

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4921640号
(P4921640)

(45) 発行日 平成24年4月25日(2012.4.25)

(24) 登録日 平成24年2月10日(2012.2.10)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L 67/00	(2006.01)	CO8L 67/00	
CO8J 3/20	(2006.01)	CO8J 3/20	CFDB
CO8K 3/00	(2006.01)	CO8K 3/00	
CO4B 24/26	(2006.01)	CO4B 24/26	F
CO4B 14/04	(2006.01)	CO4B 14/04	Z
請求項の数 16 (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-598457 (P2000-598457)
 (86) (22) 出願日 平成12年2月8日(2000.2.8)
 (65) 公表番号 特表2002-536289 (P2002-536289A)
 (43) 公表日 平成14年10月29日(2002.10.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2000/000999
 (87) 国際公開番号 W02000/047533
 (87) 国際公開日 平成12年8月17日(2000.8.17)
 審査請求日 平成18年11月24日(2006.11.24)
 (31) 優先権主張番号 199 05 488.6
 (32) 優先日 平成11年2月10日(1999.2.10)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 503343336
 コンストラクション リサーチ アンド
 テクノロジー ゲーエムベーハー
 Construction Research
 & Technology GmbH
 ドイツ連邦共和国 デー-83308 ト
 ロストベルク、ドクトル-アルベルト-フ
 ランク-シュトラッセ 32
 Dr. -Albert-Frank-Str
 rasse 32, D-83308 T
 rostberg, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルカルボキシレートをベースとする粉体状のポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエーテルカルボキシレートをベースとする粉体状のポリマー組成物において、
 a) ポリオキシアルキレン含有構造成分及びカルボン酸モノマー及びノ又は無水カルボン酸モノマー並びに場合により他のモノマーから構成されている水溶性ポリマーを5~95質量%及び
 b) 0.5~500m²/gの比表面積(BET、DIN66131による)を有する微粒状の無機担体材料を95~5質量%含有し、70~120で無機担持材料上への溶融したポリエーテルカルボキシレートの噴霧によって入手可能であることを特徴とする、ポリエーテルカルボキシレートをベースとする粉体状のポリマー組成物。

【請求項2】

水溶性ポリマーが、ポリエチレングリコール基もしくはポリプロピレングリコール基を主鎖又は側鎖中に有している、請求項1に記載のポリマー組成物。

【請求項3】

カルボン酸モノマー及びノ又は無水カルボン酸モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及び無水イタコン酸からなる、請求項1又は2に記載のポリマー組成物。

【請求項4】

水溶性ポリマーが、更に、ビニルベース又はアクリレートベースの他のモノマーから構

成されている、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

担持材料が、白亜、珪酸、方解石、ドロマイト、石英粉、ベントナイト、軽石粉、二酸化チタン、フライアッシュ、セメント（ポルトランドセメント、高炉セメント）、珪酸アルミニウム、タルク、硬石膏、石灰、雲母、珪藻土、石膏、マグネサイト、アルミナ、カオリン、スレート粉及び岩石粉、硫酸バリウム並びにこれらの材料からの混合物のグループから選択されている、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 6】

無機担体材料を、有機添加剤と組み合わせて使用する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

10

【請求項 7】

担体材料が、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ の粒度を有する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のポリマー組成物を製造するための方法において、ポリエーテルカルボキシレートを、ポリマー製造プロセスの後に、それぞれ無機担体材料中に直接混入することを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のポリマー組成物を製造するための方法。

【請求項 9】

ポリエーテルカルボキシレートとして塊状ポリマーを使用する、請求項 8 に記載の方法

20

【請求項 10】

溶解したポリエーテルカルボキシレートを、事前に昇温させた無機担体材料に $70 \sim 120$ の温度で噴射する、請求項 8 又は 9 に記載の方法。

【請求項 11】

ポリエーテルカルボキシレートを、水溶液、逆乳濁液又は懸濁液の形で、無機担体材料に混入する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

多孔質の構造を有する担体材料の場合には、僅かな剪断力を有する混合機を使用する、請求項 8 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 13】

建築材料の質量に対してポリエーテルカルボキシレート $0.1 \sim 5$ 質量%の量での請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のポリマー組成物の、建築材料への使用。

