

(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
2009年11月19日(19.11.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/139328 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) C08F 216/14 (2006.01)
C04B 24/26 (2006.01) C08F 220/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/058672
- (22) 国際出願日: 2009年5月8日(08.05.2009)
- (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 2008-126684 2008年5月14日(14.05.2008) JP
特願 2008-128104 2008年5月15日(15.05.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 川畑 寛(KAWABATA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒内 Kanagawa (JP). 坂本 登(SAKAMOTO, Noboru) [JP/JP]; 〒5648512 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: 粉井 孝文(MOMII, Takafumi); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満6丁目1番2号 千代田ビル別館7階 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(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, SE, SI, SK, 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: METHOD FOR PRODUCING POLYCARBOXYLIC ACID COPOLYMER AND COPOLYMER COMPOSITION FOR CEMENT ADMIXTURE

(54) 発明の名称: ポリカルボン酸系共重合体の製造方法およびセメント混和剤用共重合体組成物

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a polycarboxylic acid copolymer containing a structural unit (I) derived from an unsaturated polyalkylene glycol ether monomer (a) and a structural unit (II) derived from an unsaturated carboxylic acid monomer (b), wherein polymerization of monomer components including the monomer (a) and the monomer (b) is carried out using a peroxide and a reducing agent in combination as polymerization initiators in the presence of a pH adjuster, while controlling the pH during the polymerization at 3 or less. Also disclosed is a copolymer composition for cement admixtures, which contains a polycarboxylic acid copolymer containing a structural unit (I) derived from an unsaturated polyalkylene glycol ether monomer (a) and a structural unit (II) derived from an unsaturated carboxylic acid monomer (b), and a non-polymerizable organic sulfonic acid having a molecular weight of not more than 300 and/or a salt thereof.

(57) 要約: 不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)と不飽和カルボン酸系単量体(b)由来の構造単位(II)とを含むポリカルボン酸系共重合体の製造方法であって、該単量体(a)と該単量体(b)とを含む単量体成分の重合を、過酸化剤と還元剤を重合開始剤として併用して、pH調整剤の存在下で重合中のpHを3以下に制御して行う方法、及び、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)と不飽和カルボン酸系単量体(b)由来の構造単位(II)とを含むポリカルボン酸系共重合体と、分子量300以下の非重合性の有機スルホン酸および/またはその塩とを含むセメント混和剤用共重合体組成物。

WO 2009/139328 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリカルボン酸系共重合体の製造方法およびセメント混和剤用共重合体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリカルボン酸系共重合体の製造方法に関する。詳細には、セメント混和剤用として好適なポリカルボン酸系共重合体の製造方法に関する。また、本発明は、セメント混和剤用共重合体組成物に関する。詳細には、セメント混和剤として好適な共重合体組成物に関する。

背景技術

[0002] セメント混和剤は、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物に広く用いられている。

[0003] セメント混和剤を用いると、セメント組成物の流動性を高めることが可能となり、セメント組成物を減水させることができる。この減水により、硬化物の強度や耐久性等を向上させることができる。

[0004] 近年、セメント混和剤として、ポリカルボン酸系共重合体を主成分とするセメント混和剤が提案されている。ポリカルボン酸系共重合体を主成分とするセメント混和剤（ポリカルボン酸系セメント混和剤）は、高い減水性能を発揮できる。

[0005] セメント混和剤に用いた場合に高い減水性能を発揮し得るポリカルボン酸系共重合体として、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構造単位と不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位とを含むポリカルボン酸系共重合体が知られている（特許文献 1～9 参照）。

[0006] しかし、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体は、例えば、対応するエステル系単量体に比べて、共重合性が低いという問題がある。このため、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構造単位と不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位とを含むポリカルボン酸系共重

合体を製造する際に、所望の共重合割合を有するポリカルボン酸系共重合体を得ようとする場合、全く得られないという問題や、たとえ得られても、重合体純分が低くなり重合体の品質が悪くなる、低濃度条件での重合が必要となり製造コストが高くなる、などの問題が生じ得る。また、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構造単位と不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位とを含むポリカルボン酸系共重合体をセメント混和剤に用いる場合、上記共重合性の低さに起因して、十分なセメント混和剤としての性能を発現できない。

[0007] また、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構造単位と不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位とを含むポリカルボン酸系共重合体を製造するための、これまでに報告されている共重合方法においては、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体について十分な共重合性を容易に発現できていない。したがって、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構造単位と不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位とを含むポリカルボン酸系共重合体を製造する際に、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体について十分な共重合性を容易に発現できるような技術が開発できれば、該共重合体の製造コストを低減できるだけでなく、従来にない高性能のセメント混和剤を提供しうるポリカルボン酸系共重合体を製造できる可能性がある。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2001-220417号公報
特許文献2：特開2007-119337号公報
特許文献3：国際公開第01/014438号パンフレット
特許文献4：国際公開第2003/040194号パンフレット
特許文献5：特開2006-248889号公報
特許文献6：特開2007-327067号公報
特許文献7：国際公開2006/129883号パンフレット

特許文献8：特開2001-220417号公報

特許文献9：特開2002-121055号公報

発明の概要

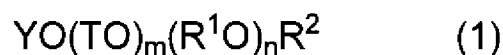
発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明の目的は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構造単位と不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位とを含むポリカルボン酸系共重合体を製造する方法であって、該共重合体の製造コストが低減され、しかも、従来にない高性能のセメント混和剤を提供しうる、ポリカルボン酸系共重合体の製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構造単位と不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位とを含むセメント混和剤用の共重合体組成物であって、従来にない高性能のセメント混和剤を提供しうる、セメント混和剤用共重合体組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明のポリカルボン酸系共重合体の製造方法は、
 一般式（1）で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）由来の構造単位（I）と一般式（2）で表される不飽和カルボン酸系単量体（b）由来の構造単位（I I）とを含むポリカルボン酸系共重合体の製造方法であって、
 該単量体（a）と該単量体（b）とを含む単量体成分の重合を、過酸化剤と還元剤を重合開始剤として併用して、pH調整剤の存在下で重合中のpHを3以下に制御して行う。

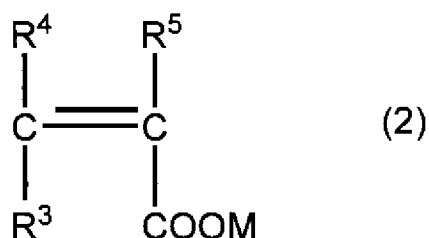
[化1]



（一般式（1）中、Yは炭素数2～8のアルケニル基を表す。Tは、同一ま

たは異なって、炭素数 1～5 のアルキレン基または炭素数 6～9 のアリール基を表す。R¹O は炭素数 2～18 のオキシアルキレン基の 1 種または 2 種以上を表す。m は 0 または 1 を表す。n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、n は 1～500 である。R² は水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基を表す。)

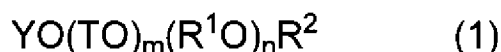
[化2]



(一般式 (2) 中、R³、R⁴、R⁵ は、同一または異なって、水素原子、メチル基、または -COOM 基を表す。M は、水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基、または有機アミン基を表す。)

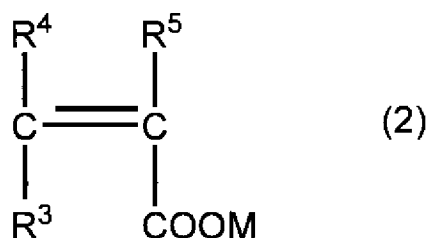
- [0011] 好ましい実施形態においては、上記 pH 調整剤が、有機スルホン酸および／またはその塩である。
- [0012] 好ましい実施形態においては、上記過酸化物が過酸化水素であり、上記還元剤が L-アスコルビン酸である。
- [0013] 好ましい実施形態においては、上記共重合体が、セメント混和剤用共重合体である。
- [0014] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物は、一般式 (1) で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来の構造単位 (I) と一般式 (2) で表される不飽和カルボン酸系単量体 (b) 由来の構造単位 (II) とを含むポリカルボン酸系共重合体と、分子量 300 以下の非重合性の有機スルホン酸および／またはその塩とを含む。

[化3]



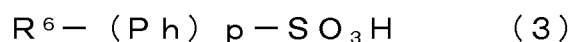
(一般式(1)中、Yは炭素数2～8のアルケニル基を表す。Tは、同一または異なって、炭素数1～5のアルキレン基または炭素数6～9のアリール基を表す。R¹Oは炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上を表す。mは0または1を表す。nはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、nは1～500である。R²は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。)

[化4]



(一般式(2)中、R³、R⁴、R⁵は、同一または異なって、水素原子、メチル基、または-COOM基を表す。Mは、水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基、または有機アミン基を表す。)

[0015] 好ましい実施形態においては、上記有機スルホン酸が、一般式(3)で表される化合物である。



(一般式(3)中、R⁶は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。Phはフェニレン基を表す。pは0または1を表す。)

[0016] 好ましい実施形態においては、上記一般式(3)で表される化合物が分子

量 250 以下の低分子化合物である。

[0017] 好ましい実施形態においては、上記一般式 (3) 中の R^6 が炭素数 1 または 2 のアルキル基である。

[0018] 好ましい実施形態においては、上記一般式 (1) 中の Y が炭素数 4 または 5 のアルケニル基である。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構造単位と不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位とを含むポリカルボン酸系共重合体を製造する方法であって、該共重合体の製造コストが低減され、しかも、従来にない高性能のセメント混和剤を提供しうる、ポリカルボン酸系共重合体の製造方法を提供することにある。

本発明によれば、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構造単位と不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位とを含むセメント混和剤用の共重合体組成物であって、従来にない高性能のセメント混和剤を提供しうる、セメント混和剤用共重合体組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0020] 《 1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法 》

