

(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.

**C04B 24/12** (2006.01)  
**C04B 28/14** (2006.01)  
**C04B 24/16** (2006.01)  
**C04B 24/26** (2006.01)  
**C04B 24/22** (2006.01)

F 1

C04B 24/12  
C04B 28/14  
C04B 24/16  
C04B 24/26  
C04B 24/22

A

テーマコード(参考)

4G112  
4J127

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 ハフツィング

BASF Construction Polymers GmbH

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  
ーゼ 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コ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】

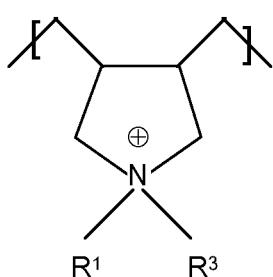
- (a) 16 ~ 95 モル% の陽イオン構造単位 (A)、
- (b) 5 ~ 55 モル% のマクロモノマーの構造単位 (B)、及び
- (c) 80 モル%までの構造単位 (C)、
- (d) 80 モル%までの構造単位 (C) とは異なる構造単位 (D)

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】

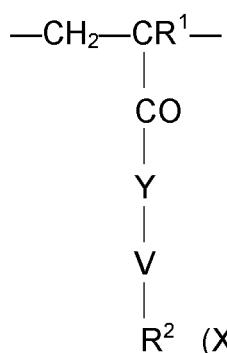
(I)

10



20

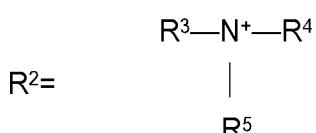
(II)



30

[式中、R<sup>1</sup> 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、

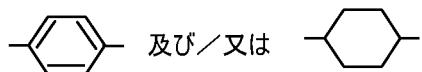
## 【化 2】



40

であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> 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ジリコール (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 -NR<sup>3</sup> を表し、V は同一又は異なるものであり、-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-、

## 【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<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルスルフェート及び／又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-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。

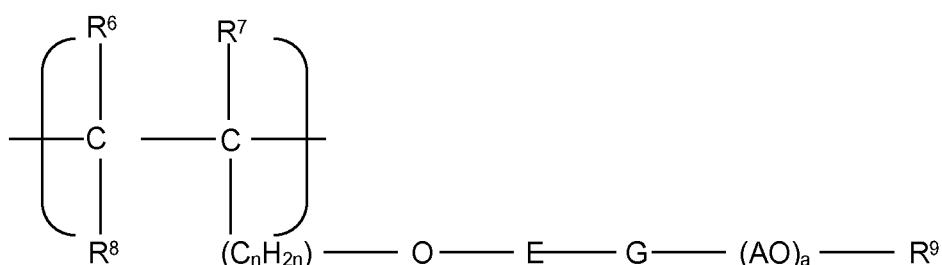
20

## 【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)



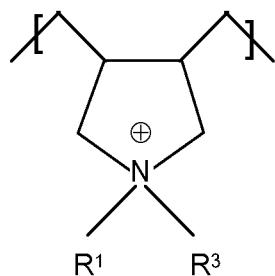
30

[式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>並びにR<sup>8</sup>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<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>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<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキレン基、シクロヘキシリル基、C<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>、オルト、メタ又はパラ置換されて存在するC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>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<sub>x</sub>H<sub>2x</sub>(x=2、3、4及び／又は5、有利にはx=2)及び／又はC<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>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<sup>9</sup>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<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、CO-NH<sub>2</sub>及び／又はCOCH<sub>3</sub>を表す]；

40

## 【化5】

(IIIb)



10

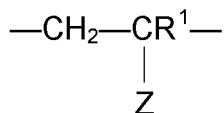
[式中、R<sup>3</sup>は前記したものを表し、PEGの場合にはこれは5～350、有利には10～200個の酸化エチレン単位を有する]により表されることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項に記載のコポリマー。

## 【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、—COO(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>n</sub>—R<sup>10</sup>を表し、ここでR<sup>10</sup>は同一又は異なるものであり、H及び/又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基を表し、その際R<sup>1</sup>は前記したものを表し、m=2、3、4又は5、有利には2、n=0～350、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ギリコール-、メチルポリエチレンギリコール-モノビニルエーテル、イソブレニルポリエチレンギリコール、ポリエチレンギリコール-ビニルオキシ-ブチルエーテル、ポリエチレンギリコール-ブロック-プロピレンギリコール-ビニルオキシ-ブチルエーテル、メチルポリエチレンギリコール-ブロック-プロピレンギリコールアリルエーテル、ポリエチレンギリコール-メタクリレート及び/又はメチルポリエチレンギリコール-ブロック-プロピレンギ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。