【請求項 14】

建築材料として、ピチューメン生成物、水硬性結合剤もしくは潜在水硬性結合剤ベースの建築材料、石膏ベースの建築材料、硬石膏ベースの建築材料又はその他の硫酸カルシウムベースの建築材料、セラミック材料、耐火性材料、油田用建築材料及び分散液ベースの建築材料を使用する、請求項 13 に記載の使用。

【請求項 15】

粉体状のポリマー組成物を別の建築材料添加剤及び充填材混合物と組み合わせる、請求項 13 又は 14 に記載の使用。

40

【請求項 16】

他の建築材料添加物を、分散粉体、保水剤、増粘剤、遅延剤、促進剤及び湿潤剤から選択する、請求項 15 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ポリエーテルカルボキシレートをベースとする粉体状のポリマー組成物、その製造法及びその使用に関するものである。

【0002】

ポリオキシアルキレン含有構造成分、カルボン酸モノマー及び/又は無水カルボン酸モノ

50

マー並びに場合により、以下にポリエーテルカルボキシレートと呼称する他のモノマーから構成されている水溶性ポリマーには、最近、一連の用途が新たに見出された。

【0003】

水溶性コポリマーの製造の際の分散液安定化剤としての使用（国際公開番号WO97/30094）とともに、耐焼結分散粉体の調製の際の保護コロイドとしての使用が記載されている。有利に、ポリエーテルカルボキシレートは、確かに、建築材料中、例えばコンクリート、モルタル、ビチューメン、パテ材料、粘着剤、顔料含有塗装剤及び被覆剤、セラミック材料中、耐火性産業及び石油処理に、前記建築材料のレオロジー特性及び/又は湿潤特性に意図的に影響を及ぼさせるために用いられている。ポリエーテルカルボキシレートを、前記建築材料の水硬性結合剤粒子（セメント、石灰、硫酸カルシウム等）と結合させることができる吸着性の相互作用によって、少なくなった内部摩擦、ひいては改善された流動能及び加工能と結び付いて、鉱物性粒子の安定化につながる。前記ポリマーが、2つの主要構造単位、即ち、ポリオキシアルキレン含有成分並びにカルボン酸（無水物）-モノマーのみからなるにもかかわらず、結合の種類は極めて多岐にわたることがある。この種のポリエーテルカルボキシレートの構造的な変動幅は、統計的に交互にブロック状に構成され、主鎖にカルボキシル基及び側鎖にポリエーテル単位を有する櫛形ポリマーにまで至っている。更に、カルボン酸基含有モノマーによるポリエーテルの官能化によって生じるグラフトコポリマーが含まれる。

10

【0004】

最終的には、ポリエーテル、例えばポリエチレングリコールと多価カルボン酸もしくは無水カルボン酸との反応によって形成されるポリエステルも、ポリエーテルカルボキシレートのグループに入れることができるが、この場合、該ポリマーが、遊離酸として存在しているのかその塩の形で存在しているのかということとはとるに足らないことである。

20

【0005】

セメント系建築材料における流動化剤としてのこの種の生成物の工業的利点は、一方では、コンクリート運搬業において望まれているような、極めて僅かな使用量で長時間持続する加工可能性を達成する可能性にある。他方では、前記添加剤を用いて、含水量を著しく減少させることができるので、12時間後には早くも脱型可能な高硬度コンクリートを製造可能であり、これによって、「完成部分品産業」の領域における中心的要求を充足することができるのである。更に、該ポリマーは、ホルムアルデヒドのような毒物学的に懸念される成分を含有せず、これにより、例えば欧州特許第214412号又はドイツ連邦共和国特許第1671017号による従来のセメント流動化剤特別される。一連の用途には、水溶性のポリエーテルカルボキシレートを、その水溶液の形で調製することが重要であり、望ましい。

30

【0006】

水性調剤の使用は、勿論、添加剤としてのポリマーを、工場側で事前に製造された乾燥混合物中に必要とする別の使用分野で完全に回避することができる。

【0007】

論理的及び経済的利点（水の運搬！）以外に、粉体には、水性調剤物とは異なり、一連の工業的利点もある。殺生物剤の添加による微生物による被害の前の安定化は、タンクの衛生のための事情により費用のかかる手段と同様に不要にされる。ポリエーテルカルボキシレートは、その界面活性特性に基づき、建築材料中の空気の望ましくない高い含量を導入することができるので、水性調剤に、通常、製造後には既に消泡剤が混入されている。

