

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-510681

(P2017-510681A)

(43) 公表日 平成29年4月13日(2017.4.13)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>CO8F 297/00</b> (2006.01)		CO8F 297/00		4G112
<b>CO4B 24/26</b> (2006.01)		CO4B 24/26	E	4J026
<b>CO4B 28/02</b> (2006.01)		CO4B 28/02		
		CO4B 24/26	F	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2016-558327 (P2016-558327)  
 (86) (22) 出願日 平成27年3月27日 (2015. 3. 27)  
 (85) 翻訳文提出日 平成28年9月21日 (2016. 9. 21)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/056730  
 (87) 国際公開番号 W02015/144886  
 (87) 国際公開日 平成27年10月1日 (2015. 10. 1)  
 (31) 優先権主張番号 14162090.6  
 (32) 優先日 平成26年3月27日 (2014. 3. 27)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

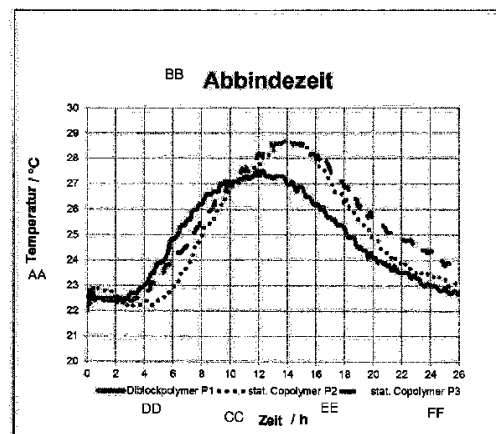
(71) 出願人 506416400  
 シーカ テクノロジー アクチエンゲゼル  
 シャフト  
 スイス国, ツェーハー 6340 パール  
 , ツーグシュトラッセ 50  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100128495  
 弁理士 出野 知  
 (74) 代理人 100123593  
 弁理士 関根 宣夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体

(57) 【要約】

本発明は、ブロック共重合体、特に無機結合材組成物の分散剤として使用するためのブロック共重合体であって、少なくとも1種の第1ブロックA及び少なくとも1種の第2ブロックBを含み、第1ブロックAがモノマー単位M1を有し、かつ第2ブロックBがモノマー単位M2を有する、ブロック共重合体に関する。この目的を達成するために、第1ブロックA中にいずれにしても存在するモノマー単位M2の比率は、第1ブロックAにおけるモノマー単位M1全体を基準として25mol%未満、特に10mol%以下であり、及び第2ブロックB中にいずれにしても存在するモノマー単位M1の比率は、第2ブロックBにおけるモノマー単位M2全体を基準として25mol%未満、特に10mol%以下である。



AA temperature / °C DD diblock polymer P1  
 BB setting time EE stat. copolymer P2  
 CC time / h FF stat. copolymer P3

Fig. 1

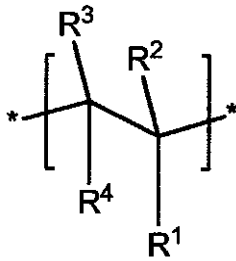
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ブロック共重合体、特に、無機結合材組成物用の分散剤として使用するためのブロック共重合体であって、少なくとも 1 種の第 1 ブロック A 及び少なくとも 1 種の第 2 ブロック B を含み、

前記第 1 ブロック A が、以下の式 I で表されるモノマー単位 M 1 を有し：

## 【化 1】

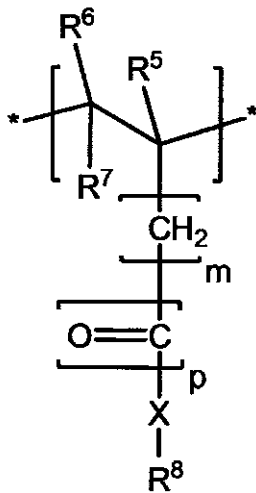


(I)

10

かつ、前記第 2 ブロック B が、以下の式 II で表されるモノマー単位 M 2 を含み：

## 【化 2】



(II)

20

30

{ 式中、

R<sup>1</sup> は、それぞれ互いに独立に、-COOM、-SO<sub>2</sub>-OM、-O-PO(OM)<sub>2</sub> 及び / 又は -PO(OM)<sub>2</sub> であり、

40

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> は、それぞれ互いに独立に、H 又は 1 ~ 5 個の炭素原子を有するアルキル基であり、

R<sup>4</sup> 及び R<sup>7</sup> は、それぞれ互いに独立に、H、-COOM 又は 1 ~ 5 個の炭素原子を有するアルキル基であるか、あるいは

R<sup>1</sup> が R<sup>4</sup> と一緒に環を形成して -CO-O-CO- となり、

M は、それぞれ互いに独立に、H<sup>+</sup>、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、二価若しくは三価の金属イオン、アンモニウムイオン又は有機アンモニウム基であり、

m は、0、1 又は 2 であり、

p は、0 又は 1 であり、

X は、それぞれ互いに独立に、-O- 又は -NH- であり、

50

$R^8$  は、式 - [ A O ]<sub>n</sub> - R<sup>a</sup> の基である

( 式中、A は、C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキレンであり、R<sup>a</sup> は、H 又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキル基、シクロヘキシル基若しくはアルキルアール基であり、及び n は、2 ~ 250、より詳細には 10 ~ 200 である ) }

ここで、前記第 1 ブロック A 中に存在するモノマー単位 M 2 の随意の割合は、前記第 1 ブロック A における前記モノマー単位 M 1 全体を基準として 25 mol % 未満、より詳細には 10 mol % 以下であり、前記第 2 ブロック B 中に存在するモノマー単位 M 1 の随意の割合は、前記第 2 ブロック B における前記モノマー単位 M 2 全体を基準として 25 mol % 未満、より詳細には 10 mol % 以下である、ブロック共重合体。

【請求項 2】

前記少なくとも 1 種の第 1 ブロック A が、5 ~ 70 個、より詳細には 7 ~ 40 個、好ましくは 10 ~ 25 個のモノマー単位 M 1 を含むこと、及び / 又は前記少なくとも 1 種の第 2 ブロック B が、5 ~ 70 個、より詳細には 7 ~ 40 個、好ましくは 10 ~ 25 個のモノマー単位 M 2 を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のブロック共重合体。

10

【請求項 3】

前記第 1 ブロック A が、25 ~ 35 個のモノマー単位 M 1 を含むこと、及び / 又は前記少なくとも 1 種の第 2 ブロック B が、10 ~ 20 個のモノマー単位 M 2 を含むことを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のブロック共重合体。

【請求項 4】

前記モノマー単位 M 2 に対する前記モノマー単位 M 1 のモル比が、0.5 ~ 6、より詳細には 0.7 ~ 4、好ましくは 0.9 ~ 3.8、より好ましくは 1.0 ~ 3.7 又は 2 ~ 3.5 の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

20

【請求項 5】

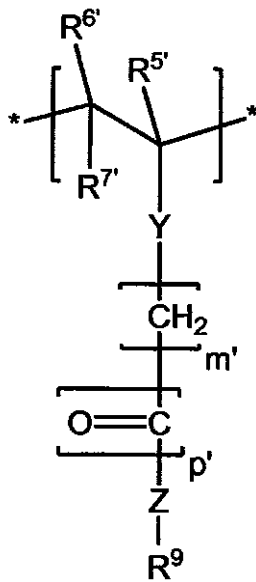
前記第 1 ブロック A が、前記第 1 ブロック A における含まれるモノマー単位全体を基準として、少なくとも 20 mol %、より詳細には少なくとも 50 mol %、特に少なくとも 75 mol %、特に少なくとも 90 mol % の範囲で、前記式 I で表されるモノマー単位 M 1 からなること、及び / 又は前記第 2 ブロック B が、前記第 2 ブロック B におけるモノマー単位全体を基準として、少なくとも 20 mol %、より詳細には少なくとも 50 mol %、特に少なくとも 75 mol %、特に少なくとも 90 mol % の範囲で、前記式 I I で表されるモノマー単位 M 2 からなることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

30

【請求項 6】

特に、以下の式 I I I で表されるモノマー単位である、少なくとも 1 種のさらなるモノマー単位 M S を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のブロック共重合体：

【化 3】



(III)

10

20

(式中、

$R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $m'$ 及び $p'$ は、請求項1に記載の $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $m$ 及び $p$ と同義であり、

$Y$ は、それぞれ互いに独立に、化学結合又は $-O-$ であり、

$Z$ は、それぞれ互いに独立に、化学結合、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、

$R^9$ は、それぞれ互いに独立に、それぞれ1～20個のC原子を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルアリアル基、アリアル基、ヒドロキシアルキル基又はアセトキシアルキル基である)。

【請求項7】

$R^1$ が $COOM$ であり； $R^2$ 及び $R^5$ が、互いに独立に、 $H$ 、 $-CH_3$ 又はこれらの混合物であり； $R^3$ 及び $R^6$ が、互いに独立に、 $H$ 又は $-CH_3$ 、好ましくは $H$ であり； $R^4$ 及び $R^7$ が、互いに独立に、 $H$ 又は $-COOM$ 、好ましくは $H$ であり；かつ $X$ は、モノマー単位 $M2$ 全体の少なくとも75mol%、より詳細には少なくとも90mol%、特に少なくとも99mol%について、 $-O-$ であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

30

【請求項8】

$n = 10 \sim 150$ 、より詳細には $n = 15 \sim 100$ 、好ましくは $n = 17 \sim 70$ 、特に $n = 19 \sim 45$ であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

【請求項9】

ブロックA及びブロックBからなるジブロック共重合体であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

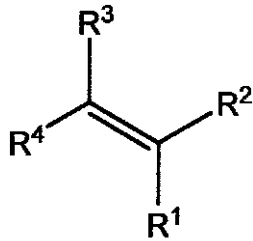
40

【請求項10】

請求項1～9のいずれか一項に記載のブロック共重合体を調製するための方法であって、

a) 以下の式IVで表されるモノマー $m1$ を重合するステップと

【化 4】



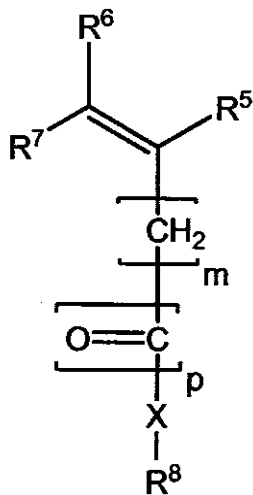
(IV)

10

加えて、

b) 以下の式 V で表されるモノマー m<sub>2</sub> を重合するステップとを含み：

【化 5】



(V)

20

30

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、m、p 及び X は、請求項 1 に記載のものと同義である)、

ステップ a) において、存在するモノマー m<sub>2</sub> の随意の割合が、前記モノマー m<sub>1</sub> を基準として 25 mol% 未満、より詳細には 10 mol% 以下であり、及びステップ b) において、存在するモノマー m<sub>1</sub> の随意の割合が、前記モノマー m<sub>2</sub> を基準として 25 mol% 未満、より詳細には 10 mol% 以下であり、

前記ステップ a) 及び b) が、随意の順序で時間的に連続して行われる、方法。

【請求項 11】

前記重合が、可逆的付加開裂連鎖移動重合 (RAFT) により達成されることを特徴とする、請求項 10 に記載の方法。

40

【請求項 12】

ステップ a) における前記重合が、最初に投入された前記モノマー m<sub>1</sub> の 75 ~ 95 mol%、より詳細には 80 ~ 92 mol% が反応若しくは重合するまで行われることを特徴とし、及び / 又はステップ b) における前記重合が、最初に投入された前記モノマー m<sub>2</sub> の 75 ~ 95 mol%、より詳細には 80 ~ 92 mol% が反応若しくは重合するまで行われることを特徴とする、請求項 10 又は 11 に記載の方法。

