール酸、乳酸、 $\alpha$ -オキシ酪酸及びこれらの塩が挙げられ、塩としてはナトリウム塩やカリウム塩などの無機塩もしくは、有機塩が挙げられる。特に好ましくはグルコン酸、クエン酸及びこれらの塩（なかでもナトリウム塩）である。

30

【0023】

本発明の水硬性組成物用分散剤は、オキシカルボン酸又はその塩を、硬化時間と流動保持性の点で、固形分で5～40重量%、更に5～25重量%、特に10～20重量%含有することが好ましい。

40

【0024】

また、ポリマー（イ）及びポリマー（ロ）とオキシカルボン酸又はその塩の有効分の重量比は、〔ポリマー（イ）+ポリマー（ロ）〕/（オキシカルボン酸又はその塩） = 60/40～95/5、更に75/25～95/5、特に80/20～90/10が好ましい。

【0025】

本発明の水硬性組成物用分散剤は、コンクリートの配合条件によって異なるが、スランプ保持性、凝結遅延、硬化不良等のバランスを考慮すると、セメントに対して固形分換算で0.1～3.0重量%、更に0.3～2.5重量%、特に0.5～2.0重量%添加することが好ましい。

【0026】

50

オキシカルボン酸又はその塩を、セメントの種類に依存しない顕著な流動保持性と減水性の発現と硬化遅延を3時間以内に抑える観点から、水硬性組成物に対して0.001~0.2重量%、更に0.003~0.15重量%、特に0.01~0.1重量%を含有するように添加することが好ましい。

【0027】

本発明の水硬性組成物用分散剤の使用方法は、一般の水硬性組成物用分散剤と同様であり、コンクリート混練り時に直接添加してもよく、又は混練り水にあらかじめ希釈させておき添加してもよい。ここで、水硬性組成物用分散剤以外のコンクリート成分は、セメント、例えば普通ポルトランドセメント、低発熱ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、高炉セメント、シリカフューム混セメント等、細骨材、粗骨材、混和材、例えばシリカフューム、スラグ粉末、炭酸カルシウム粉末、膨張材、フライアッシュ等を挙げることができる。また、本発明の分散剤以外の分散剤、減水剤、空気連行剤、消泡剤等も配合することは可能である。

10

【0028】

本発明の水硬性組成物用分散剤とセメントと水とを含有する水硬性スラリーは、セメントの種類にかかわらず同等の優れた流動性と流動保持性が得られる。これは、オキシカルボン酸がセメント表面に吸着することで、セメントの水和反応を制御し、流動保持性を改善するためと考えられる。

【0029】

本発明の水硬性組成物用分散剤は、普通ポルトランドセメント、低発熱セメント、中庸熱セメント、高炉B種セメント等、水硬性粉体の種類に関わらず、優れた流動性ならびに流動保持性を、水硬性組成物に付与することができる。なかでも、セメントとして高炉セメント、低発熱ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメントを使用した場合は、分散保持性の向上度合いがより顕著となる。また、本発明の水硬性組成物用分散剤は、凝結遅延を3時間以内に制御することが可能である。

20

【0030】

【実施例】

<製造例>

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素同入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水500部(重量基準、以下同様)を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート〔エチレンオキシドの平均付加モル数(以下、EOPと表記する)5〕240部、メタクリル酸120部、水43.2部、及び連鎖移動剤として2-メルカプトエタノール3.3部を混合したモノマー水溶液ならびに、10%過硫酸アンモニウム水溶液50部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに10%過硫酸アンモニウム水溶液15部を1時間で滴下した。その後、1時間引き続いて80℃を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量38000の共重合体を含有する水溶液A-1を得た。この水溶液をそのまま5重量%濃度に希釈した水溶液のpHは6.0(20℃)であった。

