

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-528307

(P2022-528307A)

(43)公表日 令和4年6月10日(2022.6.10)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
C 0 8 F	265/06 (2006.01)	C 0 8 F	265/06	4 G 1 1 2	
C 0 8 L	51/00 (2006.01)	C 0 8 L	51/00	4 J 0 0 2	
C 0 8 F	2/44 (2006.01)	C 0 8 F	2/44	C	4 J 0 1 1
C 0 4 B	28/02 (2006.01)	C 0 4 B	28/02		4 J 0 2 6
C 0 4 B	24/26 (2006.01)	C 0 4 B	24/26	E	
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全17頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2021-555381(P2021-555381)	(71)出願人	502141050		
(86)(22)出願日	令和2年3月25日(2020.3.25)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル		
(85)翻訳文提出日	令和3年9月13日(2021.9.13)		エルシー		
(86)国際出願番号	PCT/US2020/024683		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4		
(87)国際公開番号	WO2020/198343		, ミッドランド, エイチ エイチ ダウ		
(87)国際公開日	令和2年10月1日(2020.10.1)		ウェイ 2 2 1 1		
(31)優先権主張番号	62/823,983	(71)出願人	590002035		
(32)優先日	平成31年3月26日(2019.3.26)		ローム アンド ハース カンパニー		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		ROHM AND HAAS COMPA		
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA		NY		
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(		アメリカ合衆国 1 9 4 2 6 ペンシルバ		
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A		ニア州 カレッジビル, アルコラ ロード		
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR	(71)出願人	521417314		
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,		ダウ プロダクティオンズ ウント フェア		
	最終頁に続く		最終頁に続く		

(54)【発明の名称】 セメント改質剤組成物

(57)【要約】

【解決手段】 エマルジョンポリマー、該エマルジョンポリマーで作製された噴霧乾燥粉末、および該エマルジョンポリマーまたは該噴霧乾燥粉末で作製されたセメント系組成物が、本明細書に記載される。本明細書に記載のエマルジョンポリマーは、アルカリ可溶性樹脂（A S R）を含むシェル部分と、少なくとも1つの疎水性エチレン性不飽和モノマーの重合単位から形成されたコア部分であって、シェル部分とコア部分が組み合わされるときに、クロスリンカーが存在しない、コア部分と、非イオン性水溶性ポリマーと、を含む。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エマルジョンポリマーであって、
アルカリ可溶性樹脂（A S R）を含むシェル部分と、
少なくとも 1 つの疎水性エチレン性不飽和モノマーの重合単位から形成されたコア部分であって、前記シェル部分と前記コア部分が組み合わされるときに、クロスリンカーが存在しない、コア部分と、
非イオン性水溶性ポリマーと、を含むエマルジョンポリマー。

【請求項 2】

前記 A S R が、少なくとも 1 つの酸官能性モノマー、無水物官能性モノマー、それらの塩またはそれらの組み合わせの重合単位から形成される、請求項 1 に記載のエマルジョンポリマー。

10

【請求項 3】

前記 A S R が、メタクリル酸メチル（M M A）およびメタクリル酸（M A A）を含む少なくとも 1 つの酸官能性モノマーの重合単位から形成される、請求項 1 に記載のエマルジョンポリマー。

【請求項 4】

前記 A S R が、A S R の総質量の約 5 質量パーセント～約 5 0 質量パーセントのレベルの少なくとも 1 つの酸官能性モノマーの重合単位から形成される、請求項 1 に記載のエマルジョンポリマー。

20

【請求項 5】

前記 A S R が、A S R の総質量の約 1 0 質量パーセント～約 3 0 質量パーセントのレベルの少なくとも 1 つの酸官能性モノマーの重合単位から形成される、請求項 1 に記載のエマルジョンポリマー。

【請求項 6】

酸形態の前記 A S R のガラス転移温度（T g）が、約 7 0 ℃～約 1 4 0 ℃である、請求項 1 に記載のエマルジョンポリマー。

【請求項 7】

前記シェル部分が、5 0 , 0 0 0 以下の重量平均分子量を有する、請求項 1 に記載のエマルジョンポリマー。

30

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つの疎水性エチレン性不飽和モノマーが、（メタ）アクリル酸アルキル、スチレン、および／またはビニルエーテルを含む、請求項 1 に記載のエマルジョンポリマー。

【請求項 9】

前記コア部分から生成されるポリマーの T g が、約 - 5 0 ℃～約 6 0 ℃である、請求項 1 に記載のエマルジョンポリマー。

【請求項 1 0】

A S R : コアの質量比が、約 2 : 9 8 ~ 約 5 0 : 5 0 の範囲にある、請求項 1 に記載のエマルジョンポリマー。

40

【請求項 1 1】

非イオン性水溶性ポリマーの前記 A S R プラスコアに対する質量比が、約 0 . 5 部～約 2 0 部の非イオン性水溶性ポリマー対約 1 0 0 部の A S R プラスコアの範囲にある、請求項 1 に記載のエマルジョンポリマー。

