

(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2015-535871

(P2015-535871A)

(43) 公表日 平成27年12月17日(2015.12.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 101/00</b> (2006.01)	CO8L 101/00	4G112
<b>CO8L 31/04</b> (2006.01)	CO8L 31/04	4J002
<b>CO4B 28/14</b> (2006.01)	CO4B 28/14	
<b>CO4B 24/26</b> (2006.01)	CO4B 24/26	G
<b>CO4B 28/04</b> (2006.01)	CO4B 24/26	H
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-534533 (P2015-534533)	(71) 出願人	590002035
(86) (22) 出願日	平成25年9月13日 (2013. 9. 13)		ローム アンド ハース カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成27年4月24日 (2015. 4. 24)		ROHM AND HAAS COMPAN Y
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/059571		アメリカ合衆国 19106-2399
(87) 国際公開番号	W02014/052033		ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ
(87) 国際公開日	平成26年4月3日 (2014. 4. 3)		ンディペンデンス モール ウェスト 1
(31) 優先権主張番号	61/707, 026		00
(32) 優先日	平成24年9月28日 (2012. 9. 28)	(71) 出願人	502141050
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
			エルシー
			アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
			, ミッドランド, ダウ センター 204
			0
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ドライミックス配合物における使用のための再分散性ポリマー粉末混合物

## (57) 【要約】

第1の再分散性ポリマー粉末が、摂氏60度以上のガラス転移温度およびASTM D 664に従う電位差滴定によって決定される0.1~8重量パーセントパーセントの範囲の酸レベルを有するコポリマーを有し、第2の再分散性ポリマー粉末が、酢酸ビニルエチレンコポリマー再分散性ポリマー粉末、および酢酸ビニルエチレンコポリマーとパーサティック酸のビニルエステルコポリマーとのブレンドのポリマー粉末から選択される、第1および第2の再分散性ポリマー粉末の混合物は、ポルトランドセメント、アルミナに富むセメント、および硫酸カルシウムをさらに含有するドライミックス配合物中の成分として有用である。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

第 1 および第 2 の再分散性ポリマー粉末を含む混合物であって、

a . 前記第 1 の再分散性ポリマー粉末は、摂氏 60 度以上のガラス転移温度および ASTM D 664 に従う電位差滴定によって決定される 0 . 1 ~ 8 重量パーセントの範囲の酸レベルを有するコポリマーを主に含むポリマー粒子を含み、

b . 前記第 2 の再分散性ポリマー粉末は、酢酸ビニルエチレンコポリマー再分散性ポリマー粉末、および酢酸ビニルエチレンコポリマーとパーサティック酸 ( v e r s a t i c a c i d ) のビニルエステルコポリマーとのブレンドのポリマー粉末から選択される、混合物。

10

**【請求項 2】**

ドライミックス配合物を形成するために、ポルトランドセメント、アルミナに富むセメント、および硫酸カルシウムをさらに含む、請求項 1 に記載の混合物。

**【請求項 3】**

第 1 および第 2 の再分散性ポリマー粉末の総重量に基づいて、10 重量パーセント以上 ~ 30 重量パーセント以下である前記第 1 の再分散性ポリマー粉末濃度をさらに特徴とする、請求項 1 または 2 のいずれか 1 項に記載の混合物。

**【請求項 4】**

共重合スチレンおよびイタコン酸を含有するコポリマーを主に含む前記第 1 の再分散性ポリマー粉末をさらに特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の乾燥混合物。

20

**【請求項 5】**

ASTM D 664 に従う電位差滴定によって決定される 0 . 5 ~ 1 . 5 重量パーセントの範囲の酸レベルを有する前記第 1 の再分散性ポリマー粉末をさらに特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の混合物。

**【請求項 6】**

コロイド安定剤を含まない前記第 1 の再分散性ポリマー粉末をさらに特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の混合物。

**【請求項 7】**

摂氏 80 度以上のガラス転移温度を有するコポリマーを主に含む粒子を含む前記第 1 の再分散性ポリマー粉末をさらに特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の混合物。

30

**【請求項 8】**

350 ~ 800 ナノメートルの範囲である体積平均粒径を有する前記第 1 の再分散性ポリマー粉末をさらに特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の混合物。

**【請求項 9】**

前記第 2 の再分散性ポリマー粉末が、酢酸ビニルエチレンコポリマー再分散性ポリマー粉末である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の混合物。

