

(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
2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)



(10) 国際公開番号

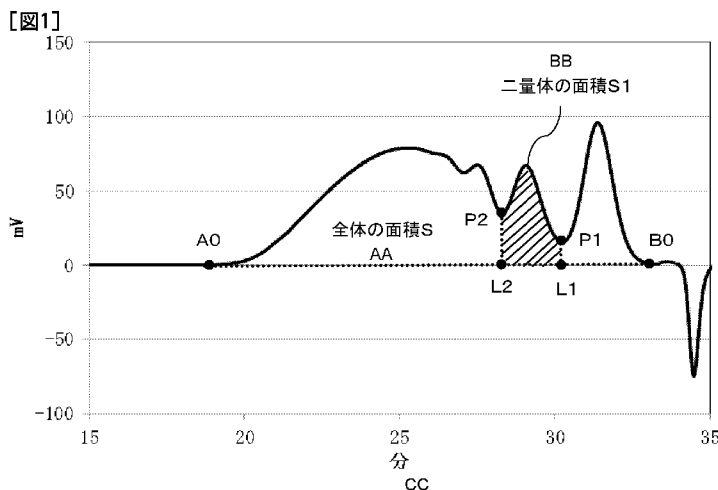
WO 2014/010572 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 24/26 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01)
C04B 22/06 (2006.01) C04B 103/40 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068697
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 9 日(09.07.2013)
- (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 2012-157974 2012 年 7 月 13 日(13.07.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 川上 宏克(KAWAKAMI Hirokatsu); 〒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). 大槻 和孝(OTSUKI Kazutaka); 〒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). 山内 晶子(YAMAUCHI Akiko); 〒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: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: POLYCARBOXYLIC COPOLYMER, CEMENT DISPERSION AGENT, CEMENT ADMIXTURE, AND CEMENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリカルボン酸系共重合体、セメント分散剤、セメント混和剤及びセメント組成物



AA Total area S
BB Dimer area S1
CC Minutes

(57) Abstract: Addressed is the problem of providing a polycarboxylic copolymer having various capabilities, having particularly excellent dispersibility, and being useful for various purposes as a dispersion agent, cement admixture, and the like. Also addressed is the problem of providing a cement dispersion agent, a cement admixture, and a cement composition using the polycarboxylic copolymer. A polycarboxylic copolymer containing a constituent unit (I) derived from an unsaturated polyalkylene glycol monomer (a), and a constituent unit (II) derived from an unsaturated carboxylic monomer (b), the copolymer having a weight-average molecular weight (Mw) of 5000-25000, the copolymer containing a dimer formed by bonding two of the unsaturated polyalkylene glycol monomers (a), the area ratio of the dimer being at least 7%.

(57) 要約: 各種性能、特に分散性に著しく優れ、分散剤やセメント混和剤等の各種用途に有用なポリカルボン酸系共重合体を提供することを目的とする。また、このようなポリカルボン酸系共重合体を用いたセメント分散剤、セメント混和剤、並びに、セメント組成物

を提供することも目的とする。不飽和ポリアルキレングリコール系単量体 (a) 由来の構成単位 (I) と、不飽和カルボン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (II) とを含むポリカルボン酸系共重合体であって、該共重合体は、重量平均分子量 (Mw) が 5000~25000 であり、該共重合体は、該不飽和ポリアルキレングリコール系単量体 (a) が 2 個結合してなる二量体を含み、かつ該二量体の面積比率が 7% 以上であるポリカルボン酸系共重合体。

WO 2014/010572 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ポリカルボン酸系共重合体、セメント分散剤、セメント混和剤及びセメント組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリカルボン酸系共重合体、セメント分散剤、セメント混和剤及びセメント組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリアルキレングリコール鎖を有するポリカルボン酸系共重合体は、その鎖長や構成するアルキレンオキシドを適宜調整することによって親水性や疎水性、立体反発等の特性を付与することができるため、例えば、接着剤、シーリング剤用途、分散剤、柔軟性付与成分用途、洗剤ビルダー用途等の様々な用途で広く用いられている。そして近年では、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等に添加されるセメント混和剤用途が検討されている。

[0003] セメント混和剤は、セメント組成物の流動性を高めてセメント組成物に使用される水を減らす（減水させる）ことにより、硬化物の強度や耐久性等を向上させる作用を有することから、減水剤とも称される。また、セメント混和剤のうちセメント分散性能を有するものは、セメント分散剤とも称される。このようなセメント混和剤（減水剤）の中でも、ポリアルキレングリコール鎖を有するポリカルボン酸系重合体を含むセメント混和剤は、従来のナフタレン系等の減水剤に比べて高い減水性能を発揮するため、高性能 A E 減水剤として多くの実績があり、例えば特許文献 1、2 に開示されているセメント分散剤等は、当業界で極めて有用なものである。

[0004] ところで近年、水／セメントの比率が低い超高強度コンクリートが提案されている。このような超高強度コンクリートには、シリカフェームを含むセメントが用いられ、水／セメントの比率が低い場合でも良好な施工性を有し、

中長期材齢強度や構造体強度の発現性に優れているという特徴を持つ。例えば、特許文献3では、シリカフュームが含まれるシリカフュームセメントに対して、特定のポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位を含むポリカルボン酸系共重合体が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開昭58-74552号公報
特許文献2：特許第3683176号明細書
特許文献3：特開2008-247730号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 上述したように、ポリアルキレングリコール鎖を有するポリカルボン酸系共重合体は、各種用途に有用なものである。しかしながら、より高度な性能（例えば、セメント分散性等の分散性能）を要求する業界ニーズが大きくなってきたことから、分散性能等の各種性能のより一層の向上が課題となっている。
- [0007] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、各種性能、特に分散性に著しく優れ、分散剤やセメント混和剤等の各種用途に有用なポリカルボン酸系共重合体を提供することを目的とする。中でも特に、水／セメント比率の低い超高強度セメントペースト、モルタル及びコンクリート等のセメント組成物に対して、高い流動性を示すことができるセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体を提供することを目的とする。本発明はまた、このようなポリカルボン酸系共重合体を用いたセメント分散剤、セメント混和剤、並びに、セメント組成物を提供することも目的とする。

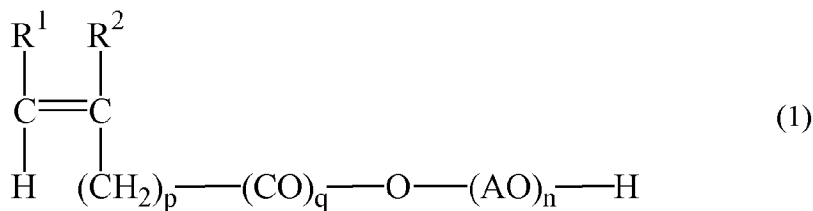
課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、種々検討の結果、所定の構造からなる不飽和ポリアルキレングリコール系単量体由来の構成単位と、不飽和カルボン酸系単量体由来の構

成単位とを含むポリカルボン酸系共重合体が、分散性（流動性又は減水性とも称す）に優れる点で各種用途に有用であること、特にセメント混和剤やセメント分散剤の主成分として有用であることに着目した。そして、この共重合体の重量平均分子量を5000～25000に調整し、かつ不飽和ポリアルキレングリコール系単量体が2個結合した二量体の量を所定値以上になると、水／セメント比の低い超高強度コンクリートに対しても高い流動性を発揮できることを見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達した。

[0009] すなわち本発明は、下記一般式（1）：

[0010] [化1]



[0011] （式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表す。
 p は、0～2の整数を表す。 q は、0又は1を表す。 AO は、同一又は異なって、炭素数2～18のオキシアルキレン基を表す。 n は、 AO で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、20～300の数である。）
 で表される不飽和ポリアルキレングリコール系単量体（a）由来の構成単位（1）と、不飽和カルボン酸系単量体（b）由来の構成単位（11）とを含むポリカルボン酸系共重合体であって、
 該共重合体は、重量平均分子量（ M_w ）が5000～25000であり、
 該共重合体は、該不飽和ポリアルキレングリコール系単量体（a）が2個結合してなる二量体を含み、かつ下記（1）～（8）により定義される該二量体の面積比率が7％以上であるポリカルボン酸系共重合体である。
 （1）共重合体の重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定する。
 （2）得られた共重合体のGPCチャートの開始点をAOとし、残存する不

飽和ポリアルキレングリコール系単量体（a）が検出された終点をB0とし、A0-B0間でベースラインを引く。

（3）共重合体を示すGPCチャートの低分子量側から見て、最初の極小点をP1とする。

（4）P1からベースラインに対して垂直に線を引き、ベースラインとの交点をL1とする。

（5）同様に、GPCチャートの低分子量側から見て2番目の極小点をP2とし、P2からベースラインに向けて、垂直に下ろした線とベースラインとの交点をL2とする。

（6）P1、P2、L1及びL2で囲まれた部分の面積をS1と定義する。

（7）得られたGPCチャートとベースラインとで囲まれる全体の面積をSと定義する。

（8）面積S1の面積Sに対する比率（ $S1/S \times 100$ ）を、不飽和ポリアルキレングリコール系単量体（a）が2個結合した二量体の面積比率（%）と定義する。

[0012] 本発明はまた、上記ポリカルボン酸系共重合体を含むセメント分散剤でもある。

本発明は更に、上記ポリカルボン酸系共重合体を含むセメント混和剤でもある。

本発明はそして、上記ポリカルボン酸系共重合体、シリカフェームセメント及び水を含むセメント組成物でもある。

以下に本発明を詳述する。なお、以下に記載される本発明の個々の好ましい形態を2又は3以上組み合わせた形態も本発明の好ましい形態である。

[0013] [ポリカルボン酸系共重合体]

本発明のポリカルボン酸系共重合体（以下、「共重合体」又は「共重合体（A）」とも称す）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系単量体（a）（以下、「単量体（a）」とも称す）由来の構成単位（I）と、不飽和カルボン酸系単量体（b）（以下、「単量体（b）」と

も称す)由来の構成単位(11)とを含む共重合体である。好ましくは、単量体(a)と単量体(b)とを含む単量体成分を重合して得られる共重合体である。上記単量体成分に含まれる各単量体は、それぞれ1種又は2種以上を使用することができる。