30

【0031】

上記と同様な方法で共重合を行ない、表1に示す共重合体含有水溶液A-2~A-11及びC-1~C-2を得た。ただし、A-11としては、メトキシポリエチレングリコールアルケニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体を、特開平5-345647号(4)頁の製造例1の方法に準じて製造した。また、各水溶液は、共重合体濃度が固形分で20重量%になるように水分調整を行なった。なお、C-1及びC-2は比較例である。

40

【0032】

【表1】

		記号	共重合体組成	
			EOp	共重合比率* (モル%)
本発明品	1	A-1	5	35
	2	A-2	5	55
	3	A-3	9	35
	4	A-4	9	55
	5	A-5	18	35
	6	A-6	18	55
	7	A-7	23	35
	8	A-8	23	55
	9	A-9	46	35
	10	A-10	46	55
	11	A-11	30	35
比較品	1	C-1	80	35
	2	C-2	150	35

\*共重合比率は、ポリマー(イ)又はポリマー(ロ)中の一般式(イ)又は一般式(ロ)で表される構成単位の含有比率である(以下、同様)。

## 【0033】

<オキシカルボン酸>

オキシカルボン酸として、以下の表2に示すものを使用した。D-3は比較化合物である。

## 【0034】

【表2】

記号	名称
D-1	グルコン酸ナトリウム
D-2	クエン酸ナトリウム
D-3	サッカロース

## 【0035】

<コンクリート試験>

上記成分を表4に示す組成で組み合わせて水硬性組成物用分散剤を調製し、表3に示すコンクリート配合条件に対してコンクリート試験を行なった。コンクリートの練り混ぜは、

60リットル強制二軸ミキサー（IHI社製）を使用した。粗骨材、細骨材、セメント、分散剤を含んだ混練り水を加え、90秒練り混ぜを行ない排出したフレッシュコンクリートについては、日本工業規格（スランプ：JIS A 1101）に準拠してスランプ値を測定した。また、AE剤（エマル27C、花王株式会社製）を用いて、空気量を4.5体積%にした。試験は20℃に温度管理された実験室で行なった。また、分散保持性の尺度として、排出後各時間のスランプ値に対する初期のスランプ値の百分率を保持率とした。この数値が大きいほど分散保持性が良好とする。結果を表4に示す。本発明の水硬性組成物用分散剤を用いた試験No. 1～10ではセメントの種類によらず優れた流動性と流動保持性が得られた。

【0036】

【表3】

配合	セメント	W/C	s/a	W	C
		(%)	(%)	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>
A	OPC	45.0	47.6	165	367
B	BB	45.0	47.2	165	367
C	LPC	45.0	47.9	165	367

