

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 20 日(20.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/124716 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 24/12 (2006.01) C04B 28/02 (2006.01)
C04B 24/26 (2006.01) C04B 103/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056493
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 14 日(14.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-056449 2011 年 3 月 15 日(15.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社(KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐川桂一郎 (SAGAWA Keiichi) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 下田政朗 (SHIMODA Masaaki) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 長澤浩司 (NAGASAWA Koji) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 古谷 聡, 外 (FURUYA Satoshi et al.); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町 2 - 1 7 - 8, 6 F Tokyo (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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: DISPERSING AGENT FOR HYDRAULIC COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: 水硬性組成物用分散剤

(57) Abstract: The present invention provides, using a (meth)acrylic acid-based polycarboxylic copolymer as a dispersant, a dispersing agent for hydraulic compositions which can improve the flowability of hydraulic compositions. The dispersing agent for hydraulic compositions comprises both N-methyldiethanolamine and a specific (meth)acrylic acid-based polycarboxylic copolymer.

(57) 要約: 本発明は、分散剤として(メタ)アクリル酸系のポリカルボン酸系共重合体を使用して、水硬性組成物の流動性を向上させる水硬性組成物用分散剤を提供する。N-メチルジエタノールアミンと特定の(メタ)アクリル酸系のポリカルボン酸系共重合体とを含有する水硬性組成物用分散剤である。



WO 2012/124716 A1

明 細 書

発明の名称：水硬性組成物用分散剤

技術分野

[0001] 本発明は、水硬性組成物用分散剤に関する。

[0002] 背景技術

水硬性組成物用の分散剤は、セメント粒子を分散させることにより、所要のスランプを得るのに必要な単位水量を減少させ、水硬性組成物の作業性等を向上させるために用いる化学混和剤である。分散剤には、従来、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等のナフタレン系やカルボン酸とアルキレングリコール鎖を有する単量体との共重合体等のポリカルボン酸系、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等のメラミン系等が知られている。

[0003] また、早期にコンクリートの強度を発現させるためにアルカノールアミンを分散剤と併用して用いられる。例えば、特開 2007-31166 は、アルカリ量が少なく、初期強度発現性が優れるセメントコンクリートの吹付け材料を提供することを課題として、セメントコンクリートに、アルミニウムと、イオウと、アルカノールアミンを含有する酸性の液体急結剤と、粉末硫酸アルミニウムと、硫酸塩、アルミン酸塩、及び水酸化物からなる無機化合物の群の中から選ばれる何れか一種又は二種以上とを添加することを特徴とする吹付け材料が開示されている。さらに、セメントコンクリートの流動性を改善するために、例えばリグニンスルホン酸系、ナフタレンスルホン酸系、及びポリカルボン酸系等の公知の減水剤（分散剤）が使用可能であることが開示されている。

[0004] また特表 2000-511151 は、水硬性組成物の硬化促進および空気担持性質を兼備する多機能混合物を提供することを課題として、有機または無機酸の塩であってアルカリまたはアルカリ土類金属塩である硬化促進剤、および脂肪酸アミノスルホン酸界面活性剤を含んでなる多機能水硬性セメント組成混合物が開示されている。そして、さらにリグニンスルホン酸、ポリカ

ルボン酸、ナフタレンスルホン酸縮合物、メラミンスルホン酸縮合物、ヒドロキシ化されたカルボン酸、または炭水化物のアルカリまたはアルカリ土類金属塩を含んでなる水減量剤も含んでなる組成混合物及びアルカノールアミンを含んでなる早期強度増加剤も含んでなる組成混合物が開示されている。特表2000-511151の好適な混合物の例示ではアルカノールアミンとしてトリエタノールアミン又はトリイソプロパノールアミン、水減量剤としてリグニンスルホン酸カルシウムが挙げられている。

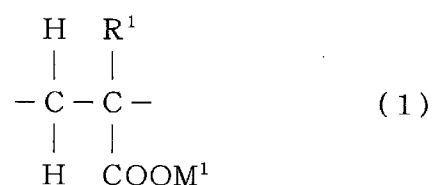
[0005] またUS-B5605571には、硝酸又は亜硫酸成分と、チオシアン酸成分と、アルカノールアミン成分と、カルボン酸成分とを含有する水硬性粉体用の硬化促進剤と、高性能含水剤を併用することが開示されている。

[0006] 特開2002-226245は、トリアルカノールアミンとポリカルボン酸又はその塩を含むコンクリート混合材及びコンクリート組成物が開示している。特開平01-246164は、アミドスルホン酸塩と水溶性アミノアルコールを含む水硬性セメント用混和剤が開示している。特開2002-080250は、アルカリ又はアルカリ金属及び塩化物を含有せず、フッ化物を含有する水溶性アルミニウム塩と硫酸塩を含有するアルミニウム塩を含む凝結及び硬化促進剤が開示している。特開2002-145651は、 C_2S 又は C_3S 及び C_3A 並びに C_4AF を含むセメント組成物が開示している。2012年1月19日頒布されたWO-A2012/008517は水硬性粉体の製造方法を開示している。

[0007] 発明の要約

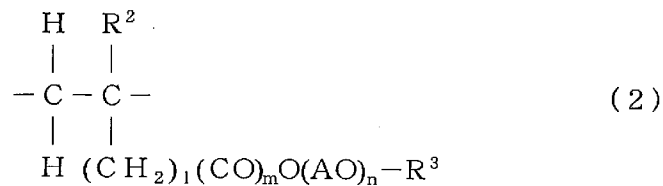
本発明は、N-メチルジエタノールアミンと、下記一般式(1)で表される構成単位と下記一般式(2)で表される構成単位とを含有する共重合体とを含有する水硬性組成物用分散剤に関する。

[0008] [化1]



[0009] [式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 M^1 は水素原子又は塩を形成する対イオンを表す。]

[0010] [化2]



[0011] [式中、 R^2 は水素原子又はメチル基、 AO は炭素数2～4のアルキレンオキシ基、 l は0～2の数、 m は0又は1の数、 n は AO の平均付加モル数であり、2～300の数、 R^3 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。]

[0012] また、本発明は、 N -メチルジエタノールアミン、上記一般式(1)で表される構成単位と上記一般式(2)で表される構成単位とを含む共重合体、水硬性粉体、骨材及び水を含む、水と水硬性粉体の重量比(水/水硬性粉体)が0.20～0.50である水硬性組成物に関する。

さらに、本発明は、 N -メチルジエタノールアミンと、上記一般式(1)で表される構成単位と上記一般式(2)で表される構成単位とを含む共重合体とを含有する水硬性組成物用分散剤の、水硬性組成物の流動性を向上するための使用に関する。

[0013] 発明の詳細な説明

背景技術においては、(メタ)アクリル酸系のポリカルボン酸系共重合体を使用する水硬性組成物に、早期強度向上の為にアミン化合物として特開2007-31166の実施例及び特表2000-511151の配合例で挙げられているジエタノールアミン、トリエタノールアミン及びトリイソプロパノールアミンを併用した場合には、水硬性組成物の流動性がポリカルボン酸系共重合体単独で用いた時よりも低下する傾向があることがわかった。これらのアミン化合物を用いてポリカルボン酸系共重合体単独で用いた時と同等の流動性を得るには、例えば、ポリカルボン酸系共重合体の使用量を増や

す方法が挙げられる。しかし、前記共重合体の量を増やすと水硬性組成物の凝結遅延が促進される傾向があり、早期強度向上の為にはむしろ前記共重合体の量を低減することが望まれる。

[0014] 本発明は、(メタ)アクリル酸系のポリカルボン酸系共重合体を使用して、水硬性組成物の24時間後及び7日後の硬化体の強度を向上しつつ流動性を向上させる水硬性組成物用分散剤を提供する。なお、ここで、(メタ)アクリル酸は、「アクリル酸及び／又はメタクリル酸」の意味である。

[0015] 本発明者らは、(メタ)アクリル酸系のポリカルボン酸系共重合体に、N-メチルジエタノールアミンを併用した場合には、水硬性組成物の24時間後及び7日後の硬化体の強度を向上しつつ(メタ)アクリル酸系のポリカルボン酸系共重合体単独で用いた時よりも水硬性組成物を調製した初期の流動性、すなわち初期流動性が向上することを見出した。すなわち、(メタ)アクリル酸系のポリカルボン酸系共重合体単独で用いた時と同等の流動性を得るためには、前記共重合体の使用量を低減することができる。

[0016] 本発明の効果発現の機構は不明であるが以下のように推定される。水硬性組成物を調製する際の水硬性粉体と水と共重合体(分散剤)の混練時には、共重合体の水硬性粉体の表面への吸着と、水硬性粉体の水との反応による結晶成長が同時に進む。時間の経過と共に水硬性粉体表面に吸着した共重合体は、結晶成長により結晶中に埋もれてしまうために分散作用が発現しにくくなる。(メタ)アクリル酸由来の構成単位を有する共重合体はカルボキシル基で、N-メチルジエタノールアミンと塩を形成することができ、この塩を形成することによって、共重合体の水硬性粉体への吸着が抑制され、水硬性粉体の結晶成長により埋もれてしまう共重合体が減少するために、混練後の流動性が向上するものと考えられる。水硬性粉体への吸着速度が大きいリン酸基を有する共重合体や、N-メチルジエタノールアミンと塩を形成してもさらにカルボキシル基を有するジカルボン酸由来の構成単位を有する共重合体では効果を発現しないと考えられる。また、N-メチルジエタノールアミン以外のアミンでは、共重合体が水硬性粉体へ吸着する適度な速度にならな