なお、各構成単位は、各単量体が有する重合性二重結合(炭素炭素二重結合)が単結合となった構造を意味する。

[0014] 上記共重合体(A)の重量平均分子量(Mw)は、高すぎるとセメント等の分散対象物の凝集作用を引き起こし、低すぎるとセメント等の分散対象物への吸着が低下することから、5000~25000であることが適当である。重量平均分子量の上限値として好ましくは23000以下、より好ましくは22000以下、更に好ましくは20000以下、一層好ましくは15000以下である。特に、上記ポリカルボン酸系共重合体の重量平均分子量(Mw)が、5000~15000である形態は、本発明の好適な形態の1つである。これにより、セメント分散性等の分散性能をより高めることが可能になる。より一層好ましくは13000以下、最も好ましくは10000以下である。また、下限値として好ましくは7000以上である。

なお、共重合体の重量平均分子量は、後述する実施例で行われているように、ポリエチレングリコールを標準物質として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPCとも称す。使用装置:Waters社製、Waters Alliance(2695)、使用カラム:東ソー社製、TSK guard column SWXL+TSK gel G4000SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL)により測定することができる。

[0015] <不飽和ポリアルキレングリコール系単量体(a)>

上記単量体(a)は、上記一般式(1)で表される化合物である。

上記一般式(1)において、AOは、同一又は異なって、炭素数2~18のオキシアルキレン基を表すが、オキシアルキレン基は1種であってもよく2種以上であってもよい。2種以上のオキシアルキレン基が存在する場合には、その付加形態は、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの付

加形態であってもよい。

上記A Oで表されるオキシアルキレン基の炭素数としては、2～8が好ましく、より好ましくは2～4である。

上記炭素数2～18のオキシアルキレン基としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド等により形成される構造が挙げられる。これらの中でも、オキシエチレン基、オキシプロピレン基が好ましい。より好ましくは、オキシエチレン基が主体であるものである。

[0016] ここで、オキシエチレン基が主体であるとは、A Oで表されるオキシアルキレン基が2種以上のオキシアルキレン基により形成されるときに、オキシアルキレン基を形成する全アルキレンオキシドのモル数において、エチレンオキシドが大半を占めるものであることを意味する。A Oで表されるオキシアルキレン基がオキシエチレン基を主体とするものであることにより、共重合体(A)の親水性と疎水性とのバランスが良好なものとなり、共重合体(A)の奏する効果がより充分に発揮されることとなる。具体的には、上記A Oで表されるオキシアルキレン基は、全オキシアルキレン基100モル%中、オキシエチレン基が50～100モル%であることが好ましく、より好ましくは60～100モル%、更に好ましくは70～100モル%、特に好ましくは80～100モル%、最も好ましくは90～100モル%である。

[0017] 上記一般式(1)において、nは、A Oで表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、20～300の数である。A Oで表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数がこのような範囲であることにより、単量体(a)の重合反応性及び共重合体(A)の親水性が充分なものとなっている。上記nとしては、20～100であることが好ましく、より好ましくは20～75、更に好ましくは25～50である。

[0018] 上記一般式(1)において、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表し、pは、0、1又は2である。したがって、「C(R¹)H=C(R²)-(CH₂)_p-」で表されるアルケニル基は、炭素数2～6のア

ルケニル基に相当するが、このアルケニルの炭素数として好ましくは、3～5である。

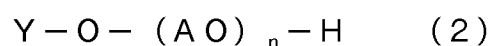
上記「 $C(R^1)H=C(R^2)-(CH_2)_p-$ 」で表されるアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、3-ブテニル基、3-メチルー3-ブテニル基等が挙げられる。これらの中でも、ビニル基、アリル基、メタリル基、3-メチルー3-ブテニル基が好ましい。

なお、 R^1 及び R^2 としては、 R^1 が水素原子であり、かつ R^2 がメチル基であることが好適であり、このような形態は本発明の好適な実施形態の1つである。

[0019] 上記一般式(1)において、 q は0又は1を表すが、 $q=0$ である場合、上記単量体(a)は、エーテル構造を有する単量体(エーテル系単量体とも称す)となる。また、 $q=1$ である場合、上記単量体(a)は、エステル構造を有する単量体(エステル系単量体とも称す)となる。これらの中でも、 $q=0$ である、すなわち上記単量体(a)はエーテル系単量体であることが好ましく、これにより、分散性能をより高めることが可能になる。

[0020] 上記単量体(a)がエーテル系単量体である場合、該単量体の具体例としては、不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物、すなわち不飽和基を有するアルコール(不飽和アルコールと称す)にポリアルキレングリコール鎖が付加した構造を有する化合物が挙げられる。このような化合物は、例えば、不飽和アルコールにアルキレングリコール(アルキレンオキサイドとも称す)を付加反応して得ることができる。

[0021] 上記単量体(a)として好ましくは、下記一般式(2)：



(式中、 Y は、炭素数2～6のアルケニル基を表す。 AO は、同一又は異なって、炭素数2～18のオキシアルキレン基を表す。 n は、 AO で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、20～300の数である。)で表される化合物(以下、「不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体」とも称す)である。このように、上記単量体(a)が、上記一般式(

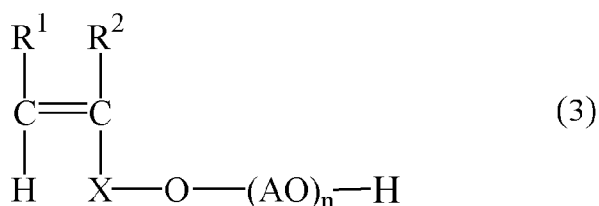
2) で表される形態は、本発明の好適な形態の1つである。

[0022] 上記一般式(2)において、Yは、炭素数2～6のアルケニル基を表す。アルケニル基の炭素数として好ましくは3～5である。

上記炭素数2～6のアルケニル基としては、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-ブテニル基等が挙げられる。これらの中でも、ビニル基、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。

[0023] 上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル単量体として特に好ましくは、下記一般式(3)：

[0024] [化2]



[0025] (式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表す。AOは、同一又は異なって、炭素数2～18のオキシアルキレン基を表す。 n は、AOで表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、20～300の数である。Xは、炭素数1～2の2価のアルキレン基、又は、直接結合を表す。)で表される不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物である。

[0026] 上記一般式(3)において、 R^1 、 R^2 、AO及び n は、それぞれ一般式(1)における各記号と同様である。

上記一般式(3)において、Xは、炭素数1～2の2価のアルキレン基、又は、直接結合を表す。Xが直接結合を表す場合、一般式(3)中のXに結合している炭素原子と酸素原子とが直接に結合した形態を有することとなる。上記Xとしては、これらの中でも、炭素数1～2の2価のアルキレン基であることが好ましい。すなわち、メチレン基又はエチレン基が好ましい。

[0027] 上記一般式(3)で表される不飽和アルコールポリアルキレングリコール付

加物としては、例えば、ヒドロキシ（ポリ）エチレングリコールアリルエーテル、ヒドロキシ（ポリ）エチレングリコールメタリルエーテル、ヒドロキシ（ポリ）エチレングリコール３－メチルー３－ブテニルエーテル、ヒドロキシ（ポリ）エチレングリコールテトラメチレングリコールモノビニルエーテル、ヒドロキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールアリルエーテル、ヒドロキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールメタリルエーテル、ヒドロキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコール３－メチルー３－ブテニルエーテル、ヒドロキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールテトラメチレングリコールモノビニルエーテル、ヒドロキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールアリルエーテル、ヒドロキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールメタリルエーテル、ヒドロキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコール３－メチルー３－ブテニルエーテル、ヒドロキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールテトラメチレングリコールモノビニルエーテル等が好適である。本発明では、構成単位（１）を与える単量体（a）として、これらの１種又は２種以上を用いることが特に好適である。

[0028] 上記単量体（a）が上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体等のエーテル系単量体である場合、該単量体（a）は種々の方法で製造することができるが、中でも、下記製造方法により得ることが好適である。

すなわち、例えば、アルカリ触媒及び／又は酸触媒の存在下で、不飽和アルコールに、炭素数２～１８のアルキレンオキシドを２０～３００モル付加することによって単量体（a）を得る方法が好適である。

なお、上記不飽和アルコールとしては、例えば、アリルアルコール、メタリルアルコール、３－メチルー３－ブテンー１－オール、３－メチルー２－ブテンー１－オール、２－メチルー２－ブテンー１－オール、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル等の炭素数２～６のアルケニル基を有するアルコールの１種又は２種以上が好適である。

上記アルカリ触媒としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等

が挙げられ、酸触媒としては、例えば、三フッ化ホウ素、四塩化スズ等が挙げられる。

[0029] 上記単量体（a）がエステル系単量体である場合、該単量体の具体例としては、不飽和ポリアルキレングリコールエステル系単量体、すなわち不飽和基とポリアルキレングリコール鎖とがエステル結合を介して結合された構造を有する化合物が挙げられる。このような化合物の中でも、不飽和カルボン酸ポリアルキレングリコールエステル系化合物が好適であり、（ヒドロキシ）ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0030] 上記（ヒドロキシ）ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートとしては、例えば、炭素数2～18のアルキレンオキシド基を20～300モル付加したポリアルキレングリコール類が好適である。より好ましくは、エチレンオキシドが主体であるポリアルキレングリコール類と、（メタ）アクリル酸とのモノエステル化物である。

[0031] 上記エステル化物として具体的には、以下に示す（ヒドロキシ）ポリエチレングリコール（ポリ）（炭素数2～4のアルキレングリコール）（メタ）アクリル酸エステル類等が好適である。

ヒドロキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート等。

[0032] <不飽和カルボン酸系単量体（b）>

上記不飽和カルボン酸系単量体（b）としては、重合性不飽和基と吸着基であるカルボキシル基及び／又はその塩の構造部分とを有する単量体であればよく、特に制限されないが、（メタ）アクリル酸系単量体等の不飽和モノカルボン酸系単量体（b-1）であることが好ましい。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、並びに、これらの一価金属塩、二価金属塩

