

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-505277

(P2017-505277A)

(43) 公表日 平成29年2月16日(2017.2.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C04B 28/16 (2006.01)	C04B 28/16	4G112
C04B 24/26 (2006.01)	C04B 24/26 F	4J002
C04B 24/32 (2006.01)	C04B 24/26 D	
C04B 28/02 (2006.01)	C04B 24/26 Z	
C04B 14/06 (2006.01)	C04B 24/26 H	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 50 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-547913 (P2016-547913)
 (86) (22) 出願日 平成27年1月9日 (2015.1.9)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年9月21日 (2016.9.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/050282
 (87) 国際公開番号 W02015/110295
 (87) 国際公開日 平成27年7月30日 (2015.7.30)
 (31) 優先権主張番号 14151976.9
 (32) 優先日 平成26年1月21日 (2014.1.21)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
 (74) 代理人 100116403
 弁理士 前川 純一
 (74) 代理人 100135633
 弁理士 二宮 浩康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 添加剤を含有する硫酸カルシウム組成物

(57) 【要約】

本発明は、硫酸カルシウムに対して結合材少なくとも10質量%、並びに多価金属カチオンの水溶性塩少なくとも1種、前記多価金属カチオンとともに難溶性塩を形成するアニオンを放出可能な化合物少なくとも1種、及びアニオン性及び/又はアニオノゲン基とポリエーテル側鎖とを有するポリマー分散剤少なくとも1種から製造された添加剤0.005~5質量%を含有する組成物に関する。さらに、この組成物の製造方法、並びに硫酸カルシウム系フローズクリード、流動性の硫酸カルシウム系充填材料、又は土壤湿潤化のための硫酸カルシウム系スクリードとしての使用を記載する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成物の全質量に対して、

A) 硫酸カルシウム系結合材少なくとも 10 質量%、及び

B) 以下の i)、ii)、及び iii)：

i) 多価金属カチオンの水溶性塩少なくとも 1 種、

ii) 前記多価金属カチオンとともに難溶性塩を形成するアニオンを放出可能な化合物
少なくとも 1 種、及び

iii) アニオン性及び / 又はアニオノゲン基と、ポリエーテル側鎖とを有するポリマ
ー分散剤少なくとも 1 種、

から製造される添加剤 0.005 ~ 5 質量%、

を含有する組成物であって、

ここで前記多価金属カチオンは、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、
 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、及びこれらの混合物から選択されており、

ここで金属カチオンは、式 (a) に記載の下記比率が 0.1 超、かつ 30 以下となる量
で存在し、

【数 1】

$$0,1 < \frac{\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}} \leq 30 \quad (a)$$

前記式中、

$z_{K,i}$ は、前記多価金属カチオンの電荷数の数値であり、

$n_{K,i}$ は、前記多価金属カチオンのモル数であり、

$z_{S,j}$ は、前記ポリマー分散剤中に含有されるアニオン性及びアニオノゲン基の電荷数
の数値であり、かつ

$n_{S,j}$ は、前記ポリマー分散剤中に含有されるアニオン性及びアニオノゲン基のモル数
であり、

指数 i 及び j は相互に独立して、0 より大きい整数であり、ここで i は、様々な多価金
属カチオンの数であり、j は、前記ポリマー分散剤中に含有される様々なアニオン性及び
アニオノゲン基の数である、

前記組成物。

【請求項 2】

前記多価金属カチオン、及び前記アニオンが、以下の式：

【数 2】

$$0,1 < \frac{\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}} \leq 30 \quad (a)$$

$$0,01 < \frac{\sum_l z_{A,l} \times n_{A,l}}{\sum_j z_{K,i} \times n_{K,i}} \leq 3 \quad (b)$$

により算出される量で存在する、請求項 1 に記載の組成物であって、

前記式中、

$z_{K,i}$ は、前記多価金属カチオンの電荷数の数値であり、

$n_{K,i}$ は、前記多価金属カチオンのモル数であり、

$z_{S,j}$ は、前記ポリマー分散剤中に含有されるアニオン性及びアニオノゲン基の電荷数
であり、

$n_{S,j}$ は、前記ポリマー分散剤中に含有されるアニオン性及びアニオノゲン基のモル数
であり、

$z_{A,l}$ は、前記アニオンの電荷数であり、

$n_{A,l}$ は、前記アニオンのモル数であり、

指数 i、j、及び l は相互に独立して、0 より大きい整数であり、ここで i は、様々な

10

20

30

40

50

多価金属カチオンの数であり、 j は、前記ポリマー分散剤中に含有される様々なアニオン性及びアミノノゲン基の数であり、 l は、前記金属カチオンとともに難溶性塩を形成可能な、様々なアニオンの数である、
前記組成物。

【請求項 3】

前記アニオンが、炭酸イオン、シュウ酸イオン、ケイ酸イオン、リン酸イオン、ポリリン酸イオン、亜リン酸イオン、ホウ酸イオン、アルミン酸イオン、鉄酸イオン、亜鉛酸イオン、及び硫酸イオンという群からの少なくとも 1 種である、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記添加剤中に、前記多価金属カチオン、及び前記アニオンが、以下の式：

【数 3】

$$0,25 < \frac{(\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i})^2}{(\sum_l z_{A,l} \times n_{A,l})(\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j})} < 25 \quad (c)$$

により算出される量で存在する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記添加剤がさらに、少なくとも 1 種の pH 中和剤を含有することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

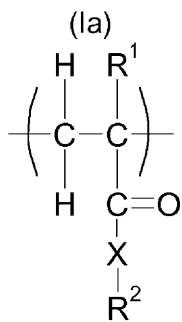
【請求項 6】

前記 pH 中和剤が、アルカリ金属水酸化物、有機モノアミン、有機ジアミン、有機ポリアミン、又はアンモニアの群からの少なくとも 1 種である、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記ポリマー分散剤がアニオン性又はアミノノゲン基として、一般式 (I a)、(I b)、(I c)、及び / 又は (I d) のうち少なくとも 1 つの構造単位を有する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の組成物：

【化 1】



上記式中、

R^1 は、H であるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基、 CH_2COOH 、又は $\text{CH}_2\text{CO}-\text{X}-\text{R}^2$ であり、

X は、 $\text{NR}^3-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ 、又は $\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ であり、ただし $n = 1, 2, 3$ 、又は 4 であり、ここで窒素原子及び / 又は酸素原子は、CO 基に結合しており、

R^2 は、 PO_3M_2 、 $\text{O}-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、又は $(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{OPO}_3\text{M}_2$ であり、

又は、 X は、化学結合であり、かつ R^2 は OM であり、

R^3 は、H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{OH}$ 、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{OPO}_3\text{M}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{OPO}_3\text{M}_2$ 、又は $(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{O}-(\text{AO})-\text{R}^4$ であり、

n は、1 ~ 350 の整数であり、

R^4 は、H であるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、かつ

M は相互に独立して、H であるか、又はカチオン等価物であり、

10

20

30

40

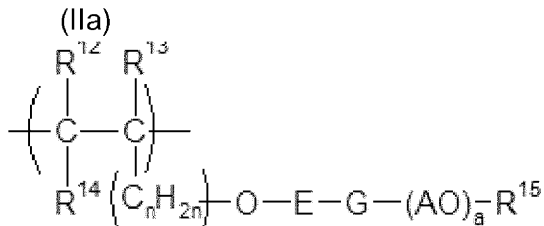
50

Mは相互に独立して、Hであるか、又はカチオン等価物である。

【請求項 8】

前記ポリマー分散剤がポリエーテル側鎖として、一般式 (IIa)、(IIb)、(IIc)、及び/又は (IId) のうち少なくとも1つの構造単位を有する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の組成物：

【化 5】



10

上記式中、

R¹²、R¹³、及び R¹⁴は相互に独立して、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状の C₁~C₄アルキル基であり、

Eは、非分枝状若しくは分枝状の C₁~C₆アルキレン基、シクロヘキシレン基、C₂H₂-C₆H₁₀、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、若しくは1,4-フェニレンであり、

Gは、O、NH、若しくはCO-NHであるか、又は

E及びGはともに、化学結合であり、

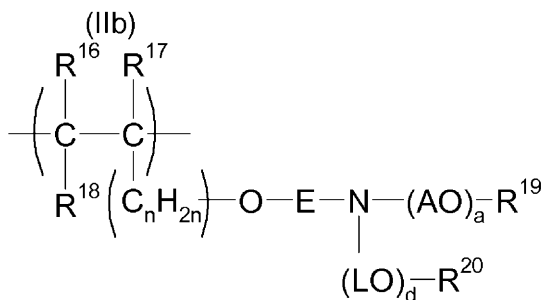
Aは、C_xH_{2x} (ここで x = 2、3、4、若しくは5)、又はCH₂CH(C₆H₅)であり、

nは、0、1、2、3、4、及び/又は5であり、

aは、2~350の整数であり、かつ

R¹⁵は、H、非分枝状若しくは分枝状の C₁~C₄アルキル基、CO-NH₂、及び/又はCOCH₃であり、

【化 6】



30

上記式中、

R¹⁶、R¹⁷、及び R¹⁸は相互に独立して、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状の C₁~C₄アルキル基であり、

Eは、非分枝状若しくは分枝状の C₁~C₆アルキレン基、シクロヘキシレン基、C₂H₂-C₆H₁₀、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、若しくは1,4-フェニレンであるか、又は化学結合であり、

Aは、C_xH_{2x} (ここで x = 2、3、4、若しくは5)、又はCH₂CH(C₆H₅)であり、

Lは、C_xH_{2x} (ここで x = 2、3、4、若しくは5)、又はCH₂-CH(C₆H₅)であり、

aは、2~350の整数であり、

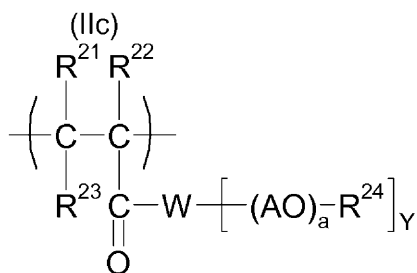
dは、1~350の整数であり、

R¹⁹は、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状の C₁~C₄アルキル基であり、

50

R^{20} は、Hであるか、又は非分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、かつ
 n は、0、1、2、3、4、又は5であり、

【化7】



10

上記式中、

R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} は相互に独立して、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

Wは、O、 NR^{25} 、Nであり、

W = O又は NR^{25} であれば、Yは1であり、W = Nであれば、Yは2であり、

Aは、 $C_x H_{2x}$ （ここで $x = 2, 3, 4$ 、若しくは5）、又は $CH_2CH(C_6H_5)$ であり、

aは、2～350の整数であり、

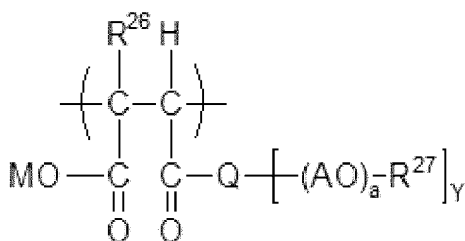
R^{24} は、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、かつ

R^{25} は、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

20

【化8】

(IIId)



30

上記式中、

R^{26} は、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

Qは、 NR^{10} 、N、又はOであり、

Q = O又は NR^{28} であれば、Yは1であり、Q = Nであれば、Yは2であり、

R^{27} は、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

R^{28} は、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

Aは、 $C_x H_{2x}$ （ここで $x = 2, 3, 4$ 、若しくは5）、又は $CH_2C(C_6H_5)H$ であり、

aは、2～350の整数であり、かつ

Mは相互に独立して、Hであるか、又はカチオン等価物である。

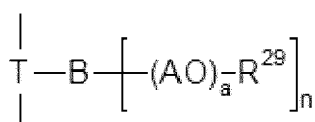
40

【請求項9】

前記ポリマー分散剤が、以下の構造単位(III)及び(IV)を有する重縮合生成物である、請求項1から8までのいずれか1項に記載の組成物：

【化9】

(III)



50

上記式中、

Tは、置換若しくは非置換のフェニル基若しくはナフチル基、又は5～10個の環原子を有する、置換若しくは非置換のヘテロ芳香族基であり、前記環原子のうち1個若しくは2個の原子は、N、O、及びSから選択されているヘテロ原子であり、

nは、1又は2であり、

Bは、N、NH、又はOであり、ただし、BがNであれば、nは2であり、ただし、BがNH又はOであれば、nは1であり、

Aは、 C_xH_{2x} （ここで $x = 2, 3, 4$ 、若しくは5）、又は $CH_2CH(C_6H_5)$ であり、

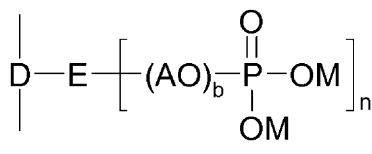
aは、1～300の整数であり、かつ

10

R^{29} はH、分枝状若しくは非分枝状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル基、アリール基、又は5～10個の環原子を有するヘテロアリール基であり、前記環原子のうち1個若しくは2個の原子は、N、O、及びSから選択されているヘテロ原子であり、

前記構造単位(IV)は、以下の構造単位(IVa)及び(IVb)から選択されており、

【化10】



20

上記式中、

Dは、置換若しくは非置換のフェニル基若しくはナフチル基、又は5～10個の環原子を有する、置換若しくは非置換のヘテロ芳香族基であり、前記環原子のうち1個若しくは2個の原子が、N、O、及びSから選択されているヘテロ原子であり、

Eは、N、NH、又はOであり、ただし、EがNであれば、nは2であり、ただし、EがNH又はOであれば、nは1であり、

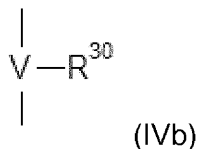
Aは、 C_xH_{2x} （ここで $x = 2, 3, 4$ 、若しくは5）、又は $CH_2CH(C_6H_5)$ であり、

30

bは、1～300の整数であり、かつ

Mは相互に独立して、Hであるか、又はカチオン等価物であり、

【化11】



上記式中、

Vは、置換若しくは非置換のフェニル基若しくはナフチル基であり、任意で、 R^{31} 、O、H、 OR^{31} 、 $(CO)R^{31}$ 、 $COOM$ 、 $COOR^{31}$ 、 SO_3R^{31} 、及び NO_2 から選択されている1個又は2個の基によって置換されており、

40

R^{30} は、 $COOM$ 、 OCH_2COOM 、 SO_3M 、又は OPO_3M_2 であり、

R^{31} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、ナフチル、フェニル- $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルフェニルであり、かつ

Mは相互に独立して、Hであるか、又はカチオン等価物である。

【請求項10】

硫酸カルシウム系の前記結合材が、 - 半水和物、 / 半水和物、 - 半水和物、天然の硬石膏、合成の硬石膏、排煙脱硫から得られる硬石膏、及び / 又は上記二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項1から9までのいずれか1項に記載の組成物。

50

【請求項 1 1】

ポルトランドセメント、白色セメント、アルミン酸カルシウムセメント、スルホアルミン酸カルシウムセメント、及びボゾラン結合材、例えばフライアッシュ、メタカオリン、シリカ粉塵、及びスラグ砂というグループからのさらなる結合材を少なくとも1種含有することを特徴とする、請求項 1 から 1 0 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 2】

石英砂、石英粉末、石灰、重晶石、方解石、アラゴナイト、ファーテライト、ドロマイト、タルク、カオリン、雲母、白亜、二酸化チタン、ルチル、鋭錐石、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水滑石のグループからの化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする、請求項 1 から 1 1 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