いため効果が劣ると考えられる。

[0017] 本発明によれば、水硬性組成物の早期強度と流動性が向上する。 具体的には、（メタ）アクリル酸系のポリカルボン酸系共重合体を使用して、水硬性組成物の24時間後及び7日後の硬化体の強度を向上しつつ流動性をさらに向上させる水硬性組成物用分散剤が提供される。

[0018] <N-メチルジエタノールアミン>

本発明に係るアミンは、N-メチルジエタノールアミンである。前記メチルジエタノールアミンを（メタ）アクリル酸系のポリカルボン酸系共重合体に併用することで、水硬性組成物の24時間後及び7日後の硬化体の強度を向上しつつ水硬性組成物の流動性（初期流動性ともいう）をさらに向上することができる。

[0019] 本発明に係るN-メチルジエタノールアミンは、市販品を用いることができる。N-メチルジエタノールアミンは、水への溶解性を高める観点から、塩として使用することができる。塩としては、硫酸塩、酢酸塩、乳酸塩、塩化物、ギ酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩及びそれらの混合物から選択される塩が挙げられる。N-メチルジエタノールアミンの水溶性を向上することで、例えばコンクリート調製時の取扱い性に優れたものとすることができる。なお、本発明に係るN-メチルジエタノールアミンを塩として使用する場合、後述の含有量等の重量は、塩そのものの重量ではなく、アミン換算の重量を使用する。

[0020] <（メタ）アクリル酸系のポリカルボン酸系共重合体>

本発明に係る共重合体は、上記一般式（1）で表される構成単位〔以下、構成単位1という〕と上記一般式（2）で表される構成単位〔以下、構成単位2という〕を含む。すなわち、共重合体の一例としては、構成単位1の由来となるアクリル酸又はメタクリル酸と、構成単位2の由来となるポリアルキレングリコールとアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステル又はアルキレンオキシ基とアルケニル基を有するエーテル〔以下、構成単位2の由来となる炭単量体を単量体（2）という〕とを構成単量体とするものが挙げられ

る。アクリル酸又メタクリル酸は塩を形成していてもよい。

[0021] 一般式(1)中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、水素原子の場合はアクリル酸、メチル基の場合はメタクリル酸である。一般式(1)中、 M^1 は水素原子又は塩を形成する対イオンである。対イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンが挙げられる。

[0022] 単量体(2)の一例としては、ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのモノエステル又はアルケニルアルコールにアルキレンオキシドが付加したエーテルであり、共重合体において一般式(2)となる構造を形成するものが挙げられる。一般式(2)中、 AO は炭素数2~4のアルキレンオキシ基を表し、共重合体の水への溶解性の観点から、好ましくは炭素数2又は3、より好ましくは炭素数2のアルキレンオキシ基(エチレンオキシ基)である。 n は AO の平均付加モル数であり、2~300の数を表し、水硬性組成物の流動性の向上と AO 付加物の生産性の観点から、好ましくは2~250、より好ましくは2~200、更に好ましくは2~150である。 l は0~2の数であり、 m は0又は1の数を表す。 m が0の場合はエーテル結合を表し、 m が0の場合は水硬性組成物の流動性の向上の観点から l が好ましくは1又は2である。 m が1の場合はエステル結合を表し、 m が1の場合は単量体の反応性の観点から l が好ましくは0である。水硬性組成物の流動性の向上と24時間後の強度向上の観点から、 m は1が好ましい。 R^3 は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表し、 m が0の場合は、単量体の製造上の観点から R^3 は水素原子が好ましい。 m が1の場合は、 R^3 が水素原子であるとエステル交換反応を生じる可能性があるので、 R^3 は炭素数1~4のアルキル基が好ましく、さらに水溶性の観点からメチル基がより好ましい。

[0023] 単量体(2)として、具体的には、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として、片末端封鎖されたアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステルが挙げられ、メトキシポリエチレングリコ

ールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート及びエトキシポリエチレングリコールメタクリレート等が挙げられる。また、アルケニルアルコールにアルキレンオキシドが付加したエーテルとして、アリルアルコールのエチレンオキサイド付加物、メタリルアルコールのエチレンオキサイド付加物及び3-メチルー3-ブテン-1-オールのエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。水硬性組成物の流動性の向上と24時間後の強度向上の観点から、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が好ましい。

[0024] 共重合体は、構成単位1と構成単位2とを構成単位とし、構成単位1及び構成単位2の合計中の構成単位1の割合は、好ましくは1～99モル%、水硬性組成物の流動性の向上の観点から、好ましくは40～98モル%、より好ましくは50～97モル%、更に好ましくは60～97モル%、更に好ましくは70～90モル%、更に好ましくは70～85モル%、より更に好ましくは72～80モル%である。構成単位1及び構成単位2の合計中の構成単位2の割合は、好ましくは1～99モル%、水硬性組成物の流動性の向上の観点から、好ましくは2～60モル%、より好ましくは3～50モル%、更に好ましくは3～40モル%、更に好ましくは10～30モル%、更に好ましくは15～30モル%、より更に好ましくは20～28モル%である。また、共重合体が含む全構成単位中、構成単位1と構成単位2の合計の割合は、水硬性組成物の初期流動性の向上の観点から、好ましくは30～100モル%、より好ましくは50～100モル%、更に好ましくは70～100モル%、更に好ましくは80～100モル%、更に好ましくは実質100モル%である。

[0025] 共重合体は、構成単位1と構成単位2以外の構成単位としては、不飽和カルボン酸のアルキルエステル等が挙げられる。

[0026] 共重合体の重量平均分子量は、水硬性組成物の初期流動性の向上の観点から、それぞれ、1000～200000が好ましく、10000～1000000がより好ましく、20000～80000が更に好ましく、38000

～55000がより更に好ましい。この重量平均分子量は、下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法で測定されたものである。

[GPC条件]

装置：高速GPC装置 HLC-8320GPC（東ソー）

カラム：G4000PWL+G2500PWL（東ソー）

溶離液：0.2Mリン酸バッファー／CH₃CN=9／1

流量：1.0mL/min

カラム温度：40℃

検出：示差屈折検出器（RI）

サンプルサイズ：0.5mg/mL

標準物質：ポリエチレングリコール換算

[0027] 共重合体は、単量体成分と開始剤を用いて、溶液重合や塊状重合などの重合方法により製造することができる。また高分子反応法により合成することも可能である。ちなみに、高分子反応法とは、不飽和カルボン酸を重合後に、ポリアルキレングリコール系化合物とエステル化反応を行うことで、グラフト共重合体を得る方法である。

[0028] 得られた共重合体は、アルカリ剤で中和することができる。アルカリ剤として、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが挙げられる。共重合体の中和度は、水硬性組成物用分散剤の保存安定性の向上の観点から、0.5～1.0が好ましく、0.5～0.9がより好ましい。

[0029] 共重合体の製造での重合開始剤は、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；アゾビス-2メチルプロピオンアミジン塩酸塩、アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のパーオキシド等が好適に使用できる。

[0030] 共重合体の製造方法として、例えば特開昭62-119147、特開平7-223852等に記載の溶液重合法が挙げられる。

[0031] <水硬性組成物用分散剤>

本発明の水硬性組成物用分散剤は、N-メチルジエタノールアミンと前記共重合体とを含有する。前記N-メチルジエタノールアミン〔以下、(A)成分ともいう〕と前記共重合体〔以下、(B)成分ともいう〕の重量比((A)成分/(B)成分)は、 $1/20 \sim 1/1$ が好ましく、 $1/15 \sim 1/1$ がより好ましく、 $1/10 \sim 1/1$ が更に好ましく、 $1/5 \sim 1/1$ がより更に好ましく、 $1/3 \sim 1/1$ がより更に好ましい。この範囲の重量比は、水硬性組成物の24時間後の硬化体の強度の向上と、水硬性組成物の流動性の向上の観点から好ましい。

[0032] 本発明の水硬性組成物用分散剤は、粉体、粒状等の固体状、また、溶媒に溶解又は分散させ、液体状、ペースト状等で用いることができる。当該分散剤中の(A)成分の含有量は、水硬性組成物の流動性の向上の観点から、好ましくは0.1～40重量、より好ましくは0.5～30重量%、更に好ましくは1.5～20重量%である。当該分散剤中の(A)成分の含有量は、水硬性組成物の7日後の硬化体強度向上の観点から、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1.5重量%以上、更に好ましくは3重量%以上、より更に好ましくは8重量%以上、より更に好ましくは15重量%以上である。水硬性組成物の流動性の向上、24時間及び7日後の硬化体強度向上の観点から、好ましくは0.1～40重量%、より好ましくは1～30重量%、更に好ましくは1.5～20重量%、より更に好ましくは3～10重量%である。