本発明のポリカルボン酸系共重合体の製造方法は、

上記一般式 (1) で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来の構造単位 (I) と上記一般式 (2) で表される不飽和カルボン酸系単量体 (b) 由来の構造単位 (I I) とを含むポリカルボン酸系共重合体の製造方法である。本発明において、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) は 1 種のみ用いても良いし、2 種以上を併用しても良い。本発明において、不飽和カルボン酸系単量体 (b) は 1 種のみ用いても良いし、2 種以上を併用しても良い。

[0021] 本発明の製造方法で得られるポリカルボン酸系共重合体中の、上記構造単位 (I) と上記構造単位 (I I) との合計の含有割合は、好ましくは 10 ~ 100 質量%、より好ましくは 20 ~ 100 質量%、さらに好ましくは 30

～１００質量％である。本発明の製造方法で得られるポリカルボン酸系共重合体中の上記構造単位（Ⅰ）と上記構造単位（ⅠⅠ）との合計の含有割合が上記範囲内にあれば、高性能のセメント混和剤を提供しうるポリカルボン酸系共重合体を提供し得る。

[0022] 本発明の製造方法で得られるポリカルボン酸系共重合体中の、上記構造単位（Ⅰ）の含有割合は、好ましくは１０～９９質量％、より好ましくは２０～９９質量％、さらに好ましくは３０～９９質量％である。本発明の製造方法で得られるポリカルボン酸系共重合体中の上記構造単位（Ⅰ）の含有割合が上記範囲内にあれば、高性能のセメント混和剤を提供しうるポリカルボン酸系共重合体を提供し得る。

[0023] 本発明の製造方法で得られるポリカルボン酸系共重合体中の、上記構造単位（ⅠⅠ）の含有割合は、好ましくは１～９０質量％、より好ましくは１～８０質量％、さらに好ましくは１～７０質量％である。本発明の製造方法で得られるポリカルボン酸系共重合体中の上記構造単位（ⅠⅠ）の含有割合が上記範囲内にあれば、高性能のセメント混和剤を提供しうるポリカルボン酸系共重合体を提供し得る。

[0024] 一般式（１）中、Ｙは炭素数２～８のアルケニル基を表す。Ｙは、好ましくは、炭素数２～５のアルケニル基である。Ｙとしては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、３－ブテニル基、３－メチルー３－ブテニル基、３－メチルー２－ブテニル基、２－メチルー３－ブテニル基、２－メチルー２－ブテニル基、１，１－ジメチルー２－プロペニル基が挙げられる。これらの中でも、アリル基、メタリル基、３－メチルー３－ブテニル基が好ましい。

[0025] 一般式（１）中、Ｔは、同一または異なって、炭素数１～５のアルキレン基または炭素数６～９のアリール基を表す。

[0026] 一般式（１）中、ｍは０または１を表す。

[0027] 一般式（１）中、Ｒ^１Ｏは炭素数２～１８のオキシアルキレン基の１種または２種以上を表す。Ｒ^１Ｏは、好ましくは、炭素数２～８のオキシアルキレン

基の1種または2種以上であり、より好ましくは、炭素数2～4のオキシアルキレン基の1種または2種以上である。R¹Oとしては、例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシスチレン基が挙げられる。R¹Oの付加形式としては、例えば、ランダム付加、ブロック付加、交互付加が挙げられる。なお、親水性と疎水性とのバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましい。より具体的には、全オキシアルキレン基100モル%に対し、50モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90モル%以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましい。

[0028] 一般式(1)中、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、nは1～500である。nは、好ましくは2～300であり、より好ましくは5～300であり、さらに好ましくは10～300であり、特に好ましくは15～300であり、最も好ましくは20～300である。nが小さいほど、得られる重合体の親水性が低下して分散性能が低下するおそれがある。nが500を超えると、共重合反応性が低下するおそれがある。

[0029] 一般式(1)中、R²は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。

[0030] 一般式(2)中、R³、R⁴、R⁵は、同一または異なって、水素原子、メチル基、または-COOM基を表す。

[0031] 上記Mは、水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基、または有機アミン基を表す。

[0032] 上記一価金属原子としては、任意の適切な一価金属原子を採用し得る。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられる。

[0033] 上記二価金属原子としては、任意の適切な二価金属原子を採用し得る。例えば、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属原子等の二価の金属原子が挙げられる。

[0034] 有機アミン基としては、プロトン化された有機アミンであれば任意の適切な有機アミン基を採用し得る。有機アミン基としては、例えば、エタノールアミン基、ジエタノールアミン基、トリエタノールアミン基等のアルカノー

ルアミン基や、トリエチルアミン基が挙げられる。

[0035] 不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) としては、例えば、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール、2-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-1-オール等の不飽和アルコールにアルキレンオキシドを1~500モル付加した化合物が挙げられる。

[0036] 不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) としては、具体的には、例えば、ポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (3-メチル-2-ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (2-メチル-3-ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (2-メチル-2-ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (1, 1-ジメチル-2-プロペニル) エーテル、ポリエチレンポリプロピレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、1-プロポキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、シクロヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、1-オクチルオキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ノニルアルコキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ステアリルアルコキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ナフトキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテルが挙げられる。

[0037] 不飽和カルボン酸系単量体 (b) としては、例えば、不飽和モノカルボン酸系単量体 (b-1)、不飽和ジカルボン酸系単量体 (b-2) が挙げられる。不飽和カルボン酸系単量体 (b) としては、好ましくは、不飽和モノカ

ルボン酸系単量体（ $b-1$ ）である。

[0038] 不飽和モノカルボン酸系単量体（ $b-1$ ）としては、任意の適切な不飽和モノカルボン酸系単量体を採用し得る。不飽和モノカルボン酸系単量体（ $b-1$ ）としては、好ましくは、（メタ）アクリル酸系単量体が挙げられる。具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、およびこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩を挙げることができる。共重合性の点から、不飽和モノカルボン酸系単量体（ $b-1$ ）としては、より好ましくは、（メタ）アクリル酸および／またはこれらの塩（一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩など）が挙げられ、さらに好ましくは、アクリル酸および／またはこれらの塩（一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩など）が挙げられる。

[0039] 不飽和ジカルボン酸系単量体（ $b-2$ ）としては、任意の適切な不飽和ジカルボン酸系単量体を採用し得る。不飽和ジカルボン酸系単量体（ $b-2$ ）としては、具体的には、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、およびこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩を挙げることができる。不飽和ジカルボン酸系単量体（ $b-2$ ）としては、好ましくは、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、およびこれらの塩（一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩など）が挙げられ、より好ましくは、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、およびこれらの塩（一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩など）等の、 α ， β -不飽和ジカルボン酸系単量体が挙げられる。

[0040] 本発明においてポリカルボン酸系共重合体を製造するにあたって、重合に用いる単量体成分は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（ a ）および不飽和カルボン酸系単量体（ b ）以外に、任意の適切な、該単量体（ a ）および該単量体（ b ）と共重合可能な他の単量体（ c ）を含んでも良い。他の単量体（ c ）は１種のみ用いても良いし、２種以上を併用しても良い。

[0041] 他の単量体 (c) としては、具体的には、例えば、上記不飽和ジカルボン酸系単量体 (b-2) と炭素原子数 1~30 のアルコールとのハーフエステル、ジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸系単量体 (b-2) と炭素原子数 1~30 のアミンとのハーフアミド、ジアミド類；アルキル (ポリ) アルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸系単量体 (b-2) とのハーフエステル、ジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸系単量体 (b-2) と炭素原子数 2~18 のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数 2~500 のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル類；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、グリシジル (メタ) アクリレート、メチルクロトネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネート等の不飽和モノカルボン酸系単量体 (b-1) と炭素原子数 1~30 のアルコールとのエステル類；炭素数 1~30 のアルコールに炭素数 2~18 のアルキレンオキシドを 1~500 モル付加させたアルコキシ (ポリ) アルキレングリコールと (メタ) アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体 (b-1) とのエステル類；(ポリ) エチレングリコールモノメタクリレート、(ポリ) プロピレングリコールモノメタクリレート、(ポリ) ブチレングリコールモノメタクリレート等の、(メタ) アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体 (b-1) への炭素原子数 2~18 のアルキレンオキシドの 1~500 モル付加物類；マレアミド酸と炭素原子数 2~18 のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数 2~500 のポリアルキレングリコールとのハーフアミド類；トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、(ポリ) エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、(ポリ) エチレングリコール (ポリ) プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート等の (ポリ) アルキレングリコールジ (メタ) アクリレート類；ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート等の二官能 (メタ) アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、

ポリエチレングリコールジマレート等の（ポリ）アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、（メタ）アリルスルホネート、2-（メタ）アクリロキシエチルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4-（メタ）アクリロキシブチルスルホネート、（メタ）アクリルアミドメチルスルホン酸、（メタ）アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、およびそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩；メチル（メタ）アクリルアミド等の、不飽和モノカルボン酸系単量体（b-1）と炭素原子数1～30のアミンとのアミド類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレン等のビニル芳香族類；1, 4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 5-ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールモノ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールモノ（メタ）アクリレート類；ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン等のジエン類；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアルキルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド類；（メタ）アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等の不飽和シアン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類；（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸メチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類；（メタ）アリルアルコール、グリシジル（メタ）アリルエーテル等のアリル類；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の不飽

和アミノ化合物類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、等のビニルエーテル或いはアリルエーテル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンービスー（プロピルアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサンービスー（ジプロピレンアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサンー（１－プロピルー３－アクリレート）、ポリジメチルシロキサンー（１－プロピルー３－メタクリレート）、ポリジメチルシロキサンービスー（１－プロピルー３－アクリレート）、ポリジメチルシロキサンービスー（１－プロピルー３－メタクリレート）等のシロキサン誘導体；等が挙げられる。