【請求項 1 2】

非イオン性水溶性ポリマー対 A S R プラスコアの質量比が、約 1 部～約 1 0 部の範囲にある、請求項 1 に記載のエマルジョンポリマー。

【請求項 1 3】

前記非イオン性水溶性ポリマーが、ポリビニルアルコール（P V O H）である、請求項 1 に記載のエマルジョンポリマー。

50

【請求項 14】

前記エマルジョンポリマーが、低レベルの A S R グラフト化および高レベルの P V O H グラフト化を示す、請求項 1 に記載のエマルジョンポリマー。

【請求項 15】

セメント系組成物であって、

(i) 請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載のエマルジョンポリマー、または (i i) 請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載のエマルジョンポリマーを含む噴霧乾燥粉末および前記噴霧乾燥粉末の約 1 重量 % ～ 約 30 重量 % の範囲で存在する流動助剤と、三成分の水硬性バインダーと、を含むセメント系組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2019年3月26日に出願された米国仮出願第62／823，983号の利益を主張し、その内容は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

水再分散性ポリマー (R D P) は、湿潤ラテックスまたは噴霧乾燥粉末のいずれの形態であっても、多くの場合、セメント系製品の性能を改善させるために、水硬性バインダー (例えば、モルタルおよびコンクリートなど) に添加される。性能利点を提供する市販のセメント改質剤の一例は、D R Y C R Y L (商標) アクリル再分散性粉末 (T h e D o w C h e m i c a l C o m p a n y , M i d l a n d , M I から入手可能) である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

セメント系製品の性能を改善させる組成物を特定し続けることは、業界の重要な目標である。セメント系製品の性能の改善には、湿潤モルタルの特性、例えば、水需要、密度、および／もしくは作業性、ならびに／または硬化生成物の特性、例えば、付着、機械的強度、引張および伸び、クラックブリッジング、および／または吸水／耐水性のうちの1つ以上の改善が含まれ得る。

【0004】

エマルジョンポリマー、該エマルジョンポリマーで作製された噴霧乾燥粉末、および該エマルジョンポリマーまたは該噴霧乾燥粉末で作製されたセメント系組成物が、本明細書に記載される。本明細書に記載のエマルジョンポリマーは、アルカリ可溶性樹脂 (A S R) を含むシェル部分と、少なくとも1つの疎水性エチレン性不飽和モノマーの重合単位から形成されたコア部分であって、シェル部分とコア部分が組み合わされるときに、クロスリンカーが存在しない、コア部分と、非イオン性水溶性ポリマーと、を含む。

【図面の簡単な説明】

【0005】

【図1】 図1は、水再分散性ポリマー (R D P) 粉末におけるグラフト化度を特徴付ける図である。

【発明を実施するための形態】

【0006】

水再分散性ポリマー (R D P) 粉末は、コアシェルポリマーから生成することができる。例えば、ラテックスは、エマルジョン重合によって作製することができる。ラテックスは、噴霧乾燥によって乾燥グレードに変換することができる。ラテックス前駆体は、コアシェル構造であり得る。コアは、柔らかく疎水性であり得、性能改善のためのポリマーの膜形成成分として役立ち得る。シェルは、硬くて親水性であり得、噴霧乾燥および保管中の不可逆的な凝固からコアを保護するのに役立ち得る。

【0007】

一実施形態では、エマルジョンポリマーが記載されている。エマルジョンポリマーは、アルカリ可溶性樹脂（ＡＳＲ）を含むシェル部分と、少なくとも１つの疎水性エチレン性不飽和モノマーの重合単位から形成されたコア部分であって、シェル部分とコア部分が組み合わされるときに、クロスリンカーが存在しない、コア部分と、非イオン性水溶性ポリマーと、を含む。クロスリンカーの例としては、メタクリル酸アリル（ＡＬＭＡ）を含む多官能性モノマーが挙げられる。

【０００８】

エマルジョンポリマーは、コアシェルポリマー（例えば、ＡＳＲおよび／または疎水性エチレン性不飽和モノマー（またはそれらからの樹脂）に見られるモノマーの物理的ブレンドとは対照的に）、または以下の混合物を含む単一段階ポリマーであることが理解される。シェル部分およびコア部分に関して本明細書に記載のモノマー）。一実施形態では、エマルジョンポリマーは、２段階重合で形成することができる。例えば、シェル部分およびコア部分は、別個のモノマーエマルジョンとして調製することができる。非イオン性水溶性ポリマーは、シェルモノマーエマルジョン、コアモノマーエマルジョンに、またはシェルモノマーエマルジョンとコアモノマーエマルジョンの組み合わせ後に（例えば、コールドブレンドされて）添加され得る。好ましい実施形態では、非イオン性水溶性ポリマーは、シェルモノマーエマルジョンとコアモノマーエマルジョンが組み合わされる前に、シェルモノマーエマルジョンに添加される。