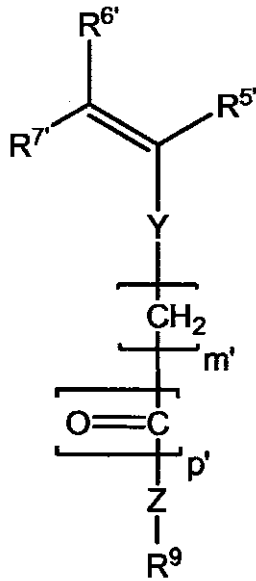
【請求項 13】

ステップ a) において、及び / 又はステップ b) において、少なくとも 1 種のさらなる重合性モノマー m<sub>s</sub> が存在し、前記少なくとも 1 種のさらなる重合性モノマー m<sub>s</sub> は、よ

50

り詳細には、以下の式VIで表されるモノマーであることを特徴とする、請求項10～12のいずれか一項に記載の方法：

【化6】



10

20

(式中、

$R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^9$ 、 $m'$ 、 $p'$ 、 $Y$ 及び $Z$ は請求項15と同義である)。

【請求項14】

無機結合材組成物用の分散剤としての、より詳細には、無機結合材組成物の、好ましくはモルタル又はコンクリート組成物の、流動化、減水及び/又はワーカビリティ延長のための、請求項1～9のいずれか一項に記載のブロック共重合体の使用。

【請求項15】

請求項1～14のいずれか一項に記載の少なくとも1種のブロック共重合体を含む、無機結合材組成物、より詳細にはモルタル又はコンクリート組成物。

30

【請求項16】

請求項15に記載の無機結合材組成物を、水の添加後に完全に硬化させることによって得ることができる、成形品、より詳細には建造物の構成要素。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ブロック共重合体、特に、無機結合材組成物用の分散剤として使用するためのブロック共重合体に関する。本発明は、さらに、対応するブロック共重合体を調製するためのプロセス及びこのブロック共重合体の分散剤としての使用に関する。別の態様において、本発明は、このブロック共重合体を含む無機結合材組成物及びこの組成物から製造される成形品にも関する。

40

【背景技術】

【0002】

分散剤又は流動化剤 (flow agent) は、建設業界において、例えば、コンクリート、モルタル、セメント、石膏、石灰等の無機結合材組成物の流動化剤 (plasticizer) 又は減水剤として使用されている。分散剤は一般に有機ポリマーであり、混練水に添加されるか、又は固体形態で結合材組成物に混合される。その結果、作業時の結合材組成物のコンシステンシー及び完全に硬化した状態の性状の両方を有利に修正することができる。

50

## 【0003】

特に効果が高い公知の分散剤の例は、ポリカルボン酸系の櫛型ポリマーである。これらの櫛型ポリマーは、ポリマー主鎖と、ポリマー主鎖に結合した側鎖とを有する。対応するポリマーは、例えば、欧州特許出願公開第1138697A1号明細書(Sika AG)に記載されている。

## 【0004】

これらは非常に有効であるが、この種の櫛型ポリマーは用途に応じて比較的少量に添加することが確実に必要となる場合がある。経済的な問題を別にしても、これらを多量に添加すると結合材組成物の硬化挙動に望ましくない影響を与える可能性もある。特に公知の櫛型ポリマーは、不都合なことに凝結時間を引き延ばす可能性がある。

10

## 【0005】

実際は、さらなる混和材料(例えば、硬化促進剤)を併用することによって櫛型ポリマーの望ましくない作用の少なくとも一部を相殺することができる。しかしながら、このような解決策は適用が複雑な上に費用もかかるのが通常である。

## 【0006】

したがって、上述の欠点を有しない改良された分散剤が求められ続けている。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

したがって、本発明の目的は、特に無機結合材組成物に使用するための改良された分散剤を提供することである。この分散剤は、特に、無機結合材組成物の効果的な流動化及び効果的な処理を可能にすることを意図している。特に、分散剤が凝結挙動に与える悪影響を可能な限り抑えることが必要である。さらに、柔軟性が非常に高くかつ制御性が高い方法で分散剤を製造できることが望ましい。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

驚くべきことに、独立請求項1に記載の特徴によりこの目的を達成できることが見出された。

## 【0009】

したがって、本発明の中心は、特に無機結合材組成物用の分散剤として使用するためのブロック共重合体であって、少なくとも1種の第1ブロックA及び少なくとも1種の第2ブロックBを含み、第1ブロックAは、式I(後に定義する)で表されるモノマー単位M1を有し、かつ第2ブロックBは、式II(後に定義する)で表されるモノマー単位M2を含み、第1ブロックA中に存在するモノマー単位M2の任意の割合が、第1ブロックAにおけるモノマー単位M1全体を基準として25mol%未満、より詳細には10mol%以下であり、第2ブロックB中に存在するモノマー単位M1の任意の割合が、第2ブロックBにおけるモノマー単位M2全体を基準として25mol%未満、より詳細には10mol%以下である、ブロック共重合体にある。

30

## 【0010】

明らかになったように、公知の分散剤と比較すると、この種のブロック共重合体は、一方では、無機結合材組成物中で非常に優れた流動化効果を発揮し、他方では、凝結挙動に及ぼす悪影響の度合いがより小さい。さらに、この種のブロック共重合体は、効率的なプロセスを用いて、様々な修正を行い、信頼性の高い方法で調製することができる。本発明のブロック共重合体は、したがって、非常に高い柔軟性をもって制御下に製造することができる。

40

## 【0011】

本発明のさらなる態様は、さらなる独立請求項の主題である。本発明の特に好ましい実施形態は、従属請求項の主題である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0012】

50

【図 1】実施例を説明するために用いる、練混ぜの際にジブロック共重合体 P 1（実線）の形態の分散剤、ラジカル共重合により調製されたランダム重合体 P 2 の形態の分散剤（点線）及びポリマー類似（polymer-analogous）エステル化により調製されたランダム重合体 P 3 の形態の分散剤（波線）を混合したモルタル混合物の温度プロファイルである。

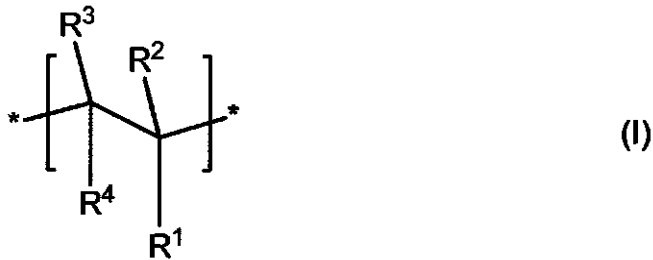
【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の第 1 の態様は、特に無機結合材組成物用の分散剤として使用するためのブロック共重合体であって、少なくとも 1 種の第 1 ブロック A 及び少なくとも 1 種の第 2 ブロック B を含み、第 1 ブロック A が、式 I

10

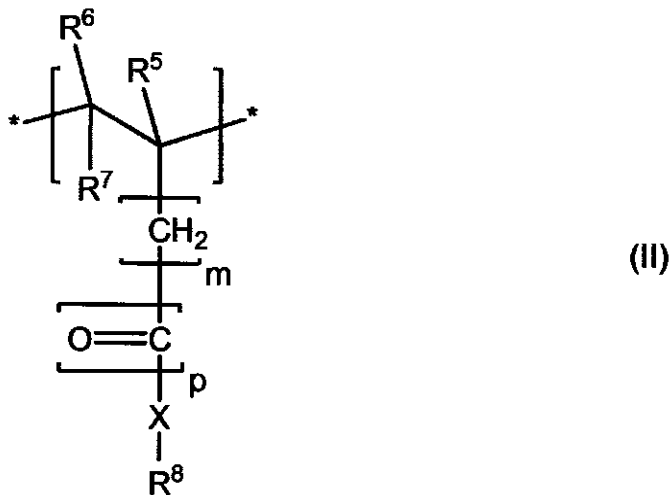
【化 1】



20

で表されるモノマー単位 M 1 を有し、かつ第 2 ブロック B が、式 (II)

【化 2】



30

で表されるモノマー単位 M 2 を含み  
式中、

R<sup>1</sup>は、それぞれ互いに独立に、-COOM、-SO<sub>2</sub>-OM、-O-PO(OM)<sub>2</sub>及び  
又は -PO(OM)<sub>2</sub>であり、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ互いに独立に、H又は1～5個の炭素原子を有するアルキル基であり、

R<sup>4</sup>及びR<sup>7</sup>は、それぞれ互いに独立に、H、-COOM又は1～5個の炭素原子を有するアルキル基であるか、あるいは

R<sup>1</sup>がR<sup>4</sup>と一緒に環を形成して-CO-O-CO-(無水物)となり、

50

Mは、それぞれ互いに独立に、 $H^+$ 、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、二価若しくは三価の金属イオン、アンモニウムイオン又は有機アンモニウム基であり、  
 mは、0、1又は2であり、  
 pは、0又は1であり、  
 Xは、それぞれ互いに独立に、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、  
 $R^a$ は、式 $-[AO]_n-R^a$

(式中、Aは、 $C_2 \sim C_4$ アルキレンであり、 $R^a$ は、 $H$ 又は $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、シクロヘキシル基若しくはアルキルアール基であり、及びnは、 $2 \sim 250$ 、より詳細には $10 \sim 200$ である)

で表される基であり、

第1ブロックA中に存在するモノマー単位M2の任意の割合は、第1ブロックAにおけるモノマー単位M1全体を基準として25mol%未満、より詳細には10mol%以下であり、第2ブロックB中に存在するモノマー単位M1の任意の割合は、第2ブロックBにおけるモノマー単位M2全体を基準として25mol%未満、より詳細には10mol%以下である、ブロック共重合体に関する。

【0014】

本発明のブロック共重合体は、式Iで表される2種以上の異なるモノマー単位M1及び/又は式IIで表される2種以上の異なるモノマー単位M2を有することができる。

【0015】

第1ブロックAには、モノマー単位M1及びさらなる任意のモノマー単位が、特に統計的又はランダムに分布して存在する。同様に、第2ブロックBには、モノマー単位M2及びさらなる任意のモノマー単位が、特に統計的又はランダムに分布して存在する。

【0016】

換言すれば、少なくとも1種のブロックA及び/又は少なくとも1種のブロックBは、好ましくは、それぞれ、モノマーがランダムに分布した部分ポリマー(part-polymer)として存在する。

【0017】

少なくとも1種の第1ブロックAは、有利には、 $5 \sim 70$ 個、より詳細には $7 \sim 40$ 個、好ましくは $10 \sim 25$ 個のモノマー単位M1を含み、及び/又は少なくとも1種の第2ブロックBは、 $5 \sim 70$ 個、より詳細には $7 \sim 40$ 個、好ましくは $10 \sim 25$ 個のモノマー単位M2を含む。

【0018】

さらなる好ましい実施形態によれば、第1ブロックAは、 $25 \sim 35$ 個のモノマー単位M1を含み、及び/又は少なくとも1種の第2ブロックBは、 $10 \sim 20$ 個のモノマー単位M2を含む。

【0019】

このブロック共重合体は、全体として、重量平均分子量 $M_w$ が特に $10000 \sim 150000$ g/mol、有利には $15000 \sim 80000$ の範囲にある。これに関連して、重量平均分子量 $M_w$ 等の分子量は、ポリエチレングリコール(PEG)を標準物質としてゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定される。この技法はそれ自体当業者に知られている。

【0020】

好ましくは、第1ブロックA中存在するモノマー単位M2の任意の割合は、第1ブロックAにおけるモノマー単位M1全体を基準として15mol%未満、より詳細には10mol%未満、特に5mol%未満又は1mol%未満である。さらに、第2ブロックB中に存在するモノマー単位M1の任意の割合は、第2ブロックBにおけるモノマー単位M2全体を基準として、有利には15mol%未満、より詳細には10mol%未満、特に5mol%未満又は1mol%未満である。両方の条件が同時に成立すると有利である。

【0021】

特に有利には、例えば、第1ブロックA中に存在するモノマー単位M2の任意の割合は

10

20

30

40

50

、15mol%未満（第1ブロックAにおけるモノマー単位M1全体を基準とする）であり、第2ブロックB中に存在するモノマー単位M1の任意の割合は、10mol%未満（第2ブロックBにおけるモノマー単位M2全体を基準とする）である。

