

(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
2020年3月5日(05.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/045515 A1

(51) 国際特許分類:

C04B 24/24 (2006.01) *C04B 28/02* (2006.01)
C04B 24/26 (2006.01) *C08F 265/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/033755

(22) 国際出願日: 2019年8月28日(28.08.2019)

(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 2018-163226 2018年8月31日(31.08.2018) 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: 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). 小林 千紗 (**KOBAYASHI, Chisa**); 〒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: 特許業務法人 安富国際特許事務所(**YASUTOMI & ASSOCIATES**); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番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, 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, KG, 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, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, 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, 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, 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))

(54) **Title:** ADDITIVE FOR HYDRAULIC MATERIAL

(54) 発明の名称: 水硬性材料用添加剤

(57) **Abstract:** Provided is an additive for a hydraulic material. The additive makes it possible to improve the adhesion of a paste portion of mortar, cement, or the like to an aggregate. The present invention is an additive for a hydraulic material. The additive is characterized by including emulsion particles that have a core layer and at least one shell layer, the glass transition temperature of resin that constitutes the core layer being higher than the average glass transition temperature of resin that constitutes the shell layer(s), and the average glass transition temperature of the resin that constitutes the shell layer(s) being at least -15°C.

(57) 要約: 本発明は、モルタル・コンクリート等におけるペースト分の骨材への付着性を向上させることができる水硬性材料用添加剤を提供する。本発明は、コア層と少なくとも1層のシェル層とを有するエマルジョン粒子を含み、該エマルジョン粒子は、コア層を構成する樹脂のガラス転移温度がシェル層を構成する樹脂の平均のガラス転移温度よりも高く、かつ、シェル層を構成する樹脂の平均のガラス転移温度が-15℃以上であることを特徴とする水硬性材料用添加剤である。



WO 2020/045515 A1

明 細 書

発明の名称：水硬性材料用添加剤

技術分野

[0001] 本発明は、水硬性材料用添加剤に関する。より詳しくは、吹付モルタル・コンクリート等の用途に有用な水硬性材料用添加剤に関する。

背景技術

[0002] (メタ) アクリレート系共重合体エマルションは、セメント等の水硬性材料組成物の改質性に優れ、硬化物の強度や耐久性等を向上させる作用等を有するため、土木・建築構造物等を構築するために欠かすことのできないものとなっている。

例えば特許文献1には、エチレン性不飽和カルボン酸単量体(a)、芳香族ビニル単量体(b)及び(メタ)アクリル酸エステル単量体(c)とを含む単量体組成物(m1)を乳化重合して得られ、そのガラス転移温度 T_g1 が $-10\sim30^{\circ}\text{C}$ である重合体(1)；及び、エチレン性不飽和カルボン酸単量体(a)、(メタ)アクリル酸エステル単量体(c)とを含む単量体組成物(m2)を乳化重合して得られ、そのガラス転移温度 T_g2 が $20\sim60^{\circ}\text{C}$ である重合体(2)を含み、 $T_g1 < T_g2$ であり、重合体(1)/重合体(2)の質量比が $25/75\sim75/25$ であり、重合体(1)で使用するエチレン性不飽和カルボン酸単量体(a-1)と重合体(2)で使用するエチレン性不飽和カルボン酸単量体(a-2)との質量比(a-2)/(a-1)が $3\sim8$ であり、エチレン性不飽和カルボン酸単量体(a)が全重合体の単量体組成物中 $0.1\sim1.6$ 質量%であることを特徴とするセメントモルタル用水性樹脂分散体が開示されている。特許文献2には、エチレン性不飽和カルボン酸単量体(a)、芳香族ビニル単量体(b)及び/又は(メタ)アクリル酸エステル単量体(c)から選ばれる1種以上の単量体とを含む単量体組成物を乳化重合して得られる水性樹脂分散体(1)であり、該水性樹脂分散体(1)が2段階以上の乳化重合で得られるものであって、1段

目に使用するエチレン性不飽和カルボン酸単量体（ $a-1$ ）と最終段に使用するエチレン性不飽和カルボン酸単量体（ a -最終）との質量比（ a -最終）／（ $a-1$ ）が4～8であることを特徴とするセメントモルタル用水性樹脂分散体が開示されている。特許文献3には、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体（ a ）0.5～6質量%、（ a ）と共重合可能なその他のビニル系単量体（ b ）94～99.5質量%とを含む単量体組成物を乳化重合して得られる水性樹脂分散体（1）であって、水性樹脂分散体（1）のカルボキシル基の分布が水層に5～25%（当量比）、水性樹脂分散体粒子表面に20～40%（当量比）であることを特徴とするセメント用水性樹脂分散体が開示されている。

[0003] ところで、例えばトンネルの一次覆工や、岩盤斜面・法面の保護・補強、コンクリート構造物の補修・補強等の土木・建築工事では、コンクリート（モルタル）を施工面に吹付ける吹付工法が広く用いられている。吹付工法の中でも、例えば湿式法では、急結剤以外の材料（水硬性材料、骨材、水、水硬性材料用添加剤等）を混合した後、圧縮空気又はポンプでノズル（吐出口）まで圧送し、ノズルの直前で別のポンプで送られた急結剤と混合して施工面に吹付ける。

吹付工法に用いられる水硬性材料に関して、例えば特許文献4には、セメント、細骨材及び軽量骨材より選ばれる骨材、繊維状鉱物、増粘剤、膨張材及びガラス転移温度 -20°C ～ 0°C のエマルジョンとを含むことを特徴とする水硬性組成物が開示されている。特許文献5には、岩盤の狭幅の割れ目又は／及び岩盤間の狭幅の継ぎ目に、フロー値が250以下のセメント組成物を噴霧することを特徴とする岩盤の安定化工法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-081368号公報

特許文献2：特開2005-029457号公報

特許文献3：特開2005-008790号公報

特許文献4：特開2008-013384号公報

特許文献5：特開2001-248165号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述のとおり、種々の水硬性材料用添加剤を含む水硬性材料組成物や、吹付工法に用いられる安定化工法が開示されている。吹付工法で用いられる水硬性材料組成物は、施工面に吹付けた際にはね返りによるロス分（リバウンド量）を低減させるために、モルタル・コンクリート等におけるペースト分の骨材への高い付着性が求められる。しかしながら従来の水硬性材料用添加剤は、水硬性材料組成物に用いた際のペースト分の骨材への付着性の点において充分ではなかった。

[0006] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、モルタル・コンクリート等におけるペースト分の骨材への付着性を向上させることができる水硬性材料用添加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、水硬性材料用添加剤について種々検討したところ、コア層と少なくとも1層のシェル層とを有し、コア層を構成する樹脂のガラス転移温度がシェル層の平均のガラス転移温度よりも高く、かつ、シェル層を構成する樹脂の平均のガラス転移温度が -15°C 以上であるエマルション粒子が、モルタル・コンクリート等におけるペースト分の骨材への付着性を向上させることを見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達したものである。

[0008] すなわち本発明は、コア層と少なくとも1層のシェル層とを有するエマルション粒子を含み、該エマルション粒子は、コア層を構成する樹脂のガラス転移温度がシェル層を構成する樹脂の平均のガラス転移温度よりも高く、かつ、シェル層を構成する樹脂の平均のガラス転移温度が -15°C 以上である水硬性材料用添加剤である。

[0009] 上記エマルション粒子は、コア層を構成する樹脂とシェル層を構成する樹脂

の少なくともいずれかが（メタ）アクリル酸エステル由来の構造単位（a）を有することが好ましい。

[0010] 上記エマルション粒子は、コア層を構成する樹脂とシェル層を構成する樹脂の少なくともいずれかが（メタ）アクリル酸（塩）由来の構造単位（b）を有することが好ましい。