、アンモニウム塩及び有機アミン塩等の1種又は2種以上を使用することができるが、共重合性の観点から、(メタ)アクリル酸及び／又はこれらの塩がより好ましく、とりわけアクリル酸及び／又はこれらの塩が好ましい。

[0033] 上記一価金属塩を構成する一価金属原子としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、二価金属塩を構成する二価金属原子としては、例えば、カルシウム、マグネシウム等が挙げられる。また、有機アミン塩を構成する有機アミン基としては、例えば、モノ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；モノエチルアミン基、ジエチルアミン基、トリエチルアミン基等のアルキルアミン基；エチレンジアミン基、トリエチレンジアミン基等のポリアミン基等が挙げられる。上記単量体(b)が塩である場合、中でも、アンモニウム塩又は一価金属塩であることが好ましい。より好ましくは一価金属塩であり、更に好ましくはアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩であり、特に好ましくはナトリウム塩である。

[0034] 上記共重合体(A)において、単量体(a)由来の構成単位(I)と、単量体(b)由来の構成単位(II)との構成比率((I)/(II))は、55～90/10～45(質量比)であることが好適である。より好ましくは70～90/10～30であり、これにより本発明の作用効果をより充分に発揮することが可能となる。このように不飽和ポリアルキレングリコール系単量体(a)由来の構成単位(I)と不飽和カルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)との構成比率((I)/(II))が70～90/10～30(質量比)である形態は、本発明の好適な形態の1つである。更に好ましくは75～85/15～25、特に好ましくは80～85/20～15である。

なお、特に、上記単量体(b)として不飽和モノカルボン酸系単量体(b-1)の1種又は2種以上を使用する場合は、構成単位(I)と、不飽和モノカルボン酸系単量体(b-1)由来の構成単位(II-1)との構成比率((I)/(II-1))が70～90/10～30(質量比)であることが

好適であり、これにより本発明の作用効果をより充分に発揮することが可能となる。より好ましくは75～85／15～25、更に好ましくは80～85／20～15である。

[0035] 本明細書中、不飽和カルボン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (I I) の割合を計算する場合は、構成単位 (I I) が、完全に中和された単量体 (塩) 由来の構成単位であるとして計算するものとする。また、不飽和カルボン酸系単量体 (b) の割合を計算する場合は、単量体 (b) が、完全に中和された単量体 (塩) であるとして計算するものとする。例えば、単量体 (b) としてアクリル酸を用い、重合反応において水酸化ナトリウムで完全中和する場合には、単量体 (b) としてアクリル酸ナトリウムを用いたとして、質量割合 (質量%) の計算をする。また、単量体 (b) としてマレイン酸を用い、重合反応において水酸化ナトリウムで完全中和する場合には、単量体 (b) としてマレイン酸二ナトリウムを用いたとして、質量割合 (質量%) の計算をする。

[0036] 上記不飽和カルボン酸系単量体 (b) はまた、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、並びに、これらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩等の不飽和ジカルボン酸系単量体 (b-2) であってもよく、これらの1種又は2種以上を用いることができる。塩については上述したとおりである。これら不飽和ジカルボン酸系単量体 (b-2) の中でも、共重合性の観点からマレイン酸及び／又はその塩が好ましい。

[0037] 上記共重合体 (A) はまた、単量体 (a)、不飽和モノカルボン酸系単量体 (b-1) 及び不飽和ジカルボン酸系単量体 (b-2) を含む単量体成分を重合して得られる共重合体であることも好適である。すなわち、構成単位 (I)、構成単位 (I I-1)、及び、不飽和ジカルボン酸系単量体 (b-2) 由来の構成単位 (I I-2) を含む共重合体であることも好ましい。この場合の構成単位の構成比率 ((I) / (I I-1) / (I I-2)) は、55～85／10～30／5～15 (質量比) であることが好適である。このように、上記不飽和カルボン酸系単量体 (b) が不飽和モノカルボン酸系単

量体 (b-1) 及び不飽和ジカルボン酸系単量体 (b-2) であり、不飽和ポリアルキレングリコール系単量体 (a) 由来の構成単位 (I) と、不飽和モノカルボン酸系単量体 (b-1) 由来の構成単位 (II-1) と、不飽和ジカルボン酸系単量体 (b-2) 由来の構成単位 (II-2) との構成比率 ((I) / (II-1) / (II-2)) が 55~85 / 10~30 / 5~15 (質量比) である形態もまた、本発明の好適な形態の1つである。より好ましくは 60~85 / 10~25 / 5~15、更に好ましくは 65~80 / 15~25 / 5~10 である。

[0038] <他の単量体>

上記単量体成分はまた、上記単量体 (a) 及び単量体 (b) と共重合可能な単量体として、不飽和モノアクリル酸エステル系単量体 (c) の1種又は2種以上を含んでもよい。すなわち、上記共重合体 (A) は、更に、不飽和モノカルボン酸エステル系単量体 (c) 由来の構成単位 (III) を含んでもよい。不飽和モノアクリル酸エステル系単量体 (c) 由来の構成単位 (III) を更に含むことにより、流動性を一定時間保持することが期待できる。

上記不飽和モノアクリル酸エステル系単量体 (c) としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が好ましい。中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート及び／又はブチルアクリレートがより好ましく、ブチルアクリレートが更に好ましい。

[0039] 上記共重合体 (A) が更に不飽和モノカルボン酸エステル系単量体 (c) 由来の構成単位 (III) を含む場合、構成単位 (I) と、構成単位 (II) と、構成単位 (III) との構成比率 ((I) / (II) / (III)) は、65~84 / 10~30 / 1~5 (質量比) であることが好適である。このように上記共重合体 (A) が更に不飽和モノカルボン酸エステル系単量体 (c) 由来の構成単位 (III) を含み、不飽和ポリアルキレングリコール系単量体 (a) 由来の構成単位 (I) と、不飽和カルボン酸系単量体 (b) 由来の

構成単位 (I I) と、不飽和モノカルボン酸エステル系単量体 (c) 由来の構成単位 (I I I) との構成比率 ((I) / (I I) / (I I I)) が 65 ~ 84 / 10 ~ 30 / 1 ~ 5 (質量比) である形態もまた、本発明の好適な形態の 1 つである。より好ましくは 70 ~ 83 / 15 ~ 25 / 2 ~ 5 である。

[0040] 上記共重合体 (A) はまた、その他の共重合可能な単量体の 1 種又は 2 種以上に由来する構成単位を含んでいてもよい。このような構成単位は、上記共重合体 (A) を構成する全構成単位 100 質量%中、30 質量%以下であることが好適である。より好ましくは 20 質量%以下、更に好ましくは 10 質量%以下である。

[0041] 上記その他の共重合可能な単量体としては、例えば、下記の単量体等が挙げられる。

(メタ) アクリル酸と、炭素原子数 1 ~ 30 のアルコールに炭素原子数 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のモノエステル類; マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸系単量体と、炭素原子数 1 ~ 30 のアルコールとのジエステル類; 上記不飽和ジカルボン酸系単量体と、炭素原子数 1 ~ 30 のアミンとのジアミド類; 上記アルコールやアミンに炭素原子数 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とのジエステル類; 上記不飽和ジカルボン酸系単量体と、炭素原子数 2 ~ 18 のグリコール又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ジエステル類; マレアミド酸と、炭素原子数 2 ~ 18 のグリコール又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

り) 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) アクリレート等の多官能 (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ル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、並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩;

[0042] メチル (メタ) アクリルアミドのように、不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数 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-ヘキサンジオールモノ (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；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－３－アクリレート）、ポリジメチルシロキサンー（１－プロピル－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－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－３－メタクリレート）等のシロキサン誘導体等。

[0043] 本発明の共重合体（Ａ）は、不飽和ポリアルキレングリコール系単量体（ａ）が、不飽和カルボン酸系単量体（ｂ）を介して２～３個結合したオリゴマー成分が特定量以上有することが重要である。オリゴマー成分量は、不飽和ポリアルキレングリコール系単量体（ａ）が、不飽和カルボン酸系単量体（ｂ）を介して２個結合した二量体の量に比例するため、当該二量体の量が特定の値以上であることが好ましい。オリゴマー成分量が少ないと、水／セメント比率の低い条件でのセメント組成物の流動性が低下するおそれがある。二量体の量は、以下のＧＰＣ測定による面積比率（％）によって定義することができる。図１を参照しながら以下に説明する。

（１）共重合体（Ａ）の重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定する。ＧＰＣ条件は後述の実施例に示すとおりである。

（２）得られた共重合体（Ａ）のＧＰＣチャートの開始点をＡ０とし、残存する不飽和ポリアルキレングリコール系単量体（ａ）が検出された終点をＢ０とし、Ａ０－Ｂ０間でベースラインを引く。

（３）共重合体（Ａ）を示すＧＰＣチャートの低分子量側から見て、最初の極小点をＰ１とする。

(4) P 1 からベースラインに対して垂直に線を引き、ベースラインとの交点をL 1 とする。

(5) 同様に、GPCチャートの低分子量側から見て2番目の極小点をP 2 とし、P 2 からベースラインに向けて、垂直に下ろした線とベースラインとの交点をL 2 とする。

(6) P 1、P 2、L 1 及びL 2 で囲まれた部分の面積をS 1 と定義する。

(7) 得られたGPCチャートとベースラインとで囲まれる全体の面積をS と定義する。

(8) 面積S 1 の面積S に対する比率 ($S 1 / S \times 100$) を、不飽和ポリアルキレングリコール系単量体 (a) が2個結合した二量体の面積比率 (%) と定義する。

なお、図1中、A 0、P 2、L 2 及びベースラインで囲まれた領域が、共重合体 (A) を主体的に含む領域であり、L 2、P 2、P 1、L 1 及びベースラインで囲まれた領域S 1 が二量体を主体的に含む領域であり、L 1、P 1、B 0 及びベースラインで囲まれた領域が単量体を主体的に含む領域であることは、これらの領域における分子量から明らかといえる。