【0022】

したがって、モノマー単位M1及びM2は実質的に物理的に離れている。このことは、ブロック共重合体の分散作用に有利であり、かつ遅延の問題に関しても有利である。

【0023】

第1ブロックAは、特に、第1ブロックAにおけるモノマー単位全体を基準として、少なくとも20mol%、より詳細には少なくとも50mol%、特に少なくとも75mol%又は少なくとも90mol%の範囲まで、式Iで表されるモノマー単位M1からなる。第2ブロックBは、有利には、第2ブロックBにおけるモノマー単位全体を基準として、少なくとも20mol%、より詳細には少なくとも50mol%、特に少なくとも75mol%又は少なくとも90mol%の範囲まで、式IIで表されるモノマー単位M2からなる。

10

【0024】

ブロック共重合体におけるモノマー単位M1対モノマー単位M2のモル比は、特に0.5~6、より詳細には0.7~4、好ましくは0.9~3.8、より好ましくは1.0~3.7又は2~3.5の範囲にある。その結果として、無機結合材組成物中において最適な分散作用が発揮される。

【0025】

特に、モノマー単位M1対モノマー単位M2のモル比が1.5~6、好ましくは1.8~5又は2~3.5の範囲にある場合、無機結合材組成物中で発揮される分散作用が良好になり、それと同時に、この作用が特に長時間持続する。

20

【0026】

しかしながら、特定の用途には他のモル比が有利となる場合もある。

【0027】

特に有利なブロック共重合体は、 $R^1$ がCOOMであり； $R^2$ 及び $R^5$ が、それぞれ互いに独立に、H、 $-CH_3$ 又はこれらの混合物であり； $R^3$ 及び $R^6$ が、それぞれ互いに独立に、H又は $-CH_3$ 、好ましくはHであり； $R^4$ 及び $R^7$ が、それぞれ互いに独立に、H又はCOOM、好ましくはHであるものである。

30

【0028】

特に、 $R^1 = COOM$ 、 $R^2 = H$ 又は $CH_3$ 、及び $R^3 = R^4 = H$ である。したがって、本発明のブロック共重合体は、アクリル酸モノマー又はメタクリル酸モノマーをベースとして調製することができ、このことは経済的観点から興味深いものである。さらに、これに関連して、この種のブロック共重合体を用いることにより良好な分散作用が得られることに加えて、凝結時間の遅延がほとんどなくなる。

【0029】

同じく、 $R^1 = COOM$ 、 $R^2 = H$ 、 $R^3 = H$ 、及び $R^4 = COOM$ であるブロック共重合体が有利である。この種の櫛型ポリマーはマレイン酸モノマーをベースとして調製することができる。

40

【0030】

モノマー単位M2のX基は、有利には、モノマー単位M2全体の少なくとも75mol%、より詳細には少なくとも90mol%、特に少なくとも95mol%又は少なくとも99mol%について、 $-O-$ （酸素原子）である。

【0031】

有利には、 $R^5 = H$ 又は $CH_3$ 、 $R^6 = R^7 = H$ 、及び $X = -O-$ である。この種のブロック共重合体は、例えば、（メタ）アクリル酸エステル、ビニルエーテル、（メタ）アリルエーテル又はイソプレノールエーテルを出発物質として調製することができる。

【0032】

特に有利な一実施形態において、 $R^2$ 及び $R^5$ は、それぞれ、40~60mol%のHと

50

40 ~ 60 mol % の -CH<sub>3</sub>との混合物である。

【0033】

さらなる有利な実施形態によれば、R<sup>1</sup> = COOM、R<sup>2</sup> = H、R<sup>5</sup> = -CH<sub>3</sub>、及び R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>6</sup> = R<sup>7</sup> = Hである。

【0034】

他の有利な実施形態において、R<sup>1</sup> = COOM、R<sup>2</sup> = R<sup>5</sup> = H又は -CH<sub>3</sub>、及び R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>6</sup> = R<sup>7</sup> = Hである。

【0035】

モノマー単位 M<sub>2</sub> の R<sup>8</sup>基は、本発明のブロック共重合体に含まれる R<sup>8</sup>基全体を基準として、特に少なくとも 50 mol %、より詳細には少なくとも 75 mol %、好ましくは少なくとも 95 mol % 又は少なくとも 99 mol % がポリエチレンオキッドからなる。エチレンオキッド単位の割合は、本発明のブロック共重合体に含まれるアルキレンオキッド単位全体を基準として、より詳細には 75 mol % を超え、より詳細には 90 mol % を超え、好ましくは 95 mol % を超え、特に 100 mol % である。

10

【0036】

特に、R<sup>8</sup>は、疎水性基を実質的に含まず、より詳細には 3 個以上の炭素原子を有するアルキレンオキッドを含まない。これは、より詳細には、3 個以上の炭素原子を有するアルキレンオキッドの割合が、アルキレンオキッド全体を基準として、5 mol % 未満、より詳細には 2 mol % 未満、好ましくは 1 mol % 未満又は 0.1 mol % 未満であることを意味する。特に、3 個以上の炭素原子を有するアルキレンオキッドを含まず、すなわちその割合は 0 mol % である。

20

【0037】

R<sup>a</sup>は、有利には、H 及び / 又はメチル基である。特に有利には、A は C<sub>2</sub>アルキレンであり、R<sup>a</sup>は H 又はメチル基である。

【0038】

特に、変数 n = 10 ~ 150、好ましくは n = 15 ~ 100、より好ましくは n = 17 ~ 70、特に n = 19 ~ 45 又は n = 20 ~ 25 である。特に上述の好ましい範囲において、極めて優れた分散作用が結果的に得られる。

【0039】

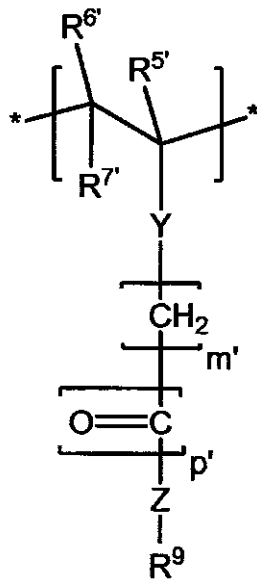
さらに、本発明のブロック共重合体が、少なくとも 1 種のさらなるモノマー単位 M<sub>S</sub>、特にモノマー単位 M<sub>1</sub> 及び M<sub>2</sub> とは化学的に異なるモノマー単位 M<sub>S</sub> を含む場合に有利となる可能性がある。特に、2 種以上の異なるさらなるモノマー単位 M<sub>S</sub> を存在させることもできる。その結果として、本発明のブロック共重合体の性状を、例えば、特定の用途に対してさらに修正及び適合させることができる。

30

【0040】

特に有利には、少なくとも 1 種のさらなるモノマー単位 M<sub>S</sub> は、式 I I I :

【化 3】



(III)

10

20

(式中、

$R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $m'$ 及び $p'$ は、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $m$ 及び $p$ と同義であり、

$Y$ は、それぞれ互いに独立に、化学結合又は $-O-$ であり、

$Z$ は、それぞれ互いに独立に、化学結合、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、

$R^9$ は、それぞれ互いに独立に、それぞれ1～20個のC原子を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルアリール基、アリール基、ヒドロキシアルキル基又はアセトキシアルキル基である)

で表されるモノマー単位である。

【0041】

30

例えば、モノマー単位MSにおいて、 $m'$ が0であり、 $p'$ が0であり、 $Z$ 及び $Y$ が化学結合であり、 $R^9$ が6～10個のC原子を有するアルキルアリール基であると有利である。

【0042】

同じく、特に、モノマー単位MSにおいて、 $m'$ が0であり、 $p'$ が1であり、 $Y$ が $-O-$ であり、 $Z$ が化学結合であり、 $R^9$ が1～4個のC原子を有するアルキル基であるものが好適である。

【0043】

さらに、 $m'$ が0であり、 $p'$ が1であり、 $Y$ が化学結合であり、 $Z$ が $-O-$ であり、 $R^9$ が1～6個のC原子を有するアルキル基及び/又はヒドロキシアルキル基であるモノマー単位MSも好適である。

40

【0044】

少なくとも1種のさらなるモノマー単位MSが、共重合された酢酸ビニル、スチレン及び/又は(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、より詳細にはアクリル酸ヒドロキシエチルからなる場合は特に有利である。

【0045】

少なくとも1種のさらなるモノマー単位MSは、第1ブロックA及び/又は第2ブロックBの一部となることができる。少なくとも1種のさらなるモノマー単位MSを本発明のブロック共重合体の追加ブロックの一部とすることも可能である。特に、様々なブロックにおいて異なるモノマー単位MSを存在させることができる。

50

## 【0046】

少なくとも1種のさらなるモノマー単位MSが第1ブロックAに存在する場合、第1ブロックAにおけるその割合は、有利には、第1ブロックAにおけるモノマー単位全体を基準として0.001~80mol%、好ましくは20~75mol%、特に30~70mol%である。

## 【0047】

少なくとも1種のさらなるモノマー単位MSが第2ブロックBに存在する場合、第2ブロックBにおけるその割合は、特に、第2ブロックBにおけるモノマー単位全体を基準として0.001~80mol%、好ましくは20~75mol%、特に30~70mol%又は50~70mol%である。

10

## 【0048】

有利な一実施形態によれば、第1ブロックA及び/又は第2ブロックBにおいて、少なくとも1種のさらなるモノマー単位MSが、各ブロックにおけるモノマー単位全体を基準として20~75mol%、特に30~70mol%の割合の割合で存在する。

## 【0049】

さらなる有利な実施形態によれば、第1ブロックA及び第2ブロックBの間に配置された少なくとも1種のさらなるブロックCが存在し、このブロックCは、第1ブロック及び第2ブロックとは化学的及び/又は構造的に異なっている。

## 【0050】

この少なくとも1種のさらなるブロックCは、有利には、上述のモノマー単位MSを含むか又はこの種の単位からなる。しかしながら、モノマー単位MSに加えて、又はモノマー単位MSに替えて、さらなるモノマー単位を存在させることもできる。

20

## 【0051】

より詳細には、この少なくとも1種のさらなるブロックCは、少なくとも50mol%、より詳細には少なくとも75mol%、好ましくは少なくとも90mol%又は少なくとも95mol%が上述のモノマー単位MSからなる。

## 【0052】

特に有利な一実施形態によれば、本発明のブロック共重合体は、ブロックA及びブロックBからなるジブロック共重合体である。

## 【0053】

同じく好適なのは、第1ブロックAの少なくとも2つのブロック及び/又は第2ブロックBの少なくとも2つのブロックを含むブロック共重合体である。より詳細には、第1ブロックAが2回につき第2ブロックBが1回現れるブロック共重合体、又は第1ブロックAが1回につき第2ブロックBが2回現れるブロック共重合体が存在する。より具体的には、この種のブロック共重合体は、トリブロック共重合体、テトラブロック共重合体又はペンタブロック共重合体の形態をとり、好ましくはトリブロック共重合体である。テトラブロック共重合体及びペンタブロック共重合体の場合は1種又は2種のさらなるブロック(例えば、上述のブロックC型のブロック)が存在する。

30

## 【0054】

特に有利な1種のブロック共重合体は、次に示す特徴の少なくとも1つ以上を有する：

40

(i) ブロックAが、モノマー単位M1を7~40個、より詳細には10~25個又は25~35個有し、ブロックBが、モノマー単位M2を7~40個、より詳細には10~25個又は10~20個有し；

(ii) 第1ブロックAにおけるモノマー単位全体を基準として、第1ブロックAの少なくとも75mol%、好ましくは少なくとも90mol%が式Iで表されるモノマー単位M1からなり；

(iii) 第2ブロックBにおけるモノマー単位全体を基準として、第2ブロックBの少なくとも75mol%、好ましくは少なくとも90mol%が式IIで表されるモノマー単位M2からなり；

(iv) ブロック共重合体におけるモノマー単位M1対モノマー単位M2のモル比が0.