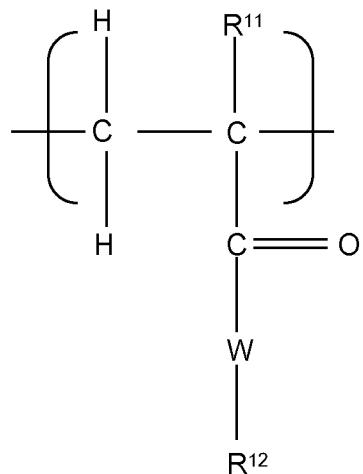
30

## 【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)



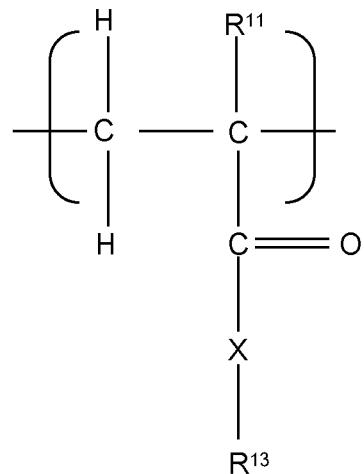
10

[式中、R<sup>11</sup>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C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>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<sup>12</sup>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<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-モノヒドロキシアルキル基を表す]：

20

## 【化8】

(Vb)



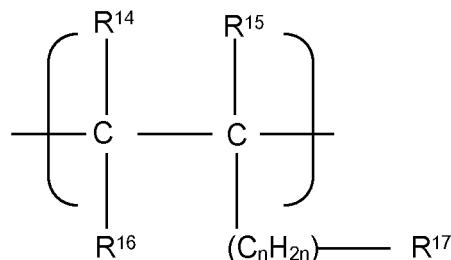
30

[式中、R<sup>11</sup>は前記したものを表し、Xは同一又は異なるものであり、NH-(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) (n=1、2、3又は4)及び/又はO-(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) (n=1、2、3又は4)及び/又は存在しない単位を表し；R<sup>13</sup>は同一又は異なるものであり、OH、SO<sub>3</sub>H、PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、O-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>及び/又はパラ置換されたC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>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<sup>13</sup>はOHを表すという条件である]

40

## 【化9】

(Vc)



10

[式中、R<sup>1~4</sup>、R<sup>1~5</sup>及びR<sup>1~6</sup>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C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>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<sup>1~7</sup>は同一又は異なるものであり、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)、OH及び/又は-COCH<sub>3</sub>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。

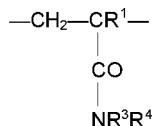
## 【請求項8】

コポリマーが付加的に一般式(VI)

20

## 【化10】

(VI)



[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は各々前記したものを表すか又はジアリルアミン-ポリエチレンギリコールを表す]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】

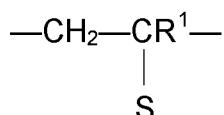
構造単位(D)がアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-シクロヘキシリルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド及び/又はN-第三級ブチルアクリルアミドの系から選択したモノマー種の少なくとも一つを表すことを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項に記載のコポリマー。

## 【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、-COOM<sub>k</sub>を表し、ここでR<sup>1</sup>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

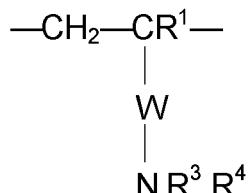
構造単位 (D) が、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸及び / 又はメタクリル酸ナトリウムの系から選択したモノマー種の少なくとも一つであることを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【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 (VIII)

【化 12】

(VIII)



10

[式中、W は同一又は異なるものであり、-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は各々前記したものを表し、x = 1 ~ 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

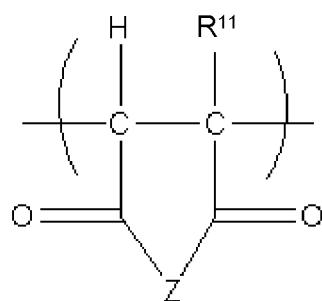
【請求項 14】

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)

【化 13】

30

(IX)

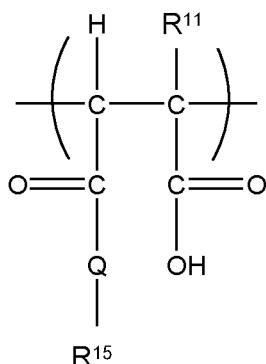


40

[式中、R<sup>11</sup> 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 NH を表す] :

## 【化14】

(X)



10

[式中、R<sup>11</sup>は前記したものを表し、Q = O又はNHであり、R<sup>15</sup>は同一又は異なるものであり、H、(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) - SO<sub>3</sub>H (n = 0、1、2、3又は4)、(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) - OH (n = 0、1、2、3又は4)；(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) - PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (n = 0、1、2、3又は4)、(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) - OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (n = 0、1、2、3又は4)、(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) - SO<sub>3</sub>H、(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) - PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) - OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>及び／又は(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>)<sub>e</sub> - O - (A' O) - R<sup>16</sup> (m = 0、1、2、3又は4、e = 0、1、2、3又は4、A' = C<sub>x</sub> - H<sub>2x</sub> (x' = 2、3、4又は5)及び／又はCH<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)H - 、 = 1 ~ 3 5 0の整数、R<sup>16</sup>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<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>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。

30

## 【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。

## 【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。

40

## 【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。

## 【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ニタアセテート、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遲延剤を、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。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【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WO 2005/075529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 6 352 952 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マ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することが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。特に磷酸塩、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

U S 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ームコポリマーを含有する石膏配合物が記載されている。コームコポリマーには、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 】

W O 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さっ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 15 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 】