[0042] 本発明のポリカルボン酸系共重合体の製造方法は、上記単量体（a）と上記単量体（b）とを含む単量体成分の重合を、過酸化物と還元剤を重合開始剤として併用して、pH調整剤の存在下で重合中のpHを3以下に制御して行う。

[0043] 上記単量体成分の重合は、任意の適切な方法で行い得る。例えば、溶液重合、塊状重合が挙げられる。溶液重合の方式としては、例えば、回分式、連続式が挙げられる。溶液重合で使用し得る溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族または脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物；等が挙げられる。

[0044] 上記単量体成分の重合の際には、連鎖移動剤を用い得る。連鎖移動剤を用いると、得られる共重合体の分子量調整が容易となる。

[0045] 上記連鎖移動剤としては、任意の適切な連鎖移動剤を採用し得る。具体的には、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール

酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、2-メルカプトエタンスルホン酸、n-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ブチルチオグリコレート等のチオール系連鎖移動剤；四塩化炭素、塩化メチレン、ブromoホルム、ブromotリクロロエタン等のハロゲン化合物；イソプロパノール等の第2級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸、およびその塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等）や、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸、およびその塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム等）の低級酸化物およびその塩；等が挙げられる。

[0046] 本発明の製造方法においては、過酸化物と還元剤を重合開始剤として併用する。

[0047] 上記過酸化物としては、任意の適切な過酸化物を採用し得る。例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のパーオキシド；等が挙げられる。

[0048] 上記還元剤としては、任意の適切な還元剤を採用し得る。例えば、モール塩に代表されるような鉄（II）、スズ（II）、チタン（III）、クロム（II）、V（II）、Cu（II）等の低原子価状態にある金属の塩類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン塩酸塩、ヒドラジン等のアミン化合物およびその塩；亜二チオン酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物；-SH基、-SO₂H基、-NHNH₂基、-COCH(OH)-基を含む有機化合物およびその塩；亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、メタ二亜硫酸塩等のアルカリ金属亜硫酸塩；次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、ヒド

ロ亜硫酸ナトリウム、次亜硝酸ナトリウム等の低級酸化物およびその塩；D-フルクトース、D-グルコース等の転化糖；チオウレア、二酸化チオウレア等のチオウレア化合物；L-アスコルビン酸（塩）、L-アスコルビン酸エステル、エリスルビン酸（塩）、エリスルビン酸エステル；等が挙げられる。

[0049] 上記過酸化物と上記還元剤との組合せとしては、水溶性の過酸化物と還元剤との組合せが好ましく、例えば、過酸化水素とL-アスコルビン酸との組合せ、過酸化水素とエリスルビン酸との組合せ、過酸化水素とモール塩との組合せ、過硫酸ナトリウムと亜硫酸水素ナトリウムとの組合せが挙げられる。本発明の効果を一層効果的に発現させることができる点で、特に好ましい組合せは、過酸化水素とL-アスコルビン酸との組合せである。

[0050] 上記過酸化物の使用量は、単量体成分の合計量に対して、好ましくは0.01～30モル%、より好ましくは0.1～20モル%、さらに好ましくは0.5～10モル%である。上記過酸化物の使用量が単量体成分の合計量に対して0.01モル%未満であると、未反応の単量体が多くなるおそれがある。上記過酸化物の使用量が単量体成分の合計量に対して30モル%を越えると、オリゴマー部分が多いポリカルボン酸が得られるおそれがある。

[0051] 上記還元剤の使用量は、上記過酸化物に対して、好ましくは0.1～500モル%、より好ましくは1～200モル%、さらに好ましくは10～100モル%である。上記還元剤の使用量が上記過酸化物に対して0.1モル%未満であると、活性ラジカルが十分に発生せず、未反応単量体が多くなるおそれがある。上記還元剤の使用量が上記過酸化物に対して500モル%を越えると、過酸化水素と反応せずに残存する還元剤が多くなるおそれがある。

[0052] 上記単量体成分の重合の際には、上記過酸化物と上記還元剤のうちの少なくとも一方が、常に反応系中に存在することが好ましい。具体的には、過酸化物と還元剤を同時に一括投入しないことが好ましい。過酸化物と還元剤を同時に一括投入すると、過酸化物と還元剤が急激に反応するため、投入直後に多量の反応熱が発生して反応制御が困難になり、しかも、その後急激にラ

ジカル濃度が減少するため、未反応の単量体成分が多量に残存するおそれがある。さらに、反応の初期と後半とにおいて、単量体成分に対するラジカル濃度が極端に異なるため、分子量分布が極端に大きくなり、得られる共重合体をセメント混和剤に用いた場合の性能が低下するおそれがある。したがって、例えば、過酸化物と還元剤の両者を滴下等により連続投入する方法や、分割投入する方法など、長時間かけて添加する方法を採用することが好ましい。なお、上記過酸化物と上記還元剤のうちの一方を投入してから、他方の投入を開始するまでの時間は、好ましくは5時間以内、より好ましくは3時間以内である。

[0053] 重合反応温度は、好ましくは30～90℃、より好ましくは35～85℃、さらに好ましくは40～80℃である。重合反応温度が上記範囲を外れると、重合率の低下や生産性の低下をもたらすおそれがある。

[0054] 重合時間は、好ましくは0.5～10時間、より好ましくは0.5～8時間、さらに好ましくは1～6時間である。重合時間が上記範囲を外れると、重合率の低下や生産性の低下をもたらすおそれがある。

[0055] 単量体成分の反応容器への投入方法としては、任意の適切な方法を採用し得る。例えば、全量を反応容器に初期に一括投入する方法、全量を反応容器に分割若しくは連続投入する方法、一部を反応容器に初期に投入し、残りを反応容器に分割若しくは連続投入する方法等が挙げられる。具体的には、単量体（a）の全量と単量体（b）の全量とを反応容器に連続投入する方法、単量体（a）の一部を反応容器に初期に投入し、単量体（a）の残りと単量体（b）の全量とを反応容器に連続投入する方法、単量体（a）の一部と単量体（b）の一部とを反応容器に初期に投入し、単量体（a）の残りと単量体（b）の残りとをそれぞれ反応容器に交互に数回に分けて分割投入する方法等が挙げられる。さらに、反応途中で各単量体の反応容器への投入速度を連続的又は段階的に変えて、各単量体の単位時間あたりの投入質量比を連続的又は段階的に変化させることにより、構成単位（I）と構成単位（II）との比率が異なる2種以上の共重合体を重合反応中に同時に合成するように

してもよい。

[0056] 本発明の製造方法においては、上記単量体成分の重合を、pH調整剤の存在下で重合中のpHを3以下に制御して行う。好ましくは重合中のpHを2～3に制御して行う。上記単量体成分の重合をpH調整剤の存在下で重合中のpHを3以下に制御して行うことにより、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体について十分な共重合性を容易に発現でき、製造するポリカルボン酸系共重合体の製造コストを低減でき、従来にない高性能のセメント混和剤を提供しうるポリカルボン酸系共重合体を製造できる。

[0057] 上記pH調整剤としては、例えば、リン酸および／またはその塩、有機スルホン酸および／またはその塩、塩酸および／またはその塩、硝酸および／またはその塩、硫酸および／またはその塩が挙げられる。これらの中でも、リン酸および／またはその塩、有機スルホン酸および／またはその塩、から選ばれる少なくとも1種が好ましく、添加量が少なくできる点で、有機スルホン酸および／またはその塩がより好ましい。

[0058] 塩としては、任意の適切な塩を採用し得る。例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩などが挙げられる。pH調整剤は1種のみ用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0059] 有機スルホン酸および／またはその塩としては、具体的には、例えば、パラトルエンスルホン酸および／またはその水和物、メタンスルホン酸および／またはその塩が挙げられる。

[0060] 上記pH調整剤の使用量は、単量体成分の総量に対し、好ましくは0.01～5質量%、より好ましくは0.05～4質量%、さらに好ましくは0.05～2.5質量%である。pH調整剤の使用量が多すぎると、重合中のpHが下がりすぎてしまい、不適当な重合条件となるおそれがある。また、上記の単量体成分の総量に対するpH調整剤の使用量の割合は、実質的に、得られる組成物中における、共重合体の質量に対するpH調整剤の質量割合と同じである。したがって、得られる組成物中における、共重合体の質量に対するpH調整剤の質量割合は、好ましくは0.01～5質量%、より好ましく

は0.05～4質量%、さらに好ましくは0.05～2.5質量%である。

[0061] 本発明の製造方法においては、上記単量体成分の重合をpH調整剤の存在下で重合中のpHを3以下に制御して行うが、重合後は、任意の適切なpHに調整して良い。高性能のセメント混和剤を提供するために、好ましくは、重合後に、pHを4～7に調整する。

[0062] 本発明の製造方法で得られるポリカルボン酸系共重合体は、質量平均分子量(M_w)が、好ましくは10000～300000、より好ましくは10000～100000、さらに好ましくは10000～80000である。質量平均分子量(M_w)が上記範囲内にあることにより、高性能のセメント混和剤を提供することができる。

[0063] 本発明の製造方法で得られるポリカルボン酸系共重合体は、セメント混和剤用共重合体として好適に使用できる。

[0064] 本発明の製造方法で得られるポリカルボン酸系共重合体をセメント混和剤用共重合体として用いる場合、得られるセメント混和剤中の該ポリカルボン酸系共重合体の含有割合は、好ましくは、5～100質量%、より好ましくは10～100質量%、さらに好ましくは15～100質量%である。本発明の効果を十分に発揮し得るからである。