50

- 5 ~ 6、好ましくは0.8 ~ 3.5の範囲にあり；  
 (v)  $R^1$ がCOOMであり；  
 (vi)  $R^2$ 及び $R^5$ がH又は $CH_3$ 、好ましくは $CH_3$ であり；  
 (vii)  $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$ であり；  
 (viii)  $m = 0$ 及び $p = 1$ であり；  
 (ix)  $X = -O-$ であり；  
 (x)  $A = C_2$ アルキレン及び $n = 10 \sim 150$ 、好ましくは $15 \sim 50$ であり；  
 (xi)  $R^a = H$ 又は $-CH_3$ 、好ましくは $CH_3$ である。

## 【0055】

少なくとも特徴(i) ~ (iv)を全て有するブロックA及びBからなるジブロック共重合体が特に好ましい。この場合、特徴(i) ~ (xi)を全て有するジブロック共重合体がさらに好ましい。各場合における好ましい形態において、全ての特徴(i) ~ (xi)を満たすジブロック共重合体が一層好ましい。

10

## 【0056】

同じく、ブロックA、B及びCからなり、より詳細にはA - C - Bの順でなるトリブロック共重合体であって、少なくとも特徴(i) ~ (iv)を全て有するトリブロック共重合体が有利である。この場合、特徴(i) ~ (xi)を全て有するトリブロック共重合体がさらに好ましい。各場合における好ましい形態において、全ての特徴(i) ~ (xi)を満たすトリブロック共重合体が一層好ましい。この場合のブロックCは、有利には、上述のモノマー単位MSを含むか又はブロックCはこの種の単位からなる。

20

## 【0057】

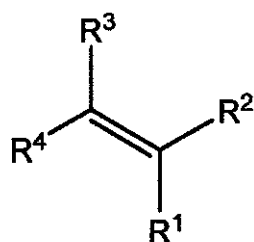
さらに、特定の一実施形態において、これらのジブロック共重合体又はトリブロック共重合体に、上述のさらなるモノマー単位MS、より詳細には式IIIで表されるさらなるモノマー単位MSがブロックA及びブロックBにさらに存在する。

## 【0058】

本発明のさらなる態様は、ブロック共重合体を調製するためのプロセスであって、

a) 式IV

## 【化4】



(IV)

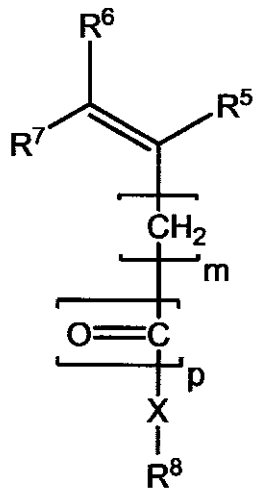
30

で表されるモノマーm1を重合するステップと、加えて、

b) 式V

40

【化5】



(V)

10

で表されるモノマー m2 を重合するステップと

を含み、式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $m$ 、 $p$  及び  $\text{X}$  は、上記と同義

20

であり、

ステップ a) において、存在するモノマー m2 の任意の割合は、モノマー m1 を基準として 25 mol% 未満、より詳細には 10 mol% 以下であり、及び

ステップ b) において、存在するモノマー m1 の任意の割合は、モノマー m2 を基準として 25 mol% 未満、より詳細には 10 mol% 以下であり、

ステップ a) 及び b) は、任意の順序で時間的に連続して行われる、プロセスに関する。

【0059】

ステップ a) における重合は、最初に投入されたモノマー m1 の特に 75 ~ 95 mol%、好ましくは 85 ~ 95 mol%、より詳細には 86 ~ 92 mol% が反応又は重合するまで行われる。

30

【0060】

したがって、特に、ステップ b) における重合は、最初に投入されたモノマー m2 の 75 ~ 95 mol%、より詳細には 80 ~ 92 mol% が反応又は重合するまで行われる。

【0061】

モノマー m1 及び m2 の反応又はステップ a) 及び b) における重合の進行を、例えば、液体クロマトグラフィー、特に高速液体クロマトグラフィー (HPLC) によって、それ自体知られている方法で監視することができる。

【0062】

ステップ a) 及び b) においてモノマー m1 及び m2 を上に規定した反応率に到達するまで反応させると有利であることが分かった。さらに、ステップ a) 及び b) を、選択した順序に関わらず、互いの直後に実施すると有利である。これは、理想的には、ステップ a) 及び b) において重合反応を維持することが可能であることを意味する。

40

【0063】

本発明のプロセスは、例えば、ステップ a) においてモノマー m1 を溶媒 (例えば水) 中に導入し、次いでこれらを重合させることにより第 1 ブロック A を形成することによって実施することができる。モノマー m1 の所望の反応率 (例えば、75 ~ 95 mol%、より詳細には 80 ~ 92 mol% ; 上記参照) に到達したら、時間を空けず直ちに、ステップ b) においてモノマー m2 を添加して重合を継続させる。この場合、特に、既に形成されたブロック A 上にモノマー m2 が付加されることにより第 2 ブロック B が形成される。有利には、重合は、今度はモノマー m2 の所望の反応率 (例えば、75 ~ 95 mol%

50

、より詳細には 80 ~ 92 mol % ; 上記参照) に到達するまで継続される。こうすることにより、例えば、第 1 ブロック A と、それに連結した第 2 ブロック B とを含むジブロック共重合体が生成する。

【0064】

さらなる有利な実施形態によれば、ステップ a ) 及び / 又はステップ b ) において、少なくとも 1 種のさらなる重合性モノマー  $m_s$  が用いられる。この場合、この少なくとも 1 種のさらなる重合性モノマー  $m_s$  は、特に、モノマー  $m_1$  及び / 又はモノマー  $m_2$  と一緒に重合される。

【0065】

しかしながら、ステップ a ) 及びステップ b ) に加えて、少なくとも 1 種のさらなる重合性モノマー  $m_s$  を重合させるさらなるステップ c ) を提供することも可能である。これは、追加ブロック C を有するブロック共重合体を調製することが可能であることを意味する。特に、時間的観点では、ステップ c ) はステップ a ) 及びステップ b ) の間に実施される。したがって、追加ブロック C は、物理的にはブロック A 及びブロック B の間に配置される。

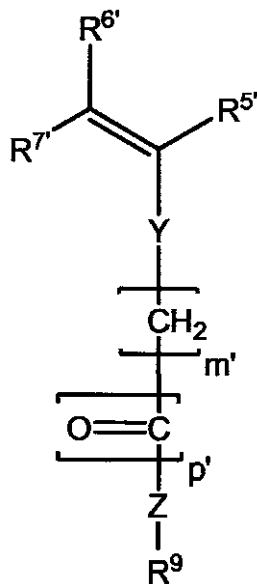
10

【0066】

少なくとも 1 種のさらなる重合性モノマー  $m_s$  は、それをブロック共重合体に組み込む方法とは無関係に、より詳細には、式 VI

【化 6】

20



(VI)

30

(式中、  
R<sup>5'</sup>、R<sup>6'</sup>、R<sup>7'</sup>、R<sup>9</sup>、m'、p'、Y 及び Z は上記と同義である)  
で表されるモノマーである。

40

【0067】

モノマー  $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_s$  及びさらなる任意のモノマーの有利な割合、比率及び実施形態は、モノマー単位 M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub> 及び M<sub>S</sub> に関連して既に上に述べた割合、比率、実施形態に対応する。

【0068】

少なくとも 1 種のさらなるモノマー  $m_s$  が、酢酸ビニル、スチレン、N - ビニルピロリドン及び / 又は (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキル、より詳細にはアクリル酸ヒドロキシエチルから選択される場合は特に有利である。

【0069】

50

ステップ a ) 及び / 又はステップ b ) における重合は、好ましくは水溶液中で行われる。より詳細には、ステップ a ) 及び b ) の両方における重合が水溶液中で行われる。それに対応して、ステップ c ) (このステップが実施される場合) も同様である。こうすることにより、ブロック共重合体の分散作用に好ましい影響をもたらされることが分かった。

【 0 0 7 0 】

しかしながら、他の溶媒 (例えば、エタノール) を用いることも可能である。

【 0 0 7 1 】

ステップ a ) 及び / 又は b ) における重合は、フリーラジカル重合、好ましくはリビングラジカル重合、より詳細には、可逆的付加開裂連鎖移動重合 ( R A F T ) により有利に行われる。したがって、このことはステップ c ) (このステップが実施される場合) にも当てはまる。

10

【 0 0 7 2 】

重合開始剤として、特に、ラジカル開始剤、好ましくはアゾ化合物及び / 又は過酸化物が用いられる。好適な過酸化物は、例えば、過酸化ジベンゾイル ( D B P O ) 、過酸化ジ - t e r t - ブチル及び過酸化ジアセチルからなる群から選択される。

【 0 0 7 3 】

特に有利な開始剤は、例えば、アゾビスイソブチロニトリル ( A I B N ) 又はアゾビスイソブチルアミジン ( A I B A ) 等のアゾ化合物である。しかしながら、特定の状況下においては、過硫酸ナトリウム又は次亜硝酸ジ - t e r t - ブチル等の他のラジカル開始剤を使用することもできる。

20

【 0 0 7 4 】

本願においては、ステップ a ) 及び / 又はステップ b ) において、ジチオエステル、ジチオカルバメート、トリチオカーボネート及びキサントゲン酸塩からなる群からの 1 種以上の代表的なものが好ましい。これらはいわゆる「 R A F T 試薬」であり、重合プロセスの制御を可能にするものである。これに対応して、このことはステップ c ) (このステップが実施される場合) にも当てはまる。

【 0 0 7 5 】

ステップ a ) 、ステップ b ) 及び / 又はステップ c ) における重合は、より詳細には、5 0 ~ 9 5 の範囲、特に 7 0 ~ 9 0 の範囲の温度で行われる。

【 0 0 7 6 】

不活性ガス雰囲気、例えば、窒素雰囲気下で実施すると有利である。

30

【 0 0 7 7 】

特に好ましい一プロセスにおいて、ステップ b ) はステップ a ) よりも先に実施される。

【 0 0 7 8 】

有利なプロセスによれば、ステップ b ) はステップ a ) よりも先に実施され、他の重合ステップは実施されない。こうすることにより、単にジブロック共重合体を得ることができる。

【 0 0 7 9 】

本発明のさらなる態様は、上述のブロック共重合体の、無機結合材組成物用の分散剤としての使用に関する。

40

【 0 0 8 0 】

ブロック共重合体は、特に、無機結合材組成物の流動化、減水及び / 又はワーカビリティ向上のために用いることができる。

【 0 0 8 1 】

ブロック共重合体は、より詳細には、無機結合材組成物のワーカビリティを長時間持続させるために使用することができる。

【 0 0 8 2 】

また、本発明は、少なくとも 1 種の上述のブロック共重合体を含む無機結合材組成物にさらに関する。

50

## 【0083】

無機結合材組成物は、少なくとも1種の無機結合材を含む。「無機結合材」という表現は、特に、水の存在下に水和反応により反応することによって固体水和物又は水和相を形成する結合材を表す。これは、例えば、水硬性結合材（例えば、セメント又は水硬性石灰）、潜在水硬性結合材（例えば、スラグ）、ポゾラン結合材（pozzolanic binder）（例えば、フライアッシュ）又は非水硬性結合材（石膏又は白色石灰（white lime））であってもよい。

## 【0084】

より詳細には、無機結合材又は結合材組成物は、水硬性結合材、好ましくはセメントを含む。セメントクリンカの割合が35wt%であるセメントが特に好ましい。より詳細には、セメントは、タイプCEM I、CEM II、CEM III、CEM IV又はCEM V（規格EN197-1に準拠）である。無機結合材全体に含まれる水硬性結合材の割合は、有利には、少なくとも5wt%、より詳細には少なくとも20wt%、好ましくは少なくとも35wt%、特に少なくとも65wt%である。さらなる有利な実施形態によれば、無機結合材は、95wt%の範囲まで水硬性結合材、より詳細にはセメント又はセメントクリンカからなる。

10

## 【0085】

しかしながら、無機結合材又は無機結合材組成物が他の結合材を含むか又は他の結合材からなる場合も有利となり得る。これらは特に、潜在水硬性結合材及び/又はポゾラン結合材である。好適な潜在水硬性及び/又はポゾラン結合材は、例えば、スラグ、フライアッシュ及び/又はシリカダストである。結合材組成物は、例えば、石灰石、微粉碎石英及び/又は顔料等の不活性物質を含むこともできる。有利な一実施形態において、無機結合材は、潜在水硬性及び/又はポゾラン結合材を5~95wt%、より詳細には5~65wt%、非常に好ましくは15~35wt%含む。有利な潜在水硬性及び/又はポゾラン結合材はスラグ及び/又はフライアッシュである。

