

(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2014-503455

(P2014-503455A)

(43) 公表日 平成26年2月13日 (2014. 2. 13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO4B 24/12 (2006.01)	CO4B 24/12 A	4 G 1 1 2
CO4B 28/14 (2006.01)	CO4B 28/14	4 J 1 2 7
CO4B 24/16 (2006.01)	CO4B 24/16	
CO4B 24/26 (2006.01)	CO4B 24/26 B	
CO4B 24/22 (2006.01)	CO4B 24/26 F	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-542459 (P2013-542459)
 (86) (22) 出願日 平成23年11月29日 (2011. 11. 29)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年8月12日 (2013. 8. 12)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/071276
 (87) 国際公開番号 W02012/076365
 (87) 国際公開日 平成24年6月14日 (2012. 6. 14)
 (31) 優先権主張番号 10194368.6
 (32) 優先日 平成22年12月9日 (2010. 12. 9)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 500487262
 ビーエーエスエフ コンストラクション
 ポリマース ゲゼルシャフト ミット ベ
 シュレンクテル ハフツング
 BASF Construction P
 o l y m e r s G m b H
 ドイツ連邦共和国 トローストベルク ド
 クトルーアルベルトーフランクーシュトラ
 ーセ 32
 (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 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流動化剤を含有する建築材料混合物用の添加物

(57) 【要約】

本発明は、陽イオンコポリマー並びに特に硫酸カルシウムをベースとする建築材料系用の添加物としてのその使用を特許請求する。本発明によるコポリマーは、粘土含有並びに粘土不含の石膏で促進した凝結挙動を生じ、同時にコポリマーと一緒に使用される分散剤の削減されることのない減水力を可能にする。石膏系中に含有される粘土分は陽イオンポリマーによってマスキングされるので、建築材料混合物は粘土不含の建築材料混合物の特性を有する。その際コポリマーは配合物として、また遅延剤と一緒に使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

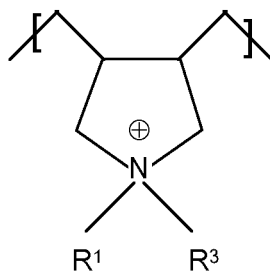
- (a) 16 ~ 95 モル % の陽イオン構造単位 (A)、
 (b) 5 ~ 55 モル % のマクロモノマーの構造単位 (B)、及び
 (c) 80 モル % までの構造単位 (C)、
 (d) 80 モル % までの構造単位 (C) とは異なる構造単位 (D)

から成るコポリマーにおいて、ここで構造単位 (A) が、下記一般式 (I) 及び / 又は (II)

【化 1】

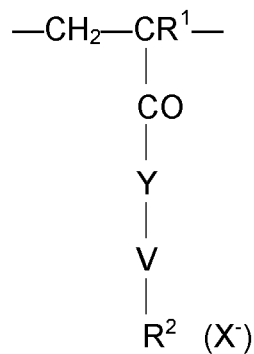
(I)

10



20

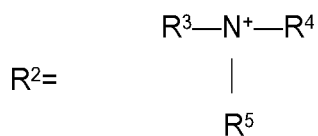
(II)



30

[式中、 R^1 は同一又は異なるものであり、水素及び / 又はメチル基を表し、

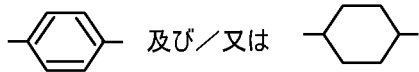
【化 2】



40

であり、 R^3 、 R^4 及び R^5 は各々同一又は異なるものであり、相互に無関係に各々水素、C 原子 1 ~ 20 個を有する脂肪族炭化水素基、C 原子 5 ~ 8 個を有する脂環式炭化水素基及び / 又は C 原子 6 ~ 14 個を有するアリール基又はポリエチレングリコール (PEG) を表し、Y は同一又は異なるものであり、酸素、-NH 及び / 又は -NR³ を表し、V は同一又は異なるものであり、-(CH₂)_x-、

【化 3】



を表し、ここで x は同一又は異なるものであり、1 ~ 6 の整数を表し、X は同一又は異なるものであり、ハロゲン原子、 $C_1 - \sim C_4$ - アルキルスルフェート及び / 又は $C_1 - \sim C_4$ - アルキルスルホネートを表す] の少なくとも一つの単位を有する、コポリマー。

【請求項 2】

コポリマーが陽イオン構造単位 (A) を 20 ~ 95 モル %、特に有利には 40 ~ 80 モル % の割合で含有し及び / 又はマクロモノマーの構造単位 (B) を 10 ~ 40 モル % の割合で含有することを特徴とする、請求項 1 に記載のコポリマー。

10

【請求項 3】

構造単位 (A) が、モノマー種 [2 - (アクリロイルオキシ) - エチル] - トリメチル - アンモニウムクロリド、[2 - (アクリロイルアミノ) - エチル] - トリメチル - アンモニウムクロリド、[2 - (アクリロイルオキシ) - エチル] - トリメチル - アンモニウムメトスルフェート、[2 - (メタクリロイルオキシ) - エチル] - トリメチルアンモニウム - クロリド又は - メトスルフェート、[3 - (アクリロイルアミノ) - プロピル] - トリメチルアンモニウムクロリド、[3 - (メタクリロイルアミノ) - プロピル] - トリメチルアンモニウムクロリド及び / 又はジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DADMAC) の少なくとも一つから選択した重合生成物であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

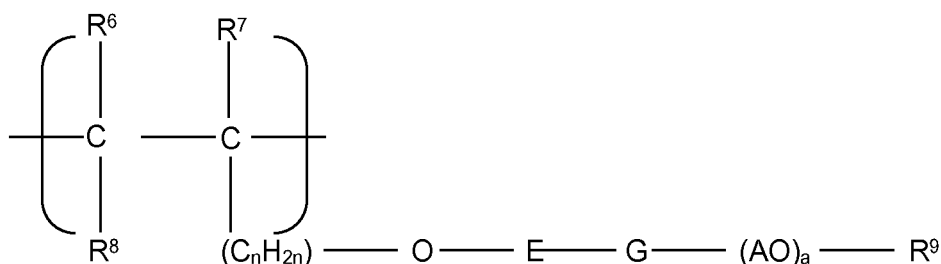
20

【請求項 4】

マクロモノマーの構造単位 (B) が、ポリマー中で一般式 (IIIa) 及び / 又は (IIIb) :

【化 4】

(IIIa)



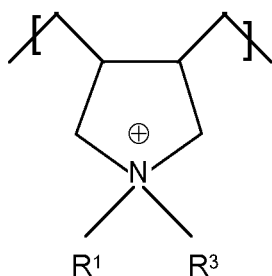
30

[式中、 R^6 、 R^7 並びに R^8 は、各々同一又は異なるものであり、相互に無関係に H 及び / 又は非分枝鎖状の又は分枝鎖状の $C_1 - C_4$ アルキル基を表し、E は同一又は異なるものであり、非分枝鎖状の又は分枝鎖状の $C_1 - C_6$ アルキレン基、シクロヘキシル基、 $CH_2 - C_6H_{10}$ 、オルト、メタ又はパラ置換されて存在する C_6H_4 及び / 又は存在しない単位を表し；G は同一又は異なるものであり、O、NH 及び / 又は CO - NH を表すが、その際 E が存在しない単位である場合には、G はまた存在しない単位であるという条件である；A は同一又は異なるものであり、 C_xH_{2x} ($x = 2, 3, 4$ 及び / 又は 5、有利には $x = 2$) 及び / 又は $CH_2CH(C_6H_5)$ を表し；n は同一又は異なるものであり、0、1、2、3、4 及び / 又は 5 を表し；a は同一又は異なるものであり、5 ~ 350 (有利には 10 ~ 200) の整数を表し； R^9 は同一又は異なるものであり、H、非分枝鎖状の又は分枝鎖状の $C_1 - C_4$ アルキル基、CO - NH_2 及び / 又は COCH₃ を表す]；

40

【化 5】

(IIIb)



10

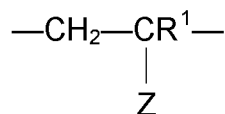
〔式中、 R^3 は前記したものを表し、PEG の場合にはこれは 5 ~ 350、有利には 10 ~ 200 個の酸化エチレン単位を有する〕により表されることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 5】

構造単位 (B) が一般式 (IV) :

【化 6】

(IV)



20

〔式中、Z は同一又は異なるものであり、 $\text{—COO}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n\text{—R}^{10}$ を表し、ここで R^{10} は同一又は異なるものであり、H 及び / 又は $\text{C}_1\text{—} \sim \text{C}_4\text{—}$ アルキル基を表し、その際 R^1 は前記したものを表し、 $m = 2, 3, 4$ 又は 5、有利には 2、 $n = 0 \sim 350$ 、有利には 10 ~ 200 である〕により表されることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 6】

構造単位 (B) が、アリルポリエチレングリコール - 、メチルポリエチレングリコール - モノビニルエーテル、イソプレニルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール - ビニルオキシ - ブチルエーテル、ポリエチレングリコール - ブロック - プロピレングリコール - ビニルオキシ - ブチルエーテル、メチルポリエチレングリコール - ブロック - プロピレングリコールアリルエーテル、ポリエチレングリコール - メタクリレート及び / 又はメチルポリエチレングリコール - ブロック - プロピレングリコールアリルエーテルの系から選択したモノマー種の少なくとも一つであることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のコポリマー。

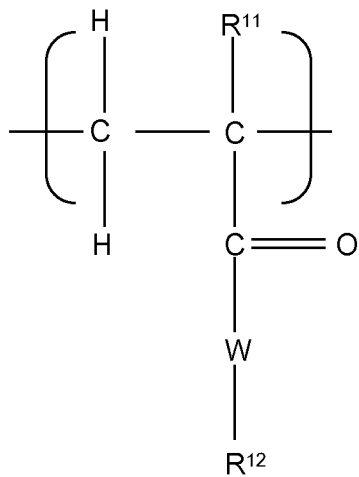
30

【請求項 7】

構造単位 (C) を、下記一般式 (Va) 及び / 又は (Vb) 及び / 又は (Vc)

【化 7】

(Va)



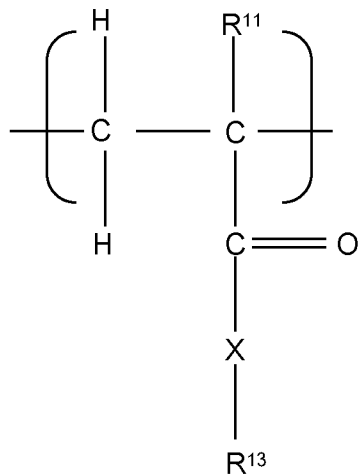
10

[式中、 R^{11} は同一又は異なるものであり、H 及び / 又は非分枝鎖状の又は分枝鎖状の $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 基を表し；W は同一又は異なるものであり、O 及び / 又は NH を表し； R^{12} は同一又は異なるものであり、非分枝鎖状の又は分枝鎖状の $\text{C}_1 - \text{C}_5$ - モノヒドロキシアルキル基を表す]：

20

【化 8】

(Vb)



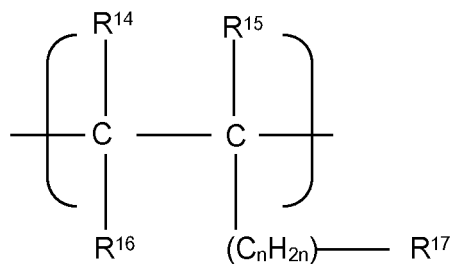
30

[式中、 R^{11} は前記したものを表し、X は同一又は異なるものであり、 $\text{NH} - (\text{C}_n\text{H}_{2n})$ ($n = 1, 2, 3$ 又は 4) 及び / 又は $\text{O} - (\text{C}_n\text{H}_{2n})$ ($n = 1, 2, 3$ 又は 4) 及び / 又は存在しない単位を表し； R^{13} は同一又は異なるものであり、OH、 SO_3H 、 PO_3H_2 、 $\text{O} - \text{PO}_3\text{H}_2$ 及び / 又はパラ置換された $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$ を表すが、その際 X が存在しない単位である場合には、 R^{13} は OH を表すという条件である]

40

【化 9】

(Vc)