**【請求項 10】**

コアシェル再分散性ポリマー粉末を含まないことをさらに特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の混合物。

40

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、再分散性ポリマー粉末の混合物、ならびに本再分散性ポリマー粉末を含有するセメントのドライミックス配合物、特に、アルミナに富むセメントを含有するドライミックス配合物に関する。

**【背景技術】****【0002】**

ドライミックスセメント配合物 (または単に「ドライミックス配合物」) は、即時混合および使用可能な状態でセメント組成物を輸送および保管するために有益である。一般に

50

、ドライミックス配合物からのモルタルの調製は、水の添加を必要とするだけである。ドライミックス配合物は、多くの場合、そのドライミックス配合物を水と混合することによって調製されたモルタルの特性を改善するための再分散性ポリマー粉末（RDP）添加剤を含む。ドライミックス配合物において使用される一般的なRDP添加剤は、酢酸ビニルエチレン（VAE）コポリマーの再分散性粒子、およびVAEとパーサティック酸のビニルエステル（VeOVA）コポリマーとのブレンド（VAE/VeOVAコポリマー）である。これらの種類のポリマー添加剤は、モルタルの適用において、モルタルを形成するためにドライミックスが水中に分散される際の、および/または得られたモルタル内でポリマーネットワークを形成することにより得られたモルタルの強度および可撓性を増加させることによって、ドライミックスの作業特性を強化するために有用である。

10

**【0003】**

アルミナに富むセメントを含有するドライミックス配合物は、特に興味深い。アルミナに富むセメントは、ポルトランドセメントに対してより速い固化時間を提供する。アルミナに富むセメント配合物は、高品質セメントタイル接着剤（CTA）における、また防水膜、グラウト、およびセルフレベリング下敷き材における使用に特に望ましい。アルミナに富むセメントは、そのアルミナに富むセメントの総重量に基づいて、30重量パーセント（wt%）超、好ましくは40重量%以上、より好ましくは55重量%以上、および最も好ましくは70重量%以上のアルミナ（ $Al_2O_3$ ）含有量を含む。

**【0004】**

モルタル特性を改善し、モルタルの最終用途性能を強化することは、ドライミックス配合物の業界における持続的要望である。例えば、モルタルの稼働時間を増加させるために、より長い急速オープンタイムを有することが望ましい。また、モルタルの固化時間を減少させることにより、作業者が建設中にモルタルの適用から建設の次の段階により迅速に移れるようにし、生産性を改善することも望ましい。さらに、ドライミックス配合物に必要な水負荷を減少させることも望ましく、それは、最適なモルタル特性を実現するためにどれだけの水を必要とするかということに相当する。また、コロイド安定剤はモルタル特性の強化においてRDPの性能を妨げ得るため、ドライミックス配合物中にRDP添加剤とともに添加されるコロイド安定剤を最小化することも一般的に望ましい。

20

**【0005】**

同時に、ドライミックス配合物を、現在広く受け入れられている配合物にできる限り近い状態で保持することが望ましい。これは、費用を低く抑え、業界標準を依然として満たしていることを確認するために、広範な試験および認定を必要とし得る、現在の業界の慣行を劇的に変えることを回避するために望ましい。例えば、ドライミックスセメント配合物に関して現在優勢なRDP技術は、VAEおよびVAE/VeOVAコポリマーに基づく。また、より低い濃度のアルミナに富むセメントを有する、アルミナに富むセメントの利益を実現することも望ましい。

30

**【発明の概要】****【0006】**

本発明は、1つまたは2つ以上の上述の所望される特徴を有し、上述の所望される特徴のすべてを提供することができるモルタルを生成するドライミックス配合物の形成において特に有用な再分散性ポリマー粉末（RDP）の混合物を提供する。つまり、RDPの混合物は、VAEまたはVAE/VeOVAコポリマーのみのRDPを含有するドライミックス配合物を超える以下の改善点のうち1つ以上を有するドライミックス配合物を提供する：より長い急速オープンタイムを有するモルタル、減少された固化時間を有するモルタル、最適な特性のために必要なより低い必要水負荷を有するドライミックス、およびコロイド安定剤を含まないRDPを含有するドライミックス。驚くべきことに、本発明のドライミックス配合物は、単なるVAEまたはVAE/VeOVA RDPの代わりに、液滴として、別のRDPと組み合わせたVAEおよびVAE/VeOVAから選択されるコポリマーのRDPを含有する。