20

## 【0086】

特に好ましい一実施形態において、無機結合材は、水硬性結合材、より詳細にはセメント又はセメントクリンカ並びに潜在水硬性及び/又はポゾラン結合材、好ましくはスラグ及び/又はフライアッシュを含む。この場合、潜在水硬性及び/又はポゾラン結合材の割合は、より好ましくは5~65wt%、より好ましくは15~35wt%であり、水硬性結合材は少なくとも35wt%、特に少なくとも65wt%存在する。

30

## 【0087】

無機結合材組成物は、好ましくはモルタル又はコンクリート組成物である。

## 【0088】

無機結合材組成物は、特に、水を加えて調製することができ、及び/又はワーカブルな無機結合材組成物である。

## 【0089】

無機結合材組成物の結合材に対する水の重量比は、好ましくは、0.25~0.7、より詳細には0.26~0.65、好ましくは0.27~0.60、特に0.28~0.55の範囲にある。

40

## 【0090】

ブロック共重合体は、有利には、結合材含有量を基準として0.01~10wt%、より詳細には0.1~7wt%又は0.2~5wt%の割合で使用される。この場合のブロック共重合体の割合は、ブロック共重合体自体を基準とする。したがって、溶液形態のブロック共重合体の場合、その固形分含有量に応じて決定される。

## 【0091】

本発明の追加的な態様は、ブロック共重合体を含む上述の無機結合材組成物を、水の添加後に完全に硬化させることによって得ることができる、成形品、より詳細には建造物の構成要素に関する。

## 【0092】

50

この構造物は、例えば、橋、建築物、トンネル、道路又は滑走路であってもよい。

【0093】

本発明のさらなる有利な実施形態は次に示す実施例から明らかになる。

【実施例】

【0094】

1. ポリマー調製例

1.1 ジブロック共重合体 P1 ( $n = 20$ ;  $M1 / M2 = 1$ ; RAFT)

RAFT重合によりジブロック共重合体 P1 を調製するために、環流冷却器、攪拌機、温度計及び不活性ガス導入管を備えた丸底フラスコに、50%メトキシ-ポリエチレングリコール<sub>1000</sub>メタクリレート ( $0.03 \text{ mol}$ ; 平均分子量:  $1000 \text{ g/mol}$ ; 約20エチレンオキシド単位/分子) 57.4 g 及び脱イオン水 18.4 g を装入した。反応混合物を激しく攪拌しながら 80 に加熱した。加熱中及び残りの反応時間にわたり、溶液中に不活性ガス ( $N_2$ ) を穏やかに通気した。

10

【0095】

次いでこの混合物に 4-シアノ-4-(チオベンゾイル)ペンタン酸 ( $0.85 \text{ mmol}$ ; RAFT 試薬) 273 mg を加えた。この物質が完全に溶解した後、AIBN ( $0.26 \text{ mmol}$ ; 開始剤) 42 mg を加えた。この時点から、HPLCにより反応率を定期的に確認した。

【0096】

反応率が、メトキシ-ポリエチレングリコールメタクリレートを基準として 80 mol % を超えたら直ちにメタクリル酸 2.33 g ( $0.03 \text{ mol}$ ) を反応混合物に加えた。混合物をさらに 4 時間反応させた後、放冷した。固形分含有量が約 40 wt % である透明でやや赤みがかった水溶液が生成した。メタクリル酸対メトキシ-ポリエチレングリコールメタクリレートのモル比は 1 である。

20

【0097】

1.2 ランダム重合体 P2 (比較例;  $n = 20$ ;  $M1 / M2 = 1$ ; RAFT)

比較のため、モノマーがランダム又は統計的に分布した第 2 重合体 P2 を調製した。この場合の手順は、初期投入分のメトキシ-ポリエチレングリコール 1000メタクリレートと一緒にメタクリル酸を含有させたことを除いて、重合体 P1 の調製 (前項) と同様にした。重合体 P2 の固形分含有量は同様に約 40 wt % である。

30

【0098】

1.3 ランダム重合体 P3 (比較例;  $n = 20$ ;  $M1 / M2 = 1$ ; PAE)

同じく比較目的で、モノマーをランダム又は統計的に分布させたさらなる重合体 P3 を調製した。但し、重合体 P3 の調製は、ポリマー類似エステル化 (PAE) により行った。この場合の手順は、基本的に、欧州特許第 1138697 B1 号明細書第 7 頁 20 行 ~ 第 8 頁 50 行及びその明細書の実施例に記載されている通りとした。具体的には、ポリメタクリル酸をメトキシ-ポリエチレングリコール<sub>1000</sub> (一端にメトキシ末端基を有する平均分子量  $1000 \text{ g/mol}$  のポリエチレングリコール; 約 20 エチレンオキシド単位/分子) でエステル化することにより、メタクリル酸単位対エステル基のモル比が 1 ( $M1 / M2 = 1$ ) になるようにした。重合体 P3 の固形分含有量は同様に約 40 wt % である。

40

【0099】

1.4 ジブロック共重合体 P4 ( $n = 9$ ;  $M1 / M2 = 1$ ; RAFT;  $H_2O$ )

メトキシ-ポリエチレングリコール<sub>1000</sub>メタクリレートではなく、対応する量のメトキシ-ポリエチレングリコール<sub>400</sub>メタクリレート (平均分子量:  $400 \text{ g/mol}$ ; 約 9 エチレンオキシド単位/分子) を使用したことを除いて、ジブロック共重合体 P1 と同様にジブロック共重合体 P4 を調製した。重合体 P4 の固形分含有量は同様に約 40 wt % である。

【0100】

1.5 ジブロック共重合体 P5 ( $n = 9$ ;  $M1 / M2 = 1$ ; RAFT; EtOH)

50

溶媒として水に替えて対応する量のエタノールを使用したことを除いて、ジブロック共重合体 P 4 と同様にジブロック共重合体 P 5 を調製した。重合体 P 5 の固形分含有量は同様に約 40 wt % である。

【 0 1 0 1 】

1 . 6 ジブロック共重合体 P 6 (  $n = 20$  ;  $M1 / M2 = 3$  ; R A F T )

使用するメタクリル酸及びメトキシ - ポリエチレングリコール<sub>1000</sub>メタクリレートの量を、同分子量のジブロック共重合体において、メタクリル酸対メトキシ - ポリエチレングリコールメタクリレートのモル比が 3 となるように適合させたことを除いて、ジブロック共重合体 P 6 をジブロック共重合体 P 1 と同様に調製した。重合体 P 6 の固形分含有量は約 40 wt % である。

10

【 0 1 0 2 】

1 . 7 ジブロック共重合体 P 7 (  $n = 9$  ;  $M1 / M2 = 3$  ; R A F T ;  $H_2O$  )

メトキシ - ポリエチレングリコール<sub>1000</sub>メタクリレートではなく、対応するメトキシ - ポリエチレングリコール<sub>400</sub>メタクリレート ( 平均分子量 :  $400 \text{ g / mol}$  ; 約 9 エチレンオキシド単位 / 分子 ) を使用したことを除いて、ジブロック共重合体 P 6 と同様にジブロック共重合体 P 7 を調製した。重合体 P 7 の固形分含有量は同様に約 40 wt % である。

【 0 1 0 3 】

1 . 8 ジブロック共重合体 P 8 (  $n = 9$  ;  $M1 / M2 = 3$  ; R A F T ; E t O H )

溶媒として水に替えて対応する量のエタノールを使用したことを除いて、ジブロック共重合体 P 7 と同様にジブロック共重合体 P 8 を調製した。重合体 P 6 の固形分含有量は同様に約 40 wt % である。

20

【 0 1 0 4 】

1 . 9 重合体の概要

次の表 1 に調製及び使用したポリマーの概要を示す。

【 0 1 0 5 】

【 表 1 】

表 1: 調製したポリマー

30

No.	構造	n	M1/M2	溶媒	調製法
P1	ジブロック	20	1	水	RAFT
P2	ランダム	20	1	水	RAFT
P3	ランダム	20	1	水	PAE
P4	ジブロック	9	1	水	RAFT
P5	ジブロック	9	1	エタノール	RAFT
P6	ジブロック	20	3	水	RAFT
P7	ジブロック	9	3	水	RAFT
P8	ジブロック	9	3	エタノール	RAFT

40

【 0 1 0 6 】

2 . モルタル混合物

2 . 1 調製

試験目的で使用したモルタル混合物は、表 2 に示す乾燥組成物を有する。

【 0 1 0 7 】

## 【表 2】

表 2: モルタル混合物の乾物組成

成分	量 [g]
セメント (CEM I 42.5 N; Normo 4; Holcim, Switzerland より入手可能)	750 g
石灰石粉	141 g
砂 0~1 mm	738 g
砂 1~4 mm	1107 g
砂 4~8 mm	1154 g

10

## 【0108】

モルタル混合物を調製するために、砂、石灰石粉及びセメントをホバート型ミキサーで1分間乾式混合した。表3に記載した量の混練水を30秒間で混合した後、各ポリマー（表3参照）を添加し、混合を2.5分間継続した。湿式混合時間は、各場合において計3分間継続させた。

20

## 【0109】

## 2.2 モルタル試験

ポリマーの分散作用を決定するために、フレッシュモルタル混合物のフロー値（ABM）を各場合において様々な時間で測定した。モルタルのフロー値（ABM）はEN 1015-3に従い測定した。

## 【0110】

さらに、無機結合材組成物の水和挙動に与えるポリマーの効果を、水を混合した後のモルタル混合物の経時的な温度プロファイルを測定することにより確認した。温度測定は、温度検出器として熱電対を使用し、断熱条件下に従来法で行った。試料は全て同一条件で測定した。ここでは、固化時間の目安として、モルタル混合物を調製してから、誘導期又は休止期の後に最高温度に到達するまでに経過した時間 [  $t(T_M)$  ] を採用する（図1参照）。

30

## 【0111】

## 3. モルタル試験の結果

表3に、実施したモルタル試験（T1～T12）の概要及びこの試験で得られた結果を示す。試験Rは、比較目的でポリマーを添加せずに実施したブランク試験である。

## 【0112】

【表 3】

表 3: モルタルの試験結果

No.	ポリマー	添加量 [wt%]	w/c <sup>**</sup>	ABM <sup>#</sup> [mm]				t (TM) [時間:分]
				0 分後	30 分後	60 分後	90 分後	
R	-	-		< 120	n.m.	n.m.	n.m.	-
T1	P1	0.5	0.435	179	150	146	139	8:51
T2	P2	0.5	0.435	126	116	n.m.	n.m.	10:10
T3	P3	0.5	0.435	128	124	121	n.m.	10:08
T4	P1	0.6	0.450	233	226	205	193	-
T5	P2	0.6	0.450	132	125	123	n.m.	-
T6	P3	0.6	0.450	136	130	130	127	-
T7	P1	0.5	0.450	225	148	131	n.m.	-
T8	P4	0.5	0.450	145	129	n.m.	n.m.	-
T9	P5	0.5	0.450	131	134	n.m.	n.m.	-
T10	P6	0.5	0.450	225	224	207	179	-
T11	P7	0.5	0.450	150	134	n.m.	n.m.	-
T12	P8	0.5	0.450	131	124	n.m.	n.m.	-

n.m. = 測定不可

\* = セメント含有量を基準としたポリマー溶液の重量比

\*\* = セメントに対する水の重量比

# = EN 1015-3 に準拠するフロー値。時間「0 分」は、モルタル試料を作製した直後に 1 回目の測定を行ったことに相当する。

## 【0113】

試験 T1 ~ T3 を比較すると、ジブロック構造をベースとする重合体 P1、並びにランダム構成を有すること以外は類似の重合体 P2 及び P3 では、同一条件下で達成される流動化効果は重合体 P1 の方が高く、かつ長時間持続することが分かる。添加量及び含水量を増加して行った比較試験 T4 ~ T6 も同じパターンの結果が得られた。