[0065] 上記セメント混和剤は、本発明の製造方法で得られるポリカルボン酸系共重合体以外に、任意の適切なその他の成分を含んでいても良い。

[0066] 上記セメント混和剤は、任意の適切なセメント分散剤を1種または2種以上含有することが可能である。上記セメント分散剤を用いる場合、本発明の製造方法で得られるポリカルボン酸系共重合体と上記セメント分散剤との配合質量比(本発明のセメント混和剤/上記セメント分散剤)は、使用する上記セメント分散剤の種類、配合条件、試験条件等の違いによって一義的には決められないが、固形分換算での質量割合(質量%)として、好ましくは1～99/99～1、より好ましくは5～95/95～5、さらに好ましくは10～90/90～10である。

[0067] 本発明の製造方法で得られるポリカルボン酸系共重合体と併用し得る上記

セメント分散剤としては、例えば、下記のようなセメント分散剤が挙げられる。

- [0068] ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、メチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、アントラセ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；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；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；リグニンスルホン酸塩、変性リグニンスルホン酸塩等のリグニンスルホン酸塩系；ポリスチレンスルホン酸塩系；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。
- [0069] 特公昭59-18338号公報、特開平7-223852号公報に記載の、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を重合して得られる共重合体；特開平7-53645号公報、特開平8-208769号公報、特開平8-208770号公報に記載の、ポリエーテル化合物に不飽和カルボン酸系単量体をグラフト重合した親水性グラフト重合体等の、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。
- [0070] 上記セメント混和剤は、任意の適切なセメント添加剤（セメント添加材）を含有し得る。例えば、水溶性高分子物質、高分子エマルジョン、硬化遅延剤、早強剤・促進剤、消泡剤、AE剤、防水剤、防錆剤、ひび割れ低減剤、膨張剤、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、防カビ剤などが挙げられる。
- [0071] 上記に挙げたようなセメント添加剤（セメント添加材）は、1種のみ用いても良いし、2種以上を併用しても良い。
- [0072] 上記セメント混和剤の、特に好適な実施形態としては、下記の（1）～（7）が挙げられる。
- [0073] （1）＜1＞上記セメント混和剤、および、＜2＞オキシアルキレン系消

泡剤の、2成分を必須とする組み合わせ。オキシアルキレン系消泡剤としては、例えば、ポリオキシアルキレン類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアセチレンエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類が挙げられ、好ましくはポリオキシアルキレンアルキルアミン類である。なお、＜2＞オキシアルキレン系消泡剤の配合質量比は、＜1＞上記セメント混和剤に対して、0.01～20質量%の範囲が好ましい。

[0074] (2) ＜1＞上記セメント混和剤、＜2＞オキシアルキレン系消泡剤、および、＜3＞AE剤の、3成分を必須とする組み合わせ。オキシアルキレン系消泡剤としては、例えば、ポリオキシアルキレン類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアセチレンエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類が挙げられ、好ましくはポリオキシアルキレンアルキルアミン類である。なお、＜2＞オキシアルキレン系消泡剤の配合質量比は、＜1＞上記セメント混和剤に対して、0.01～20質量%の範囲が好ましい。また、＜3＞AE剤の配合質量比は、＜1＞上記セメント混和剤に対して、0.001～2質量%の範囲が好ましい。

[0075] (3) ＜1＞上記セメント混和剤、＜2＞炭素原子数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖を有する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と、（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を重合して得られる共重合体（例えば、特公昭59-18338号公報、特開平7-223852号公報に記載）、および、＜3＞オキシアルキレン系消泡剤の、3成分を必須とする組み合わせ。オキシアルキレン系消泡剤としては、例えば、ポリオキシアルキレン類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアセチレンエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類が挙げられ、好ましくはポリオキシアルキレンアルキルアミン類である。なお、＜1＞上記セメント混和剤と＜2＞共重合体の配合比は、＜1＞上記セメント混和剤／＜2＞共重合体の質量比で、好

ましくは5/95～95/5、より好ましくは10/90～90/10である。また、＜3＞オキシアルキレン系消泡剤の配合質量比は、＜1＞上記セメント混和剤と＜2＞共重合体の合計量に対して、0.01～20質量%の範囲が好ましい。

[0076] (4) ＜1＞上記セメント混和剤、および、＜2＞分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤の、2成分を必須とする組み合わせ。スルホン酸系分散剤としては、例えば、リグニンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、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アミノスルホン酸系分散剤が挙げられる。なお、＜1＞上記セメント混和剤と＜2＞スルホン酸系分散剤の配合比は、＜1＞上記セメント混和剤/＜2＞スルホン酸系分散剤の質量比で、好ましくは5/95～95/5、より好ましくは10/90～90/10である。

[0077] (5) ＜1＞上記セメント混和剤、および、＜2＞材料分離低減剤の、2成分を必須とする組み合わせ。材料分離低減剤としては、例えば、非イオン性セルロースエーテル類等の各種増粘剤、部分構造として炭素数4～30の炭化水素鎖からなる疎水性置換基と炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖とを有する化合物が挙げられる。なお、＜1＞上記セメント混和剤と＜2＞材料分離低減剤の配合比は、＜1＞上記セメント混和剤/＜2＞材料分離低減剤の質量比で、好ましくは10/90～99.99/0.01、より好ましくは50/50～99.9/0.1である。この組み合わせのセメント混和剤は、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフレベリング剤として好適である。

[0078] (6) ＜1＞上記セメント混和剤、および、＜2＞遅延剤の、2成分を必須とする組み合わせ。遅延剤としては、例えば、グルコン酸（塩）、クエン酸（塩）等のオキシカルボン酸類、グルコース等の糖類、ソルビトール等の糖アルコール類、アミノトリ（メチレンホスホン酸）等のホスホン酸類が挙

げられ、好ましくはオキシカルボン酸類である。なお、＜１＞上記セメント混和剤と＜２＞遅延剤の配合比は、＜１＞上記セメント混和剤／＜２＞遅延剤の質量比で、好ましくは５０／５０～９９．９／０．１、より好ましくは７０／３０～９９／１である。

[0079] （７）＜１＞上記セメント混和剤、および、＜２＞促進剤の、２成分を必須とする組み合わせ。促進剤としては、例えば、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム等の可溶性カルシウム塩類、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物類、チオ硫酸塩、ギ酸およびギ酸カルシウム等のギ酸塩類等が挙げられる。なお、＜１＞上記セメント混和剤と＜２＞促進剤の配合比は、＜１＞上記セメント混和剤／＜２＞促進剤の質量比で、好ましくは１０／９０～９９．９／０．１、より好ましくは２０／８０～９９／１である。

[0080] 本発明の製造方法で得られるポリカルボン酸系共重合体を用いたセメント混和剤は、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物に添加して用いることができる。

[0081] 上記セメント組成物は、任意の適切なセメント組成物を採用し得る。例えば、セメント、水、骨材、消泡剤を含むものが挙げられる。

[0082] 上記セメントとしては、任意の適切なセメントを採用し得る。例えば、ポルトランドセメント（普通、早強、超早強、中庸熱、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形）、各種混合セメント（高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント）、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント（１クリンカー速硬性セメント、２クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント）、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント（低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ビーライト高含有セメント）、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント（都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を原料として製造されたセメント）が挙げられる。さらに、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、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏が添加されていても良い。

- [0083] 上記骨材としては、任意の適切な骨材を採用し得る。例えば、砂利、碎石、水砕スラグ、再生骨材が挙げられる。また、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も使用可能である。
- [0084] 上記消泡剤としては、任意の適切な消泡剤を採用し得る。例えば、特許第3683176号の段落0041～0042に記載の消泡剤が挙げられる。
- [0085] 上記セメント組成物における、コンクリート1m³当たりの配合量および単位水量は、例えば、高耐久性、高強度のコンクリートを製造するためには、好ましくは、単位水量が100～185kg/m³、水／セメント比が10～70質量%であり、より好ましくは、単位水量が120～175kg/m³、水／セメント比が20～65質量%である。
- [0086] セメント組成物に上記セメント混和剤を添加する際の添加量としては、セメントの全量を100質量%とした場合、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.05～8質量%、さらに好ましくは0.1～5質量%である。上記添加量が0.01質量%未満であると、セメント組成物としての性能に劣るおそれがある。上記添加量が10質量%を超えると、経済性に劣るおそれがある。
- [0087] 上記セメント組成物は、上記各成分を、任意の適切な方法で配合して調整すれば良い。例えば、ミキサー中で混練する方法が挙げられる。
- [0088] 《2. セメント混和剤用共重合体組成物》

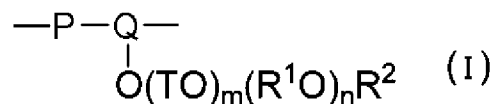
本発明のセメント混和剤用共重合体組成物は、上記一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)と上記一般式(2)で表される不飽和カルボン酸系単量体(b)由来の構造単位(II)とを含むポリカルボン酸系共重合体と、分子量300以下の非重合性の有機スルホン酸および／またはその塩とを含む。

- [0089] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物に含まれるポリカルボン酸系共重合体中には、上記一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)が1種のみ含まれていても

良いし、2種以上含まれていても良い。本発明におけるポリカルボン酸系共重合体中には、上記一般式(2)で表される不飽和カルボン酸系単量体(b)由来の構造単位(I I)が1種のみ含まれていても良いし、2種以上含まれていても良い。

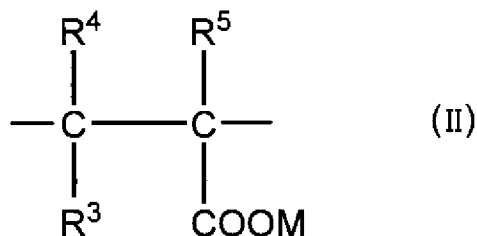
[0090] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物に含まれるポリカルボン酸系共重合体中の、上記一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)とは、具体的には、上記一般式(1)中のYが有する重合性不飽和二重結合が重合によって開裂して単結合となった構造単位である。例えば、YをP=Q-で表した場合、上記一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)は一般式(I)で表される。