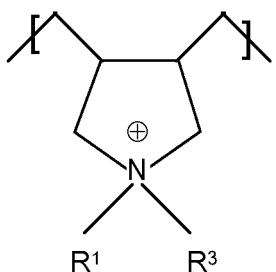
この課題は、

- ( a ) 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 ( II )30

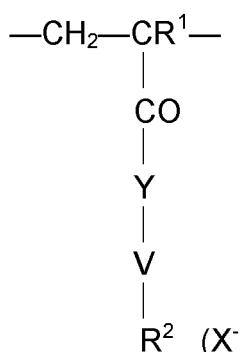
## 【化1】

(I)



10

(II)

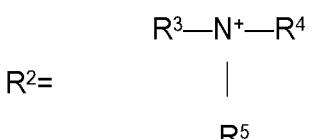


20

[式中、R<sup>1</sup>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】

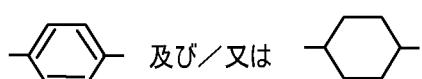
30



であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>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ギリコール(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-NR<sup>3</sup>を表し、Vは同一又は異なるものであり、-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-、

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、C<sub>1</sub>-~C<sub>4</sub>-アルキルスルフェート及び/又はC<sub>1</sub>-~C<sub>4</sub>-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ー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<sub>4</sub>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 - 又は堿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CaSO<sub>4</sub> × 1 / 2 H<sub>2</sub>Oが生成する。代表的な石膏(CaSO<sub>4</sub> × 2 H<sub>2</sub>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、例えばスマクタイト、モンモリロナイト、ベントナイト、バーミキュル石、ヘクター石、カオリ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 / 又はジアリル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。

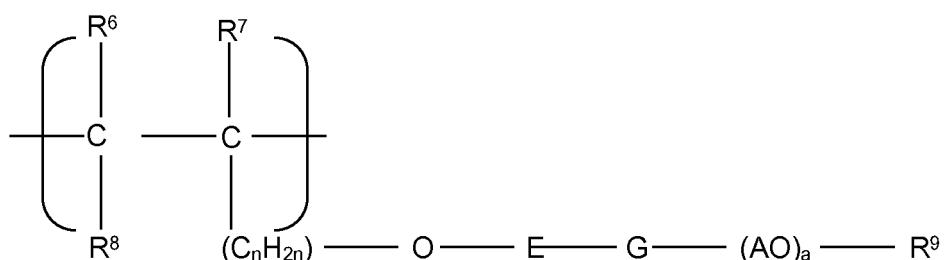
【 0 0 2 2 】

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



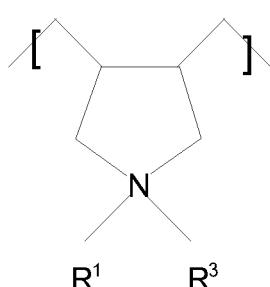
[ 式中、 R<sup>6</sup> 、 R<sup>7</sup> 並びに R<sup>8</sup> は、各々同一又は異なるものであり、相互に無関係に H 及び / 又は非分枝鎖状の又は分枝鎖状の C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキル基を表し ; E は同一又は異なるものであり、非分枝鎖状の又は分枝鎖状の C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルキレン基、シクロヘキシリル基、 C H<sub>2</sub> - C<sub>6</sub> H<sub>10</sub> 、オルト、メタ又はパラ置換されて存在する C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> 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 、 N H 及び / 又は C O - N H 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<sub>x</sub> H<sub>2x</sub> ( x = 2 、 3 、 4 及び / 又は 5 、有利には x = 2 ) 及び / 又は C H<sub>2</sub> C H ( C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> ) 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<sup>9</sup> 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<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキル基、 C O - N H<sub>2</sub> 及び / 又は C O C H<sub>3</sub> を表す ] ;

20

【 化 5 】

(IIIb)

30



40

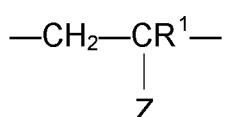
[ 式中、 R<sup>3</sup> は前記したものを表し、 P E G の場合にはこれは 5 ~ 350 、有利には 10 ~ 200 個の酸化エチレン単位を有する ] 。

【 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、-COO(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>n</sub>-R<sup>10</sup>を表し、ここでR<sup>10</sup>は同一又は異なるものであり、H及び/又はC<sub>1</sub>-~C<sub>4</sub>-アルキル基を表し、その際R<sup>1</sup>は前記したものを表し、m=2、3、4又は5、有利には2、n=0~350、有利には10~200である]。 10

## 【0024】

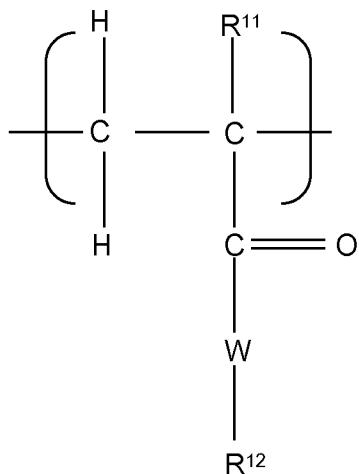
総じて、構造単位(B)がアリルポリエチレンゲリコール-、メチルポリエチレンゲリコール-モノビニルエーテル、イソブレンイルポリエチレンゲリコール、ポリエチレンゲリコール-ビニルオキシ-ブチルエーテル、ポリエチレンゲリコール-ブロック-プロピレンゲリコール-ビニルオキシ-ブチルエーテル、メチルポリエチレンゲリコール-ブロック-プロピレンゲリコールアリルエーテル、ポリエチレンゲリコール-メタクリレート及び/又はメチルポリエチレンゲリコール-ブロック-プロピレンゲリコールアリルエーテルの系から選択したモノマー種の少なくとも一つであるのが有利であると実証された。