40

**【0007】**

50

驚くべきことに、特に高いガラス転移温度およびカルボキシル化レベルを有する RDP ならびに VAE または VAE / Ve o VA コポリマーの RDP の RDP 混合物は、ドライミックス配合物に含まれるとき、VAE のみ、または VAE / Ve o VA コポリマー単体の RDP を含有するドライミックスを超える前述の所望される改善点のうちの一つ以上を有するモルタルを生成するドライミックスをもたらす。

#### 【0008】

第1の態様において、本発明は、第1および第2の再分散性ポリマー粉末を含む混合物であり、(a)第1の再分散性ポリマー粉末は、摂氏60度以上のガラス転移温度および ASTM D664 に従う電位差滴定によって決定される0.1~8重量パーセントの範囲の酸レベルを有するコポリマーを主に含むポリマー粒子を含み、(b)第2の再分散性

10

#### 【0009】

本発明の混合物は、例えば、セメントタイル接着剤、グラウト、防水膜、亀裂分離膜、修復モルタル、およびセルフレベリング下敷き材として有用なモルタルを調製するために有用である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0010】

「ASTM」は、ASTM International を指し、ASTM によって公表された番号によって試験方法を指定するために使用される。「ANSI」は、American National Standards Institute を指す。「ISO」は、International Organization for Standardization を指し、ISO 試験方法番号を特定するために使用される。試験番号は、日付によって(例えば、試験番号の後にハイフンで結んだ接尾辞を使用して)特に指定されない限り、本文書の優先日に先行して発表された最近の試験を指す。「複数」は、2つ以上を意味する。「および/または」は、「および、または代替として」を意味する。すべての範囲は、別途指示がない限り、終点を含む。有機化合物を特定するとき、下付き数字を有する「C」の指定は、その有機化合物中の炭素原子数を指す。「ポリマー」

20

30

#### 【0011】

本発明は、摂氏60度( )以上、好ましくは80 以上、より好ましくは100 以上のガラス転移温度(Tg)を有するコポリマーを主に含むポリマー粒子を含む、第1の RDP を含む。第1の再分散性ポリマー粉末主要コポリマーの Tg に関して、既知の技術的上限は存在しない。しかしながら、200 以下の Tg を有することがコポリマーの典型である。コポリマー単体を調製し、そのコポリマーの Tg を測定することによって、コ

40

#### 【0012】

第1の RDP は、前述の Tg を有するコポリマー(つまり「高 Tg コポリマー」)を「主に」含む。それは、第1の再分散性ポリマー粉末中のポリマーの50重量パーセント(wt%)超、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上、さらにより好ましくは80重量%以上、なおより好ましくは90重量%以上、およびあるいは100重量%が、高 Tg コポリマーであることを意味する。

#### 【0013】

第1の RDP の高 Tg コポリマーは、0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上

50

であり、同時に8重量%以下、好ましくは5重量%以下、およびより好ましくは3重量%以下、およびさらにより好ましくは1.5重量%以下の酸レベル(「カルボキシル化レベル」またはカルボキシル化の量としても既知である)を有する。酸レベルとは、コポリマーを形成するように共重合されたモノマーの総重量に対するコポリマーに共重合されたカルボン酸部分の重量パーセントを指す。ASTM D664に従う電位差滴定によって酸レベルを決定する。溶媒で粒子を膨張させ、強塩基とともに存在するすべての酸基(水酸化ナトリウム等)を中和する。次いで、電位差滴定法を使用して、粒子を滴定する。

【0014】

酸モノマーおよび/または無水モノマーをコポリマーに共重合することによって、カルボン酸部分を高Tgコポリマーに導入する。高Tgコポリマー中の好適な酸モノマーには、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸が挙げられる。好適な無水物モノマーには、イタコン酸無水物、アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物、およびマレイン酸無水物が挙げられる。望ましくは、高Tgコポリマーは、共重合イタコン酸を含み、唯一の共重合された酸モノマーとしてイタコン酸を含み得る。イタコン酸は、他の酸よりも粒子の表面上のより多くの酸性官能基の位置付けを促進する。

10

【0015】

第1の再分散性ポリマー粉末の高Tgコポリマーは、望ましくは、スチレンコポリマーである。つまり、高Tgコポリマーは、望ましくは、共重合スチレンモノマーを含有する。望ましくは、スチレンモノマーは、スチレンである。好ましくは、スチレンモノマーは、スチレンである。望ましくは、高Tgコポリマーは、スチレンおよびカルボン酸モノマーのコポリマーであり、それは好ましくはイタコン酸を含むか、あるいはイタコン酸からなる。