[0033] 当該分散剤中の(B)成分の含有量は、水硬性組成物の流動性の向上の観点から、好ましくは0.3重量%以上、より好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上であり、分散剤の粘度を抑制して、例えば水硬性組成物の調製時の取り扱い性を向上する観点から、好ましくは60重量%以下、より好ましくは55重量%以下、更に好ましくは50重量%以下である。したがって当該分散剤中の(B)成分の含有量は水硬性組成物の流動性の向上と分散剤の粘度を抑制する観点から、好ましくは0.3～60重量%、

より好ましくは5～55重量%、更に好ましくは10～50重量%である。

[0034] また、当該分散剤中の（A）成分と（B）成分の合計量は、水硬性組成物の流動性の向上、24時間及び7日後の硬化体強度向上及び分散剤の粘度を抑制する観点から好ましくは0.4～100重量%、より好ましくは6～85重量%、更に好ましくは12～60重量%とすることができる。なかでも、本発明の水硬性組成物用分散剤は、均一溶液等の液体状で用いることが好ましく、粘度が抑制された均一な液体が得られる点から、水を含むもの、更には水溶液がより好ましい。低粘度で均一な水溶液となることで取り扱い性の良い一液型の製剤として使用できる。従って、本発明の分散剤は、（A）成分、（B）成分及び水を含む分散剤であってよい。本発明の分散剤が水を含む分散剤である場合、当該分散剤中の（A）成分の含有量は、水硬性組成物の流動性の向上及び24時間及び7日後の硬化体強度向上の観点から、好ましくは0.1～25重量%であり、より好ましくは0.5～20重量%、更に好ましくは1～20重量%、より更に好ましくは3～10重量%である。また、水を含む分散剤である場合、当該分散剤中の（B）成分の含有量は、水硬性組成物の流動性の向上の観点から、好ましくは1～50重量%であり、より好ましくは5～50重量%、更に好ましくは10～50重量%、より更に好ましくは15～45重量%である。水を含む分散剤である場合、当該分散剤中の水の含有量は、粘度が抑制された均一な液体とする観点から、好ましくは25～98重量%、より好ましくは30～94重量%、更に好ましくは35～89重量%、より更に好ましくは45～82重量%とすることができる。また、水を含む分散剤である場合、当該分散剤中の（A）成分と（B）成分の合計量は、水硬性組成物の流動性の向上、24時間及び7日後の硬化体強度向上及び分散剤の粘度を抑制する観点から、好ましくは2～75重量%、より好ましくは6～70重量%、更に好ましくは11～65重量%、より更に好ましくは18～55重量%とすることができる。液体状で用いる場合、水以外に有機溶剤を用いることができる。

[0035] 本発明の水硬性組成物用分散剤は、必要に応じて（Ａ）成分と（Ｂ）成分以外の成分を併用できる。（Ａ）成分と（Ｂ）成分以外の成分として、例えば、分散剤、空気連行剤（ＡＥ剤）、消泡剤、増粘剤、早強剤、遅延剤等の薬剤を併用することも可能である。

[0036] ＜水硬性組成物＞

本発明の水硬性組成物は、Ｎ－メチルジエタノールアミン〔（Ａ）成分〕と、共重合体〔（Ｂ）成分〕と、水硬性粉体と、骨材と、水とを含有し、水と水硬性粉体の重量比（水／水硬性粉体の重量比、通常 W/P と略記されるが、粉体がセメントの場合、 W/C と略記されることがある。）が $0.20 \sim 0.50$ である。水と水硬性粉体の重量比は、水硬性組成物の初期流動性の向上の観点から、 0.25 以上が好ましく、 0.30 以上がより好ましい。また、水と水硬性粉体の重量比は硬化体の強度の観点から、 0.48 以下が好ましく、 0.46 以下がより好ましい。水と水硬性粉体の重量比は、水硬性組成物の初期流動性の向上と硬化体の強度の観点から、 $0.25 \sim 0.48$ がより好ましく、 $0.30 \sim 0.46$ が更に好ましい。Ｎ－メチルジエタノールアミン及び共重合体は、前述したものと同様のものを用いることができる。また、本発明の水硬性組成物は、前記の水硬性組成物用分散剤に水硬性粉体と骨材とを必要に応じて水を加えて調製することができる。（Ａ）成分、（Ｂ）成分、水硬性粉体、骨材及び水の量は、水硬性組成物の調製時の配合量から求めることができる。

[0037] 本発明に係る（Ａ）成分と（Ｂ）成分とを、水硬性粉体、骨材、水を含む組成物に添加することで、当該組成物の流動性を向上することができる。また、使用量を減らしても一定の流動性が得られるため、共重合体による凝結遅延を低減することができる。（Ａ）成分と（Ｂ）成分の添加は、両者を予め混合した後、水硬性粉体と骨材と水とを含有する組成物に添加してもよいし、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を別々に添加してもよい。前述した（Ａ）成分と（Ｂ）成分を含む分散剤として添加してもよい。

[0038] 本発明の水硬性組成物に使用される水硬性粉体は、水和反応により硬化す

る物性を有する粉体のことであり、セメント、石膏等が挙げられる。好ましくは普通ポルトランドセメント、ビーライトセメント、中庸熱セメント、早強セメント、超早強セメント、耐硫酸セメント、メーソンリーセメント等のセメントであり、またこれらに高炉スラグ、フライアッシュ、シリカフェーム、石粉（炭酸カルシウム粉末）等が添加されたものでもよい。

[0039] また、本発明に係るN-メチルジエタノールアミンは、水硬性粉体中の SO_3 及び鉱物であるアルミネート相（ C_3A 及び C_4A ）に作用すると推定される。本発明の水硬性組成物に用いられる水硬性粉体中の SO_3 の含有量は、水硬性組成物の流動性の向上、24時間後及び7日後の硬化強度の向上の観点から、0.5～6.0重量%が好ましい。本発明の水硬性組成物に用いられる水硬性粉体中の SO_3 の含有量は、水硬性組成物の流動性の向上の観点から、1.0～4.5重量%がより好ましく、2.0～4.5重量%が更に好ましく、3.0～3.8重量%がより更に好ましい。また、本発明の水硬性組成物に用いられる水硬性粉体中の SO_3 の含有量は、水硬性組成物の24時間後の硬化強度の向上の観点から、0.5～4.5重量%がより好ましく、1.0～3.5重量%が更に好ましく、1.5～3.0重量%がより更に好ましい。また、本発明の水硬性組成物に用いられる水硬性粉体中の SO_3 の含有量は、水硬性組成物の7日後の硬化強度の向上の観点から、1.0～4.5重量%がより好ましく、3.0～4.5重量%が更に好ましく、3.5～4.0重量%がより更に好ましい。

[0040] また、本発明の水硬性組成物に用いられる水硬性粉体中の C_3A 量及び C_4AF 量の合計量に対する水硬性粉体中の SO_3 量の比率（重量比）は、水硬性組成物の流動性、24時間後及び7日後の硬化強度の向上の観点から、 $\text{SO}_3\text{量} / (\text{C}_3\text{A量} + \text{C}_4\text{AF量}) \times 100$ で3.5～46であることが好ましい。本発明の水硬性組成物に用いられる水硬性粉体中の C_3A 量及び C_4AF 量の合計量に対する水硬性粉体中の SO_3 量の比率（重量比）は、水硬性組成物の流動性の向上の観点から、10～35がより好ましく、15～33が更に好ましく、20～30がより更に好ましい。また、本発明の水硬性組成物に用いら

れる水硬性粉体中の C_3A 量及び C_4AF 量の合計量に対する水硬性粉体中の SO_3 量の比率（重量比）は、水硬性組成物の24時間後の硬化強度の向上の観点から、 SO_3 量／（ C_3A 量＋ C_4AF 量）×100で3.5～35であることがより好ましく、10～28が更に好ましく、10～20がより更に好ましい。また、本発明の水硬性組成物に用いられる水硬性粉体中の C_3A 量及び C_4AF 量の合計量に対する水硬性粉体中の SO_3 量の比率（重量比）は、水硬性組成物の7日後の硬化強度の向上の観点から、 SO_3 量／（ C_3A 量＋ C_4AF 量）×100で10～35であることがより好ましく、22～33であることが更に好ましい。この比率は、水硬性粉体中のアルミネート相の合計量に対する SO_3 量の比率である。

[0041] また、本発明の水硬性組成物は、骨材を含有する。骨材として、砂等の細骨材及び砂利等の粗骨材が挙げられる。水硬性粉体に骨材として、砂、砂及び砂利が添加されて最終的に得られる水硬性組成物が、一般にそれぞれモルタル、コンクリートなどと呼ばれている。

[0042] 本発明の水硬性組成物において、骨材（細骨材と粗骨材の合計）の含有量は、コンクリート構造物やコンクリート製品に用いる観点から、水硬性組成物1 m^3 あたり1600～2000kgが好ましく、1650～1950kgがより好ましい。水硬性粉体の含有量は、水硬性組成物1 m^3 あたり250～800kgが好ましく、280～700kgがより好ましい。水の含有量は、水硬性組成物1 m^3 あたり100～200kgが好ましく、110～195kgがより好ましい。

[0043] また、本発明の水硬性組成物において、骨材が細骨材のみからなる場合は、モルタルとして用いる観点から、細骨材は水硬性粉体100重量部に対して100～300重量部が好ましく、150～300重量部がより好ましい。