## 【0025】

構造単位(C)は本発明によれば、下記一般式(Va)及び/又は(Vb)及び/又は(Vc)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： 20

## 【化7】

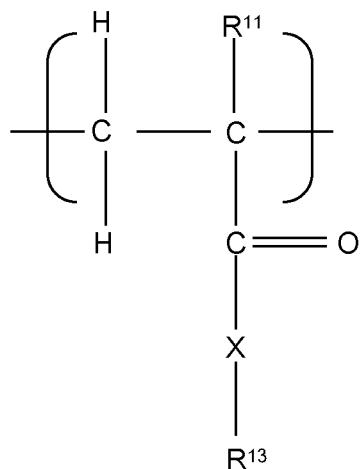
(Va)



[式中、R<sup>11</sup>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C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>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<sup>12</sup>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<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-モノヒドロキシアルキル基を表す] 30 40

## 【化 8】

(Vb)



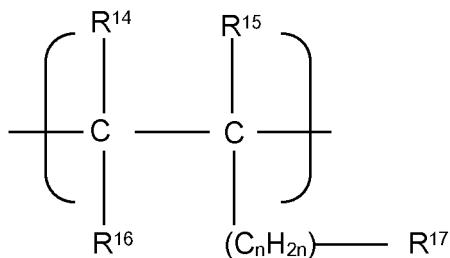
10

[式中、R<sup>11</sup>は前記したものを表し、Xは同一又は異なるものであり、NH-(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) (n=1、2、3又は4)及び/又はO-(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) (n=1、2、3又は4)及び/又は存在しない単位を表し；R<sup>13</sup>は同一又は異なるものであり、OH、SO<sub>3</sub>H、PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、O-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>及び/又はパラ置換されたC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>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<sub>13</sub>はOHを表すという条件である]

20

## 【化 9】

(Vc)



30

[式中、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>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C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>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<sup>17</sup>は同一又は異なるものであり、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)、OH及び/又は-COCH<sub>3</sub>を表す]。

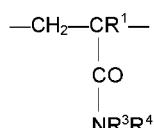
## 【0026】

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】

40

(VI)



[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は各々前記したものを表すか又はジアリルアミン-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。

## 【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

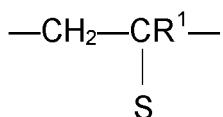
アミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-シクロヘキシリルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド及び／又はN-第三級ブチルアクリルアミドの系から選択したモノマー種の少なくとも一つを表すことを特徴とする。

## 【0028】

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(VIII)

## 【化11】

(VII)



10

[式中、Sは同一又は異なるものであり、-COOM<sub>k</sub>により表され、ここでR<sup>1</sup>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。

## 【0029】

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。

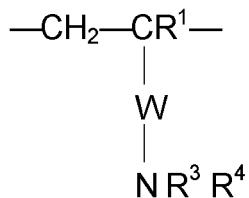
20

## 【0030】

コポリマーは本発明では付加的に40モル%までの、有利には0.1～30モル%の構造単位(E)を含有してよいが、これは一般式(VIII)

## 【化12】

(VIII)



30

[式中、Wは同一又は異なるものであり、-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>により表され、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は前記したものを表し、x=1～6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。

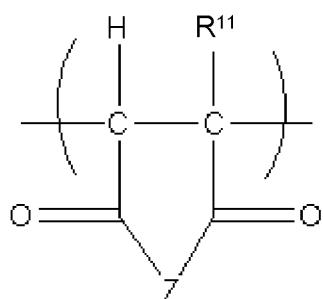
40

## 【0031】

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(IX)及び／又は(X)

【化13】

(IX)

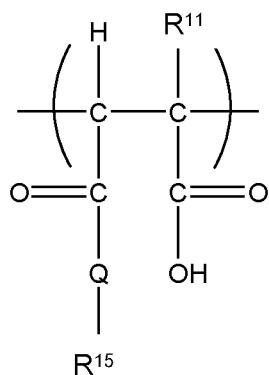


10

[式中、R<sup>11</sup>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NHを表す]

【化14】

(X)



20

[式中、R<sup>11</sup>は前記したものを表し、Q = O又はNHであり、R<sup>15</sup>は同一又は異なるものであり、H、(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) - SO<sub>3</sub>H (n = 0、1、2、3又は4)、(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) - OH (n = 0、1、2、3又は4)、(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) - PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (n = 0、1、2、3又は4)、(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) - OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (n = 0、1、2、3又は4)、(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) - SO<sub>3</sub>H、(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) - PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) - OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> 及び/又は(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>)<sub>e</sub> - O - (A' O) - R<sup>16</sup> (m = 0、1、2、3又は4、e = 0、1、2、3又は4、A' = C<sub>x</sub> - H<sub>2x</sub> (x' = 2、3、4又は5) 及び/又はCH<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)H - 、 = 1 ~ 350の整数、R<sup>16</sup>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<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキル基を表す]の構造単位(F)を含有する。