20

【0016】

第1の再分散性ポリマー粉末の高Tgコポリマーはまた、あるいは代替として、メチルメタクリル酸および/またはtert-ブチルメタクリル酸等のアクリルモノマーを含み得る。例えば、高Tgコポリマーは、スチレンおよびアクリルモノマーの両方を含み得るか、スチレンモノマーを含み、アクリルモノマーを含み得ないか、またはアクリルモノマーを含み、スチレンモノマーを含み得ない。

【0017】

高Tgコポリマーのために選択されるモノマーの比率は、結果として得られるコポリマーが、前述のTgおよび酸レベル内に含まれるTgおよび酸レベルを有するようなものである。

30

【0018】

第1のRDPは、望ましくは、300~5,000ナノメートル(nm)の範囲の平均粒径を有する。望ましくは、第1のRDPは、350nm以上、好ましくは400nm以上、および同時に、望ましくは、800nm以下、および好ましくは500nm以下の平均粒径を有する。0.1グラムのRDPを10ミリリットルの水に添加し、1分間渦流混合を行うことによりRDPを脱イオン水中に分散することによって、RDPの平均粒径を決定し、次いで、ISO13320-2009に従って、Beckman Coulter LS 13320 Series Laser Diffraction Particle Size Analyzerを使用して、レーザー回折によって平均粒径を決定する。特に明記しない限り、「平均粒径」は、体積平均粒径を指す。

40

【0019】

第1のRDPは、まず水性媒体中にポリマー粒子の分散を形成し、次いで、その分散を噴霧乾燥し、ポリマー粒子をRDPとして単離することによって、調製され得る。興味深いことに、および有利に、第1のRDPは、そのTgが、ポリマー粒子の遮断および不可逆的な凝集を不可能にするのに十分高いため、ポリビニルアルコール(PVOH)等のコロイド安定剤を含まない噴霧乾燥によって単離され得る。ゆえに、第1のRDPは、PVOH等のコロイド安定剤を含まなくてもよい。しかしながら、コロイド安定剤は、RDPの再分散に依然として有益であり得、それは一般的に、第1のRDPの総重量に基づいて

50

、0～30重量%、好ましくは0～5重量%の濃度で存在する。

【0020】

第2のRDPは、酢酸ビニルエチレンコポリマー(VAE)RDPおよび酢酸ビニルエチレンコポリマーとパーサティック酸のビニルエステルコポリマーとのブレンド(VAE/VeoVA)のポリマー粉末のRDPから選択される。好ましくは、第2のRDPは、VAE RDPから選択される。

【0021】

本発明の混合物は、コアシェルRDPを含まなくてもよい。コアシェルRDPは、コアポリマーの周りに、およびそれと会合したシェルポリマーを含む。「会合した」は、物理的または化学的拘束に起因して互いに近位であることを意味する。例えば、シェルポリマーは、コアポリマーを物理的に包含することができ、それにより、物理的拘束によってコアポリマーと会合する。またシェルポリマーは、コアポリマーに(例えば、グラフ共重合を通して)結合され得、それにより、化学的拘束を通じて会合する。シェルポリマーは、コアポリマー「の周りに」あり、コアポリマーよりもコアシェルRDP粒子の外面对して近位にある。望ましくは、シェルポリマーは、コアシェルRDP粒子の外面上に曝露され、一般にコアポリマーを取り囲む。本発明のRDPは、典型的には、単一のポリマーを含む。

10

【0022】

第1のRDPの量は、一般的に、混合物中の第1および第2のRDPの総重量に基づいて、10重量%以上、好ましくは20重量%以上、なおより好ましくは25重量%以上であり、30重量%以上であってもよい。同時に、第1のRDPの濃度は、一般的に、混合物中の第1および第2のRDPの総重量に基づいて、60重量%以下、および好ましくは40重量%以下、より好ましくは30重量%以下であり、20重量%以下であってもよい。