10

【請求項 1 3】

請求項 1 から 1 2 までのいずれか 1 項に記載の組成物の製造方法において、

a) 多価金属カチオンの水溶性塩少なくとも1種、

b) 前記多価金属カチオンとともに難溶性塩を形成するアニオンを放出可能な化合物少なくとも1種、及び

c) アニオン性及び/又はアニオノゲン基と、ポリエーテル側鎖とを有するポリマー分散剤少なくとも1種、

を、水の存在下で相互に接触させ、こうして得られる添加剤を、

d) 硫酸カルシウム系結合材を含有する組成物のさらなる成分と接触させることを特徴とする、前記製造方法。

20

【請求項 1 4】

硫酸カルシウム系フロースクリード、流動性の硫酸カルシウム系充填材料、及び土壌湿潤化のための硫酸カルシウム系スクリードとしての、請求項 1 から 1 2 までのいずれか 1 項に記載の組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫酸カルシウム及び添加剤を含有する組成物に関し、この添加剤により、長時間加工性で組成物の流動性改善が可能になり、この組成物は引き続き迅速に、高い強度、特に初期強度に達する。本発明による組成物は特に、フロースクリードとして使用することができる。

30

【0002】

硬石膏フロースクリードとは、多様なモルタル粘度で建築物に送り込まれるスクリードである。これらのスクリードは、自身で十分に平準化する、及び/又は僅かなコストで十分に平準化し、例えばいわゆるトンボ (Schwabbelstange) を用いて平らにされる。硬石膏フロースクリードの利点は特に、曲げ強度の高さ、カール傾向 (収縮による端部でのスクリード面の丸い膨らみ) の低さ、並びに大きな平面であっても継ぎ目無しに敷設される可能性である。

【0003】

このようなフロースクリードは実際には、湿潤モルタル系、及び乾燥モルタル系の形で使用される。湿潤モルタルは、混練された形態でコンクリートミキサー車により建築現場に運ばれ、乾燥モルタルは、サイロ又は袋で建築現場に運ばれ、そこで混練される。

40

【0004】

ここで結合材としては、特に硬石膏が使用される。硬石膏 (化学的には CaSO_4) の領域では、天然硬石膏、合成硬石膏、及び焼成硬石膏 (REA 硬石膏) が知られている。石膏 (化学的には $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) とは異なり、水の添加後に硬石膏は、現実的な時間内には硬化しない。硬化は、適切な活性剤の添加後に始めて起こる。純粋な硬石膏に加えて、この結合材種の多くの混合物もまた使用され、それは例えば、焼石膏の割合が最大 50 質量% である硬石膏 / 焼石膏の混合系である。ここで焼石膏は、天然石膏、又は

50

REA石膏から製造されていてよいが、しかしながら通常は、 - 半水和物が適用される。硬石膏系のさらなる結合材混合物としては、硬石膏/セメントの混合系が使用される。この系では、硬石膏の低い収縮値と、セメントの耐水性との妥協点が見出されている。セメント割合は通常、結合材総量の1/3未満である。

【0005】

硬石膏フロースクリードでは、アルカリ性活性剤として好適にはセメント及び/又は塩系の活性剤(例えば硫酸カルシウム)が使用される。 - 半水和物を使用する際には一般的にまた、さらに遅延剤が添加され、例えば加水分解されたタンパク質、又はポリヒドロキシカルボン酸(例えば酒石酸)が考慮される。さらなる添加剤は例えば、消泡剤、又は安定剤であり得る。

10

【0006】

添加助剤の重要な群が、超可塑剤である。これによって加工性の容易化、特に流動性の改善が達成される。この目的のために、一般的には多様なリグニンスルホン酸塩、ナフタリンスルホン酸塩、及び/又はメラミンホルムアルデヒド亜硫酸塩の縮合生成物が使用される。これらの化合物群は、その有用性が技術的に実証されているが、しかしながらその欠点は、加工性が比較的短時間しか維持されないことである。

【0007】

ポリカルボキシレートエーテルをベースとするコポリマーを、建築化学材料用の超可塑剤及びスランプ保持剤として使用することは、同様に十分に知られている。このようなコポリマーは実質的に、オレフィン系不飽和モノカルボン酸モノマー、又はこれらのエステル若しくは塩、及び/又はオレフィン系不飽和スルホン酸モノマーから成る一方で、また実質的にポリエーテル官能基を有するモノマーから成る。このようなコポリマーについては、EP 0 537 870、EP 0 736 553、EP 1 138 698、EP 1 189 955、及びEP 1 902 085において、より詳細に記載されている。

20

【0008】

硫酸カルシウム系フロースクリードと充填材料のためには特に、従来技術により、超可塑剤、及びスランプ保持剤(特にメラミンホルムアルデヒド縮合物をベースとするもの)が使用される。と言うのも、ここでオープンタイムが比較的短いとしても、結合材の硬化反応を最小限にしか遅延させないからである。

【0009】

超可塑剤としてのポリカルボキシレートエーテルをベースとするコポリマーに関する欠点としては、オープンタイムが多く適用にとって充分ではないことが判明している。

30

【0010】

前述のように、経時的なスランプフロー損失は、市販で得られる系(メラミンホルムアルデヒド縮合物をベースとする超可塑剤を用いるもの)では比較的大きい。その一方で、長い加工時間は特に、大規模な、及び/又は形状的に困難な建築現場(例えば一角にドアを有するL型の部屋)では、さらにより長い時間の後でも、導入したスクリードを平準化可能にするために重要となる。

【0011】

硬石膏フロースクリードはしばしば、既にスクリード製造者の作業場で水と混練され、コンクリートミキサー車によって建築現場に運ばれる。このため運ばれたスクリードは、自身の自ら流れ、平準化する特性を建築現場で発揮することができ、コンクリートミキサー車の処方のためには、3~4時間のオープンタイムが必要なことは珍しくない。

40

【0012】

ポリマーの超可塑剤は、結合材成分の表面を覆い、湿った組成物において粒子の流動性をより高くする作用をもたらす、これによって相当量の混和水が節約できる。

【0013】

しかしながら水量の低減にはまた、得られる硬化生成物の強度と密度が高まるという効果もある。さらなる利点は、ポリカルボキシレートエーテルをベースとするコポリマーの添加により、高価な形状の水/石膏値が、好ましくずっと有利な半水和物の形態へと

50

近づぐことである。

【 0 0 1 4 】

米国特許7,338,990号明細書B2には、セメント及びか焼石膏を含有し、加えてポリカルボキシレートエーテル分散剤を含有する混合物が記載されている。この分散剤とは、オキシアルキレングリコールアルキルエーテル及び不飽和ジカルボン酸誘導体をベースとする、コポリマーである。この混合物は、外部領域用製品を製造するために使用される。

【 0 0 1 5 】

US 7,056,964 B2からは同様に、規定量の混和水によってスラリーに加工可能な混合物が記載されており、これは強度の高いフロースクリードとして使用できるものである。この混合物は、硫酸カルシウム水和物（少なくとも25%が形状で存在していなければならない）、及びポリカルボキシレート超可塑剤から成る。超可塑剤とは、オキシアルキレンアルキルエーテルと不飽和ジカルボン酸とのコポリマーである。

【 0 0 1 6 】

WO0249983は、硬石膏系のフロースクリードのために、水溶性コポリマー製のポリカルボキシレートエーテル系超可塑剤を使用することを記載している。ここに記載された化合物により、結合材系における良好な流動特性及び均展特性、並びに比較的長い加工性が得られる。

【 0 0 1 7 】

従来技術における欠点としては、作製した材料のオープンタイムが、不十分な長さであることが判明している。

【 0 0 1 8 】

建築産業では、揮発性有機化合物を放出しない、又はほとんど放出しない系が求められる。この要求は例えば、Emicode Siegel der Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe, Klebstoffe und Bauprodukte e.V. (GEV)で明らかである。これは特に、内部空間（例えばフロースクリード）における建築材料の使用にとって重要である。メラミンスルホネート/ホルムアルデヒドの縮合物をベースとする縮合物の欠点は、揮発性有機化合物（例えばホルムアルデヒド）が空気中に出ることを完全には排除できないことである。

【 0 0 1 9 】

従って本発明の課題は、上記従来技術の欠点を有することなく、優れた液状化作用を有すると同時に、硫酸カルシウム系材料の加工性を長時間維持可能であり、続いて迅速に高い強度、特に硫酸カルシウム系材料の初期強度を可能にする、硫酸カルシウム系材料のための超可塑剤を提供することであった。さらにこの超可塑剤は、可能な限りわずかな揮発性有機化合物のみを空気中に放出するものでなければならない。

【 0 0 2 0 】

この課題は、以下の実施態様によって解決される：

1. 組成物の全質量に対して、

A) 硫酸カルシウム系結合材を少なくとも10質量%、及び

B) 以下のi)、ii)、及びiii)：

i) 多価金属カチオンの水溶性塩少なくとも1種、

ii) 前記多価金属カチオンとともに難溶性塩を形成するアニオンを放出可能な化合物少なくとも1種、及び

iii) アニオン性及び/又はアニオノゲン基と、ポリエーテル側鎖とを有するポリマー分散剤少なくとも1種、

から製造される添加剤0.005～5質量%、

を含有する組成物であって、

ここで前記多価金属カチオンは、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、及びこれらの混合物から選択されており、

ここで金属カチオンは、式(a)に記載の下記比率が0.1超、かつ30以下となる量で存在し、

10

20

30

40

50

【数 1】

$$0,1 < \frac{\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}} \leq 30 \quad (a)$$

【0021】

$z_{K,i}$ は、前記多価金属カチオンの電荷数の数値であり、

$n_{K,i}$ は、前記多価金属カチオンのモル数であり、

$z_{S,j}$ は、前記ポリマー分散剤中に含有されるアニオン性及びアニオノゲン基の電荷数の数値であり、かつ

$n_{S,j}$ は、前記ポリマー分散剤中に含有されるアニオン性及びアニオノゲン基のモル数であり、かつ 10

指数 i 及び j は相互に独立して、0 より大きい整数であり、ここで i は、様々な多価金属カチオンの数であり、 j は、前記ポリマー分散剤中に含有される様々なアニオン性及びアニオノゲン基の数である。

【0022】

$z_{K,i}$ は、金属カチオンに対する電荷数が、常に完全な式の電荷に関連するように規定され、すなわち $z_{Fe}(FeCl_3) = 3$ 、 $z_{Fe}(FeCl_2) = 2$ である。

【0023】

電荷数 $z_{S,j}$ は、ポリマー分散剤中に含有されるアニオン性、及びアニオノゲン基の最大脱プロトン化における式上の価数の数値であり、すなわち、例えば基 ($-OPO_3H_2$)、($-OPO_3H^-$)、($-OPO_3^{2-}$)、($-PO_3H_2$)、($-PO_3H^-$)、及び ($-PO_3^{2-}$) の場合、 z は 2 であり、基 ($-COOH$)、及び ($-COO^-$) の場合、 z は 1 である。 20

【0024】

2. 前記多価金属カチオンが、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、及びこれらの混合物という群から選択されている、実施態様 1 に記載の組成物。

【0025】

3. 前記多価金属カチオンが、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、及びこれらの混合物という群から選択されている、実施態様 2 に記載の組成物。

【0026】

4. 前記多価金属カチオン、及び前記アニオンが、以下の式： 30

【数 2】

$$0,1 < \frac{\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}} \leq 30 \quad (a)$$

【数 3】

$$0,01 < \frac{\sum_l z_{A,l} \times n_{A,l}}{\sum_j z_{K,i} \times n_{K,i}} \leq 3 \quad (b)$$

により算出される量で存在する、実施態様 1 に記載の組成物であって、 40

式 (b) による比率は、好適には 0.05 ~ 1.5、特に好ましくは 0.1 ~ 1.0、とりわけ好適には 0.15 ~ 0.8、極めて特に好ましくは 0.2 ~ 0.75 であり、

$z_{K,i}$ は、前記多価金属カチオンの電荷数の数値であり、

$n_{K,i}$ は、前記多価金属カチオンのモル数であり、

$z_{S,j}$ は、前記ポリマー分散剤中に含有されるアニオン性及びアニオノゲン基の電荷数であり、

$n_{S,j}$ は、前記ポリマー分散剤中に含有されるアニオン性及びアニオノゲン基のモル数であり、

$z_{A,l}$ は、アニオンの電荷数であり、

$n_{A,l}$ は、アニオンのモル数であり、 50

指数 i 、 j 、及び l は相互に独立して、0 より大きい整数であり、ここで i は、様々な多価金属カチオンの数であり、 j は、前記ポリマー分散剤中に含有される様々なアニオン性及びアニオノゲン基の数であり、 l は、前記金属カチオンとともに難溶性塩を形成可能な、様々なアニオンの数である。

【0027】

電荷数 $z_{A,l}$ は、最大脱プロトン化における式上の電荷の数値であり、すなわち基 (H_3PO_4) 及び (Na_3PO_4) の場合、 z_{PO_4} は 3 であるか、又は (Na_2CO_3) の場合、 z_{CO_3} は 2 である。アルミン酸塩の場合、 $z_{AlO_2} (NaAlO_2) = z_{AlO_2} (NaAl(OH)_4) = 1$ が成り立ち、ケイ酸塩の場合、全てのケイ酸塩種について、 $z_{SiO_3} (Na_2SiO_3) = 2$ が成り立つ。

10

【0028】

5. 前記式 (a) による比率が、0.1 ~ 2.5 の範囲、好適には 0.3 ~ 2.4 の範囲、特に好ましくは 0.5 ~ 2.3 の範囲、さらに好適には 0.6 ~ 1.5 の範囲、特に 0.75 ~ 5 の範囲にある、実施態様 1 から 4 までのいずれかに記載の組成物。

【0029】

6. 前記アニオンが、炭酸イオン、シュウ酸イオン、ケイ酸イオン、リン酸イオン、ポリリン酸イオン、亜リン酸イオン、ホウ酸イオン、アルミン酸イオン、鉄酸イオン、亜鉛酸イオン、及び硫酸イオンという群のうちの少なくとも 1 種である、実施態様 1 から 5 までのいずれかに記載の組成物。

20

【0030】

7. 前記アニオンが、炭酸イオン、ケイ酸イオン、リン酸イオン、アルミン酸イオン、鉄酸イオン、及び亜鉛酸イオンという群のうちの少なくとも 1 種である、実施態様 6 に記載の組成物。

【0031】

8. 前記アニオンが、リン酸イオン又はアルミン酸イオンである、実施態様 7 に記載の組成物。

【0032】

9. 本発明による組成物中における前記添加剤の量が、0.01 ~ 4 質量%、好適には 0.05 ~ 1.5 質量%、特に 0.075 ~ 1 質量% である、実施態様 1 から 8 までのいずれかに記載の組成物。

30

【0033】

10. 前記添加剤中に、前記多価金属カチオン少なくとも 1 種、及び前記アニオンが、以下の式：

【数 4】

$$0,25 < \frac{(\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i})^2}{(\sum_l z_{A,l} \times n_{A,l})(\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j})} < 25 \quad (c)$$

により算出される量で存在する、実施態様 1 から 9 までのいずれかに記載の組成物であって、

式 (c) による比率が、好ましくは 0.4 ~ 2.0 の範囲、特に好ましくは 1 ~ 1.0 の範囲にある、前記組成物。

40

【0034】

11. 常圧において、好ましくは 6 ヶ月超の貯蔵安定性を有する (ここで貯蔵安定性は 40 で測定)、実施態様 1 から 10 までのいずれかに記載の組成物。

【0035】

12. 前記添加剤が、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、又は Mg^{2+} 塩の調製物、及びケイ酸イオンの調製物を実質的に有さない、実施態様 1 から 11 までのいずれかに記載の組成物。