10

〔式中、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は各々同一又は異なるものであり、各々相互に無関係に H 及び / 又は非分枝鎖状の又は分枝鎖状の $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表し； n は同一又は異なるものであり、0、1、2、3 及び / 又は 4 を表し； R^{17} は同一又は異なるものであり、 (C_6H_5) 、OH 及び / 又は $-\text{COCH}_3$ を表す〕を有するものから選択した少なくとも一つのモノマー種の重合生成物から選択することを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載のコポリマー。

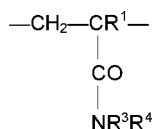
【請求項 8】

コポリマーが付加的に一般式 (VI)

20

【化 10】

(VI)



〔式中、 R^1 、 R^3 及び R^4 は各々前記したものを表すか又はジアルリルアミン - ポリエチレングリコールを表す〕で表される構造単位 (D) を含有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 項に記載のコポリマー。

30

【請求項 9】

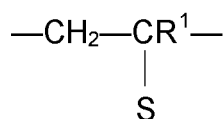
構造単位 (D) がアクリルアミド、メタクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、N , N - ジメチルアクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N - シクロヘキシルアクリルアミド、N - ベンジルアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド及び / 又は N - 第三級ブチルアクリルアミドの系から選択したモノマー種の少なくとも一つを表すことを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 10】

構造単位 (D) が下記一般式 (VII)

【化 11】

(VII)



40

〔式中、 S は同一又は異なるものであり、 $-\text{COOM}_k$ を表し、ここで R^1 は前記したものを表し、 M は水素、アルカリ - 、アルカリ土類金属 - 、アルカリ土類金属イオンの系からの陽イオンを表し、 k = 価数である〕により表されることを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 11】

50

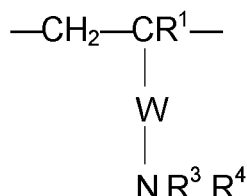
構造単位 (D) が、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸及び / 又はメタクリル酸ナトリウムの系から選択したモノマー種の少なくとも一つであることを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 12】

コポリマーが付加的に 40 モル % までの、有利には 0.1 ~ 30 モル % の構造単位 (E) を含有し、これが一般式 (VII) の

【化 12】

(VIII)



10

[式中、W は同一又は異なるものであり、 $\text{—CO—O—(CH}_2\text{)}_x$ を表し、 R^1 、 R^3 、 R^4 は各々前記したものを表し、 $x = 1 \sim 6$ の整数、有利には 2 又は 3 である] により表されることを特徴とする、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 13】

付加的な構造単位 (E) が、[3 - (メタクリロイルアミノ) - プロピル] - ジメチルアミン、[3 - (アクリロイルアミノ) - プロピル] - ジメチルアミン、[2 - (メタクリロイル - オキシ) - エチル] - ジメチルアミン、[2 - (アクリロイル - オキシ) - エチル] - ジメチルアミン、[2 - (メタクリロイル - オキシ) - エチル] - ジエチルアミン及び / 又は [2 - (アクリロイル - オキシ) - エチル] - ジメチルアミンの系から選択したモノマー種の少なくとも一つであることを特徴とする、請求項 12 に記載のコポリマー。

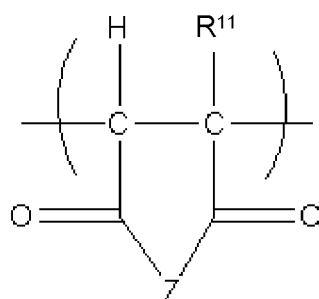
20

【請求項 14】

コポリマーが構造単位 (A) 及び (B) 並びに場合により (C)、(D) 及び (E) の他に下記一般式 (IX) 及び / 又は (X) の

【化 13】

(IX)

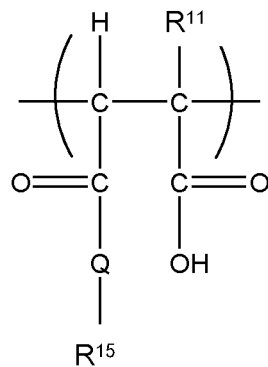


40

[式中、 R^{11} は前記したものを表し、Z は同一又は異なるものであり、O 及び / 又は N H を表す] :

【化 1 4】

(X)



10

[式中、 R^{11} は前記したものを表し、 $\text{Q} = \text{O}$ 又は NH であり、 R^{15} は同一又は異なるものであり、 H 、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n}) - \text{SO}_3\text{H}$ ($n = 0, 1, 2, 3$ 又は 4)、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n}) - \text{OH}$ ($n = 0, 1, 2, 3$ 又は 4)； $(\text{C}_n\text{H}_{2n}) - \text{PO}_3\text{H}_2$ ($n = 0, 1, 2, 3$ 又は 4)、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n}) - \text{OPO}_3\text{H}_2$ ($n = 0, 1, 2, 3$ 又は 4)、 $(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{SO}_3\text{H}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{OPO}_3\text{H}_2$ 及び / 又は $(\text{C}_m\text{H}_{2m})_e - \text{O} - (\text{A}'\text{O}) - \text{R}^{16}$ ($m = 0, 1, 2, 3$ 又は 4 、 $e = 0, 1, 2, 3$ 又は 4 、 $\text{A}' = \text{C}_x \cdot \text{H}_{2x} \cdot (\text{x}' = 2, 3, 4$ 又は $5)$ 及び / 又は $\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}$ -、 $\text{x} = 1 \sim 3$ 、 50 の整数、 R^{16} は同一又は異なるものであり、非分枝鎖状の又は分枝鎖状の $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表す)] の構造単位 (F) を含有することを特徴とする、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載のコポリマー。

20

【請求項 15】

無機結合剤、特に硫酸カルシウムをベースとする結合剤、有利には硫酸カルシウム半水和物、石膏又は無水石膏及び石灰を含有する水性建築材料系用の添加物としての請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項に記載のコポリマーの使用。

【請求項 16】

粘土成分のマスキング及び / 又は分散用の請求項 15 に記載の使用。

【請求項 17】

硫酸カルシウム含有懸濁液の製造における請求項 15 又は 16 のいずれか 1 項に記載の使用。

30

【請求項 18】

乾燥モルタル混合物、漆喰系における並びにボード形部材、特に石膏ボード、サーフェイサー及びいわゆる下地の製造における請求項 15 から 17 までのいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 19】

ポリカルボキシレートエーテル、ポリカルボキシレートエステル、燐含有重縮合生成物、ナフタリンスルホネート - ホルムアルデヒド - 縮合生成物 ("BNS") 及びメラミンスルホネート - ホルムアルデヒド - 縮合生成物 ("MSF") タイプの少なくとも一つのその他の分散剤と組合せた請求項 15 から 18 までのいずれか 1 項に記載の使用。

40

【請求項 20】

請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項に記載のコポリマー並びに場合によりキレート化剤、即ち錯化剤、例えばエチレンジアミンテトラアセテート、ジエチレントリアミンペンタアセテート、ホスフェート、ホスホネート又は糖、酒石酸、コハク酸、クエン酸、グルコネート、マレイン酸、ポリアクリル酸及びその塩並びに *Retardan* 又はその混合物の系から選択した、硫酸カルシウムをベースとする建築材料系用の凝結遅延剤を、固体含量に対して最高 10 質量%の配合物の有利な割合、特に 2.0 ~ 8.0 質量%、特に有利には 4.0 ~ 6.5 質量%の割合で含有する配合物。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規コポリマー及びその建築材料系用の添加物としての使用に関する。

【0002】

無機結合剤に加工性、即ち混練性、塗布性、噴霧性、ポンパビリティー又は流動性を改善するためにしばしば添加物を分散剤の形で添加することは公知である。このような添加物は、固体凝集体を分解し、生じた粒子を分散させ、それによって加工性を改善することができる。この作用は、水硬結合剤、例えばセメント又は石灰又はその他の無機結合剤、例えば硫酸カルシウムをベースとするようなものを含有する建築材料混合物の製造で特に用いられる。

10

【0003】

前記結合剤をベースとするこの建築材料混合物を直ちに使用できる加工可能な形に変えるために、通常次の水和又は硬化工程用に必要とされるより実質的に多量の混合水が必要である。後で蒸発する過剰の水によって生じる建築物中の空隙部分によって機械的強度及び安定性が著しく悪化する。

【0004】

この過剰の水分割合を所定の加工稠度で減らし及び／又は所定の水／結合剤比で加工性を改善するために、通常減水剤又は流動化剤と称される添加物が使用される。例えばW O 2 0 0 5 / 0 7 5 5 2 9 から明らかなように、このような薬剤としては実際に、酸モノマーとポリエーテルマクロモノマーのラジカル共重合により製造されたコポリマーが特に使用される（ポリカルボキシレートエーテルをベースとする流動化剤）。

20

【0005】

建築材料配合物中に無機結合剤と一緒に高い吸着成分を有する凝結体を使用することも珍しくない。"凝結体の吸着成分"とは、特に高い表面積及び／又は大きな間隙率を有し及び／又は粘土鉱物として存在し、その表面がポリカルボキシレートエーテルをベースとする流動化剤にとって吸引力のあるような凝結体の粒子を意味する。それによってポリカルボキシレートエーテルをベースとする流動化剤と吸着性凝結体の強力な相互作用が生じるか又はポリカルボキシレートエーテルをベースとする流動化剤が吸着性凝結体の細孔中に不可逆的に組み込まれるので、もはや流動化剤分子を無機結合剤の粒子、特にセメント粒子又は石膏粒子を分散させるために使用することができない。このことから最終的にはポリカルボキシレートエーテルをベースとする流動化剤の作用が不利に著しく強力に低下し、それによって建築材料配合物の加工性又は硬化した建築材料配合物の機械的品質が不利な影響を受ける結果となる。

30

【0006】

粘土を含有する種類の石膏を使用する場合及び特に天然石膏を使用する場合には、使用した分散剤（流動化剤）の著しい量が凝結体の吸着成分と同様に粘土鉱物によって吸着又は吸収され、それによって石膏材料中で石膏半水和物を液化するためにもはや使用することができないと判明した。

【0007】

この問題を解決するために、分散剤に拮抗してより強力に粘土粒子の表面に結合し、これらの粘土粒子をマスキングして分散剤にもはや接近しないようにするか又は粘土粒子を実質的に凝結させるいわゆる犠牲物質を使用する方法が試みられた。

40

【0008】

US 6 3 5 2 9 5 2 B 1 には、超可塑剤としてEO / PO - 基を含有するコームポリマー及び更にスメクタイト型の粘土を含有するセメント配合物が記載されている。更に、粘土分は可塑剤を膨潤させて吸収できると記載されている。この吸収を阻止するために無機陽イオン、有機陽イオン、極性有機分子又は粘土特異的分散剤を使用する。特に燐酸塩、ポリ（メタ）アクリレート及びグルコネートが挙げられる。しかしこのような系は、粘土含有材料はその凝結を非常に遅らせるので使用することはできない。

【0009】

50

US 7 2 6 1 7 7 2 B 1 には、水、石膏及び粘土の他にポリオキシアルキレン、アミン化合物及びコムコポリマーを含有する石膏配合物が記載されている。コムコポリマーには、ポリエーテルマクロモノマー及びアクリルモノマーの反復単位、広い意味でポリカルボキシレートエーテルが含まれる。アミン成分の存在が必須である。しかし揮発性アミンは、例えば石膏ボードを乾燥させる場合に使用されるような高い温度では強力な不快臭を生じるという欠点がある。従って粘土変性成分としてアミンは石膏系では限定的にしか使用することができない。

【 0 0 1 0 】

ポリカルボキシレートエーテルは通常、特に比較高い添加量で、石膏をベースとする結合剤の凝結挙動を遅らせる。天然石膏用の分散剤の使用におけるその他の問題は、分散剤の減水力を強力に低下させるか又はなくしてしまう粘土による汚染である。

10

【 0 0 1 1 】

WO 2 0 0 8 / 0 4 9 5 4 9 A 2 から、少なくとも三つの相互に異なる構造単位を有し、陰イオン界面活性剤と組み合わせさせて水性建築材料系で改善された保水性を生じる疎水性に変性した陽イオンコポリマーが公知である。そのマクロモノマー構造単位のために、その構造単位 (a) が 1 5 モル % まで N , N - ジメチル - ジアリル - アンモニウムクロリド及び N , N - ジエチル - ジアリル - アンモニウムクロリドから誘導された陽イオン構造単位を有しうるこのようなコポリマーは、著しい会合増粘性を示す。