【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。

【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"; S L U)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

30

40

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O<sub>n</sub>P(OH)<sub>2</sub>-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EP0214412A1及びDE-PS2007603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

#### 【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。BSN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DE19609614A1、DE4411797A1、EP0059353A1及びDE1953882A1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。

30

#### 【0038】

DE19609614A1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、ジシアソニ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チ形成剤である。

40

#### 【0039】

DE4411797A1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-トリアジンを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50~90で添加する。溶液の最終粘度は80で10~60cStである。

#### 【0040】

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

#### 【0041】

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60~90及びpH値9.0~13.0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60~80で縮合生成物が80で5~50mm<sup>2</sup>/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7.5~12.0にするか又はpH値10.0及び温度60~100で熱により後処理する。

20

#### 【0042】

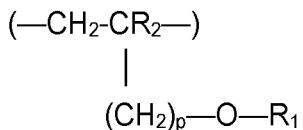
成分(a)は有利にはポリカルボキシレートエーテル(a<sub>1</sub>)、ポリカルボキシレートエーテル(a<sub>2</sub>)、帶電してないコポリマー(a<sub>3</sub>)又はその混合物から選択する。

30

#### 【0043】

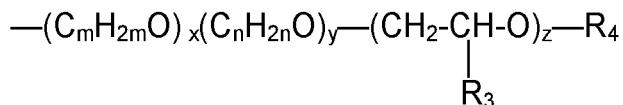
コポリマーが、(1)少なくとも一つのオレフィン性不飽和モノカルボン酸-コモノマー又はそのエステル又はその塩及び/又はオレフィン性不飽和スルホン酸コモノマー又はその塩及び(2)一般式(XI)

#### 【化15】



[式中、R<sub>1</sub>は

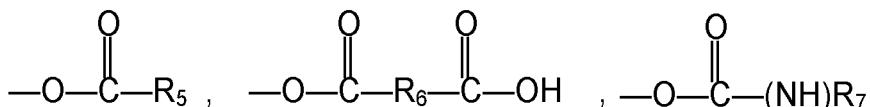
#### 【化16】



40

を表し、R<sub>2</sub>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；R<sub>3</sub>=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R<sub>4</sub>=H又は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、C原子6~14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  $\text{R}_5$  及び  $\text{R}_7$  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、 $\text{R}_6$  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  $\text{R}_1$  及び / 又は  $\text{R}_2$  及び / 又は  $\text{R}_3$  及び / 又は  $\text{R}_4$  及び / 又は  $\text{R}_5$  及び / 又は  $\text{R}_6$  及び / 又は  $\text{R}_7$  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、 $\text{R}_1$  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の系に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】

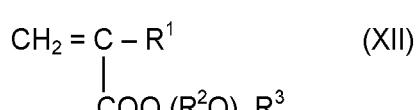
ポリカルボキシレートエステル ( $a_2$ ) は有利には主成分としてモノマー型のカルボン酸の一つを含有するモノマー混合物 (I) の重合により製造可能なポリマーである。

40

## 【0050】

本発明によればモノマー混合物 (I) は、一般式 (XII)

## 【化18】

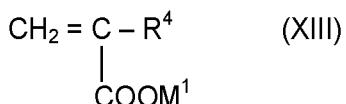


[式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又は  $\text{CH}_3$ -基を表し、 $\text{R}^2\text{O}$  は炭素原子  $2 \sim 4$  個を有する少なくとも 2 個のオキシアルキレン基から成るもの又は混合物を表し、 $\text{R}^3$  は水素原子又は炭

50

素原子 1 ~ 5 個を有するアルキル基を表し、 $m$  は 1 ~ 250 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 (XII) )

【化 1 9】



[式中、R<sup>4</sup>は水素原子又はCH<sub>3</sub>-基を表し、M<sup>1</sup>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)と共に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5~98重量%の量で、モノマー(b)は2~95質量%の量で、モノマー(c)は50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100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、ポリブロピレン-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-ポリブロピレン-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-ポリブロピレン-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-ポリブロピレン-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-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-ポリブロピレン-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-ポリブロピレン-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-ポリブロピレン-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1～20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C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-アルコール、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-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(a<sub>2</sub>)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C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-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C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-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(a<sub>2</sub>)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C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-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C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-アルキルエステル、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-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C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-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、イソブ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C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-アルコールから誘導されたものである。