[0044] 本発明の水硬性組成物において、水硬性粉体100重量部に対して（A）成分と（B）成分の合計量は、水硬性組成物の流動性の向上及び硬化体強度向上の観点から、0.001～10重量部が好ましく、0.01～5重量部

がより好ましく、更に0.05～2重量部が好ましく、0.10～0.50重量部がより好ましく、0.15～0.30重量部がより更に好ましい。また、(A)成分の量は、水硬性組成物の流動性の向上、24時間後及び7日後の硬化体強度向上の観点から、水硬性粉体100重量部に対して0.0005～5重量部が好ましく、更に0.005～2.5重量部がより好ましく、0.01～1.0重量部がより好ましく、0.01～0.3重量部が更に好ましく、0.03～0.1重量部より更に好ましい。また、(A)成分の量は、24時間後の硬化体強度向上の観点から、0.02～0.3重量部が好ましく、0.04～0.3重量部がより好ましく、0.08～0.25重量部が更に好ましく、0.15～0.25重量部がより更に好ましい。また、(B)成分の量は、水硬性組成物の流動性の向上の観点から、水硬性粉体100重量部に対して0.0005重量部以上が好ましく、更に0.005重量部以上がより好ましい。また、(B)成分の量は、水硬性組成物の硬化遅延を抑制する観点から水硬性粉体100重量部に対し5重量部以下が好ましく、更に2.5重量部以下がより好ましい。従って、(B)成分の量は、水硬性組成物の流動性の向上と硬化遅延を抑制する観点から、水硬性粉体100重量部に対して0.0005～5重量部が好ましく、更に0.005～2.5重量部がより好ましく、更に0.05～1.0重量部がより好ましく、更に0.1～0.5重量部がより好ましく、0.15～0.3重量部が更に好ましく、0.15～0.22重量部がよりさらに好ましい。

[0045] 本発明の水硬性組成物においても、(A)成分と(B)成分の重量比((A)成分/(B)成分)は、水硬性組成物の24時間後と7日後の硬化体強度の向上及び水硬性組成物の流動性の向上の観点から、1/20～1/1が好ましく、1/15～1/1がより好ましく、1/10～1/1が更に好ましく、1/5～1/1がより更に好ましく、1/3～1/1がより更に好ましい。

[0046] 本発明の水硬性組成物は、例えば、(A)成分、(B)成分及び水を含む組成物を予め調製し、水硬性粉体及び骨材に添加することで製造するこ

とができる。

[0047] 本発明の水硬性組成物は、コンクリート構造物やコンクリート製品の材料として用いることができる。本発明の水硬性組成物は、接水から24時間後及び7日後の圧縮強度が向上するので、例えば、本発明の水硬性組成物に、接水後の初期材齢強度が低い水硬性粉体（高炉スラグ、フライアッシュ、石灰石等）を配合しても、（A）成分及び／または（B）成分を含まない水硬性組成物と比較して、同等以上の、接水から24時間後及び7日後の圧縮強度を得ることが出来る。

[0048] 本発明の水硬性組成物は、生コンクリート、コンクリート製品の外、セルフレベリング用、耐火物用、プラスター用、石膏スラリー用、軽量又は重量コンクリート用、AE用、補修用、プレパックド用、トレーミー用、グラウト用、地盤改良用、寒中用等の種々のコンクリートの何れの分野においても有用である。さらに本発明の水硬性組成物は、調製直後の流動性に優れ、24時間程度で強度を発現するので、型枠に充填して製造し、同じ型枠を何度も使用するため型枠の回転率が要求される、コンクリート二次製品に好適である。コンクリート二次製品である型枠を用いる水硬性組成物の硬化体としては、土木用製品では、護岸用の各種ブロック製品、ボックスカルバート製品、トンネル工事等に使用されるセグメント製品、橋脚の桁製品等が挙げられ、建築用製品では、カーテンウォール製品、柱、梁、床板に使用される建築部材製品等が挙げられる。

[0049] 本発明の水硬性組成物では、共重合体のみを用いた場合よりも流動性が向上する。そのため、共重合体の使用量を減らしても一定の流動性が得られるため共重合体による凝結遅延を低減することができる。また、共重合体の添加量が同等であれば水硬性組成物の流動性が向上するため、例えば型枠への充填性が向上する。更に、水硬性組成物の接水から24時間後及び7日後の硬化時の圧縮強度が向上されたものとなる。

[0050] また、本発明の水硬性組成物では、水硬性組成物を硬化させる際、硬化を促進するために蒸気加熱等のエネルギーを必要とせず、早期に水硬性組成物

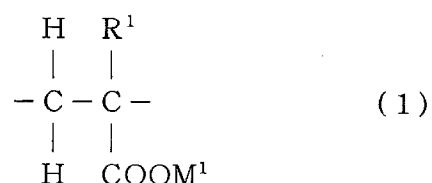
の硬化体を製造することも可能となる。このことは、環境に対する負荷軽減の点でも優れたものである。本発明の水硬性組成物では、養生温度が0～40℃、更に10～40℃であるような蒸気養生を行わない場合の養生条件でも、養生時間が4～30時間、更に6～24時間で脱型に十分な強度の硬化体を得ることができる。このような条件を採用することにより、必要なエネルギー量を抑制しつつ、製造サイクルの向上が達成される。

[0051] 以下に本発明の態様を示す。

<1>

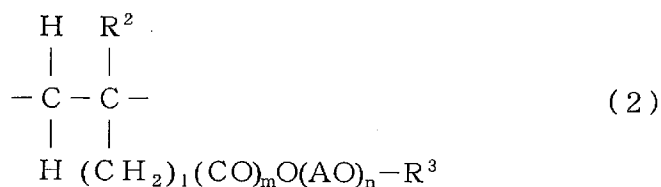
N-メチルジエタノールアミンと、下記一般式(1)で表される構成単位と下記一般式(2)で表される構成単位とを含む共重合体とを含有する水硬性組成物用分散剤。

[0052] [化3]



[0053] [式中、R¹は水素原子又はメチル基、M¹は水素原子又は塩を形成する対イオンを表す。]

[0054] [化4]



[0055] [式中、R²は水素原子又はメチル基、AOは炭素数2～4のアルキレンオキシ基、lは0～2の数、mは0又は1の数、nはAOの平均付加モル数であり、2～300の数、R³は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。]

[0056] <2>

N-メチルジエタノールアミンを0.1～40重量%、前記共重合体を0.3～60重量%含有する前記<1>の水硬性組成物用分散剤。

[0057] <3>

N-メチルジエタノールアミンと前記共重合体の重量比（N-メチルジエタノールアミン／共重合体）が1／20～1／1である前記<1>又は前記<2>の水硬性組成物用分散剤。

[0058] <4>

一般式（2）のnが、好ましくは2～250、より好ましくは2～200、更に好ましくは2～150である前記<1>～<3>のいずれかの水硬性組成物用分散剤。

[0059] <5>

一般式（2）のmが1であり、lが0である前記<1>～<4>のいずれかの水硬性組成物用分散剤。

[0060] <6>

一般式（1）で表される構成単位及び一般式（2）で表される構成単位の合計中の一般式（1）で表される構成単位の割合が、好ましくは40～98モル%、より好ましくは50～97モル%、更に好ましくは60～97モル%、更に好ましくは70～90モル%、更に好ましくは70～85モル%、より更に好ましくは72～80モル%である前記<1>～<5>のいずれかの水硬性組成物用分散剤。

[0061] <7>

共重合体を含む全構成単位中、一般式（1）で表される構成単位と一般式（2）で表される構成単位の合計の割合が、好ましくは30～100モル%、より好ましくは50～100モル%、更に好ましくは70～100モル%、更に好ましくは80～100モル%、更に好ましくは実質100モル%である前記<1>～<6>のいずれかの水硬性組成物用分散剤。

[0062] <8>

共重合体の重量平均分子量が、好ましくは10000~200000、より好ましくは100000~1000000、更に好ましくは200000~800000、より更に好ましくは350000~550000である前記<1>~<7>のいずれかの水硬性組成物用分散剤。

[0063] <9>

前記N-メチルジエタノールアミン〔以下、(A)成分ともいう〕と前記共重合体〔以下、(B)成分ともいう〕の重量比((A)成分/(B)成分)が、より好ましくは1/15~1/1、更に好ましくは1/10~1/1、より更に好ましくは1/5~1/1、より更に好ましくは1/3~1/1である前記<1>~<8>のいずれかの水硬性組成物用分散剤。

[0064] <10>

分散剤中のN-メチルジエタノールアミンの含有量が、好ましくは0.1~40重量%、より好ましくは1~30重量%、更に好ましくは3~10重量%である前記<1>~<9>のいずれかの水硬性組成物用分散剤。

[0065] <11>

分散剤中の共重合体の含有量が、好ましくは0.3~60重量%、より好ましくは5~55重量%、更に好ましくは10~50重量%である前記<1>~<10>のいずれかの水硬性組成物用分散剤。