40

【0008】

ポリエーテルカルボキシレートの水性媒体中の消泡剤の不相溶性に基づき、沈殿現象及び/又は浮遊現象をおこし、それが、最終使用者に重大な問題になる。

【0009】

ポリエーテル成分が、主鎖中のポリエーテルカルボキシレート中又は主鎖に接する側鎖成分としてのポリエーテル成分がエステル基を介して結合している場合には、水性調剤の貯蔵の間に既にポリマー構造の破壊下で、望ましくない加水分解につながる可能性がある。

50

【 0 0 1 0 】

この問題には、低温での貯蔵により、「徴候的」にのみ遭遇することがあり、このことが、この種の水性調剤の使用を、特に温帯気候において極めて強く制限する。凍結作用に対する感応性が、30℃を上回る温度での安定性の欠如につながる。前記の事実に基づき、粉体の使用が、水性調剤に比して常に有利であることが判明した。

【 0 0 1 1 】

公知技術水準に相応して、ポリエーテルカルボキシレートベースのポリマー粉体は、熱風流中での水性調剤の噴霧（噴霧乾燥）によって取得されるが、この場合、a) この種のポリマーの自発熱もしくは自然発火を乾燥プロセスの間及び後に防止し、

b) 乾燥器中でのワックス状のポリマー粒子の粘着を抑制する

10

ために、有利に酸化防止剤並びに噴霧助剤が添加されていなければならない

a) で挙げた安全性を脅かす危険の放置は、既に、噴霧乾燥プロセスの間での火災につながる。更に、噴霧助剤を使用するにもかかわらず、就中、ポリマー中のポリエーテル含量が多く、カルボキシル含量が少ない場合には、粘着性のない耐焼結のポリマー粉体を単離することは部分的に困難になっている。噴霧乾燥の高いエネルギー需要量及び噴霧乾燥の際に保持される放出極限值が特に重大であるが欠点である。

【 0 0 1 2 】

ポリエーテルカルボキシレートを、まず、塊状重合で製造し、水で希釈し、引き続き中和する処理方法は、特に不経済である。これによれば、上記の欠点を伴う噴霧乾燥が行われるが、その際、希釈プロセスで供給された水は、再度除去されなければならない。

20

【 0 0 1 3 】

従って、本発明には、公知技術水準の欠点を回避し、即ち、高い温度で貯蔵安定性と並びに他方では、保存剤添加を必要とせず、自然発火及び熱酸化分解に対して安定性であり、耐粘着性及び耐焼結の粉体を生じ、僅かなエネルギー消費量で、効率的な方法で入手可能である凍結非感応性の生成物を生じる、ポリエーテルカルボキシレートをベースとする粉体状のポリマー組成物を提供するという課題が課された。

【 0 0 1 4 】

前記課題は、本発明によれば、該ポリマー組成物が、

a) ポリオキシアルキレン含有構成分、カルボン酸モノマー及び/又は無水カルボン酸モノマー並びに場合により他のモノマーから構成されている水溶性ポリマーを5～95質量%及び

30

b) 0.5～500 m²/gの比表面積(BET、DIN 66131)を有する微粒状の無機担体材料を95～5質量%

を含有することによって解決された。

【 0 0 1 5 】

驚異的なことに、無機成分b)へのポリエーテルカルボキシレート(成分a)の混入が、作用物質、ポリマー組成物のポリエーテルカルボキシレート含量を90質量%まで達成することができる程度に効果的に行うことができることを見出した。

【 0 0 1 6 】

更に、噴霧乾燥させた生成物に比して耐粘着性及び耐焼結が明らかに向上し、並びにセメント含有建築材料混合物中での該組成物の使用の際に付加的な利点が見出されたという事実は特に驚異的なことであった。

40

【 0 0 1 7 】

本発明によるポリマー組成物の製造のために使用した水溶性ポリマーは、主鎖又は側鎖中にポリオキシアルキレン基、有利にポリエチレングリコール基もしくはポリプロピレングリコール基を有し、その上更に、カルボン酸モノマー及び/又は無水カルボン酸モノマー、例えば有利にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及び無水イタコン酸から構成されている生成物である。付加的に、ビニルベース又はアクリレートベースの他のモノマー、例えばスチロール、 α -メチルスチロール、イソブテン、ジイソブテン、シクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、イソブレン、ブ

50

タジエン、アクリルニトリル、クロロプレン、酢酸ビニル、N - ビニルピロリドン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、n - ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、スチロールスルホン酸、塩化ビニル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、アリルアルコール、アリルスルホン酸、塩化アリル等がポリエーテルカルボキシレートの構成に役立つこともある。