10

【０００９】

添加の順序に関しては、エマルジョンポリマーは、シェル部分の第１段階の重合（第１段階でクロスリンカーを使用しない）とコア部分の第２段階の重合とを含む２段階の重合で形成することができる。この実施形態では、第１段階の重合が完了した後、コアとＡＳＲ含有シェルとの間に共有結合を形成するように後続のコア段階と反応する未反応の官能基は残されない（例えば、ＡＳＲグラフト化）。

20

【００１０】

あるいは、エマルジョンポリマーは、コア部分の第１段階の重合（第１段階でクロスリンカーが使用されない）およびＡＳＲシェル部分の第２段階の重合を含む２段階の重合で形成され得る。この場合も、第１段階の重合が完了した後、コアとＡＳＲ含有シェルとの間に共有結合を形成するように後続のコア段階と反応する未反応の官能基は残されない（例えば、ＡＳＲグラフト化）。

30

【００１１】

比較的高レベルのＡＳＲグラフト化はコロイド安定性につながるが、前述のように、以前はクロスリンカーが重要であると考えられていた。実施例に示されるように、出願人らは、驚くべきことに、低レベルのＡＳＲグラフト化が望ましいことを発見した。例えば、出願人らは、クロスリンカーが含まれていない場合、ポリマーの安定性（例えば、エマルジョン重合中または噴霧乾燥中）が許容範囲内であることを発見した。さらに、得られたセメント系組成物（例えば、モルタル膜）の柔軟性が改善された。一実施形態では、エマルジョンポリマーは、低レベルのＡＳＲグラフト化を示す。

【００１２】

一実施形態では、ＡＳＲは、少なくとも１つの酸官能性モノマー、無水物官能性モノマー、それらの塩、またはそれらの組み合わせの重合単位から形成される。ＡＳＲは、アニオン性であり得、および／またはアルカリ性条件下で水溶性になり得る。一実施形態では、ＡＳＲは、ヒドロキシル含有モノマーの重合単位を含まないか、または実質的に含まない（例えば、官能性を付与すると考えられるよりも低い濃度で（例えば、０．５重量パーセント未満など））ことがあり得る。好ましくは、ＡＳＲは、メタクリル酸メチル（ＭＭＡ）およびメタクリル酸（ＭＡＡ）を含む少なくとも１つ（例えば、１つ以上）の酸官能性モノマーの重合単位から形成される。より好ましくは、ＡＳＲは、ＭＭＡおよびＭＡＡの重合単位から形成される。

40

【００１３】

ＡＳＲは、ＡＳＲの総質量の約５質量パーセント～約５０質量パーセント、好ましくは約

50

10質量パーセント～約30質量パーセントのレベルの少なくとも1つの酸官能性モノマーの重合単位から形成され得る。例えば、前述の範囲は、ASR段階の総モノマーに対する酸官能性モノマーの質量パーセントを指す。一実施形態では、ASRは、固形分による、ASRの約15パーセント～約30パーセントのMAAを含む。

【0014】

一実施形態では、酸形態のASRのガラス転移温度(T_g)は、約70℃～約140℃である。

【0015】

一実施形態では、ASRは、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィーによって測定される場合、50,000以下の重量平均分子量を有する。明確にするために、非イオン性水溶性ポリマーがシェル部分のモノマーエマルジョンと組み合わされる実施形態では、ASRのこの分子量は、非イオン性水溶性ポリマーを組み込む前のASRを指す。

10

【0016】

一実施形態では、コア部分の少なくとも1つの疎水性エチレン性不飽和モノマーは、(メタ)アクリル酸アルキル、スチレン、および／またはビニルエーテルを含む。好ましい実施形態では、少なくとも1つの疎水性エチレン性不飽和モノマーは、アクリル酸ブチルとスチレンとの混合物を含む。

【0017】

コア部分は、カルボン酸、無水物、スルホン酸、リン酸、アミド基含有モノマー、ヒドロキシアルキル、またはメチロール化モノマーを含む1つ以上の親水性エチレン性不飽和モノマーをさらに含み得る。一実施形態では、コア部分の親水性モノマーの質量パーセントは、約0%～約5%である。

20

【0018】

コア部分ポリマーのT_gは、約-50℃～約60℃である。

【0019】

一実施形態では、ASRおよびコアの合計が100部と見なされる場合、ASR：コアの質量比は、約2：98～約50：50の範囲にある。好ましくは、ASR：コアの質量比は、約5：95～約20：80の範囲にある。