30

## 【0061】

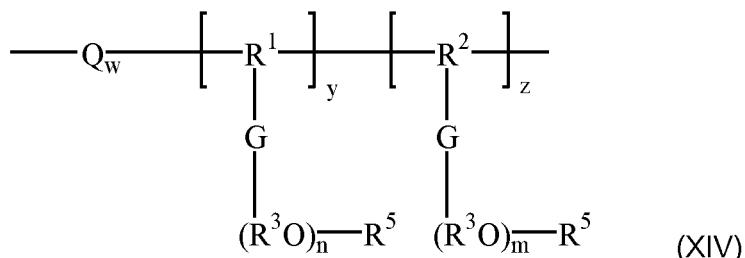
コポリマー(a<sub>2</sub>)中で成分(B)又は(C)のエチレン性不飽和モノマー側基はC<sub>4</sub>-オキシアルキレン単位少なくとも一つを有してよく、その際成分(B)又は(C)の少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマーは、特に加水分解性であるC<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-カルボン酸エステルも有するべきである。オキシアルキレン側基は有利には少なくとも一つのエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はこれらから成る混合物を有する。成分(C)中のコポリマー(a<sub>2</sub>)は少なくとも一つの非イオン性及び/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。

## 【0062】

40

非イオン性コポリマー(a<sub>3</sub>)に関して本発明は、一般式(XIV)

## 【化20】



50

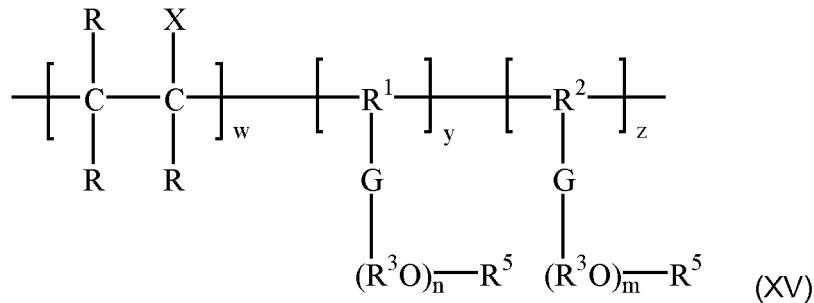
[式中、Qは少なくとも1個の加水分解基を有するエチレン性不飽和モノマーを表し、GはO、C(O)-O又はO-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O(p=2~8)を表し、その際ポリマー中に種々のGの混合物が可能であり；R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は相互に無関係に少なくとも1個のC<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-アルキルを表し；R<sup>3</sup>は(CH<sub>2</sub>)<sub>c</sub>を含み、ここでcは2~5の整数であり、その際同一ポリマー分子中で種々のR<sup>3</sup>の混合物が可能であり；R<sup>5</sup>は、H、線状又は分枝鎖状の、飽和又は不飽和のC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>脂肪族炭化水素基、C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-脂環式炭化水素基又は置換又は非置換のC<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-アリール基の系から選択した少なくとも一つを表し；m=1~30、n=31~350、w=1~40、y=0~1及びz=0~1であり、その際合計(y+z)>0である]で表されるものと定めている。

【0063】

10

しかし代わりに非イオン性コポリマー(a<sub>3</sub>)は、一般式(XV)

【化21】



[式中、Xは加水分解基を表し、RはH又はCH<sub>3</sub>を表し、G、p、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、m、n、w、y、z及び(y+z)は式(IV)に記載したものを表す]で表されるものであってもよい。

【0064】

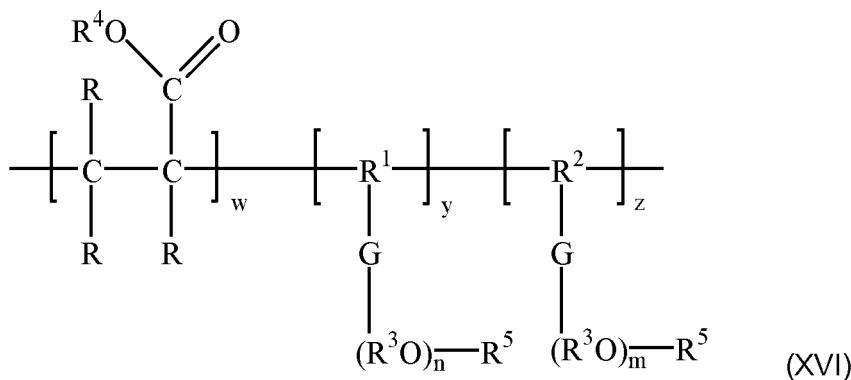
加水分解基はアルキルエステル、アミノアルキルエステル、ヒドロキシアルキルエステル、アミノヒドロキシアルキルエステル又はアミドの系からの少なくとも一つである。

【0065】

非イオン性コポリマー(a<sub>3</sub>)が一般式(XVI)

【化22】

30



[式中、R<sup>4</sup>は少なくとも1個のC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-アルキル-又はC<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>ヒドロキシアルキル基を表し、基G、p、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、c、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>並びにm、n、w、y、z及び(y+z)は式(IV)及び(V)に記載したものを表す]で表される少なくとも一つであるのが更に有利であると実証された。この場合にp=4であり、R<sup>4</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH又はC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OHを表し、各基R<sup>5</sup>はHを表し、m=5~30、n=31~250、w=1~5~30、y=0~1、z=0~1及び(y+z)>0であるべきである。