【0036】

13. 式 (a) の数における合計が、式 (a) の数における合計の、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、又は Mg^{2+} 塩の調製物及びケイ酸塩イオンの調整物に割り当てられた一部よりも少なくと

50

も 200 倍大きい、実施態様 12 に記載の組成物。

【0037】

14. 式 (a) の数における合計が、式 (a) の数における合計の、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、又は Mg^{2+} 塩の調製物及びケイ酸塩イオンの調整物に割り当てられた一部よりも少なくとも 1000 倍大きい、実施態様 13 に記載の組成物。

【0038】

15. 前記添加剤がさらに、少なくとも 1 種の pH 中和剤を含有することを特徴とする、実施態様 1 から 14 までのいずれかに記載の組成物。

【0039】

16. 前記 pH 中和剤が、アルカリ金属水酸化物、有機モノアミン、有機ジアミン、有機ポリアミン、又はアンモニアの群からの少なくとも 1 種である、実施態様 15 に記載の組成物。

10

【0040】

17. 前記 pH 中和剤が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、モノヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、ジヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、トリヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、モノ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、ジ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、トリ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、 $C_1 \sim C_4$ アルキレンジアミン、(テトラヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル) - $C_1 \sim C_4$ アルキレンジアミン、ポリエチレンアミン、ポリプロピレンアミン、及びこれらの混合物から選択されている、実施態様 16 に記載の組成物。

【0041】

18. 前記 pH 中和剤が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、モノヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、ジヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、トリヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、 $C_1 \sim C_4$ アルキレンジアミン、ポリエチレンアミン、及びこれらの混合物から選択されている、実施態様 17 に記載の組成物。

20

【0042】

19. 前記 pH 中和剤が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、エチレンジアミン、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、ポリエチレンアミン、及びこれらの混合物から選択されている、実施態様 18 に記載の組成物。

【0043】

20. 前記 pH 中和剤が、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウム、及びこれらの混合物から選択されている、実施態様 19 に記載の組成物。

30

【0044】

21. 前記 pH 中和剤が水酸化ナトリウムである、実施態様 20 に記載の組成物。

【0045】

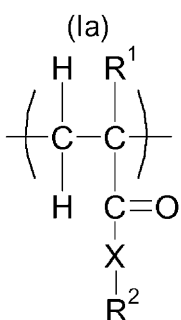
22. 前記添加剤を水に入れた 1 モラーの懸濁液が、2 ~ 12、好適には 3 ~ 11、特に 4 ~ 10 という pH 値を有する、実施態様 1 から 21 までのいずれかに記載の組成物。

【0046】

23. 前記ポリマー分散剤がアニオン性又はアニオノゲン基として、下記一般式 (I a)、(I b)、(I c)、及び/又は (I d) のうち少なくとも 1 つの構造単位を有する、実施態様 1 から 22 までのいずれかに記載の組成物：

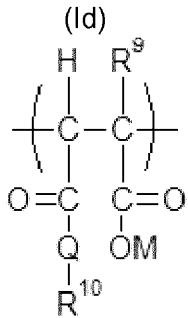
40

【化 1】



50

【化 4】



10

上記式中、

R^9 は、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、

Q は NR^{10} 、又はOであり、

R^{10} は、H、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{OH}$ 、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{OPO}_3\text{M}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{OPO}_3\text{M}_2$ 、又は $(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{O}-(\text{AO})-\text{R}^{11}$ であり、

A は、 C_xH_{2x} （ここで $x = 2, 3, 4$ 、若しくは5）、又は $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ であり、

n は、1～350の整数であり、

R^{11} は、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、

n は、1、2、3、又は4であり、かつ

M は相互に独立して、Hであるか、又はカチオン等価物である。

20

【0047】

24. 前記ポリマー分散剤がアニオン性又はアニオノゲン基として、

・式(Ia)の構造単位少なくとも1つ、ここで R^1 はH、又は CH_3 であり、及び/又は
 ・式(Ib)の構造単位少なくとも1つ、ここで R^5 はH、又は CH_3 であり、及び/又は
 ・式(Ic)の構造単位少なくとも1つ、ここで R^7 はH、又は CH_3 であり、かつZはOであり、及び/又は

・式(Id)の構造単位少なくとも1つ、ここで R^9 はHであり、かつQはOである、を有する、実施態様23に記載の組成物。

30

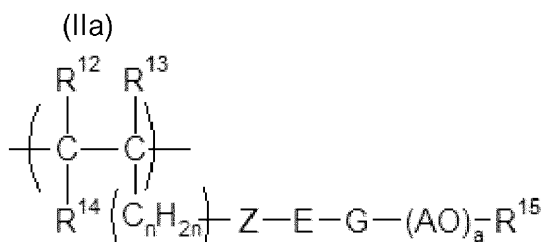
【0048】

25. 前記ポリマー分散剤が、アニオン性又はアニオノゲン基として、式(Ia)の構造単位を少なくとも1つ有し、ここで R^1 はH、又は CH_3 であり、 XR^2 がOMであるか、又はXがO(C_nH_{2n})（ここで $n = 1, 2, 3$ 、又は4、特に2）であり、かつ R^2 がO- PO_3M_2 である、実施態様23に記載の組成物。

【0049】

26. 前記ポリマー分散剤がポリエーテル側鎖として、下記一般式(IIa)、(IIb)、(IIc)、及び/又は(IId)のうち少なくとも1つの構造単位を有する、実施態様1から25までのいずれかに記載の組成物：

【化 5】



40

上記式中、

R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は相互に独立して、H、又は非分枝状若しくは分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、

50

E は、非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_6$ アルキレン基、シクロヘキシレン基、 $CH_2 - C_6H_{10}$ 、1, 2 - フェニレン、1, 3 - フェニレン、又は 1, 4 - フェニレンであり

G は、O、NH、若しくは CO - NH であるか、又は

E 及び G はともに、化学結合であり、

Z は、O 又は S であり、

A は、 C_xH_{2x} (ここで $x = 2, 3, 4$ 、若しくは 5)、又は $CH_2CH(C_6H_5)$ であり、

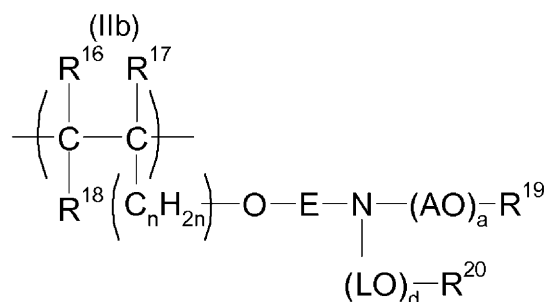
n は、0、1、2、3、4、及び / 又は 5 であり、

a は、2 ~ 350 の整数であり、かつ

10

R^{15} は、H、非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基、CO - NH₂、及び / 又は COCH₃ であり、

【化 6】



20

上記式中、

R^{16} 、 R^{17} 、及び R^{18} は相互に独立して、H であるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

E は、非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_6$ アルキレン基、シクロヘキシレン基、 $CH_2 - C_6H_{10}$ 、1, 2 - フェニレン、1, 3 - フェニレン、若しくは 1, 4 - フェニレンであるか、又は化学結合であり、

A は、 C_xH_{2x} (ここで $x = 2, 3, 4$ 、若しくは 5)、又は $CH_2CH(C_6H_5)$ であり、

30

L は、 C_xH_{2x} (ここで $x = 2, 3, 4$ 、若しくは 5)、又は $CH_2 - CH(C_6H_5)$ であり、

a は、2 ~ 350 の整数であり、

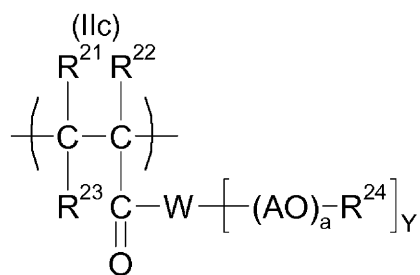
d は、1 ~ 350 の整数であり、

R^{19} は、H であるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

R^{20} は、H であるか、又は非分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、かつ

n は、0、1、2、3、4、又は 5 であり、

【化 7】



40

上記式中、

R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} は相互に独立して、H であるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

W は、O、NR²⁵、N であり、

50

W = O 又は NR^{25} であれば、Y は 1 であり、W = N であれば、Y は 2 であり、
A は、 C_xH_{2x} (ここで $x = 2, 3, 4$ 、若しくは 5)、又は $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ であり、

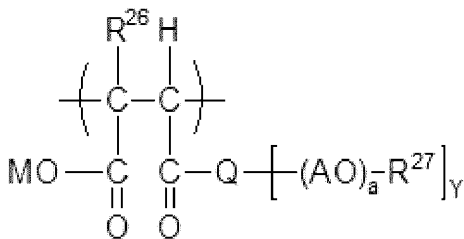
a は、2 ~ 350 の整数であり、

R^{24} は、H であるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、かつ

R^{25} は、H であるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、

【化 8】

(IId)



10

上記式中、

R^{26} は、H であるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、

Q は、 NR^{10} 、N、又は O であり、

Q = O 又は NR^{28} であれば、Y は 1 であり、Q = N であれば、Y は 2 であり、

R^{27} は、H であるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、

R^{28} は、H であるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、

A は、 C_xH_{2x} (ここで $x = 2, 3, 4$ 、若しくは 5)、又は $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}$ であり、

a は、2 ~ 350 の整数であり、かつ

M は相互に独立して、H であるか、又はカチオン等価物である。

【0050】

27. 前記ポリマー分散剤がポリエーテル側鎖として：

(a) 式 (IIa) の構造単位少なくとも 1 つ、ここで R^{12} 及び R^{14} は H であり、 R^{13} は H、又は CH_3 であり、E 及び G はともに化学結合であるか、又は E が非分枝状若しくは分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキレン基であり、かつ G が O であり、A は C_xH_{2x} であり (ここで $x = 2$ 及び / 又は 3)、a は 3 ~ 150 であり、かつ R^{15} は H、又は非分枝状若しくは分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、及び / 又は

30

(b) 式 (IIb) の構造単位少なくとも 1 つ、ここで R^{16} 及び R^{18} は H であり、 R^{17} は H 又は CH_3 であり、E は非分枝状若しくは分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキレン基であり、A は C_xH_{2x} であり (ここで $x = 2$ 及び / 又は 3)、L は C_xH_{2x} (ここで $x = 2$ 及び / 又は 3) であり、a は 2 ~ 150 の整数であり、d は 1 ~ 150 の整数であり、 R^{19} は H、又は非分枝状若しくは分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、かつ R^{20} は H、又は非分枝状若しくは分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、及び / 又は

40

(c) 式 (IIc) の構造単位少なくとも 1 つ、ここで R^{21} 及び R^{23} は H であり、 R^{22} は H、又は CH_3 であり、A は C_xH_{2x} であり (ここで $x = 2$ 及び / 又は 3)、a は 2 ~ 150 の整数であり、かつ R^{24} は H、又は非分枝状若しくは分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、及び / 又は

(d) 式 (IId) の構造単位少なくとも 1 つ、ここで R^{26} は H であり、Q は O であり、A は C_xH_{2x} であり (ここで $x = 2$ 及び / 又は 3)、a は ~ 150 の整数である、を有する、実施態様 26 に記載の組成物。

【0051】

28. 前記ポリマー分散剤が、式 (IIa) 及び / 又は (IIc) の構造単位を少なくとも 1 つ有する、実施態様 26 又は 27 に記載の組成物。

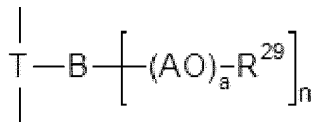
【0052】

50

29. 前記ポリマー分散剤が、以下の構造単位 (III) 及び (IV) を有する重縮合生成物である、実施態様 1 から 28 のいずれかに記載の組成物：

【化 9】

(III)



前記式中、

T は、置換若しくは非置換のフェニル基若しくはナフチル基、又は 5 ~ 10 個の環原子を有する、置換若しくは非置換のヘテロ芳香族基であり、前記環原子のうち 1 個若しくは 2 個の原子は、N、O、及び S から選択されているヘテロ原子であり、

n は、1 又は 2 であり、

B は、N、NH、又は O であり、ただし、B が N であれば、n は 2 であり、ただし、B が NH 又は O であれば、n は 1 であり、

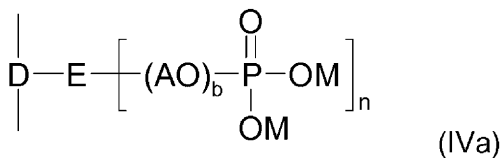
A は、 C_xH_{2x} (ここで $x = 2, 3, 4$ 、若しくは 5)、又は $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ であり、

a は、1 ~ 300 の整数であり、かつ

R^{29} は H、分枝状若しくは非分枝状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル基、アリール基、又は 5 ~ 10 個の環原子を有するヘテロアリール基であり、前記環原子のうち 1 又は 2 個の原子は、N、O、及び S から選択されているヘテロ原子であり、

前記構造単位 (IV) は、以下の構造単位 (IVa) 及び (IVb) から選択されており、

【化 10】



上記式中、

D は、置換若しくは非置換のフェニル基若しくはナフチル基、又は 5 ~ 10 個の環原子を有する、置換若しくは非置換のヘテロ芳香族基であり、前記環原子のうち 1 個若しくは 2 個の原子が、N、O、及び S から選択されているヘテロ原子であり、

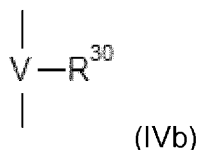
E は、N、NH、又は O であり、ただし、E が N であれば、n は 2 であり、ただし、E が NH 又は O であれば、n は 1 であり、

A は、 C_xH_{2x} (ここで $x = 2, 3, 4$ 、若しくは 5)、又は $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ であり、

b は、1 ~ 300 の整数であり、かつ

M は相互に独立して、H であるか、又はカチオン等価物であり、

【化 11】



上記式中、

V は、置換若しくは非置換のフェニル基若しくはナフチル基であり、任意で、 R^{31} 、OH、 OR^{31} 、 $(\text{CO})\text{R}^{31}$ 、 COOM 、 COOR^{31} 、 SO_3R^{31} 、及び NO_2 から選択されている 1 個又は二個の基によって置換されており、

R^{30} は、 COOM 、 OCH_2COOM 、 SO_3M 、又は OPO_3M_2 であり、

10

20

30

40

50

R^{31} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、ナフチル、フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルフェニルであり、かつ

Mは相互に独立して、Hであるか、又はカチオン等価物である。

【0053】

30. 前記構造単位 (III) において、Tが置換若しくは非置換のフェニル基若しくはナフチル基であり、BがNH又はOであり、Aが $C_x H_{2x}$ であり (ここで $x = 2$ 及び / 又は 3)、aは、1 ~ 150の整数であり、 R^{29} はHであるか、又は分枝状若しくは非分枝状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基である、実施態様29に記載の組成物。

【0054】

31. 前記構造単位 (IVa) において、Dが置換若しくは非置換のフェニル基若しくはナフチル基であり、EがNH又はOであり、Aが $C_x H_{2x}$ であり (ここで $x = 2$ 及び / 又は 3)、かつbが、1 ~ 150の整数である、実施態様29に記載の組成物。

