

(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
2024年5月16日(16.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/101285 A1

(51) 国際特許分類:

C04B 24/26 (2006.01) C04B 28/02 (2006.01)
C04B 14/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/039791

(22) 国際出願日: 2023年11月6日(06.11.2023)

(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 2022-180992 2022年11月11日(11.11.2022) JP

(71) 出願人: 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: 前本 梨衣(MAEMOTO, Rie); 〒5640034 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). 新井 太一朗(ARAI, Taichiro); 〒5640034 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).

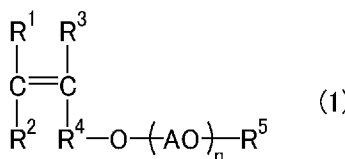
(74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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,

(54) Title: DISPERSANT FOR CALCIUM CARBONATE-CONTAINING CEMENT COMPOSITION AND CALCIUM CARBONATE-CONTAINING CEMENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤及び炭酸カルシウム配合セメント組成物



(57) Abstract: The present invention provides a dispersant that can effectively lower the viscosity of a cement composition containing calcium carbonate. The present invention relates to a dispersant to be used for a calcium carbonate-containing cement composition that contains 5-95 mass% of calcium carbonate. This dispersant is characterized by containing a copolymer, the copolymer having a structural unit derived from an unsaturated polyalkylene glycol ether monomer represented by formula (1) (in the formula: R¹, R² and R³ are the same or different and represent a hydrogen atom or a methyl group; R⁴ represents a direct bond, a CH₂ group or a CH₂CH₂ group; AOs are the same or different and represent an oxyalkylene group having 2-18 carbon atoms; n represents the repeating number of the oxyalkylene group and is 1-300; and R⁵ represents a hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1-18 carbon atoms) and a structural unit derived from an unsaturated carboxylic acid monomer, wherein the content ratio of the unsaturated carboxylic acid monomer-derived structural unit is 20-70 mass% per 100 mass% of the total structural units, and having a weight-average molecular weight of 5000-35000.

IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、炭酸カルシウムを配合したセメント組成物の粘性を効果的に低下させることができる分散剤を提供する。本発明は、炭酸カルシウムを5～95質量%含む炭酸カルシウム配合セメント組成物に用いられる分散剤であって、該分散剤は、下記式（1）（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表す。 R^4 は、直接結合、 CH_2 基又は CH_2CH_2 基を表す。 AO は、同一又は異なって、炭素数2～18のオキシアルキレン基を表す。 n は、オキシアルキレン基の繰り返し数を表し、1～300の数である。 R^5 は、水素原子又は炭素数1～18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由来の構造単位と、不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位とを有し、該不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位の含有割合が全構造単位100質量%に対して20～70質量%であり、重量平均分子量が5000～35000である共重合体を含むことを特徴とする炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤である。

明 細 書

発明の名称：

炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤及び炭酸カルシウム配合セメント組成物

技術分野

[0001] 本発明は、炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤及び炭酸カルシウム配合セメント組成物に関する。

背景技術

[0002] 地球環境問題への意識の高まりとともに、様々な産業分野で二酸化炭素削減の取り組みがなされている。建設業界においても大気中の二酸化炭素とカルシウムとを反応させることで生成する炭酸カルシウムをセメント組成物に配合して使用する技術が開発され、今後の利用の拡大が見込まれている。

[0003] セメント組成物には、セメント、骨材、水の他に流動性を高める等の目的のための分散剤が添加されることが一般的である。これまでに炭酸カルシウムを成分として含み得るセメント組成物に使用されるセメント用分散剤が開示されており、所定の構造の変性アクリル酸ポリマーを分散剤として使用するもの（特許文献 1 参照）が開示されている。またマレイン酸、無水マレイン酸から選ばれる少なくとも 1 つを含む構成単位を有する水溶性ビニル共重合体や、メタクリル酸から形成された構成単位、及びメタクリル酸塩から形成された構成単位から選ばれる 1 つ以上の構成単位 X、所定のメトキシポリエチレングリコールメタクリレートから形成された構成単位 Y、（メタ）アリルスルホン酸塩から形成された構成単位、及びメチル（メタ）アクリレートから形成された構成単位から選ばれる 1 つ以上の構成単位 Z を所定の割合で有する所定の分子量の水溶性ビニル共重合体等の所定の構造の水溶性ビニル共重合体を混和剤として含み、結合材として石灰石微粉末を含むコンクリート組成物（特許文献 2 ～ 4）や水硬性高炉スラグ組成物（特許文献 5 参照）、所定の構造のポリカルボン酸系共重合体を含有する PC グラウト用分散剤

と、セメントを含む結合材と石灰石粉末等から選択される混和材とを含むP
Cグラウト組成物（特許文献6参照）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2002-3526号公報
特許文献2：特開2019-151517号公報
特許文献3：特開2017-057120号公報
特許文献4：特開2013-203635号公報
特許文献5：特開2014-125371号公報
特許文献6：特開2020-128308号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 上記のとおり、これまでに炭酸カルシウムを成分として含むセメント組成物
に使用される分散剤が開示されているが、炭酸カルシウムを配合したセメン
ト組成物に用いられた場合の分散性能は十分とはいえず、更にセメント組成
物の粘性を低下させ、作業性を向上させることができる分散剤を開発する余
地があった。
- [0006] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、炭酸カルシウムを配合し
たセメント組成物の粘性を効果的に低下させることができる分散剤を提供す
ることを目的とする。