[0044] 上記(1)～(8)により定義される二量体の面積比率(%)は、7%以上であることが適当である。二量体の面積比率(%)が7%未満では、オリゴマー成分量が不足するため、十分なセメント流動性を発現することができないおそれがある。好ましくは7.3%以上であり、より好ましくは7.5%以上であり、更に好ましくは8%以上であり、特に好ましくは9%以上であり、最も好ましくは10%以上である。一方、上記面積比率(%)の上限としてはセメント流動性を発現すれば特に制限は無いが、80%以下が好ましく、50%以下がより好ましく、40%以下が更に好ましく、30%以下が特に好ましい。

[0045] 上記共重合体(A)は、不飽和ポリアルキレングリコール系単量体(a)及び不飽和カルボン酸系単量体(b)を含む単量体成分を共重合して製造することができるが、製造方法としてはこれに限定されない。例えば、単量体(

a) の代わりに、アルキレンオキシドを付加する前の単量体、すなわちメタリルアルコール等の不飽和アルコールを用い、これを重合開始剤の存在下で単量体 (b) と共重合させた後 (必要に応じ、これらの単量体と共重合可能なその他の単量体を更に共重合させてもよい)、アルキレンオキシドを平均 20 ~ 300 モル付加する方法によっても得ることができる。

[0046] なお、本明細書中に記載した好ましい製造方法を組み合わせ、かつ重量平均分子量及び必要に応じて構成単位の構成比率が上述した各範囲になるように調整すれば、上述した二量体の面積比率を満たす本発明の共重合体 (A) を得ることができる。特に、重量平均分子量及び構成単位の構成比率が、二量体の面積比率 (量) に影響を与えることになると考えられる。ラジカル重合法であれば、二量体の量は、ある程度共重合体 (A) の分子量に依存し、分子量が大きいと二量体で停止せず、二量体量が減少する可能性があり、また、不飽和カルボン酸系単量体 (b) (特に不飽和モノカルボン酸系単量体 (b-1)) の比率が過剰の場合、不飽和ポリアルキレングリコール系単量体 (a) の重合が進行し、分子量が小さくても二量体の量が規定の量以上にならない可能性もある。当然ながら、製造方法も二量体の量に影響を与えるものと考えられ、例えば、リビングラジカル重合法では、均一な分子量の共重合体を得られやすいため、二量体の量は少なくなると予想される。また、不飽和ポリアルキレングリコール系単量体 (a) の側鎖長が、例えば 10 モル程度に短い場合は、GPC チャート上、各オリゴマー成分と区別することが難しくなるため、二量体を定量することが難しくなると考えられる。

[0047] 上記共重合反応は、重合開始剤を用いて行うことができ、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行うことができる。なお、上記共重合反応における各単量体の使用量は、重合体における各構成単位の割合が上述した範囲となるように、各単量体の共重合反応時の反応率を考慮して、適宜設定するのが好ましい。

[0048] 上記溶媒中での重合は回分式でも連続式でも行うことができ、その際使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピ

ルアルコール等の低級アルコール；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又は脂肪族炭化水素；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が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。原料単量体及び得られる共重合体（A）の溶解性、並びに、上記共重合体（A）の使用時の便からは、水及び炭素原子数1～4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましい。その場合、炭素数1～4の低級アルコールの中でもメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が特に有効である。

[0049] 上記水溶液重合を行う場合は、ラジカル重合開始剤として、水溶性の重合開始剤、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；2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス-2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2-カルバモイルアゾイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物等の水溶性アゾ系開始剤等が使用され、この際、亜硫酸水素ナトリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、メタ二亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム、モール塩等のFe(II)塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物、ヒドロキシルアミン塩酸塩、チオ尿素、L-アスコルビン酸（塩）、エリソルビン酸（塩）等の促進剤を併用することもできる。なお、水溶性の重合開始剤として過酸化水素を用いる場合は、L-アスコルビン酸（塩）等の促進剤と組み合わせて用いるのが好ましい。

[0050] また低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル化合物又はケトン化合物を溶媒とする重合には、ベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。更に、水-低級アルコール混合溶剤を用いる場合には、上述した種々の

重合開始剤又は重合開始剤と促進剤との組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。重合温度は、用いる溶媒や重合開始剤により適宜定められるが、通常0～120℃で行われる。

[0051] 上記塊状重合は、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等を用い、50～200℃の温度で行われる。

[0052] 各単量体の反応容器への投入方法は特に限定されず、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のいずれもよい。好適な投入方法として、具体的には、下記の（１）～（４）の方法が挙げられる。

（１）単量体の全部を反応容器に連続投入する方法。

（２）単量体（a）の全部を反応容器に初期に投入し、その他の単量体の全部を反応容器に連続投入する方法。

（３）単量体（a）の一部を反応容器に初期に投入し、単量体（a）の残りとその他の単量体の全部を反応容器に連続投入する方法。

（４）単量体（a）の一部とその他の単量体の一部を反応容器に初期に投入し、単量体（a）の残りとその他の単量体の残り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。

更に、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ることにより各単量体の単位時間当りの投入質量比を連続的又は段階的に変化させて、共重合体中の各構成単位の比率が異なる共重合体の混合物を重合反応中に合成するようにしてもよい。なお、ラジカル重合開始剤は反応容器に初めから仕込んでよく、反応容器へ滴下してもよく、また目的に応じてこれらを組み合わせてもよい。

[0053] また得られる共重合体（A）の分子量調節のために、連鎖移動剤を併用することもできる。連鎖移動剤としては、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、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤；イソプロピルアルコール等の2級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸及びその塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等）、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸及びその塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜二チオン酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等）の低級酸化物及びその塩；等の公知の親水性連鎖移動剤を用いることができる。更に、疎水性連鎖移動剤を用いると、セメント組成物の粘性改善に有効である。疎水性連鎖移動剤としては、ブタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオール、オクタデカンチオール、シクロヘキシルメルカプタン、チオフェノール、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等の炭素原子数3以上の炭化水素基を有するチオール系連鎖移動剤を用いることが好ましい。2種類以上の連鎖移動剤の併用も可能であり、親水性連鎖移動剤と疎水性連鎖移動剤とを組み合わせてもよい。更に、共重合体の分子量調整のためには、上記その他の共重合可能な単量体として、（メタ）アリルスルホン酸（塩）類等の連鎖移動性の高い単量体を用いることも有効である。

[0054] 上記共重合反応において、所定の分子量の共重合体（A）を再現性よく得るには、重合反応を安定に進行させることが必要であることから、溶液重合する場合には、使用する溶媒の25℃における溶存酸素濃度を5ppm以下とすることが好ましい。より好ましくは0.01～4ppm、更に好ましくは0.01～2ppm、最も好ましくは0.01～1ppmである。なお、溶媒に単量体を添加後、窒素置換等を行う場合には、単量体をも含んだ系の溶存酸素濃度を上記範囲内とすることが好ましい。

[0055] 上記溶媒の溶存酸素濃度の調整は、重合反応槽で行ってもよく、予め溶存酸素量を調整したものをを用いてもよく、溶媒中の酸素を追い出す方法としては、下記の（1）～（5）の方法が好適である。

（1）溶媒を入れた密閉容器内に窒素等の不活性ガスを加圧充填後、密閉容

器内の圧力を下げることで溶媒中の酸素の分圧を低くする。窒素気流下で、密閉容器内の圧力を下げてもよい。

(2) 溶媒を入れた容器内の気相部分を窒素等の不活性ガスで置換したまま液相部分を長時間激しく攪拌する。

(3) 容器内に入れた溶媒に窒素等の不活性ガスを長時間バブリングする。

(4) 溶媒を一旦沸騰させた後、窒素等の不活性ガス雰囲気下で冷却する。

(5) 配管の途中に静止型混合機（スタティックミキサー）を設置し、溶媒を重合反応槽

に移送する配管内で窒素等の不活性ガスを混合する。

[0056] 上述のようにして得られた共重合体（A）は、そのまま各種用途（例えば、セメント混和剤又はセメント分散剤等）として用いることができるが、必要に応じて、上記共重合体（A）をアルカリ性物質で中和して用いてもよい。アルカリ性物質としては、一価金属又は二価金属の水酸化物や炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン等が好適である。また、反応終了後、必要ならば濃度調整を行うこともできる。

[0057] [用途]

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、例えば、水に難溶性の無機物又は有機物の分散剤として良好な性能を発揮できるものである。具体的には、紙コーティングに用いられる重質又は軽質炭酸カルシウム、クレイ等の無機顔料の分散剤；セメント、石炭等の水スラリー用分散剤；等として良好な性能を発揮できる。その他にも、例えば、セメント混和剤；冷却水系、ボイラー水系、海水淡水化装置、パルプ蒸解釜、黒液濃縮釜でのスケール防止の水処理剤；スケール防止剤；染色助剤や繊維の帯電防止助剤等の繊維処理剤；接着剤；シーリング剤；各種重合体への柔軟性付与成分；洗剤ビルダー等にも好適に使用することができる。更に、シャンプー、リンス、ボディーソープ等の身体用洗剤、繊維加工、建材加工、塗料、窯業等の分野において幅広く応用することが可能である。中でも、セメント混和剤用途に用いることが好適である。このように、上記ポリカルボン酸系共重合体が分散剤用共重合体で

ある形態や、上記ポリカルボン酸系共重合体がセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体である形態（すなわち、上記ポリカルボン酸系共重合体が、セメント分散剤に用いられる形態）は、本発明の好適な形態である。また、上記ポリカルボン酸系共重合体を含むセメント分散剤、及び、上記ポリカルボン酸系共重合体を含むセメント混和剤は、本発明に含まれる。

なお、セメント分散剤とは、セメント混和剤のうちセメント分散性能を有するものを意味する。

[0058] [セメント分散剤、セメント混和剤及びセメント組成物]

本発明のセメント分散剤及びセメント混和剤は、上述したポリカルボン酸系共重合体（共重合体（A））を必須成分として含むものである。この場合、水溶液の形態でそのままセメント分散剤又はセメント混和剤の主成分として使用してもよいし、また、カルシウム、マグネシウム等の二価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥させたり、シリカ系微粉末等の無機粉体に担持して乾燥させたりすることにより粉体化して使用してもよい。