10

【0055】

32. T及び / 又はDが、1個若しくは2個の $C_1 \sim C_4$ アルキル基、ヒドロキシ基によって、又は2個の $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基によって置換されているフェニル若しくはナフチルである、実施態様29に記載の組成物。

【0056】

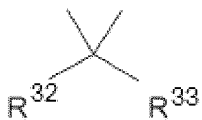
33. 前記構造単位 (IVb) においてVが、1個若しくは2個の $C_1 \sim C_4$ アルキル、OH、 OCH_3 、又は $COOM$ によって置換されているフェニル若しくはナフチルであり、かつ R^{30} は $COOM$ 、又は OCH_2COOM である、実施態様29に記載の組成物。

20

【0057】

34. 前記縮合生成物が、式のさらなる構造単位 (V) :

【化12】



を有し、上記式中、

R^{32} 、及び R^{33} は同じであるか、又は異なっていてよく、H、 CH_3 、 $COOH$ 、又は置換若しくは非置換のフェニル基又はナフチル基である、実施態様29から33までのいずれかに記載の組成物。

30

【0058】

35. R^{32} 、及び R^{33} は同一であるか、又は異なっていてよく、 R^{32} 、及び R^{33} はH、 CH_3 、若しくは $COOH$ 、特にHであるか、又は R^{32} 、及び R^{33} の一方の基がHであり、他方の基が CH_3 である、実施態様34に記載の組成物。

【0059】

36. 前記ポリマー分散剤が、式 (Ia) 及び (IIa) の構造単位を有する、実施態様1から28までのいずれかに記載の組成物。

【0060】

37. 前記ポリマー分散剤が、式 (Ia) 及び (IIc) の構造単位を有する、実施態様1から28までのいずれかに記載の組成物。

40

【0061】

38. 前記ポリマー分散剤が、式 (Ic) 及び (IIa) の構造単位を有する、実施態様1から28までのいずれかに記載の組成物。

【0062】

39. 前記ポリマー分散剤が、式 (Ia)、(Ic)、及び (IIa) の構造単位を有する、実施態様1から28までのいずれかに記載の組成物。

【0063】

40. 前記ポリマー分散剤が、下記 (i) 及び (ii) から構成されている、実施態様

50

1 から 28 までのいずれかに記載の組成物：(i) アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ヒドロキシエチルアクリレートリン酸エステル、及び/又はヒドロキシエチルメタクリレートリン酸エステル、ヒドロキシエチルアクリレートリン酸ジエステル、及び/又はヒドロキシエチルメタクリレートリン酸ジエステルから誘導されているアニオン性若しくはアニオノゲン構造単位、並びに(ii) $C_1 \sim C_4$ アルキルポリエチレングリコールアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールアクリル酸エステル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルポリエチレングリコールメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールメタクリル酸エステル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルポリエチレングリコールアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールアクリル酸エステル、ビニルオキシ- $C_2 \sim C_4$ -アルキレンポリエチレングリコール、ビニルオキシ- $C_2 \sim C_4$ -アルキレンポリエチレングリコール- $C_1 \sim C_4$ -アルキルエーテル、アリルオキシポリエチレングリコール、アリルオキシポリエチレングリコール- $C_1 \sim C_4$ -アルキルエーテル、メタリルオキシポリエチレングリコール、メタリルオキシポリエチレングリコール- $C_1 \sim C_4$ -アルキルエーテル、イソプレニルオキシポリエチレングリコール、及び/又はイソプレニルオキシポリエチレングリコール- $C_1 \sim C_4$ -アルキルエーテルから誘導されているポリエーテル側鎖構造単位。

10

【0064】

41. 前記ポリマー分散剤が、以下のもの：

(i) ヒドロキシエチルアクリレートリン酸エステル及び/又はヒドロキシエチルメタクリレートリン酸エステル、並びに(ii) $C_1 \sim C_4$ アルキルポリエチレングリコールアクリル酸エステル、及び/又は $C_1 \sim C_4$ アルキルポリエチレングリコールメタクリル酸エステル、又は

20

(i) アクリル酸及び/又はメタクリル酸、並びに(ii) $C_1 \sim C_4$ アルキルポリエチレングリコールアクリル酸エステル、及び/又は $C_1 \sim C_4$ アルキルポリエチレングリコールメタクリル酸エステル、又は

(i) アクリル酸、メタクリル酸、及び/又はマレイン酸、並びに(ii) ビニルオキシ $C_2 \sim C_4$ アルキレンポリエチレングリコール、アリルオキシポリエチレングリコール、メタリルオキシポリエチレングリコール、及び/又はイソプレニルオキシポリエチレングリコール

から誘導されている構造単位(i)及び(ii)から構成されている、実施態様40に記載の組成物。

30

【0065】

42. 前記ポリマー分散剤が、以下のもの：

(i) ヒドロキシエチルメタクリレートリン酸エステル、並びに(ii) $C_1 \sim C_4$ アルキルポリエチレングリコールメタクリル酸エステル、若しくはポリエチレングリコールメタクリル酸エステル、又は

(i) メタクリル酸、並びに(ii) $C_1 \sim C_4$ アルキルポリエチレングリコールメタクリル酸エステル、又はポリエチレングリコールメタクリル酸エステル、又は

(i) アクリル酸及びマレイン酸、並びに(ii) ビニルオキシ $C_2 \sim C_4$ アルキレンポリエチレングリコール、又は

40

(i) アクリル酸及びマレイン酸、並びに(ii) イソプレニルオキシポリエチレングリコール、又は

(i) アクリル酸、並びに(ii) ビニルオキシ $C_2 \sim C_4$ アルキレンポリエチレングリコール、又は

(i) アクリル酸、並びに(ii) イソプレニルオキシポリエチレングリコール、又は

(i) アクリル酸、並びに(ii) メタリルオキシポリエチレングリコール、又は

(i) マレイン酸、並びに(ii) イソプレニルオキシポリエチレングリコール、又は

(i) マレイン酸、並びに(ii) アリルオキシポリエチレングリコール、又は

(i) マレイン酸、並びに(ii) メタリルオキシポリエチレングリコール

から誘導されている構造単位(i)及び(ii)から構成されている、実施態様40に記載の組成物。

50

【0066】

43. 構造単位 (I) : (II) のモル比が、1 : 4 から 15 : 1、特に 1 : 1 から 10 : 1 である、実施態様 23 から 28 までのいずれかに記載の組成物。

【0067】

44. 構造単位 (III) : (IV) のモル比が、4 : 1 から 1 : 15、特に 2 : 1 から 1 : 10 である、実施態様 29 から 35 までのいずれかに記載の組成物。

【0068】

45. 構造単位 (III + IV) : (V) のモル比が、2 : 1 から 1 : 3、特に 1 : 0.8 から 1 : 2 である、実施態様 34 から 35 までのいずれかに記載の組成物。

【0069】

46. 実施態様 29 から 35 までのいずれか、又は 45 に記載の組成物であって、前記ポリマー分散剤が、式 (III) 及び (IVa) の構造単位から構成されており、式中 T、及び D はフェニル又はナフチルであり、ここで前記フェニル若しくはナフチルは、任意で 1 個若しくは 2 個の $C_1 \sim C_4$ アルキル基、ヒドロキシ基、又は 2 個の $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基によって置換されており、B 及び E は O であり、A が $C_x H_{2x}$ であり (ここで $x = 2$)、a は 3 ~ 150、特に 10 ~ 150 であり、b は 1、2、又は 3 である、前記組成物。

10

【0070】

47. 硫酸カルシウム系の前記結合材が、 $-$ 半水和物、 $/$ 半水和物、 $-$ 半水和物、天然の硬石膏、合成の硬石膏、排煙脱硫から得られる硬石膏、及び $/$ 又は上記二種以上の混合物であることを特徴とする、実施態様 1 から 46 までのいずれかに記載の組成物。

20

【0071】

48. ポルトランドセメント、白色セメント、アルミン酸カルシウムセメント、スルホアルミン酸カルシウムセメント、及びポゾラン結合材、例えばフライアッシュ、メタカオリン、シリカ粉塵、及びスラグ砂というグループからのさらなる結合材を少なくとも 1 種含有することを特徴とする、実施態様 1 から 47 までのいずれかに記載の組成物。

【0072】

49. 石英砂、石英粉末、石灰、重晶石、方解石、アラゴナイト、ファーテライト、ドロマイト、タルク、カオリン、雲母、白亜、二酸化チタン、ルチル、鋭錐石、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水滑石というグループからの化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴とする、実施態様 1 から 48 までのいずれかに記載の組成物。

30

【0073】

50. 実施形態 1 から 49 までのいずれかに記載の組成物の製造方法において、
 a) 多価金属カチオンの水溶性塩少なくとも 1 種、
 b) 前記多価金属カチオンとともに難溶性塩を形成するアニオンを放出可能な化合物少なくとも 1 種、及び
 c) アニオン性及び $/$ 又はアニオノゲン基と、ポリエーテル側鎖とを有するポリマー分散剤少なくとも 1 種、
 を、水の存在下で相互に接触させ、こうして得られる添加剤を、
 d) 硫酸カルシウム系結合材を含有する組成物のさらなる成分と接触させる、
 前記製造方法。

40

【0074】

51. 前記少なくとも 1 種の多価金属カチオンの塩を、前記ポリマー分散剤の存在下で沈殿させる、実施態様 50 に記載の製造方法。

【0075】

52. まず、前記少なくとも 1 種の多価金属カチオンを、アニオンを放出可能な化合物少なくとも 1 種と接触させ、続いて前記ポリマー分散剤を添加する、実施態様 50 に記載の製造方法。

50

- 【0076】
53．前記添加剤を製造する際に、pH中和剤を添加する、実施態様50から52までのいずれかに記載の製造方法。
- 【0077】
54．前記多価金属カチオンの水酸化物及び/又は酸化物を酸によりペプチド化して、前記多価金属カチオンの塩のコロイド分散状調製物を得る、実施態様50から53までのいずれかに記載の製造方法。
- 【0078】
55．前記酸が、ホウ酸、炭酸、シュウ酸、ケイ酸、硫酸、ポリリン酸、リン酸、及び/又は亜リン酸から選択されている、実施態様54に記載の製造方法。 10
- 【0079】
56．前記多価金属カチオンの水酸化物及び/又は酸化物をペプチド化するため、前記ポリマー分散剤の酸形態を使用する、実施態様54に記載の製造方法。
- 【0080】
57．前記多価金属カチオンの水溶性塩少なくとも1種が、 Al^{3+} 塩を含有する、実施態様50から56までのいずれかに記載の製造方法。
- 【0081】
58．前記多価金属カチオンの水溶性塩少なくとも1種が、 Fe^{3+} 塩を含有する、実施態様50から56までのいずれかに記載の製造方法。
- 【0082】
59．前記多価金属カチオンの水溶性塩少なくとも1種が、 Fe^{2+} 塩を含有する、実施態様50から56までのいずれかに記載の製造方法。 20
- 【0083】
60．前記多価金属カチオンの水溶性塩少なくとも1種が、 Ca^{2+} 塩を含有する、実施態様50から56までのいずれかに記載の製造方法。
- 【0084】
61．前記アニオンが、炭酸イオン、シュウ酸イオン、ケイ酸イオン、リン酸イオン、ポリリン酸イオン、亜リン酸イオン、ホウ酸イオン、アルミン酸イオン、鉄酸イオン、亜鉛酸イオン、及び硫酸イオンという群からの少なくとも1種、特にリン酸イオン又はアルミン酸イオンである、実施態様50から60までのいずれかに記載の製造方法。 30
- 【0085】
62．前記アニオンがリン酸イオンであり、式(b)による比率が、0.1~2の範囲にある、実施態様61に記載の製造方法。
- 【0086】
63．前記アニオンがリン酸イオンであり、式(b)による比率が、0.1~1.0の範囲にある、実施態様61に記載の製造方法。
- 【0087】
64．前記アニオンがリン酸イオンであり、式(b)による比率が、0.2~0.75の範囲にある、実施態様61に記載の製造方法。
- 【0088】
65．前記アニオンがアルミン酸イオンであり、式(b)による比率が、0.1~2の範囲にある、実施態様61に記載の製造方法。 40
- 【0089】
66．前記アニオンがアルミン酸イオンであり、式(b)による比率が、0.1~1.0の範囲にある、実施態様61に記載の製造方法。
- 【0090】
67．前記アニオンがアルミン酸イオンであり、式(b)による比率が、0.2~0.75の範囲にある、実施態様61に記載の製造方法。
- 【0091】
68．スランプ保持剤としての、実施態様1から49までのいずれかに記載の組成物に 50

おける添加剤の使用。

【0092】

69. 硫酸カルシウム系フロースクリード、流動性の硫酸カルシウム系充填材料、及び土壌湿潤化のための硫酸カルシウム系スクリードとしての、実施態様1から49までのいずれかに記載の組成物の使用。

【0093】

ポリマー分散剤1gあたりのmmolにおける電荷数 $z_{s,j}$ とモル数 $n_{s,j}$ との積の合計は、多様な公知の方法によって特定でき、例えばJ. Plank et al., Cem. Concr. Res. 2009, 39, 1~5に記載されたポリカチオンを用いた電荷密度滴定によって特定できる。さらに、従来技術によって当業者はこの値を、ポリマー分散剤を合成するためのモノマー秤量から、簡単な計算で特定することができる。最終的には、核磁気共鳴スペクトル(NMR)によってポリマー構成要素の比率を特定することにより、 z_s 及び n_s の積に関する合計の数値を実験的に得ることができる。このためには特に、溶解したポリマー分散剤の、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおけるシグナルの積分を利用する。

10

【0094】

多価金属カチオンは、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、及びこれらの混合物から選択されており、好ましくは Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、及びこれらの混合物から選択されており、特に好ましくは、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、及びこれらの混合物から選択されている。

20

【0095】

多価金属カチオンの少なくとも1種の水溶性塩の対アニオンは好ましくは、この塩が良好に水溶性であるように選択されており、20、pH3、及び常圧で水におけるその溶解性は好ましくは、10g/l超、特に好ましくは100g/l超、とりわけ好ましくは200g/l超である。ここで溶解性の数値は、溶解した金属カチオン及び対アニオンの合計量に対するものであり、この溶解性は、脱イオン水に水溶性塩が溶解する際の平衡状態において、20、pH3、及び常圧で調整される。この溶解性は、プロトン平衡(pH値)、及び錯化平衡による効果を考慮していない。

【0096】

多価金属カチオンの水溶性塩の対アニオンは好ましくは、一価の帯電状態であり、硝酸イオン、酢酸イオン、ギ酸イオン、硫酸水素イオン、ハロゲン化物イオン、ハロゲン酸イオン、シアン化物イオン、アジ化物イオン、シアン酸イオン、チオシアン酸イオン、雷酸イオン、メタンスルホン酸イオン、及び/又はアミドスルホン酸イオンから選択されている。対アニオンは特に好ましくは、塩化物イオン、及び硝酸イオンから選択されている。極めて特に好ましい対アニオンは、硝酸イオンである。複塩もまた、多価金属カチオンの塩として使用できる。複塩とは、複数の異なるカチオンを有する塩である。その例としてはミョウバン($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)が挙げられ、これはアルミニウム塩として適している。多価金属カチオンと、上記対アニオンとの塩は、良好に水溶性であるため、特に良好に適している。それと言うのも、(出発原料としての)金属塩水溶液を、より高い濃度で調整できるからである。