## 【0114】

さらに、重合体 P1 を用いた場合は、わずか 8 時間 51 分で最大温度に到達するが、他の 2 種類の重合体 P2 及び P3 を用いた場合は、それよりも約 1 時間 20 分遅れてようやく最大温度に到達する。したがって、水和プロファイル及び凝結における遅延という観点では、重合体 P1 の方が有利である。

## 【0115】

試験 T7 及び T8 においては、より長い側鎖を有する、すなわち「n」値 (= モノマー単位 M2 におけるエチレンオキシド単位の数; P1 の場合は n = 20) がより大きい重合体 P1 の方が、これよりもはるかに短い側鎖 (n = 9) を有する重合体 P4 よりも、流動化効果という点で有利であることが明らかである。さらに、試験 T8 及び T9 を比較すると、重合時の溶媒として水 (H<sub>2</sub>O) を使用した方が、エタノールを使用するよりも有利であることが明らかである。

## 【0116】

試験 T10 ~ T12 において使用された重合体 P6 ~ P8 に関してもやはりこれに対応する結果が見られる。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 7 】

さらに試験 T 7 及び T 1 0 の比較から、M 1 / M 2 比 = 3 である重合体 P 6 の流動化効果は、初期的には、M 1 / M 2 比 = 1 である重合体 P 1 とほぼ同程度であるが、時間が経過した後は重合体 P 1 よりも有効に維持できると結論づけることができる。

【 0 1 1 8 】

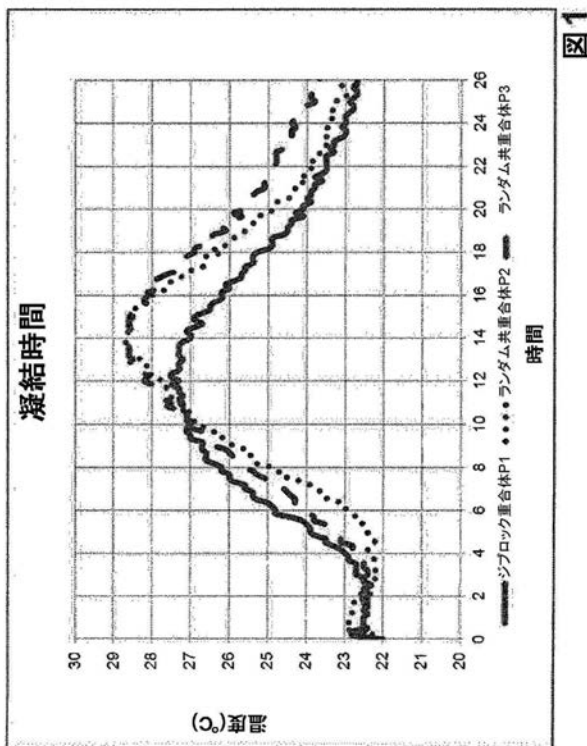
したがって、ここに示した結果から、本発明のポリマーが様々な点で公知のポリマーよりも有利であると結論づけられる。特に、本発明のポリマーを用いることにより、添加量が比較的少なくても、高い分散作用及び流動化効果を達成することができ、比較的長時間にわたりその効果を実施に有利な水準で維持することもできる。さらに、本発明のポリマーは、遅延の問題に関しても非常に有利である。

10

【 0 1 1 9 】

しかしながら、上述の実施形態は単なる例示であり、本発明の範囲内で必要に応じて修正し得ることを理解すべきである。

【 図 1 】



【手続補正書】

【提出日】平成28年10月6日(2016.10.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0119

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0119】

しかしながら、上述の実施形態は単なる例示であり、本発明の範囲内で必要に応じて修正し得ることを理解すべきである。

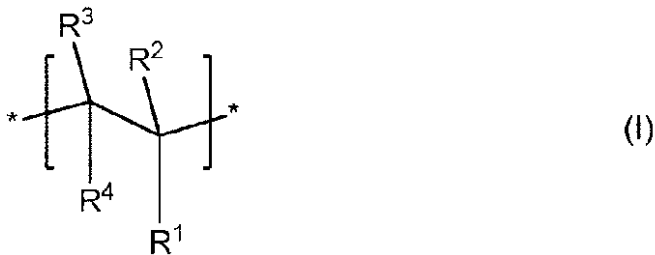
本発明の態様としては、以下を挙げることができる：

《態様1》

ブロック共重合体、特に、無機結合材組成物用の分散剤として使用するためのブロック共重合体であって、少なくとも1種の第1ブロックA及び少なくとも1種の第2ブロックBを含み、

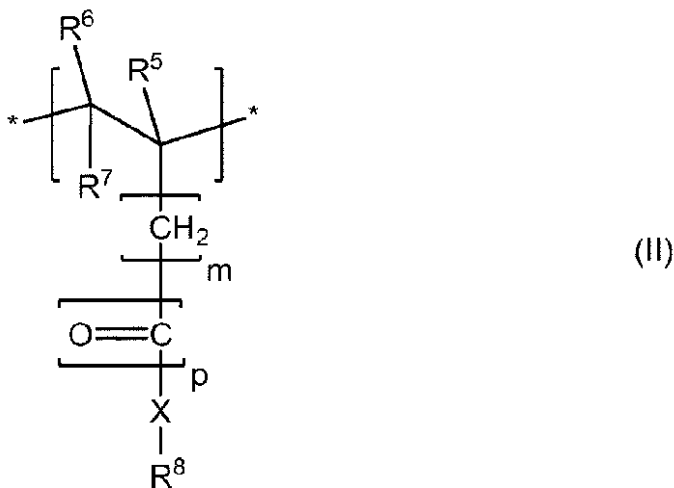
前記第1ブロックAが、以下の式Iで表されるモノマー単位M1を有し：

【化1】



かつ、前記第2ブロックBが、以下の式IIで表されるモノマー単位M2を含み：

【化2】



{ 式中、

$R^1$  は、それぞれ互いに独立に、 $-COOM$ 、 $-SO_2-OM$ 、 $-O-PO(OM)_2$  及び/又は  $-PO(OM)_2$  であり、

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  は、それぞれ互いに独立に、H又は1～5個の炭素原子を有するアルキル基であり、

$R^4$  及び  $R^7$  は、それぞれ互いに独立に、H、 $-COOM$ 又は1～5個の炭素原子を有するアルキル基であるか、あるいは

$R^1$  が  $R^4$  と一緒に環を形成して  $-CO-O-CO-$  となり、

M は、それぞれ互いに独立に、 $H^+$ 、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、二価若しくは三価の金属イオン、アンモニウムイオン又は有機アンモニウム基であり、

m は、0、1 又は 2 であり、

p は、0 又は 1 であり、

X は、それぞれ互いに独立に、 $-O-$  又は  $-NH-$  であり、

$R^8$  は、式  $-[AO]_n-R^a$  の基である

(式中、A は、 $C_2 \sim C_4$  アルキレンであり、 $R^a$  は、H 又は  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基、シクロヘキシル基若しくはアルキルアリアル基であり、及び n は、 $2 \sim 250$ 、より詳細には  $10 \sim 200$  である)

ここで、前記第 1 ブロック A 中に存在するモノマー単位 M 2 の随意の割合は、前記第 1 ブロック A における前記モノマー単位 M 1 全体を基準として 25 mol % 未満、より詳細には 10 mol % 以下であり、前記第 2 ブロック B 中に存在するモノマー単位 M 1 の随意の割合は、前記第 2 ブロック B における前記モノマー単位 M 2 全体を基準として 25 mol % 未満、より詳細には 10 mol % 以下である、ブロック共重合体。

《態様 2》

前記少なくとも 1 種の第 1 ブロック A が、 $5 \sim 70$  個、より詳細には  $7 \sim 40$  個、好ましくは  $10 \sim 25$  個のモノマー単位 M 1 を含むこと、及び / 又は前記少なくとも 1 種の第 2 ブロック B が、 $5 \sim 70$  個、より詳細には  $7 \sim 40$  個、好ましくは  $10 \sim 25$  個のモノマー単位 M 2 を含むことを特徴とする、態様 1 に記載のブロック共重合体。

《態様 3》

前記第 1 ブロック A が、 $25 \sim 35$  個のモノマー単位 M 1 を含むこと、及び / 又は前記少なくとも 1 種の第 2 ブロック B が、 $10 \sim 20$  個のモノマー単位 M 2 を含むことを特徴とする、態様 1 又は 2 に記載のブロック共重合体。

《態様 4》

前記モノマー単位 M 2 に対する前記モノマー単位 M 1 のモル比が、 $0.5 \sim 6$ 、より詳細には  $0.7 \sim 4$ 、好ましくは  $0.9 \sim 3.8$ 、より好ましくは  $1.0 \sim 3.7$  又は  $2 \sim 3.5$  の範囲にあることを特徴とする、態様 1  $\sim$  3 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

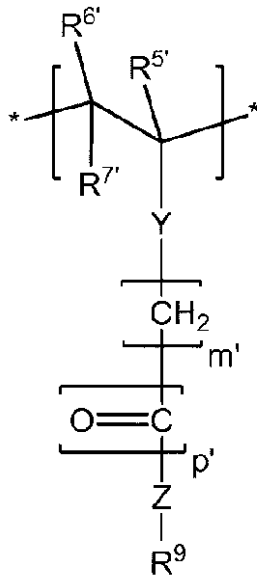
《態様 5》

前記第 1 ブロック A が、前記第 1 ブロック A における含まれるモノマー単位全体を基準として、少なくとも 20 mol %、より詳細には少なくとも 50 mol %、特に少なくとも 75 mol %、特に少なくとも 90 mol % の範囲で、前記式 I で表されるモノマー単位 M 1 からなること、及び / 又は前記第 2 ブロック B が、前記第 2 ブロック B におけるモノマー単位全体を基準として、少なくとも 20 mol %、より詳細には少なくとも 50 mol %、特に少なくとも 75 mol %、特に少なくとも 90 mol % の範囲で、前記式 I で表されるモノマー単位 M 2 からなることを特徴とする、態様 1  $\sim$  4 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

《態様 6》

特に、以下の式 III で表されるモノマー単位である、少なくとも 1 種のさらなるモノマー単位 M 5 を含むことを特徴とする、態様 1  $\sim$  5 のいずれか一項に記載のブロック共重合体：

## 【化 3】



(III)

(式中、

$R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $m'$ 及び $p'$ は、態様1に記載の $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $m$ 及び $p$ と同義であり、

$Y$ は、それぞれ互いに独立に、化学結合又は $-O-$ であり、

$Z$ は、それぞれ互いに独立に、化学結合、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、

$R^9$ は、それぞれ互いに独立に、それぞれ1～20個のC原子を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルアリアル基、アリアル基、ヒドロキシアルキル基又はアセトキシアルキル基である)。

《態様7》

$R^1$ が $COOM$ であり； $R^2$ 及び $R^5$ が、互いに独立に、 $H$ 、 $-CH_3$ 又はこれらの混合物であり； $R^3$ 及び $R^6$ が、互いに独立に、 $H$ 又は $-CH_3$ 、好ましくは $H$ であり； $R^4$ 及び $R^7$ が、互いに独立に、 $H$ 又は $-COOM$ 、好ましくは $H$ であり；かつ $X$ は、モノマー単位 $M_2$ 全体の少なくとも75mol%、より詳細には少なくとも90mol%、特に少なくとも99mol%について、 $-O-$ であることを特徴とする、態様1～6のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

《態様8》

$n = 10 \sim 150$ 、より詳細には $n = 15 \sim 100$ 、好ましくは $n = 17 \sim 70$ 、特に $n = 19 \sim 45$ であることを特徴とする、態様1～7のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

《態様9》

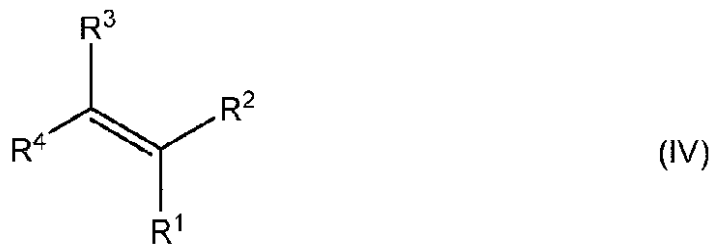
ブロックA及びブロックBからなるジブロック共重合体であることを特徴とする、態様1～8のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