20

【0023】

混合物中に存在するRDPの総量は、望ましくは、2重量%以上、好ましくは5重量%以上であり、混合物の総重量に基づいて、10重量%以上、20重量%以上、30重量%以上、およびあるいは40重量%以上であってもよい。同時に、存在するRDPの総量は、一般的に、混合物の総重量に基づいて、50重量%以下であり、40重量%以下、30重量%以下、20重量%以下、またはあるいは10重量%以下であってもよい。混合物がドライミックススタイル接着剤配合物である場合、RDPの総量は、一般的に、混合物の総重量に基づいて2～10重量%である。混合物が、ドライミックスセメント系防水膜である場合、RDPの総量は、一般的に、混合物の総重量の10～50重量%である。

30

【0024】

本発明の混合物は、ドライミックスセメント配合物を形成するために、ポルトランドセメントおよびアルミナに富むセメントの両方の組み合わせをさらに含み得る。ポルトランドセメントは、任意の通常のポルトランドセメントである。アルミナに富むセメントは、アルミナに富むセメントの総重量に基づいて、30重量%超、好ましくは40重量%以上、より好ましくは55重量%以上、さらにより好ましくは70重量%以上のアルミナ( $Al_2O_3$ )含有量を有する。アルミナに富むセメントは、例えば、アルミン酸カルシウムセメント(CAC)およびスルホアルミン酸カルシウムセメント(CSA)から選択され得る。

40

【0025】

本発明の混合物のドライミックス配合物形態中のポルトランドセメントの量は、ドライミックス配合物の総重量に基づいて、望ましくは25重量%以上であり、30重量%以上、あるいは40重量%以上、および同時に、一般的には、45重量%以下、好ましくは40重量%以下であり得る。

【0026】

アルミナに富むセメントの量は、本発明の混合物の乾燥ドライミックス配合物形態の総重量に基づいて、望ましくは0.5重量%以上、典型的には、1重量%以上、好ましくは

50

2.5重量%以上、および同時に、典型的には、10重量%以下、望ましくは8重量%以下、および好ましくは5.5重量%以下である。

【0027】

本発明の混合物のドライミックス配合物形態は、アルミナに富むセメントの総重量に基づいて、典型的には40重量%以上および60重量%以下の濃度で、硫酸カルシウムをさらに含む。

【0028】

混合物は、例えば、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、および水酸化亜鉛炭酸塩からなる群から選択されるアルカリ金属水酸化物および/もしくはアルカリ土類金属水酸化物等の充填剤、炭酸リチウム、酒石酸等の促進剤、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロースエーテル等の1つ以上の増粘剤、消泡剤、ならびに液化剤、分散剤、または、修飾ポリカルボン酸塩であるMELFLUX(商標)2651F(MELFLUXは、BASF Construction Polymer GmbHの商標である)等の水溶性コポリマー分散剤等の高流動化剤、および他の従来からの付加剤を、従来で含有することができ、混合物がドライミックス配合物である場合、一般的に含有する。充填剤の例としては、砂、例えば、ケイ砂および石英砂、石英粉、炭酸カルシウム、ドロマイト、ケイ酸アルミニウム、タルクもしくは雲母、または軽量充填剤、例えば、軽石、発泡ガラス、泡コンクリート、パーライト、もしくはパーミキュライトが挙げられる。充填剤の混合物が含まれてもよい。

【0029】

本発明の本発明の混合物のドライミックス配合物形態は、モルタルを形成するための水和に有用である。ドライミックス配合物の水和は、一般に、混合しながらドライミックス配合物に水を添加することによって発生する。他のドライミックス配合物(特に、VAEおよびVAE/VeoVAコポリマーのRDPから選択されるRDPのみを含有するもの)を超える本発明のドライミックス配合物の利点の1つは、それがより低い水負荷を有することである。つまり、本発明のドライミックス配合物は、最適な一貫性、圧縮性、およびせん断特性(総称して「最適な特性」)を同時に実現するのに、他のドライミックス配合物よりも少量の水を必要とする。この文脈において「最適な特性」は、3つの特徴に最適な値を指し、試験方法は次のとおりである:一貫性(Heritage-Wolffスティック試験下で97.5%の評価値)、圧縮性(圧縮性試験において90%超の湿潤)、および粘度(モルタル粘度試験において400,000~600,000センチポイズ)。