【 0 0 1 2 】

本発明の課題は、特に石膏が比較的高い吸着成分を例えば粘土の形で有する場合でさえも、硬化後に良好な機械特性を有する、石膏スラリーの形の良好な加工性の建築材料配合物を比較的少量の混合水の添加後に生じる、建築材料混合物用の新規ポリマー添加物を提供することであった。

20

【 0 0 1 3 】

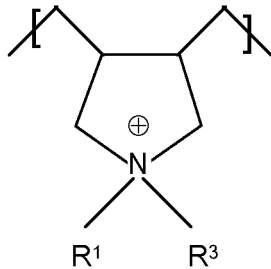
この課題は、

(a) 1 6 ~ 9 5 モル % の陽イオン構造単位 (A) 、
 (b) 5 ~ 5 5 モル % のマクロモノマーの構造単位 (B) 及び
 (c) 8 0 モル % までの構造単位 (C)
 (d) 8 0 モル % までの構造単位 (C) とは異なる構造単位 (D)
 から成るコポリマーによって解決されるが、その際構造単位 (A) は、下記一般式 (I)
 及び / 又は (I I)

30

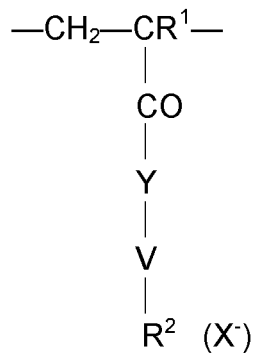
【化 1】

(I)



10

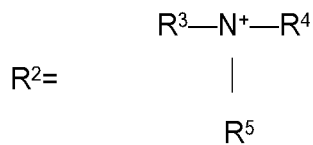
(II)



20

[式中、 R^1 は同一又は異なるものであり、水素及び / 又はメチル基を表し、

【化 2】

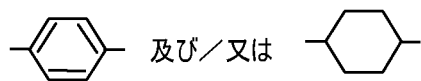


30

であり、 R^3 、 R^4 及び R^5 は各々同一又は異なるものであり、相互に無関係に各々水素、C 原子 1 ~ 20 個を有する脂肪族炭化水素基、C 原子 5 ~ 8 個を有する脂環式炭化水素基及び / 又は C 原子 6 ~ 14 個を有するアリール基又はポリエチレングリコール (PEG) を表し、Y は同一又は異なるものであり、酸素、-NH 及び / 又は -NR³ を表し、V は同一又は異なるものであり、-(CH₂)_x-、

40

【化 3】



を表し、ここで x は同一又は異なるものであり、1 ~ 6 の整数を表し、X は同一又は異なるものであり、ハロゲン原子、C₁ - ~ C₄ - アルキルスルフェート及び / 又は C₁ - ~ C₄ - アルキルスルホネートを表す] の少なくとも一つの単位を有する。

【0014】

本発明によるコポリマーは、実質的に陽イオンコムコポリマーであり、これは粘土含有石膏でも粘土不含の石膏でも遅延性特性を示さず、凝結挙動の促進に対して不利な影響

50

を及ぼさない。更に陽イオンコームコポリマーは、特に粘土含有石膏中で陽イオンコームコポリマーと一緒に使用される分散剤の削減されることのない減水力を可能にする。石膏中に含有される粘土は、陽イオンポリマーによってマスキングされるので、建築材料混合物は粘土不含の建築材料混合物の特性を有する。

【0015】

用語" CaSO_4 をベースとする"は、ここでは無水及び水和物形の硫酸カルシウム、例えば石膏、無水石膏、硫酸カルシウム二水和物及び硫酸カルシウム半水和物を意味する。

【0016】

用語"石膏"は、ここでは硫酸カルシウムと同義語であり、その際硫酸カルシウムは結晶水含有及び結晶水不含の異なる無水及び水和化された形であってよい。天然石膏には主として硫酸カルシウム二水和物が含まれる。天然の結晶水不含形の硫酸カルシウムは用語"無水石膏"に含まれる。天然に生じる形の他に硫酸カルシウムは工業工程の典型的な副生成物であり、これは"合成石膏"と解される。工業工程からの合成石膏の代表例は、排ガス脱硫である。しかし合成石膏はまた同じく磷酸 - 又は弗化水素酸製法の副生成物であり、その際その場合には半水和物、例えば $\text{CaSO}_4 \times 1/2 \text{H}_2\text{O}$ が生成する。代表的な石膏($\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$)は、水和物水を分離することによってか焼させることができる。種々のか焼法の代表的な生成物は - 又は - 半水和物である。 - 硫酸カルシウム半水和物は、同時に素早く水を蒸発させ、空隙を生成する開放容器中で急速に加熱することによって生じる。 - 半水和物は、密閉したオートクレーブ中で石膏の脱水によって製造する。この場合の結晶系は比較的緊密であり、従ってこの結合剤は - 半水和物より水必要量が僅かである。他方では石膏半水和物は水で再水和されて二水和物結晶になる。通常石膏の完全な水和は数分から数時間以内に行われ、その結果完全な水和に数時間から数日が必要であるセメントに比して加工時間は短縮されることになる。この特性により石膏は種々の使用分野で結合剤としてセメントの優れた代替物となる。更に硬化した石膏生成物は優れた硬度及び圧縮強さを示す。

10

20

30

【0017】

硫酸カルシウム半水和物は、少なくとも二つの結晶形を形成するが、その際 - か焼石膏は通常密閉オートクレーブ中で脱水される。種々の使用分野用には - か焼石膏が選択される。それはこれがより入手し易く、経済的観点から多数の利点を有するからである。しかしこれらの利点は、 - か焼石膏が流動性スラリーにするために加工用により高い水分必要量が要求されるということによって一部減らされる。更に乾燥された石膏製品には、硬化で結晶マトリックス中に残っている残水量に起因するある程度の脆弱性を有する傾向がある。このことから当該生成物は、少量の混合水を用いて調製された石膏生成物より僅かな硬度を示す。

【0018】

例えば粘土の形の"吸着成分"とは、本発明では膨潤性の、特に水に膨潤性の粘土、例えばスメクタイト、モンモリロナイト、ベントナイト、パーミキュル石、ヘクター石、カオリン及び長石である。

【0019】

総じて石膏の加工は流動化剤の添加によって有利な影響を及ぼすことができる。

40

【0020】

特に有利な方法では本発明により、コポリマーは陽イオン構造単位(A)を20~95モル%、特に有利には40~80モル%の割合で含有し及び/又はマクロモノマーの構造単位(B)を10~40モル%の割合で含有すると定められている。

【0021】

本発明によれば構造単位(A)は、有利には少なくとも一つの一連のモノマー種[2-(アクリロイルオキシ)-エチル]-トリメチル-アンモニウムクロリド、[2-(アクリロイルアミノ)-エチル]-トリメチル-アンモニウムクロリド、[2-(アクリロイルオキシ)-エチル]-トリメチル-アンモニウムメトスルフェート、[2-(メタクリロイルオキシ)-エチル]-トリメチルアンモニウム-クロリド又は-メトスルフェート

50

、[3 - (アクリロイルアミノ) - プロピル] - トリメチルアンモニウムクロリド、[3 - (メタクリロイルアミノ) - プロピル] - トリメチルアンモニウムクロリド及び / 又はジアルリジメチルアンモニウムクロリド (D A D M A C) から選択した重合生成物である。

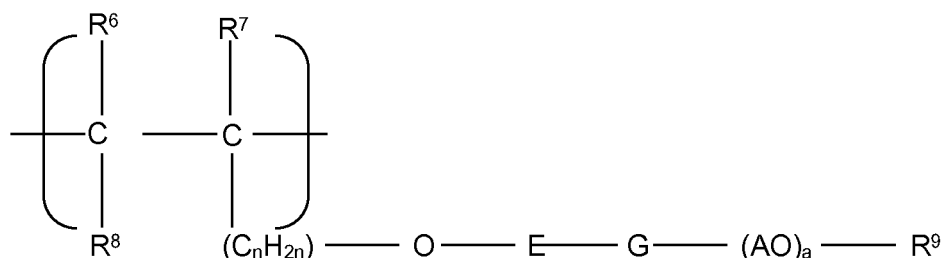
【 0 0 2 2 】

マクロモノマーの構造単位 (B) は、ポリマー中で有利には一般式 (I I I a) 及び / 又は (I I I b) により表される：

【 化 4 】

(IIIa)

10



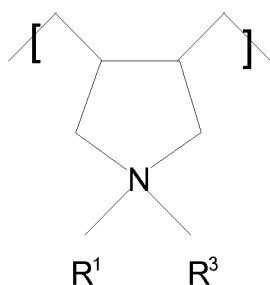
[式中、 R^6 、 R^7 並びに R^8 は、各々同一又は異なるものであり、相互に無関係に H 及び / 又は非分枝鎖状の又は分枝鎖状の $C_1 - C_4$ アルキル基を表し；E は同一又は異なるものであり、非分枝鎖状の又は分枝鎖状の $C_1 - C_6$ アルキレン基、シクロヘキシル基、 $CH_2 - C_6H_{10}$ 、オルト、メタ又はパラ置換されて存在する C_6H_4 及び / 又は存在しない単位を表し；G は同一又は異なるものであり、O、NH 及び / 又は $CO - NH$ を表すが、その際 E は存在しない単位である場合には、G はまた存在しない単位であるという条件である；A は同一又は異なるものであり、 C_xH_{2x} ($x = 2, 3, 4$ 及び / 又は 5、有利には $x = 2$) 及び / 又は $CH_2CH(C_6H_5)$ を表し；n は同一又は異なるものであり、0、1、2、3、4 及び / 又は 5 を表し；a は同一又は異なるものであり、5 ~ 350 (有利には 10 ~ 200) の整数を表し； R^9 は同一又は異なるものであり、H、非分枝鎖状の又は分枝鎖状の $C_1 - C_4$ アルキル基、 $CO - NH_2$ 及び / 又は $COCH_3$ を表す]；

20

30

【 化 5 】

(IIIb)



40

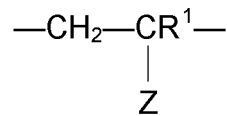
[式中、 R^3 は前記したものを表し、PEG の場合にはこれは 5 ~ 350、有利には 10 ~ 200 個の酸化エチレン単位を有する]。

【 0 0 2 3 】

しかし構造単位 (B) は代わりに一般式 (I V) により表されていてよい：

【化 6】

(IV)



[式中、Z は同一又は異なるものであり、 $-\text{COO}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^{10}$ を表し、ここで R^{10} は同一又は異なるものであり、H 及び / 又は $\text{C}_1 - \sim \text{C}_4$ - アルキル基を表し、その際 R^1 は前記したものを表し、 $m = 2, 3, 4$ 又は 5、有利には 2、 $n = 0 \sim 3$ 5 0、有利には 1 0 ~ 2 0 0 である]。

10

【 0 0 2 4 】

総じて、構造単位 (B) がアリルポリエチレングリコール - 、メチルポリエチレングリコール - モノビニルエーテル、イソプレニルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール - ビニルオキシ - ブチルエーテル、ポリエチレングリコール - ブロック - プロピレングリコール - ビニルオキシ - ブチルエーテル、メチルポリエチレングリコール - ブロック - プロピレングリコールアリルエーテル、ポリエチレングリコール - メタクリレート及び / 又はメチルポリエチレングリコール - ブロック - プロピレングリコールアリルエーテルの系から選択したモノマー種の少なくとも一つであるのが有利であると実証された。

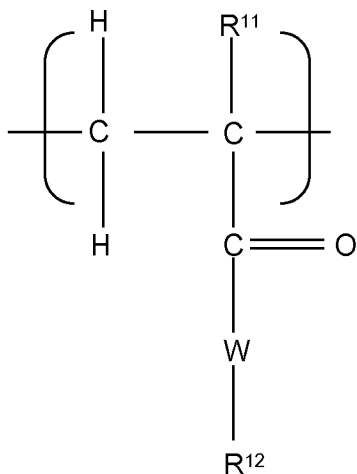
20

【 0 0 2 5 】

構造単位 (C) は本発明によれば、下記一般式 (V a) 及び / 又は (V b) 及び / 又は (V c) を有するものから選択した少なくとも一つのモノマー種の重合生成物である：