【0066】

コポリマー(a<sub>3</sub>)中のモル比は、w対合計(y+z) 1:1~20であり、有利には

50

2 : 1 ~ 1 2 : 1 であるべきである。

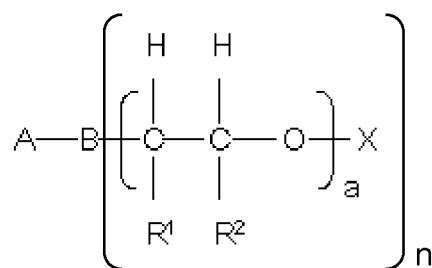
【0067】

しかし代わりにコポリマー( a<sub>3</sub> )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。

【0068】

成分( b )の構造単位( I )、( II )、( III )は有利には下記式  
【化23】

(XVII)



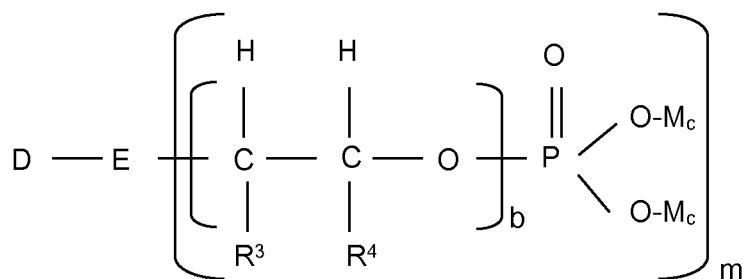
10

[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5~10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、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>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<sub>1</sub>-~C<sub>10</sub>-アルキル基、C<sub>5</sub>-~C<sub>8</sub>-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C<sub>1</sub>-~C<sub>10</sub>-アルキル基、C<sub>5</sub>-~C<sub>8</sub>-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

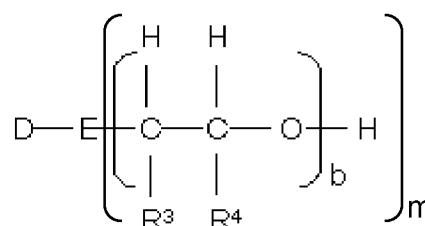
【化24】

(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5~10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

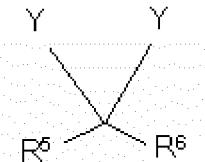
である場合には  $m = 1$  であり、  $R^3$  及び  $R^4$  は相互に無関係に、 同一又は異なるものであり、 分枝鎖状の又は非分枝鎖状の  $C_1 \sim C_{10}$  - アルキル基、  $C_5 \sim C_8$  - シクロアルキル基、 アリール基、 ヘテロアリール基又は H を表し、  $b$  は同一又は異なるものであり、 0 ~ 300 の整数を表し、  $M$  は相互に無関係にアルカリ - 、 アルカリ土類 - 、 アンモニウム - 又は有機アンモン酸 - イオン及び / 又は H を表し、  $c = 1$  又はアルカリイオンの場合には = 1 / 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 ( X V I I ) 、 ( X V I I I ) 、 ( X I X ) 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 、  $C H_3$  、  $C O O M_c$  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 、  $C H_3$  、  $C O O M_c$  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 ( X V I I I ) 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 、  $C O O M_c$  及び / 又はメチルを表してよい。成分 ( b ) 中の構造単位 [ ( X V I I ) + ( X V I I I ) + ( X I X ) ] : ( 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 ( X V I I ) : [ ( X V I I I ) + ( X I X ) ] のモル比は 1 : 1.5 ~ 1.5 : 1 、 有利には 1 : 1.0 ~ 1.0 : 1 が特に有利である。

## 【0072】

成分 ( b ) 中の構造単位 ( X V I I I ) : ( X I X ) のモルは有利には 1 : 0 . 005 ~ 1 : 1.0 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 9.8 ~ 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 (EO) - 酸化プロピレン (PO) - 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  $P(O)(O-R_8)_3 \dots x(O-R_9)_x$  [式中、P = 燐、O = 酸素であり、R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> は相互に無関係に C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - 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 - プ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 (EO / PO) 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<sub>10</sub> - (EO) - H [式中、R<sub>10</sub> = 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、エトキシル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 ~ 1.0 質量 % の量で及び / 又は界面活性成分 (d) は 0.01 ~ 1.0 質量 % の量で含有されている。

30

## 【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。

## 【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 / 硅素 (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 μm、有利には < 1 μm、特に < 0.2 μm を有する。有利には平均粒度は > 0.01 μm、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ー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も得られるが、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プ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  $\text{CaSO}_4$  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ます。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、特に石膏スラ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】

吸着プ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性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。吸着プ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性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プ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する流動化剤に対してもはや吸引性でないようにすることができる。

20

【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種の硬化遮延剤を含有することもできる。遮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遮延剤、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 Triilon 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。配合物の遮延剤成分の割合は、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リ化により製造）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0.01g、ADAME-Q(80%)72.4g、有機スルフィン酸誘導体のナトリウム塩(Brueggolit E01、Brueggemann GmbH社)2.5g並びにアクリル酸(99%)2.4g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2.5g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。

10

## 【0095】

平均分子量Mw=51.489g/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400g及びビニルオキシブチルポリエチレングリコール5800(E0130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)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、ADAME-Q(80%)65.5g、有機スルフィン酸誘導体のナトリウム塩(Brueggolit E01、Brueggemann GmbH社)2.5g並びにアクリル酸(99%)2.2g及び3-メルカプトプロピオン酸1.2g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2.5g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3.7であった。