【0037】

・W：水道水

・C：セメント

・OPC：普通ポルトランドセメント（密度：3.16 g/cm<sup>3</sup>）

・BB：高炉B種セメント（密度：3.04 g/cm<sup>3</sup>）

・LPC：低熱ポルトランドセメント（密度：3.22 g/cm<sup>3</sup>）

・S：千葉県君津産山砂（密度：2.62 g/cm<sup>3</sup>）

・G：高知県鳥形産石灰砕石（密度：2.72 g/cm<sup>3</sup>）

【0038】

【表4】

10

20

30

試験 No.	水硬性組成物用分散剤						配合A				配合B				配合C						
	ポリマー(I)		ポリマー(ロ)		オキシカルボン酸		スランプ値(cm)		保持率(%)		スランプ値(cm)		保持率(%)		スランプ値(cm)		保持率(%)				
	記号	重量比	記号	重量比	記号	重量比	直後	30分後	60分後	30分後	60分後	直後	30分後	60分後	30分後	60分後	直後	30分後	60分後		
1	A-1	30	A-4	60	D-1	10	22.0	20.5	19.5	93.2	88.6	22.0	19.5	17.0	88.6	77.3	22.0	20.0	18.0	90.9	81.8
2	A-1	30	A-4	60	D-2	10	21.5	20.5	19.0	95.3	88.4	21.5	19.5	17.0	90.7	79.1	21.0	18.5	17.0	88.1	81.0
3	A-2	65	A-5	15	D-1	20	22.5	21.0	20.0	93.3	88.9	22.0	20.5	19.0	93.2	86.4	21.5	19.5	18.5	90.7	86.0
4	A-2	65	A-9	15	D-1	20	21.0	19.5	18.0	92.9	85.7	21.5	19.0	17.5	88.4	81.4	22.0	19.5	17.5	88.6	79.5
5	A-4	65	A-7	15	D-1	20	22.0	20.5	18.5	93.2	84.1	21.0	18.5	16.0	88.1	76.2	21.5	19.0	16.5	88.4	76.7
6	A-6	65	A-7	15	D-1	20	21.5	20.0	18.5	93.0	86.0	21.5	19.0	17.5	88.4	81.4	22.0	19.0	17.0	86.4	77.3
7	A-3	30	A-8	60	D-1	10	22.0	20.5	19.0	93.2	86.4	21.5	20.0	17.5	93.0	81.4	21.5	19.5	18.0	90.7	83.7
8	A-3	30	A-8	60	D-2	10	21.5	20.0	18.0	93.0	83.7	22.0	20.5	18.0	93.2	81.8	22.5	20.0	18.5	88.9	82.2
9	A-5	30	A-10	60	D-1	10	22.5	20.5	19.0	91.1	84.4	21.5	19.5	18.0	90.7	83.7	22.0	20.0	18.0	90.9	81.8
10	A-2	65	A-11	15	D-1	20	21.0	20.5	18.0	97.6	85.7	21.5	20.5	17.5	95.3	81.4	22.0	20.5	18.0	93.2	81.8
11	A-1	35	A-6	65	—	—	22.5	21.0	18.0	93.3	80.0	22.5	19.0	11.0	84.4	48.9	22.5	20.0	14.5	88.9	64.4
12	A-6	65	C-1	15	D-1	20	23.0	21.5	18.5	93.5	80.4	22.5	19.5	12.5	86.7	55.6	23.0	19.5	16.0	84.8	69.6
13	A-6	65	C-2	15	D-1	20	22.5	21.0	19.0	93.3	84.4	22.5	19.0	12.0	84.4	53.3	22.5	20.0	15.0	88.9	66.7
14	A-1	35	A-6	45	—	—	21.5	21.0	19.5	97.7	90.7	21.5	18.5	13.0	86.0	60.5	22.5	19.0	16.0	84.4	71.1
			A-10	20																	
15	A-1	35	A-6	45	D-3	20	22.0	21.0	18.0	95.9	81.8	21.5	18.5	11.5	86.0	53.5	22.0	19.0	15.5	86.4	70.5
16	A-1	80	—	—	D-1	20	22.0	20.0	18.0	90.9	81.8	22.5	17.5	12.5	77.8	55.6	21.5	17.0	13.0	79.1	60.5
17	A-1	35	A-3	65	—	—	21.0	18.0	16.5	85.7	78.6	21.5	15.0	11.0	69.8	51.2	22.0	17.0	13.0	77.3	59.1

\*水硬性組成物用分散剤は、いずれの配合に対しても、直後のスランプ値が21~22cmとなるように添加量を調整して添加した。

---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
	B 0 1 F 17/52	
	C 0 4 B 24/06	A
	C 0 4 B 28/02	
(72)発明者 江原 雅宣		
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4	花王株式会社研究所内	
(72)発明者 小島 俊治		
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4	花王株式会社研究所内	
(72)発明者 谷所 美明		
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4	花王株式会社研究所内	
(72)発明者 泉 達男		
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4	花王株式会社研究所内	
Fターム(参考) 4D077 AB20 AC05 BA03 BA07 DC19Z DC26Z DD03 DD13Z DD29Y DD35Z		
4G012 PB17 PB29 PB31 PB32 PC02 PC03 PC11		