課題を解決するための手段

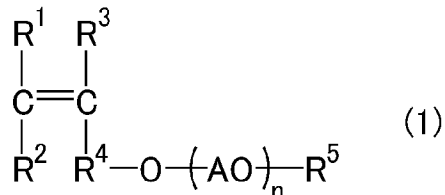
- [0007] 本発明者は、炭酸カルシウムを配合したセメント組成物に使用する分散剤に
ついて検討し、所定の構造の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単
量体由来の構造単位と、不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位とを有し
、不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位の含有割合、及び、分子量が所
定の範囲にある共重合が、炭酸カルシウムを配合したセメント組成物の粘性
を効果的に低下させることができることを見出し、本発明に到達したもので

ある。

[0008] すなわち本発明は、以下のとおりである。

[1] 炭酸カルシウムを 5 ～ 9 5 質量%含む炭酸カルシウム配合セメント組成物に用いられる分散剤であって、該分散剤は、下記式 (1) ；

[0009] [化1]



[0010] (式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表す。 R^4 は、直接結合、 CH_2 基又は CH_2CH_2 基を表す。 AO は、同一又は異なって、炭素数 2 ～ 1 8 のオキシアルキレン基を表す。 n は、オキシアルキレン基の繰り返し数を表し、1 ～ 3 0 0 の数である。 R^5 は、水素原子又は炭素数 1 ～ 1 8 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由来の構造単位と、不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位とを有し、
該不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位の含有割合が全構造単位 1 0 0 質量%に対して 2 0 ～ 7 0 質量%であり、
重量平均分子量が 5 0 0 0 ～ 3 5 0 0 0 である共重合体を含む
ことを特徴とする炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤。

[0011] [2] 前記不飽和カルボン酸系単量体は、不飽和モノカルボン酸系単量体であることを特徴とする [1] に記載の炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤。

[0012] [3] 前記共重合体における前記不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位の含有割合が全構造単位 1 0 0 質量%に対して 2 5 ～ 7 0 質量%であることを特徴とする [1] 又は [2] に記載の炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤。

[0013] [4] 炭酸カルシウムを 5 ～ 5 0 質量%含む炭酸カルシウム配合セメント組

成物に用いられることを特徴とする〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤。

[0014] 〔５〕〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤と、セメントと、組成物の全質量に対して５～９５質量％の炭酸カルシウムとを含むことを特徴とする炭酸カルシウム配合セメント組成物。

[0015] 〔６〕前記炭酸カルシウムは、軽質炭酸カルシウムを含むことを特徴とする〔５〕に記載の炭酸カルシウム配合セメント組成物。

発明の効果

[0016] 本発明の炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤は、炭酸カルシウムを配合したセメント組成物の粘性を効果的に低下させることができ、セメント組成物を使用する現場での作業性を向上させることができる有用な分散剤である。

発明を実施するための形態

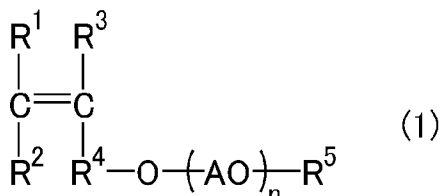
[0017] 以下に本発明を詳述する。

なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を２つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

[0018] １．炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤

本発明の炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤（以下、本発明の分散剤ともいう）は、下記式（１）；

[0019] [化１]



[0020] （式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表す。 R^4 は、直接結合、 CH_2 基又は CH_2CH_2 基を表す。 AO は、同一又は異なって、炭素数２～１８のオキシアルキレン基を表す。 n は、オキシアルキレン基の繰り返し数を表し、１～３００の数である。 R^5 は、水素原子又は

炭素数 1 ～ 18 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由来の構造単位と、不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位とを有し、該不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位の含有割合が全構造単位 100 質量%に対して 20 ～ 70 質量%であり、重量平均分子量が 5000 ～ 35000 である共重合体を含むことを特徴とする。このような共重合体を含む分散剤を用いることで、炭酸カルシウム配合セメント組成物の固形分の分離沈降を抑制しつつ、セメント組成物の流動性を高めてセメント組成物を使用する現場での作業性を向上させることができる。

なお、本発明において、単量体由来の構造単位とは、単量体の炭素－炭素二重結合 ($C=C$) 部分が単結合に置き換わって隣り合う炭素原子と結合を形成した構造 ($-C-C-$) を意味する。本発明において、単量体由来の構造単位は単量体を重合することによって形成されたものに限定されず、重合反応以外の反応により形成されたものであってもよい。

[0021] 上記式 (1) において、AO は、同一又は異なって、炭素数 2 ～ 18 のオキシアルキレン基を表すが、炭素数 2 ～ 8 のオキシアルキレン基であることが好ましい。より好ましくは、炭素数 2 ～ 4 のオキシアルキレン基である。

オキシアルキレン基として好ましくは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドであり、より好ましくは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドである。

また、上記オキシアルキレン基が、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等の中から選ばれる任意の 2 種類以上のアルキレンオキシド付加物である場合、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。

なお、親水性と疎水性とのバランス確保のため、ポリアルキレングリコール中のオキシアルキレン基として、オキシエチレン基を必須成分として有することが好ましく、50 モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、80 モル%以上がオキシエチレン基であることが更に好ましく、90 モル%以上がオキシエチレン基であることが特に好ましい。

[0022] また上記式（１）において、 n は、オキシアルキレン基の繰り返し数を表し、 $1 \sim 300$ の数であるが、好ましくは $30 \sim 300$ であり、より好ましくは $32 \sim 250$ であり、更に好ましくは $35 \sim 200$ であり、特に好ましくは $37 \sim 150$ であり、中でも特に好ましくは $40 \sim 100$ であり、最も好ましくは $45 \sim 70$ である。