[化5]



[0091] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物に含まれるポリカルボン酸系共重合体中の、上記一般式(2)で表される不飽和カルボン酸系単量体(b)由来の構造単位(I I)とは、具体的には、一般式(I I)で表される。

[化6]



(一般式(I I)中、R³、R⁴、R⁵は、同一または異なって、水素原子、メチル基、または—COOM基を表す。Mは、水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基、または有機アミン基を表す。)

- [0092] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物に含まれるポリカルボン酸系共重合体中の、上記構造単位（I）と上記構造単位（I I）との合計の含有割合は、好ましくは10～100質量%、より好ましくは20～100質量%、さらに好ましくは30～100質量%である。本発明におけるポリカルボン酸系共重合体中の上記構造単位（I）と上記構造単位（I I）との合計の含有割合が上記範囲内にあれば、高性能のセメント混和剤を提供しうるポリカルボン酸系共重合体を提供し得る。
- [0093] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物に含まれるポリカルボン酸系共重合体中の、上記構造単位（I）の含有割合は、好ましくは10～99質量%、より好ましくは20～99質量%、さらに好ましくは30～99質量%である。本発明におけるポリカルボン酸系共重合体中の上記構造単位（I）の含有割合が上記範囲内にあれば、高性能のセメント混和剤を提供しうるポリカルボン酸系共重合体を提供し得る。
- [0094] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物に含まれるポリカルボン酸系共重合体中の、上記構造単位（I I）の含有割合は、好ましくは1～90質量%、より好ましくは1～80質量%、さらに好ましくは1～70質量%である。本発明におけるポリカルボン酸系共重合体中の上記構造単位（I I）の含有割合が上記範囲内にあれば、高性能のセメント混和剤を提供しうるポリカルボン酸系共重合体を提供し得る。
- [0095] 一般式（1）中のY、T、m、R¹O、n、R²については、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明したものと同様である。
- [0096] 一般式（2）中のR³、R⁴、R⁵については、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明したものと同様である。
- [0097] 不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）については、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明したものと同様である。
- [0098] 不飽和カルボン酸系単量体（b）については、上記の《1. ポリカルボン

酸系共重合体の製造方法》の項目において説明したものと同様である。

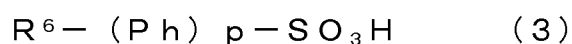
[0099] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物を製造するにあたって、重合に用いる単量体成分は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）および不飽和カルボン酸系単量体（b）以外に、任意の適切な、該単量体（a）および該単量体（b）と共重合可能な他の単量体（c）を含んでも良い。他の単量体（c）は1種のみ用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0100] 他の単量体（c）については、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明したものと同様である。

[0101] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物に含まれるポリカルボン酸系共重合体は、質量平均分子量（M_w）が、好ましくは10000～30000、より好ましくは10000～100000、さらに好ましくは10000～80000である。質量平均分子量（M_w）が上記範囲内にあることにより、高性能のセメント混和剤用共重合体組成物を提供することができる。

[0102] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物は、分子量300以下の非重合性の有機スルホン酸および／またはその塩を含む。分子量300以下の非重合性の有機スルホン酸および／またはその塩としては、任意の適切な分子量300以下の非重合性の有機スルホン酸および／またはその塩を採用し得る。塩としては、任意の適切な塩を採用し得る。例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩などが挙げられる。分子量300以下の非重合性の有機スルホン酸および／またはその塩は1種のみ用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0103] 上記有機スルホン酸は、好ましくは、一般式（3）で表される化合物である。



（一般式（3）中、R⁶は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。

P hはフェニレン基を表す。pは0または1を表す。)

- [0104] 本発明の効果をより一層発現するため、上記一般式(3)で表される化合物は、好ましくは、分子量250以下の低分子化合物である。より好ましくは、分子量200以下の低分子化合物である。
- [0105] 本発明の効果をより一層発現するため、上記一般式(3)中のR⁶は、好ましくは、炭素数1または2のアルキル基である。具体的には、例えば、メチル基、エチル基が挙げられる。
- [0106] 本発明の効果をより一層発現するため、上記一般式(1)中のYは、炭素数4または5のアルケニル基である。
- [0107] 分子量300以下の非重合性の有機スルホン酸および／またはその塩としては、具体的には、例えば、パラトルエンスルホン酸および／またはその水和物、メタンスルホン酸および／またはその塩が挙げられる。
- [0108] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物中の分子量300以下の非重合性の有機スルホン酸および／またはその塩の含有割合は、本発明のセメント混和剤用共重合体組成物に含まれるポリカルボン酸系共重合体に対して、好ましくは0.01～5質量%、より好ましくは0.05～4質量%、さらに好ましくは0.05～2.5質量%である。本発明のセメント混和剤用共重合体組成物中の分子量300以下の非重合性の有機スルホン酸および／またはその塩の含有割合が上記範囲内にあることによって、従来にない高性能のセメント混和剤を提供しうる、セメント混和剤用共重合体組成物を提供することができる。
- [0109] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物は、任意の適切な方法によって製造し得る。好ましくは、上記単量体(a)と上記単量体(b)とを含む単量体成分の重合を、過酸化物と還元剤を重合開始剤として併用して、分子量300以下の非重合性の有機スルホン酸および／またはその塩を必須に含むpH調整剤の存在下で重合中のpHを3以下に制御して行う。
- [0110] 上記単量体成分の重合は、任意の適切な方法で行い得る。例えば、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明した方法

が挙げられる。

- [0111] 上記単量体成分の重合の際には、連鎖移動剤を用い得る。連鎖移動剤を用いると、得られる共重合体の分子量調整が容易となる。
- [0112] 上記連鎖移動剤としては、任意の適切な連鎖移動剤を採用し得る。具体的には、例えば、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明した連鎖移動剤が挙げられる。
- [0113] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物を製造する際には、過酸化物と還元剤を重合開始剤として併用することが好ましい。
- [0114] 上記過酸化物としては、任意の適切な過酸化物を採用し得る。例えば、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明した過酸化物が挙げられる。
- [0115] 上記還元剤としては、任意の適切な還元剤を採用し得る。例えば、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明した還元剤が挙げられる。
- [0116] 上記過酸化物と上記還元剤との組合せについては、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明したものと同様である。
- [0117] 上記過酸化物の使用量については、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明したものと同様である。
- [0118] 上記還元剤の使用量については、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明したものと同様である。
- [0119] 上記単量体成分の重合の際には、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目における説明と同様に、上記過酸化物と上記還元剤のうちの少なくとも一方が、常に反応系中に存在することが好ましい。
- [0120] 重合反応温度については、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明したものと同様である。
- [0121] 重合時間については、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明したものと同様である。
- [0122] 単量体成分の反応容器への投入方法としては、任意の適切な方法を採用し

得る。例えば、上記の《 1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法 》の項目において説明した方法が挙げられる。

[0123] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物を製造する際には、上記単量体成分の重合を、分子量 300 以下の非重合性の有機スルホン酸および／またはその塩を必須に含む pH 調整剤の存在下で重合中の pH を 3 以下に制御して行うことが好ましい。好ましくは重合中の pH を 2～3 に制御して行う。上記単量体成分の重合を pH 調整剤の存在下で重合中の pH を 3 以下に制御して行うことにより、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体について十分な共重合性を容易に発現でき、製造するポリカルボン酸系共重合体の製造コストを低減でき、従来にない高性能のセメント混和剤を提供するセメント混和剤用共重合体組成物を製造できる。

[0124] 上記 pH 調整剤としては、分子量 300 以下の非重合性の有機スルホン酸および／またはその塩を必須に含む pH 調整剤であれば、任意の適切な pH 調整剤を採用し得る。分子量 300 以下の非重合性の有機スルホン酸および／またはその塩としては、例えば、前述した化合物が挙げられる。分子量 300 以下の非重合性の有機スルホン酸および／またはその塩以外の pH 調整剤としては、例えば、リン酸および／またはその塩、塩酸および／またはその塩、硝酸および／またはその塩、硫酸および／またはその塩が挙げられる。塩としては、任意の適切な塩を採用し得る。例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩などが挙げられる。pH 調整剤は 1 種のみ用いても良いし、2 種以上を併用しても良い。

[0125] 上記 pH 調整剤の使用量については、上記の《 1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法 》の項目において説明したものと同様である。

[0126] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物を製造する際には、上記単量体成分の重合を分子量 300 以下の非重合性の有機スルホン酸および／またはその塩を必須に含む pH 調整剤の存在下で重合中の pH を 3 以下に制御して行うことが好ましいが、重合後は、任意の適切な pH に調整して良い。高性能のセメント混和剤を提供するために、好ましくは、重合後に、pH を 4～

7に調整する。

- [0127] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリカルボン酸系共重合体および分子量300以下の非重合性の有機スルホン酸および／またはその塩以外の、任意の適切な成分を含んでも良い。
- [0128] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物は、必要に応じて任意の適切な成分と併せて、セメント混和剤とすることができる。
- [0129] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物と併せてセメント混和剤とすることができる成分としては、例えば、セメント分散剤が挙げられる。セメント分散剤を用いる場合、本発明のセメント混和剤用共重合体組成物と上記セメント分散剤との配合質量比（本発明のセメント混和剤用共重合体組成物／上記セメント分散剤）は、使用する上記セメント分散剤の種類、配合条件、試験条件等の違いによって一義的には決められないが、固形分換算での質量割合（質量％）として、好ましくは1～99／99～1、より好ましくは5～95／95～5、さらに好ましくは10～90／90～10である。セメント分散剤は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。
- [0130] 上記セメント分散剤としては、例えば、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明したセメント分散剤が挙げられる。
- [0131] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物と併せてセメント混和剤とすることができる成分としては、セメント分散剤以外に、例えば、水溶性高分子物質、高分子エマルジョン、硬化遅延剤、早強剤・促進剤、消泡剤、AE剤、防水剤、防錆剤、ひび割れ低減剤、膨張剤、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、防カビ剤などの、セメント添加剤（セメント添加材）が挙げられる。
- [0132] 上記に挙げたようなセメント添加剤（セメント添加材）は、1種のみ用いても良いし、2種以上を併用しても良い。
- [0133] 本発明のセメント混和剤用共重合体組成物から得られるセメント混和剤は、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物に添加し