[0059] 上記セメント分散剤及びセメント混和剤は、それぞれ、各種水硬性材料、すなわちセメントや、石膏等のセメント以外の水硬性材料に用いることができる。そして、水硬性材料と、水と、本発明のセメント混和剤又はセメント混和剤とを含有し、更に必要に応じて細骨材（砂等）や粗骨材（砕石等）を含む水硬性組成物としては、セメントペースト、モルタル、コンクリート、プラスターが好適である。

[0060] 上記水硬性組成物の中では、水硬性材料としてセメントを使用するセメント組成物が最も一般的であり、そのようなセメント組成物は、本発明のセメント分散剤又はセメント混和剤、セメント及び水を必須成分として含むことになる。このようなセメント組成物もまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

[0061] 上記セメント組成物において使用されるセメントとしては、ポルトランドセメント（普通、早強、超早強、中庸熟、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)が好適であり、更に、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、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏を添加してもよい。また、骨材としては、砂利、碎石、水砕スラグ、再生骨材等以外に、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハイアルミナ質、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が使用可能である。特に、シリカフェームを含有するシリカフェームセメントでの使用が好ましい。このように上記ポリカルボン酸系共重合体(共重合体(A))、シリカフェームセメント及び水を含むセメント組成物もまた、本発明の1つである。

[0062] 本発明のセメント組成物における、その 1 m^3 あたりの単位水量、セメント及びシリカフェーム(以降、セメントとシリカヒュームとを合わせて「B」とも称す)の合計使用量、並びに、水/B比としては、単位水量 $100\sim185\text{ kg/m}^3$ 、使用B量 $250\sim800\text{ kg/m}^3$ 、水/B比(質量比) $=0.1\sim0.7$ とすることが好ましく、より好ましくは、単位水量 $120\sim175\text{ kg/m}^3$ 、使用B量 $270\sim800\text{ kg/m}^3$ 、水/B比(質量比) $=0.1\sim0.65$ であり、貧配合～富配合まで幅広く使用可能であるが、単位B量が 500 kg/m^3 以上の高強度コンクリートや 900 kg/m^3 以上の超高強度コンクリートに有効である。また、本発明では、水/B(質量比)が低いセメント組成物においても優れた流動性を発揮することができるという効果を有するが、このような効果は、例えば、水/B(質量比)が 0.5 以下の形態でより充分に確認することができる。水/B(質量比)としてより好ましくは 0.4 以下、より更に好ましくは 0.35 以下、更に好まし

くは0.3以下、特に好ましくは0.25以下、最も好ましくは0.2以下である。

[0063] 本発明のセメント組成物における、本発明のポリカルボン酸系共重合体（共重合体（A））の配合割合としては、例えば、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント及びシリカフェームの合計質量100質量部に対して、共重合体（A）が、固形分換算で0.01～5.0質量部となるようにすることが好ましい。この添加により、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上等の各種の好ましい諸効果がもたらされる。上記配合割合が0.01質量部未満では性能的に不充分となるおそれがあり、逆に5.0質量部を超える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となるおそれがある。より好ましくは0.02質量部以上であり、また、3.0質量部以下であり、更に好ましくは0.1質量部以上であり、また、2.0質量部以下であり、このような比率の量を添加すればよい。また、配合割合の好適範囲としては、より好ましくは0.2～1.5質量部、更に好ましくは0.5～1.0質量部である。

[0064] 本発明のセメント分散剤及びセメント混和剤は、従来セメント分散剤として用いられているものと併用することが可能であり、従来用いられている複数のセメント分散剤との併用も可能である。なお、従来用いられているセメント分散剤を用いる場合、該セメント分散剤と、本発明のセメント分散剤又はセメント混和剤との配合質量比は、該セメント分散剤の種類、配合及び試験条件等の違いにより一義的には決められないが、1～99／99～1が好ましく、5～95／95～5がより好ましく、10～90／90～10が更に好ましい。

[0065] 本発明のセメント組成物はまた、レディーミクストコンクリート、コンクリート2次製品（プレキャストコンクリート）用のコンクリート、遠心成形コンクリート、振動締め固めコンクリート、蒸気養生コンクリート、吹付けコンクリート等に有効であり、更に、中流動コンクリート（スランプ値が22～25cmのコンクリート）、高流動コンクリート（スランプ値が25cm

以上で、スランプフロー値が50～70cmのコンクリート）、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材等の高い流動性を要求されるモルタルやコンクリートにも有効である。

[0066] 本発明のセメント組成物は更に、以下の（１）～（２０）に例示するような、他の、従来、セメント添加剤（材）として用いられているものを含有することもできる。

（１）水溶性高分子物質：ポリアクリル酸（ナトリウム）、ポリメタクリル酸（ナトリウム）、ポリマレイン酸（ナトリウム）、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合物；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシエチレンあるいはポリオキシプロピレンのポリマー又はそれらのコポリマー；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の非イオン性セルロースエーテル類；酵母グルカンやキサンタンガム、ベーター１，３グルカン類（直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、パキマン、スクレログルカン、ラミナラン等）等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

[0067] （２）高分子エマルジョン：（メタ）アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合物等。

（３）遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピオース、リボース、異性化糖等の単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類

、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホ酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

[0068]（４）早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

（５）鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

（６）油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。

（７）脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。

（８）脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

[0069]（９）オキシアルキレン系消泡剤：（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン２－エチルヘキシルエーテル、炭素数１２～１４の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の（ポリ）オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等

の（ポリ）オキシアルキレン（アルキル）アリールエーテル類；2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール、2，5-ジメチル-3-ヘキシン-2，5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の（ポリ）オキシアルキレンアルキル（アリール）エーテル硫酸エステル塩類；（ポリ）オキシエチレンステアリルリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

[0070] （10）アルコール系消泡剤：オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

（11）アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

（12）リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

（13）金属石鹼系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

（14）シリコーン系消泡剤：ジメチルシリコーン油、シリコーンペースト、シリコーンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコーン油等。

（15）AE剤：樹脂石鹼、飽和又は不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS（アルキルベンゼンスルホン酸）、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンスルホネート

、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等。

[0071] (16) その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアシルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有してもよい、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

(17) 防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

(18) 防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

(19) ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。

(20) 膨張材；エトリンガイト系、石炭系等。

[0072] その他の従来用いられているセメント添加剤（材）としては、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、防錆剤、着色剤、防カビ剤等を挙げることができる。なお、上述した従来用いられているセメント添加剤（材）は、複数の併用も可能である。

[0073] 本発明のセメント組成物において、セメント、シリカヒューム及び水以外の成分についての特に好適な実施形態としては、次の１）～４）が挙げられる。

１）（１）本発明のポリカルボン酸系共重合体（共重合体（Ａ））と、（２）オキシアルキレン系消泡剤との２成分を必須とする組み合わせ。なお、（２）のオキシアルキレン系消泡剤の配合量は、（１）の共重合体（Ａ）の固形分１００質量部に対して、０．０１～１０質量部が好ましい。

[0074] ２）（１）本発明のポリカルボン酸系共重合体（共重合体（Ａ））と、（２）材料分離低減剤との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、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等が使用可能である。なお、（１）の共重合体（Ａ）（固形分）と、（２）の材料分離低減剤との配合質量比としては、１０／９０～９９．９９／０．０１が好ましく、５０／５０～９９．９／０．１がより好ましい。この組み合わせからなるセメント組成物は、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材として好適である。

[0075] ３）（１）本発明のポリカルボン酸系共重合体（共重合体（Ａ））と、（２）遅延剤との２成分を必須とする組み合わせ。遅延剤としては、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）等のホスホン酸類等が使用可能である。なお、（１）の共重合体（Ａ）（固形分）と、（２）の遅延剤との配合質量比としては、５０／５０～９９．９／０．１が好ましく、７０／３０～９９／１がより好ましい。

[0076] ４）（１）本発明のポリカルボン酸系共重合体（共重合体（Ａ））と、（２）促進剤との２成分を必須とする組み合わせ。促進剤としては、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、ギ酸及びギ酸カルシウム

等のギ酸塩類等が使用可能である。なお、(1)の共重合体(A)(固形分)と、(2)の促進剤との配合質量比としては、10/90~99.9/0.1が好ましく、20/80~99/1がより好ましい。

発明の効果

[0077] 本発明のポリカルボン酸系共重合体は、上述のような構成であるので、各種性能、特に分散性に著しく優れ、分散剤やセメント混和剤等の各種用途に有用である。とりわけ、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対して優れた流動性を発現することができる。特にシリカフェームセメントを用いた超高強度セメント組成物に対して高い流動性を発揮することができるため、セメント分散剤又はセメント混和剤の主成分として特に有用なものである。したがって、本発明のポリカルボン酸系共重合体を含むセメント分散剤、セメント混和剤及びセメント組成物は、コンクリートを取り扱う土木・建設分野等で多大の貢献をなすものである。

図面の簡単な説明

[0078] [図1]不飽和ポリアルキレングリコール系単量体(a)が2個結合してなる二量体の面積比率(%)を定義するために示した概念図である。

発明を実施するための形態

[0079] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

以下の製造例等において、共重合体の重量平均分子量は、下記条件にて測定した。

[0080] <重量平均分子量(M_w)測定条件>

共重合体の重量平均分子量は、ポリエチレングリコール換算によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって以下の測定条件で測定した。

(測定条件)

装置: Waters社製、Waters Alliance (2695)

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 P C オプション

使用カラム：東ソー社製、T S K g u a r d c o l u m n S W X L + T S K g e l G 4 0 0 0 S W X L + G 3 0 0 0 S W X L + G 2 0 0 0 S W X L

検出器：示差屈折率計（R I）検出器（W a t e r s 社製、W a t e r s 2 4 1 4）

溶離液：水 1 0 9 9 9 g 及びアセトニトリル 6 0 0 1 g の混合溶媒に酢酸ナトリウム三水和物 1 1 5 . 6 g を溶解し、更に酢酸で p H 6 . 0 に調整した溶液

較正曲線作成用標準物質：ポリエチレングリコール [ピークトップ分子量（M p）3 0 0 0 0 0、2 0 0 0 0 0、1 0 7 0 0 0、5 0 0 0 0、2 7 7 0 0、1 1 8 4 0、6 4 5 0、1 4 7 0]