【化 7】

(Va)



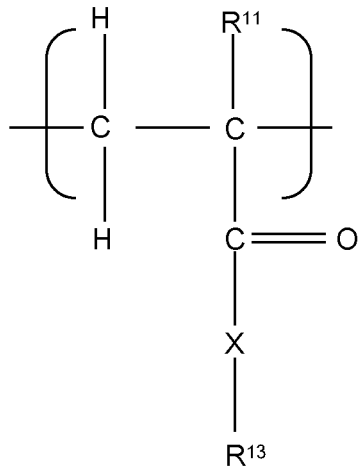
30

[式中、 R^{11} は同一又は異なるものであり、H 及び / 又は非分枝鎖状の又は分枝鎖状の $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 基を表し；W は同一又は異なるものであり、O 及び / 又は NH を表し； R^{12} は同一又は異なるものであり、非分枝鎖状の又は分枝鎖状の $\text{C}_1 - \text{C}_5$ - モノヒドロキシアルキル基を表す]

40

【化 8】

(Vb)



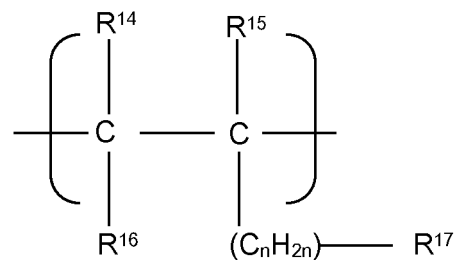
10

[式中、 R^{11} は前記したものを表し、 X は同一又は異なるものであり、 $\text{NH} - (\text{C}_n\text{H}_{2n})$ ($n = 1、2、3$ 又は 4) 及び / 又は $\text{O} - (\text{C}_n\text{H}_{2n})$ ($n = 1、2、3$ 又は 4) 及び / 又は存在しない単位を表し； R^{13} は同一又は異なるものであり、 OH 、 SO_3H 、 PO_3H_2 、 $\text{O} - \text{PO}_3\text{H}_2$ 及び / 又はパラ置換された $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$ を表すが、その際 X が存在しない単位である場合には、 R^{13} は OH を表すという条件である]

20

【化 9】

(Vc)



30

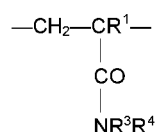
[式中、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は各々同一又は異なるものであり、各々相互に無関係に H 及び / 又は非分枝鎖状の又は分枝鎖状の $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表し； n は同一又は異なるものであり、 $0、1、2、3$ 及び / 又は 4 を表し； R^{17} は同一又は異なるものであり、 (C_6H_5) 、 OH 及び / 又は $-\text{COCH}_3$ を表す]。

【0026】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載のコポリマーは、付加的に一般式 (VI)

【化 10】

(VI)



[式中、 R^1 、 R^3 及び R^4 は各々前記したものを表すか又はジアルキルアミン - ポリエチレングリコールを表す] で表される構造単位 (D) を含有することを特徴とする。

【0027】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のコポリマーは、構造単位 (D) がアクリル

50

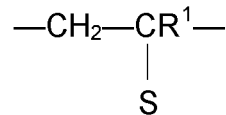
アミド、メタクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、N , N - ジメチルアクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N - シクロヘキシルアクリルアミド、N - ベンジルアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド及び / 又は N - 第三級ブチルアクリルアミドの系から選択したモノマー種の少なくとも一つを表すことを特徴とする。

【 0 0 2 8 】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のコポリマーは、構造単位 (D) が一般式 (V I I)

【 化 1 1 】

(VII)



10

[式中、S は同一又は異なるものであり、 $-\text{COOM}_k$ により表され、ここで R^1 は前記したものを表し、M は水素、アルカリ - 、アルカリ土類金属 - 、アルカリ土類金属イオンの系からの陽イオンを表し、 $k =$ 価数である] により表されることを特徴とする。

【 0 0 2 9 】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載のコポリマーは、構造単位 (D) がアクリル酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸及び / 又はメタクリル酸ナトリウムの系から選択したモノマー種の少なくとも一つを表すことを特徴とする。

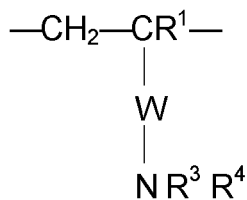
20

【 0 0 3 0 】

コポリマーは本発明では付加的に 4 0 モル % までの、有利には 0 . 1 ~ 3 0 モル % の構造単位 (E) を含有してよいが、これは一般式 (V I I I)

【 化 1 2 】

(VIII)



30

[式中、W は同一又は異なるものであり、 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_x$ により表され、 R^1 、 R^3 、 R^4 は前記したものを表し、 $x = 1 \sim 6$ の整数、有利には 2 又は 3 である] により表される。有利には付加的な構造単位 (E) は、[3 - (メタクリロイルアミノ) - プロピル] - ジメチルアミン、[3 - (アクリロイルアミノ) - プロピル] - ジメチルアミン、[2 - (メタクリロイル - オキシ) - エチル] - ジメチルアミン、[2 - (アクリロイル - オキシ) - エチル] - ジメチルアミン、[2 - (メタクリロイル - オキシ) - エチル] - ジエチルアミン及び / 又は [2 - (アクリロイル - オキシ) - エチル] - ジメチルアミンから選択する。

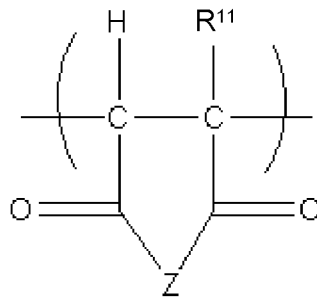
40

【 0 0 3 1 】

その他の方法では本発明によるコポリマーは、構造単位 (A) 及び (B) 並びに場合により (C)、(D) 及び (E) の他に、下記一般式 (I X) 及び / 又は (X)

【化 1 3】

(IX)

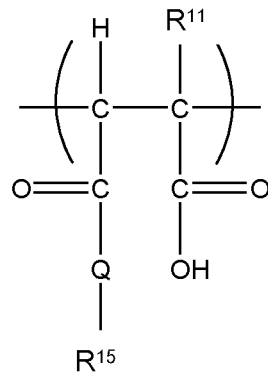


10

[式中、 R^{11} は前記したものを表し、 Z は同一又は異なるものであり、 O 及び N を表す]

【化 1 4】

(X)



20

[式中、 R^{11} は前記したものを表し、 $\text{Q} = \text{O}$ 又は NH であり、 R^{15} は同一又は異なるものであり、 H 、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n}) - \text{SO}_3\text{H}$ ($n = 0, 1, 2, 3$ 又は 4)、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n}) - \text{OH}$ ($n = 0, 1, 2, 3$ 又は 4)、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n}) - \text{PO}_3\text{H}_2$ ($n = 0, 1, 2, 3$ 又は 4)、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n}) - \text{OPO}_3\text{H}_2$ ($n = 0, 1, 2, 3$ 又は 4)、 $(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{SO}_3\text{H}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{OPO}_3\text{H}_2$ 及び / 又は $(\text{C}_m\text{H}_{2m})_e - \text{O} - (\text{A}'\text{O}) - \text{R}^{16}$ ($m = 0, 1, 2, 3$ 又は 4 、 $e = 0, 1, 2, 3$ 又は 4 、 $\text{A}' = \text{C}_x\text{H}_{2x}$ ($x = 2, 3, 4$ 又は 5) 及び / 又は $\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}$ 、 $x = 1 \sim 350$ の整数、 R^{16} は同一又は異なるものであり、非分枝鎖状の又は分枝鎖状の $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基を表す)] の構造単位 (F) を含有する。

30

【0032】

陽イオンコポリマーの他に本発明は、有利には無機結合剤、特に硫酸カルシウムをベースとする結合剤、有利には硫酸カルシウム半水和物、石膏又は無水石膏及び石灰を含有する水性建築材料系用の添加物としての使用を特許請求する。ここで重要な位置を占めるのは、粘土成分のマスキング及び / 又は分散及び特には結合剤含分である。陽イオンコポリマーは大抵はその他の成分と一緒に配合物の形で使用される。公知技術から公知のマスキング剤と比して本発明によるコポリマーはそのモノマー配合物により硫酸カルシウム含有懸濁液の製造に極めて好適である。

40

【0033】

コポリマーの有利な使用分野は、乾燥モルタル混合物、漆喰系並びにボード形部材、特に石膏ボード、サーフェイサー及びセルフレベリング下地としても公知であるいわゆる下地 ("セルフレベリング下地" ; SLU) の製造である。

【0034】

既に記載したように、この場合に全ての使用で建築化学系、特に石膏をベースとし、障害となる粘土分を有する系で、公知分散性流動化剤との相溶性が重要である。その際特許

50

請求のコポリマーは精選された流動化剤に限るものではない。それどころか公知流動化剤全てと組合せることができる。このことから本発明は、ポリカルボキシレートエーテル又はポリカルボキシレートエステル (PCE)、燐含有重縮合生成物 ("EPPR")、ナフタリンスルホネート - ホルムアルデヒド - 縮合生成物 ("BNS") 及びメラミンスルホネート - ホルムアルデヒド - 縮合生成物 ("MSF") タイプの少なくとも 1 種類のその他の分散剤と組合せたコポリマーの使用も特許請求する。

【0035】

分散性特性を有するこれらのその他の成分は、有利には (a) ポリエーテル側鎖を有する枝分かれコームポリマー ("PCE")、ナフタリンスルホネート - ホルムアルデヒド - 縮合生成物 ("BNS") 及びメラミンスルホネート - ホルムアルデヒド - 縮合生成物 ("MSF") を少なくとも含有する一連の化合物から選択した分散性特性を有する少なくとも一つの成分及び / 又は (b) (I) 芳香族又はヘテロ芳香族及びポリエーテル側鎖を有する少なくとも一つの構造単位及び (II) 燐酸塩化された芳香族又はヘテロ芳香族を有する少なくとも一つの構造単位及び (III) 芳香族又はヘテロ芳香族を有する少なくとも一つの構造単位 [ここで構造単位 (II) 及び構造単位 (III) は、構造単位 (II) の $OP(OH)_2$ - 基が構造単位 (III) では代わりに H である点だけが異なり、構造単位 (III) は構造単位 (I) とは異なるものである] を含有する重縮合生成物である。ここでこの重縮合生成物は "EPPR" とも称する。

10

【0036】

石膏含有の建築化学的配合物と関連して分散剤は、水及び硫酸カルシウム半水和物から成る混合物を液化させ、こうして得た水性スラリーを混合水の全必要量を減らして流動性に保つために広く使用される助剤である。スルホン化 - ナフタリン - ホルムアルデヒド - 樹脂 ("BNS") 及びスルホン化メラミン - ホルムアルデヒド - 縮合生成物 ("MFS") は、流動化剤として非常によく知られているが、勿論作用方法には制限がある。BNS の製造及び使用は、例えば特許書類 EP 0 2 1 4 4 1 2 A 1 及び DE - PS 2 0 0 7 6 0 3 から公知であり、その開示内容は本開示の実体的な構成要素である。BNS の作用及び特性は、ホルムアルデヒド及びナフタリン成分のモル比を変えることによって変化させることができ、その際この比は通常 0.7 ~ 3.5 である。ホルムアルデヒド対スルホン化ナフタリン成分の比は有利には 0.8 ~ 3.5 : 1.0 である。BNS - 縮合生成物は通常結合剤含有配合物に 0.01 ~ 6.0 質量 % の割合で添加する。

20

30

【0037】

スルホン化メラミン - ホルムアルデヒド - 縮合生成物は同じく、結合剤含有配合物、例えば乾燥モルタル混合物又はその他のセメント結合建築化学配合物の流動改善用に広く使用されているが、石膏ボードの製造に関連しても広く使用されている。これに関してメラミンが s - トリアジンの優れた代表例である。これは建築化学配合物を強力に液化させ、その際加工中又は硬化させた建築製品の機能的特性に関しても不利な副作用を生じない。BNS 工学についてと同様に MFS 樹脂に関しても公知技術が多数ある。詳細は例えば DE 1 9 6 0 9 6 1 4 A 1、DE 4 4 1 1 7 9 7 A 1、EP 0 0 5 9 3 5 3 A 1 及び DE 1 9 5 3 8 8 2 A 1 に記載されており、その全開示内容も同様に本発明の実体的な構成要素である。