て用いることができる。

[0134] 上記セメント組成物は、任意の適切なセメント組成物を採用し得る。例えば、セメント、水、骨材、消泡剤を含むものが挙げられる。

[0135] 上記セメントとしては、任意の適切なセメントを採用し得る。例えば、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明したセメントが挙げられる。

[0136] 上記骨材としては、任意の適切な骨材を採用し得る。例えば、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明した骨材が挙げられる。

[0137] 上記消泡剤としては、任意の適切な消泡剤を採用し得る。例えば、特許第3683176号の段落0041～0042に記載の消泡剤が挙げられる。

[0138] 上記セメント組成物における、コンクリート1m³当たりの配合量および単位水量については、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明したものと同様である。

[0139] セメント組成物に上記セメント混和剤を添加する際の添加量については、上記の《1. ポリカルボン酸系共重合体の製造方法》の項目において説明したものと同様である。

[0140] 上記セメント組成物は、上記各成分を、任意の適切な方法で配合して調整すれば良い。例えば、ミキサー中で混練する方法が挙げられる。

実施例

[0141] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例には限定されない。なお、特に明記しない限り、実施例における部および%は質量基準である。

[0142] <質量平均分子量>

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

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

カラム：T S K g e l ガードカラム（内径6. 0×40mm）+G40

00SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL（各内径7.8×300mm）

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

溶離液：アセトニトリル／酢酸ナトリウム（50mM）イオン交換水溶液＝40／60（容積％）の混合溶液に酢酸を加えてpH6.0に調整したもの

流量：1.0ml／分

カラム・検出器温度：40℃

測定時間：45分

試料液注入量：100μl（試料濃度0.5質量％の溶離液溶液）

GPC標準サンプル：東ソー（株）製ポリエチレングリコール Mp＝272500、219300、107000、50000、24000、11840、6450、4250、1470の9点を使用

検量線：上記ポリエチレングリコールのMp値を用いて3次式で作成

[0143] <コンクリート試験>

（1）使用材料

セメント：太平洋セメント

粗骨材：青梅産碎石

細骨材：小笠山産／千葉県君津産山砂

（2）単位量（kg／m³）

W／C＝52

s／a＝49.0

空気＝45.0

水＝166.0

セメント＝320.0

石＝942.0

砂＝846

(3) 使用ミキサー：太平洋機工、TM55（55リットル強制練パン型ミキサー）、練り量30リットル

(4) 試験方法

AE剤としてMA202（ポゾリス物産）をセメントに対し0.0015%配合した。細骨材とセメントをミキサーに投入し、10秒間空練りを行い、次いで、セメント混和剤込みの水、粗骨材を投入し、90秒間混練を行った後、コンクリートを排出した。得られたコンクリートのスランプ値、スランプフロー値、空気量は、日本工業規格（JIS A1101、1128、6204）に準拠して測定した。

[0144] 〔実施例1〕

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水343.1g、3-メチルー3-ブテン-1-オールのエチレンオキシド50モル付加体（ポリエチレングリコールを6.7質量%含む）857.12g、pH調整剤として15%のパラトルエンスルホン酸1水和物水溶液30.89gを仕込み（pH=2.7、21℃）、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で58℃に昇温した後、2%過酸化水素水37.9gを投入した。温度が58℃で安定した後、アクリル酸53.3gを水13.3gに溶解させた水溶液を3時間かけて滴下した。アクリル酸水溶液を滴下し始めると同時に、L-アスコルビン酸1.0g、2-メルカプトプロピオン酸1.9gを水161.6gに溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続き58℃を維持し、重合反応を完結させた。重合反応中のpHは3以下を維持していた。そして、冷却後（pH=2.8、21.4℃）、30%NaOH水溶液でpH=6まで中和した。

得られた共重合体組成物（1）は、共重合体（1P）と非重合性の有機スルホン酸（塩）（1S）を含んでいた。共重合体（1P）のGPCを測定したところ、モノマー（ $M_w=2289$ ）相当分のピークを除いたポリマー分の質量平均分子量は34000、ポリマー分の含有割合は82.9%であった。結果を表1に示す。

得られた共重合体組成物（１）をセメント混和剤として用い、コンクリート試験を行った。結果を表２に示す。

[0145] 〔実施例２〕

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水 339.9 g、３－メチルー３－ブテンー１－オールのエチレンオキシド 50 モル付加体（ポリエチレングリコールを 6.7 質量％含む） 849.9 g、pH 調整剤として 15％のパラトルエンスルホン酸 1 水和物水溶液 30.93 g を仕込み（pH=2.7、20℃）、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 58℃に昇温した後、2％過酸化水素水 41.2 g を投入した。温度が 58℃で安定した後、アクリル酸 60.5 g を水 15.1 g に溶解させた水溶液を 3 時間かけて滴下した。アクリル酸水溶液を滴下し始めると同時に、Ｌ－アスコルビン酸 1.1 g、２－メルカプトプロピオン酸 2.9 g を水 159.2 g に溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続き 58℃を維持し、重合反応を完結させた。重合反応中の pH は 3 以下を維持していた。そして、冷却後（pH=2.7、21.6℃）、30％NaOH 水溶液で pH=6 まで中和した。

得られた共重合体組成物（２）は、共重合体（２P）と非重合性の有機スルホン酸（塩）（２S）を含んでいた。共重合体（２P）のGPCを測定したところ、モノマー（ $M_w=2289$ ）相当分のピークを除いたポリマー分の質量平均分子量は 37000、ポリマー分の含有割合は 84.3％であった。結果を表１に示す。

得られた共重合体組成物（２）をセメント混和剤として用い、コンクリート試験を行った。結果を表２に示す。

[0146] 〔実施例３〕

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水 343.1 g、３－メチルー３－ブテンー１－オールのエチレンオキシド 50 モル付加体（ポリエチレングリコールを 6.7 質量％含む） 829.7 g、pH 調整剤として 15％のパラトルエンスルホン酸 1 水和物

水溶液 31.2 g を仕込み (pH = 2.6、21°C)、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 58°C に昇温した後、2%過酸化水素水 50.4 g を投入した。温度が 58°C で安定した後、アクリル酸 80.6 g を水 20.1 g に溶解させた水溶液を 3 時間かけて滴下した。アクリル酸水溶液を滴下し始めると同時に、L-アスコルビン酸 1.3 g、2-メルカプトプロピオン酸 2.7 g を水 156.9 g に溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続き 58°C を維持し、重合反応を完結させた。重合反応中の pH は 3 以下を維持していた。そして、冷却後 (pH = 2.6、26.0°C)、30% NaOH 水溶液で pH = 6 まで中和した。

得られた共重合体組成物 (3) は、共重合体 (3P) と非重合性の有機スルホン酸 (塩) (3S) を含んでいた。共重合体 (3P) の GPC を測定したところ、モノマー ($M_w = 2289$) 相当分のピークを除いたポリマー分の質量平均分子量は 36500、ポリマー分の含有割合は 88.7% であった。結果を表 1 に示す。

[0147] [実施例 4]

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水 339.9 g、2-メチルー2-プロペン-1-オールのエチレンオキシド 50 モル付加体 849.9 g、pH 調整剤として 15% のパラトルエンスルホン酸 1 水和物水溶液 30.93 g を仕込み (pH = 2.4、27°C)、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 58°C に昇温した後、2%過酸化水素水 41.2 g を投入した。温度が 58°C で安定した後、アクリル酸 60.5 g を水 15.1 g に溶解させた水溶液を 3 時間かけて滴下した。アクリル酸水溶液を滴下し始めると同時に、L-アスコルビン酸 1.1 g、2-メルカプトプロピオン酸 2.9 g を水 159.2 g に溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続き 58°C を維持し、重合反応を完結させた。重合反応中の pH は 3 以下を維持していた。そして、冷却後 (pH = 2.7、21°C)、30% NaOH 水溶液で pH = 6 まで中和した。

得られた共重合体組成物（４）は、共重合体（４Ｐ）と非重合性の有機スルホン酸（塩）（４Ｓ）を含んでいた。共重合体（４Ｐ）のGPCを測定したところ、モノマー（ $M_w = 2274$ ）相当分のピークを除いたポリマー分の質量平均分子量は36500、ポリマー分の含有割合は83.7%であった。結果を表1に示す。

[0148] 〔実施例５〕

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水294.1g、アリルアルコールのエチレンオキシド50モル付加体（ポリエチレングリコールを5.0質量%含む）605.3g、pH調整剤として15%のパトルエンスルホン酸1水和物水溶液30.0gを仕込み（pH=2.5、27℃）、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で58℃に昇温した後、2%過酸化水素水39.0gを投入した。温度が58℃で安定した後、アクリル酸63.3gを水15.8gに溶解させた水溶液を3時間かけて滴下した。アクリル酸水溶液を滴下し始めると同時に、Ｌ－アスコルビン酸1.0g、２－メルカプトプロピオン酸2.2gを水156.4gに溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続き58℃を維持し、重合反応を完結させた。重合反応中のpHは3以下を維持していた。そして、冷却後（pH=2.6、21.4℃）、30%NaOH水溶液でpH=6まで中和した。