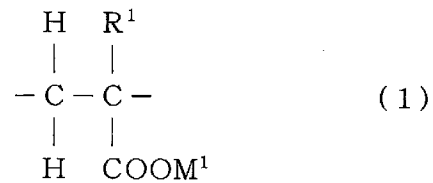
[0066] <12>

分散剤中のN-メチルジエタノールアミンと共重合体の合計量が、好ましくは0.4~100重量%、より好ましくは6~85重量%、更に好ましくは12~60重量%である前記<1>~<11>のいずれかの水硬性組成物用分散剤。

[0067] <13>

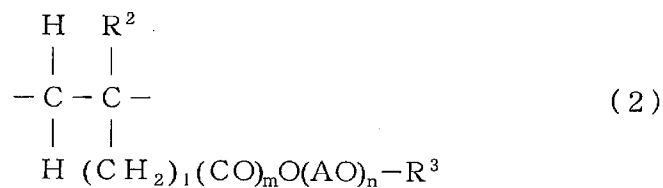
N-メチルジエタノールアミン、下記一般式(1)で表される構成単位と下記一般式(2)で表される構成単位とを含む共重合体、水硬性粉体、骨材及び水を含む、水と水硬性粉体の重量比(水/水硬性粉体)が0.20~0.50である水硬性組成物。

[0068] [化5]



[0069] [式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 M^1 は水素原子又は塩を形成する対イオンを表す。]

[0070] [化6]



[0071] [式中、 R^2 は水素原子又はメチル基、 AO は炭素数2～4のアルキレンオキシ基を表し、 1 は0～2の数を表し、 m は0又は1の数を表す、 n は AO の平均付加モル数であり、2～300の数を表し、 R^3 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。]

[0072] <14>

水と水硬性粉体の重量比が、より好ましくは0.25～0.48、更に好ましくは0.30～0.46である前記<13>の水硬性組成物。

[0073] <15>

水硬性組成物に用いられる水硬性粉体中の SO_3 の含有量が、好ましくは0.5～6.0重量%、より好ましくは1.0～4.5重量%、更に好ましくは2.0～4.5重量%である前記<13>又は<14>の水硬性組成物。

[0074] <16>

水硬性組成物に用いられる水硬性粉体中の SO_3 の含有量が、好ましくは0.5～4.5重量%、より好ましくは1.0～3.5重量%が、更に好ましくは1.5～3.0重量%である前記<13>又は<14>の水硬性組成物。

[0075] <17>

水硬性組成物に用いられる水硬性粉体中の SO_3 の含有量が、好ましくは1.0～4.5重量%、より好ましくは3.0～4.5重量%、更に好ましくは1.5～3.0重量%である前記<13>又は<14>の水硬性組成物。

[0076] <18>

水硬性粉体100重量部に対して、N-メチルジエタノールアミンと共重合体の合計量が、好ましくは0.001～10重量部、より好ましくは0.01～5重量部、更に好ましくは0.05～2重量部である前記<13>～<17>のいずれかの水硬性組成物。

[0077] <19>

N-メチルジエタノールアミンの量が、水硬性粉体100重量部に対して、好ましくは0.0005～5重量部、更に好ましくは0.005～2.5重量部である前記<13>～<18>のいずれかの水硬性組成物。

[0078] <20>

共重合体の量が、水硬性粉体100重量部に対して、好ましくは0.0005～5重量部、更に好ましくは0.005～2.5重量部、更に好ましくは0.05～1.0重量部、更に好ましくは0.1～0.5重量部である前記<13>～<19>のいずれかの水硬性組成物。

[0079] <21>

一般式(2)のnが、好ましくは2～250、より好ましくは2～200、更に好ましくは2～150である前記<13>～<20>のいずれかの水硬性組成物。

[0080] <22>

一般式(2)のmが1であり、lが0である前記<13>～<21>のいずれかの水硬性組成物。

[0081] <23>

一般式(1)で表される構成単位及び一般式(2)で表される構成単位の合計中の一般式(1)で表される構成単位の割合は、好ましくは40～98

モル%、より好ましくは50～97モル%、更に好ましくは60～97モル%、更に好ましくは70～90モル%、更に好ましくは70～85モル%、より更に好ましくは72～80モル%である前記<13>～<22>のいずれかの水硬性組成物。

[0082] <24>

共重合体が含む全構成単位中、一般式(1)で表される構成単位と一般式(2)で表される構成単位の合計の割合が、好ましくは30～100モル%、より好ましくは50～100モル%、更に好ましくは70～100モル%、更に好ましくは80～100モル%、更に好ましくは実質100モル%である前記<13>～<23>のいずれかの水硬性組成物。

[0083] <25>

共重合体の重量平均分子量が、好ましくは1000～200000、より好ましくは10000～100000、更に好ましくは20000～80000が、より更に好ましくは35000～55000である前記<13>～<24>のいずれかの水硬性組成物。

[0084] <26>

前記N-メチルジエタノールアミン〔以下、(A)成分ともいう〕と前記共重合体〔以下、(B)成分ともいう〕の重量比((A)成分/(B)成分)が、好ましくは1/20～1/1、より好ましくは1/15～1/1、更に好ましくは1/10～1/1、より更に好ましくは1/5～1/1、より更に好ましくは1/3～1/1である前記<13>～<25>のいずれかの水硬性組成物。

[0085] <27>

<1>～<12>の水硬性組成物用分散剤の、水硬性組成物の流動性向上のための使用。

[0086] <28>

水硬性組成物が、水硬性粉体、骨材及び水を含み、水と水硬性粉体の重量比(水/水硬性粉体)が0.20～0.50である、水硬性組成物用分散

剤の前記< 27 >の水硬性組成物の流動性向上のための使用。

実施例

[0087] 次の実施例は本発明の実施について述べる。 実施例は本発明の例示について述べるものであり、 本発明を限定するためではない。

[0088] [実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 8]

< 製造例 1 >

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）に水 114 g を仕込み、攪拌しながら窒素置換をし、窒素雰囲気中で 80℃ まで昇温した。60 重量%の ω -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 120：エステル純度 100%）水溶液 300 g、メタクリル酸（試薬：和光純薬工業株式会社製）11.5 g、及び 3-メルカプトプロピオン酸 1.2 g を混合溶解した水溶液と、過硫酸アンモニウム 1.9 g を水 45 g に溶解した水溶液の 2 者を、それぞれ 1.5 時間かけて上記反応容器中に滴下した。その後、80℃ で 1 時間熟成し、更に過硫酸アンモニウム 0.8 g を水 15 g に溶解した水溶液を 30 分かけて滴下し、引き続き 80℃ で 1.5 時間熟成した。熟成終了後に 40℃ 以下に冷却した後、48% 水酸化ナトリウム水溶液 9.6 g で中和し、重量平均分子量 54000 の共重合体を得た（中和度 0.7）。その後、水を用いて固形分 20 重量%に調整した。単量体 1 / [単量体 1 + 単量体 2] は 80 モル%である。

[0089] < 製造例 2 >

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）に、水 333.7 g、および 3-メチルー 3-ブテンー 1-オールにエチレンオキシドを平均 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を 463.9 g 仕込み、攪拌しながら窒素置換をし、窒素雰囲気下 60℃ まで昇温した。そこに 30% 過酸化水素水溶液 2.43 g を滴下した。滴下後、アクリル酸 62.7 g を水 37.3 g に溶解した水溶液と、L-アスコルビン酸 0.94 g、3-メルカプトプロピオン酸 2.44 g、水 96.6 g を混合溶解した水溶液の 2 者を、それぞれ 3.0 時間及び 3.5 時間かけて上記反応容器中に滴

下した。その後、60℃で1時間熟成した。熟成終了後に40℃以下に冷却した後、48%水酸化ナトリウム水溶液で中和し、重量平均分子量62000の共重合体を得た（中和度0.7）。その後、水を用いて固形分45重量%に調整した。単量体1/[単量体1+単量体2]は81モル%である。

[0090] <製造例3>

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）に水333gを仕込み、攪拌しながら窒素置換をし、窒素雰囲気中で80℃まで昇温した。 ω -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23：NKエステルM230G、新中村化学工業株式会社製）300g、メタクリル酸（試薬：和光純薬工業株式会社製）69.7g、及び3-メルカプトプロピオン酸6.3gを水200gに混合溶解した水溶液と、過硫酸アンモニウム12.3gを水45gに溶解した水溶液の2者を、それぞれ1.5時間かけて上記反応容器中に滴下した。その後、80℃で1時間熟成し、更に過硫酸アンモニウム4.9gを水15gに溶解した水溶液を30分かけて滴下し、引き続き80℃で1.5時間熟成した。熟成終了後に40℃以下に冷却した後、48%水酸化ナトリウム水溶液50.2gで中和し、重量平均分子量43000の共重合体を得た（中和度0.7）。その後、水を用いて固形分20重量%に調整した。単量体1/[単量体1+単量体2]は75モル%である。