40

【0038】

DE 1 9 6 0 9 6 1 4 A 1 にはアミノ - s - トリアジンをベースとする水溶性重縮合生成物が記載されており、セメント - 、石灰 - 又は石膏をベースとする水性結合剤含有懸濁液用の流動化剤として使用される。この重縮合生成物は 2 段階の縮合工程で製造するが、その際初期縮合でアミノ - s - トリアジン、ホルムアルデヒド成分及び亜硫酸塩をモル比 1 ~ 0.5 : 5.0 ~ 0.1 : 1.5 で縮合させる。有利にはアミノ - s - トリアジンとしてメラミンを使用する。更に好適な例は、尿素、チオ尿素、ジシアンジアミド又はグアニジン及びグアニジン塩の系からのアミノプラスト形成剤である。

【0039】

DE 4 4 1 1 7 9 7 A 1 によればホルムアルデヒドを使用してアミノ基少なくとも 2 個

50

を有するアミノ - s - トリアジンベースとするスルファニル酸含有縮合生成物を製造する。その際スルファニル酸はアミノ - s - トリアジン 1 モル当たり 1 . 0 ~ 1 . 6 の割合で使用し、水溶液中でアルカリ - 又はアルカリ土類金属水酸化物を用いて中和する。次の工程でホルムアルデヒドをアミノ - s - トリアジン 1 モル当たり 3 . 0 ~ 4 . 0 の量で pH 値 5 . 0 ~ 7 . 0 及び温度 5 0 ~ 9 0 で添加する。溶液の最終粘度は 8 0 で 1 0 ~ 6 0 c S t である。

【 0 0 4 0 】

E P 0 0 5 9 3 5 3 A 1 によればメラミン / アルデヒド樹脂の高濃度で低粘度の水溶液をメラミン及びアルデヒドをアルカリ性媒剤中で反応させることによって得るが、その際第 1 工程でアルカリ硫酸塩、アルカリ土類硫酸塩又はアルカリ (土類) スルホネート又はその他の好適なアミノ成分を反応させて初期縮合生成物にする。次の反応工程でこの混合物をその他のアミン、例えばアミノ酸又はアミノカルボン酸と反応させ、最後に得られた樹脂溶液をアルカリ性 pH 値にする。

10

【 0 0 4 1 】

D E 1 9 5 3 8 8 2 1 A 1 には、アミノ基少なくとも 2 個を有するアミノ - s - トリアジン及びホルムアルデヒドをベースとし、更に高含量のスルホン酸基及び低含量の蟻酸塩を有する縮合生成物が記載されている。このような生成物はアミノ - s - トリアジン、ホルムアルデヒド及び硫化物を特定のモル比で水溶液中で温度 6 0 ~ 9 0 及び pH 値 9 . 0 ~ 1 3 . 0 で、硫化物がもはや検出されなくなるまで反応させることによって製造することができる。次の反応工程で pH 値 3 . 0 ~ 6 . 5 並びに温度 6 0 ~ 8 0 で縮合生成物が 8 0 で 5 ~ 5 0 m m ² / s の粘度を有するまで更に反応させる。最後に縮合生成物を pH 値 7 . 5 ~ 1 2 . 0 にするか又は pH 値 1 0 . 0 及び温度 6 0 ~ 1 0 0 で熱により後処理する。

20

【 0 0 4 2 】

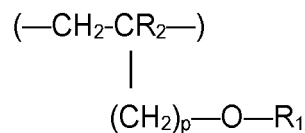
成分 (a) は有利にはポリカルボキシレートエーテル (a ₁)、ポリカルボキシレートエーテル (a ₂)、帯電してないコポリマー (a ₃) 又はその混合物から選択する。

【 0 0 4 3 】

コポリマーが、(1) 少なくとも一つのオレフィン性不飽和モノカルボン酸 - コモノマー又はそのエステル又はその塩及び / 又はオレフィン性不飽和スルホン酸コモノマー又はその塩及び (2) 一般式 (X I)

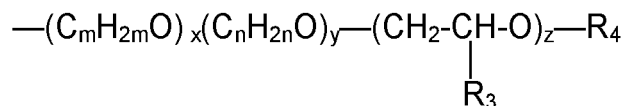
30

【 化 1 5 】



[式中、R₁ は

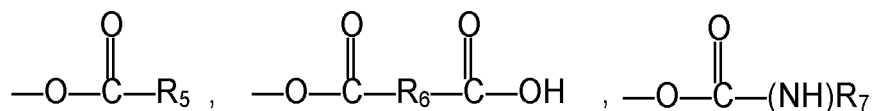
【 化 1 6 】



40

を表し、R₂ は H 又は C 原子 1 ~ 5 個を有する脂肪族炭化水素基を表し；R₃ = 非置換又は置換されたアリール基及び有利にはフェニル及び R₄ = H 又は C 原子 1 ~ 2 0 個を有する脂肪族炭化水素基、C 原子 5 ~ 8 個を有する脂環式炭化水素基、C 原子 6 ~ 1 4 個を有する置換されたアリール基又は

【化 17】



の系のものを表し、ここで R_5 及び R_7 は各々アルキル - 、アリール - 、アラルキル - 又はアルカリール基を表し、 R_6 はアルキリデン - 、アリリデン - 、アラルキリデン - 又はアルカリリデン基を表し、 $p = 0, 1, 2, 3$ 又は $4, m, n$ は相互に無関係に $2, 3, 4$ 又は 5 を表し、 x 及び y は相互に無関係に整数 350 及び $z = 0 \sim 200$ であり、その際 (I) コポリマー (a_1) 中で成分 (1) 及び (2) を構成するコモノマー単位が各々分子内相違を有さず、及び / 又は (II) コポリマー (a_1) が成分 (1) 及び (2) のポリマー混合物であり、その際この場合にコモノマー単位が基 R_1 及び / 又は R_2 及び / 又は R_3 及び / 又は R_4 及び / 又は R_5 及び / 又は R_6 及び / 又は R_7 及び / 又は m 及び / 又は m 及び / 又は x 及び / 又は y 及び / 又は z に関して分子内相違を有し、その際記載の相違は特に側鎖の組成及び長さに関する] の少なくとも一つのコモノマーから成る (a_1) が有利である。

10

【0044】

その際コポリマー (a_1) は、モノマー成分 (1) を $30 \sim 99$ モル % の割合で及びコモノマー成分 (2) を $70 \sim 1$ モル % の割合で含有してよく、特に有利にはモノマー成分 (1) を $40 \sim 90$ モル % の割合で含有してよく、その際この場合にはコモノマー成分 (2) は $60 \sim 10$ モル % の割合である。

20

【0045】

コモノマー成分 (1) は有利にはアクリル酸又はその塩を表し、 $p = 0$ 又は 1 を有するコモノマー成分 (2) はビニル - 又はアリル基を含有し、 R_1 としてポリエーテルを含有する。コモノマー成分 (1) がアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸及びその好適な塩並びにそのアルキル - 又はヒドロキシアルキルエステル系の由来するのが非常に有利である。

【0046】

同じくコポリマー (a_1) は共重合された形の付加的な成分基を有するものであり、その際付加的な成分基はスチレン、アクリルアミド及び / 又は疎水性化合物であり、その際エステル構造単位、ポリプロピレンオキシド - 及びポリプロピレンオキシド / ポリエチレンオキシド - 単位が特に有利である。

30

【0047】

コポリマー (a_1) は付加的な成分基を 5 モル % まで、有利には $0.05 \sim 3.0$ モル %、特に $0.1 \sim 1.0$ モル % の割合で含有する。

【0048】

コポリマー (a_1) に関して式 (I) はアリル - 又はビニル基含有ポリエーテルを表す。

【0049】

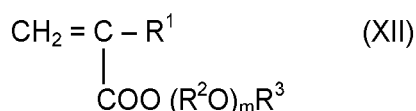
ポリカルボキシレートエステル (a_2) は有利には主成分としてモノマー型のカルボン酸の一つを含有するモノマー混合物 (I) の重合により製造可能なポリマーである。

40

【0050】

本発明によればモノマー混合物 (I) は、一般式 (XII)

【化 18】

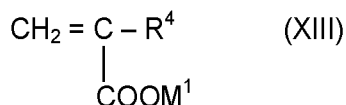


[式中、 R^1 は水素原子又は CH_3 - 基を表し、 R^2O は炭素原子 $2 \sim 4$ 個を有する少なくとも 2 個のオキシアルキレン基から成るもの又は混合物を表し、 R^3 は水素原子又は炭

50

素原子 1 ~ 5 個を有するアルキル基を表し、m は 1 ~ 2 5 0 の数を表し、添加されたオキシアルキレン基の平均モル数を表す] の (アルコキシ) ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル - モノマー (a) を含有し、付加的にモノマー (b) として一般式 (X I I I)

【化 1 9】



[式中、 R^4 は水素原子又は CH_3 - 基を表し、 M^1 は水素原子、1 価の金属原子、2 価の金属原子、アンモニウム基又は有機アミン基を表す] の (メタ) アクリル酸及び場合によりモノマー (a) 及び (b) と共重合可能なモノマー (c) を含有してよい。その際モノマー (a) は 5 ~ 9 8 重量% の量で、モノマー (b) は 2 ~ 9 5 質量% の量で、モノマー (c) は 5 0 質量% までの量でモノマー混合物 (I) 中に含有されていてよく、その際モノマー (a)、(b) 及び (c) の各量は合計して 1 0 0 質量% である。

【0 0 5 1】

モノマー (a) は、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、ポリエチレン - グリコール - モノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレン - グリコール - モノ (メタ) アクリレート、ポリブチレン - グリコール - モノ (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 - モノ (メタ) アクリレート、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、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、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、メトキシ - ポリエチレン - グリコール - モノ (メタ) アクリレート、メトキシ - ポリプロピレン - グリコール - モノ (メタ) アクリレート、メトキシ - ポリブチレン - グリコール - モノ (メタ) アクリレート、メトキシ - 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、メトキシ - 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、メトキシ - 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、メトキシ - 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、エトキシ - ポリエチレン - グリコール - モノ (メタ) アクリレート、エトキシ - ポリプロピレン - グリコール - モノ (メタ) アクリレート、エトキシ - ポリブチレン - グリコール - モノ (メタ) アクリレート、エトキシ - 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、エトキシ - 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、エトキシ - 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) アクリレート又はその混合物である。

【0 0 5 2】

アクリル酸、メタクリル酸、その 1 価の金属塩、2 価の金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩及び混合物がモノマー (b) の典型的な例である。

【0 0 5 3】

モノマー (c) は炭素原子 1 ~ 2 0 個を有する脂肪族アルコールと不飽和カルボン酸のエステルの少なくとも一つであってよく、その際不飽和カルボン酸としてマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、(メタ) アクリル酸又はその 1 価の金属塩、2 価の金属塩、アンモニウム塩又は有機アミン塩が好適である。不飽和ジカルボン酸、例えばマレイン酸、フマル酸又はシトラコン酸の脂肪族 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ - アルコール、 $\text{C}_2 - \text{C}_4$ - グリコール又は (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又はジエステルが特に好適である。

【0054】

本発明によれば成分(a₂)は有利には、下記のモノマー：(A)加水分解基を含むエチレン性不飽和モノマー(ここでこの加水分解可能なモノマーは配合物を有する最終配合物の少なくとも一つの成分用の活性結合部を有する)；(B)1～30単位の鎖長を有するC₂-C₄-オキシアルキレン側基少なくとも1個を有するエチレン性不飽和モノマー；(C)31～350単位の鎖長を有するC₂-C₄-オキシアルキレン側基少なくとも1個を有するエチレン性不飽和モノマーの一つをベースとするコポリマーである。