[0023] 上記式（１）において、 R^5 は、水素原子又は炭素数 $1 \sim 18$ の炭化水素基を表すが、炭化水素基としては、炭素数 $1 \sim 8$ のものが好ましい。より好ましくは、炭素数 $1 \sim 6$ のものであり、特に好ましくは、水素原子または炭素原子数 $1 \sim 3$ の炭化水素基である。

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、アリール等が挙げられる。中でも、アルキル基（直鎖、分岐鎖又は環状）が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基がより好ましい。

[0024] 上記式（１）で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体としては、例えば、ビニルアルコール、（メタ）アリルアルコール、 3 -メチルー 3 -ブテンー 1 -オール（イソプレノール）、 3 -メチルー 2 -ブテンー 1 -オール、 2 -メチルー 3 -ブテンー 2 -オール、 2 -メチルー 2 -ブテンー 1 -オール、 2 -メチルー 3 -ブテンー 1 -オールのいずれかにアルキレンオキシドを $1 \sim 500$ モル付加した化合物等が挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上を用いることができる。これらの中でも好ましくは、ビニルアルコール、メタリルアルコール、 3 -メチルー 3 -ブテンー 1 -オール（イソプレノール）にアルキレンオキシドを $1 \sim 500$ モル付加した化合物である。具体的には、ビニルオキシブチルポリエチレングリコール（ 4 -ヒドロキシブチルー 1 -モノビニルエーテルにエチレンオキシドを付加した化合物）、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（ 3 -メチルー 3 -ブテニル）エーテル等が挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

[0025] 上記共重合体において、上記式（１）で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構造単位の含有割合は、全構造単位１００質量％に対して３０～８０質量％であることが好ましい。より好ましくは、３０～７５質量％であり、更に好ましくは、５０～７５質量％であり、特に好ましくは、５５～７０質量％である。

[0026] 上記不飽和カルボン酸系単量体としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸、３－メチルクロトン酸、２－メチル－２－ペンテン酸、 α －ヒドロキシアクリル酸又はこれらの塩等の炭素数３～１２の不飽和モノカルボン酸系単量体；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の炭素数４～１２の不飽和ジカルボン酸又はこれらの塩等の不飽和ジカルボン酸系単量体等；上記不飽和ジカルボン酸と後述する炭素数１～３０のアルコールとのハーフエステル、炭素数１～３０のアミンとのハーフアミド等が挙げられる。

[0027] 上記塩としては、金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等であることが好ましい。金属塩を形成する金属原子としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子等の１価の金属原子；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属原子等の２価の金属原子；アルミニウム、鉄等の３価の金属原子が好適であり、また、有機アミン塩としては、エタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩や、トリエチルアミン塩が好適である。

上記塩としては、アルカリ金属塩が好ましく、より好ましくは、ナトリウム塩である。

[0028] 上記炭素数１～３０の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脂肪族アルコール類；シクロヘキサノール

ル等の脂環族アルコール類；（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－オール等の不飽和アルコール類等が挙げられる。

上記炭素数１～３０のアミンとしては、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン等の脂肪族アミン類を挙げることができる。

[0029] 上記のものの中でも、不飽和カルボン酸系単量体としては不飽和モノカルボン酸系単量体が好ましく、（メタ）アクリル酸がより好ましく、とりわけアクリル酸が好ましい。

[0030] 上記共重合体において、不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位の含有割合は、全構造単位１００質量％に対して２０～７０質量％であるが、好ましくは、２５～７０質量％であり、より好ましくは、２５～５０質量％である。特に好ましくは、３０～４５質量％である。

なお、本発明において、上記不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位の含有割合（質量％）を計算する場合は、対応するナトリウム塩換算で計算するものとする。例えば、メタクリル酸に由来する構造単位の質量割合は、対応するナトリウム塩であるメタクリル酸ナトリウムの質量割合（質量％）として計算する。

[0031] 上記共重合体は、上記式（１）で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構造単位、不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位以外のその他の単量体由来の構造単位を有していてもよい。

その他の単量体としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類；メチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート等の不飽和モノカルボン酸と炭素原子数１～３０のアルコールとのエステル類；（無水）マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸と炭素原子数１～３０のアルコールとのジエステル類；上記不飽和ジカルボン

酸と炭素原子数 1 ～ 30 のアミンとのジアミド類；上記アルコールやアミンに炭素原子数 2 ～ 18 のアルキレンオキシドを 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とのジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸と炭素原子数 2 ～ 18 のグリコール又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ジエステル類；（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート類；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（塩）類；メチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和モノカルボン酸と炭素原子数 1 ～ 30 のアミンとのアミド類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族類；1, 4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールモノ（メタ）アクリレート類；ブタジエン、イソプレン等のジエン類；（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）アクリロニトリル等の不飽和シアン類；酢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）アクリル酸ジメチルアミノエチル、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；（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。

[0032] 上記共重合体において、その他の単量体由来の構造単位の含有割合は、全構造単位 100 質量%に対して 50 質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、30 質量%以下であり、更に好ましくは、10 質量%以下である。

[0033] 上記共重合体の重量平均分子量は、5000～35000であり、共重合体がこのような重量平均分子量のものであることで、セメント組成物が流動性に優れる効果と固形分が分離沈降しにくい効果とをバランス良く発揮することができる。共重合体の重量平均分子量は好ましくは、6000～25000であり、更に好ましくは、7500～15000である。