[0011] 上記エマルション粒子は、エマルション粒子を構成する全構造単位100質量%に対して構造単位（a）を70～99.9質量%有することが好ましい。

[0012] 上記エマルション粒子は、エマルション粒子を構成する全構造単位100質量%に対して構造単位（b）を0.1～10質量%有することが好ましい。

[0013] 上記共重合体エマルション粒子は、平均粒子径が10～5000nmであることが好ましい。

[0014] 上記水硬性材料用添加剤は、吹付けコンクリート用途に用いられることが好ましい。

[0015] 本発明はまた、上記水硬性材料用添加剤と水硬性材料と骨材とを含む水硬性材料組成物でもある。

[0016] 上記水硬性材料組成物は、更に減水剤を含むことが好ましい。

[0017] 本発明は更に、上記水硬性材料用添加剤を水硬性材料とともに施工面に吹き付けて使用する方法でもある。

[0018] 本発明は更に、コア層と少なくとも1層のシェル層とを有するエマルション粒子を含む水硬性材料用添加剤を製造する方法であって、上記製造方法は、単量体成分を重合して、シェル層を構成する樹脂の平均のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する樹脂から構成されるコア層を形成する工程と、単量体成分を重合して、平均のガラス転移温度が－15℃以上である樹脂から構成されるシェル層を形成する工程とを含む水硬性材料用添加剤の製造方法でもある。

発明の効果

[0019] 本発明の水硬性材料用添加剤は、上述の構成よりなり、モルタル・コンクリ

ート等におけるペースト分の骨材への付着性を向上させることができるため、吹付モルタル・コンクリート等に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下に本発明の好ましい形態について具体的に説明するが、本発明は以下の記載のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更して適用することができる。なお、以下に記載される本発明の個々の好ましい形態を2又は3以上組み合わせた形態も、本発明の好ましい形態に該当する。

[0021] <エマルション粒子>

本発明の水硬性材料用添加剤は、コア層と少なくとも1層のシェル層とを有するエマルション粒子（以下、エマルション粒子ともいう。）を含む。上記エマルション粒子は、2種以上のポリマーがコア層（内核）とシェル層（外殻）とを形成するものであればよく、シェル層を構成する樹脂（ポリマー）は、1種であっても、2種以上であってもよい。また、エマルション粒子におけるシェル層は、1層であっても2層以上であってもよい。シェル層としては、1層又は2層であることが好ましい。より好ましくは1層である。

[0022] 上記エマルション粒子は、コア層とシェル層とが完全に相溶し、これらを区別できない均質構造のものであってもよく、これらが完全には相溶せず不均質に形成されるコア・シェル複合構造やマイクロドメイン構造であってもよいが、これらの構造の中でも、エマルション粒子の特性を十分に引き出し、安定なエマルション粒子を作製するためには、コア・シェル複合構造であることが好ましい。上記コア・シェル複合構造においては、コア層の表面がシェル層によって被覆された形態であることが好ましい。この場合、コア層の表面は、シェル層によって完全に被覆されていることが好適であるが、完全に被覆されていなくてもよく、例えば、網目状に被覆されている形態や、所々においてコア層が露出している形態であってもよい。

[0023] 上記エマルション粒子は、コア層を構成する樹脂のガラス転移温度がシェル層を構成する樹脂の平均のガラス転移温度よりも高く、かつ、シェル層を構

成する樹脂の平均のガラス転移温度が -15°C 以上である。このような構成のエマルション粒子を水硬性材料組成物に用いると、ペースト分の骨材への付着性が向上する。更にこれにより、施工面に水硬性材料組成物を吹き付けた際のリバウンド量を低減することができる。また、上記エマルション粒子を含む水硬性材料組成物は作業性にも優れ、水硬性材料組成物を吹付工法に用いる際の水硬性材料組成物のポンプ等による圧送性も向上する。

[0024] 上記コア層を構成する樹脂のガラス転移温度は、シェル層を構成する樹脂の平均のガラス転移温度より高ければ特に制限されないが、好ましくは $10\sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $30\sim 60^{\circ}\text{C}$ である。

シェル層を構成する樹脂の平均のガラス転移温度は、 -15°C 以上であって、コア層を構成する樹脂のガラス転移温度よりも低ければ特に制限されないが、好ましくは $-15\sim 70^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $-15\sim 30^{\circ}\text{C}$ である。

また、コア層を構成する樹脂のガラス転移温度とシェル層を構成する樹脂の平均のガラス転移温度との差は、 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。これにより本発明の作用効果をより充分に発揮することができる。より好ましくは $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ であり、更に好ましくは $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ である。

[0025] 上記エマルション粒子を構成する樹脂（ポリマー）のガラス転移温度（ T_g ）は、後述する単量体成分の種類や使用割合によって制御することができ、次のFOXの式（1）により求められる他、DSC（示差走査熱量測定装置）やDTA（示差熱分析装置）によって求めることができる。

[0026] [数1]

$$1/T_g' = \sum (W_n'/T_{gn}) / 100 \quad (1)$$

[0027] 式中、 T_g' は、ポリマーの T_g （絶対温度）である。 W_1' 、 W_2' 、 $\cdots$ 、 W_n' は、全単量体成分に対する各単量体の質量分率である。 T_{g1} 、 T_{g2} 、 $\cdots$ 、 T_{gn} は、各単量体成分からなるホモポリマー（単独重合体）のガラス転移温度（絶対温度）である。上記計算に用いるホモポリマーのガラス転移温度は、文献に記載されている値を用いることができ、例えば、

「POLYMER HANDBOOK 第3版」(John Wiley & Sons, Inc. 発行)などに記載されている。

上述のとおり、シェル層を構成する樹脂は、1種であっても、2種以上であってもよく、シェル層を構成する樹脂が2種以上である場合、シェル層を構成する樹脂の平均のガラス転移温度は、上記式(1)における $W1'$ 、 $W2'$ 、 $\dots Wn'$ を、シェル層を構成する全樹脂における各単量体の質量を合計したうえで、シェル層を構成する全単量体成分に対する各単量体の質量分率として求める。

[0028] 上記共重合体エマルション粒子は、平均粒子径が10～5000nmであることが好ましい。より好ましくは70～500nmであり、更に好ましくは150～350nmである。共重合体エマルション粒子の平均粒子径は、動的光散乱測定法により測定することができる。

[0029] 上記エマルション粒子は、コア層を構成する樹脂とシェル層を構成する樹脂の少なくともいずれかが(メタ)アクリル酸エステル由来の構造単位(a)を有することが好ましい。

より好ましくはシェル層を構成する樹脂のうち少なくとも1種が上記構造単位(a)を有することが好ましい。更に好ましくは、シェル層を構成する樹脂のうち少なくとも1種及びコア層を構成する樹脂が上記構造単位(a)を有することが好ましく、更に好ましくはエマルション粒子を構成する全樹脂が構造単位(a)を有することである。

上記エマルション粒子は、エマルション粒子を構成する全構造単位100質量%に対して構造単位(a)を70～99.9質量%有することが好ましい。これにより本発明の作用効果をより充分に発揮することができる。より好ましくは80～99.9質量%であり、更に好ましくは90～99.9質量%である。

[0030] 上記(メタ)アクリル酸エステルは、(メタ)アクリル酸の炭素数1～20アルキルエステルであることが好ましい。上記アルキル(メタ)アクリレートは、(メタ)アクリル酸と炭素数が1～20であるアルキルアルコールと