【0055】

成分(A)のエチレン性不飽和モノマーは少なくとも一つの無水物又はイミド及び/又は少なくとも一つの無水マレイン酸又はマレイミドを含む。

10

【0056】

更に成分(A)のエチレン性不飽和モノマーは、加水分解基を含有するエステル官能基を有するアクリル酸エステルを含むものである。

【0057】

エステル官能基とは少なくともヒドロキシプロピル-又はヒドロキシエチル基である。

【0058】

成分(A)中のコポリマー(a₂)は、有利には加水分解基を有する一つより多いエチレン性不飽和モノマーを有すべきであり、成分(A)のエチレン性不飽和モノマーは残りとして少なくとも一つより多いエチレン性不飽和モノマー、少なくとも一つより多い加水分解基又は両方から成る混合物を含むものである。

20

【0059】

その他の有利な例では加水分解基は少なくとも一つのC₂-C₂₀-アルコール官能基を有してよく、その際加水分解基は少なくともC₁-C₂₀-アルキルエステル、C₁-C₂₀-アミノアルキルエステル又はアミドである。

【0060】

成分(B)又は(C)の少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマーはC₂-C₈-アルケリルエーテル基を有し、その際この場合にエチレン性不飽和モノマーはビニル-、アリル-又は(メチル)アリルエーテル基を有するか又はビニルアルコール、(メタ)アリルアルコール、イソプレノール又はメチルブテノールの少なくとも一つである不飽和C₂-C₈-アルコールから誘導されたものである。

30

【0061】

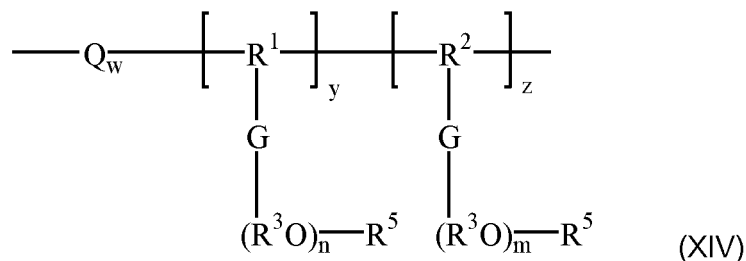
コポリマー(a₂)中で成分(B)又は(C)のエチレン性不飽和モノマー側基はC₄-オキシアルキレン単位少なくとも一つを有してよく、その際成分(B)又は(C)の少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマーは、特に加水分解性であるC₂-C₈-カルボン酸エステルも有するべきである。オキシアルキレン側基は有利には少なくとも一つのエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はこれらから成る混合物を有する。成分(C)中のコポリマー(a₂)は少なくとも一つの非イオン性及び/又は非加水分解性モノマー基又はこれらから成る混合物を有するものである。

40

【0062】

非イオン性コポリマー(a₃)に関して本発明は、一般式(XIV)

【化20】



50

10

10

10

10



20

20

20

20

20

20



40

40

50

2 : 1 ~ 1 2 : 1 であるべきである。

【 0 0 6 7 】

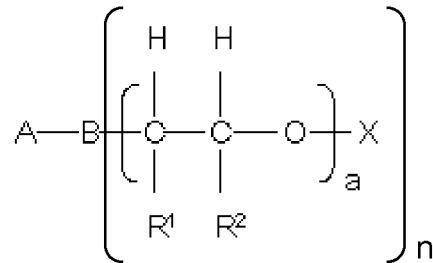
しかし代わりにコポリマー (a₃) は非イオン性ポリエーテル - ポリエステル - コポリマーであってもよい。

【 0 0 6 8 】

成分 (b) の構造単位 (I)、(I I)、(I I I) は有利には下記式

【 化 2 3 】

(XVII)



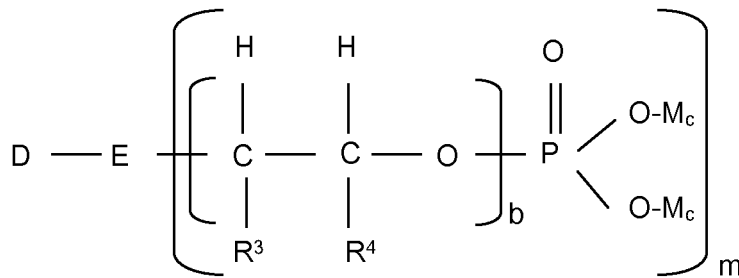
10

[式中、A は同一又は異なるものであり、置換又は非置換の C 原子 5 ~ 1 0 個を有する芳香族又はヘテロ芳香族化合物を表し、B は同一又は異なるものであり、N、NH 又は O を表し、B = N である場合には n = 2、B = NH 又は O である場合には n = 1 であり、R¹ 及び R² は相互に無関係に同一又は異なるものであり、分枝鎖状の又は非分枝鎖状の C₁ - ~ C₁₀ - アルキル基、C₅ - ~ C₈ - シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基又は H を表し、a は同一又は異なるものであり、1 ~ 300 の整数を表し、X は同一又は異なるものであり、分枝鎖状の又は非分枝鎖状の C₁ - ~ C₁₀ - アルキル基、C₅ - ~ C₈ - シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基又は H を表す]、

20

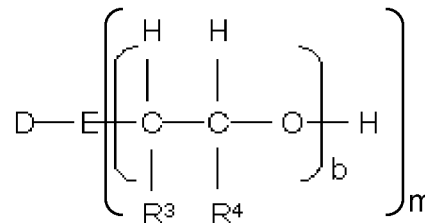
【 化 2 4 】

(XVIII)



30

(XIX)



40

[(X V I I I) 及び (X I X) に関して各々、D は同一又は異なるものであり、置換又は非置換の C 原子 5 ~ 1 0 個を有するヘテロ芳香族化合物を表し、E は同一又は異なるものであり、N、NH 又は O を表し、E = N である場合には m = 2 であり、E = NH 又は O

50

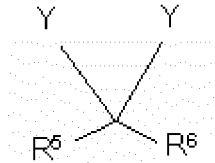
である場合には $m = 1$ であり、 R^3 及び R^4 は相互に無関係に、同一又は異なるものであり、分枝鎖状の又は非分枝鎖状の $C_{11} \sim C_{100}$ -アルキル基、 $C_5 \sim C_8$ -シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基又は H を表し、 b は同一又は異なるものであり、 $0 \sim 300$ の整数を表し、 M は相互に無関係にアルカリ-、アルカリ土類-、アンモニウム-又は有機アンモン酸-イオン及び / 又は H を表し、 $c = 1$ 又はアルカリイオンの場合には $= 1/2$ である] で表される。

【0069】

その際成分 (b) は、下記式

【化25】

(XX)



[式中、 Y は相互に無関係に同一又は異なるものであり、重縮合成分 (b) の (XVII)、(XVIII)、(XIX) 又はその他の成分を表し、 R^5 は同一又は異なるものであり、H、 CH_3 、 $COOM_c$ 又は置換又は非置換の C 原子 5 ~ 10 個を有する芳香族又はヘテロ芳香族化合物を表し、 R^6 は同一又は異なるものであり、H、 CH_3 、 $COOM_c$ 又は置換又は非置換の C 原子 5 ~ 10 個を有する芳香族又はヘテロ芳香族化合物を表し、その際 M_c は式 (XVIII) に記載したものを表す] で表されるもう一つの構造単位 (XX) を含有することができる。

【0070】

成分 (b) の構造単位 (XX) 中の基 R^5 及び R^6 は、相互に無関係に同一又は異なるものであり、H、 $COOM_c$ 及び / 又はメチルを表してよい。成分 (b) 中の構造単位 [(XVII) + (XVIII) + (XIX)] : (XX) のモル比は 1 : 0.8 ~ 3 であるべきである。

【0071】

成分 (b) 中の構造単位 (XVII) : [(XVIII) + (XIX)] のモル比は 1 : 15 ~ 15 : 1、有利には 1 : 10 ~ 10 : 1 が特に有利である。

【0072】

成分 (b) 中の構造単位 (XVIII) : (XIX) のモルは有利には 1 : 0.005 ~ 1 : 10 である。

【0073】

本発明によれば重縮合生成物 (b) は、水 2 ~ 90 質量% 及び溶解させた乾燥材料 98 ~ 10 質量% を含有する水溶液で存在する。

【0074】

有利には $CaSO_4$ をベースとする建築化学系の加工性を改善するために、分散性成分 (a) 及び (b) を本発明によるコポリマーと一緒に配合状態で使用すべきであり、その際成分 (a) は各々全配合物に対して 5 ~ 95 質量%、有利には 10 ~ 60 質量% 及び特に有利には 15 ~ 40 質量% の割合で含有されているべきである。成分 (b) は各々全配合物に対して 5 ~ 100 質量%、有利には 10 ~ 60 質量%、特に有利には 15 ~ 40 質量% の割合で含有されているべきである。

【0075】

成分 (a) 及び (b) に加えて系は少なくとも 1 種の消泡剤を成分 (c) として及び / 又は界面活性作用を有する成分 (d) を含有することができ、その際成分 (c) 及び (d) は構造的に相互に異なるものである。

【0076】

消泡剤成分 (c) に関しては、鉱物油、植物油、シリコーン油、シリコーン含有乳濁液

10

20

30

40

50

、脂肪酸、脂肪酸エステル、有機変性ポリシロキサン、硼酸エステル、アルコキシレート、ポリオキシアルキレン-コポリマー、酸化エチレン(E O)-酸化プロピレン(P O)-ブロックポリマー、消泡性特性を有するアセチレン性ジオール、式 $P(O)(O-R_8)_3-x(O-R_9)_x$ [式中、P = 燐、O = 酸素であり、 R_8 及び R_9 は相互に無関係に C_{2-20} -アルキル又はアリール基を表し、 $x = 0, 1$ 又は 2 である] の系の少なくとも一つであるべきである。

【0077】

しかし消泡剤-成分(c)は、トリアルキルホスフェート、ポリオキシプロピレンコポリマー及び/又はグリセリンアルコールアセテート又はトリイソ-ブチルホスフェートの系からの少なくとも一つであってもよい。

10

【0078】

有利には消泡剤-成分(c)は、トリアルキルホスフェート及びポリオキシプロピレンコポリマーから成る混合物である。

【0079】

界面活性作用を有する成分(d)として、酸化エチレン/酸化プロピレン(E O/P O)ブロックコポリマー、スチレン/マレイン酸コポリマー、脂肪酸アルコールアルコキシレート、アルコールエトキシレート $R_{10}-(E O)-H$ [式中、 R_{10} = 炭素原子1~25個を有する脂肪族炭化水素基]、アセチレン性ジオール、モノアルキルポリアルキレン、エトキシ化ノニルフェノール、アルキルスルフェート、アルキルエーテルスルフェート、アルキルエーテルスルホネート又はアルキルエーテルカルボキシレートの系の少なくとも一つが挙げられるが、その際炭素原子2~20個の炭素鎖長を有するポリアルキレン基を有するアルコールが含有されていてよい。ポリアルキレン基は特に炭素原子3~12個の炭素鎖長を有するべきである。

20

【0080】

分散作用を有する成分は、消泡剤-成分(c)を遊離形、分散剤-成分(a)と結合して又はこの二つの形の混合物で含有してよい。

【0081】

各々配合物の全質量に対して消泡剤-成分(c)は有利には0.01~10質量%の量で及び/又は界面活性成分(d)は0.01~10質量%の量で含有されている。

【0082】

相互に無関係に消泡剤(c)及び/又は界面活性成分(d)は各々分散剤の全質量に対して各々0.01~5質量%の量で存在する。

30

【0083】

分散剤-成分又は建築化学系もその他の付加的な成分(f)としてカルシウム-シリケート-ヒドレート(C-S-H)含有配合物を含有してよく、その際カルシウム/珪素(Ca/Si)のモル比は0.5~2.0、有利には0.7~1.8、特に有利には1.6~1.7である。

【0084】

C-S-Hは有利にはMalvern社の装置Master Sizer 2000を用いて光の散乱により測定して、平均粒度 $< 10 \mu m$ 、有利には $< 1 \mu m$ 、特に $< 0.2 \mu m$ を有する。有利には平均粒度は $> 0.01 \mu m$ 、有利には0.1~1.0 μm 、特に0.2~0.5 μm である。