共重合体の重量平均分子量は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0034] 本発明の分散剤が使用される炭酸カルシウム配合セメント組成物は、炭酸カルシウムを5～95質量%含むものである。本発明の分散剤は、このような炭酸カルシウム配合セメント組成物の固形分の分離を抑制しつつ粘度を効果的に低下させ、建設現場での作業性を向上させることができるものであるが、本発明の分散剤が使用されるセメント組成物は、炭酸カルシウムを5～50質量%含むものであることが好ましい。このような割合で炭酸カルシウムを含む炭酸カルシウム配合セメント組成物に対して用いられた場合に、本発明の分散剤の効果がより十分に発揮される。炭酸カルシウム配合セメント組成物における炭酸カルシウムの含有割合は、より好ましくは5～30質量%である。

なお、本発明の炭酸カルシウム配合セメント組成物における炭酸カルシウムの含有割合は、セメント、セメント以外の水硬性微粉末及び炭酸カルシウムの合計量に対する炭酸カルシウムの割合、すなわち、炭酸カルシウム量／（セメント量＋セメント以外の水硬性微粉末量＋炭酸カルシウム量）（質量%）である。

[0035] 2. 共重合体の製造方法

上記共重合体を製造する方法は特に制限されないが、共重合体の原料となる単量体を含む単量体成分を重合することにより製造することができる。単量体成分が含む単量体の具体例及び好ましい例は、上述のとおりである。また、全単量体成分100質量%に対する各単量体成分の含有割合は、上述した全構造単位100質量%に対する各構造単位の割合と同様であることが好ま

しい。

[0036] 上記共重合体の製造においては、得られる重合体の分子量調整のために、連鎖移動剤を使用することができる。

連鎖移動剤としては、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、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；イソプロピルアルコール等の2級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸及びその塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等）、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸及びその塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜二チオン酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等）の低級酸化物及びその塩等の親水性連鎖移動剤が挙げられる。

[0037] 上記連鎖移動剤としてはまた、疎水性連鎖移動剤を使用することもできる。

疎水性連鎖移動剤としては、例えば、ブタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオール、オクタデカンチオール、シクロヘキシルメルカプタン、チオフェノール、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の炭素数3以上の炭化水素基を有するチオール系連鎖移動剤が好適に使用される。

また、共重合体の分子量調整のためには、（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。

[0038] 上記連鎖移動剤の使用量は、適宜設定すればよいが、単量体成分の総量100モルに対し、好ましくは0.1モル以上、より好ましくは0.25モル以上、更に好ましくは0.5モル以上であり、また、好ましくは20モル以下、より好ましくは15モル以下、更に好ましくは10モル以下である。

[0039] 上記重合反応は、必要に応じてラジカル重合開始剤を使用し、溶液重合や塊状重合等の方法により行うことができる。

溶液重合は、回分式でも連続式でも又はそれらの組み合わせ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、水溶液重合法によって重合することが好適である。

[0040] 上記水溶液重合を行う場合は、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が使用され、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。

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、又は、塊状重合を行う場合には、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がラジカル重合開始剤として用いられる。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、上記の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。

[0041] 上記ラジカル重合開始剤の使用量は、単量体成分の総量 100 モルに対し、好ましくは 0.001 モル以上、より好ましくは 0.01 モル以上、更に好ましくは 0.1 モル以上、特に好ましくは 0.2 モル以上であり、また、好ましくは 20 モル以下、更により好ましくは 10 モル以下、特に好ましくは 5 モル以下、最も好ましくは 3 モル以下である。

[0042] 上記重合反応において、重合温度等の重合条件としては、用いられる重合方法、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤により適宜定められるが、重合温度としては、0℃以上であることが好ましく、また、150℃以下であることが好ましい。より好ましくは 30℃以上であり、更に好ましくは 50℃以上である。また、より好ましくは 120℃以下であり、更に好ましくは 100℃以下である。

[0043] 上記重合反応において、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、反応途中で各モノマー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、モノマー比が異なる 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。

[0044] 上記重合反応で得られた共重合体は、そのままでも分散剤として用いることができるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和して用いてもよい。アルカリ性物質としては、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；有機アミンが好適である。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。

[0045] 3. 炭酸カルシウム配合セメント組成物

本発明はまた、本発明の炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤と、セ

メントと、組成物の全質量に対して5～95質量%の炭酸カルシウムとを含む炭酸カルシウム配合セメント組成物でもある。本発明の炭酸カルシウム配合セメント組成物は、本発明の炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤を含むことで流動性に優れるセメント組成物である。

[0046] 本発明の炭酸カルシウム配合セメント組成物に含まれる炭酸カルシウムの種類は特に制限されず、軽質炭酸カルシウム（水酸化カルシウム水溶液に二酸化炭素を吹き込むことで、化学反応により製造される）であってもよく、重質炭酸カルシウム（石灰岩を掘削し、破碎や粉砕をすることで製造される）であってもよいが、地球環境問題への対応の1つとしてセメントに配合される炭酸カルシウムは、大気中の二酸化炭素とカルシウムとを反応させることで生成される軽質炭酸カルシウムであり、本発明の炭酸カルシウム配合セメント組成物が、このような軽質炭酸カルシウムを含むものであることは、本発明の好適な実施形態の1つである。

[0047] 本発明の炭酸カルシウム配合セメント組成物が軽質炭酸カルシウムを含む場合、セメント組成物中に含まれる炭酸カルシウム全体のうちの軽質炭酸カルシウムの割合は特に制限されないが、炭酸カルシウム全体のうちの軽質炭酸カルシウムの割合が0～100質量%であることが好ましい。より好ましくは、10～100質量%であり、更に好ましくは、50～100質量%である。

[0048] 本発明の炭酸カルシウム配合セメント組成物におけるセメントとしては、各種ポルトランドセメント（普通、早強、超早強、中庸熱、低熱、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）、エコセメント、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント等が使用できる。