のエステルと同じ構造であれば、（メタ）アクリル酸と炭素数が1～20であるアルキルアルコールとがエステル反応して得られたものに限定されない。

上記（メタ）アクリル酸エステルにおけるアルキル基の炭素数として好ましくは1～18である。これにより、エマルション粒子のガラス転移温度がより好適な範囲となる。アルキル基の炭素数としてより好ましくは1～16であり、更に好ましくは1～14であり、特に好ましくは1～12である。

[0031] 上記（メタ）アクリル酸エステルは、1種用いても、2種以上用いてもよい。好ましくは2種以上用いる形態であり、アルキル基の炭素数の異なる2種類の（メタ）アクリル酸エステルを用いる形態は、本発明の好ましい実施形態の1つである。これにより、より好適なT_gを有するポリマーを得ることができる。

上記（メタ）アクリル酸エステルを2種用いる場合、一方の（メタ）アクリル酸エステルにおけるアルキル基の炭素数は、1～15であることが好ましい。より好ましくは1～10であり、更に好ましくは1～5である。

もう一方の（メタ）アクリル酸エステルにおけるアルキル基の炭素数は、3～20であることが好ましい。より好ましくは5～20であり、更に好ましくは5～10である。

[0032] 上記（メタ）アクリル酸エステルにおけるアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基（アミル基）、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコサニル基、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、1-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、2-メチルブチル基、*i*-アミル基、ネオペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、1,1-ジメチルプロピル基、*t*-アミル基、1,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、

ル基、2-エチルブチル基、2-エチル-2-メチルプロピル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、1,5-ジメチルヘキシル基、t-オクチル基、分岐したノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアシル基、イコシル基等の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられる。

[0033] (メタ) アクリル酸エステルとして具体的には、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、イソノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、テトラデシル (メタ) アクリレート、ペンタデシル (メタ) アクリレート、ヘキサデシル (メタ) アクリレート、ヘプタデシル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、ノナデシル (メタ) アクリレート、イコシル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

中でも好ましくは、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、イソノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート等である。

[0034] 上記エマルション粒子は、コア層を構成する樹脂とシェル層を構成する樹脂の少なくともいずれかが (メタ) アクリル酸 (塩) 由来の構造単位 (b) を

有することが好ましい。

より好ましくはコア層を構成する樹脂が上記構造単位（b）を有することが好ましい。更に好ましくは、シェル層を構成する樹脂のうち少なくとも1種及びコア層を構成する樹脂が上記構造単位（b）を有することが好ましく、更に好ましくはエマルション粒子を構成する全ポリマーが構造単位（b）を有することである。

上記エマルション粒子は、エマルション粒子を構成する全構造単位100質量%に対して構造単位（b）を0.1～10質量%有することが好ましい。

これにより本発明の作用効果をより充分に発揮することができる。より好ましくは0.5～5質量%であり、更に好ましくは0.5～3質量%である。

[0035] 上記（メタ）アクリル酸（塩）とは、アクリル酸、アクリル酸塩、メタクリル酸、メタクリル酸塩を表し、これらの中でも、アクリル酸、アクリル酸塩が好ましい。これら（メタ）アクリル酸（塩）は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。上記（メタ）アクリル酸（塩）における塩としては、金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩が挙げられる。これらの中でも、Li、Na、K、Ca等のアルカリ金属塩が好ましく、より好ましくは、ナトリウム塩またはアンモニウム塩である。

[0036] 上記エマルション粒子は、（メタ）アクリル酸エステル及び（メタ）アクリル酸（塩）以外のその他の単量体由来の構造単位（c）を有していてもよい。上記エマルション粒子において、エマルション粒子を構成する全構造単位100質量%に対する構造単位（c）の含有割合は、0～50質量%であることが好ましい。より好ましくは0～20質量%であり、更に好ましくは0～10質量%である。

[0037] その他の単量体として具体的には、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル；メチルビニルエーテル等のビニルエーテル；クロトン酸、チグリン酸、3-メチルクロトン酸、2-メチルー2-ペンテン酸等の（メタ）アクリル酸（塩）以外のエチレン性不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン

酸、メサコン酸、シトラコン酸、フマル酸等の不飽和多価カルボン酸類；マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノエチル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル化物等のカルボキシル基を有する単量体；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホ（メタ）アクリレート等のスルホン酸基を有する単量体；2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシ-3-クロロプロピルアシッドホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルリン酸等の酸性リン酸エステル系単量体；

[0038] （メタ）アリルアルコール、イソプロピルアルコール、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸とポリプロピレングリコールもしくはポリエチレングリコールとのモノエステル、 α -（ヒドロキシルメチル）アクリル酸メチル等のヒドロキシル基を有する単量体；グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有する単量体；（メタ）アクリロニトリル等のニトリル基を有する単量体；N-モノメチル（メタ）アクリルアミド、N-モノエチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のアミド基を有する単量体；（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、アミノスチレン等のアミノ基を有する単量体；イソプロペニルオキサゾリン、ビニルピロリドン等のその他の官能基を有する単量体；

[0039] （メタ）アクリル酸とエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコールとのエステル；ジビニルベンゼン等の多官能ビニル化合物；（メタ）アクリル酸アリル等の（メタ）アクリル酸とアリルエステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロスチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、（メタ）アクリル酸パーフルオロオク

チルエチル等のハロゲン成分を有する単量体が挙げられる。

[0040] その他の単量体として好ましくはスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物であり、より好ましくはスチレンである。

上記エマルション粒子は、少なくともコア層を構成する樹脂がスチレン由来の構造単位を有することが好ましい。これにより、より好適なT_gを有するエマルション粒子を得ることができる。上記エマルション粒子においてコア層を構成する樹脂及びシェル層を構成する樹脂のいずれもがスチレン由来の構造単位を有する形態は、本発明の好ましい実施形態の1つである。

[0041] <エマルション>

本発明はまた、上記エマルション粒子と溶媒とを含む樹脂分散体（以下、エマルションともいう）である。

上記溶媒としては、後述するエマルションの製造方法に記載の溶媒が挙げられる。

[0042] <エマルションの製造方法>

本発明のエマルションの製造方法は、特に制限されないが、単量体成分を乳化重合することにより製造することができる。乳化重合を行う形態としては特に限定されず、例えば、水性媒体中に単量体成分、重合開始剤及び乳化剤等を適宜加えて重合することにより行うことができる。具体的には、乳化剤及び／又は保護コロイドの存在下、水系溶媒中で単量体成分を乳化重合させてコア層を形成した後、該コア層を含むエマルションに更に単量体成分を乳化重合させてシェル層を形成する多段重合により得ることが好ましい。

本発明はまた、コア層と少なくとも1層のシェル層とを有するエマルション粒子を含む水硬性材料用添加剤を製造する方法であって、上記製造方法は、単量体成分を重合して、シェル層を構成する樹脂の平均のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する樹脂から構成されるコア層を形成する工程と、単量体成分を重合して、平均のガラス転移温度が -15°C 以上である樹脂から構成されるシェル層を形成する工程とを含む水硬性材料用添加剤の製造方法でもある。また、単量体成分を重合して、シェル層を構成する樹脂の

平均のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する樹脂から構成されるコア層を形成する工程と、単量体成分を重合して、平均のガラス転移温度が -15°C 以上である樹脂から構成されるシェル層を形成する工程とを行うことにより得られるエマルション粒子を含む水硬性材料用添加剤もまた、本発明の1つである。

また、本発明のエマルションの製造において、分子量調節のために重合連鎖移動剤等を用いてもよい。

上記単量体成分の具体例及び好ましい例、並びに、各単量体の好ましい割合は、上述のとおりである。単量体成分が（メタ）アクリル酸（塩）を含む場合、重合性が向上し、得られるエマルションの安定性が向上するため、好ましい。