30

40

【0097】

アニオン基は、ポリマー分散剤中に含まれる脱プロトン化された酸基である。アニオノゲン基は、ポリマー分散剤中に含まれる酸基である。アニオン性であり、同時にアニオノゲンでもある基(例えば部分的に脱プロトン化された多塩基性酸基)は、ポリマー分散剤中に含有されるアニオン性及びアニオノゲン基のモル数の合計を出す際に、最終的にアニオン性基に分類する。

【0098】

様々な多価金属カチオンとは、異なる元素の多価金属カチオンを言う。加えて、様々な多価金属カチオンとはまた、異なる電荷数を有する元素自体の金属カチオンを言う。

【0099】

50

「様々な」とは、プロトン化によって相互に移行しないポリマー分散剤のアニオン性及びアニオノゲン基を言う。

【0100】

式(a)による比率：

【数5】

$$0,1 < \frac{\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_j z_{s,j} \times n_{s,j}} \leq 30 \quad (a)$$

は、好ましくは0.1～2.5の範囲、好適には0.3～2.4の範囲、特に好ましくは0.5～2.3の範囲、さらに好適には0.6～1.5の範囲、とりわけ好適には0.75～5の範囲にある。

10

【0101】

式(b)による比率：

【数6】

$$0,01 < \frac{\sum_l z_{A,l} \times n_{A,l}}{\sum_j z_{K,i} \times n_{K,i}} \leq 3 \quad (b)$$

は、好適には0.05～1.5、特に好ましくは0.1～1.0、とりわけ好適には0.15～0.8、極めて特に好ましくは0.2～0.75である。

【0102】

ここで、式(a)についての各領域と、式(b)についての各領域を組み合わせることができる。

20

【0103】

本発明の範囲において難溶性塩とは、水におけるその溶解性が20、pH9、及び常圧で5g/l未満、好ましくは1g/l未満である塩を言う。

【0104】

水溶性塩とは、水におけるその溶解性が、20、pH3、及び常圧で5g/l超である塩を言う。

【0105】

アニオンとは、炭酸イオン、シュウ酸イオン、ケイ酸イオン、リン酸イオン、ポリリン酸イオン、亜リン酸イオン、ホウ酸イオン、アルミン酸イオン、鉄酸イオン、亜鉛酸イオン、及び硫酸イオンという群からの少なくとも1種であり、好ましいのは炭酸イオン、ケイ酸イオン、リン酸イオン、アルミン酸イオン、鉄酸イオン、及び亜鉛酸イオンである。特に好ましいアニオンは、リン酸イオン、又はアルミン酸イオンである。

30

【0106】

上記アニオンに該当するのはまた、ポリマーのホウ酸アニオン、ケイ酸アニオン、及びシュウ酸アニオン、並びにポリリン酸イオンである。「ポリマーのアニオン」という用語は、酸素原子の他に、ホウ素、炭素、ケイ素、及びリンというグループからの原子を少なくとも2個有するアニオンであると理解されるべきである。これは特に好ましくは、原子の数が2～20個であるオリゴマー、特に好ましくは2～14個の原子を有するオリゴマー、最も好ましくは2～5個の原子を有するオリゴマーである。原子の数は、ケイ酸イオンの場合、特に好ましくは2～14個のケイ素原子であり、ポリリン酸イオンの場合、特に好ましくは2～5個のリン原子である。

40

【0107】

ケイ酸イオンを放出可能な化合物とは、 Na_2SiO_3 、及び SiO_2 対アルカリ金属酸化物の比率として規定されるモジュールが、1/1から4/1の範囲、特に好ましくは1/1から3/1の範囲にある水ガラスである。

【0108】

ケイ酸イオンの場合、ケイ酸イオンのケイ素原子の一部を、アルミニウムによって置き換えることができる。ケイ酸アルミニウムの部類からは、相応する化合物が知られている

50

。アルミニウム割合は好ましくは、ケイ素及びアルミニウムの合計に対して10mol%未満であり、特に好ましくは、アルミニウム割合が0である。

【0109】

アニオンがリン酸イオンであり、式(b)による比率が0.1~2の範囲にあると、有利であることが実証されている。

【0110】

さらに、アニオンがリン酸イオンであり、式(b)による比率が0.1~1.0の範囲にあると、有利であることが実証されている。

【0111】

アニオンがリン酸イオンであり、式(b)による比率が0.2~0.75の範囲にあると、特に有利であることが実証されている。

10

【0112】

さらなる実施態様では、アニオンがアルミン酸イオンであり、式(b)による比率が0.1~2の範囲にあると、有利であることが実証されている。

【0113】

アニオンがアルミン酸イオンであり、式(b)による比率が0.1~1.0の範囲にあると、さらに有利であることが実証されている。

【0114】

アニオンがアルミン酸イオンであり、式(b)による比率が0.2~0.75の範囲にあると、特に有利であることが実証されている。

20

【0115】

アニオンを放出可能な化合物の対カチオンは好ましくは、一価に帯電したカチオン及び/又はプロトン、好ましくはアルカリ金属カチオン、及び/又はアンモニウムイオン、及び/又はプロトン、特に好ましくはプロトンである。アンモニウムイオンはまた、有機アンモニウムイオンを含有することもでき、それは例えば、1~4個のアルキル基を有するアルキルアンモニウムイオンである。有機基はまた、芳香族であってよく、又は芳香族基を有することができる。アンモニウムイオンはまた、アルカノールアンモニウムイオンであり得る。

【0116】

水硬性結合材材料のための添加剤は、さらに少なくとも1種のpH中和剤を含有することができる。

30

【0117】

pH中和剤は好ましくは、アルカリ金属水酸化物、有機モノアミン、有機ジアミン、有機ポリアミン、又はアンモニアである。適切な有機アミンは特に、脂肪族モノアミン、脂肪族ジアミン、又は脂肪族ポリアミンである。ポリアミンはまた、トリアミンでもある。

【0118】

pH中和剤はさらに好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、モノヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、ジヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、トリヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、モノ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、ジ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、トリ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、 $C_1 \sim C_4$ アルキレンジアミン、(テトラヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル) - $C_1 \sim C_4$ アルキレンジアミン、ポリエチレンアミン、ポリプロピレンアミン、及びこれらの混合物から選択されている。

40

【0119】

pH中和剤は特に好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、モノヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、ジヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、トリヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミン、 $C_1 \sim C_4$ アルキレンジアミン、ポリエチレンアミン、及びこれらの混合物から選択されている。

【0120】

pH中和剤は特に好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、エチレンジアミン、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、ポ

50

リエチレンアミン、及びこれらの混合物から選択されている。

【0121】

pH中和剤は極めて特に好ましくは、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウム、及びこれらの混合物から選択されている。pH中和剤として最も好ましいのは、水酸化ナトリウムである。

【0122】

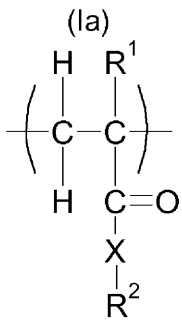
添加剤を水に入れた1モラーの懸濁液は好適には、2~12、好適には3~11、特に4~10というpH値を有する。

【0123】

1つの実施態様ではポリマー分散剤が、一般式(Ia)、(Ib)、(Ic)、及び/又は(I d)のうち少なくとも1つの構造単位を有し、ここで構造単位(Ia)、(Ib)、(Ic)、及び(I d)は、各ポリマー分子の内部で、また異なるポリマー分子の間で、同じであるか、又は異なっていてよい：

10

【化13】



20

上記式中、

R¹は、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状のC₁~C₄アルキル基、CH₂COOH、又はCH₂CO-X-R²であり、

Xは、NR³-(C_nH_{2n})、又はO-(C_nH_{2n})であり、ただしn=1、2、3、又は4であり、ここで窒素原子及び/又は酸素原子は、CO基に結合しており、

R²は、PO₃M₂、O-PO₃M₂、(C₆H₄)-PO₃M₂、又は(C₆H₄)-OPO₃M₂であり、

30

又は、Xは、化学結合であり、かつR²はOMであり、

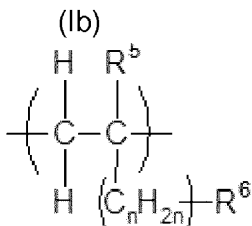
R³は、H、C₁~C₆アルキル、(C_nH_{2n})-OH、(C_nH_{2n})-PO₃M₂、(C_nH_{2n})-OPO₃M₂、(C₆H₄)-PO₃M₂、(C₆H₄)-OPO₃M₂、又は(C_nH_{2n})-O-(AO)-R⁴であり、

nは、1~350の整数であり、

R⁴は、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状のC₁~C₄アルキル基であり、かつ

Mは相互に独立して、Hであるか、又はカチオン等価物であり、

【化14】



40

上記式中、

R⁵は、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状のC₁~C₄アルキル基であり、

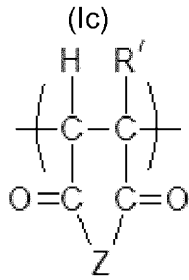
nは、0、1、2、3、又は4であり、

R⁶は、PO₃M₂、又はO-PO₃M₂であり、かつ

Mは相互に独立して、Hであるか、又はカチオン等価物であり、

50

【化 1 5】



上記式中、

10

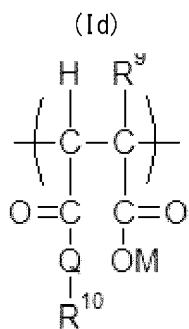
R⁷は、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状のC₁～C₄アルキル基であり、
Zは、O又はNR⁸であり、かつ

R⁸は、H、(C_nH_{2n}) - OH、(C_nH_{2n}) - PO₃M₂、(C_nH_{2n}) - OPO₃M₂、
(C₆H₄) - PO₃M₂、又は(C₆H₄) - OPO₃M₂であり、

nは、1、2、3、又は4であり、かつ

Mは相互に独立して、Hであるか、又はカチオン等価物であり、

【化 1 6】



20

上記式中、

R⁹は、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状のC₁～C₄アルキル基であり、

Qは、NR¹⁰、又はOであり、

R¹⁰は、H、(C_nH_{2n}) - OH、(C_nH_{2n}) - PO₃M₂、(C_nH_{2n}) - OPO₃M₂、
(C₆H₄) - PO₃M₂、(C₆H₄) - OPO₃M₂、又は(C_nH_{2n}) - O - (AO)
- R¹¹であり、

Aは、C_xH_{2x} (ここでx = 2、3、4、若しくは5)、又はCH₂CH(C₆H₅)であり、

xは、1～350の整数であり、

R¹¹は、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状のC₁～C₄アルキル基であり、

nは、1、2、3、又は4であり、かつ

Mは相互に独立して、Hであるか、又はカチオン等価物である。

【0 1 2 4】

式(I a)による構造単位が、メタクリル酸単位又はアクリル酸単位であり、式(I c)による構造単位が、無水マレイン酸単位であり、式(I d)による構造単位が、マレイン酸単位、又はマレイン酸モノエステル単位であるのが特に好ましい。

40

【0 1 2 5】

モノマー(I)がリン酸エステル、又はホスホン酸エステルである限り、これらはまた相応するジエステル及びトリエステル、並びに二リン酸のモノエステルを含有することができる。これらは一般的に、リン酸、ポリリン酸、リン酸化物、リンハロゲン化物、又はリンオキシハロゲン化物、及び/又は相応するリン酸化合物によって、有機アルコールをエステル化する際に生じ、さらにモノエステルが多様な量、例えばジエステル5～30 mol%、及びトリエステル1～15 mol%、並びに二リン酸のモノエステル2～20 mol%で生じる。

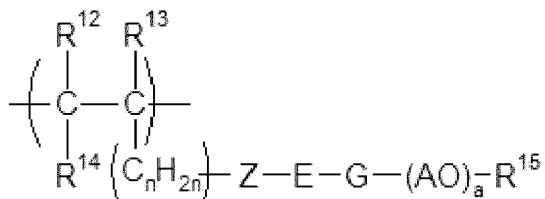
50

【 0 1 2 6 】

1つの実施態様では、ポリマー分散剤が一般式(IIa)、(IIb)、(IIc)、及び/又は(II d)の構造単位を少なくとも1つ有する。一般式(IIa)、(IIb)、(IIc)、及び(II d)は、各ポリマー分子の内部で、また異なるポリマー分子の間で、同じであるか、又は異なっていてよい。全ての構造単位Aは、各ポリエーテル側鎖の内部で、また異なるポリエーテル側鎖の間で、同じであるか、又は異なっていてよい。

【化17】

(IIa)



10

上記式中、

R¹²、R¹³、及びR¹⁴は相互に独立して、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状のC₁~C₄アルキル基であり、

Eは、非分枝状若しくは分枝状のC₁~C₆アルキレン基、シクロヘキシレン基、CH₂-C₆H₁₀、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、若しくは1,4-フェニレンであり、

20

Gは、O、NH、若しくはCO-NHであるか、又は

E及びGはともに、化学結合であり、

Zは、O又はSであり、

Aは、C_xH_{2x}(ここでx=2、3、4、若しくは5)、又はCH₂CH(C₆H₅)であり、

nは、0、1、2、3、4、及び/又は5であり、

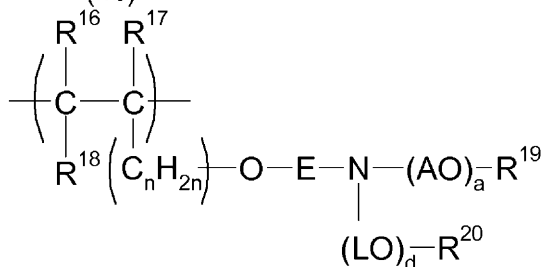
aは、2~350の整数であり、かつ

R¹⁵は、H、非分枝状若しくは分枝状のC₁~C₄アルキル基、CO-NH₂、及び/又はCOCH₃であり、

30

【化18】

(IIb)



40

上記式中、

R¹⁶、R¹⁷、及びR¹⁸は相互に独立して、Hであるか、又は非分枝状若しくは分枝状のC₁~C₄アルキル基であり、

Eは、非分枝状若しくは分枝状のC₁~C₆アルキレン基、シクロヘキシレン基、CH₂-C₆H₁₀、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、若しくは1,4-フェニレンであるか、又は化学結合であり、

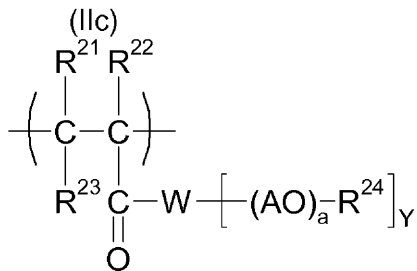
Aは、C_xH_{2x}(ここでx=2、3、4、若しくは5)、又はCH₂CH(C₆H₅)であり、

Lは、C_xH_{2x}(ここでx=2、3、4、若しくは5)、又はCH₂-CH(C₆H₅)であり、

50

- a は、2 ~ 350 の整数であり、
 d は、1 ~ 350 の整数であり、
 R^{19} は、H であるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、
 R^{20} は、H であるか、又は非分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、かつ
 n は、0、1、2、3、4、又は5であり、

【化19】



10

上記式中、

R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} は相互に独立して、H であるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

W は、O、 NR^{25} 、N であり、

W = O 又は NR^{25} であれば、Y は1であり、W = N であれば、Y は2であり、

A は、 C_xH_{2x} (ここで $x = 2, 3, 4$ 、若しくは5)、又は $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ であり、