本発明の炭酸カルシウム配合セメント組成物は、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム等の水硬性微粉末や石膏を含有してもよく、さらに、細骨材（砂等）や粗骨材（碎石等）等を含有していてもよい。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

、ハイアルミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材が挙げられ、粒径の大きな重質炭酸カルシウムも骨材として用いることができる。

[0049] 本発明の分散剤を含む炭酸カルシウム配合セメント組成物中における本発明の分散剤の含有量は、セメントとセメント以外の水硬性微粉末と炭酸カルシウム微粉末の量がセメント組成物の流動性に影響を与えることから、セメント組成物中の水硬性微粉末の総量（セメントと、セメント以外の水硬性微粉末の合計量）及び粒径が0.5 mm未満の炭酸カルシウム微粉末の合計100質量%に対して、0.05～2質量%であることが好ましい。より好ましくは、0.1～1.5質量%であり、更に好ましくは、0.1～1.0質量%である。

[0050] 本発明の炭酸カルシウム配合セメント組成物は水を含むことが好ましい。本発明の炭酸カルシウム配合セメント組成物における、その1 m³あたりの単位水量、セメントを含む水硬性微粉末の総量及び水／水硬性微粉末比としては、単位水量100～185 kg/m³、使用水硬性微粉末量250～800 kg/m³、水／水硬性微粉末比（質量比）＝0.1～0.7とすることが好ましく、より好ましくは、単位水量120～175 kg/m³、使用水硬性微粉末量270～800 kg/m³、水／水硬性微粉末比（質量比）＝0.2～0.65が推奨され、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/m³以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。

[0051] 本発明の炭酸カルシウム配合セメント組成物は、本発明の分散剤以外の添加剤を含んでいてもよい。その他の添加剤としては、水溶性高分子物質（ポリエチレングリコール等）、高分子エマルジョン、消泡剤（鉱油系消泡剤、油脂系消泡剤、脂肪酸系消泡剤、脂肪酸エステル系消泡剤、オキシアルキレン系消泡剤、アルコール系消泡剤、アミド系消泡剤、リン酸エステル系消泡剤、金属石鹼系消泡剤、シリコーン系消泡剤等）、遅延剤（グルコン酸等のオキシカルボン酸類等）、早強剤・促進剤、AE剤、界面活性剤、防水剤、防

錆剤、ひび割れ低減剤、膨張材、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

[0052] 本発明の炭酸カルシウム配合セメント組成物はまた、本発明の効果を損なわない範囲内で、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ないが、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化合物、本発明の炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤以外の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共重合体、分子中にリン酸基を有する各種リン酸系化合物等が挙げられる。

上記スルホン酸系分散剤（減水剤）としては、例えば、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、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、リグニンスルホン酸塩、変性リグニンスルホン酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩系分散剤等が挙げられる。

上記ポリカルボン酸系分散剤としては、不飽和カルボン酸系単量体と（ポリ）アルキレングリコール系単量体とを含む単量体成分を共重合して得られる重合体が好ましい。不飽和カルボン酸系単量体としては、（メタ）アクリル酸等の上述の単量体が挙げられ、（ポリ）アルキレングリコール系単量体としては、具体的には例えば、上述の式（1）で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体や、不飽和カルボン酸系単量体と平均付加モル数1～300の（ポリ）アルキレングリコールとのエステル化物及びこれらの末端疎水変性物等が挙げられる。

上記リン酸系分散剤としては、例えば、ポリアルキレングリコールを含むリン酸系重合体、リン酸系縮合物が挙げられる。リン酸系重合体としては、（ポリ）アルキレングリコール系単量体とリン酸系単量体とを含む単量体成分

を共重合して得られる重合体が好ましい。上記リン酸系単量体としては、例えば、リン酸モノ（２－ヒドロキシエチル）（メタ）アクリル酸エステル、リン酸ジ－{（２－ヒドロキシエチル）（メタ）アクリル酸}エステル、（ポリ）アルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートアシッドリン酸エステル等が挙げられる。リン酸系縮合物としては、例えば、リン酸エステルとアルデヒド化合物との縮合物が好適である。リン酸エステルとしては、リン酸類（塩であってもよい）と、水酸基含有化合物とのエステル化物であれば特に限定されず、１種又は２種以上を使用することができる。なお、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、リン酸トリエステルのいずれであってもよい。

実施例

[0053] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例になんら限定されるものではない。なお、特に明記しない限り、実施例における部および％は質量基準である。

[0054] <GPC分析法>

下記重合例で製造した重合体の重量平均分子量は、以下の測定条件により測定した。測定された重量平均分子量の値は表１において示す通りである。

装置：W a t e r s A l l i a n c e （ 2 6 9 5 ）

解析ソフト：W a t e r s 社製、E m p o w e r 2 プロフェッショナル＋GPCオプション

使用カラム：東ソー（株）製、T S K g u a r d c o l u m n s S W X L ＋
T S K g e l G 4 0 0 0 S W X L ＋ G 3 0 0 0 S W X L ＋ G 2 0 0 0 S W
X L

検出器：示差屈折率計（RI）検出器（W a t e r s 2 4 1 4 ）、多波長可視紫外（PDA）検出器（W a t e r s 2 9 9 6 ）

溶離液：水 1 0 9 9 9 g、アセトニトリル 6 0 0 1 g の混合溶媒に酢酸ナトリウム三水和物 1 1 5 . 6 g を溶解し、さらに酢酸で pH 6 . 0 に調整したもの。

較正曲線作成用標準物質：ポリエチレングリコール（ピークトップ分子量（ M_p ）272500、219300、107000、50000、24000、12600、7100、4250、1470）