【0020】

一実施形態では、ASRおよびコアの合計が100部(「ASRプラスコア」と見なされる場合、非イオン性水溶性ポリマーのASRプラスコアに対する質量比は、約0.5部～約20部の非イオン性水溶性ポリマー対約100部ASRプラスコアの範囲内にある。好ましくは、ASRプラスコア対非イオン性水溶性ポリマーの質量比は、約1部～約10部の範囲にある。

30

【0021】

一実施形態では、非イオン性水溶性ポリマーは、ポリビニルアルコール(PVOH)である。

【0022】

好ましくは、エマルジョンポリマーは、高レベルのPVOHグラフト化を示す。これは、例えば、PVOHと重合後のコアシェルラテックスとの物理的ブレンドを作製するのではなく、重合の過程でPVOHの少なくとも一部を加えることによって達成することができる。

40

【0023】

エマルジョンポリマーは、シェル部分にモノマーエマルジョンを形成し、コア部分にモノマーエマルジョンを形成し、クロスリンカーの非存在下でこれらのモノマーエマルジョンを組み合わせることによって作製することができる。一実施形態では、非イオン性水溶性ポリマーは、シェル部分のモノマーエマルジョンと組み合わせた後、これらのモノマーエマルジョンと組み合わせる。別の実施形態では、非イオン性水溶性ポリマーは、コア部分のモノマーエマルジョンと組み合わせた後、これらのモノマーエマルジョンと組み合わせる。

50

【0024】

一実施形態では、上記のエマルジョンポリマー（例えば、アルカリ可溶性樹脂（ASR）を含むシェル部分と、少なくとも1つの疎水性エチレン性不飽和モノマーの重合単位から形成されたコア部分であって、シェル部分とコア部分が組み合わされるときに、クロスリンカーが存在しない、シェル部分と、非イオン性水溶性ポリマーと、を含む）は、噴霧乾燥粉末に変換され得る。一実施形態では、噴霧乾燥粉末は、水再分散性ポリマー（RDP）である。噴霧乾燥粉末は、噴霧乾燥粉末の約1重量%～約30重量%、好ましくは約4重量%～約20重量%の範囲に存在する上記のエマルジョンポリマーおよび流動助剤を含み得る。例えば、流動助剤は、カオリンクレーであってよい。図面に関して記載するように、好ましい噴霧乾燥粉末は、低レベルのASRグラフト化を示す。一実施形態では、特に好ましい噴霧乾燥粉末は、高レベルのPVOHグラフト化を示す。

10

【0025】

現在記載のエマルジョンポリマーおよび／または噴霧乾燥粉末は、例えば、湿潤モルタルの特性、例えば、水需要、密度、および／もしくは作業性、ならびに／または硬化生成物の特性、例えば、付着、機械的強度、引張および伸び、クラックブリッジング、および／もしくは吸水／耐水性のうちの1つ以上を改善する、セメント系組成物の一部として用途を見出し得る。一実施形態では、セメント系組成物は、本明細書に記載のエマルジョンポリマーおよび／または噴霧乾燥粉末、ならびにPortlandセメントを含む。一実施形態では、セメント系組成物は、本明細書に記載のエマルジョンポリマーおよび／または噴霧乾燥粉末、ならびに三成分の水硬性バインダーを含む。一実施形態では、セメント系組成物は、アルカリ可溶性樹脂（ASR）を含むシェル部分であって、ASRがメタクリル酸メチル（MMA）およびメタクリル酸（MAA）を含む少なくとも1つの酸官能性モノマーの重合単位から形成される、シェル部分と、少なくとも1つの疎水性エチレン性不飽和モノマーの重合単位から形成されるコア部分であって、少なくとも1つの疎水性エチレン性不飽和モノマーがアクリル酸ブチルとスチレンとの混合物を含み、シェル部分とコア部分が組みあわされるときに、クロスリンカーが存在しない、コア部分と、非イオン性水溶性ポリマーであって、非イオン性水溶性ポリマーが、シェル部分とコア部分が組み合わされる前に、シェル部分に添加される、非イオン性水溶性ポリマーと、を含むエマルジョンポリマーから形成されるスプレー乾燥粉末、およびPortlandセメント（例えば、単独または三成分の水硬性バインダーの部分として）を含む。一実施形態では、セメント系組成物は、基準状態で7日間後、水浸でさらに7日間後、または室温（RT）でのクラックブリッジング後の膜の引張および伸長に関する1つ以上の優れた機械的特性によって特徴付けられる。

20

30

【実施例】

【0026】

実施例 1

いくつかのモノマーエマルジョン（ME#1）を2L容器で組み入れ、その組成物を表1に記載する。

40

50

【表 1】

表 1

成分(g)	実施例 1A	実施例 1B	実施例 1C (比較)	実施例 1D (比較)	実施例 1E (比較)
メタクリル酸メチル (MMA)	155.5	155.5	152.6	152.6	152.6
メタクリル酸アリル (ALMA)	0	0	2.96	2.96	2.96
メタクリル酸(MAA)	39.4	39.4	39.4	39.4	39.4
SIPONATE(商標)DS- 4(22.5%)乳化剤	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
TEXANOL(商標)エステ ルアルコール合体剤	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4
3-メルカプトプロピオ ン酸メチル(3-MMP)	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80
脱イオン水	246.5	246.5	246.5	246.5	246.5
合計	468.4	468.4	468.4	468.4	468.4