[0091] <製造例4>

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）に水395gを仕込み、攪拌しながら窒素置換をし、窒素雰囲気中で80℃まで昇温した。 ω -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23：NKエステルM230G、新中村化学工業株式会社製）261g、ホスマーM〔2-ヒドロキシエチルメタクリレートモノリン酸エステルと2-ヒドロキシエチルメタクリレートジリン酸エステルとの混合物、ユニケミカル株式会社製〕67.3g、及びメルカプトプロピオン酸4.3gを水141gに混合溶解した水溶液と、過硫酸アンモニウム8.0gを水45

g に溶解した水溶液の 2 者を、それぞれ 1.5 時間かけて上記反応容器中に滴下した。その後、80℃で 1 時間熟成し、更に過硫酸アンモニウム 1.8 g を水 10 g に溶解した水溶液を 30 分かけて滴下し、引き続き 80℃で 1.5 時間熟成した。熟成終了後に 40℃以下に冷却した後、30%水酸化ナトリウム水溶液 66 g で中和し、分子量 37000 の共重合体を得た。その後、水を用いて固形分 20 重量%に調整した。

[0092] <モルタルの調製及び評価>

(1) モルタルの調製

表 2 に示す配合条件で、モルタルミキサー（株式会社ダルトン製 万能混合攪拌機 型式：5DM-03-γ）を用いて、セメント（C）、細骨材（S）を投入し空練りを 10 秒行い、分散剤を含む練り水（W）を加えた。この際、空気連行量が 2%以下になるよう消泡剤を添加した。そして、モルタルミキサーの低速回転（63 rpm）にて 60 秒間、更に高速回転（128 rpm）にて 120 秒間本混練りしてモルタルを調製した。

[0093] なお、分散剤は、添加パターン a では共重合体水溶液にアルカノールアミン及び必要に応じて水を表 1 のような含有量となるように混合した水溶液を用い、添加パターン b では共重合体水溶液をそのまま用いた。ただし、比較品 4 では、アルカノールアミンをそのまま練り水に加えた。添加パターン a の分散剤の組成を表 1 に示した。

[0094]

[表1]

		分散剤					
		(A)アルカノールアミン		(B)共重合体		水	重量比 (A)/(B)
		種類	含有量* (重量%)	種類	含有量* (重量%)	含有量 (重量%)	
本 発 明 品	1	M-DEA	3.9	製造例1	19.2	76.9	1/5
	2	M-DEA	1.0	製造例1	19.8	79.2	1/20
	3	M-DEA	9.1	製造例2	40.9	50.0	1/4.5
	4	M-DEA	3.9	製造例3	19.2	76.9	1/5
	5	M-DEA	16.7	製造例3	16.7	66.6	1/1
	6	M-DEA	9.1	製造例3	18.2	72.7	1/2
	7	M-DEA	1.9	製造例3	19.0	79.1	1/10
	8	M-DEA	0.9	製造例3	18.0	81.1	1/20
比 較 品	1	M-DEA	3.7	製造例4	19.3	77.0	1/5.25
	2	M-DEA	1.0	リグニンスルホン酸系	19.8	79.2	1/20
	3	M-DEA	2.8	ナフタレン系	38.9	58.3	1/14
	4	M-DEA	100.0	無添加	—	—	—
	5	M-DEA	9.1	マレイン酸系	54.5	36.4	1/6
	6	TiPA	9.1	製造例2	40.9	50.0	1/4.5
	7	TEA	9.1	製造例2	40.9	50.0	1/4.5
	8	DEA	9.1	製造例2	40.9	50.0	1/4.5

[0095] * (A) と (B) の含有量は、純分換算の重量%である。

また、表中の記号は以下のものである。

- ・ M-DEA : N-メチルジエタノールアミン (日本乳化剤株式会社製、アミノアルコールMDA)
- ・ TiPA : トリイソプロパノールアミン (和光純薬工業株式会社製、試薬)
- ・ TEA : トリエタノールアミン (和光純薬工業株式会社製、試薬)
- ・ DEA : ジエタノールアミン (和光純薬工業株式会社製、試薬)
- ・ リグニンスルホン酸系 : リグニンスルホン酸系分散剤 (Borregaard Industries Ltd.、Ultrazine NAS、有効分濃度 20 重量%の水溶液)
- ・ ナフタレン系 : ナフタレン系分散剤 (花王株式会社製、マイテイ 150、

有効分濃度 40 重量%の水溶液)

・マレイン酸系：マレイン酸系のポリカルボン酸系分散剤（日油株式会社製、マリアリム A K M-60 F、有効分濃度 60 重量%の水溶液）

[0096] また、モルタルの調製は、アルカノールアミンを用いない添加パターン b を先に行い、目標モルタルフロー 215 ± 30 mm となる共重合体の量（純分換算）を確認しておき（比較例 4 を除く）、添加パターン a では共重合体の量（純分換算）が添加パターン b と同じになるように、表 1 に示した本発明品又は比較品の分散剤を添加した。各成分の添加量（純分換算）を表 3 に示した。

[0097] また、練り水中の分散剤量は微量であるため、分散剤の量も含めた練り水の量を表 2 の W とした。

[0098] [表 2]

W/C	W	C	S
40 重量%	320g	800g	1400g

[0099] ・水 (W)：練り水（水硬性組成物用分散剤を含む）

・セメント (C)：普通ポルトランドセメント（太平洋セメント株式会社製の普通ポルトランドセメント／住友大阪セメント株式会社製の普通ポルトランドセメント＝1／1、重量比）、密度 3.16 g/cm^3 、 SO_3 量 2.67 重量%、 $[\text{SO}_3 / (\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF})] \times 100 = 15.8$

・細骨材 (S)：城陽産、山砂、 $\text{FM} = 2.67$ 、密度 2.56 g/cm^3

水と水硬性粉体の重量比 (W/C) は 0.40 (40 重量%) である。細骨材は水硬性粉体 100 重量部に対して 175 重量部である。

[0100] なお、セメント中の SO_3 、 C_3A 及び C_4AF 等の定量は、以下の方法で行った（他の実施例等でも同様）。粉末 X 線装置として、RINT-2500（（株）リガク製）を用い、測定条件として、ターゲット $\text{CuK}\alpha$ 、管電流 40 mA、管電圧 200 kV、走査範囲 $5 \sim 70^\circ 2\theta$ 、走査条件はステップ走査、ステッ

プ幅 0. 0 2°、計数時間 2 秒に設定した。

そして、試料の水硬性粉体 2. 7 g に 0. 3 g の標準物質『 α -コランダム (Al_2O_3)』を添加し、標準物質のピーク面積を基準として、Rietveld 解析ソフトにて定量した。Rietveld 解析ソフトは (株) リガク製の PDXL Ver. 1. 8 を使用した。これにより、表 2 で用いたセメント中の含有量は、 C_3S が 6 1. 9 重量%、 C_2S が 1 5. 8 重量%、 C_3A が 8. 5 重量%、 C_4AF が 8. 4 重量%、 SO_3 量 2. 6 7 重量%であった。

[0101] (2) モルタル評価

モルタルについて、以下に示す試験法にしたがって、モルタルフロー及び硬化強度をそれぞれ評価した。評価結果を表 3 に示した。

[0102] (2-1) 流動性の評価

モルタルフローは J I S R 5 2 0 1 に従って測定を行った。なお、J I S R 5 2 0 1 記載の落下運動は行っていない。モルタルフローは、1 つの実施例又は比較例について、添加パターン a 又は添加パターン b のそれぞれについて測定し、〔添加パターン a のモルタルフロー値〕／〔添加パターン b のモルタルフロー値〕×1 0 0 の数値 (表中、a / b 比と表記する) で流動性を評価した。a / b 比の数値が 1 0 0 でモルタルフローに変化がないことを示し、1 0 0 より大きいほど添加パターン a のモルタルフローが大きくなり、水硬性組成物用分散剤の添加による流動性の向上効果が大きいことを示す。

[0103] (2-2) 硬化強度の評価

J I S A 1 1 3 2 に基づき、円柱型プラモールド (底面の直径 : 5 c m、高さ 1 0 c m) の型枠 5 個に、それぞれ二層詰め方式によりモルタルを充填し、2 0 °C の室内にて気中 (2 0 °C) 養生を行い硬化させた。モルタル調製から 2 4 時間後に硬化した供試体を型枠から脱型し供試体を得た。これらの供試体の内、3 個の 2 4 時間後の圧縮強度を測定した。さらに残りの 2 個の供試体は 7 日まで 2 0 °C で水中養生を行い、7 日後の圧縮強度を測定した。供試体の圧縮強度は J I S A 1 1 0 8 に基づいて測定し、供試体 3 個

(24時間後)又は2個(7日後)の平均値を求めた。圧縮強度は、1つの実施例又は比較例について、添加パターンa又は添加パターンbのそれぞれについて測定し、〔添加パターンaの圧縮強度〕／〔添加パターンbの圧縮強度〕×100の数値(表中、a／b比と表記する)で圧縮強度を評価した。a／b比の数値が100で圧縮強度に変化がないことを示し、100より大きいほど添加パターンaの圧縮強度が大きくなり、水硬性組成物用分散剤の添加による圧縮強度の向上効果が大きいことを示す。

[0104]

[表3]