較正曲線：上記ポリエチレングリコールの M p 値と溶出時間とを基礎にして 3 次式で作成
流量：1 . 0 m L / m i n

カラム温度：4 0 °C

測定時間：4 5 分

試料液注入量：1 0 0 μ L（試料濃度 0 . 5 質量%の溶離液調製溶液）

なお、共重合体の重量平均分子量は、残存する不飽和ポリアルキレングリコール系単量体を除く、図 1 の A O - P 1 - L 1 で囲まれる部分の分子量を算出した。

[0081] <共重合体の製造例>

製造例 1

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 2 0 9 . 0 g を仕込み、攪拌下に反応装置を窒素置換し、5 8 °C に昇温した。次に、3 - メチルー 3 - ブテンー 1 - オールにエチレンオキシド（E O）を平均 5 0 モル付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル（M B O - 5 0）4 6 6 . 9 g をイオン交換水 1 1 6 . 7

gで溶解させた水溶液と、アクリル酸63.1gをイオン交換水71.54gで希釈した水溶液を5時間かけて滴下した。それと同時に、イオン交換水25.7gにL-アスコルビン酸0.74g及び3-メルカプトプロピオン酸8.0gを溶解させた水溶液並びにイオン交換水34.5gに過硫酸アンモニウム3.8gを溶解させた水溶液を5時間かけて滴下した。滴下終了後、58℃にて1時間攪拌を続け重合反応を終了した。その後、重合反応温度以下の温度で、水酸化ナトリウム30%水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、重量平均分子量(Mw)が9300のポリカルボン酸系共重合体(1)の水溶液を得た。

[0082] 製造例2～5

製造例1と同様の方法で製造し、表1に示すポリカルボン酸系共重合体(2)～(5)の水溶液を得た。

[0083] 製造例6

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水74.6gと、3-メチルー3-ブテン-1-オールにエチレンオキシド(EO)を平均25モル付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル(MBO-25)144.8gとを仕込み、攪拌下に反応装置を窒素置換し、60℃に昇温した後、そこへ2.6%過酸化水素水溶液11.7gを加えた。次に、アクリル酸23.5gをイオン交換水5.8gで希釈した水溶液を3時間かけて滴下した。それと同時に、イオン交換水33.7gにL-アスコルビン酸0.4g及び3-メルカプトプロピオン酸2.6gを溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間攪拌を続け重合反応を終了した。その後、重合反応温度以下の温度で、水酸化ナトリウム30%水溶液を用いて反応溶液をpH6.5に中和し、重量平均分子量(Mw)が9200のポリカルボン酸系共重合体(6)の水溶液を得た。

[0084] 製造例7

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製

反応容器に、イオン交換水 192.5 g、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシド (EO) を平均 50 モル付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル (MBO-50) 343.4 g、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシド (EO) を平均 10 モル付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル (MBO-10) 78.8 g、及び、アクリル酸 27.0 g を仕込み、攪拌下に反応装置を窒素置換し、58℃ に昇温した。次に、アクリル酸 80.9 g をイオン交換水 20.2 g で希釈した水溶液を 3 時間かけて滴下した。それと同時に、イオン交換水 80.7 g に L-アスコルビン酸 1.23 g 及び 3-メルカプトプロピオン酸 11.4 g を溶解させた水溶液並びにイオン交換水 157.4 g に過硫酸アンモニウム 6.6 g を溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間攪拌を続け重合反応を終了した。その後、重合反応温度以下の温度で、水酸化ナトリウム 30% 水溶液を用いて反応溶液を pH 7.0 に中和し、重量平均分子量 (Mw) が 9800 のポリカルボン酸系共重合体 (7) の水溶液を得た。

[0085] 製造例 8

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 270.2 g を仕込み、攪拌下に反応装置を窒素置換し、58℃ に昇温した。次に、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシド (EO) を平均 50 モル付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル (MBO-50) 424.0 g をイオン交換水 106 g で溶解させた水溶液と、アクリル酸 65.0 g とマレイン酸 (MA) 41.0 g とイオン交換水 71.54 g を混合した水溶液を 5 時間かけて滴下した。それと同時に、イオン交換水 19.0 g に L-アスコルビン酸 0.92 g 及び 3-メルカプトプロピオン酸 10.0 g を溶解させた水溶液並びにイオン交換水 42.9 g に過硫酸アンモニウム 4.8 g を溶解させた水溶液を 5 時間かけて滴下した。滴下終了後、58℃ にて 1 時間攪拌を続け重合反応を終了した。その後、重合反応温度以下の温度で、水酸化ナトリウム 30% 水溶液

液を用いて反応溶液をpH 7に中和し、重量平均分子量（Mw）が10500のポリカルボン酸系共重合体（8）の水溶液を得た。

[0086] 製造例 9

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水236.0gを仕込み、攪拌下に反応装置を窒素置換し、58℃に昇温した。次に、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシド（EO）を平均50モル付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル（MBO-50）465.5gをイオン交換水116.4gで溶解させた水溶液と、アクリル酸46.3gとブチルアクリレート（BA）18.1gとイオン交換水88.0gを混合した水溶液を5時間かけて滴下した。それと同時に、イオン交換水24.4gにL-アスコルビン酸0.68g及び3-メルカプトプロピオン酸7.3gを溶解させた水溶液並びにイオン交換水23.4gに過硫酸アンモニウム3.5gを溶解させた水溶液を5時間かけて滴下した。滴下終了後、58℃にて1時間攪拌を続け重合反応を終了した。その後、重合反応温度以下の温度で、水酸化ナトリウム30%水溶液を用いて反応溶液をpH 7に中和し、重量平均分子量（Mw）が11600のポリカルボン酸系共重合体（9）の水溶液を得た。

[0087] 製造例 10、11

製造例1と同様の方法で製造し、表1に示すポリカルボン酸系共重合体（10）及び（11）それぞれの水溶液を得た。

[0088] 製造例 12

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水100.0gを仕込み、攪拌下に反応装置を窒素置換し、58℃に昇温した。次に、2-メチルプロペン-3-オールにエチレンオキシド（EO）を平均150モル付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル（MLA-150）167.8gをイオン交換水42.0gで溶解させた水溶液と、アクリル酸32.2gとイオン交換水93.7gを混合した水溶液を5時間かけて滴下した。それと同時に、イオン交換水44

． 8 g に L-アスコルビン酸 0.32 g 及び 3-メルカプトプロピオン酸 2.5 g を溶解させた水溶液並びにイオン交換水 15.1 g に過硫酸アンモニウム 1.67 g を溶解させた水溶液を 5 時間かけて滴下した。滴下終了後、58℃にて 1 時間攪拌を続け重合反応を終了した。その後、重合反応温度以下の温度で、水酸化ナトリウム 30% 水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、重量平均分子量 (Mw) が 20000 のポリカルボン酸系共重合体 (12) の水溶液を得た。

[0089] 製造例 13

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシド (EO) を平均 50 モル付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル (MBO-50) 390.1 g と、マレイン酸 49.9 g とイオン交換水 266.3 g を仕込み、攪拌下に反応装置を窒素置換し、80℃に昇温した。次に、イオン交換水 29.1 g に 3-メルカプトプロピオン酸 0.96 g を溶解させた水溶液並びにイオン交換水 59.7 g に過硫酸アンモニウム 3.97 g を溶解させた水溶液を 5 時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃にて 1 時間攪拌を続け重合反応を終了した。その後、重合反応温度以下の温度で、水酸化ナトリウム 30% 水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、重量平均分子量 (Mw) が 12500 のポリカルボン酸系共重合体 (13) の水溶液を得た。

[0090] 製造例 14

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 75.0 g を仕込み、攪拌下に反応装置を窒素置換し、58℃まで加熱した。ヒドロキシポリエチレングリコール (エチレンオキシドの平均付加モル数 25) モノメタクリレート (PGH-25E) 23.9 g、アクリル酸 6.1 g とイオン交換水 15.5 g を混合した水溶液を 5 時間かけて滴下した。それと同時に、イオン交換水 13.9 g に L-アスコルビン酸 0.07 g 及び 3-メルカプトプロピオン酸 0.77 g を溶解

させた水溶液並びにイオン交換水 14.4 g に過硫酸アンモニウム 0.37 g を溶解させた水溶液を 5 時間かけて滴下した。滴下終了後、58℃にて 1 時間攪拌を続け重合反応を終了した。その後、重合反応温度以下の温度で、水酸化ナトリウム 30% 水溶液を用いて反応溶液を pH 6.5 に中和し、重量平均分子量 (Mw) が 8100 のポリカルボン酸系共重合体 (14) の水溶液を得た。

[0091] 製造例 15

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 159.0 g を仕込み、攪拌下に反応装置を窒素置換し、溶液温度を 29℃に調温した。次に、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルにエチレンオキシド (EO) を平均 50 モル付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル (HBVE-50) 444.8 g をイオン交換水 211.2 g で溶解させた水溶液並びに、アクリル酸 85.2 g とイオン交換水 43.10 g を混合した水溶液を 1.5 時間かけて滴下した。それと同時に、イオン交換水 36.0 g に L-アスコルビン酸 1.21 g 及び 3-メルカプトプロピオン酸 10.2 g を溶解させた水溶液並びに 10% 過酸化水素水溶液 9.35 g を 1.75 時間かけて滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を続け重合反応を終了した。反応中、溶液温度は 27~30℃の間にコントロールした。その後、水酸化ナトリウム 30% 水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、重量平均分子量 (Mw) が 9700 のポリカルボン酸系共重合体 (15) の水溶液を得た。

[0092] 比較製造例 1

単量体成分の使用量を変更して、その質量比を表 1 に示すように変更したこと以外は、製造例 1 と同様の方法で製造し、表 1 に示す比較共重合体 (1) の水溶液を得た。