10

【0027】

表 1 のモノマーエマルジョンは、コアシェルポリマーのシェル成分を形成するために使用することができる組成物の例である。実施例 1 A および 1 B では、M A A の質量 % (M A A + M M A と比較して) は約 20 . 2 % である。

20

【0028】

実施例 2

いくつかのモノマーエマルジョン (M E # 2) を 4 L 容器に組み込み、その組成物を表 2 に記載する。

【表 2】

表 2

成分(g)	実施例 2A	実施例 2B	実施例 2C (比較)	実施例 2D (比較)	実施例 2E (比較)
アクリル酸ブチル(BA)	1336.8	1336.8	1336.8	1336.8	1336.8
スチレン(STY)	279.5	279.5	279.5	279.5	279.5
メタクリルアミド (MAM)	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9
ラウリル硫酸ナトリウ ム(SLS)界面活性剤 (28%)	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9
ポリビニルアルコール (PVOH)4-88(15%)	0	0	0	314.0	0
n-ドデシルメルカプタ ン(nDDM)	1.48	1.48	1.48	1.48	1.48
脱イオン水	476.2	476.2	476.2	476.2	476.2
合計	2137.9	2137.9	2137.9	2451.8	2137.9

30

40

【0029】

表 1 のモノマーエマルジョンは、コアシェルポリマーのコア成分を形成するために使用することができる組成物の例である。

【0030】

実施例 3

ポリマー A を以下のように形成した。500 g の D I 水を反応器 (メカニカルスターラー

50

、熱電対、コンデンサー、およびモノマーエマルジョンと添加剤溶液を供給するためのポンプを装備／接続した5 L丸底フラスコ)に充填し、58℃に加熱した。段階1の重合のために、ME#1の実施例1A(実施例1から)を、すすぎとして34 gのDI水とともに反応器に移した。

【0031】

水4.9 gに溶解した0.022 gの $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ および0.030 gのEDTAの四ナトリウム塩の溶液と、水29.1に溶解した3.83 gのtBHP(70%活性)の溶液と、水100 gに溶解した3.03 gのBRUGGOLITE(商標)E-28還元剤(Bruggemann Chemical U.S., Inc., Newtown Square, PAから入手可能)の溶液とを、それぞれ別々にショット添加として反応器に充填することによって反応を開始した。次の10~15分間で20~25℃の発熱が観察された。

10

【0032】

水14.6 gに溶解した0.61 gのtBHP(70%活性)の溶液と、水30 gに溶解した0.75 gのBRUGGOLITE(商標)E-28の溶液とを反応器に充填し、反応を15分間保持した。保持後、9.3 gの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のスラリーと、水97.0 gに溶解した20.2 gのNaOH溶液(50%活性)とを反応器に加え、反応をさらに10分間保持した。

【0033】

段階2の重合のために、ME#2の実施例2A(実施例2から)240 gを反応器に移し、続いて水24.3 gに溶解した3.04 gの過硫酸ナトリウムの溶液と、水24.3 gに溶解した2.10 gの亜硫酸水素ナトリウムの溶液とをショット添加した。次の6~12分間で10~15℃の発熱が観察された。次いで、ME#2の実施例2A(実施例2から)の残りを、水127.1 gに溶解した4.75 gの過硫酸ナトリウムおよび0.137 gのtert-アミルヒドロペルオキシド(85%活性)の溶液と、水127.1 gに溶解した6.83 gの亜硫酸水素ナトリウムの溶液とともに別々の供給物として反応器に計量した。段階2の供給時間は150分であった。温度を $75 \pm 1^\circ\text{C}$ で調節した。

20

【0034】

供給が完了したら、反応物を65℃に冷却した。水4.9 gに溶解した0.011 gの $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ および0.015 gのEDTAの四ナトリウム塩の溶液を、ショット添加として反応器に充填した。水70.0 gに溶解した2.51 gのtBHP(70%活性)の溶液と、水70.0 gに溶解した2.18 gのBRUGGOLITE(商標)FF6還元剤(Bruggemann Chemical U.S., Inc., Newtown Square, PAから入手可能)の溶液とを60分にわたり反応器に計量した。

30

【0035】

314 gのポリビニルアルコール(PVOH4-88)(15重量%)溶液を15分にわたり計量した。最終的に、水4.9 gに溶解した1.94 gのKORDEK(商標)LX5000殺生物剤(DuPont, Wilmington, DEから入手可能)の溶液を反応器に充填した。ラテックスを濾過して、大きな凝固物をすべて除去した。基本特性：固形分：44.1%、pH：7.5。