【0018】

これらのポリマーは、線状、短分枝鎖状、超分枝鎖状又は架橋されていてもよいし、櫛形、星形、垂鈴形及び形態学的考えられる別の構造で存在していることもある。

【0019】

例えば、ポリメタクリル酸とポリエチレングリコールとからなるブロックコポリマー、ポリメタクリル酸主鎖と、エステル記を介して結合した個々の酸化ポリエチレン側鎖とからなる櫛状に構成されたポリマー、メチルポリエチレングリコールで部分エステル化された無水マレイン酸/スチロール - コポリマー、アリルポリエチレングリコール/マレイン酸 - コポリマー、ビニルポリエチレングリコール/マレイン酸モノエステル - コポリマー、ポリエチレングリコールもしくはポリプロピレングリコール骨格と、更にエステル化もしくは部分エステル化されていてもよい無水マレイン酸側鎖もしくはアクリル酸側鎖とからなるグラフトコポリマーである。

【0020】

また、酸化アルキレン、例えば酸化エチレン、酸化プロピレン又は酸化ブチレンをベースとして、イオン性基を有し、従って、水溶性のポリエステル、ポリアミド及びポリウレタンも可能である。

【0021】

これらのポリエーテルカルボキシレートは、その遊離酸の形でか又は中和されて存在していることもあり、溶液重合、塊状重合、逆乳化重合又は懸濁重合の方法により製造できる。

【0022】

有利な実施態様においては、物質中で製造されたポリエーテルカルボキシレートを使用している。この場合、公知技術水準では、まず、水で希釈され、中和され、引き続き、事前に供給された水の除去下に噴霧乾燥によって粉体にされるので、本発明による有用性は特に高い。

【0023】

使用した微粒状の無機担持材料は、 $0.5 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積 (DIN 66131 の BET により測定) を有していることが発明の本質であると見なすべきものである。粉体状のポリマー組成物中の担持材料の質量含量は、ポリマーのタイプ、組成及び混入型並びに無機担持材料の比表面積及び吸着能に左右される。従って、これらは、5 ~ 95 質量% の極めて広い範囲内で変動することができる。

【0024】

該担持材料のタイプは、特に制限されていない。この材料は、ポリエーテルカルボキシレートと十分に認容性であり、ポリマーの作用にマイナスの影響を及ぼすものではなく、既に僅少量で、粉体状の耐粘着性及び耐焼結性のポリマー組成物を生じることが重要である。

【0025】

有利に、白亜、珪酸、方解石、ドロマイト、石英粉、ベントナイト、軽石粉、二酸化チタン、フライアッシュ、セメント (ポルトランドセメント、高炉セメント等)、珪酸アルミニウム、タルク、硬石膏、石灰、雲母、珪藻土、石膏、マグネサイト、アルミナ、カオリン、スレート粉及び岩石粉、硫酸バリウム並びにこれらの材料からの混合物を使用することができる。1つの有利な実施態様によれば、無機担持材料には、建築材料の1つ又はそれ以上の無機成分が既に含まれている。

【0026】

10

20

30

40

50

これらの微粒状の担持材料は、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ の有利な粒度を有している。

【0027】

場合によっては、無機担持材料は、有機（無機ではない）添加剤、例えばセルロース粉もしくはセルロース繊維並びに有機ポリマー（ポリアクリルニトリル、ポリスチロール等）の粉体もしくは繊維を使用することができる。

【0028】

また、本発明の対象は、ポリエーテルカルボキシレートを重合製造プロセスの直後に、それぞれの無機担持材料に混入することによって特徴付けられる粉体状のポリマー組成物の製造法でもある。有利に、該ポリマーは、装入され場合により予め昇温させた無機担持材料中にできるだけ微分割された形で導入されるが、この場合、該ポリエーテルカルボキシレートは、塊状ポリマーであるか又は水溶液、逆乳濁液又は懸濁液の形で存在していてもよい。

10

【0029】

1つの有利な実施態様によれば、塊状重合によって $110 \sim 140$ で製造されたポリエーテルカルボキシレートを、 $70 \sim 120$ の温度範囲内で、ミキサー中で予め昇温させた無機担持材料（例えば珪酸のタイプ）に噴霧している。