40

【0085】

C-S-H含有配合物は有利には、水溶性カルシウム含有化合物と水溶性シリケート含有化合物の反応によって得られるが、その際水溶性カルシウム含有化合物と水溶性シリケート含有化合物の反応は有利には、水硬結合剤用の成分(a)及び/又は(b)の少なくとも一つのタイプの分散剤である水溶性コムポリマーを含有する水溶液の存在で行う。しかし代わりにC-S-H含有配合物は酸化カルシウム、炭酸カルシウム及び/又は水酸化カルシウムを二酸化珪素と粉碎工程の間に反応させることによって得られるが、その際反応は有利には水溶液中で実施し、ここで水硬結合剤用の成分(a)及び/又は(b)

50

の少なくとも一つのタイプの分散剤である水溶性コームポリマーを含有する水溶液の存在で行う。

【0086】

有利には本発明によるコポリマーは、液体形又は粉末、有利には再分散性粉末として存在する分散剤成分と組合せて使用する。

【0087】

硫酸カルシウム含有建築材料混合物中で吸着ブロッカーとして使用される本発明によるコポリマーは、無機の、特に CaSO_4 をベースとする建築材料中で凝結体及び特に粘土をベースとする凝集体又は含分を変性して、その使用によって粘土様含分表面をポリカルボキシレートエーテルをベースとする流動化剤（即ちポリエーテルマクロモノマー構造単位及び酸モノマー構造単位を有するコポリマー）に対する吸着性を著しく僅かにすることができる。その結果ポリカルボキシレートエーテルをベースとする流動化剤の作用が損なわれず、従って建築物配合物、特に石膏スリーの稠度を時間が経過しても維持することができる。

10

【0088】

吸着ブロッカーとして本発明により使用されるコポリマーは、吸着分に対して特に大きな親和性を有するが、無機結合剤の粒子の表面に対して吸引力を全く有さないか又は僅かしか有さない陽イオン帯電した分子（通常オリゴマー又はポリマー）である。吸着ブロッカーの特異的な荷電によって一方では吸着性粘土分に対する分子の吸引力の程度を制御することができ、他方ではポリカルボキシレートエーテルをベースとする流動化剤に対する反発作用の程度を調節することができる。

20

【0089】

各々の具体的な使用例によりマスキング剤として作用する吸着ブロッカーを流動化剤成分を建築化学的石膏混合物に添加する前に添加し、それによってこれが吸着性成分と相互作用し、その表面を変性してこれがポリカルボキシレートエーテルをベースとする流動化剤に対してもはや吸引力でないようにすることができる。

【0090】

総じて本発明は、本発明によるコポリマー又はそれから選択したものを分散剤と配合した混合物として建築化学的石膏混合物に添加すると定めている。前記成分に加えて配合物は、建築化学系、特に石膏スラリーの硬化時間又は加工時間を延長する少なくとも1種の硬化遅延剤を含有することもできる。遅延剤成分に関しては、硫酸カルシウムをベースとする建築材料系用の当業者に公知の凝結遅延剤、例えばキレート化剤、即ち錯化剤、例えばエチレンジアミンテトラアセテート、ジエチレントリアミンペンタアセテート（例えばBASF DE市販のTrilonシリーズ）、ホスフェート、ホスホネート（例えばBK Giulini GmbH市販のTargonシリーズ）又は糖、酒石酸、コハク酸、クエン酸、グルコネート、マレイン酸、ポリアクリル酸及びその塩並びにRetardan (Tricosal GmbH市販)が挙げられる。配合物の遅延剤成分の割合は、固体含量に対して10質量%を超えてはならない。2.0~8.0質量%、有利には4.0~6.5質量%の割合が推奨される。

30

【0091】

このような混合物は総じて非常に貯蔵安定性であり、特に相分離、ゲル形成等に対して安定である。

40

【0092】

次に実施例につき本発明の利点を詳説する。

【0093】

実施例：

合成例1（陽イオンコームポリマー1）

攪拌機、pH電極及び還流冷却器を具備した四首フラスコに水240g及びビニルオキシブチルポリエチレングリコール3000（EO66モルを有するヒドロキシブチルビニルエーテルのエトキシ化により製造）200gを装入し、10に温度調節した。次い

50

で硫酸鉄(II)半水和物 0.01 g、ADAME-Q (80%) 72.4 g、有機スルフィン酸誘導体のナトリウム塩(Brueggolite E01、Brueggemann GmbH社) 2.5 g 並びにアクリル酸(99%) 2.4 g 及び3-メルカプトプロピオン酸 0.9 g を順次フラスコ中に加え、その後溶液中でpH値 4.5 に調節した。約2分間の短い混合時間後に50%過酸化水素溶液 2.5 g を溶液に添加した。重合開始は、連続的な温度上昇を特徴とするが、これは約2分後に約35 の最高温度に到達した。溶液のpH値はこの時点で2.9であった。

【0094】

最後に20%水酸化ナトリウム溶液でpH値 6.5 に調節した。

【0095】

平均分子量 $M_w = 51,489$ g/mol (GPCにより測定) 及び固体含量 49.7% を有するコポリマーの水溶液が得られた。共重合されなかった不飽和アルコールエトキシレートに比較したポリマーの収率は82%であった。

【0096】

合成例2(陽イオンコームポリマー2)

攪拌機、pH電極及び還流冷却器を具備した四首フラスコに水 400 g 及びビニルオキシブチルポリエチレングリコール 5800 (EO130モルを有するヒドロキシブチルビニルエーテルのエトキシル化により製造) 350 g を装入し、13 に温度調節した。次いで硫酸鉄(II)半水和物 0.01 g、ADAME-Q (80%) 65.5 g、有機スルフィン酸誘導体のナトリウム塩(Brueggolite E01、Brueggemann GmbH社) 2.5 g 並びにアクリル酸(99%) 2.2 g 及び3-メルカプトプロピオン酸 1.2 g を順次フラスコ中に加え、その後溶液中でpH値 4.8 に調節した。約2分間の短い混合時間後に50%過酸化水素溶液 2.5 g を溶液に添加した。重合開始は、連続的な温度上昇を特徴とするが、これは約2分後に約25 の最高温度に到達した。溶液のpH値はこの時点で3.7であった。

【0097】

最後に20%水酸化ナトリウム溶液でpH値 6.5 に調節した。

【0098】

平均分子量 $M_w = 61,342$ g/mol (GPCにより測定) 及び固体含量 49.2% を有するコポリマーの水溶液が得られた。共重合されなかった不飽和アルコールエトキシレートに比較したポリマーの収率は84.7%であった。

【0099】

合成例3(陽イオンコームポリマー3)

攪拌機、pH電極及び還流冷却器を具備した四首フラスコに水 5000 g 及びビニルオキシブチルポリエチレングリコール 5800 (EO130モルを有するヒドロキシブチルビニルエーテルのエトキシル化により製造) 350 g を装入し、13 に温度調節した。次いで硫酸鉄(II)半水和物 0.01 g、ヒドロキシエチルアクリレート(98%) 35.7 g、ADAME-Q (80%) 8.7 g、亜硫酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-2-スルホネート酢酸の二ナトリウム塩及び2-ヒドロキシ-2-スルホネート酢酸の二ナトリウム塩から成る混合物(Brueggolite FF6、Brueggemann GmbH社) 5 g 並びにアクリル酸(99%) 0.5 g 及び3-メルカプトプロピオン酸 1.4 g を順次フラスコ中に加え、その後溶液中でpH値 5.9 に調節した。約2分間の短い混合時間後に50%過酸化水素溶液 2.5 g を溶液に添加した。重合開始は、連続的な温度上昇を特徴とするが、これは約2分後に約25 の最高温度に到達した。溶液のpH値はこの時点で5.7であった。

【0100】

最後に20%水酸化ナトリウム溶液でpH値 6.5 に調節した。

【0101】

平均分子量 $M_w = 86,799$ g/mol (GPCにより測定) 及び固体含量 44.0% を有するコポリマーの水溶液が得られた。共重合されなかった不飽和アルコールエトキシ

10

20

30

40

50

レートに比較したポリマーの収率は80.9%であった。

【0102】

合成例4（陽イオンコームポリマー4）

攪拌機、pH電極及び還流冷却器を具備した四首フラスコに水500g及びビニルオキシブチルポリエチレングリコール5800（EO130モルを有するヒドロキシブチルビニルエーテルのエトキシ化により製造）350gを装入し、13に温度調節した。次いで硫酸鉄（II）半水和物0.01g、ヒドロキシプロピルアクリレート（98%）16g、ADAME-Q（80%）29g、有機スルフィン酸誘導体のナトリウム塩（Brueggolite EO1、Brueggemann GmbH社）3.5g並びにアクリル酸（99%）0.5g及び3-メルカプトプロピオン酸0.9gを順次フラスコ中に加え、その後溶液中でpH値5.6に調節した。約2分間の短い混合時間後に50%過酸化水素溶液2.5gを溶液に添加した。重合開始は、連続的な温度上昇を特徴とするが、これは約2分後に約25の最高温度に到達した。溶液のpH値はこの時点で4.9であった。

10

【0103】

最後に20%水酸化ナトリウム溶液でpH値6.5に調節した。

【0104】

平均分子量 $M_w = 103,654$ g/mol（GPCにより測定）及び固体含量44.3%を有するコポリマーの水溶液が得られた。共重合されなかった不飽和アルコールエトキシレートに比較したポリマーの収率は82%であった。

20

【0105】

使用例：

硫酸カルシウム半水和物（ ）を用いる流動試験

液体流動化剤及び本発明によるコポリマー（合成例1から4による）の必要量をHobart（登録商標）ミキサーのポットに秤入れ、第1表から第4表の水-石膏-値に相応する量の水を添加した。次いで石膏400gを促進剤及び記載量のモンモリロナイト-粘土と一緒に添加し、15秒間浸漬し、次いで15秒間285rpm（レベルII）で混合した。60秒後にスランプをシリンダー（高さ：10cm、直径：5cm）を用いて測定した。硬化時間の測定はメスカット試験を用いて行った。

30

【0106】

使用試験に下記流動化剤を使用した：ポリカルボキシレートエーテル-流動化剤Melflux PCE239L/35%N.D.（PCE239）及びVP2661/493L/40%N.D.（PCE493）；ナフタリンスルホネート-縮合生成物Melcret500L（BNS）並びにメラミン-スルホン酸-ホルムアルデヒド縮合生成物MelmentL15G（MFS）。流動化剤は全てBAFS Construction Polymers GmbH（ドイツ）社製のものであった。付加的に燐酸塩化した縮合生成物VP EPPR312L/43%（EPPR）（同じくBAFS Construction Polymers GmbH社製）及びBorreagaard Lingo Tech社のリグニンをベースとする流動化剤BorrementCA120（Lignin）を使用した。

40

【0107】

第1表に使用した石膏の鉱物学的組成を記載する。純粋な石膏Aの添加用に使用した膨潤性モンモリロナイト-粘土はWard's Natural Science社のものであった。

【0108】

第1表：天然の硫酸カルシウム半水和物A、B、C及びDの組成

【表 1】

天然石膏	CaSO ₄ * ½ H ₂ O	CaSO ₄	ドロマイト	石英	粘土鉱物	その他
A	95,3 %	4,0 %	-	-	-	0,7 %
B	80,2 %	-	8,9 %	1,4 %	4,2 %	5,3 %
C	90,0 %	-	4,7 %	1,1 %	1,3 %	2,9 %
D	87,2 %	3,1 %	1,2 %	1,9 %	2,9 %	3,7 %

10

【0109】

第2表：本発明によるコポリマー1～3の添加による流動挙動の変化（モンモリロナイト2質量%を添加した天然石膏A）

【表 2】

コポリマー		流動化剤					
例	用量 [質量%]		用量 [質量%]	水－石膏値	促進剤 [g])*	スランプ [cm]	硬化時間 [分：秒]
-	-	PCE 239	0,20	0,55	0,00	10,1	2:15
1	0,10	PCE 239	0,20	0,55	0,50	21,5	2:15
2	0,10	PCE 239	0,20	0,55	0,50	20,6	2:20
3	0,10	PCE 239	0,20	0,55	0,50	18,5	2:20
3	0,12	PCE 239	0,24	0,55	0,650	21,2	2:05
3	0,12	PCE 493	0,24	0,55	0,650	20,7	2:20