40

【0036】

実施例4

ポリマーBは、実施例1B(実施例1から)を段階1の重合に使用し、PVOH溶液の添加を中和剤スラリー添加後の保持の後、およびME#2シードの実施例2B(実施例2から)の充填前に行ったことを除いて、実施例3と同様の手順で形成した。基本特性：固体：44.4%、pH：7.8。

【0037】

実施例5(比較)

ポリマーCは、実施例3の手順と同様の手順で形成した。しかし、ME#1の組成は異なり(比較例1C(実施例1から)が使用された)、クロスリンカー、ALMAを含んでい

50

た。基本特性：固体：43.1%、pH：7.88。

【0038】

実施例6（比較）

ポリマーDは、実施例3の手順と同様の手順によって形成された。しかし、ME#1の組成は異なり（比較例1D（実施例1から）が使用された）、クロスリンカー、ALMAを含んでいた。また、PVOH溶液を、段階2のモノマーエマルジョン（ME#2（比較例2D（実施例2から）））にブレンドされるように再充填し、段階2の重合中に反応器に徐々に計量した。基本特性：固体：44.0%、pH：7.39。

【0039】

実施例7（比較）

ポリマーEは、実施例4と同様の手順で形成した。しかし、ME#1の組成は異なり（比較例1E（実施例1から）が使用された）、クロスリンカー、ALMAを含んでいた。基本特性：固体：43.6%、pH：7.35。

【0040】

実施例8

実施例3～7で生成されたラテックスを、噴霧乾燥によって水再分散性ポリマー粉末に変換した。手順は以下の通りである。1050gのラテックス（44重量%）（例えば、実施例3～7）を、水50gに分散した4.6gのCa(OH)₂のスラリーと、追加の水600gとともにブレンドした。pHは12～13に上がり、固形分は約27.5重量%であった。次いで、中和したエマルジョンを、ノズル（Spray Systems Company, Wheaton, ILのSU4）を備えたNiro Atomizer実験室噴霧乾燥機（GEA Process Engineering Inc., Columbia, MD）で噴霧乾燥した。入口温度は175～185℃、出口温度は62～66℃であった。供給速度は60～80g/分であった。カオリンクレー（KAMIN（商標）HG-90は、KaMin LLC, Macon, GAから入手可能）は流動助剤であり、噴霧乾燥粉末中12～14重量%を目標とした。得られたRDPの基本特性を以下の表3に示す。

【表3】

表3

特性	粉末A	粉末B	粉末C (比較)	粉末D (比較)	粉末E (比較)
含水量(%)	1.97	1.97	1.50	1.64	1.71
灰分(%)	10.98	11.51	11.75	12.74	11.58
流動助剤(%)	12.90	13.52	13.81	14.97	13.61
沈降(mm) 1時間	5	5	4	4	3
沈降(mm) 24時間	15	15	12	10	9

【0041】

グラフト化度は、キャピラリーゾーン電気泳動（CZE）で調べた。表4は、グラフト化度によって影響を受け得る、ラテックス前駆体のスモールモードの粒径および固有移動度を示す。

【表4】

表4

	粉末A	粉末B	粉末C (比較)	粉末D (比較)	粉末E (比較)
$\mu_{\text{small,ep,cm/分}}$ *	-8.6±0.1	-7.7±0.1	-8.7±0.1	-7.8±0.1	-7.6±0.1

【0042】

表4の報告値は、3測定値の平均である。誤差は、95%信頼区間を表す。

【0043】

図は、表3と実質的に同様のRDPにおけるグラフト化度を特徴付ける図である。アルカリ可溶性樹脂(ASR)グラフト化の場合、シェル組成(例えば、ME#1)として78.3MMA/1.5ALMA/20.2MAAで「高」が示され、メタクリル酸アリル(ALMA)がクロスリンカーになる。例えば、粉末C～Eは、高ASRグラフト化を示す。「低」ASRグラフト化は、化学クロスリンカーを含まないシェル組成(例えば、ME#1)として79.8MMA/20.2MAAで示す。例えば、粉末AおよびBは、低いASRグラフトを示す。

10

【0044】

段階2の重合後にPVOHをブレンドすると(例えば、コールドブレンド)(例えば、粉末Aおよび粉末C(比較))、低レベルのPVOHグラフト化を示す。

【0045】

PVOHを段階2のモノマーエマルジョン(ME#2)にブレンドし、段階2の重合中に徐々に供給すると(例えば、粉末D(比較))、中間レベルのPVOHグラフト化を示す。