[0043] 上記水系溶媒としては特に限定されず、例えば、水、水と混じり合うことができる溶媒の1種又は2種以上の混合溶媒、このような溶媒に水が主成分となるように混合した混合溶媒等が挙げられる。これらの中でも、水が好ましい。

[0044] 上記乳化剤としては、アニオン性（系）、カチオン性（系）、ノニオン性（系）、両性の各種界面活性剤、及び、高分子界面活性剤の1種又は2種以上を用いることができる。

上記アニオン系界面活性剤としては特に限定されず、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンオレイルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ポリオキシアルキレン（モノ、ジ、トリ）スチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレン（モノ、ジ、トリ）ベンジルフェニルエーテル硫酸エステル塩、アルケニルコハク酸ジ塩；ナトリウムドデシルサルフェート、カリウムドデシルサルフェート、アンモニウムアルキルサルフェート等のアルキルサルフェート塩；ナトリウムドデシルポリグリコールエーテルサルフェート；ナトリウムスルホリシノエート；スルホン化パラフィン塩等のアル

キルスルホネート；ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート、アルカリフェノールヒドロキシエチレンのアルカリ金属サルフェート等のアルキルスルホネート；高アルキルナフタレンスルホン酸塩；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；ナトリウムラウレート、トリエタノールアミノレエート、トリエタノールアミンアビエテート等の脂肪酸塩；ポリオキシアルキルエーテル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンカルボン酸エステル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンフェニルエーテル硫酸エステル塩；コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸塩；ポリオキシエチレンアルキルアリアルサルフェート塩等が挙げられる。これらの１種又は２種以上を用いることができる。

[0045] 上記アニオン系界面活性剤として好適な市販品としては、例えば、ラテムルWX、ラテムル１１８Ｂ、ペレックスＳＳ－Ｈ、エマルゲンＡ－６０、Ｂ－６６、レベノールＷＺ（花王社製）、ニューコール７０７ＳＦ、ニューコール７０７ＳＮ、ニューコール７１４ＳＦ、ニューコール７１４ＳＮ、ＡＢ－２６Ｓ、ＡＢＥＸ－２０１０、２０２０、２０３０、ＤＳＢ（ローディア日華社製）等を挙げることができる。

また、これらのノニオンタイプに相当する界面活性剤も使用することができる。

[0046] 上記アニオン系界面活性剤としては、また反応性界面活性剤として、反応性アニオン系界面活性剤、スルホコハク酸塩型反応性アニオン系界面活性剤、アルケニルコハク酸塩型反応性アニオン系界面活性剤等の１種又は２種以上を用いることができる。

スルホコハク酸塩型反応性アニオン系界面活性剤の市販品としては、ラテムルＳ－１２０、Ｓ－１２０Ａ、Ｓ－１８０及びＳ－１８０Ａ（いずれも商品名、花王社製）、エレミノールＪＳ－２（商品名、三洋化成工業社製）、アデカリアソープＳＲ－１０、ＳＲ－２０、ＳＲ－３０（ＡＤＥＫＡ社製）等が挙げられる。

アルケニルコハク酸塩型反応性アニオン系界面活性剤の市販品としては、ラテムルＡＳＫ（商品名、花王社製）等が挙げられる。

更に、（メタ）アクリル酸ポリオキシエチレンスルフォネート塩（例えば、三洋化成工業社製「エレミノールRS-30」、日本乳化剤社製「アントックスMS-60」等）、アリルオキシメチルアルキルオキシポリオキシエチレンのスルフォネート塩（例えば、第一工業製薬社製「アクアロンKH-10」等）等のアリル基を有する硫酸エステル（塩）、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム（例えば、花王社製「ラテムルPD-104」等）、1-プロペニル基とポリオキシエチレン基と硫酸アンモニウム塩基とを有する芳香族炭化水素化合物（例えば、第一工業製薬社製「アクアロンBC-10」等）等も用いることができる。

[0047] また、上記アニオン系界面活性剤としては、更に反応性界面活性剤として、下記の界面活性剤等も用いることができる。

炭素数3～5の脂肪族不飽和カルボン酸のスルホアルキル（炭素数1～4）エステル塩型界面活性剤、例えば、2-スルホエチル（メタ）アクリレートナトリウム塩、3-スルホプロピル（メタ）アクリレートアンモニウム塩等の（メタ）アクリル酸スルホアルキルエステル塩型界面活性剤；スルホプロピルマレイン酸アルキルエステルナトリウム塩、スルホプロピルマレイン酸ポリオキシエチレンアルキルエステルアンモニウム塩、スルホエチルフマル酸ポリオキシエチレンアルキルエステルアンモニウム塩等の脂肪族不飽和ジカルボン酸アルキルスルホアルキルジエステル塩型界面活性剤。

[0048] 上記ノニオン系界面活性剤としては特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル；ソルビタン脂肪族エステル；ポリオキシエチレンソルビタン脂肪族エステル；グリセロールのモノラウレート等の脂肪族モノグリセライド；ポリオキシエチレンオキシプロピレン共重合体；エチレンオキサイドと脂肪族アミン、アミド又は酸との縮合生成物等が挙げられる。また、アリルオキシメチルアルコキシエチルヒドロキシポリオキシエチレン（例えば、ADEKA社製「アデカリアソープER-20」等）、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル（例えば、花王社製「ラテムルPD-420」、「ラテムルPD-43

0」等）、1-プロペニル基とポリオキシエチレン基とを有する芳香族化合物（例えば、第一製工業製薬社製、「アクアロンRN-20」等）等の反応性を有するノニオン系界面活性剤も用いることができる。これらの1種又は2種以上を用いることができる。

[0049] 上記カチオン系界面活性剤としては特に限定されず、例えば、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、エステル型ジアルキルアンモニウム塩、アミド型ジアルキルアンモニウム塩、ジアルキルイミダゾリニウム塩等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

[0050] 上記両性界面活性剤としては特に限定されず、例えば、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルジメチルアミノオキサイド、アルキルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、アルキルアミドプロピルベタイン、アルキルヒドロキシルホベタイン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

[0051] 上記高分子界面活性剤としては特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール及びその変性物；（メタ）アクリル系水溶性高分子；ヒドロキシエチル（メタ）アクリル系水溶性高分子；ヒドロキシプロピル（メタ）アクリル系水溶性高分子；ポリビニルピロリドン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

上記界面活性剤の中でも、環境面からは、非ノニルフェニル型の界面活性剤を用いることが好適である。

[0052] 上記保護コロイドとしては、例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類；ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース塩等のセルロース誘導体；グアーガム等の天然多糖類等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。なお、保護コロイドは単独で使用されてもよいし、界面活性剤と併用されてもよい。

上記保護コロイドの使用量としては、使用条件等に応じて適宜設定すればよ

いが、例えば、重合体を形成するのに用いられる単量体成分の総量100重量部に対して10重量部以下であることが好ましく、より好ましくは5重量部以下であり、特に好ましくは3重量部以下である。

このように保護コロイドを使用することで重合安定性や機械的安定性に優れたエマルションを得ることができる。

[0053] 上記重合開始剤としては、熱によって分解し、ラジカル分子を発生させる物質であれば特に限定されないが、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類；2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物；過酸化水素とアスコルビン酸、t-ブチルヒドロパーオキサイドとロンガリット、過硫酸カリウムと金属塩、過硫酸アンモニウムと亜硫酸水素ナトリウム等のレドックス系重合開始剤等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

上記重合開始剤の使用量としては特に限定されず、重合開始剤の種類等に応じて適宜設定すればよいが、例えば、重合体を形成するのに用いられる単量体成分の総量100重量部に対して、0.1~2重量部であることが好ましく、より好ましくは0.2~1重量部である。