20

30

)* 微細に粉砕したCaSO₄ - 二水和物

【0110】

第2表から明らかなように、本発明によるコポリマー（＝コームポリマー）1～3は粘土添加石膏（モンモリロナイト2%を添加した天然の石膏A）で流動化剤PCE239及び493の分散性を改善する。石膏材料の流動性に対する粘土の不利な影響は本発明によるコポリマー1～3によって大々的に排除することができる。

40

【0111】

第3表：天然石膏Aに対する異なる量のモンモリロナイト - 粘土又は合成例1によるコポリマー1の添加によるスランプの変化（全試験用に0.10%のPCE239の一定の添加）

【表 3】

コポリマー用量 [質量%]	粘土分 [石膏に対する 質量%]	水－石膏値	促進剤 [g])*	スランプ [cm]	硬化時間 [分：秒]
0,0	0,5	0,57	0,400	13,0	2:10
0,02	0,5	0,57	0,400	18,8	2:15
0,05	0,5	0,57	0,400	20,4	2:10
0,10	0,5	0,57	0,400	21,1	2:15
0,0	1,0	0,57	0,415	10,5	2:10
0,02	1,0	0,57	0,415	16,5	2:10
0,05	1,0	0,57	0,415	20,1	2:15
0,10	1,0	0,57	0,415	20,3	2:15
0,02	2,0	0,57	-	n.f.	-
0,05	2,0	0,57	0,410	13,0	2:00
0,10	2,0	0,57	0,410	17,2	2:10
0,30	2,0	0,57	0,430	19,2	2:20
0	0,5	0,54	0,400	11,8	2:15
0,02	0,5	0,54	0,400	17,3	2:10
0,10	0,5	0,54	0,400	18,0	2:15
0,20	0,5	0,54	0,400	18,6	2:20
0,0	2,0	0,605	-	n.f.	-
0,02	2,0	0,605	0,440	17,5	2:05
0,10	2,0	0,605	0,440	20,8	2:15
0,20	2,0	0,605	0,440	22,7	2:20

10

20

30

40

） * 微細に粉砕した CaSO_4 - 二水和物

n . f . = 流動性でない

【 0 1 1 2 】

第 3 表から明らかなように、本発明によるコポリマーの添加は、石膏の凝結挙動（＝硬化）に対する遅延作用を生じることなく、スランプを著しく改善する。0 . 2 % の膨潤性モンモリロナイト - 粘土の高い用量でも陽イオンコームポリマーの添加によって流動性石膏材料を得ることができる。

【 0 1 1 3 】

第 4 表：流動化剤 P C E 4 9 3、E P P R 及び B N S と組合せた種々の量の陽イオンコームポリマー 4 による流動挙動の変化（天然の粘土含有石膏 B）

【表 4】

コポリマー 4	流動化剤					
用量 [質量%]		用量 [質量%]	水-石膏値	促進剤 [g])*	スランプ [cm]	硬化時間 [分：秒]
0,00	PCE 493	0,20	0,77	0,26	20,4	2:20
0,10	PCE 493	0,10	0,65	0,30	20,3	2:20
0,10	PCE 493	0,00	0,77	0,26	20,6	2:20
0,00	EPPR	0,20	0,67	0,16	20,3	2:15
0,10	EPPR	0,10	0,62	0,14	20,0	2:10
0,20	EPPR	0,10	0,57	0,15	20,0	2:15
0,20	EPPR	0,20	0,52	0,16	20,8	2:20
0,00	BNS	0,20	0,71	0,20	20,7	2:15
0,10	BNS	0,10	0,67	0,18	21,0	2:15
0,20	BNS	0,20	0,57	0,21	20,0	2:20

10

) * 微細に粉砕した CaSO_4 - 二水和物

20

【0114】

第4表から、本発明による陽イオンコムポリマー4と流動化剤PCE493、EPPR又はBNSの組合せによって天然の粘土含有石膏で著しい減水が可能になることが明らかである。陽イオンコムポリマー4は粘土粒子を効果的にマスキングし、それによってその増粘作用並びに流動化剤の作用損失を抑制する。更に陽イオンコムポリマー4は燐酸塩化した縮合生成物EPPRと組合せて使用することによって、陽イオンコムポリマーとPCEの組合せより著しく良好な減水を可能にすることが明らかである。同じ用量の流動化剤（各々0.10%）及び陽イオンコムポリマー（0.10%）において、ポリカルボキシレートをを用いて（0.65）より3ポイント低い水対石膏値が燐酸塩化した縮合生成物との組合せで（0.62）達成される。

30

【0115】

陽イオンコムポリマー及び燐酸塩化した縮合生成物EPPRから成る組合せのPCEとの組合せに対する良好な性能は第5表から明らかである。陽イオンコムポリマーとPCE239の組合せの全用量は燐酸塩化した縮合生成物EPPRとの組合せより30%高い。

【0116】

第5表：流動化剤PCE493又はEPPRと陽イオンコムポリマー4から成る組合せの流動挙動（天然の粘土含有石膏C）

【表 5】

コポリマー 4	流動化剤					
用量 [質量%]		用量 [質量%]	水-石膏値	促進剤 [g])*	スランプ [cm]	硬化時間 [分：秒]
0,03	PCE 239	0,10	0,735	0,27	21,1	2:15
0,03	EPPR	0,07	0,735	0,19	21,3	2:15

40

) * 微細に粉砕した CaSO_4 - 二水和物

【0117】

第6表：天然の粘土含有石膏Dにおける陽イオンコムポリマー1と種々の流動化剤と

50

の組合せ

【表 6】

コポリマー 1	流動化剤					
用量 [質量%]		用量 [質量%]	水-石膏値	促進剤 [g])*	スランプ [cm]	硬化時間 [分：秒]
0,00	-	0,00	0,77	0,30	20,5	2:15
0,20	BNS	0,10	0,62	0,29	20,4	2:15
0,20	MFS	0,13	0,62	0,23	20,8	2:15
0,20	EPPR	0,06	0,62	0,21	20,3	2:20
0,20	リグニン	0,45	0,62	0,35	20,3	2:20

) * 微細に粉碎した CaSO_4 - 二水和物

【0118】

第6表の結果は、本発明による陽イオンコームポリマー1が天然の粘土含有石膏に使用する際に種々の流動化剤又は市販の可塑剤と組合せることができることを示す。正帯電した本発明によるコームポリマーは負帯電流動化剤の分散作用を損なうことはなく、流動化剤と負の相互作用、例えばゲル形成又は沈澱を起こすこともない。

【0119】

第7表：コーム構造なしの陽イオンポリマーP-DADMAC (P-DADMACはSNF SASからFL4250RDとして入手)との混合物と比較した陰イオン流動化剤と陽イオンコームポリマーとの混合物の安定性：+ = 透明な溶液、+/- = 混濁溶液、- = 相分離

【表 7】

流動化剤	陽イオンポリマー	流動化剤の量	陽イオンポリマーの量	1 d	7 d	28 d
PCE 493	一般式IV による	0,30	1	+	+	+
EPPR	一般式IV による	0,23	1	+	+	+
BNS	一般式IV による	1	0,66	+	+	+
PCE 493	P-DADMAC	0,60	1	-/+	-	-
EPPR	P-DADMAC	0,50	1	-	-	-
BNS	P-DADMAC	1	0,66	-/+	-	-

【0120】

第7表から明らかなように、陽イオンポリマーのコーム構造は安定な、即ち相分離傾向のない陰イオンポリマーとの混合物の製造を可能にする。明らかに陽イオンポリマーのコーム構造によって陰イオン及び陽イオンポリマー間の錯体の形成をクーロン相互作用に基づき抑制することができる。コーム構造なしにはこの二つのポリマーの混合で即時の相分離又は混濁が起こる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/071276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F220/34 C08F220/60 C08F226/04 C04B24/26
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)

C08F 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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/049549 A2 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; FRIEDRICH STEFAN [DE]; EBERWEIN MICHAEL []) 2 May 2008 (2008-05-02) pages 4,5 page 8, paragraph 3 claims 17-18	1,2, 15-18
A	----- WO 2008/141844 A1 (EVONIK ROEHM GMBH [DE]; BECKER PATRICK [DE]; SCHMITT GEROLD [DE]; ZHAN) 27 November 2008 (2008-11-27) claim 16; example 1 -----	3-14
A		1-20



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 document 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

24 January 2012

Date of mailing of the international search report

30/01/2012

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

Plehiars, Mark

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/071276

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008049549	A2	02-05-2008	AU 2007308465 A1	02-05-2008
			CA 2666082 A1	02-05-2008
			CN 101528791 A	09-09-2009
			DE 102006050761 A1	08-05-2008
			EP 2087019 A2	12-08-2009
			JP 2010507694 A	11-03-2010
			US 2010087569 A1	08-04-2010
			WO 2008049549 A2	02-05-2008

WO 2008141844	A1	27-11-2008	CN 101657391 A	24-02-2010
			DE 102007023813 A1	27-11-2008
			EP 2148844 A1	03-02-2010
			JP 2010528130 A	19-08-2010
			KR 20100019454 A	18-02-2010
			RU 2009147082 A	27-06-2011
			TW 200906954 A	16-02-2009
			US 2010168282 A1	01-07-2010
			WO 2008141844 A1	27-11-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/071276

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08F220/34 C08F220/60 C08F226/04 C04B24/26
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F 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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/049549 A2 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; FRIEDRICH STEFAN [DE]; EBERWEIN MICHAEL []) 2. Mai 2008 (2008-05-02)	1,2, 15-18
A	Seiten 4,5 Seite 8, Absatz 3 Ansprüche 17-18	3-14
A	WO 2008/141844 A1 (EVONIK ROEHM GMBH [DE]; BECKER PATRICK [DE]; SCHMITT GEROLD [DE]; ZHAN) 27. November 2008 (2008-11-27) Anspruch 16; Beispiel 1	1-20

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden 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)

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

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

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Januar 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/01/2012

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

Plehiers, Mark

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/071276

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008049549 A2	02-05-2008	AU 2007308465 A1	02-05-2008
		CA 2666082 A1	02-05-2008
		CN 101528791 A	09-09-2009
		DE 102006050761 A1	08-05-2008
		EP 2087019 A2	12-08-2009
		JP 2010507694 A	11-03-2010
		US 2010087569 A1	08-04-2010
		WO 2008049549 A2	02-05-2008

WO 2008141844 A1	27-11-2008	CN 101657391 A	24-02-2010
		DE 102007023813 A1	27-11-2008
		EP 2148844 A1	03-02-2010
		JP 2010528130 A	19-08-2010
		KR 20100019454 A	18-02-2010
		RU 2009147082 A	27-06-2011
		TW 200906954 A	16-02-2009
		US 2010168282 A1	01-07-2010
		WO 2008141844 A1	27-11-2008

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 24/30 (2006.01)	C 0 4 B 24/26	E
C 0 4 B 24/06 (2006.01)	C 0 4 B 24/26	H
C 0 4 B 22/16 (2006.01)	C 0 4 B 24/22	C
C 0 4 B 24/32 (2006.01)	C 0 4 B 24/30	D
C 0 8 F 290/06 (2006.01)	C 0 4 B 24/06	A
C 0 4 B 103/30 (2006.01)	C 0 4 B 22/16	A
	C 0 4 B 24/32	A
	C 0 8 F 290/06	
	C 0 4 B 103:30	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,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,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,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,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,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

(72)発明者 ミハエル シナベック
ドイツ連邦共和国 アルテンマルクト イアリング 5

(72)発明者 フランク ディアシュケ
ドイツ連邦共和国 オッペンハイム イン デア ケッテ 2 1

(72)発明者 マンフレート ビヒラー
ドイツ連邦共和国 エンゲルスベルク ミュールドルファー シュトラッセ 1 4 4

(72)発明者 ズィルケ フラクス
ドイツ連邦共和国 エーバースベルク バルデシュトラッセ 3 1 ツェー

(72)発明者 シュテファン フリードリッヒ
ドイツ連邦共和国 ガーヒング ヒュートヴェーク 3 8 ベー

F ターム(参考) 4G112 MD02 MD03 MD04 MD05 PB13 PB17 PB20 PB22 PB25 PB29
PB31 PB32 PB34 PB36
4J127 AA05 BB021 BB101 BB151 BC021 BC151 BD211 BG10Y BG101 BG14Y
BG141 CB122 CB151 CB152 CC092 CC241 FA52