《態様10》

態様1～9のいずれか一項に記載のブロック共重合体を調製するための方法であって、

a) 以下の式IVで表されるモノマー $m_1$ を重合するステップと

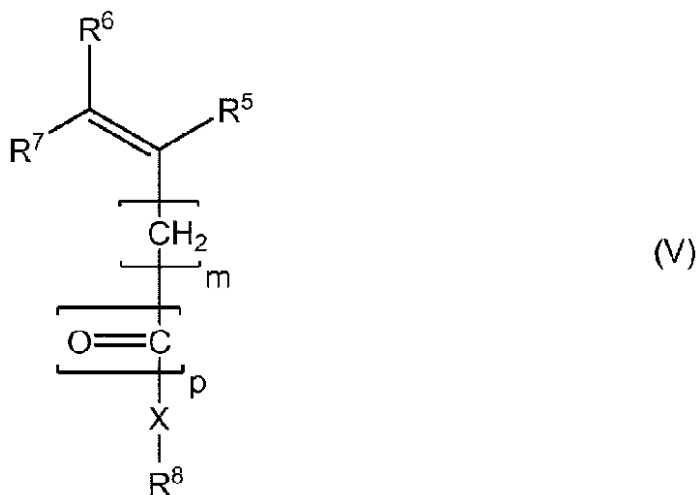
【化 4】



加えて、

b) 以下の式 V で表されるモノマー m<sub>2</sub> を重合するステップとを含み：

【化 5】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、m、p 及び X は、態様 1 に記載のものと同義である)、

ステップ a) において、存在するモノマー m<sub>2</sub> の随意の割合が、前記モノマー m<sub>1</sub> を基準として 25 mol% 未満、より詳細には 10 mol% 以下であり、及びステップ b) において、存在するモノマー m<sub>1</sub> の随意の割合が、前記モノマー m<sub>2</sub> を基準として 25 mol% 未満、より詳細には 10 mol% 以下であり、

前記ステップ a) 及び b) が、随意の順序で時間的に連続して行われる、方法。

《態様 11》

前記重合が、可逆的付加開裂連鎖移動重合 (RAFT) により達成されることを特徴とする、態様 10 に記載の方法。

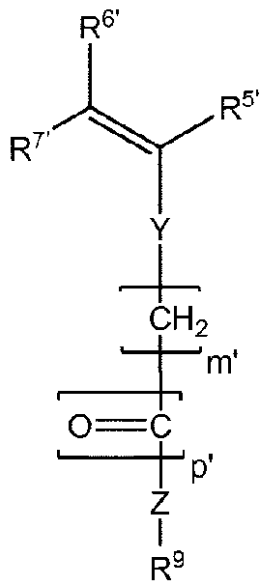
《態様 12》

ステップ a) における前記重合が、最初に投入された前記モノマー m<sub>1</sub> の 75 ~ 95 mol%、より詳細には 80 ~ 92 mol% が反応若しくは重合するまで行われることを特徴とし、及び / 又はステップ b) における前記重合が、最初に投入された前記モノマー m<sub>2</sub> の 75 ~ 95 mol%、より詳細には 80 ~ 92 mol% が反応若しくは重合するまで行われることを特徴とする、態様 10 又は 11 に記載の方法。

《態様 13》

ステップ a) において、及び / 又はステップ b) において、少なくとも 1 種のさらなる重合性モノマー m<sub>s</sub> が存在し、前記少なくとも 1 種のさらなる重合性モノマー m<sub>s</sub> は、より詳細には、以下の式 VI で表されるモノマーであることを特徴とする、態様 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法：

【化 6】



(VI)

(式中、  
 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^9$ 、 $m'$ 、 $p'$ 、 $Y$ 及び $Z$ は態様15と同義である)。

《態様14》

無機結合材組成物用の分散剤としての、より詳細には、無機結合材組成物の、好ましくはモルタル又はコンクリート組成物の、流動化、減水及び/又はワーカビリティ延長のための、態様1~9のいずれか一項に記載のブロック共重合体の使用。

《態様15》

態様1~14のいずれか一項に記載の少なくとも1種のブロック共重合体を含む、無機結合材組成物、より詳細にはモルタル又はコンクリート組成物。

《態様16》

態様15に記載の無機結合材組成物を、水の添加後に完全に硬化させることによって得ることができる、成形品、より詳細には建造物の構成要素。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

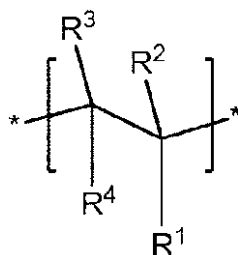
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種の第1ブロックA及び少なくとも1種の第2ブロックBを含み、  
 前記第1ブロックAが、以下の式Iで表されるモノマー単位M1を有し：

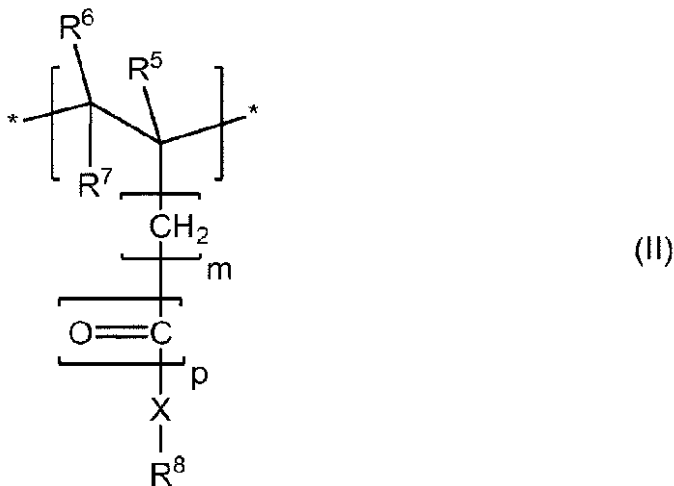
【化7】



(I)

かつ、前記第2ブロックBが、以下の式IIで表されるモノマー単位M2を含み：

## 【化 8】



{ 式中、

$R^1$  は、それぞれ互いに独立に、 $-COOM$ 、 $-SO_2-OM$ 、 $-O-PO(OM)_2$  及び / 又は  $-PO(OM)_2$  であり、

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  は、それぞれ互いに独立に、 $H$  又は 1 ~ 5 個の炭素原子を有するアルキル基であり、

$R^4$  及び  $R^7$  は、それぞれ互いに独立に、 $H$ 、 $-COOM$  又は 1 ~ 5 個の炭素原子を有するアルキル基であるか、あるいは

$R^1$  が  $R^4$  と一緒に環を形成して  $-CO-O-CO-$  となり、

$M$  は、それぞれ互いに独立に、 $H^+$ 、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、二価若しくは三価の金属イオン、アンモニウムイオン又は有機アンモニウム基であり、

$m$  は、0、1 又は 2 であり、

$p$  は、0 又は 1 であり、

$X$  は、それぞれ互いに独立に、 $-O-$  又は  $-NH-$  であり、

$R^8$  は、式  $-[AO]_n-R^a$  の基である

( 式中、 $A$  は、 $C_2 \sim C_4$  アルキレンであり、 $R^a$  は、 $H$  又は  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基、シクロヘキシル基若しくはアルキルアール基であり、及び  $n$  は、2 ~ 250 である ) }

ここで、前記第 1 ブロック A 中に存在するモノマー単位  $M_2$  の随意の割合は、前記第 1 ブロック A における前記モノマー単位  $M_1$  全体を基準として 25 mol % 未満、より詳細には 10 mol % 以下であり、前記第 2 ブロック B 中に存在するモノマー単位  $M_1$  の随意の割合は、前記第 2 ブロック B における前記モノマー単位  $M_2$  全体を基準として 25 mol % 未満、より詳細には 10 mol % 以下である、ブロック共重合体。

## 【請求項 2】

前記少なくとも 1 種の第 1 ブロック A が、5 ~ 70 個のモノマー単位  $M_1$  を含むこと、及び / 又は前記少なくとも 1 種の第 2 ブロック B が、5 ~ 70 個のモノマー単位  $M_2$  を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のブロック共重合体。

## 【請求項 3】

前記第 1 ブロック A が、25 ~ 35 個のモノマー単位  $M_1$  を含むこと、及び / 又は前記少なくとも 1 種の第 2 ブロック B が、10 ~ 20 個のモノマー単位  $M_2$  を含むことを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のブロック共重合体。

## 【請求項 4】

前記モノマー単位  $M_2$  に対する前記モノマー単位  $M_1$  のモル比が、0.5 ~ 6の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

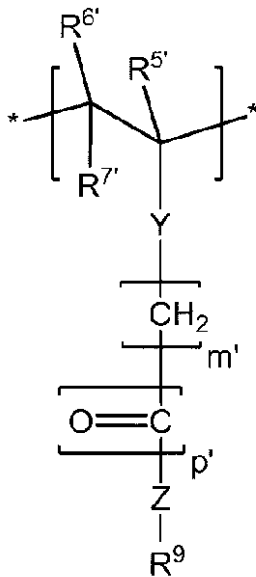
## 【請求項 5】

前記第 1 ブロック A が、前記第 1 ブロック A における含まれるモノマー単位全体を基準として、少なくとも 20 mol % の範囲で、前記式 I で表されるモノマー単位 M 1 からなること、及び/又は前記第 2 ブロック B が、前記第 2 ブロック B におけるモノマー単位全体を基準として、少なくとも 20 mol % の範囲で、前記式 II で表されるモノマー単位 M 2 からなることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

## 【請求項 6】

以下の式 III で表されるモノマー単位である、少なくとも 1 種のさらなるモノマー単位 M 5 を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のブロック共重合体：

## 【化 9】



(III)

(式中、

$R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $m'$  及び  $p'$  は、請求項 1 に記載の  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $m$  及び  $p$  と同義であり、

$Y$  は、それぞれ互いに独立に、化学結合又は  $-O-$  であり、

$Z$  は、それぞれ互いに独立に、化学結合、 $-O-$  又は  $-NH-$  であり、

$R^9$  は、それぞれ互いに独立に、それぞれ 1 ~ 20 個の C 原子を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルアリアル基、アリアル基、ヒドロキシアルキル基又はアセトキシアルキル基である)。

## 【請求項 7】

$R^1$  が  $COOM$  であり； $R^2$  及び  $R^5$  が、互いに独立に、 $H$ 、 $-CH_3$  又はこれらの混合物であり； $R^3$  及び  $R^6$  が、互いに独立に、 $H$  又は  $-CH_3$  であり； $R^4$  及び  $R^7$  が、互いに独立に、 $H$  又は  $-COOM$  であり；かつ  $X$  は、モノマー単位 M 2 全体の少なくとも 75 mol % について、 $-O-$  であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

## 【請求項 8】

$n = 10 \sim 150$  であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

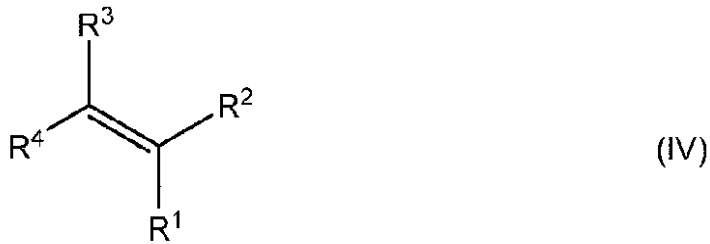
## 【請求項 9】

ブロック A 及びブロック B からなるジブロック共重合体であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