【0046】

段階2の重合の前にすべてのPVOHをケトルに添加すると、高レベルのPVOHグラフト化を示す(例えば、粉末Bおよび粉末E(比較))。

20

【0047】

実施例9

実施例8で生成したRDPをドライミックス配合および適用試験に供した。RDPは、三成分の水硬性バインダー(速硬化用の通常のPortlandセメント(OPC)+アルミン酸カルシウムセメント+石膏)中で、ドライミックス配合でブレンドされ、湿潤モルタル(水需要、密度、作業性)と硬化膜(引張と伸び、クラックブリッジング、水吸収)の両方の性能を評価した。結果を表5に示す。

30

40

50

【表 5】

表 5

性能	粉末 A	粉末 B	粉末 C (比較)	粉末 D (比較)	粉末 E (比較)
モルタルの調製 水需要	0.310	0.310	0.310	0.265	0.310
モルタルの調製 モルタル ρ (g/mL)	1.28	N.M.	1.32	1.20	1.24
7 日間の NC 引張強度(MPa)	1.10	1.50	1.43	1.20	1.87
7 日間の NC 破断点伸び(%)	8.8 $\pm$ 0.8	15.7 $\pm$ 2.3	7.1 $\pm$ 1.0	4.8 $\pm$ 1.4	4.3 $\pm$ 1.7
7 日間の基準状態/7 日 間の水浸 引張強度(MPa)	0.20	0.20	0.15	0.17	0.18
7 日間の基準状態/7 日 間の水浸 破断点伸び(%)	32.0 $\pm$ 2.8	12.0 $\pm$ 1.4	5.7 $\pm$ 0.5	5.9 $\pm$ 1.9	4.6 $\pm$ 0.7
RT でのクラックブリッ ジング 最大力(N)	154	252	144	103	N.M.
RT でのクラックブリッ ジング 最大力での変形(mm)	0.30 $\pm$ 0.2	0.94 $\pm$ 0.05	0.31 $\pm$ 0.02	0.32 $\pm$ 0.14	N.M.

10

20

【0048】

粉末 A および粉末 B を含むセメント系組成物は、基準状態での 7 日間の硬化、さらに 7 日間の水浸後、破断点伸びに関して優れた結果を示した。粉末 B を含むセメント系組成物は、基準状態での 7 日間の硬化後の破断点伸び、およびクラックブリッジングにおける最大力での変形についても優れた結果を示した。

【0049】

実施例 8 および 9 を参照すると、粉末 E は最良の再分散性を示した。理論にとらわれることなく、ASR、PVOH とともにグラフト化度が高く、したがってコロイド安定性は良好であると予想された。しかし、粉末 B は、基準状態での 7 日間後、さらに 7 日間の水浸後、膜の引張および伸び、およびセメント系組成物で使用した場合の RT でのクラックブリッジングに対して最良の全体的な機械的特性を示した。

30

【0050】

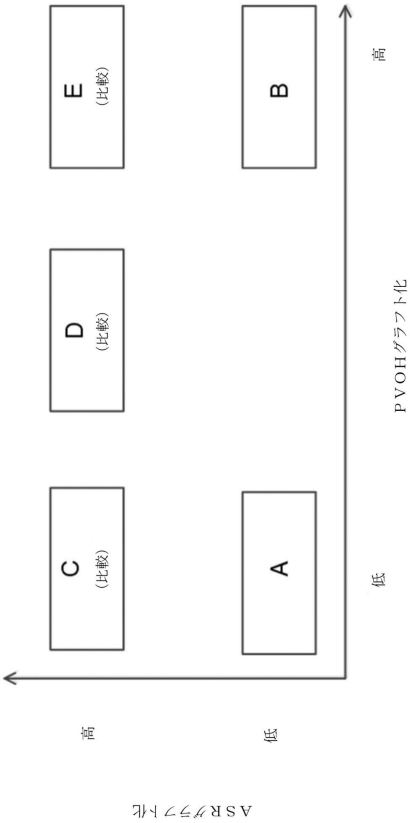
理論にとらわれることなく、硬化の早い段階でセメント粒へのポリマー粒子の吸着を最小限に抑え、遊離水分含有量が少ない硬化後期のポリマー膜の形成が改善され得、この良好な膜形成は機械的特性の改善につながり得る。グラフト化 PVOH は、セメントへのポリマー粒子の吸着を最小限に抑えるのに役立つ安定剤として機能し得る。共有結合でグラフト化された ASR は、セメント粒とラテックス粒子の相互作用を促進するが、ポリマー粒子に物理的にのみ吸着される ASR は、ポリマー粒子から脱着してセメントに吸着し得る。セメントに吸着された ASR は、次いで、ポリマー粒子とセメントの間の相互作用を低減させる。したがって、高 PVOH グラフト化および低 ASR グラフト化は、優れた結果をもたらし得る（例えば、粉末 B）。