20

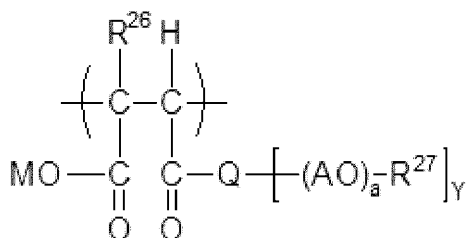
a は、2 ~ 350 の整数であり、

R^{24} は、H であるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、かつ

R^{25} は、H であるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

【化20】

(IId)



30

上記式中、

R^{26} は、H であるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

Q は、 NR^{10} 、N、又はOであり、

Q = O 又は NR^{28} であれば、Y は1であり、Q = N であれば、Y は2であり、

R^{27} は、H であるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

R^{28} は、H であるか、又は非分枝状若しくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

40

A は、 C_xH_{2x} (ここで $x = 2, 3, 4$ 、若しくは5)、又は $\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}$ であり、

a は、2 ~ 350 の整数であり、かつ

M は相互に独立して、H であるか、又はカチオン等価物である。

【0127】

式(I)及び(II)の構造単位に加えて、ポリマー分散剤はまた、ラジカル重合可能なモノマーから誘導されるさらなる構造単位を有することができ、それは例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、($C_1 \sim C_4$)アルキル(メタ)アクリレート、スチレン、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン

50

酸、ビニルスルホン酸、酢酸ビニル、アクロレイン、N - ビニルホルムアミド、ビニルピロリドン、(メタ)アリルアルコール、イソプレノール、1 - ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、アミノプロピルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、4 - ヒドロキシブチルモノビニルエーテル、(メタ)アクロレイン、クロトンアルデヒド、ジブチルマレエート、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、及びジプロピルマレエートである。

【0128】

ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって特定される、ポリマー分散剤、好適には水溶性ポリマー分散剤の平均分子量 M_w は、好適には5,000~200,000g/mol、特に好ましくは10,000~80,000g/mol、極めて特に好ましくは20,000~70,000g/molである。ポリマーの平均モル質量は、サイズ排除クロマトグラフィーによって測定する(カラムの組み合わせは、日本国Shodex社製のOH-Pak SB-G、OH-Pak SB 804 HQ、及びOH-Pak SB 802.5 HQ、溶離剤は HCO_2NH_4 の水溶液(0.05mol/l)80体積%、及びアセトニトリル20体積%、注入体積100 μ l、流速0.5ml/分)。平均モル質量測定のための較正は、直鎖状ポリ(エチレンオキシド)標準、及びポリエチレングリコール標準により行った。転化率のための基準としては、コポリマーのピークを相対高さ1に標準化することができ、未反応のマクロモノマー/PEG含有オリゴマーのピークの高さを、残留モノマー含分のための基準として使用できる。

10

【0129】

ポリマー分散剤は好適には、EN 934-2(2002年2月)の工業規格の要求を満たす。

20

【0130】

構造単位(I)及び(II)を有するポリマー分散剤の製造は通常の方法で、例えばラジカル重合によって行う。このことは例えば、EP0894811、EP1851256、EP2463314、及びEP0753488に記載されている。

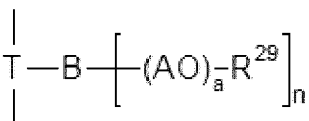
【0131】

1つの実施態様においてポリマー分散剤は、構造単位(III)及び(IV)を有する重縮合生成物である：

【化21】

(III)

30



上記式中、

Tは、置換若しくは非置換のフェニル基若しくはナフチル基、又は5~10個の環原子を有する、置換若しくは非置換のヘテロ芳香族基であり、前記環原子のうち1個若しくは2個の原子が、N、O、及びSから選択されているヘテロ原子であり、

nは、1又は2であり、

40

Bは、N、NH、又はOであり、ただし、BがNであれば、nは2であり、ただし、BがNH又はOであれば、nは1であり、

Aは、 C_xH_{2x} (ここで $x=2, 3, 4$ 、若しくは5)、又は $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ であり、

aは、1~300の整数であり、かつ

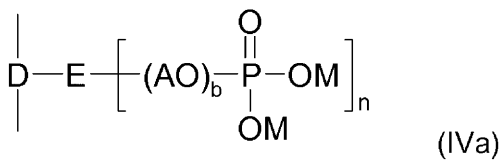
R^{29} はH、分枝状若しくは非分枝状の $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ アルキル基、 $\text{C}_5\sim\text{C}_8$ シクロアルキル基、アリール基、又は5~10個の環原子を有するヘテロアリール基であり、前記環原子のうち1個若しくは2個の原子が、N、O、及びSから選択されているヘテロ原子であり、

前記構造単位(IV)は、以下の構造単位(IVa)及び(IVb)から選択されてお

50

り、

【化 2 2】



上記式中、

Dは、置換若しくは非置換のフェニル基若しくはナフチル基、又は5～10個の環原子を有する、置換若しくは非置換のヘテロ芳香族基であり、前記環原子のうち1個若しくは2個の原子が、N、O、及びSから選択されているヘテロ原子であり、

10

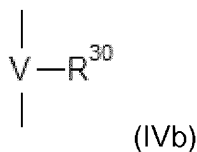
Eは、N、NH、又はOであり、ただし、EがNであれば、nは2であり、ただし、EがNH又はOであれば、nは1であり、

Aは、 C_xH_{2x} （ここで $x = 2, 3, 4$ 、若しくは5）、又は C_6H_5 であり、

bは、1～300の整数であり、かつ

Mは相互に独立して、Hであるか、又はカチオン等価物であり、

【化 2 3】



20

上記式中、

Vは、置換若しくは非置換のフェニル基又はナフチル基であり、任意で、 R^{31} 、OH、 OR^{31} 、 $(\text{CO})\text{R}^{31}$ 、 COOM 、 COOR^{31} 、 SO_3R^{31} 、及び NO_2 から選択されている1個又は二個の基によって置換されており、

R^{30} は、 COOM 、 OCH_2COOM 、 SO_3M 、又は OPO_3M_2 であり、

R^{31} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、フェニル、ナフチル、フェニル- $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルフェニルであり、

30

Mは相互に独立して、Hであるか、又はカチオン等価物である。

【0 1 3 2】

一般式(III)及び(IVa)における重縮合生成物の構造単位T及びDは、好適にはフェニル、2-ヒドロキシフェニル、3-ヒドロキシフェニル、4-ヒドロキシフェニル、2-メトキシフェニル、3-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、ナフチル、2-ヒドロキシナフチル、4-ヒドロキシナフチル、2-メトキシナフチル、4-メトキシナフチル、フェノキシ酢酸、サリチル酸から、好適にはフェニルから誘導されており、ここでT及びDは相互に独立して選択でき、またそれぞれ上記基の混合物から誘導されていてよい。基B及びEは相互に独立して、好適にはOである。全ての構造単位Aは、各ポリエーテル側鎖の内部で、また異なるポリエーテル側鎖の間で、同じであるか、又は異なっていてよい。特に好ましい実施態様においてAは、 C_2H_4 である。

40

【0 1 3 3】

一般式(III)においてaは好適には、3～200の整数、特に5～150の整数であり、一般式(IV)においてbは好適には、1～300の整数、特に1～50の整数、特に好ましくは1～10の整数である。さらに、一般式(III)又は(IV)の基は、相互に独立してそれぞれ、同じ鎖長を有することができ、ここでa及びbはそれぞれ、数によって表される。その際には通常、異なる鎖長を有する各混合物が存在し、これにより重縮合生成物中における構造単位の基が、a及びbについて、独立して異なる数値を有していれば、適切である。

【0 1 3 4】

50

本発明による重縮合生成物はしばしば、質量平均分子量が $5,000 \text{ g/mol} \sim 200,000 \text{ g/mol}$ 、好適には $10,000 \sim 100,000 \text{ g/mol}$ 、特に好ましくは $15,000 \sim 55,000 \text{ g/mol}$ である。

【0135】

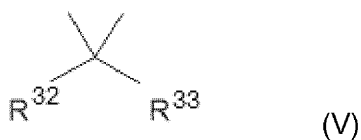
構造単位 (III) : (IV) のモル比は通常、4 : 1 から 1 : 15、好適には 2 : 1 から 1 : 10 である。重縮合生成物中における構造単位 (IV) の割合が相対的に高いことを利用するのが有利である。それと言うのも、ポリマーの比較的高い負の電荷が、水性調製物の安定性に対して良好な影響をもたらすからである。構造単位 (IVa) : (IVb) のモル比は通常 (ともに含まれている場合)、1 : 10 から 10 : 1、好適には 1 : 3 から 3 : 1 である。

10

【0136】

本発明の好ましい実施態様において重縮合生成物は、以下の式によって表されるさらなる構造単位 (V) を有する：

【化24】



上記式中、

20

R^{32} は、H、 CH_3 、 COOH 、又は置換若しくは非置換のフェニル又はナフチルであり、

R^{33} は、H、 CH_3 、 COOH 、又は置換若しくは非置換のフェニル又はナフチルである。

【0137】

好適には、 R^{32} 及び R^{33} は、H であるか、又は R^{32} 及び R^{33} の一方が H であり、もう一方が CH_3 である。

【0138】

R^{32} 及び R^{33} は通常、構造単位 (V) において同じであるか、又は異なっていてよく、H、 COOH 、及び / 又はメチルである。極めて特に好ましいのは、H である。

30

【0139】

さらなる実施態様において、構造単位 [(III) + (IV)] : (V) のモル比は、重縮合物中において 2 : 1 から 1 : 3 である。

【0140】

重縮合物は通常、構造単位 (III)、(IV)、及び (V) に基づく化合物を相互に反応させる方法によって製造する。重縮合物の製造は例えば、WO 2006/042709、及び WO 2010/026155 に記載されている。

【0141】

ケト基を有するモノマーは好適には、アルデヒド、又はケトンである。式 (V) のモノマーの例は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、グリオキシ酸、及び / 又はベンズアルデヒドである。ホルムアルデヒドが好ましい。

40

【0142】

本発明によるポリマー分散剤は、その塩形態で存在していてもよく、これは例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、有機アンモニウム塩、アンモニウム塩、及び / 又はカルシウム塩であり、好適にはナトリウム塩、及び / 又はカルシウム塩として存在し得る。

【0143】

本発明による添加剤は好ましくは、水を 50 ~ 90 質量%、及び固体を 10 ~ 50 質量% 含有し、特に好ましくは水を 55 ~ 85 質量%、及び固体を 15 ~ 45 質量% 含有する。ここで固体は、ポリマー、並びに本発明による難溶性塩を含有する。

【0144】

50

本発明による添加剤は、水性生成物として、溶液、エマルジョン、又は分散液の形態で、又は乾燥工程後に固体の形態で、例えば粉末として、存在することができる。この場合、固体状添加剤の水含分は、好ましくは10質量%未満、特に好ましくは5質量%未満である。水の一部、好適には最大10質量%を、有機溶剤で置き換えることもできる。アルコールは有利には、例えばエタノール、(イソ)プロパノール、及び1-ブタノールであり、これらの異性体も含まれる。アセトンも使用できる。有機溶剤を用いることによって、本発明による塩の溶解性、ひいては結晶性に影響を与えることができる。

【0145】

本発明による組成物中における添加剤の量は、特に0.01~4質量%、好適には0.05~1.5質量%、特に0.075~1質量%であり得る。

10

【0146】

硫酸カルシウム系の本発明による組成物の結合材は好ましくは、半水和物、/半水和物、半水和物、天然の硬石膏、合成の硬石膏、排煙脱硫から得られる硬石膏、及び/又は上記二種以上の混合物である。硫酸カルシウム系結合材の量は特に、組成物の合計質量に対して少なくとも25質量%、好ましくは少なくとも35質量%、特に好ましくは少なくとも50質量%、とりわけ少なくとも75質量%であり得る。

【0147】

さらなる実施態様において、本発明による組成物は、ポルトランドセメント、白色セメント、アルミン酸カルシウムセメント、スルホアルミン酸カルシウムセメント、及びボゾラン結合材、例えばフライアッシュ、メタカオリン、シリカ粉塵、及びスラグ砂というグループからのさらなる結合材を少なくとも1種含有することができる。このさらなる結合材の量は特に、最大75質量%、好ましくは最大50質量%、特に好ましくは最大25質量%、とりわけ最大15質量%であり得る。さらなる好ましい実施態様において、本発明による組成物は、硫酸カルシウム系結合材以外に、さらなる無機結合材を含有しない。

20

【0148】

本発明による組成物はさらに、石英砂、石英粉末、石灰、重晶石、方解石、アラゴナイト、ファーテライト、ドロマイト、タルク、カオリン、雲母、白亜、二酸化チタン、ルチル、鋭錐石、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水滑石のグループからの化合物を少なくとも1種含有することができる。

【0149】

本発明はさらに、本発明による組成物の製造方法を意図しており、ここでは

30

a) 多価金属カチオンの水溶性塩少なくとも1種、

b) 前記多価金属カチオンとともに難溶性塩を形成するアニオンを放出可能な化合物少なくとも1種、及び

c) アニオン性及び/又はアニオゲン基と、ポリエーテル側鎖とを有するポリマー分散剤少なくとも1種、

を、水の存在下で相互に接触させ、こうして得られる添加剤を、

d) 硫酸カルシウム系結合材を含有する組成物のさらなる成分と接触させる。

【0150】

特に好ましい実施態様において本発明による方法は、添加剤を製造するための乾燥工程を有する。乾燥は特に、ローラ乾燥、スプレー乾燥、流動床法での乾燥、高温でのバルク乾燥、又はその他通常の乾燥法によって行うことができる。乾燥温度の好ましい範囲は、50~230である。

40

【0151】

本発明による添加剤の製造は好ましくは、多価金属カチオンの水溶性塩少なくとも1種を、ポリマー分散剤と水性媒体中、固体状、又はポリマー溶融物中で接触させることによって行う。金属カチオンの水溶性塩少なくとも1種は、固体状で、しかしながら適切には水溶液、又は懸濁液で調製することができる。従って、多価金属カチオンの塩少なくとも1種は粉末として、水溶液として、又は水性スラリーとして、分散剤の水溶液に添加することができる。

50

【0152】

アニオンを放出可能な化合物少なくとも1種は、同様に固体状で使用することができ（その場での（in-situ）溶液の製造、及び/又はポリマー溶融物との接触）、また好ましくは水溶液の形態で使用できる。

【0153】

本発明による添加剤は、難溶性塩をポリマー分散剤の存在下で沈殿させることによって得ることができ、この際に塩のコロイド状分散調製物が得られる。ここで難溶性塩の沈殿とは、ポリマー分散剤によって分散され、かつ分散剤のさらなる凝集を防止するコロイド状分散塩粒子の形成を意味する。

【0154】

多価金属カチオンの塩が、ポリマー分散剤の存在下で沈殿するかどうか、又は新たに沈殿した多価金属カチオンの塩が、ポリマー分散剤の存在下で分散するかどうかとは無関係に、本発明による添加剤はまた、上記pH中和剤に加えてさらに調製物を加えることによっても得られる。

【0155】

本発明による添加剤はまた、多価金属カチオンの水酸化物及び/又は酸化物を、酸でペプチド化することによっても得られ、ここでこの酸は好適には、ホウ酸、炭酸、シュウ酸、ケイ酸、ポリリン酸、リン酸、及び/又は亜リン酸から選択される。