較正曲線：上記標準物質の M_p 値と溶出時間とを基礎にして3次式で作成した。

流量：1 mL／分

カラム温度：40℃

測定時間：45分

標準物質試料液注入量：100 μ L（重合体濃度0.1質量%の溶離液溶液）

重合体試料液注入量：100 μ L（重合体濃度0.5質量%の溶離液溶液）

[0055] <高速液体クロマトグラフィー（LC）>

下記重合例で反応原料として用いた各単量体の残存量は、以下の条件で測定し、共重合体中の構造単位の割合を計算することに使用した。

装置：Alliance 2695（Waters社製）

解析ソフト：Empowerプロフェッショナル（Waters社製）

カラム：Atlantis dC18 5 μ m（内径4.6 mm×長さ250 mm）×2本（Waters社製）

検出器：示差屈折率計（RI）検出器（Waters 2414）、多波長可視紫外（PDA）検出器（Waters 2996）

溶媒：100 mM酢酸ナトリウム水溶液とアセトニトリルを6：4の比率で混合した溶液流量：1 mL／分

カラム温度：40℃

測定時間：30分

試料液注入量：100 μ L（試料濃度は1質量%）

[0056] [重合例1]

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水と3-メチルー3-ブテン-1-オールにエチレン

オキシドが平均50モル付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（IPN-50）を仕込み、続いて攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で60℃に昇温した後、過酸化水素水溶液を投入した。次に、L-アスコルビン酸及び3-メルカプトプロピオン酸をイオン交換水部に溶解させた水溶液を4時間かけて、アクリル酸（AA）を3時間かけて、それぞれ一定速度で計量滴下した。この間の温度は60℃で一定とし、滴下終了後、1時間引き続き60℃を維持し、重合反応を終了した。その後、重合反応温度以下の温度において水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液のpHをpH=6.3まで中和し、共重合体（1）を含む重合体水溶液を得た。得られた当該共重合体（1）の重量平均分子量Mwは11000であった。また、単量体の残存量に基づき算出した当該共重合体（1）中の各構造単位の含有割合は表1に示すとおりである。

[0057] [重合例2～13]

各重合例2～13につき、各種の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体及びアクリル酸を用いて重合例1に準じた方法で重合反応を行い、共重合体（2）～（13）のいずれかを含む各重合体水溶液を其々得た。得られた当該各共重合体（2）～（13）其々の、重量平均分子量Mw及び単量体の残存量に基づき算出した各構造単位の含有割合は表1に示すとおりである。尚、表1中の略号と当該略号が示す化合物の関係は以下に記載した通りである。

（単量体の略号）

<不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）>

IPN-50：3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドが平均50モル付加した単量体

IPN-20：3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドが平均20モル付加した単量体

IPN-80：3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドが平均80モル付加した単量体

MLA-50 : 2-メチル-2-プロペン-1-オールにエチレンオキシドが平均50モル付加した単量体

MLA-150 : 2-メチル-2-プロペン-1-オールにエチレンオキシドが平均150モル付加した単量体

HBE-50 : ヒドロキシブチルビニルエーテルにエチレンオキシドが平均50モル付加した単量体

<不飽和カルボン酸系単量体 (b)>

AA (Na 塩) : アクリル酸ナトリウム

[0058]

[表1]

		構造単位の含有割合		Mw
		単量体(a)由来	単量体(b)由来	
重合例 1	共重合体(1)	IPN-50 60重量%	AA(Na塩) 40重量%	11000
重合例 2	共重合体(2)	IPN-50 75重量%	AA(Na塩) 25重量%	15000
重合例 3	共重合体(3)	IPN-50 70重量%	AA(Na塩) 30重量%	11000
重合例 4	共重合体(4)	IPN-50 50重量%	AA(Na塩) 50重量%	15000
重合例 5	共重合体(5)	IPN-50 40重量%	AA(Na塩) 60重量%	15000
重合例 6	共重合体(6)	IPN-50 60重量%	AA(Na塩) 40重量%	22000
重合例 7	共重合体(7)	IPN-50 60重量%	AA(Na塩) 40重量%	32000
重合例 8	共重合体(8)	MLA-50 60重量%	AA(Na塩) 40重量%	12000
重合例 9	共重合体(9)	HBVE-50 70重量%	AA(Na塩) 30重量%	22000
重合例 10	共重合体(10)	MLA-150 80重量%	AA(Na塩) 20重量%	35000
重合例 11	共重合体(11)	IPN-50 85重量%	AA(Na塩) 15重量%	21000
重合例 12	共重合体(12)	IPN-20 85重量%	AA(Na塩) 15重量%	38000
重合例 13	共重合体(13)	IPN-80 80重量%	AA(Na塩) 20重量%	72000

[0059] [試験例：モルタル試験]

(モルタル配合)

下記試験の各実施例・比較例で使用されるモルタル配合の組成比は、下記表2に示す通りである。尚、以下で使用される下記記号は其の右に記載されるものを示す。

C：普通ポルトランドセメント（太平洋セメント社製）

B1：炭酸カルシウム（重質炭酸カルシウム：丸東社製、D50 = 2.5 μ m）

m)

B 2 : エコタンカル (ボイラー排ガス中の二酸化炭素を固定化した軽質炭酸カルシウム : 日本コンクリート工業社製、 $D_{50} = 16.9 \mu m$)

B 3 : 炭酸カルシウム (重質炭酸カルシウム : 丸東社製、 $D_{50} = 17.7 \mu m$)

S : 山砂

W : イオン交換水 (共重合体、消泡剤を含む)

P : C + B 1 / B 2 / B 3

[0060] [表2]