20

## 【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Mw=61.342g/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。

30

## 【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500g及びビニルオキシブチルポリエチレングリコール5800(E0130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)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、ヒドロキシエチルアクリレート(98%)35.7g、ADAME-Q(80%)8.7g、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(Brueggolit FF6、Brueggemann GmbH社)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1.4g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2.5g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5.7であった。

40

## 【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Mw=86.799g/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

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 500 g 及びビニルオキシブチルポリエチレングリコール 5800 ( EO 130 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 、ヒドロキシプロピルアクリレート ( 98 % ) 16 g 、A D A M E - Q ( 80 % ) 29 g 、有機スルフィン酸誘導体のナトリウム塩 ( Brueggolit E 01 、Brueggemann GmbH 社 ) 3.5 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 0.9 g 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 2.5 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 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 / モル ( 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 400 g 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 285 rpm ( 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 : 10 cm 、直径 : 5 cm ) 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 PCE 239 L / 35 % N.D. ( PCE 239 ) 及び V P 2661 / 493 L / 40 % N.D. ( PCE 493 ) ; ナフタリンスルホネート - 縮合生成物 Melcrete 500 L ( 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 Melment L 15 G ( 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 VPEPPR 312 L / 43 % ( EPPR ) ( 同じく BAFS Construction Polymers GmbH 社製 ) 及び Borregaard Lingo Tech 社のリグニンをベースとする流動化剤 Borrement CA 120 ( 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	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4$	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

) \* 微細に粉碎した  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  - 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。

【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の一一定の添加）

40

【表3】

コポリマー用量 [質量%]	粘土分 [石膏に対する 質量%]	水一石膏値	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

\*) 微細に粉碎した  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 二水和物

n . f . = 流動性でない

【0112】

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。

【0113】

第4表：流動化剤 PCE493、EPPR 及び BNS と組合せた種々の量の陽イオンコームポリマーによる流動挙動の変化（天然の粘土含有石膏 B）

10

20

30

40

【表4】

コポリマー4	流動化剤					
用量 [質量%]		用量 [質量%]	水一石膏値	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

)\* 微細に粉碎した  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 二水和物

10

20

## 【0114】

第4表から、本発明による陽イオンコームポリマー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。陽イオンコームポリマー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。更に陽イオンコームポリマー4は磷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、陽イオンコームポリマーと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%)及び陽イオンコームポリマー(0.10%)において、ポリカルボキシレートを用いて(0.65)より3ポイント低い水対石膏値が磷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】

陽イオンコームポリマー及び磷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。陽イオンコームポリマーとPCE239の組合せの全用量は磷酸塩化した縮合生成物EPPRとの組合せより30%高い。

30

## 【0116】

第5表：流動化剤PCE493又はEPPRと陽イオンコームポリマー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%]	水一石膏値	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

)\* 微細に粉碎した  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 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ームポリマー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%]	水一石膏値	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  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - 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 F L 4 2 5 0 R D 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。

10

20

30

40

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2011/071276												
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08F220/34 C08F220/60 C08F226/04 C04B24/26 ADD.														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> 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														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">WO 2008/049549 A2 (CONSTR RES &amp; TECH GMBH [DE]; FRIEDRICH STEFAN [DE]; EBERWEIN MICHAEL () 2 May 2008 (2008-05-02) pages 4,5 page 8, paragraph 3 claims 17-18</td> <td style="padding: 2px;">1,2, 15-18</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">----- 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</td> <td style="padding: 2px;">3-14</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">-----</td> <td style="padding: 2px;">1-20</td> </tr> </tbody> </table>			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
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												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier 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														
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  Plehiers, 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
<hr/>				
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
<hr/>				

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2011/071276
---

A. KLASIFIZIERUNG 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

Recherchierte Mindestpräfetoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
C08F C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestpräfetoff 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) Seiten 4,5 Seite 8, Absatz 3 Ansprüche 17-18 -----	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 :	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abendeatum des internationalen Recherchenberichts
24. Januar 2012	30/01/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 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 Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008049549 A2	02-05-2008	AU 2007308465 A1 CA 2666082 A1 CN 101528791 A DE 102006050761 A1 EP 2087019 A2 JP 2010507694 A US 2010087569 A1 WO 2008049549 A2	02-05-2008 02-05-2008 09-09-2009 08-05-2008 12-08-2009 11-03-2010 08-04-2010 02-05-2008
WO 2008141844 A1	27-11-2008	CN 101657391 A DE 102007023813 A1 EP 2148844 A1 JP 2010528130 A KR 20100019454 A RU 2009147082 A TW 200906954 A US 2010168282 A1 WO 2008141844 A1	24-02-2010 27-11-2008 03-02-2010 19-08-2010 18-02-2010 27-06-2011 16-02-2009 01-07-2010 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,R0,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,D0,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 ミヒヤエル 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 21
(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 シュトラーセ 144
(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 バルデシュトラーセ 31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 ガービング ヒュートヴェーク 38ペー
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