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2020/024683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F265/06 C08F2/22 C04B26/06 C08F265/02 ADD.		
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) C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 597 567 A2 (ROHM & HAAS [US]) 18 May 1994 (1994-05-18) claim 15; example 165; table 12 -----	1-15
X	EP 0 555 959 A1 (ROHM & HAAS [US]) 18 August 1993 (1993-08-18) examples 1-4 -----	1-12, 15
A	WO 2013/134208 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]; ROHM & HAAS [US]) 12 September 2013 (2013-09-12) emulsions 13, 14; claims; examples -----	1-15
A	WO 2014/099574 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]; ROHM & HAAS [US]) 26 June 2014 (2014-06-26) claims; examples -----	1-15
-/-		
☒ 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 2 June 2020		Date of mailing of the international search report 24/06/2020
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Degrendel, Magali

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2020/024683

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 654 454 A1 (ROHM & HAAS [US]) 24 May 1995 (1995-05-24) claims; examples -----	1-15

10

20

30

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2020/024683

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0597567	A2	18-05-1994	AT 183518 T 15-09-1999
			AU 670944 B2 08-08-1996
			BR 9302021 A 17-05-1994
			CA 2093483 A1 14-05-1994
			CN 1089621 A 20-07-1994
			CN 1270176 A 18-10-2000
			DE 69326046 D1 23-09-1999
			DE 69326046 T2 13-04-2000
			EP 0597567 A2 18-05-1994
			ES 2137971 T3 01-01-2000
			FI 933196 A 14-05-1994
			HR P931067 A2 30-06-1996
			IL 106312 A 30-09-1997
			JP 3248599 B2 21-01-2002
			JP H06199914 A 19-07-1994
			KR 940011485 A 21-06-1994
			NZ 248140 A 26-07-1995
			PL 299753 A1 16-05-1994
			RU 2133756 C1 27-07-1999
			SG 73370 A1 20-06-2000
			SI 9300384 A 30-06-1994
			SK 75193 A3 08-06-1994
			TW 230211 B 11-09-1994
			US 5369163 A 29-11-1994
			ZA 9305265 B 13-05-1994
EP 0555959	A1	18-08-1993	AU 659266 B2 11-05-1995
			BR 9300473 A 17-08-1993
			CA 2088956 A1 15-08-1993
			CN 1075323 A 18-08-1993
			EP 0555959 A1 18-08-1993
			FI 930636 A 15-08-1993
			JP H061811 A 11-01-1994
			KR 930017922 A 20-09-1993
			PL 297714 A1 02-11-1993
			SK 7493 A3 09-09-1993
			TW 216433 B 21-11-1993
			US 5328952 A 12-07-1994
			ZA 9300982 B 29-09-1993
WO 2013134208	A1	12-09-2013	CN 104136472 A 05-11-2014
			EP 2804881 A1 26-11-2014
			JP 6089048 B2 01-03-2017
			JP 2015516993 A 18-06-2015
			US 2015111995 A1 23-04-2015
			WO 2013134208 A1 12-09-2013
WO 2014099574	A1	26-06-2014	BR 112015013008 A2 22-08-2017
			CN 104854170 A 19-08-2015
			EP 2909255 A1 26-08-2015
			JP 6291507 B2 14-03-2018
			JP 2016507603 A 10-03-2016
			TR 201809644 T4 23-07-2018
			US 2015337158 A1 26-11-2015
			WO 2014099574 A1 26-06-2014
EP 0654454	A1	24-05-1995	AU 7881494 A 01-06-1995
			BR 9404480 A 11-07-1995

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

C 0 4 B 24/26

G

C 0 4 B 24/26

B

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,K
G,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,N
I,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

トリーズ ゲーエムペーハー ウント ツェーオー オーハーゲー

ドイツ連邦共和国 ヴィースバーデン 6 5 2 0 1 ラインガウシュトラッセ 3 4

(74)代理人 100092783

弁理士 小林 浩

(74)代理人 100095360

弁理士 片山 英二

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(72)発明者 ペレロ、マルガリータ

スイス連邦 ホルゲン ゼットエイチー 8 8 1 0 バッハトーベルシュトラッセ 3

(72)発明者 イン、リケン

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 9 4 2 6 カレッジビル, アルコラ ロード 4 0 0

(72)発明者 メンツ、ソニア

ドイツ連邦共和国 ボムリッツ 2 9 6 9 9 アウグストーヴォルフシュトラッセ 1 3

(72)発明者 ノイバウアー、ジョージ

ドイツ連邦共和国 ボムリッツ 2 9 6 9 9 アウグストーヴォルフシュトラッセ 1 3

(72)発明者 チン、モン

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 9 4 2 6 カレッジビル, アルコラ ロード 4 0 0

F ターム (参考) 4G112 PB27 PB29 PB31

4J002 BN121 DJ007 DJ036 FD017 FD206 GL00

4J011 AA05 BA04 PA69 PC02 PC06 PC07

4J026 AA17 AA45 AA50 BA25 BA27 DA03 DA04 DA07 DB03 DB04

DB08 FA07 GA01