[0054] 上記重合開始剤には、重合を促進させるため、必要に応じて還元剤を併用することができる。還元剤としては、例えば、アスコルビン酸、酒石酸、クエン酸、ブドウ糖等の還元性有機化合物；例えば、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、等の還元性無機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。

上記還元剤の使用量としては特に限定されず、例えば、重合体を形成するの

に用いられる単量体成分の総量 100 重量部に対して、0.001～1 重量部であることが好ましい。

[0055] 上記重合連鎖移動剤としては特に限定されず、例えば、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、ヘキシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化炭化水素；メルカプト酢酸2-エチルヘキシルエステル、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルエステル、メルカプトプロピオン酸トリデシルエステル等のメルカプトカルボン酸アルキルエステル；メルカプト酢酸メトキシブチルエステル、メルカプトプロピオン酸メトキシブチルエステル等のメルカプトカルボン酸アルコキシアリルエステル；オクタン酸2-メルカプトエチルエステル等のカルボン酸メルカプトアルキルエステルや、 α -メチルスチレンダイマー、ターピノーレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテン、アニソール、アリルアルコール等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ヘキシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類を用いることが好ましい。重合連鎖移動剤の使用量としては、例えば、全単量体成分 100 重量部に対して、好ましくは 20 重量部以下、より好ましくは、10 重量部以下である。更に好ましくは、5.0 重量部以下、特に好ましくは 2.0 重量部以下、最も好ましくは 1.0 重量部以下である。

[0056] 上記重合は、必要に応じて、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム等のキレート剤、ポリアクリル酸ナトリウム等の分散剤や、無機塩等の存在下で行ってもよい。また、単量体成分や重合開始剤等の添加方法としては、例えば、一括添加法、連続添加法、多段添加法等の方法を適用することができる。また、これらの添加方法を適宜組み合わせてもよい。

[0057] 上記製造方法における重合条件に関し、重合温度としては特に限定されず、例えば、0～100℃であることが好ましく、より好ましくは40～95℃である。また、重合時間も特に限定されず、例えば、1～15時間とすることが好適で、より好ましくは2～10時間である。

単量体成分や重合開始剤等の添加方法としては特に限定されず、例えば、一括添加法、連続添加法、多段添加法等の方法を適用することができる。また、これらの添加方法を適宜組み合わせてもよい。

[0058] 本発明のエマルションの製造方法においては、乳化重合によりエマルションを製造した後、中和剤によりエマルションを中和することが好ましい。これにより、エマルションが安定化されることになる。

中和剤としては特に限定されず、例えば、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン等の三級アミン；ジグリコールアミン、アンモニア水；水酸化ナトリウム等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0059] <水硬性材料用添加剤及び水硬性材料組成物>

本発明の水硬性材料用添加剤は、上記エマルション粒子を含むものであり、エマルション粒子を2種以上含んでいてもよい。上記水硬性材料用添加剤における上記エマルション粒子の含有量（2種以上のエマルション粒子を含む場合は、その総含有量）は、特に制限されないが、水硬性材料用添加剤中の固形分（すなわち不揮発分）100質量%中、5～90質量%であることが好ましい。より好ましくは20～90質量%、更に好ましくは30～75質量%である。

なお、本明細書中、「水硬性材料用添加剤」とは、セメントペースト、モルタル、コンクリート等の水硬性材料組成物へ添加される添加剤のことをいい、上記エマルションのみからなる剤であってもよいし、また、上記エマルション粒子だけでなく、必要に応じて更に後述するその他の添加剤等を含む剤であってもよい。

[0060] 本発明の水硬性材料用添加剤は、水硬性材料と骨材とを含む水硬性材料組成

物に用いられることが好ましい。すなわち、水硬性材料用添加剤と水硬性材料と骨材とを含む水硬性材料組成物もまた、本発明の1つである。

[0061] 上記水硬性材料組成物において、本発明の水硬性材料用添加剤の配合割合としては、例えば、本発明の必須成分であるエマルジョン粒子（複数含む場合はその合計量）の割合が、固形分換算で、水硬性材料の全量100質量%に対して、0.005～10質量%となるように設定することが好ましい。より好ましくは0.01～5質量%であり、更に好ましくは0.02～3質量%である。なお、本明細書中、固形分含量は、以下のようにして測定することができる。

＜固形分測定方法＞

1. アルミ皿を精秤する。
2. 1で精秤したアルミ皿に固形分測定物を精秤する。
3. 窒素雰囲気下130℃に調温した乾燥機に2で精秤した固形分測定物を1.5時間入れる。
4. 1時間後、乾燥機から取り出し、室温のデシケーター内で15分間放冷する。
5. 15分後、デシケーターから取り出し、アルミ皿＋測定物を精秤する。
6. 5で得られた質量から1で得られたアルミ皿の質量を差し引き、2で得られた固形分測定物の質量で除することで固形分を測定する。

[0062] 上記水硬性材料としては、水硬性又は潜在水硬性を有するものであれば特に限定されず、例えば、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメント等のポルトランドセメントや、シリカセメント、フライアッシュセメント、高炉セメント、アルミナセメント、ビーライト高含有セメント、各種混合セメント；珪酸三カルシウム、珪酸二カルシウム、アルミン酸三カルシウム、鉄アルミン酸四カルシウム等のセメントの構成成分；潜在水硬性を有するフライアッシュ、シリカフューム、スラグ、石灰微粉等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、普通ポルトランド

セメントが通常よく使用され、好適に適用することができる。

- [0063] 上記骨材としては、砂利、碎石、水砕スラグ、再生骨材等以外に、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハialミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材等が挙げられる。
- [0064] 本発明の水硬性材料用添加剤は、水硬性材料組成物において、本発明の水硬性材料用添加剤以外のその他の添加剤と併用してもよく、その他の添加剤としては、通常使用されるセメント分散剤や減水剤、水溶性高分子物質、遅延剤、急結剤、早強剤・促進剤、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、A E 剤、界面活性剤、防水剤、防錆剤、防腐剤、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、着色剤、防カビ剤、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、コロイダルシリカ、繊維、石膏等のセメント添加剤（材）が挙げられる。
- [0065] セメント分散剤（減水剤）としては特に限定されず、（i）ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等のポリアルキルアリールスルホン酸塩系分散剤；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ホルマリン樹脂、スルホン酸塩系分散剤；アミノアリールスルホン酸－フェノール－ホルムアルデヒド縮合物等の芳香族アミノスルホン酸塩系分散剤；リグニンスルホン酸塩、変成リグニンスルホン酸塩等のリグニンスルホン酸塩系分散剤；ポリスチレンスルホン酸塩系分散剤；等の分子中にスルホン酸基を有する各種スルホン酸系分散剤（減水剤）；（ii）特公昭59-18338号公報、特開平7-223852号公報に記載の如く、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体、（メタ）アクリル酸系単量体、およびこれらの単量体と共重合可能な単量体から得られる共重合体；特開平10-236858号公報、特開2001-220417号公報、特開2

002-121055号公報、特開2002-121056号公報に記載の如く、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体、マレイン酸系単量体または（メタ）アクリル酸系単量体から得られる共重合体；等の分子中に（ポリ）オキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する各種ポリカルボン酸系分散剤（減水剤）；（i i i）特開2006-52381号公報に記載の如く、（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、リン酸モノエステル系単量体、およびリン酸ジエステル系単量体から得られる共重合体等の、分子中に（ポリ）オキシアルキレン基とリン酸エステル基とを有する共重合体；特表2008-517080号公報に記載の如く、（ポリ）オキシアルキレン基と芳香環族基及び／又は複素環式芳香族基とを有する単量体、リン酸（塩）基及び／又はリン酸エステル基と芳香環族基及び／又は複素環式芳香族基とを有する単量体、およびアルデヒド化合物からなる重縮合生成物；特表2015-508384号公報に記載の如く、芳香族トリアジン構造単位、ポリアルキレングリコール構造単位、およびリン酸エステル構造単位を有する分散剤；等の各種リン酸系分散剤（減水剤）等が挙げられる。