[0093] 比較製造例 2

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 250.0 g を仕込み、攪拌下に反応装置を窒素

置換し、80℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコール（エチレンオキシドの平均付加モル数25）モノメタクリレート（PGM-25E）31.5g、メタクリル酸83.7g、3-メルカプトプロピオン酸8.5g及びイオン交換水261.2gを混合した水溶液を3時間、イオン交換水88.2gに過硫酸ナトリウム6.6gを溶解させた水溶液を4時間かけてそれぞれ反応容器内に滴下した。過硫酸ナトリウム水溶液を滴下終了後、1時間攪拌を続け重合反応を終了した。その後、重合反応温度以下の温度で、水酸化ナトリウム30%水溶液を用いて反応溶液をpH6.5に中和し、重量平均分子量（Mw）が10800のポリカルボン酸系比較共重合体（2）の水溶液を得た。

[0094] 比較製造例3

PGM-25Eの代わりに、メトキシポリエチレングリコール（エチレンオキシドの平均付加モル数50）モノメタクリレート（PGM-50E）を用いたこと以外は、比較製造例2と同様の方法で製造し、表1に示す比較共重合体（3）の水溶液を得た。

[0095] 比較製造例4

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水180.0gを仕込み、攪拌下に反応装置を窒素置換し、58℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコール（エチレンオキシドの平均付加モル数25）モノメタクリレート（PGM-25E）47.8g、アクリル酸12.2gとイオン交換水31.0gを混合した水溶液を5時間かけて滴下した。それと同時に、イオン交換水11.5gにL-アスコルビン酸0.15g及び3-メルカプトプロピオン酸2.25gを溶解させた水溶液並びにイオン交換水14.3gに過硫酸アンモニウム0.75gを溶解させた水溶液を5時間かけて滴下した。滴下終了後、58℃にて1時間攪拌を続け重合反応を終了した。その後、重合反応温度以下の温度で、水酸化ナトリウム30%水溶液を用いて反応溶液をpH6.5に中和し、重量平均分子量（Mw）が7700のポリカルボン酸系比較共重合体（4）

の水溶液を得た。

[0096] 比較製造例 5

製造例 1 2 と同様の方法で製造し、表 1 に示す比較共重合体 (5) の水溶液を得た。

[0097] 表 1 に、各製造例で得た共重合体の組成比、重量平均分子量、及び、不飽和ポリアルキレングリコール系単量体 (a) の二量体の面積比率 ($S_1 / S \times 100$ 、%) を示した。

なお、単量体組成比の計算では、アクリル酸はアクリル酸ナトリウム塩に換算して、マレイン酸はマレイン酸二ナトリウム塩に換算して、それぞれ計算した。

表 1 中の n は、ポリアルキレングリコール鎖を有する単量体 (例えば、単量体 (a) 等) に含まれる該鎖を構成するオキシアルキレン基の平均付加モル数を意味する。

[0098]

[表1]

	共重合体	構造	n	組成比 (質量比)	重量平均 分子量 (Mw)	二量体面積比 S1/S×100 (%)
製造例1	共重合体(1)	MBO-50/SAA	50	85/15	9300	18.9
製造例2	共重合体(2)	MBO-50/SAA	50	80/20	9200	20.3
製造例3	共重合体(3)	MBO-50/SAA	50	80/20	13800	13.1
製造例4	共重合体(4)	MBO-50/SAA	50	75/25	8100	23.8
製造例5	共重合体(5)	MBO-50/SAA	50	75/25	14100	13.1
製造例6	共重合体(6)	MBO-25/SAA	25	82.5/17.5	9200	9.3
製造例7	共重合体(7)	MBO-10/MBO-50/SAA	30	61/14/25	9800	10.1
製造例8	共重合体(8)	MBO-50/SMA/SAA	50	75/10/15	10500	17.8
製造例9	共重合体(9)	MBO-50/BA/SAA	50	77/3/20	11600	12.5
製造例10	共重合体(10)	MBO-50/SAA	50	85/15	21300	7.3
製造例11	共重合体(11)	MBO-50/SAA	50	85/15	16200	10.0
製造例12	共重合体(12)	MLA-150/SAA	150	80/20	20000	26.2
製造例13	共重合体(13)	MBO-50/SMA	50	85/15	12500	12.6
製造例14	共重合体(14)	PGH-25E/SAA	25	75/25	8100	21.8
製造例15	共重合体(15)	HBVE-50/SAA	50	80/20	9700	12.8
比較製造例1	比較共重合体(1)	MBO-50/SAA	50	88/12	38000	6.0
比較製造例2	比較共重合体(2)	PGM-25E/SMAA	25	75/25	10800	10.8
比較製造例3	比較共重合体(3)	PGM-50E/SMAA	50	75/25	9500	6.1
比較製造例4	比較共重合体(4)	PGM-25E/SAA	25	75/25	7700	11.2
比較製造例5	比較共重合体(5)	MLA-150/SAA	150	80/20	30000	18.7

SAA: アクリル酸ソーダ、SMA: マレイン酸ソーダ、BA: ブチルアクリレート

[0099] 実施例1～15及び比較例1～5

上記製造例 1 ～ 15 及び比較製造例 1 ～ 5 で製造した共重合体を各々用い、次のようにしてセメントペーストを製造し、得られたペーストフロー値、空気量及びペースト温度を測定した。結果を表 2 に示す。

<使用した材（剤）量>

宇部三菱セメント社製 シリカフュームセメント：600 g

水：84 g

共重合体：0.6 質量％／セメント質量（表 2 中に記載）

ポゾリス物産社製 マイクロエア 404（オキシアルキレン系消泡剤）：0.03 質量％／セメント質量

<セメントペーストの調製>

上記シリカフュームセメント 600 g、水 84 g 及び共重合体をモルタルミキサー（ホバート社製）に投入し、低速で 2 分間混練した。攪拌を停止し、容器の壁についたペーストを 30 秒間かけて掻き落としを行った。ついで、高速回転で 3 分間混練してペーストを調製した。

<フロー値の測定>

調製したペーストを、水平なテーブル上に置いた直径 55 mm、高さ 50 mm の中空円筒の容器に詰め、次いで、この中空円筒の容器を垂直に持ち上げた後、テーブルに広がったペーストの直径を縦横 2 方向について測定し、この平均値をペーストフロー値とした。

<空気量の測定>

調製したペーストの容積を 100 ml としたときの質量を測定し、用いた材料の比重から連行空気量を算出した。

[0100]

[表2]

	共重合体	共重合体 添加量 (wt%／C)	ペースト フロー値 (mm)	空気量 (%)	ペースト 温度 (℃)
実施例1	共重合体(1)	0.6	249	2.1	23.3
実施例2	共重合体(2)	0.6	255	2.3	22.8
実施例3	共重合体(3)	0.6	235	2.1	23.1
実施例4	共重合体(4)	0.6	254	2.5	22.7
実施例5	共重合体(5)	0.6	236	1.6	23.3
実施例6	共重合体(6)	0.6	240	2.7	22.9
実施例7	共重合体(7)	0.6	250	2.6	23.3
実施例8	共重合体(8)	0.6	260	2.4	23.4
実施例9	共重合体(9)	0.6	255	3.5	22.0
実施例10	共重合体(10)	0.6	225	1.7	22.9
実施例11	共重合体(11)	0.6	228	0.9	22.9
実施例12	共重合体(12)	0.6	223	2.7	23.0
実施例13	共重合体(13)	0.6	229	3.1	24.9
実施例14	共重合体(14)	0.6	224	3.4	21.9
実施例15	共重合体(15)	0.6	233	2.8	22.0
比較例1	比較共重合体(1)	0.6	162	4.5	22.6
比較例2	比較共重合体(2)	0.6	196	5.1	23.3
比較例3	比較共重合体(3)	0.6	217	3.9	23.4
比較例4	比較共重合体(4)	0.6	158	4.3	22.8
比較例5	比較共重合体(5)	0.6	177	2.2	22.2

[0101] 表1より、共重合体(1)～(15)は全て、不飽和ポリアルキレングリコール系単量体(a)由来の構成単位と、不飽和カルボン酸系単量体(b)由来の構成単位とを少なくとも含み、重量平均分子量が5000～25000であり、かつ二量体の面積比率が7%以上である。この中でも特に共重合体(1)～(9)は、単量体(a)由来の構成単位が、エーテル構造を有する構成単位であり、かつ重量平均分子量が5000～15000となるものである。これに対し、比較共重合体(1)及び(5)は、同様の構成単位を有するものの、重量平均分子量がいずれも25000を超えるものであり、しかも比較共重合体(1)は、二量体の面積比率が7%未満となるものである。また、比較共重合体(2)～(4)は、不飽和ポリアルキレングリコール系単量体(a)由来の構成単位の代わりに、上記一般式(1)中の末端水酸基がメトキシ基となった構造の構成単位を有し、しかも比較共重合体(3)

は、二量体の面積比率が7%未満となるものである。

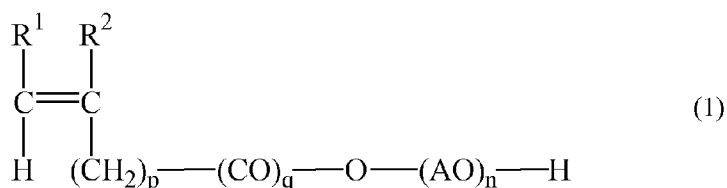
このような相違の下、水／シリカヒュームセメント（質量比）＝0.14であるセメントペーストについてフロー値を評価した結果を比較すると、表2より、共重合体（1）～（15）を各々用いた実施例1～15では、223mm以上のペーストフロー値が得られ、特に共重合体（1）～（9）を各々用いた実施例1～9では、235mm以上という高フロー値が得られたのに対して、比較共重合体（1）～（5）を各々用いた比較例1～5では、217mm以下という低フロー値となった。

これらの結果から、不飽和ポリアルキレングリコール系単量体（a）由来の構成単位と、不飽和カルボン酸系単量体（b）由来の構成単位とを含み、重量平均分子量（Mw）が5000～25000であり、かつ不飽和ポリアルキレングリコール系単量体（a）の二量体の面積比率が7%以上である共重合体であることで、優れた流動性を発現することができることが分かった。また、上記単量体（a）由来の構成単位の中でもエーテル構造を有する構成単位を有すること、及び／又は、重量平均分子量が5000～15000であることにより、流動性をより一層向上させることが可能になることが分かった。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）：

[化1]