得られた共重合体組成物（５）は、共重合体（５Ｐ）と非重合性の有機スルホン酸（塩）（５Ｓ）を含んでいた。共重合体（５Ｐ）のGPCを測定したところ、モノマー（ $M_w = 2260$ ）相当分のピークを除いたポリマー分の質量平均分子量は37500、ポリマー分の含有割合は67.8%であった。結果を表1に示す。

[0149] 〔実施例６〕

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水343.1g、３－メチルー３－ブテンー１－オールのエチレンオキシド50モル付加体（ポリエチレングリコールを6.7質量%含む）

857.12 g、pH調整剤として7.5%のメタンスルホン酸水溶液30.89 gを仕込み（pH=2.5、27℃）、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で58℃に昇温した後、2%過酸化水素水37.9 gを投入した。温度が58℃で安定した後、アクリル酸53.3 gを水13.3 gに溶解させた水溶液を3時間かけて滴下した。アクリル酸水溶液を滴下し始めると同時に、L-アスコルビン酸1.0 g、2-メルカプトプロピオン酸1.9 gを水161.6 gに溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続き58℃を維持し、重合反応を完結させた。重合反応中のpHは3以下を維持していた。そして、冷却後（pH=2.7、21.4℃）、30%NaOH水溶液でpH=6まで中和した。

得られた共重合体組成物（6）は、共重合体（6P）と非重合性の有機スルホン酸（塩）（6S）を含んでいた。共重合体（6P）のGPCを測定したところ、モノマー（ $M_w=2289$ ）相当分のピークを除いたポリマー分の質量平均分子量は34500、ポリマー分の含有割合は82.5%であった。結果を表1に示す。

[0150] [実施例7]

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水58.7 g、2-メチルー2-プロペン-1-オールのエチレンオキシド150モル付加体234.8 g、pH調整剤として15%のパラトルエンスルホン酸1水和物水溶液11.0 gを仕込み（pH=2.5、27℃）、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で58℃に昇温した後、2%過酸化水素水16.8 gを投入した。温度が58℃で安定した後、アクリル酸12.7 gを水7.2 gに溶解させた水溶液を3時間かけて滴下した。アクリル酸水溶液を滴下し始めると同時に、L-アスコルビン酸0.9 g、2-メルカプトプロピオン酸0.8 gを水43.3 gに溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続き58℃を維持し、重合反応を完結させた。重合反応中のpHは3以下を維持していた。そして、冷却後（pH=2.7、20.5℃）、30%NaOH水溶液でpH

＝6まで中和した。

得られた共重合体組成物（7）は、共重合体（7P）と非重合性の有機スルホン酸（塩）（7S）を含んでいた。共重合体（7P）のGPCを測定したところ、モノマー（ $M_w = 6680$ ）相当分のピークを除いたポリマー分の質量平均分子量は48040、ポリマー分の含有割合は83.9%であった。結果を表1に示す。

[0151] [比較例1]

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水343.1g、3-メチルー3-ブテン-1-オールのエチレンオキシド50モル付加体（ポリエチレングリコールを6.7質量%含む）857.12gを仕込み（ $pH = 7.4$ 、 $23^\circ C$ ）、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で $58^\circ C$ に昇温した後、2%過酸化水素水37.9gを投入した。温度が $58^\circ C$ で安定した後、アクリル酸53.3gを水13.3gに溶解させた水溶液を3時間かけて滴下した。アクリル酸水溶液を滴下し始めると同時に、L-アスコルビン酸1.0g、2-メルカプトプロピオン酸1.9gを水161.6gに溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続き $58^\circ C$ を維持し、重合反応を完結させた。重合反応中の pH は3を超えていた。そして、冷却後（ $pH = 5.1$ 、 $21.4^\circ C$ ）、30%NaOH水溶液で $pH = 6$ まで中和した。

得られた共重合体組成物（C1）は、共重合体（C1P）を含んでいたが、非重合性の有機スルホン酸（塩）は含んでいなかった。共重合体（C1P）のGPCを測定したところ、モノマー（ $M_w = 2289$ ）相当分のピークを除いたポリマー分の質量平均分子量は34000、ポリマー分の含有割合は74.7%であった。結果を表1に示す。

得られた共重合体組成物（C1）をセメント混和剤として用い、コンクリート試験を行った。結果を表2に示す。

[0152] [比較例2]

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反

応容器に、水 339.9 g、3-メチルー3-ブテン-1-オールのエチレンオキシド50モル付加体（ポリエチレングリコールを6.7質量%含む）849.9 gを仕込み（pH=7.2、28℃）、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で58℃に昇温した後、2%過酸化水素水41.2 gを投入した。温度が58℃で安定した後、アクリル酸60.5 gを水15.1 gに溶解させた水溶液を3時間かけて滴下した。アクリル酸水溶液を滴下し始めると同時に、L-アスコルビン酸1.1 g、2-メルカプトプロピオン酸2.9 gを水159.2 gに溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続き58℃を維持し、重合反応を完結させた。重合反応中のpHは3を超えていた。そして、冷却後（pH=5.0、21.6℃）、30%NaOH水溶液でpH=6まで中和した。

得られた共重合体組成物（C2）は、共重合体（C2P）を含んでいたが、非重合性の有機スルホン酸（塩）は含んでいなかった。共重合体（C2P）のGPCを測定したところ、モノマー（ $M_w=2289$ ）相当分のピークを除いたポリマー分の質量平均分子量は33400、ポリマー分の含有割合は77.2%であった。結果を表1に示す。

得られた共重合体組成物（C2）をセメント混和剤として用い、コンクリート試験を行った。結果を表2に示す。

[0153] 〔比較例3〕

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水343.1 g、3-メチルー3-ブテン-1-オールのエチレンオキシド50モル付加体（ポリエチレングリコールを6.7質量%含む）829.7 gを仕込み（pH=7.3、23℃）、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で58℃に昇温した後、2%過酸化水素水50.4 gを投入した。温度が58℃で安定した後、アクリル酸80.6 gを水20.1 gに溶解させた水溶液を3時間かけて滴下した。アクリル酸水溶液を滴下し始めると同時に、L-アスコルビン酸1.3 g、2-メルカプトプロピオン酸2.7 gを水156.9 gに溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴

下した。その後、1時間引き続き58℃を維持し、重合反応を完結させた。重合反応中のpHは3を超えていた。そして、冷却後（pH=4.95、26.0℃）、30%NaOH水溶液でpH=6まで中和した。

得られた共重合体組成物（C3）は、共重合体（C3P）を含んでいたが、非重合性の有機スルホン酸（塩）は含んでいなかった。共重合体（C3P）のGPCを測定したところ、モノマー（ $M_w=2289$ ）相当分のピークを除いたポリマー分の質量平均分子量は36000、ポリマー分の含有割合は81.9%であった。結果を表1に示す。

得られた共重合体組成物（C3）をセメント混和剤として用い、コンクリート試験を行った。結果を表2に示す。

[0154] 〔比較例4〕

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水339.9g、2-メチルー2-プロペン-1-オールのエチレンオキシド50モル付加体849.9gを仕込み（pH=7.4、21℃）、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で58℃に昇温した後、2%過酸化水素水41.2gを投入した。温度が58℃で安定した後、アクリル酸60.5gを水15.1gに溶解させた水溶液を3時間かけて滴下した。アクリル酸水溶液を滴下し始めると同時に、L-アスコルビン酸1.1g、2-メルカプトプロピオン酸2.9gを水159.2gに溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続き58℃を維持し、重合反応を完結させた。重合反応中のpHは3を超えていた。そして、冷却後（pH=4.95、21.6℃）、30%NaOH水溶液でpH=6まで中和した。

得られた共重合体組成物（C4）は、共重合体（C4P）を含んでいたが、非重合性の有機スルホン酸（塩）は含んでいなかった。共重合体（C4P）のGPCを測定したところ、モノマー（ $M_w=2274$ ）相当分のピークを除いたポリマー分の質量平均分子量は36200、ポリマー分の含有割合は76.4%であった。結果を表1に示す。

[0155] [比較例 5]

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水 313.9 g、アリルアルコールのエチレンオキシド 50 モル付加体（ポリエチレングリコールを 5.0 質量%含む）608.4 g、アクリル酸 1.1 g を仕込み（ $pH=5.5$ 、 $27^{\circ}C$ ）、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で $58^{\circ}C$ に昇温した後、2%過酸化水素水 39.6 g を投入した。温度が $58^{\circ}C$ で安定した後、アクリル酸 62.5 g を水 24.8 g に溶解させた水溶液を 3 時間かけて滴下した。アクリル酸水溶液を滴下し始めると同時に、L-アスコルビン酸 1.0 g、2-メルカプトプロピオン酸 2.2 g を水 146.8 g に溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続き $58^{\circ}C$ を維持し、重合反応を完結させた。重合反応中の pH は 3 を超えていた。そして、冷却後（ $pH=5.0$ 、 $20.1^{\circ}C$ ）、30%NaOH 水溶液で $pH=6$ まで中和した。

得られた共重合体組成物（C5）は、共重合体（C5P）を含んでいたが、非重合性の有機スルホン酸（塩）は含んでいなかった。共重合体（C5P）のGPCを測定したところ、モノマー（ $M_w=2260$ ）相当分のピークを除いたポリマー分の質量平均分子量は 36000、ポリマー分の含有割合は 64.5%であった。結果を表 1 に示す。

[0156] [比較例 6]

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水 58.7 g、2-メチルー2-プロペナー1-オールのエチレンオキシド 150 モル付加体 234.8 g、アクリル酸 0.4 g を仕込み（ $pH=5.5$ 、 $27^{\circ}C$ ）、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で $58^{\circ}C$ に昇温した後、2%過酸化水素水 18.0 g を投入した。温度が $58^{\circ}C$ で安定した後、アクリル酸 12.3 g を水 7.2 g に溶解させた水溶液を 3 時間かけて滴下した。アクリル酸水溶液を滴下し始めると同時に、L-アスコルビン酸 0.9 g、2-メルカプトプロピオン酸 0.7 g を水 43.4 g に溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き