本発明の水硬性材料用添加剤は、上記その他の添加剤の中でも、減水剤と併用されることが好ましい。

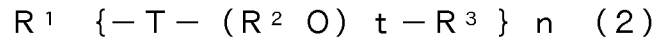
すなわち、上記水硬性材料組成物は、更に減水剤を含むものであることが好ましく、このような形態は本発明の好ましい実施形態の1つである。

[0066] 上記急結剤としては公知の急結剤であれば良く特に限定されない。用いる急結剤は粉体急結剤、液体急結剤でも、スラリータイプの急結剤でも良い。液体急結剤としては例えば硫酸アルミニウム、フッ素、及びアルカリ金属、さらに、これらとアルカノールアミンを含有するものが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。また本発明で使用する液体急結剤には、既知の水溶性の水和促進剤を使用することが可能である。水和促進剤としては、例えば、ギ酸又はその塩、酢酸又はその塩、及び乳酸又はその塩等の有機系の水和促進剤や、水ガラス、硝酸塩、亜硝酸塩、チオ硫酸塩、及

びチオシアン酸塩等の無機系の水和促進剤を使用することが可能である。粉体急結剤としては例えば、カルシウムアルミネート類、硫酸塩類、アルカリ金属アルミン酸塩類、アルカリ金属炭酸塩類、及びオキシカルボン酸類を含有してなるもの等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

[0067] 上記消泡剤としては、公知の消泡剤であれば良く特に限定されない。例えば、燈油、流動パラフィン等の鉱油系消泡剤；動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等の油脂系消泡剤；オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等の脂肪酸系消泡剤；ジエチレングリコールモノラウレート、グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビトールモノラウレート、天然ワックス等の脂肪酸エステル系消泡剤；オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類、ポリオキシアルキレングリコール等のアルコール系消泡剤；ポリオキシアルキレンアミド、アクリレートポリアミン等のアミド系消泡剤；リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等のリン酸エステル系消泡剤；アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等の金属石鹸系消泡剤；シリコン油、シリコンペースト、シリコンエマルジョン、有機変成ポリシロキサン、フルオロシリコン油等のシリコン系消泡剤；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン付加物等のオキシアルキレン系消泡剤；等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。上記例示の消泡剤の中でも特に、オキシアルキレン系消泡剤が最も好ましい。本発明のセメント混和剤用共重合体とオキシアルキレン系消泡剤とを組み合わせると、消泡剤使用量が少なく済み、さらに消泡剤と共重合体との相溶性にも優れるからである。オキシアルキレン系消泡剤としては、分子内にオキシアルキレン基を有しかつ水性液体中の気泡を減少させる作用を有する化合物であれば特に制限はないが、その中でも下記一般式（2）で表わされる特定のオ

キシアルキレン系消泡剤が好ましい。



上記式(2)中、 R^1 、 R^3 は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～22のアルキル基、炭素数1～22のアルケニル基、炭素数1～22のアルキニル基、フェニル基またはアルキルフェニル基（アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1～22である）を表わす。 $R^2 O$ は、炭素数2～4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合にはブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよい。 t は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、0～300の数を表わす。 t が0のとき、 R^1 、 R^3 が同時に水素原子であることはなく、 T は $-O-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-SO_4-$ 、 $-PO_4-$ 又は $-NH-$ の基を表わす。 n は、1又は2の整数を表わし、 R^1 が水素原子のとき、 n は1である。

上記式(2)で表されるオキシアルキレン系消泡剤の例としては、（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンー2ーエチルヘキシルエーテル、炭素数12～14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の（ポリ）オキシアルキレン（アルキル）アリールエーテル類；2，4，7，9ーテトラメチルー5ーデシンー4，7ージオール、2，5ージメチルー3ーヘキシンー2，5ージオール、3ーメチルー1ーブチンー3ーオール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の（ポリ）オキシ

アルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の（ポリ）オキシアルキレンアルキル（アリール）エーテル硫酸エステル塩類；（ポリ）オキシエチレンステアリルリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルアミン類；等が挙げられ、これらの１種または２種以上を用いることができる。

[0068] 上記水硬性材料組成物において、上記減水材の配合割合としては、固形分換算で、水硬性材料の全量１００質量％に対して、０．０１～１質量％であることが好ましい。より好ましくは０．０５～０．５質量％であり、更に好ましくは０．０７～０．３質量％である。

[0069] 上記水硬性材料組成物においては、その１ｍ^３あたりの単位水量、セメント使用量及び水／セメント比は特に限定されず、例えば、単位水量１００～３００ｋｇ／ｍ^３、使用セメント量３００～５００ｋｇ／ｍ^３、水／セメント比（重量比）＝０．３５～０．６であることが好ましい。より好ましくは、単位水量１４０～２４０ｋｇ／ｍ^３、使用セメント量３５０～４８０ｋｇ／ｍ^３、水／セメント比（重量比）＝０．４～０．５である。

[0070] 本発明の水硬性材料用添加剤は、水硬性材料組成物に用いられる限り特に制限されず、レディーミクストコンクリート、吹付けコンクリート等に用いることができる。好ましくは吹付けコンクリート用途に用いることである。本発明の水硬性材料用添加剤の吹付けコンクリートへの使用方法もまた、本発明の１つである。本発明は更に、本発明の水硬性材料用添加剤を水硬性材料とともに施工面に吹き付けて使用する方法でもある。

上記使用方法是、本発明の水硬性材料用添加剤を水硬性材料とともに施工面に吹き付ける限り特に制限されないが、水硬性材料用添加剤と水硬性材料とを混合したものを施工面に吹き付けることが好ましい。上記使用方法としては、水硬性材料用添加剤と水硬性材料とを混合する工程と、混合工程により得られた水硬性材料組成物を圧縮空気又はポンプ等で圧送する工程と、圧送

された水硬性材料組成物を吹き付ける工程とを含むことがより好ましい。上記水硬性材料組成物の好ましい形態等は、上述のとおりである。

実施例

[0071] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

[0072] <エマルション粒子の平均粒子径の測定>

動的光散乱法による粒子径測定装置（Malvern社製Zetasizer Nano）を用い、散乱強度平均粒子径を測定した。

[0073] <実施例1>水硬性材料用添加剤の製造

1次重合工程（1段目）：

滴下ロート、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに脱イオン水783.5gと、BC-10（第一工業製薬（株）製）の25%水溶液28.8gと、RN-20（第一工業製薬（株）製）の25%水溶液14.4gと、2-エチルヘキシルアクリレート16.2gと、スチレン9.0gと、メチルメタクリレート59.4gと、アクリル酸5.4gとを仕込み、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に75℃まで昇温した。昇温後、5%の過硫酸カリウム水溶液を54.0g及び2.5%の二亜硫酸ナトリウム水溶液4.0gを添加し、重合を開始した。反応系内を80℃で20分間保持した後、1次重合を一旦終了した。

2次重合工程（2段目）：

1次重合反応終了後、反応系内を80℃に維持したまま、BC-10（第一工業製薬（株）製）の25%水溶液19.2gと、RN-20（第一工業製薬（株）製）の25%水溶液9.6gと、脱イオン水281.0gと、メチルメタクリレート415.4gと、2-エチルヘキシルアクリレート305.0gと、スチレン85.8gとアクリル酸3.8gとからなるプレエマルションを、140分間にわたって均一滴下した。その後、60分間、反応系内を80℃に維持し、2次重合を終了した。次に、反応系内を50℃にまで