【0030】

1つの特に効果的な混入は、無機担持材料の極めて僅かな消費量と結び付けられており、ポリエーテルカルボキシレートの噴霧によって、予め昇温させた担持材料上に到達することができる。ポリマーを担持材料上に噴霧、滴下もしくは注ぐ場合には、前記の順序で、混入すべき物質の表面が小さくなるので、効力が低下する。

20

【0031】

更に、使用した担持材料のタイプにより極めて強力に定められる、混入の際の混合技術が、特に重要である。

【0032】

際立った多孔質構造を有する担持材料、例えば珪酸は、特に高い吸着能を有している。

【0033】

混合部材が、高い剪断力を有効にするミキサーは、多孔質構造を破壊することができるので、これによって、空洞中に固着したポリエーテルカルボキシレートが再度絞り出されるのである。従って、この担体のタイプにとっては、僅かな剪断力を有する混合装置、例えばドラムミキサー、V型ミキサー、タウムラーミキサー又はフリーホールミキサーのグループからの別の代表を使用することが推奨される。

30

【0034】

その上更に、多孔質担体には、垂直又は水平に配置された混合部材を有するコーンミキサー、プラウシェアーミキサー又はスパイラルミキサーが適している。混合プロセスによって構造が妨げにされることのない無機担体には、他の全てのタイプの装置、例えば溶解機、スクリュミキサー、二軸スクリュミキサー、空気混合ミキサー等も使用可能である。

【0035】

最終的には、本発明の範囲内では、担持材料の収量を増大させるために、担体中へのポリエーテルカルボキシレートの混入後に乾燥プロセスを接続することも可能である。

40

【0036】

本発明のもう1つの対象は、建築材料における本発明による少なくとも1つの粉体状のポリマー組成物の使用であるが、この場合、建築材料としては、ピチューメン生成物、例えばアスファルト、ピチューメンの粘着材料、封止材料、パテ材料及び塗装材料もしくは被覆材料（駐車フロア）としてか又は水硬性結合剤、例えばセメントもしくは潜在水硬性結合剤、例えばフライアッシュ及びトラスペースの生成物、例えばモルタル（注入モルタル）、敲き土、コンクリート、漆喰、粘着材料、封止材料及びパテ材料並びに塗料が該当する。他のグループとしては、石膏ベースの建築材料（モルタル、漆喰、敲き土）、硬石膏ベースの建築材料、その他の硫酸カルシウムベースの建築材料、セラミック材料のグル

50

ープ、耐火性材料及び油田用建築材料が該当する。最終的には、本発明によるポリマー組成物は、分散液ベースの建築材料、例えば分散液系タイル用粘着剤 (Dispersion fliesenkleber)、弾性濃スラッジ、下塗り剤、モルタル付着用添加剤並びに粉体状内壁用塗料及び外壁用塗料中に使用することもできる。

【0037】

本発明による粉体状ポリマー組成物は、上記の建築材料グループの組み合わせで、例えばビチューメン含有セメント系液体塗料、注入モルタル等に使用することもできる。

【0038】

建築材料中への粉体上ポリエーテルカルボキシレートの混入は、通常、他の充填材及び建築材料添加剤、例えば分散粉体、保水剤、増粘剤、遅延剤、促進剤、湿潤剤等と一緒に
10
行われる。ポリエーテルカルボキシレートの含量は、通常、建築材料の質量に対して、0.1～5質量%である。本発明による粉体状ポリマー組成物は、従来の方法により取得された粉体系でのポリエーテルカルボキシレートに比して多くの利点がある。これは、以下の実施例に基づいて詳細に説明する。

【0039】

実施例

例 1

Bachofen社、バーゼル在のタウムラーミキサー中で、75分間に亘る混合によって、 $190\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有し、80 に予熱した沈降珪酸75gと熔融ポリエーテルカルボキシレート(A)425gとからなる粉体状ポリマー組成物を製造した。
20