	配合 (部)						
	C	B1	B2	B3	S	W	P
実施例 (1)	540.0	60.0	—	—	1512.0	240.0	600.0
実施例 (2)	420.0	—	180.0	—	1512.0	240.0	600.0
実施例 (3)	300.0	300.0	—	—	1512.0	240.0	600.0
実施例 (4)	180.0	420.0	—	—	1512.0	240.0	600.0
実施例 (5)	60.0	540.0	—	—	1512.0	240.0	600.0
実施例 (6)	420.0	180.0	—	—	1512.0	240.0	600.0
実施例 (7)	420.0	—	180.0	—	1512.0	240.0	600.0
実施例 (8)	420.0	180.0	—	—	1512.0	240.0	600.0
実施例 (9)	420.0	180.0	—	—	1512.0	240.0	600.0
実施例 (10)	420.0	180.0	—	—	1512.0	240.0	600.0
実施例 (11)	420.0	—	180.0	—	1512.0	240.0	600.0
実施例 (12)	420.0	180.0	—	—	1512.0	240.0	600.0
実施例 (13)	420.0	180.0	—	—	1512.0	240.0	600.0
実施例 (14)	420.0	—	—	180.0	1512.0	240.0	600.0
比較例 (1)	420.0	—	180.0	—	1512.0	240.0	600.0
比較例 (2)	420.0	180.0	—	—	1512.0	240.0	600.0
比較例 (3)	420.0	180.0	—	—	1512.0	240.0	600.0
比較例 (4)	540.0	—	60.0	—	1512.0	240.0	600.0
比較例 (5)	60.0	540.0	—	—	1512.0	240.0	600.0

[0061] (モルタル調製手順)

以下で行う実験は、 20°C プラスマイナス 1°C 、湿度 60% プラスマイナス 10% の環境下で行った。

最初に、上記で製造した共重合体 (1) ~ (13) のいずれかを含む水溶液

の所定量に対して、消泡剤としてアデカノールLG-299（アデカ社製）を前記水溶液の固形分に対して5質量%加え、更にイオン交換水を加えて総量240gとし、十分に均一溶解させることで下記で使用される各イオン交換水（W）を用意した。

次に、各実施例・比較例につき、HOBART社製のN-50ミキサーにステンレス製ビーター（攪拌羽根）を取り付けた混練容器に所定量（表2記載）のC、B（B1、B2又はB3）、Wを仕込み、1速で30秒間混練したのち、Sを投入して引き続き2速で30秒間混練した。その後、混練を停止して15秒間、容器壁に付いたモルタルを掻き落とし、2分45秒静置した。さらに2速で1分間混練して混練終了とし、モルタルを混練容器からポリエチレン製1L容器に移して各実施例・比較例のモルタルを用意した。尚、各実施例・比較例のモルタルで使用される共重合体及びその添加量は表3に記載された通りで、表中の「%/P」は、セメントと炭酸カルシウムとの合計量（C+B1/B2/B3）に対する共重合体固形分の添加量（質量%）である。

[0062]（モルタル流動性測定手順）

モルタル流動性（フロー値）の測定は、下記手順に従って、JIS-A-1171準拠のモルタルスランプ試験用器具を用いて行った。

上記で用意された各実施例・比較例のモルタルをスパチュラで20回攪拌した後、水平に設置した鋼製平板上に置かれたスランプコーン（上端内径50mm、下端内径100mm、高さ150mm）の中にモルタルの半量を詰め、付棒で15回付いて均一に充填し、さらに同様の手順で残りの半量を充填し、表面を均一に馴らした。続いて、スランプコーンを垂直に引き上げ、モルタルの流動が止まってから、広がったモルタルの直径を縦横2点計測し、其の平均値をフロー値とした。当該フロー値は下記表3に示す。

[0063]（配管通過性）

ポンプ圧送時の配管通過性評価として、モルタルのロート流下試験を下記手順に従って実施した。

土木学会基準 J S C E - F 5 4 1 に規定された J 1 4 ロート（上端内径 7 0 m m、下端内径 1 4 m m、高さ 3 9 2 m m）の下端にゴム栓をし、台で鉛直に支持した。次に、流出したモルタル量を計測するための電子はかりを J 1 4 ロート下端の下方に設置した。

上記で用意された各実施例・比較例のモルタルを J 1 4 ロート上面まで流し込み上面をならした。次に、ゴム栓を外してモルタルを流出させ、モルタル流出開始より 1 0 0 0 g 流下するまでの時間をストップウォッチで計測し、これをロート流下時間とした。

なお、モルタルが途中で閉塞することなく、しかも短時間で流下したものは配管通過性が良好と判断し、ロート流下時間を 5 % 以上短縮できる場合は特に配管通過性に優れるものと言える。

[0064] [表3]

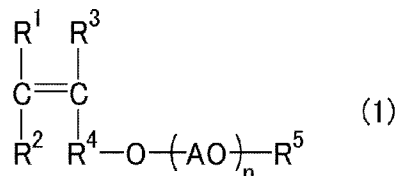
	共重合体	添加量	フロー値	配管通過性
		(%/P)	(mm)	(秒)
実施例(1)	(1)	0.2	270.0	22.0
実施例(2)	(1)	0.3	255.0	22.9
実施例(3)	(1)	0.4	260.0	24.2
実施例(4)	(1)	0.5	266.0	26.6
実施例(5)	(1)	0.5	258.0	26.5
実施例(6)	(2)	0.3	255.0	25.1
実施例(7)	(3)	0.5	265.0	20.0
実施例(8)	(4)	0.4	279.0	22.3
実施例(9)	(5)	0.3	256.0	24.2
実施例(10)	(6)	0.2	264.0	25.5
実施例(11)	(7)	0.3	251.0	24.2
実施例(12)	(8)	0.4	267.0	24.8
実施例(13)	(9)	0.4	259.0	25.5
実施例(14)	(10)	0.5	257.0	25.8
比較例(1)	(11)	0.3	270.0	28.0
比較例(2)	(12)	0.4	270.0	33.7
比較例(3)	(13)	0.5	269.0	40.8
比較例(4)	(12)	0.4	268.0	36.2
比較例(5)	(12)	0.3	270.0	閉塞