【0156】

添加剤の製造は一般的に、成分（好適には水溶液として存在する）を混合することによって行う。ここで好適には、まずポリマー分散剤と、多価金属カチオンの少なくとも1種の塩とを混合し、続いて、多価金属カチオンとともに難溶性塩を形成するアニオンを放出可能な化合物を少なくとも1種添加する。別の実施態様によれば、まずポリマー分散剤と、アニオンを放出可能な化合物少なくとも1種とを混合し、続いて少なくとも1種の多価金属カチオンを添加する。この場合、pH値を調整するため、酸又は塩基を添加することができる。成分の混合は一般的に、5～80の範囲の温度、適切には10～40の範囲の温度、特に室温（約20～30）で行う。

【0157】

本発明による添加剤はまた、新たに沈殿した難溶性塩を、ポリマー分散剤の存在下で分散させることによって得ることができる。ここで新たに沈殿したとは、塩が実質的に非晶質で存在する場合（最大30質量%、好ましくは最大15質量%の結晶度）、沈殿の直後と理解される（すなわち、沈殿から約5分以内、好適には1分又は2分以内）。

【0158】

「非晶質」とは、原子の構成要素が、結晶格子に配置されていない、すなわち長距離秩序を有せずに、より際立った、又はそれほど際立たない短距離秩序のみを有する固体を言う。結晶物質が、X線、電子線、及び中性子の回折において多くの鋭い反射を示す一方で、非晶質固体はせいぜい、小さな回折角度で散乱性干渉環（ハロー）を僅かに有するのみである。

【0159】

添加剤の製造は、連続的に、又は非連続的に行うことができる。成分の混合は一般的に、機械的攪拌器具を備える反応器で行う。ここで攪拌器具の攪拌速度は、10rpm～2000rpmであり得る。しかしながらまた、1000～30,000rpmの範囲の攪拌速度を有することが可能なロータ・ステータ混合機で、溶液を混合することもできる。さらにまた、他の混合形状、例えば溶液をY字型混合機で混合する連続的な方法も適用できる。

【0160】

添加剤と、硫酸カルシウム系結合材を含有する組成物のさらなる成分との接触は、このために当業者に公知のあらゆる方法で行うことができる。液状添加剤を懸濁液として、吹き付け又はノズル噴射によって、組成物のさらなる成分と接触させることが、特に適していると実証されており、この方法は好ましくは混合工程を有する。この方法で、均一な分

10

20

30

40

50

布が容易に保証できる。添加剤と組成物のさらなる成分との接触はもちろん、他のあらゆる適切な手法でも行うことができる。ここでは特に、乾燥した本発明による添加剤の場合（好適には粉末形態で存在する）、ブレンド、及び/又は攪拌導入も考慮される。

【0161】

本発明による添加剤は、本発明による組成物において、スランプ保持剤として使用することができ、ここで硫酸カルシウム系結合材は好ましくは、 α -半水和物、 β -半水和物、 γ -半水和物、天然の硬石膏、合成の硬石膏、排煙脱硫から得られる硬石膏、及び/又は上記二種以上の混合物から選択されている。

【0162】

本発明による組成物は通常、貯蔵安定性である。この組成物は好ましくは、6ヶ月超でも、長い加工性を示す。「高い貯蔵性」は、適用試験に記載された「60分後のデルタ」というパラメータが、添加剤を6ヶ月貯蔵後、新たに製造した添加剤の少なくとも70%の値である場合に存在する。

10

【0163】

本願においてスランプ保持剤という用語は、本発明による組成物と水との混合後に最大90分、好ましくは最大60分という加工時間にわたって、各適用例の条件にとっても、ただ充分で、可能な限り高い、特に前述の時間にわたって、添加剤が、結合材懸濁液に対して、実質的に低下しないスランプをもたらすことと理解されるべきである。この添加剤により、各適用のためにカスタムメイドの特性を調整することが可能になる。

【0164】

本発明による組成物は、ポリマー超可塑剤、多価金属カチオン、及び本発明によるアニオンからの本発明による添加剤に加えて、さらに別の成分を含有することができる。これらのさらなる成分は、減水性超可塑剤、例えばリゲニンスルホン酸塩、ナフタリンスルホン酸塩縮合物、スルホン化されたメラミン樹脂、又は慣用のポリカルボキシエーテル、並びに消泡剤、細孔形成剤、遅延剤、収縮低下剤、及び/又は硬化促進剤である。

20

【0165】

以下の実施例により、本発明の利点を明らかにする。

【0166】

実施例

ゲル透過クロマトグラフィー

モル質量測定のための試料作製は、GPCバッファ中にポリマー溶液を溶解させることによって行った（GPCバッファにおけるポリマー濃度は0.5質量%）。その後、この溶液を、ポリエーテルスルホン膜を備える、孔径0.45 μm のシリンジフィルターで濾過した。この濾液の注入体積は、50 ~ 100 μl であった。

30

【0167】

平均分子量の測定は、Waters社のGPC装置で行った（型番Alliance 2690、UV検知器：Waters 2487とRI検知器：Waters 2410付）。

・カラム：SB-800 HQ series用のShodex SB-G Guard Column、Shodex OHpak SB 804HQ、及び802.5HQ（PHMゲル、8 x 300 mm、pH 4.0 ~ 7.5）

・溶離剤：0.05 Mのギ酸アンモニウム水溶液 / メタノール混合物 = 80 : 20（体積部）

40

・流速：0.5 ml / 分

・温度：50

・注入量：50 ~ 100 μl

・検知器：RI、及びUV。

【0168】

ポリマーの分子量は、2つの異なる較正により特定した。まず、PSS Polymer Standard s Service GmbH社製のポリエチレングリコール標準に対して測定を行った。ポリエチレングリコール標準の分子量分布曲線は、光散乱により特定した。ポリエチレングリコール標準の質量は、682000、164000、114000、57100、40000、2

50

6100、22100、12300、6240、3120、2010、970、430、194、106 g/molであった。

【0169】

一般的なスプレー乾燥手順

本発明による添加剤は、スプレー乾燥によって粉末形態に移行させることができる。その際に、本発明による添加剤の水溶液及び/又は水性懸濁液を、スプレー乾燥機（例えばGEA Niro社のMobil Minor型）により、入口温度約230、出口温度約80で乾燥させる。このために、本発明による添加剤の水溶液に、まずAdditin RC 7135 LD（酸化防止剤、Rhein Chemie GmbH）、及び水と混和可能なポリエチレングリコール系溶剤（Pluriol A 500 E、BASF SE）との混合物を、（水溶液の固体含分に対して）1質量%加え、これを本発明による添加剤の水溶液及び/又は水性懸濁液と同じ重量で使用する。得られた粉末に、1質量%の高分散性ケイ酸（N20P、Wacker Chemie AG）を加え、ミル（Retsch Grindomix RM 200）で10秒間、8,000rpmで粉碎し、500μmの篩いで濾過した。

10

【0170】

ポリマー合成

楕形ポリマーP1は、モノマーのマレイン酸、アクリル酸、及びビニルオキシブチル-ポリエチレングリコールをベースとする。楕形ポリマーP1の合成は、WO 2010/066470のp.10、1~38行目に記載されている。

【0171】

楕形ポリマーP2は、モノマーのアクリル酸、及びビニルオキシブチル-ポリエチレングリコールをベースとする。楕形ポリマーP2の合成は、WO 2006/133933のp.13、15~26行目に記載されており、ここに記載された合成を以下のように変更した：アクリル酸を26gではなく21.7g使用し、NaOH（20%）を10gではなく、NaOH（20%）を8.3g使用した。

20

【0172】

例示的な電荷密度の算出：

【数7】

$$\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j} \text{ (ポリマー1g当たりのmmol)} = \frac{n \text{ (酸モノマーの秤量モル数、mmol)} \times \text{酸モノマーの電荷数}}{m \text{ (ポリマー溶液の質量、g)} \times \text{ポリマー溶液の固体含分 (\%)}}$$

30

【0173】

ポリマーP2についての例示的な算出

【数8】

$$\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j} = \frac{(18.6 \text{ mmol} \times 1)}{(50\text{g} \times 43.1\%/100)} = 0.86 \text{ mmol/g}$$

40

【表1】

表1：楕形ポリマーの物理的データ

	P1	P2
$\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}$ ポリマー1g当たりのmmol	0.93	0.86
Mw (GPC)	40000	50000

【0174】

本発明による添加剤を製造するための例

一般的な手順：

楕形ポリマーの水溶液を、本発明による金属カチオン塩、本発明によるアニオン化合物

50

とともに、並びに任意で、pH値を適合させるための塩基若しくは酸とともに、攪拌しながら混合する。この混合は、20 で温度調整した1Lのダブルジャケット式ガラス反応器において、羽根型攪拌機により300回転/分で行う。添加の順序は、表中に大文字で記載されている。Pは、楕形ポリマーの水溶液を表し、Kは、本発明による金属カチオン塩を表し、Aは、本発明によるアニオン化合物を表し、B及び/又はSは、塩基及び/又は酸を表す。例えばPKABという記号は、ポリマーPを初充填し、続いて金属カチオン塩Kを加えることを意味する。続いて、アニオン化合物Aの添加を行い、塩基Bの添加を行う。これらの量は常に、固体含分に対するものである。生じる溶液及び/又は懸濁液の最終的なpH値が、同様に記載されている。

【0175】

10

例1による式(a)の例示的な算出：

表の秤量から、相応する質量を読み取る：ポリマーP1の質量は14.71gであり、Ca(OH)₂の質量は、1.46gである。

よって、

$$n_K = 1.46 \text{ g} / 74.1 \text{ g/mol} = 19.7 \text{ mmol}$$

$$n_S = 14.71 \text{ g} \times 0.86 \text{ mmol/g} = 12.65 \text{ mmol}$$

【数9】

$$\frac{\sum_j z_{K,j} \times n_{K,j}}{\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}} = \frac{19.7 \text{ mmol} \times 2}{12.65 \text{ mmol} \times 1} = 3.12$$

20

【0176】

本発明による添加剤の例は、以下の表2～5にまとめてある：

【表 2】

表 2 : 本発明による例の液状予備段階の組成

No.	ポリマー	金属塩	アニオン化合物	塩基/酸	pH	順序	水	ポリマー	金属塩1	酸	アニオン化合物	塩基
(質量%) (質量%) (質量%) (質量%) (質量%) (質量%) (質量%) (質量%) (質量%) (質量%) (質量%) (質量%) (質量%)												
$\frac{\sum_j z_{k,j} \times n_{k,j}}{\sum_j z_{s,j} \times n_{s,j}}$ $\frac{\sum_j z_{k,j} \times n_{k,j}}{\sum_j z_{k,j} \times n_{k,j}}$												
1	P2	Ca(OH) ₂	H ₃ P	NaO	10,	PKSAB	78,24	14,71	1,46	3,68 ¹⁾	0,64	1,27
2	P1	Ca(OH) ₂	H ₃ P	NaO	9,4	PKSAB	76,7	16,3	1,5	3,9 ¹⁾	0,7	1,0
3	P1	Ca(OH) ₂	H ₃ P	NaO	9,3	PKSAB	73,5	21,7	1,0	2,6 ¹⁾	0,4	0,8
4	P2	Ca(OH) ₂	H ₃ P	NaO	9,5	PKSAB	73,9	21,0	1,0	2,5 ²⁾	0,5	1,1
5	P1	Ca(NH ₂) ₂	H ₃ P	NaO	9,4	PKAB	68,5	21,8	8,5	-	0,5	0,7

1) アミドスルホン酸 2) 酢酸

10

20

30

40

【表 3】

表 3 : 粉末状添加剤

No.	ポリマー	金属塩	アニオン化合物	塩基/酸	pH	順序	水	ポリマー	金属塩1	酸	アニオン化合物	塩基	$\frac{\sum_j z_{K,j} \times n_{K,j}}{\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}}$	$\frac{\sum_j z_{A,j} \times n_{A,j}}{\sum_j z_{K,j} \times n_{K,j}}$
							(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)		
1	P2	Ca(OH) ₂	H ₃ P	NaO	10,	PKSA		67,6	6,7	16,9 ¹⁾	3,0	5,9	3,12	0,5
2	P1	Ca(OH) ₂	H ₃ P	NaO	9,4	PKSA		69,9	6,5	16,6 ¹⁾	2,9	4,1	2,68	0,5
3	P1	Ca(OH) ₂	H ₃ P	NaO	9,3	PKSA		81,9	3,8	9,7 ¹⁾	1,7	2,9	1,34	0,5
4	P2	Ca(OH) ₂	H ₃ P	NaO	9,5	PKSA		80,8	4,0	9,2 ²⁾	1,8	4,2	1,53	0,5
5	P1	Ca(NH ₂ SO ₃) ₂	H ₃ P	NaO	9,4	PKAB		83,4	12,1	-	1,7	2,8	1,34	0,5

10

20

30

40

【 0 1 7 7 】

参照用モルタルは、硬石膏、及び60質量%の標準砂(DIN EN 196-1)から構成されている。開始剤としては、硫酸カルシウム0.45質量%、又はポルトランドセメント0.

50

90質量%を添加した。硬石膏の量は、合計で100質量%となるように選択する。水の量は、乾燥モルタルに対して14.0質量%であり、これは水結合材の平均値0.35に相当する。超可塑剤含分は全ての試験において、水の添加後5分で、モルタルスランプがHaegermannコーンにより、 280 ± 5 mmになるように選択した。

【0178】

モルタルの製造は、DIN EN 196-1 :2005に従い、容量5 Lのモルタル混合機で行う。混練のため、水、超可塑剤、及び硬石膏を、混合容器に加える。その直後、混合過程を、低速の流動化装置(140回転/分)で開始する。30秒後、砂を均一に30秒以内に、混合物に添加する。その後、混合機をより高速に切り替え(285回転/分)、混合機をさらに30秒間、稼働させる。続いて、混合機を90秒間、停止させる。最初の30秒間、壁面と、容器の下部に付着したモルタルを、ゴム製のスクレーパーによって除去し、容器の中央に入れる。インターバルの後、モルタルをさらに60秒間、より早い混合速度で混合する。合計混合時間は、4分である。

10

【0179】

混合工程の終了後直ちに、全てのモルタルについて、スランプをHaegermannコーンにより、圧密化エネルギーを導入することなく、ドイツ強化コンクリート協会[1]のSVB基準線で測定する。Haegermannコーン(上部直径=70 mm、下部直径=100 mm、高さ=60 mm)を、乾燥した直径400 mmガラスプレート上の中央に配置し、所定の高さまでモルタルを充填する。平準化の直後、及び/又はセメントと水が最初に接触してから5分後に、Haegermannコーンを引き抜き、タレさせるために30秒、流動性のモルタルの上方に離して保ち、それから除去する。スランプが落ち着いた状態になったら、はさみ尺により、相互に直角に位置する2つの軸で直径を測定し、平均値を算出する。測定後に、試料を処分する。9分、29分、及び59分のエージングで、混合容器に残るモルタルを再度10秒間、静置構造を破壊するためにモルタル混合機で混合し、Haegermannコーンに充填し、スランプを測定する。

20

[1] Deutscher Ausschuss fuer Stahlbetonbau (Hrsg.): DAfStb - Richtlinie Selbstverdichtender Beton (SVB-Richtlinie)、2003年、ベルリン。

【0180】

適用例

1) 合成硬石膏系のフロースクリード

30

混合設計：

・合成硬石膏 39.55質量%(Lanxess Anhydritbinder CAB 30 (SO1281731)、Stulln産)