【0040】

ポリエーテルカルボキシレート(A)を、塊状重合によって、以下のようにして製造した：

無水マレイン酸50.1g(0.51モル)を120 の温度で、3時間に亘り、空気酸素の入念な排除下にメチルポリエチレングリコール-1150 294g(0.256モル)でエステル化させる。こうして得られた基準混合物に、別個の供給管から、110 で、一方では、n-ドデシルメルカプタンを僅少量含有するスチロール72.8g(0.7モル)を90分間で供給し、他方で、アセトン50ml中に溶解したアゾビスイソプロピロニトリル8.3gを120分間で供給した。これを窒素で永続的に洗浄したので、供給段階の間に早くも、アセトンの大部分を排除することができた。120 で2時間の後
30
反応で、残りのアセトン除去したが、その際、無水マレイン酸、スチロール及びメチルおりエチレングリコール-1150-モノマレイン酸塩、モル比0.5:1.37:0.5から淡黄色の塊状ポリマーが得られた(おりエーテルカルボキシレートA)。酸化防止剤0.5質量%の添加及び冒頭で記載した無機担持材料への噴霧並びに75分間の混合により、85質量%のポリエーテルカルボキシレートの作用物質含量を有する耐粘着性及び耐焼結性でさらさらとした象牙色の粉体得られた(平均粒径39 μm)。

【0041】

比較例 1

公知技術水準により、例1で合成した塊状ポリマーを、80 に冷却し、水425gに攪拌混入した。得られた水溶液の例客語に、希釈した苛性ソーダ溶液の緩徐な添加によって
40
、8.5のpH値に調節した。ポリマー含量に対して0.5質量%の酸化防止剤を攪拌混入し、NIRO社の実験室用噴霧乾燥器中で、粘度の理由から更に水で30質量%に希釈したポリマー溶液を、粉体に変えた。54mmの平均粒径を有する淡褐色に着色した粉体得られたが、これは、塊状化の極めて強い傾向があった。

【0042】

実施例において得られた粉体を、以下のデータに関して特性決定した：

1. ポリマー含量 (GPC)
2. 粉体の流動挙動 (流出管)
3. 粉体の耐焼結性 (2kgの加圧)
4. セメント系建築材料混合物中での流動化剤作用

例 2 ~ 9

例 1 で記載したように処理したが、しかし、以下の微粒状向き担持寺領を、例 1 で使用した珪酸の代わりに使用した (表 1) :

【 0 0 4 3 】

【表 1】

表 1:

例	担 体		質量部 ポリマー／担体 (%)
	タイプ	比表面積 (m ² /g)	
2	白亜	11	40 : 70
3	ドロマイト (微粉碎)	4	45 : 55
4	珪藻土	65	55 : 45
5	珪酸カルシウム	35	70 : 30
6	珪酸アルミニウム	100	50 : 50
7	珪酸ナトリウムアルミニウム	80	65 : 35
8	沈降珪酸	450	80 : 20
9	沈降珪酸 / 白亜 (1 : 1)	450 11	75 : 25

10

20

【 0 0 4 4 】

例 10 ~ 15

例 1 中で使用した塊状共重合によって取得されたポリエーテルカルボキシレート¹⁾の代わりに、以下のポリマーを使用した (表 2) :

【 0 0 4 5 】

【表 2】

表 2:

例	ポリエーテル カルボキシ レート ²⁾	合成のタイプ	質量比 ポリマー／担体 ¹⁾ (%)
10	B	塊状重合	87 : 13
11	C	塊状重合	90 : 10
12	D	塊状重合	81 : 19
13	E	塊状重合	80 : 20
14	F	塊状重合 (グラフト重合)	75 : 25
15	G	水性溶液重合	67 : 33

30

40

【 0 0 4 6 】

1) 担体 : 沈降珪酸 (比表面積 : 190 m² / g)

2) ポリマー組成 :

B 無水マレイン酸 / スチロール / メチルポリエチレングリコール - 2000 - モノマレイン酸塩 - コポリマー (モル比 0.60 : 1.36 : 0.40)

C 無水マレイン酸 / スチロール / メチルポリエチレングリコール - 5000 - モノマレイン酸塩 - コポリマー (モル比 0.73 : 1.37 : 0.27)

D 無水マレイン酸 / アリルポリエチレングリコール - 1100 - モノエチルエーテル - コポリマー (モル比 1.15 : 1)

E 無水マレイン酸 / ビニルポリエチレングリコール - 500 - モノメチルエーテル - コ

50

ポリマー（モル比 1 : 10 : 1）

F メチルポリエチレングリコール - 500 と無水マレイン酸とからの 50 モル%まで部分エステル化したグラフトコポリマー（モル比 1 : 16）

G マレイン酸ノエチレングリコールモノビニルエーテルノメチルポリエチレングリコール - 2000 - モノエチルエーテル - コポリマー（モル比 0.40 : 0.85 : 0.37、固体含量：45%、ナトリウム塩、pH 6.5）