続き 58℃を維持し、重合反応を完結させた。重合反応中の pH は 3 を超えていた。そして、冷却後 (pH = 5.0、21.6℃)、30%NaOH 水溶液で pH = 6 まで中和した。

得られた共重合体組成物 (C6) は、共重合体 (C6P) を含んでいたが、非重合性の有機スルホン酸 (塩) は含んでいなかった。共重合体 (C6P) の GPC を測定したところ、モノマー ($M_w = 6680$) 相当分のピークを除いたポリマー分の質量平均分子量は 50670、ポリマー分の含有割合は 80.9% であった。結果を表 1 に示す。

[0157] [表1]

	共重合体 組成物	有機スルホン酸 (塩) (質量%) ／共重合体	ポリマー分の 質量平均分子量 (M_w)	ポリマー分の 含有割合 (%)
実施例 1	(1)	0.5	34000	82.9
実施例 2	(2)	0.5	37000	84.3
実施例 3	(3)	0.5	36500	88.7
実施例 4	(4)	0.5	36500	83.7
実施例 5	(5)	0.5	37500	67.8
実施例 6	(6)	0.5	34500	82.5
実施例 7	(7)	0.7	48040	83.9
比較例 1	(C1)	0	34000	74.7
比較例 2	(C2)	0	33400	77.2
比較例 3	(C3)	0	36000	81.9
比較例 4	(C4)	0	36200	76.4
比較例 5	(C5)	0	36000	64.5
比較例 6	(C6)	0	50670	80.9

[0158] [表2]

	共重合体 組成物	酸量 (質量%)	添加量 (%/セメント)	フロー値 (mm)	空気量 (%)
実施例 1	(1)	7.5	0.11	375	4.1
実施例 2	(2)	8.5	0.11	413	4
比較例 1	(C1)	7.5	0.11	343	4.1
比較例 2	(C2)	8.5	0.11	363	4.1
比較例 3	(C3)	8.5	0.115	375	4

表 2 における酸量は仕込みアクリル酸をアクリル酸ナトリウム換算した数

値である。

[0159] 実施例 1、比較例 1 の結果から、同一酸量のポリマーでポリマー分の含有割合が高い実施例 1 において、比較例 1 よりもフロー値が大きくなっている。このことから、実施例 1 で得られた共重合体組成物（1）は比較例 1 で得られた共重合体組成物（C 1）に比べて、セメント混和剤として用いた場合の流動性が高いことがわかる。

[0160] 実施例 2、比較例 2、3 の結果からも、同一酸量のポリマーでポリマー分の含有割合が高い実施例 2 において、比較例 2、3 よりもフロー値が大きくなっている。このことから、実施例 2 で得られた共重合体組成物（2）は比較例 2、3 で得られた共重合体組成物（C 2）、（C 3）に比べて、セメント混和剤として用いた場合の流動性が高いことがわかる。また、その添加量減少割合は、比較例 2、3 と実施例 2 のフロー値から、5 %以上になっていることがわかる。

産業上の利用可能性

[0161] 本発明の製造方法で得られるポリカルボン酸系共重合体は、セメント混和剤に好適に用いられる。セメント混和剤は、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物に好適に用いられる。本発明のセメント混和剤用共重合体組成物は、セメント混和剤に好適に用いられる。セメント混和剤は、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物に好適に用いられる。

請求の範囲

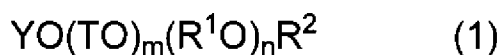
[請求項1]

一般式（１）で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（ａ）由来の構造単位（Ⅰ）と一般式（２）で表される不飽和カルボン酸系単量体（ｂ）由来の構造単位（ⅠⅠ）とを含むポリカルボン酸系共重合体の製造方法であって、

該単量体（ａ）と該単量体（ｂ）とを含む単量体成分の重合を、過酸化剤と還元剤を重合開始剤として併用して、ｐＨ調整剤の存在下で重合中のｐＨを３以下に制御して行う、

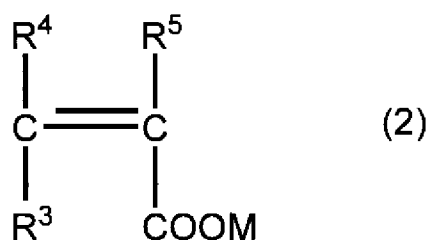
ポリカルボン酸系共重合体の製造方法。

[化1]



（一般式（１）中、Ｙは炭素数２～８のアルケニル基を表す。Ｔは、同一または異なって、炭素数１～５のアルキレン基または炭素数６～９のアリール基を表す。Ｒ^１Ｏは炭素数２～１８のオキシアルキレン基の１種または２種以上を表す。ｍは０または１を表す。ｎはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、ｎは１～５００である。Ｒ^２は水素原子または炭素数１～５のアルキル基を表す。）

[化2]



（一般式（２）中、Ｒ^３、Ｒ^４、Ｒ^５は、同一または異なって、水素原子、メチル基、または－ＣＯＯＭ基を表す。Ｍは、水素原子、一価金

属原子、二価金属原子、アンモニウム基、または有機アミン基を表す。
。)

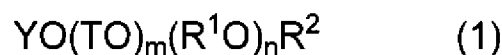
[請求項2] 前記pH調整剤が、有機スルホン酸および／またはその塩である、請求項1に記載の製造方法。

[請求項3] 前記過酸化物が過酸化水素であり、前記還元剤がL-アスコルビン酸である、請求項1または2に記載の製造方法。

[請求項4] 前記共重合体が、セメント混和剤用共重合体である、請求項1から3までのいずれかに記載の製造方法。

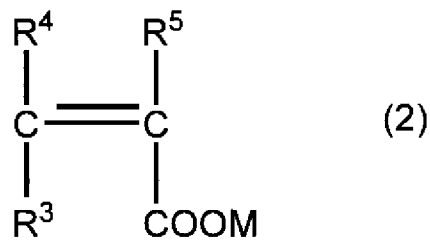
[請求項5] 一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)と一般式(2)で表される不飽和カルボン酸系単量体(b)由来の構造単位(II)とを含むポリカルボン酸系共重合体と、分子量300以下の非重合性の有機スルホン酸および／またはその塩とを含む、セメント混和剤用共重合体組成物。
。

[化3]



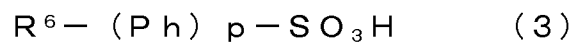
(一般式(1)中、Yは炭素数2～8のアルケニル基を表す。Tは、同一または異なって、炭素数1～5のアルキレン基または炭素数6～9のアリール基を表す。R¹Oは炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上を表す。mは0または1を表す。nはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、nは1～500である。R²は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。)

[化4]



(一般式(2)中、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、同一または異なって、水素原子、メチル基、または $-COOM$ 基を表す。Mは、水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基、または有機アミン基を表す。)

[請求項6] 前記有機スルホン酸が、一般式(3)で表される化合物である、請求項5に記載のセメント混和剤用共重合体組成物。



(一般式(3)中、 R^6 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。Phはフェニレン基を表す。pは0または1を表す。)

[請求項7] 前記一般式(3)で表される化合物が分子量250以下の低分子化合物である、請求項6に記載のセメント混和剤用共重合体組成物。

[請求項8] 前記一般式(3)中の R^6 が炭素数1または2のアルキル基である、請求項6または7に記載のセメント混和剤用共重合体組成物。

[請求項9] 前記一般式(1)中のYが炭素数4または5のアルケニル基である、請求項5から8までのいずれかに記載のセメント混和剤用共重合体組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/058672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F290/06(2006.01)i, C04B24/26(2006.01)i, C08F216/14(2006.01)i,
C08F220/04(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)

C08F290/06, C04B24/26, C08F216/14, C08F220/04

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-221266 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 05 August, 2003 (05.08.03), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0046], [0052] (Family: none)	1-9
A	WO 2006/129883 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.), 07 December, 2006 (07.12.06), Full text & JP 2008-542159 A & CN 101189197 A	1-9
A	JP 2004-67934 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 04 March, 2004 (04.03.04), Full text (Family: none)	1-9

☒ 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
31 July, 2009 (31.07.09)

Date of mailing of the international search report
11 August, 2009 (11.08.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/058672

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 2001-220417 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 14 August, 2001 (14.08.01), Full text & US 2003/0125492 A1 & EP 1103570 A2 & BR 6248 A & ID 28506 A & KR 2001-0082560 A & CN 1303875 A	1-9
P,X	JP 2008-274258 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 13 November, 2008 (13.11.08), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0042], [0099] & WO 2008/126909 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F290/06 (2006.01) i, C04B24/26 (2006.01) i, C08F216/14 (2006.01) i, C08F220/04 (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 (I P C))

Int.Cl. C08F290/06, C04B24/26, C08F216/14, C08F220/04

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 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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	JP 2003-221266 A (株式会社日本触媒) 2003.08.05, 請求項 1-7, 段落 0046, 0052 (ファミリーなし)	1 - 9
A	WO 2006/129883 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2006.12.07, 全文 & JP 2008-542159 A & CN 101189197 A	1 - 9
A	JP 2004-67934 A (株式会社日本触媒) 2004.03.04, 全文 (ファミリーなし)	1 - 9

☒ 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

3 1 . 0 7 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 8 . 2 0 0 9

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)

村上 騎見高

4 J

8 8 2 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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	JP 2001-220417 A (株式会社日本触媒) 2001.08.14, 全文 & US 2003/0125492 A1 & EP 1103570 A2 & BR 6248 A & ID 28506 A & KR 2001-0082560 A & CN 1303875 A	1 - 9
P, X	JP 2008-274258 A (株式会社日本触媒) 2008.11.13, 請求項 1-7, 段落 0042, 0099 & WO 2008/126909 A1	1 - 9