（式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表す。 p は、 $0 \sim 2$ の整数を表す。 q は、 0 又は 1 を表す。 AO は、同一又は異なって、炭素数 $2 \sim 18$ のオキシアルキレン基を表す。 n は、 AO で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、 $20 \sim 300$ の数である。）で表される不飽和ポリアルキレングリコール系単量体（ a ）由来の構成単位（ I ）と、不飽和カルボン酸系単量体（ b ）由来の構成単位（ II ）とを含むポリカルボン酸系共重合体であって、

該共重合体は、重量平均分子量（ M_w ）が $5000 \sim 25000$ であり、

該共重合体は、該不飽和ポリアルキレングリコール系単量体（ a ）が２個結合してなる二量体を含み、かつ下記（１）～（８）により定義される該二量体の面積比率が 7% 以上であることを特徴とするポリカルボン酸系共重合体。

（１）共重合体の重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ GPC ）により測定する。

（２）得られた共重合体の GPC チャートの開始点を $A0$ とし、残存する不飽和ポリアルキレングリコール系単量体（ a ）が検出された終点を $B0$ とし、 $A0 - B0$ 間でベースラインを引く。

（３）共重合体を示す GPC チャートの低分子量側から見て、最初の極小点を $P1$ とする。

（４） $P1$ からベースラインに対して垂直に線を引き、ベースライン

との交点をL 1 とする。

(5) 同様に、GPCチャートの低分子量側から見て2番目の極小点をP 2 とし、P 2 からベースラインに向けて、垂直に下ろした線とベースラインとの交点をL 2 とする。

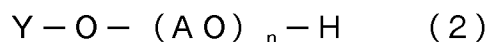
(6) P 1、P 2、L 1 及びL 2 で囲まれた部分の面積をS 1 と定義する。

(7) 得られたGPCチャートとベースラインとで囲まれる全体の面積をS と定義する。

(8) 面積S 1 の面積S に対する比率 ($S 1 / S \times 100$) を、不飽和ポリアルキレングリコール系単量体 (a) が2個結合した二量体の面積比率 (%) と定義する。

[請求項2] 前記不飽和ポリアルキレングリコール系単量体 (a) は、下記一般式

(2) :



(式中、Yは、炭素数2～6のアルケニル基を表す。AOは、同一又は異なって、炭素数2～18のオキシアルキレン基を表す。nは、AOで表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、20～300の数である。) で表されることを特徴とする請求項1に記載のポリカルボン酸系共重合体。

[請求項3] 前記ポリカルボン酸系共重合体の重量平均分子量 (Mw) は、5000～15000であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリカルボン酸系共重合体。

[請求項4] 前記不飽和ポリアルキレングリコール系単量体 (a) 由来の構成単位 (I) と、不飽和カルボン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (II) との構成比率 ((I) / (II)) は、70～90 / 10～30 (質量比) であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリカルボン酸系共重合体。

[請求項5] 前記不飽和カルボン酸系単量体 (b) は、不飽和モノカルボン酸系単

量体 (b-1) 及び不飽和ジカルボン酸系単量体 (b-2) であり、前記不飽和ポリアルキレングリコール系単量体 (a) 由来の構成単位 (I) と、不飽和モノカルボン酸系単量体 (b-1) 由来の構成単位 (II-1) と、不飽和ジカルボン酸系単量体 (b-2) 由来の構成単位 (II-2) との構成比率 ((I) / (II-1) / (II-2)) は、55~85 / 10~30 / 5~15 (質量比) であることを特徴とする請求項 1~3 のいずれかに記載のポリカルボン酸系共重合体。

[請求項6] 前記共重合体は、更に、不飽和モノカルボン酸エステル系単量体 (c) 由来の構成単位 (III) を含み、前記不飽和ポリアルキレングリコール系単量体 (a) 由来の構成単位 (I) と、不飽和カルボン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (II) と、不飽和モノカルボン酸エステル系単量体 (c) 由来の構成単位 (III) との構成比率 ((I) / (II) / (III)) は、65~84 / 10~30 / 1~5 (質量比) であることを特徴とする請求項 1~3 のいずれかに記載のポリカルボン酸系共重合体。

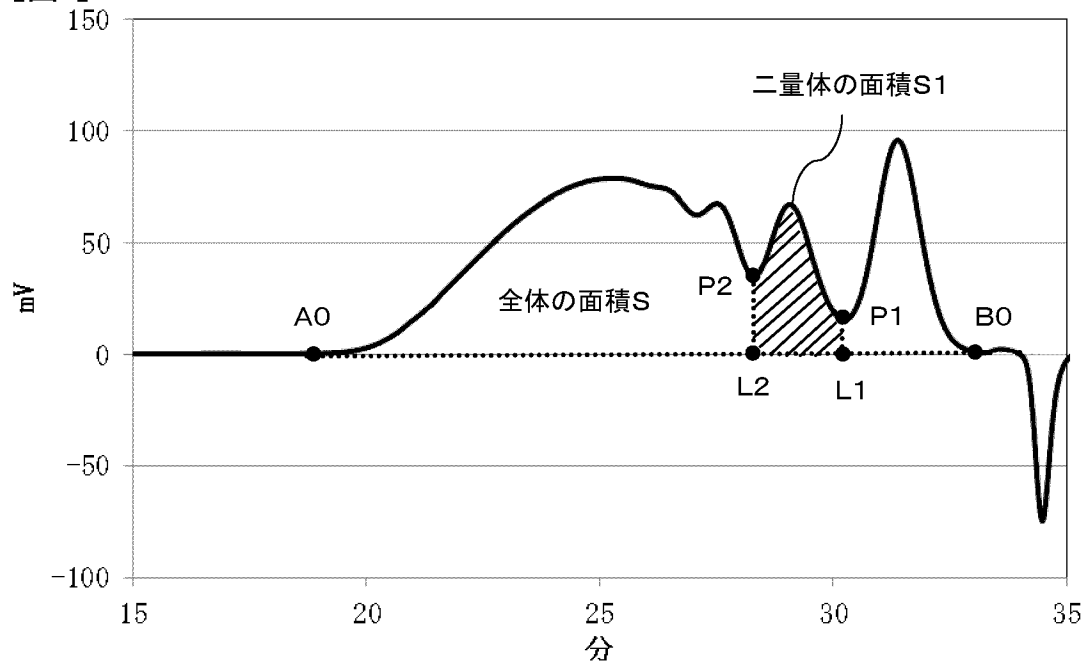
[請求項7] 前記ポリカルボン酸系共重合体は、セメント分散剤に用いられることを特徴とする請求項 1~6 のいずれかに記載のポリカルボン酸系共重合体。

[請求項8] 請求項 1~6 のいずれかに記載のポリカルボン酸系共重合体を含むことを特徴とするセメント分散剤。

[請求項9] 請求項 1~6 のいずれかに記載のポリカルボン酸系共重合体を含むことを特徴とするセメント混和剤。

[請求項10] 請求項 1~6 のいずれかに記載のポリカルボン酸系共重合体、シリカフェームセメント及び水を含むことを特徴とするセメント組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B24/26(2006.01)i, C04B22/06(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C04B103/40(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B2/00-32/02, C08F283/01, C08F290/00-290/14, C08F299/00-299/08, C04B103/40

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

JSTPlus(JDreamIII), WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-057534 A (Mitsubishi Materials Kenzai Corp.), 24 March 2011 (24.03.2011), claim 1; paragraphs [0009], [0025], [0026], [0049], [0051], [0055] (Family: none)	1-10
X	JP 3683176 B2 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 17 August 2005 (17.08.2005), paragraphs [0003], [0007], [0008], [0034], [0041], [0063], [0082], [0091] & US 2003/0125492 A1 & EP 1103570 A2 & BR 6248 A & ID 28506 A & KR 10-2001-0082560 A & CN 1303875 A & MY 135684 A	1-10

☒ 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
20 August, 2013 (20.08.13)

Date of mailing of the international search report
03 September, 2013 (03.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068697

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-069070 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 27 March 2008 (27.03.2008), paragraphs [0041], [0043] & US 6174980 B1 & EP 850895 A1 & DE 69708256 D & BR 9706469 A & CN 1189473 A & KR 10-1998-0064528 A	1-10
A	WO 2004/005213 A1 (NOF Corp.), 15 January 2004 (15.01.2004), entire text; all drawings & US 2005/0171325 A1 & AU 2003246244 A & KR 10-2005-0043883 A & CN 1665756 A & TW 268915 B	1-10
A	JP 2007-063090 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 15 March 2007 (15.03.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))			
Int.Cl. C04B24/26(2006.01)i, C04B22/06(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C04B103/40(2006.01)n			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))			
Int.Cl. C04B2/00-32/02, C08F283/01, C08F290/00-290/14, C08F299/00-299/08, C04B103/40			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)			
JSTPlus(JDreamIII), WPI			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	JP 2011-057534 A (三菱マテリアル建材株式会社) 2011.03.24, 【請求項1】段落【0009】【0025】【0026】【0049】【0051】【0055】 (ファミリーなし)	1-10	
X	JP 3683176 B2 (株式会社日本触媒) 2005.08.17, 段落【0003】【0007】【0008】【0034】【0041】【0063】【0082】【0091】 & US 2003/0125492 A1 & EP 1103570 A2 & BR 6248 A & ID 28506 A & KR 10-2001-0082560 A & CN 1303875 A & MY 135684 A	1-10	
☒ 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日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 2 0 . 0 8 . 2 0 1 3		国際調査報告の発送日 0 3 . 0 9 . 2 0 1 3	
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) 横山 敏志	4 T 5 2 7 5
		電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-069070 A (株式会社日本触媒) 2008. 03. 27, 段落【0041】 【0043】 & US 6174980 B1 & EP 850895 A1 & DE 69708256 D & BR 9706469 A & CN 1189473 A & KR 10-1998-0064528 A	1-10
A	WO 2004/005213 A1 (日本油脂株式会社) 2004. 01. 15, 全文, 全図 & US 2005/0171325 A1 & AU 2003246244 A & KR 10-2005-0043883 A & CN 1665756 A & TW 268915 B	1-10
A	JP 2007-063090 A (住友大阪セメント株式会社) 2007. 03. 15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10