比較例 2 ~ 7：

例 10 ~ 15 で記載したポリエーテルカルボキシレート B ~ G を、比較例 1 で記載した処理方法により希釈、中和し、酸化防止剤を添加し、噴霧乾燥を用いて粉体にした。

【0047】

本発明の実施例 1 ~ 15 及び比較例 1 ~ 7 から得られた試験結果を、以下の使用例にまとめた。

【0048】

使用例 1

本発明及び比較例における粉体状のポリマー組成物のポリマー含量

ポリマー含量を、ゲル透過クロマトグラフィーによって測定した（条件：水（Milford、MA）；Shodex OH Pak KB-804 及び KB-802.5；スタンダード：ポリエチレングリコール；溶離剤：NH₄COO/CH₃CN 80 : 20 v/v）。

【0049】

例 1 ~ 15 による粉体へのポリマーの直接変化は、有効ポリマー含量の減少には関係ないことが判明した。これとは異なり、エステル結合を有し、公知技術水準による方法で粉体にされるポリマーは、噴霧乾燥後のポリマー含量が著しく減少している。これは、櫛形ポリマー又はグラフトポリマーとして存在するポリエーテルカルボキシレートのエステル記を介して結合したポリエーテル成分の一部が、希釈プロセス、中和プロセス及び噴霧乾燥プロセスにおいて分離している殊に帰因している。

【0050】

【表 3】

表 3

例	ポリエーテルカルボキシレート ¹⁾	ポリマー含量 ²⁾ (質量%)	
		重合後	粉体中
例 1	A	89,7	89,6
例 2	A	88,9	88,7
例 6	A	87,4	87,6
例 8	A	86,6	86,7
例 9	A	88,0	88,0
比較例 1	A	89,2	79,4
例 10	B	82,2	83,0
比較例 2	B	81,7	73,6
例 11	C	79,5	79,5
比較例 3	C	79,2	70,0
例 14	F	90,4	90,3
比較例 6	F	90,3	83,8

【0051】

1) ポリマー組成物、例 1 及び表 2 参照

2) GPC

使用例 2

本発明によるポリマー組成物及び比較ポリマーの流動挙動及び灌流流動挙動（加圧せず）を、K. Klein: Seifen, Öle, Fette, Wachs 94 (1968) 第12頁により、種々のポリマー組成物につき測定した。このため、種々の流出口径を有するシリコーン処理したガラス流出管を、縁部まで試験物質で充填した。評価を、評点1、即ち、粉体が、最も小さな流出口（2.5 mm）を有する流管から滞りなく流出する、から評点6、即ち、粉体が、最も大きな口径を有する測定容器から流出しない（18 mm）、で行った。各粉体の測定を、最も大きな流出口を有する測定容器を用いて開始した。

【0052】

【表4】

表 4: "流動及び灌流能"

例	ポリエーテルカルポキシレート ¹⁾	評価数値 "流動及び灌流能"
例 1	A	"優秀" (1)
例 2	A	"秀-良" (2-3)
例 3	A	"良" (3)
例 4	A	"秀" (2)
例 5	A	"秀" (2)
例 6	A	"秀" (2)
例 7	A	"優秀" (1)
例 8	A	"優秀" (1)
例 9	A	"秀" (2)
比較例 1	A	"不良" (6)
例 10	B	"優秀" (1)
比較例 2	B	"不可" (5)
例 11	C	"優秀" (1)
比較例 3	C	"可" (4)
例 12	D	"秀" (2)
比較例 4	D	"不良" (6)
例 13	E	"良" (3)
比較例 5	E	"不良" (6)
例 14	F	"秀" (2)
比較例 6	F	"可" (4)
例 15	G	"良" (3)
比較例 7	G	"可" (4)

【0053】

¹⁾ ポリマー組成物、例1及び表2参照

使用例 3

本発明によるポリマー組成物及び比較ポリマーの耐焼結性
粉体状の生成物は、袋又はサイロ中に集積した際に焼結する傾向がある。耐焼結性又は集積能の評価のために、試験すべき粉体を、内径50 mm、高さ20 mmの鋼シリンダー中に充填し、1.2 kgの質量のピストン及び2 kgの重しで負荷した。

【0054】

この試験装置にかかっている圧力は0.17 kg/cm²であるが、これは、充填質量50 kgの10~12個の積み重なっている袋の圧力に相応する。24時間の負荷後に、この重しをどけ、「粉体タブレット」をサックから押し出した。粉体タブレットの硬度は、以下の評価図により耐焼結性にとっての基準であると見なされる。