		分散剤						モルタル流動性		モルタル強度					
		No.		(A)アルカノールアミン		(B)共重合体		(A)/(B) 重量比	モルタルフロー (mm)	a/b比	24時間後 (N/mm ²)	a/b比	7日後 (N/mm ²)	a/b比	
				種類	添加量* (重量部)	種類	添加量* (重量部)								
実施例	1	添加ハタケンa	本発明品1	M-DEA	0.04	—	製造例1	0.20	1/5	233.5	107	31.9	115	70.1	108
		添加ハタケンb	—	—	—	—	製造例1	0.20	—	219.0	—	27.8	—	64.9	—
	2	添加ハタケンa	本発明品2	M-DEA	0.01	—	製造例1	0.20	1/20	224.5	103	29.1	105	67.7	104
		添加ハタケンb	—	—	—	—	製造例1	0.20	—	219.0	—	27.8	—	64.9	—
	3	添加ハタケンa	本発明品3	M-DEA	0.04	—	製造例2	0.18	1/4.5	224.0	106	33.0	107	70.3	110
		添加ハタケンb	—	—	—	—	製造例2	0.18	—	211.0	—	30.7	—	64.0	—
	4	添加ハタケンa	本発明品4	M-DEA	0.04	—	製造例3	0.20	1/5	204.0	109	31.9	114	69.5	108
		添加ハタケンb	—	—	—	—	製造例3	0.20	—	187.0	—	27.9	—	64.2	—
比較例	1	添加ハタケンa	比較品1	M-DEA	0.04	—	製造例4	0.21	1/5.25	181.5	89	30.6	113	63.7	100
		添加ハタケンb	—	—	—	—	製造例4	0.21	—	205.0	—	27.1	—	63.7	—
	2	添加ハタケンa	比較品2	M-DEA	0.04	—	リグニンスルホン酸系	0.80	1/20	235.0	96	11.2	88	61.4	99
		添加ハタケンb	—	—	—	—	リグニンスルホン酸系	0.80	—	244.0	—	12.8	—	62.1	—
	3	添加ハタケンa	比較品3	M-DEA	0.04	—	ナフタレン系	0.56	1/14	198.0	99	32.1	117	66.5	109
		添加ハタケンb	—	—	—	—	ナフタレン系	0.56	—	201.0	—	27.5	—	60.8	—
	4	添加ハタケンa	比較品4	M-DEA	0.04	—	無添加	—	—	113.0	98	20.8	102	52.8	104
		添加ハタケンb	—	—	—	—	無添加	—	—	115.0	—	20.3	—	50.8	—
	5	添加ハタケンa	比較品5	M-DEA	0.04	—	マレイン酸系	0.24	1/6	225.0	98	31.1	113	70.3	108
		添加ハタケンb	—	—	—	—	マレイン酸系	0.24	—	230.0	—	27.6	—	64.9	—
	6	添加ハタケンa	比較品6	TIPA	0.04	—	製造例2	0.18	1/4.5	207.0	98	31.5	103	68.9	108
		添加ハタケンb	—	—	—	—	製造例2	0.18	—	211.0	—	30.7	—	64.0	—
	7	添加ハタケンa	比較品7	TEA	0.04	—	製造例2	0.18	1/4.5	205.0	97	32.4	106	59.8	93
		添加ハタケンb	—	—	—	—	製造例2	0.18	—	211.0	—	30.7	—	64.0	—
	8	添加ハタケンa	比較品8	DEA	0.04	—	製造例2	0.18	1/4.5	207.0	98	30.9	101	65.6	103
		添加ハタケンb	—	—	—	—	製造例2	0.18	—	211.0	—	30.7	—	64.0	—

[0105] * 添加量は、セメント100重量部に対する重量部（純分換算）である

。

[0106] 実施例 1～4 では、(メタ)アクリル酸系のポリカルボン酸系共重合体と N-メチルジエタノールアミンとを用いる添加パターン a は、(メタ)アクリル酸系のポリカルボン酸系共重合体のみを用いる添加パターン b よりも流動性が向上していることがわかる。また、比較例 1～5 から、(メタ)アクリル酸系のポリカルボン酸系以外の共重合体を N-メチルジエタノールアミンと併用した場合、あるいは共重合体を添加しない場合は、流動性は向上しないことがわかる。比較例 6～8 から、N-メチルジエタノールアミン以外のアルカノールアミンを(メタ)アクリル酸系のポリカルボン酸系共重合体と併用しても、流動性は向上しないことがわかる。

[0107] [実施例 5～11]

さらに、実施例 5 (表 3 中の実施例 4 に相当) を基準として、分散剤全体の添加量を変えた場合 (実施例 6 及び 7)、アルカノールアミンの添加量を変えた場合 (実施例 8～11) について、モルタル流動性とモルタル強度を実施例 1 と同様に測定した。結果を表 4 に示した。なお、モルタルの調製は実施例 1 と同様に行った。セメント (C) は表 2 と同じもの (構成、出所) を採用したが、製品ロットが表 2 とは異なるものであり、本実施例で用いたセメント中の含有量は、実施例 1 等と同様の定量法により、 C_3S が 60.6 重量%、 C_2S が 17.2 重量%、 C_3A が 7.9 重量%、 C_4AF が 8.8 重量%、 SO_3 量 2.71 重量%、 $[SO_3 / (C_3A + C_4AF)] \times 100$ は 16.2 であった。

[0108]

[表4]

	No.	分散剤					モルタル流動性		モルタル強度					
		(A)アルカールアミン		(B)共重合体		(A)/(B) 重量比	モルタルフロー (mm)	a/b比	24時間後 (N/mm ²)	a/b比	7日後 (N/mm ²)	a/b比		
		種類	添加量* (重量部)	種類	添加量* (重量部)									
実施例	5	添加パターンa	本発明品4	M-DEA	0.04	製造例3	0.20	1/5	196.5	105	30.9	115	69.3	109
		添加パターンb	—	—	—	製造例3	0.20	—	186.5	—	26.8	—	63.4	—
	6	添加パターンa	本発明品4	M-DEA	0.036	製造例3	0.18	1/5	198.5	107	29.4	111	67.2	107
		添加パターンb	—	—	—	製造例3	0.18	—	185.5	—	26.5	—	62.8	—
	7	添加パターンa	本発明品4	M-DEA	0.044	製造例3	0.22	1/5	214.5	105	30.5	113	69.9	110
		添加パターンb	—	—	—	製造例3	0.22	—	205.0	—	27.0	—	63.5	—
	8	添加パターンa	本発明品5	M-DEA	0.20	製造例3	0.20	1/1	199.5	107	31.0	116	70.4	111
		添加パターンb	—	—	—	製造例3	0.20	—	186.5	—	26.8	—	63.4	—
	9	添加パターンa	本発明品6	M-DEA	0.10	製造例3	0.20	1/2	201.0	108	31.4	117	69.7	110
		添加パターンb	—	—	—	製造例3	0.20	—	186.5	—	26.8	—	63.4	—
	10	添加パターンa	本発明品7	M-DEA	0.02	製造例3	0.20	1/10	196.0	105	30.0	112	67.6	107
		添加パターンb	—	—	—	製造例3	0.20	—	186.5	—	26.8	—	63.4	—
	11	添加パターンa	本発明品8	M-DEA	0.01	製造例3	0.20	1/20	192.0	103	28.6	107	66.5	105
		添加パターンb	—	—	—	製造例3	0.20	—	186.5	—	26.8	—	63.4	—

アルミネート相として C_3A を4重量%、 C_4AF を9重量%含有するセメントクリンカーに、二水石膏と半水石膏を添加後、ブレン値が $3300 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$ になるよう粉砕し、表6に示した SO_3 量及び $[SO_3\text{量} / (C_3A\text{量} + C_4AF\text{量})] \times 100$ の組成のセメントを調製した。そして、これらのセメントを用いて、表5に示す配合条件で、実施例1と同様にモルタルを調製した。水と水硬性粉体の重量比(W/C)は0.40(40重量%)である。細骨材は水硬性粉体100重量部に対して175重量部である。アルカノールアミン及び共重合体を併用した場合と、共重合体のみを用いた場合について、モルタル流動性とモルタル強度を実施例1と同様に測定した。結果を表6に示した。

[0110] [表5]

W/C	W	C	S
40重量%	320g	800g	1400g

[0111]

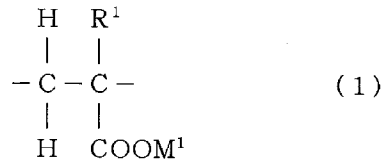
[表6]