## 【請求項 10】

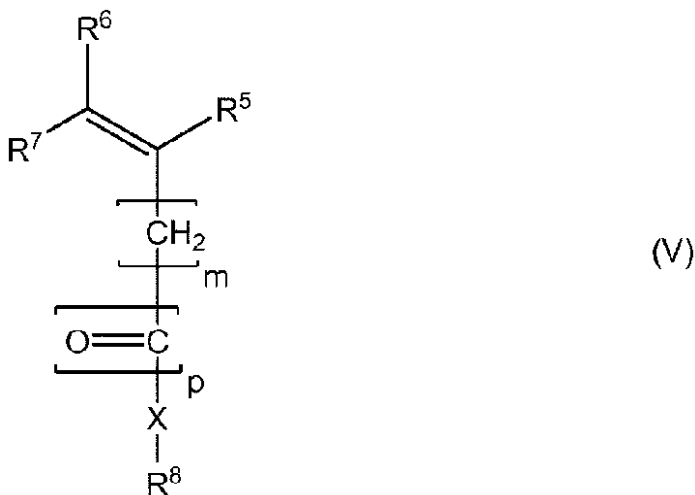
請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のブロック共重合体を調製するための方法であって、

- a) 以下の式 IV で表されるモノマー m 1 を重合するステップと  
【化 1 0】



加えて、

- b) 以下の式 V で表されるモノマー m 2 を重合するステップとを含み：  
【化 1 1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $m$ 、 $p$  及び  $X$  は、請求項 1 に記載のものと同義である)、

ステップ a) において、存在するモノマー m 2 の随意の割合が、前記モノマー m 1 を基準として 25 mol % 未満であり、及びステップ b) において、存在するモノマー m 1 の随意の割合が、前記モノマー m 2 を基準として 25 mol % 未満であり、

前記ステップ a) 及び b) が、随意の順序で時間的に連続して行われる、方法。

【請求項 1 1】

前記重合が、可逆的付加開裂連鎖移動重合 (RAFT) により達成されることを特徴とする、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

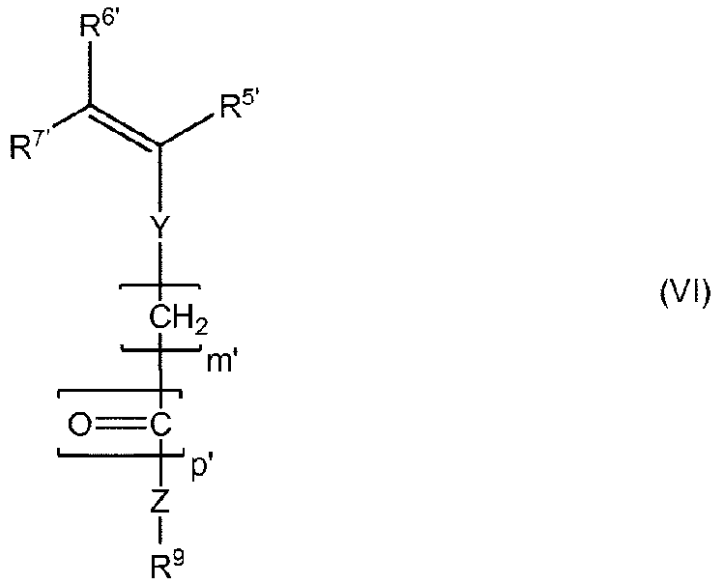
ステップ a) における前記重合が、最初に投入された前記モノマー m 1 の 75 ~ 95 mol % が反応若しくは重合するまで行われることを特徴とし、及び / 又はステップ b) における前記重合が、最初に投入された前記モノマー m 2 の 75 ~ 95 mol % が反応若しくは重合するまで行われることを特徴とする、請求項 1 0 又は 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

ステップ a) において、及び / 又はステップ b) において、少なくとも 1 種のさらなる重合性モノマー  $m_s$  が存在し、前記少なくとも 1 種のさらなる重合性モノマー  $m_s$  は、以下の式 VI で表されるモノマーであることを特徴とする、請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれか一

項に記載の方法：

【化 1 2】



(式中、

$R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^9$ 、 $m'$ 、 $p'$ 、 $Y$ 及び $Z$ は請求項6に記載のものと同義である)。

【請求項14】

無機結合材組成物用の分散剤としての請求項1～9のいずれか一項に記載のブロック共重合体の使用。

【請求項15】

請求項1～14のいずれか一項に記載の少なくとも1種のブロック共重合体を含む、無機結合材組成物。

【請求項16】

請求項15に記載の無機結合材組成物を完全に硬化させた、成形品。

【請求項17】

請求項15に記載の無機結合材組成物に水を添加させることによって硬化させることを含む、請求項16に記載の成形品の製造方法。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/056730
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08F293/00 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 C06F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/016668 A1 (DEGUSSA CONSTRUCTION CHEM GMBH [DE]; KRAUS ALEXANDER [DE]; HUEBSCH CHR) 26 February 2004 (2004-02-26) page 5, line 16 - page 8, line 6; claims 1-20; examples A, B, C -----	1-9, 14-16
X	WO 2009/140432 A2 (UNIV WASHINGTON [US]; PHASERX INC [US]; JOHNSON PAUL [US]; STAYTON PAT) 19 November 2009 (2009-11-19) figures 2, 4, 5; examples 1.1, 1.2 -----	1-13
X	FR 2 969 156 A1 (CHRYSO [FR]) 22 June 2012 (2012-06-22) claims 1-18 -----	1-9, 14-16
X	EP 1 767 555 A2 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 28 March 2007 (2007-03-28) claims 1-13 -----	1-9, 14-16
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/>
		See patent family annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  25 August 2015		Date of mailing of the international search report  01/09/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Madalinski, Maciej

3

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2015/056730

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 619 277 A1 (GRACE W R & CO [US]; NOF CORP [JP]) 12 October 1994 (1994-10-12) claims 1-10 -----	1-16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/056730

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2004016668	A1	26-02-2004	AU 2003266281 A1	03-03-2004
			DE 10237286 A1	26-02-2004
			EP 1529070 A1	11-05-2005
			ES 2528424 T3	09-02-2015
			JP 4399574 B2	20-01-2010
			JP 2005535758 A	24-11-2005
			US 2005228142 A1	13-10-2005
			WO 2004016668 A1	26-02-2004
WO 2009140432	A2	19-11-2009	AU 2009246332 A1	19-11-2009
			CA 2724472 A1	19-11-2009
			CN 102076328 A	25-05-2011
			EP 2296627 A2	23-03-2011
			JP 2011520901 A	21-07-2011
			KR 20110020804 A	03-03-2011
			US 2011142951 A1	16-06-2011
			WO 2009140432 A2	19-11-2009
FR 2969156	A1	22-06-2012	EP 2655448 A1	30-10-2013
			ES 2523127 T3	21-11-2014
			FR 2969156 A1	22-06-2012
			US 2013303663 A1	14-11-2013
			WO 2012084979 A1	28-06-2012
EP 1767555	A2	28-03-2007	CN 1939947 A	04-04-2007
			EP 1767555 A2	28-03-2007
			JP 4921905 B2	25-04-2012
			JP 5485959 B2	07-05-2014
			JP 2007119736 A	17-05-2007
			JP 2012036087 A	23-02-2012
			KR 20070035422 A	30-03-2007
			US 2007073022 A1	29-03-2007
			US 2011046269 A1	24-02-2011
EP 0619277	A1	12-10-1994	AT 174885 T	15-01-1999
			AU 691169 B2	14-05-1998
			AU 5919494 A	06-10-1994
			BR 9401392 A	06-06-1995
			CA 2120575 A1	06-10-1994
			CN 1096774 A	28-12-1994
			CN 1215034 A	28-04-1999
			DE 69415376 D1	04-02-1999
			DE 69415376 T2	12-05-1999
			EP 0619277 A1	12-10-1994
			ES 2125405 T3	01-03-1999
			HK 1014182 A1	02-06-2000
			JP 3420274 B2	23-06-2003
			JP H06305798 A	01-11-1994
			NZ 260195 A	27-02-1996
			PH 30178 A	21-01-1997
			SG 44571 A1	19-12-1997
			TW 241251 B	21-02-1995
			US 5432212 A	11-07-1995

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/056730

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C08F293/00 C04B24/26 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F C04B C06F		
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		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/016668 A1 (DEGUSSA CONSTRUCTION CHEM GMBH [DE]; KRAUS ALEXANDER [DE]; HUEBSCH CHR) 26. Februar 2004 (2004-02-26) Seite 5, Zeile 16 - Seite 8, Zeile 6; Ansprüche 1-20; Beispiele A, B, C -----	1-9, 14-16
X	WO 2009/140432 A2 (UNIV WASHINGTON [US]; PHASERX INC [US]; JOHNSON PAUL [US]; STAYTON PAT) 19. November 2009 (2009-11-19) Abbildungen 2, 4, 5; Beispiele 1.1, 1.2 -----	1-13
X	FR 2 969 156 A1 (CHRYSO [FR]) 22. Juni 2012 (2012-06-22) Ansprüche 1-18 -----	1-9, 14-16
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen 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
*E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
*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)		*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. August 2015		01/09/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Madalinski, Maciej

3

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2015/056730
---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 767 555 A2 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 28. März 2007 (2007-03-28) Ansprüche 1-13 -----	1-9, 14-16
A	EP 0 619 277 A1 (GRACE W R & CO [US]; NOF CORP [JP]) 12. Oktober 1994 (1994-10-12) Ansprüche 1-10 -----	1-16

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/056730

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004016668 A1	26-02-2004	AU 2003266281 A1	03-03-2004
		DE 10237286 A1	26-02-2004
		EP 1529070 A1	11-05-2005
		ES 2528424 T3	09-02-2015
		JP 4399574 B2	20-01-2010
		JP 2005535758 A	24-11-2005
		US 2005228142 A1	13-10-2005
		WO 2004016668 A1	26-02-2004
WO 2009140432 A2	19-11-2009	AU 2009246332 A1	19-11-2009
		CA 2724472 A1	19-11-2009
		CN 102076328 A	25-05-2011
		EP 2296627 A2	23-03-2011
		JP 2011520901 A	21-07-2011
		KR 20110020804 A	03-03-2011
		US 2011142951 A1	16-06-2011
		WO 2009140432 A2	19-11-2009
FR 2969156 A1	22-06-2012	EP 2655448 A1	30-10-2013
		ES 2523127 T3	21-11-2014
		FR 2969156 A1	22-06-2012
		US 2013303663 A1	14-11-2013
		WO 2012084979 A1	28-06-2012
EP 1767555 A2	28-03-2007	CN 1939947 A	04-04-2007
		EP 1767555 A2	28-03-2007
		JP 4921905 B2	25-04-2012
		JP 5485959 B2	07-05-2014
		JP 2007119736 A	17-05-2007
		JP 2012036087 A	23-02-2012
		KR 20070035422 A	30-03-2007
		US 2007073022 A1	29-03-2007
		US 2011046269 A1	24-02-2011
EP 0619277 A1	12-10-1994	AT 174885 T	15-01-1999
		AU 691169 B2	14-05-1998
		AU 5919494 A	06-10-1994
		BR 9401392 A	06-06-1995
		CA 2120575 A1	06-10-1994
		CN 1096774 A	28-12-1994
		CN 1215034 A	28-04-1999
		DE 69415376 D1	04-02-1999
		DE 69415376 T2	12-05-1999
		EP 0619277 A1	12-10-1994
		ES 2125405 T3	01-03-1999
		HK 1014182 A1	02-06-2000
		JP 3420274 B2	23-06-2003
		JP H06305798 A	01-11-1994
		NZ 260195 A	27-02-1996
		PH 30178 A	21-01-1997
		SG 44571 A1	19-12-1997
		TW 241251 B	21-02-1995
		US 5432212 A	11-07-1995

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100170874

弁理士 塩川 和哉

(72)発明者 ユルグ バイトマン

スイス国, ツェーハー - 8 6 0 6 グライフェンゼー, ミューラーピス 2 4

(72)発明者 ルーカス フルンツ

スイス国, ツェーハー - 8 3 0 5 ディートリコン, アウフビーゼンシュトラーセ 3 2

(72)発明者 イェルク ジンマーマン

スイス国, ツェーハー - 8 4 0 0 ビンタートゥール, ヨーナス フルラー シュトラーセ 1 0  
8

Fターム(参考) 4G112 MD02 MD03 MD04 MD05 PB31

4J026 HA11 HA19 HA22 HA29 HA32 HA38 HA48 HB11 HB32 HB45

HE01