冷却し、25%アンモニア水7.1gを添加し、同温度で10分間攪拌した。攪拌後、室温にまで冷却し、100メッシュの金網で濾過して、固形分43.2%、粒子径83nmのエマルションを得た。

[0074] <実施例2>

1次重合工程（1段目）：

滴下ロート、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに脱イオン水783.5gと、BC-10（第一工業製薬（株）製）の25%水溶液28.8gと、RN-20（第一工業製薬（株）製）の25%水溶液14.4gと、2-エチルヘキシルアクリレート16.2gと、スチレン9.0gと、メチルメタクリレート59.4gと、アクリル酸5.4gとを仕込み、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に75℃まで昇温した。昇温後、5%の過硫酸カリウム水溶液を54.0g及び2.5%の二亜硫酸ナトリウム水溶液4.0gを添加し、重合を開始した。反応系内を80℃で20分間保持した後、1次重合を一旦終了した。

2次重合工程（2段目）：

1次重合反応終了後、反応系内を80℃に維持したまま、BC-10（第一工業製薬（株）製）の25%水溶液19.2gと、RN-20（第一工業製薬（株）製）の25%水溶液9.6gと、脱イオン水281.0gと、メチルメタクリレート464.7gと、2-エチルヘキシルアクリレート341.1gとアクリル酸4.3gとからなるプレエマルションを、140分間にわたって均一滴下した。その後、60分間、反応系内を80℃に維持し、2次重合を終了した。次に、反応系内を50℃にまで冷却し、25%アンモニア水7.1gを添加し、同温度で10分間攪拌した。攪拌後、室温にまで冷却し、100メッシュの金網で濾過して、固形分43.0%、粒子径95nmのエマルションを得た。

[0075] <実施例3>

1次重合工程（1段目）：

滴下ロート、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフ

ラスコに脱イオン水 783.5 g と、BC-10（第一工業製薬（株）製）の 25% 水溶液 1.2 g と、RN-20（第一工業製薬（株）製）の 25% 水溶液 0.6 g と、2-エチルヘキシルアクリレート 16.2 g と、スチレン 9.0 g と、メチルメタクリレート 59.4 g と、アクリル酸 5.4 g とを仕込み、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に 75℃ まで昇温した。昇温後、5% の過硫酸カリウム水溶液を 54.0 g 及び 2.5% の二亜硫酸ナトリウム水溶液 4.0 g を添加し、重合を開始した。反応系内を 80℃ で 20 分間保持した後、1 次重合を一旦終了した。

2 次重合工程（2 段目）：

1 次重合反応終了後、反応系内を 80℃ に維持したまま、BC-10（第一工業製薬（株）製）の 25% 水溶液 19.2 g と、RN-20（第一工業製薬（株）製）の 25% 水溶液 9.6 g と、脱イオン水 281.0 g と、メチルメタクリレート 464.7 g と、2-エチルヘキシルアクリレート 341.1 g とアクリル酸 4.3 g とからなるプレエマルジョンを、140 分間にわたって均一滴下した。その後、60 分間、反応系内を 80℃ に維持し、2 次重合を終了した。次に、反応系内を 50℃ にまで冷却し、25% アンモニア水 7.1 g を添加し、同温度で 10 分間攪拌した。攪拌後、室温にまで冷却し、100 メッシュの金網で濾過して、固形分 43.6%、粒子径 197 nm のエマルジョンを得た。

[0076] <比較例 1>

1 次重合工程（1 段目）：

滴下ロート、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに脱イオン水 783.5 g と、BC-10（第一工業製薬（株）製）の 25% 水溶液 28.8 g と、RN-20（第一工業製薬（株）製）の 25% 水溶液 14.4 g と、2-エチルヘキシルアクリレート 16.2 g と、スチレン 9.0 g と、メチルメタクリレート 59.4 g と、アクリル酸 5.4 g とを仕込み、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に 75℃ まで昇温した。昇温後、5% の過硫酸カリウム水溶液を 54.0 g 及び 2.5% の

二亜硫酸ナトリウム水溶液 4.0 g を添加し、重合を開始した。反応系内を 80℃ で 20 分間保持した後、1 次重合を一旦終了した。

2 次重合工程（2 段目）：

1 次重合反応終了後、反応系内を 80℃ に維持したまま、BC-10（第一工業製薬（株）製）の 25% 水溶液 19.2 g と、RN-20（第一工業製薬（株）製）の 25% 水溶液 9.6 g と、脱イオン水 281.0 g と、メチルメタクリレート 295.1 g と、2-エチルヘキシルアクリレート 513.0 g とアクリル酸 1.9 g とからなるプレエマルジョンを、140 分間にわたって均一滴下した。その後、60 分間、反応系内を 80℃ に維持し、2 次重合を終了した。次に、反応系内を 50℃ にまで冷却し、25% アンモニア水 7.1 g を添加し、同温度で 10 分間攪拌した。攪拌後、室温にまで冷却し、100 メッシュの金網で濾過して、固形分 43.6%、粒子径 88 nm のエマルジョンを得た。

[0077] <製造例 1> 減水剤（ポリカルボン酸共重合体）の製造

温度計、攪拌機、滴下ロート、環流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水 72.26 部、3-メチルー3-ブテン-1-オールにエチレンオキサイドを 50 モル付加した不飽和アルコール 127.74 部を仕込み、65℃ に昇温した後、そこへ過酸化水素 30% 水溶液 0.71 部を添加し、アクリル酸 40% 水溶液 46.58 部を 3 時間、3-メルカプトプロピオン酸 0.67 部を 3 時間、L-アスコルビン酸 2.1% 水溶液 12.97 部を 3.5 時間かけて滴下した。その後 60 分引き続いて 65℃ に温度を維持して重合反応を完結させ、温度を 50℃ 以下に降温し水酸化ナトリウム 12.2% 水溶液 76.07 部で pH 4 から pH 7 になるように中和し、重量平均分子量 29,000 の重合体水溶液からなる本発明のポリカルボン酸共重合体を得た。尚、重合時に使用する原料の全量に対する全単量体の使用量は、56.2 重量% であった。

[0078] <コンクリート官能評価>

下記のとおり調製した（練り上げた）コンクリートを目視で観察し、石の目

立ち具合を5段階評価で表して石とモルタルの付着性の指標とした。石の目立ち具合が大きい、すなわち、石とモルタルが分離して石が目立つものを、付着性が低いとする。付着性が高いものを5、低いものを1とした。

コンクリートの調製：

パン型コンクリートミキサーにて、表1の配合割合に従って、水、セメント（普通ポルトランドセメント、太平洋セメント（株）製）、粗骨材（青梅産硬質碎石、表乾比重＝2.65 g/cm³）、細骨材（大井川産陸砂、表乾比重＝2.62 g/cm³）、及び、上記実施例、比較例で得られた水硬性材料用添加剤をセメントに対して0.3重量部となる様に投入し、90秒間混練を行ってコンクリートを作成した。更にスランプ値が20±1 cmとなるように、減水剤として製造例1で得られたポリカルボン酸共重合体を添加した。なお、空気量は消泡剤であるオキシアルキレン系消泡剤を添加して3.0%未満となるように調整した。得られたコンクリートのスランプ値はJIS A 1150に従って測定した。

[0079] [表1]