セメント			分散剤						モルタル流動性			モルタル強度			
SO ₃ 量 (重量%)	[SO ₃ 量/(C ₃ A量+C ₄ AF量)]×100	No.	(A)アルカールアミン		(B)共重合体		(A)/(B) 重量比	モルタル フロー (mm)	24時間後 (N/mm ²)	a/b比	7日後 (N/mm ²)	a/b比	a/b比		
			種類	添加量* (重量部)	種類	添加量* (重量部)									
12	添加 ハタ-ンa	0.85	6.5	本発明品4	M-DEA	0.04	製造例3	0.20	1/5	182.5	106	28.1	110	65.0	103
	添加 ハタ-ンb	0.85	6.5	-	-	-	製造例3	0.20	-	172.0	-	25.5	-	63.1	-
13	添加 ハタ-ンa	1.7	13.1	本発明品4	M-DEA	0.04	製造例3	0.20	1/5	199.0	107	30.9	117	66.6	104
	添加 ハタ-ンb	1.7	13.1	-	-	-	製造例3	0.20	-	185.5	-	26.5	-	64.0	-
14	添加 ハタ-ンa	2.5	19.2	本発明品4	M-DEA	0.04	製造例3	0.20	1/5	198.0	108	31.9	115	66.4	104
	添加 ハタ-ンb	2.5	19.2	-	-	-	製造例3	0.20	-	183.0	-	27.7	-	63.8	-
15	添加 ハタ-ンa	3.4	26.2	本発明品4	M-DEA	0.04	製造例3	0.20	1/5	185.0	109	30.8	113	66.4	105
	添加 ハタ-ンb	3.4	26.2	-	-	-	製造例3	0.20	-	170.5	-	27.3	-	63.2	-
16	添加 ハタ-ンa	4.0	30.8	本発明品4	M-DEA	0.04	製造例3	0.20	1/5	177.0	108	28.2	110	66.6	105
	添加 ハタ-ンb	4.0	30.8	-	-	-	製造例3	0.20	-	163.5	-	25.7	-	63.4	-
17	添加 ハタ-ンa	5.0	38.5	本発明品4	M-DEA	0.04	製造例3	0.20	1/5	163.0	105	26.1	108	62.1	103
	添加 ハタ-ンb	5.0	38.5	-	-	-	製造例3	0.20	-	155.0	-	24.2	-	60.3	-

請求の範囲

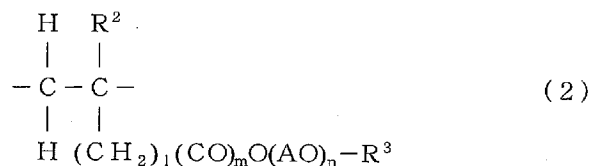
[請求項1] N-メチルジエタノールアミンと、下記一般式(1)で表される構成単位と下記一般式(2)で表される構成単位とを含む共重合体とを含有する水硬性組成物用分散剤。

[化1]



[式中、R¹は水素原子又はメチル基、M¹は水素原子又は塩を形成する対イオンを表す。]

[化2]



[式中、R²は水素原子又はメチル基、AOは炭素数2～4のアルキレンオキシ基、lは0～2の数、mは0又は1の数、nはAOの平均付加モル数であり、2～300の数、R³は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。]

[請求項2] 分散剤中のN-メチルジエタノールアミンの含有量が、0.1～40重量%である請求項1～3のいずれかに記載の水硬性組成物用分散剤。

[請求項3] 分散剤中の共重合体の含有量が、0.3～60重量%である請求項1～4のいずれかの水硬性組成物用分散剤。

[請求項4] N-メチルジエタノールアミンを0.1～40重量%、前記共重合体を0.3～60重量%含有する請求項1記載の水硬性組成物用分散剤。

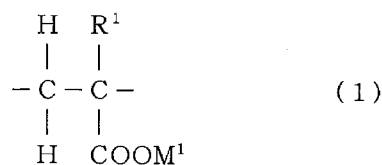
[請求項5] N-メチルジエタノールアミンと前記共重合体の重量比(N-メチ

ルジエタノールアミン／共重合体)が1／20～1／1である請求項1～4のいずれかに記載の水硬性組成物用分散剤。

[請求項6] 分散剤中のN-メチルジエタノールアミンと共重合体の合計量が、0.4～100重量%である請求項1～5のいずれかに記載の水硬性組成物用分散剤。

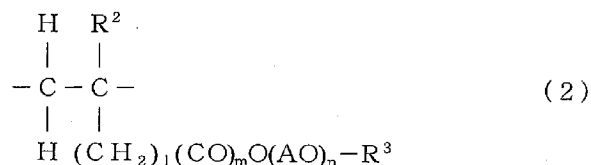
[請求項7] N-メチルジエタノールアミン、下記一般式(1)で表される構成単位と下記一般式(2)で表される構成単位とを含む共重合体、水硬性粉体、骨材及び水を含む、水と水硬性粉体の重量比(水／水硬性粉体)が0.20～0.50である水硬性組成物。

[化3]



[式中、R¹は水素原子又はメチル基、M¹は水素原子又は塩を形成する対イオンを表す。]

[化4]



[式中、R²は水素原子又はメチル基、AOは炭素数2～4のアルキレンオキシ基を表し、lは0～2の数を表し、mは0又は1の数を表す、nはAOの平均付加モル数であり、2～300の数を表し、R³は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。]

[請求項8] N-メチルジエタノールアミンの含有量が水硬性粉体100重量部に対して0.0005～5重量部である、請求項7記載の水硬性組成物。

[請求項9] N-メチルジエタノールアミンと前記共重合体の含有量が水硬性粉

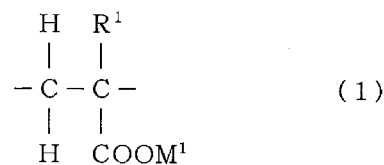
体 100 重量部に対して、0.001～10 重量部である請求項 7 又は 8 記載の水硬性組成物。

[請求項10] N-メチルジエタノールアミンと前記共重合体の重量比（N-メチルジエタノールアミン／共重合体）が 1/20～1/1 である請求項 7～9 のいずれかに記載の水硬性組成物。

[請求項11] N-メチルジエタノールアミンと前記共重合体の重量比（N-メチルジエタノールアミン／共重合体）が 1/10～1/1 である請求項 7～10 のいずれかに記載の水硬性組成物。

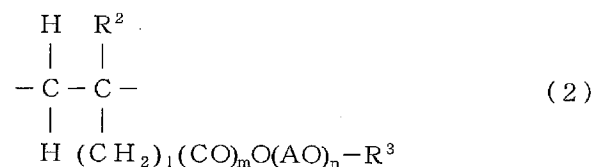
[請求項12] N-メチルジエタノールアミンと、下記一般式（1）で表される構成単位と下記一般式（2）で表される構成単位とを含む共重合体とを含有する水硬性組成物用分散剤の、水硬性組成物の流動性を向上するための使用。

[化5]



〔式中、R¹は水素原子又はメチル基、M¹は水素原子又は塩を形成する対イオンを表す。〕

[化6]



〔式中、R²は水素原子又はメチル基、AOは炭素数 2～4 のアルキレンオキシ基、l は 0～2 の数、m は 0 又は 1 の数、n は AO の平均付加モル数であり、2～300 の数、R³は水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。〕

[請求項13] 分散剤中の N-メチルジエタノールアミンの含有量が、0.1～4

0重量%である水硬性組成物用分散剤の請求項12記載の使用。

[請求項14] 分散剤中の共重合体の含有量が、0.3～60重量%である水硬性組成物用分散剤の請求項12記載の使用。

[請求項15] N-メチルジエタノールアミンを0.1～40重量%、前記共重合体を0.3～60重量%含有する水硬性組成物用分散剤の請求項12記載の使用。

[請求項16] N-メチルジエタノールアミンと前記共重合体の重量比（N-メチルジエタノールアミン／共重合体）が1／20～1／1である水硬性組成物用分散剤の請求項12～15のいずれかに記載の使用。

[請求項17] 分散剤中のN-メチルジエタノールアミンと共重合体の合計量が、0.4～100重量%である請求項12～16のいずれかに記載の使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056493

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B24/12(2006.01)i, C04B24/26(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, C04B103/40(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B7/00-32/02, C04B40/00-40/06, C04B103/00-111/94

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

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

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

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2008-0081670 A (LG CHEM. LTD.), 10 September 2008 (10.09.2008), claims; examples (Family: none)	1-17
A	US 2004/0244655 A1 (Christian BUERGE), 09 December 2004 (09.12.2004), claims; examples & WO 2003/000617 A1 & EP 1270529 A1	1-17
A	WO 2009/118652 A1 (LAFARGE), 01 October 2009 (01.10.2009), claims 7, 13; examples & JP 2011-515323 A & EP 2105419 A1 & EP 2285749 A1 & US 2011/0041736 A1 & KR 10-2010-0132498 A & CN 101952216 A	1-17

☒ 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
24 May, 2012 (24.05.12)Date of mailing of the international search report
05 June, 2012 (05.06.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056493

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 11-349363 A (Sika AG. Vorm. Kaspar Winkler & Co.), 21 December 1999 (21.12.1999), claims & EP 941975 A1 & US 6149725 A	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B24/12(2006.01)i, C04B24/26(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, C04B103/40(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B7/00-32/02, C04B40/00-40/06, C04B103/00-111/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

WPI

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	KR 10-2008-0081670 A (LG CHEM. LTD.) 2008.09.10, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-17
A	US 2004/0244655 A1 (Christian BUERGE) 2004.12.09, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 2003/000617 A1 & EP 1270529 A1	1-17

☒ 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

2 4 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

永田 史泰

4 T

3 0 2 9

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

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	WO 2009/118652 A1 (LAFARGE) 2009. 10. 01, 請求項 7, 13, 実施例 & JP 2011-515323 A & EP 2105419 A1 & EP 2285749 A1 & US 2011/0041736 A1 & KR 10-2010-0132498 A & CN 101952216 A	1-17
A	JP 11-349363 A (ジカ アクチェンゲゼルシャフト, フォーマルス カ スパー ビンクラー ウント コンパニー) 1999. 12. 21, 特許請求の範囲 & EP 941975 A1 & US 6149725 A	1-17