請求の範囲

[請求項1] 炭酸カルシウムを5～95質量%含む炭酸カルシウム配合セメント組成物に用いられる分散剤であって、

該分散剤は、下記式(1)；

[化1]



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表す。 R^4 は、直接結合、 CH_2 基又は CH_2CH_2 基を表す。

AO は、同一又は異なって、炭素数2～18のオキシアлкレン基を表す。 n は、オキシアлкレン基の繰り返し数を表し、1～300の数である。 R^5 は、水素原子又は炭素数1～18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由来の構造単位と、不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位とを有し、

該不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位の含有割合が全構造単位100質量%に対して20～70質量%であり、

重量平均分子量が5000～35000である共重合体を含む

ことを特徴とする炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤。

[請求項2] 前記不飽和カルボン酸系単量体は、不飽和モノカルボン酸系単量体であることを特徴とする請求項1に記載の炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤。

[請求項3] 前記共重合体における前記不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位の含有割合が全構造単位100質量%に対して25～70質量%であることを特徴とする請求項1に記載の炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤。

[請求項4] 炭酸カルシウムを5～50質量%含む炭酸カルシウム配合セメント組

成物に用いられることを特徴とする請求項 1 に記載の炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤。

[請求項5] 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の炭酸カルシウム配合セメント組成物用分散剤と、セメントと、組成物の全質量に対して 5 ～ 95 質量%の炭酸カルシウムとを含むことを特徴とする炭酸カルシウム配合セメント組成物。

[請求項6] 前記炭酸カルシウムは、軽質炭酸カルシウムを含むことを特徴とする請求項 5 に記載の炭酸カルシウム配合セメント組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/039791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C04B 24/26**(2006.01)i; **C04B 14/28**(2006.01)i; **C04B 28/02**(2006.01)i

FI: C04B24/26 E; C04B14/28; C04B24/26 B; C04B28/02

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2021-88479 A (JUJO PAPER CO LTD) 10 June 2021 (2021-06-10) claims 1, 2, 4, paragraphs [0021], [0034], [0074], [0084], [0091], [0100]-[0114]	1-5
A		6
X	JP 2013-103945 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) 30 May 2013 (2013-05-30) claims 1, 4, paragraphs [0024], [0032], [0036], [0061], [0099], [0117]-[0157]	1-5
A		6
X	JP 2007-326776 A (KAO CORP) 20 December 2007 (2007-12-20) claim 1, paragraphs [0015], [0027], [0028], [0045], [0047], [0051]	1-5
Y		6
Y	JP 63-256557 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 24 October 1988 (1988-10-24) claim 1, p. 1, left column, lines 10-14, p. 2, lower right column, lines 2-6	6
A	JP 2002-193648 A (KAO CORP) 10 July 2002 (2002-07-10) entire text	1-6

☒ 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

22 December 2023

Date of mailing of the international search report

16 January 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/039791

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-119337 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) 17 May 2007 (2007-05-17) entire text	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/039791

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-88479	A	10 June 2021	(Family: none)	
JP	2013-103945	A	30 May 2013	(Family: none)	
JP	2007-326776	A	20 December 2007	(Family: none)	
JP	63-256557	A	24 October 1988	(Family: none)	
JP	2002-193648	A	10 July 2002	(Family: none)	
JP	2007-119337	A	17 May 2007	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 24/26(2006.01)i; C04B 14/28(2006.01)i; C04B 28/02(2006.01)i FI: C04B24/26 E; C04B14/28; C04B24/26 B; C04B28/02		
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（IPC）） 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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 A	JP 2021-88479 A（日本製紙株式会社）10.06.2021（2021-06-10） 請求項1, 2, 4, [0021], [0034], [0074], [0084], [0091], [0100]-[0114]	1-5 6
X A	JP 2013-103945 A（株式会社日本触媒）30.05.2013（2013-05-30） 請求項1, 4, [00], [0024], [0032], [0036], [0061], [0099], [0117]-[0157]	1-5 6
X Y	JP 2007-326776 A（花王株式会社）20.12.2007（2007-12-20） 請求項1, [0015], [0027], [0028], [0045], [0047], [0051]	1-5 6
Y	JP 63-256557 A（電気化学工業株式会社）24.10.1988（1988-10-24） 請求項1, 第1頁左欄第10-14行, 第2頁右下欄第2-6行	6
A	JP 2002-193648 A（花王株式会社）10.07.2002（2002-07-10） 全文	1-6
A	JP 2007-119337 A（株式会社日本触媒）17.05.2007（2007-05-17） 全文	1-6
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 22.12.2023		国際調査報告の発送日 16.01.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 末松 佳記 4T 3443 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/039791

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2021-88479	A	10.06.2021	(ファミリーなし)	
JP	2013-103945	A	30.05.2013	(ファミリーなし)	
JP	2007-326776	A	20.12.2007	(ファミリーなし)	
JP	63-256557	A	24.10.1988	(ファミリーなし)	
JP	2002-193648	A	10.07.2002	(ファミリーなし)	
JP	2007-119337	A	17.05.2007	(ファミリーなし)	