	単位質量(kg/m ³)			
	水	セメント	粗骨材	細骨材
配合	189	450	644	1051

[0080] <Sievetestによる付着性の評価>

装置：4.85 mm目開きフルイ（JISZ8801）、モルタルフロー試験台（JISR5201）

装置の概要：4.85 mm目開きフルイ、受け皿、モルタルフロー試験台からなる。

評価方法：上記のとおり調製した（練り上げた）コンクリート1 kgを4.85 mmの目開きを有するフルイ上に均一の厚さとなる様に静かに手で置き、モルタルフロー試験台を用いて60回タッピングして振動を与えた。タッピング後に受け皿の上に落下したモルタルの重量よりタッピングによるモルタルのフルイ通過率（%）を算出した。エマルション未添加の系のフルイ通過率を100%としたときの、各々の系のフルイ通過率の比を求め付着性の

尺度と定義した。フルイ通過率比が小さいほど、石とモルタルが分離しづらくなると考えられるため、付着性が高いと評価することができる。

[0081] <結果>

結果を以下表2に記した。表2における単量体は、以下のとおりである。なお、上記のFoxの式(1)により重合性単量体成分のガラス転移温度(T_g)を算出するのに使用したそれぞれのホモポリマーの T_g 値を下記に()で示した。

2EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート (−70℃)

AA : アクリル酸 (95℃)

St : スチレン (100℃)

MMA : メチルメタクリレート (105℃)

[0082]

[表2]

	単量体組成比(質量%)	Tg(°C)	粒径(nm)	付着性	
				官能評価	Sieve test
実施例1	1段目 : 2EHA/St/MMA/AA=1.8/1/6.6/0.6 2段目 : 2EHA/St/MMA/AA=33.9/9.5/46.2/0.4	53.2 11.9	83	5	81%
実施例2	1段目 : 2EHA/St/MMA/AA=1.8/1/6.6/0.6 2段目 : 2EHA/MMA/AA=37.9/51.6/0.5	53.2 4.1	95	5	87%
実施例3	1段目 : 2EHA/St/MMA/AA=1.8/1/6.6/0.6 2段目 : 2EHA/MMA/AA=37.9/51.6/0.5	53.2 4.1	197	4	76%
比較例1	1段目 : 2EHA/St/MMA/AA=1.8/1/6.6/0.6 2段目 : 2EHA/MMA/AA=57/31.8/0.2	53.2 -28.7	88	1	99%

請求の範囲

- [請求項1] コア層と少なくとも1層のシェル層とを有するエマルション粒子を含み、該エマルション粒子は、コア層を構成する樹脂のガラス転移温度がシェル層を構成する樹脂の平均のガラス転移温度よりも高く、かつ、シェル層を構成する樹脂の平均のガラス転移温度が -15°C 以上であることを特徴とする水硬性材料用添加剤。
- [請求項2] 前記エマルション粒子は、コア層を構成する樹脂とシェル層を構成する樹脂の少なくともいずれかが（メタ）アクリル酸エステル由来の構造単位（a）を有することを特徴とする請求項1に記載の水硬性材料用添加剤。
- [請求項3] 前記エマルション粒子は、コア層を構成する樹脂とシェル層を構成する樹脂の少なくともいずれかが（メタ）アクリル酸（塩）由来の構造単位（b）を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の水硬性材料用添加剤。
- [請求項4] 前記水硬性材料用添加剤は、吹付けコンクリート用途に用いられることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の水硬性材料用添加剤。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の水硬性材料用添加剤と水硬性材料と骨材とを含むことを特徴とする水硬性材料組成物。
- [請求項6] 前記水硬性材料組成物は、更に減水剤を含むことを特徴とする請求項5に記載の水硬性材料組成物。
- [請求項7] 請求項1～4のいずれかに記載の水硬性材料用添加剤を水硬性材料とともに施工面に吹き付けて使用する方法。
- [請求項8] コア層と少なくとも1層のシェル層とを有するエマルション粒子を含む水硬性材料用添加剤を製造する方法であって、
該製造方法は、単量体成分を重合して、シェル層を構成する樹脂の平均のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する樹脂から構成されるコア層を形成する工程と、

単量体成分を重合して、平均のガラス転移温度が -15°C 以上である樹脂から構成されるシェル層を形成する工程とを含むことを特徴とする水硬性材料用添加剤の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C04B24/24 (2006.01) i, C04B24/26 (2006.01) i, C04B28/02 (2006.01) i,
C08F265/06 (2006.01) i

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)

Int.Cl. C04B24/24, C04B24/26, C04B28/02, C08F265/06

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 Y	JP 09-057191 A (DAI NIPPON TORYO CO., LTD.) 04 March 1997, claims, paragraphs [0018], [0024]- [0027], [0047]-[0051], tables 1-2 (Family: none)	1-2, 8 3-8
X Y	JP 2016-507623 A (BASF SE) 10 March 2016, claims, paragraphs [0002], [0026]-[0037], tables 1-2 & US 2015/0361208 A1, claims, paragraphs [0002], [0039]- [0048], tables 1-2 & WO 2014/122031 A1 & AU 2014214173 A & CN 104968628 A	1-2 3-8



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

"I" 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
14 November 2019 (14.11.2019)

Date of mailing of the international search report
26 November 2019 (26.11.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033755

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 09-110495 A (LION CORP.) 28 April 1997, paragraphs [0004]-[0008], [0026]-[0030] (Family: none)	3-8
Y	JP 11-152428 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 08 June 1999, paragraphs [0002], [0006]-[0027], [0034]-[0036], [0061]-[0064], [0079] (Family: none)	3-7
Y	JP 2000-290056 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 17 October 2000, claims, paragraphs [0061], [0078]-[0088] (Family: none)	3-7
A	JP 03-205333 A (LION CORP.) 06 September 1991, entire text & EP 405084 A2	1-8
A	JP 2009-528242 A (EVONIK RÖHM GMBH) 06 August 2009, entire text & JP 5473337 B2 & US 2007/0208107 A1 & WO 2007/099005 A1 & DE 102006009842 A & CN 101028970 A & CA 2644507 A & KR 10-2008-0102140 A & RU 2008138648 A & MX 2008011030 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B24/24(2006.01)i, C04B24/26(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i

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))

Int.Cl. C04B24/24, C04B24/26, C04B28/02, C08F265/06

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 Y	JP 09-057191 A (大日本塗料株式会社) 1997.03.04, 特許請求の範囲、[0018]、[0024]ー[0027]、[0047]ー[0051]、表1ー2 (ファミリーなし)	1ー2, 8 3ー8
X Y	JP 2016-507623 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 2016.03.10, 特許請求の範囲、[0002]、[0026]ー[0037]、表1ー2 & US 2015/0361208 A1, 請求の範囲、[0002]、[0039]ー[0048]、表1ー2 & WO 2014/122031 A1 & AU 2014214173 A & CN 104968628 A	1ー2 3ー8

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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

14.11.2019

国際調査報告の発送日

26.11.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

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)

有田 恭子

4 T

9540

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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
Y	JP 09-110495 A (ライオン株式会社) 1997. 04. 28, [0004]－[0008]、[0026]－[0030] (ファミリーなし)	3－8
Y	JP 11-152428 A (関西ペイント株式会社) 1999. 06. 08, [0002]、[0006]－[0027]、[0034]－[0036]、[0061]－[0064]、[0079] (ファミリーなし)	3－7
Y	JP 2000-290056 A (株式会社日本触媒) 2000. 10. 17, 特許請求の範囲、[0061]、[0078]－[0088] (ファミリーなし)	3－7
A	JP 03-205333 A (ライオン株式会社) 1991. 09. 06, 全文 & EP 405084 A2	1－8
A	JP 2009-528242 A (エボニック レーム ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2009. 08. 06, 全文 & JP 5473337 B2 & US 2007/0208107 A1 & WO 2007/099005 A1 & DE 102006009842 A & CN 101028970 A & CA 2644507 A & KR 10-2008-0102140 A & RU 2008138648 A & MX 2008011030 A	1－8