・ K_2SO_4 0.45質量%

・標準砂 60.00質量%

・ $w/b = 0.35$

・5分後の目標スランプ： 28 ± 1 cm。

【表4】

表4：合成硬石膏系フロースクリードのスランプ

ポリマー	形態	供給量 [%]	測定時点					デルタ120-5分 [cm]
			5分	10分	30分	60分	120分	
Melment F10	粉末	0,35	27,5	27,1	25,7	24,5	23,2	-4,3
P1	溶液	0,07	28.4	27.8	25.7	23.8	22.4	-6,0
P2	粉末	0,055	28.9	28.3	26.1	23.5	21.6	-7,3
1	粉末	0,14	29.0	30.4	30.4	30.2	29.3	+0,3
2	粉末	0,26	27.7	30.2	30.5	30.2	30.3	+2,6
3	粉末	0,165	28.0	29.8	30.5	30.1	30.3	+2,3
4	粉末	0,08	28.0	28.7	27.6	27.7	27.4	-0,6

10

【0181】

2) 天然硬石膏系のフロースクリード

混合設計：

- ・天然石膏 39.10質量% (Knauf NAH Staub、Heidenheim産)
- ・CEM I 52.5N、0.90質量% (Milke)
- ・標準砂60.00質量%
- ・w / b = 0.35
- ・5分後の目標スランプ：28 ± 1 cm。

20

【表5】

表5：天然硬石膏系フロースクリードのスランプ

ポリマー	形態	供給量 (結合材に対する 質量%)	スランプ cm					デルタ (120分 - 5分) [cm]
			5分後	10分後	30分後	60分後	120分後	
P1	溶液	0,09	27,6	26,9	25,9	22,0	14,6	-13,0
5	粉末	0,14	28,1	29,2	29,6	29,8	29,1	+1,0

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/050282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C04B24/26 C04B28/14 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 7 338 990 B2 (LETKEMAN DENNIS M [US] ET AL LETKEMAN DENNIS MARK [US] ET AL) 4 March 2008 (2008-03-04) cited in the application claims 1-19; examples 1,4 -----	1-14
A	US 7 056 964 B2 (LETKEMAN DENNIS M [US] ET AL LETKEMAN DENNIS MARK [US] ET AL) 6 June 2006 (2006-06-06) cited in the application claims 1-22; examples 1-6 -----	1-14
A	WO 02/49983 A1 (SKW POLYMERS GMBH [DE]; HOLLAND UWE [DE]; FRIEDRICH STEFAN [DE]; PLANK) 27 June 2002 (2002-06-27) cited in the application claims 1-17; examples 1-3 -----	1-14
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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		Date of mailing of the international search report
13 March 2015		07/04/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Burtan, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/050282

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/066470 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; VIERLE MARIO [DE]; SCHOLZ CHRISTIAN [DE]) 17 June 2010 (2010-06-17) cited in the application page 10, line 1 - line 38 claims 1-13 -----	1-14
A	WO 2006/133933 A2 (DEGUSSA CONSTRUCTION POLYMERS [DE]; BICHLER MANFRED [DE]; HOMMER HERBE) 21 December 2006 (2006-12-21) cited in the application page 13, line 15 - line 26 claims 1-21 -----	1-14
A	EP 0 736 553 A2 (SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF [DE] SKW BAUCHEMIE GMBH [DE]) 9 October 1996 (1996-10-09) cited in the application claims 1-18; examples 1,2 -----	1-14
A	EP 0 894 811 A1 (SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF [DE]) 3 February 1999 (1999-02-03) cited in the application claims 1-17; examples 1-3 -----	1-14
A	WO 2006/042709 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; WIELAND PHILIPP [DE]; KRAUS ALEXANDER [DE]) 27 April 2006 (2006-04-27) cited in the application claims 1-17; examples B1-B12 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/050282

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 7338990	B2	04-03-2008	NONE
US 7056964	B2	06-06-2006	AT 438598 T 15-08-2009 AT 496013 T 15-02-2011 CA 2477709 A1 09-10-2003 CA 2478319 A1 09-10-2003 CA 2478323 A1 09-10-2003 EP 1485330 A1 15-12-2004 EP 1487756 A1 22-12-2004 EP 1487757 A1 22-12-2004 ES 2333003 T3 16-02-2010 ES 2360209 T3 01-06-2011 ES 2432640 T3 04-12-2013 HK 1072592 A1 21-02-2014 JP 5173109 B2 27-03-2013 JP 2005521621 A 21-07-2005 JP 2005521622 A 21-07-2005 JP 2005521623 A 21-07-2005 MX PA04009326 A 05-07-2005 MX PA04009327 A 08-06-2005 MX PA04009328 A 08-06-2005 US 2005235882 A1 27-10-2005 US 2005250888 A1 10-11-2005 WO 03082765 A1 09-10-2003 WO 03082766 A1 09-10-2003 WO 03082767 A1 09-10-2003
WO 0249983	A1	27-06-2002	AU 3171602 A 01-07-2002 DE 10063291 A1 20-06-2002 WO 0249983 A1 27-06-2002
WO 2010066470	A1	17-06-2010	CN 102239196 A 09-11-2011 EP 2194078 A1 09-06-2010 ES 2402531 T3 06-05-2013 JP 2012511064 A 17-05-2012 US 2012035301 A1 09-02-2012 WO 2010066470 A1 17-06-2010
WO 2006133933	A2	21-12-2006	AT 414728 T 15-12-2008 AU 2006257345 A1 21-12-2006 CY 1108795 T1 09-04-2014 DE 102006027035 A1 11-01-2007 DK 1902085 T3 23-03-2009 EP 1902085 A2 26-03-2008 ES 2314918 T3 16-03-2009 JP 5130205 B2 30-01-2013 JP 2008544000 A 04-12-2008 PT 1902085 E 12-12-2008 SI 1902085 T1 30-04-2009 WO 2006133933 A2 21-12-2006
EP 0736553	A2	09-10-1996	AT 202368 T 15-07-2001 BG 100477 A 31-01-1997 BR 9601288 A 13-01-1998 CA 2173570 A1 08-10-1996 CZ 9600945 A3 16-10-1996 DE 19513126 A1 10-10-1996 DE 59607110 D1 26-07-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/050282

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		DK 0736553 T3	03-09-2001
		EP 0736553 A2	09-10-1996
		ES 2158180 T3	01-09-2001
		HU 9600903 A2	28-04-1997
		JP 3429410 B2	22-07-2003
		JP H08283350 A	29-10-1996
		NO 961258 A	08-10-1996
		PL 313654 A1	14-10-1996
		SI 0736553 T1	31-08-2001
		SK 43296 A3	05-03-1997
		TR 9600276 A2	21-10-1996
		US 5798425 A	25-08-1998

EP 0894811	A1	03-02-1999	
		CA 2244384 A1	01-02-1999
		DE 19834173 A1	04-02-1999
		EP 0894811 A1	03-02-1999
		JP 4484259 B2	16-06-2010
		JP H11116643 A	27-04-1999
		PL 327787 A1	15-02-1999
		US 6211317 B1	03-04-2001

WO 2006042709	A1	27-04-2006	
		AU 2005296727 A1	27-04-2006
		BR PI0516506 A	16-09-2008
		CA 2583777 A1	27-04-2006
		CN 101061151 A	24-10-2007
		DE 102004050395 A1	27-04-2006
		EP 1799731 A1	27-06-2007
		JP 5507809 B2	28-05-2014
		JP 2008517080 A	22-05-2008
		KR 20070084201 A	24-08-2007
		US 2008108732 A1	08-05-2008
		WO 2006042709 A1	27-04-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/050282

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C04B24/26 C04B28/14 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C04B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data, INSPEC		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 7 338 990 B2 (LETTKEMAN DENNIS M [US] ET AL LETTKEMAN DENNIS MARK [US] ET AL) 4. März 2008 (2008-03-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-19; Beispiele 1,4 -----	1-14
A	US 7 056 964 B2 (LETTKEMAN DENNIS M [US] ET AL LETTKEMAN DENNIS MARK [US] ET AL) 6. Juni 2006 (2006-06-06) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-22; Beispiele 1-6 -----	1-14
A	WO 02/49983 A1 (SKW POLYMERS GMBH [DE]; HOLLAND UWE [DE]; FRIEDRICH STEFAN [DE]; PLANK) 27. Juni 2002 (2002-06-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-17; Beispiele 1-3 -----	1-14
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
13. März 2015	07/04/2015	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Burtan, M	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2015/050282

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2010/066470 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; VIERLE MARIO [DE]; SCHOLZ CHRISTIAN [DE]) 17. Juni 2010 (2010-06-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 10, Zeile 1 - Zeile 38 Ansprüche 1-13 -----	1-14
A	WO 2006/133933 A2 (DEGUSSA CONSTRUCTION POLYMERS [DE]; BICHLER MANFRED [DE]; HOMMER HERBE) 21. Dezember 2006 (2006-12-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 13, Zeile 15 - Zeile 26 Ansprüche 1-21 -----	1-14
A	EP 0 736 553 A2 (SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF [DE] SKW BAUCHEMIE GMBH [DE]) 9. Oktober 1996 (1996-10-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-18; Beispiele 1,2 -----	1-14
A	EP 0 894 811 A1 (SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF [DE]) 3. Februar 1999 (1999-02-03) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-17; Beispiele 1-3 -----	1-14
A	WO 2006/042709 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; WIELAND PHILIPP [DE]; KRAUS ALEXANDER [DE]) 27. April 2006 (2006-04-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-17; Beispiele B1-B12 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/050282

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 7338990	B2	04-03-2008	KEINE
US 7056964	B2	06-06-2006	AT 438598 T 15-08-2009 AT 496013 T 15-02-2011 CA 2477709 A1 09-10-2003 CA 2478319 A1 09-10-2003 CA 2478323 A1 09-10-2003 EP 1485330 A1 15-12-2004 EP 1487756 A1 22-12-2004 EP 1487757 A1 22-12-2004 ES 2333003 T3 16-02-2010 ES 2360209 T3 01-06-2011 ES 2432640 T3 04-12-2013 HK 1072592 A1 21-02-2014 JP 5173109 B2 27-03-2013 JP 2005521621 A 21-07-2005 JP 2005521622 A 21-07-2005 JP 2005521623 A 21-07-2005 MX PA04009326 A 05-07-2005 MX PA04009327 A 08-06-2005 MX PA04009328 A 08-06-2005 US 2005235882 A1 27-10-2005 US 2005250888 A1 10-11-2005 WO 03082765 A1 09-10-2003 WO 03082766 A1 09-10-2003 WO 03082767 A1 09-10-2003
WO 0249983	A1	27-06-2002	AU 3171602 A 01-07-2002 DE 10063291 A1 20-06-2002 WO 0249983 A1 27-06-2002
WO 2010066470	A1	17-06-2010	CN 102239196 A 09-11-2011 EP 2194078 A1 09-06-2010 ES 2402531 T3 06-05-2013 JP 2012511064 A 17-05-2012 US 2012035301 A1 09-02-2012 WO 2010066470 A1 17-06-2010
WO 2006133933	A2	21-12-2006	AT 414728 T 15-12-2008 AU 2006257345 A1 21-12-2006 CY 1108795 T1 09-04-2014 DE 102006027035 A1 11-01-2007 DK 1902085 T3 23-03-2009 EP 1902085 A2 26-03-2008 ES 2314918 T3 16-03-2009 JP 5130205 B2 30-01-2013 JP 2008544000 A 04-12-2008 PT 1902085 E 12-12-2008 SI 1902085 T1 30-04-2009 WO 2006133933 A2 21-12-2006
EP 0736553	A2	09-10-1996	AT 202368 T 15-07-2001 BG 100477 A 31-01-1997 BR 9601288 A 13-01-1998 CA 2173570 A1 08-10-1996 CZ 9600945 A3 16-10-1996 DE 19513126 A1 10-10-1996 DE 59607110 D1 26-07-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/050282

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		DK 0736553 T3	03-09-2001
		EP 0736553 A2	09-10-1996
		ES 2158180 T3	01-09-2001
		HU 9600903 A2	28-04-1997
		JP 3429410 B2	22-07-2003
		JP H08283350 A	29-10-1996
		NO 961258 A	08-10-1996
		PL 313654 A1	14-10-1996
		SI 0736553 T1	31-08-2001
		SK 43296 A3	05-03-1997
		TR 9600276 A2	21-10-1996
		US 5798425 A	25-08-1998

EP 0894811	A1	03-02-1999	
		CA 2244384 A1	01-02-1999
		DE 19834173 A1	04-02-1999
		EP 0894811 A1	03-02-1999
		JP 4484259 B2	16-06-2010
		JP H11116643 A	27-04-1999
		PL 327787 A1	15-02-1999
		US 6211317 B1	03-04-2001

WO 2006042709	A1	27-04-2006	
		AU 2005296727 A1	27-04-2006
		BR PI0516506 A	16-09-2008
		CA 2583777 A1	27-04-2006
		CN 101061151 A	24-10-2007
		DE 102004050395 A1	27-04-2006
		EP 1799731 A1	27-06-2007
		JP 5507809 B2	28-05-2014
		JP 2008517080 A	22-05-2008
		KR 20070084201 A	24-08-2007
		US 2008108732 A1	08-05-2008
		WO 2006042709 A1	27-04-2006

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 4 B 14/26 (2006.01)	C 0 4 B 24/32	A
C 0 4 B 14/10 (2006.01)	C 0 4 B 28/02	
C 0 4 B 14/20 (2006.01)	C 0 4 B 14/06	Z
C 0 4 B 22/10 (2006.01)	C 0 4 B 14/26	
C 0 4 B 24/04 (2006.01)	C 0 4 B 14/10	B
C 0 4 B 22/06 (2006.01)	C 0 4 B 14/20	A
C 0 4 B 22/16 (2006.01)	C 0 4 B 22/10	
C 0 4 B 20/06 (2006.01)	C 0 4 B 24/04	
C 0 4 B 24/12 (2006.01)	C 0 4 B 22/06	A
C 0 8 K 3/30 (2006.01)	C 0 4 B 22/16	
C 0 8 L 101/02 (2006.01)	C 0 4 B 20/06	Z
C 0 8 K 3/00 (2006.01)	C 0 4 B 22/06	Z
C 0 4 B 103/30 (2006.01)	C 0 4 B 24/12	A
C 0 4 B 111/62 (2006.01)	C 0 8 K 3/30	
	C 0 8 L 101/02	
	C 0 8 K 3/00	
	C 0 4 B 103:30	
	C 0 4 B 111:62	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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

(74) 代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72) 発明者 トアベン ゲット

ドイツ連邦共和国 トラウンシュタイン トラウナーシュトラッセ 2 3 アー

(72) 発明者 ハラルト グラスル

ドイツ連邦共和国 ファイヒテン ブーヘンシュトラッセ 1 7

(72) 発明者 マルティン ヴィンクルバウアー

ドイツ連邦共和国 ハルスバッハ シュピールホーフ 5 8

(72) 発明者 オリヴァー マザネック

ドイツ連邦共和国 ローゼンハイム インシュトラッセ 1

F ターム(参考) 4G112 MA01 MD01 MD06 PA04 PA06 PA08 PA10 PA11 PB03 PB04
PB11 PB13 PB15 PB16 PB17 PB20 PB29 PB31 PB32 PB36
PC03

4J002 AA031 AA051 AA061 AA071 BQ001 DE059 DE067 DE079 DE087 DE089
DE097 DE107 DE117 DE139 DE147 DE149 DE178 DE218 DE239 DF009
DG048 DG056 DH028 DJ008 DJ019 DJ039 DJ049 DJ059 DK008 DM009
EF068 EN009 GL00