【0055】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5

評 価	評点	特 徴
優秀	1	全く変化なし
秀	2	ルーズな付着、本来の状態の崩壊
良	3	脆弱な成形、指で軽く押すと粉末状に崩壊
可	4	脆弱なベーキング、辛うじて崩壊
不可	5	半固体のベーキング、崩壊せず
不良	6	堅固な成形

10

【 0 0 5 6 】

以下の結果が得られた：

【 0 0 5 7 】

【表 6】

表 6

例	ポリエーテルカルボキシレート ¹⁾	評価数値 "ベーキング耐性"
1	A	"秀" (2)
比較例 1	A	"可" (4)
10	B	"秀" (2)
比較例 2	B	"不可" (5)
11	C	"秀" (2)
比較例 3	C	"良" (3)
12	D	"秀" (2)
比較例 4	D	"可" (4)
13	F	"秀" (2)
比較例 5	F	"可" (4)
15	G	"秀" (2)
比較例 7	G	"良" (3)

20

30

【 0 0 5 8 】

¹⁾ ポリマー組成物、例 1 及び表 2 参照

使用例 4

セメント含有建築材料中での流動化剤

本発明並びに比較例から得られた粉体を、モルタル調製物において、その使用技術的性質につき試験した。このために、粉体状のポリマー組成物を

DIN 1164 7 項に記載された含量の砂及びポルトランドセメント (CEM I 42.5 R Kiefernfelden) を乾燥混合させた。引き続き、水の添加及び成分の規定の混合を行った。フレッシュモルタルの拡がりの程度を各粉体タイプにつき、直ちに並びに 15 分後、30 分後、45 分後及び 60 分後に測定した。

40

【 0 0 5 9 】

【表 7】

表 7

例	ポリマーの 配量 ¹⁾	ポリエーテル カルボキシ レート ²⁾	拡がりの程度 (cm)				
			即刻	15 分	30 分	45 分	60 分
1	0,15	A	23,5	22,5	20,1	19,0	18,3
比較例 1	0,15	A	22,9	19,6	17,4	16,3	15,4
10	0,15	B	25,0	24,1	22,1	19,3	17,2
比較例 2	0,15	B	24,3	22,0	19,4	17,0	14,0
11	0,20	C	26,1	23,6	21,1	19,9	18,4
比較例 3	0,20	C	25,4	21,6	19,9	17,3	14,6
15	0,15	G	27,9	26,1	24,9	23,9	23,0
比較例 7	0,15	G	26,0	24,0	21,4	20,0	17,3

10

【 0 0 6 0 】

1) セメント質量に対するポリエーテルカルボキシレートの質量%での記載

2) ポリマー組成物、例 1 及び表 2 参照

W / Z = 0 . 4 5

C E M I 4 2 . 5 R K i e f e r s f e l d e n

20

ポリマーに対してトリブチルホスフェート 1 質量%

ポリエーテル側鎖の喪失に制限されて、公知技術水準により製造されたポリマー粉体を含むモルタル混合物は、本発明による粉体状のポリマー組成物との混合物よりも明らかに一層迅速に加工可能性を喪失する。これは、セメント粒子の低下した立体安定性に帰因する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 4 B 14/02	(2006.01)	C 0 4 B 14/02	Z
C 0 4 B 20/10	(2006.01)	C 0 4 B 20/10	
C 0 4 B 103/40	(2006.01)	C 0 4 B 103:40	

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(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

(72)発明者 ゲルハルト アルブレヒト

ドイツ連邦共和国 タッハーティング イェーガーヴェーク 7アー

(72)発明者 フーベルト ライトナー

オーストリア国 ハウス/エンスタール オーバーハウザー シュトラーセ 149

(72)発明者 アルフレート ケルン

ドイツ連邦共和国 キルヒヴァイダッハ リングシュトラーセ 24

(72)発明者 ヨーゼフ ヴァイヒマン

ドイツ連邦共和国 ブライスキルヒェン ブラントフーフ 2

審査官 末松 佳記

(56)参考文献 特開平06-239652(JP,A)
 特開平10-045451(JP,A)
 特公平07-014829(JP,B2)
 特開昭58-125652(JP,A)
 特開平09-309756(JP,A)
 特開平09-241058(JP,A)
 特開平10-226550(JP,A)
 特開平11-079802(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 7/00-28/36

C08L 67/00-67/08

C08J 3/20-3/22