【0030】

Heritage-Wolffスティック試験

100グラムのドライミックスをプラスチック容器に入れ、既知量の水を添加してモルタルを形成する(約20グラム)。木製スティック(舌圧子)を用いて30秒間モルタルを均一にかき混ぜる。スティックを水平位置で保持しながら全モルタル組成物を木製スティックの上に置き、モルタルの一貫性を評価する。以下の特性尺度に従って、スティック上でどのようにモルタルが動くか、または垂れ下がるかを特徴付けることにより、一貫性を評価する:100%=動きなし;97.5%=ほぼ凝縮してわずかな動きを有する;95%=わずかな連続する動き;92.5%=速く連続する動き。

【0031】

圧縮性試験

混合しながら既知量の水をドライミックスに添加することによって、均一なモルタルを調製する。モルタルをアクリルタイルの長さに沿って均一に鏝で塗る。モルタルを10分間静置させる。モルタルの上にガラスプレートを置き、2.2キログラムの錘をそのガラスプレートの上に直接適用して、30秒間静置させる。錘を取り除き、その上に400個の等しいサイズの正方形に分割された10.16センチメートル×10.16センチメートル(4インチ×4インチ)の格子がマークされているプラスチックシートをガラスプレートの上に置く。モルタルによって湿潤したガラスの割合を決定する。ガラスの90%超の湿潤が最適である。

10

20

30

40

50

## 【0032】

モルタル粘度試験

混合しながら既知量の水をドライミックスに添加することによって、均一なモルタルを調製する。Brookfield Synchron-Letric粘度計(モデルRV T)をBrookfield Helipathスタンドと併せて用い、摂氏25度( )でスピンドルT-Fを使用して、モルタルの粘度を測定する。粘度を測定するため、モルタルを比重カップに入れ、それをスピンドルがモルタルの表面にちょうど触れるように位置付ける。スピンドルを2分間、毎分5回転(rpm)で回転させる。スピンドルが回転するにつれて、回転するスピンドルが試料を通じてらせん状の経路を確立するように、粘度計を上下に動かす。スピンドルを沈めて完全回転が完了した後に最初の粘度測定を行う。粘度計が各方向に動くにつれて4回の粘度測定値を記録し、測定値の平均を記録する。モルタルを形成した直後に粘度測定を行う。400,000~600,000センチポイズ(cps)の範囲の粘度が最適である。

10

## 【0033】

本発明の別の利点は、他のドライミックス配合物、特にVAEおよびVAE/Ve o V AコポリマーのRDPからのみ選択されるRDPを含有するものと比べて、最適な特性ならびにより長い急速オープンタイム、減少された固化時間、またはより長い急速オープンタイムおよび減少された固化時間の両方を同時に有するモルタルに水和を提供することである。

20

## 【0034】

A S T M C 1 9 1 に従って、既知量の水をドライミックスと混合して、最適特性を有する均一な組成物を形成することにより形成されたモルタルを、円形固化時間型に入れ、ゴムバンドで適所に保持されたプラスチックの層でモルタルを被覆することにより固化時間を決定する。Vic at 針がモルタルに貫通し得る距離を測定することによって、初期固化時間および最終固化時間を特性化する。

## 【0035】

以下の手順に従って急速オープンタイムを決定する：100グラムのドライミックスを200ミリリットルのビーカーに入れ、特定のモルタルに関して述べられたように水を添加し、1分間攪拌し、モルタルを3分間固化させ、さらに1分間混合し、モルタルを繊維強化セメントボード(E t a p l a n N、40センチメートル×20センチメートル)上にバター状に塗り、モルタル4×4ミリメートルの鋸を有する鋸を使用して、60°角でモルタルを梳く。トロリング後、以下の時間間隔のそれぞれにおいて、E a r t h e n w a r e タイル(5cm×5cm、E N 159に従って15+/-3%の吸水度を有する)をモルタル内に配置し、3キログラムの錘をその上に30秒間置く：5分、10分、15分、20分、25分、30分。40分後、すべてのタイルを取り除き、モルタルに接触していた表面を曝すようにそれらを裏返す。タイルの何割がモルタルによって覆われているかを決定することによって、モルタルがどれだけ広範囲にわたって各タイルを湿潤させたかを評価する。その決定を補助するため、それぞれ25平方ミリメートルの大きさの10×10の格子の正方形をタイルの上に置き、各正方形内の何割のタイルがモルタルで覆われているかを決定する。5%未満の値の表面積率は、四捨五入する。ある特定の時間における、モルタル内に配置されたタイルのより高い表面積率は、そのモルタルがその時間において、同じ時間により低い表面積率を有するタイルよりも「オープン」であることを明らかにする。

30

40

## 【0036】

特性におけるこれらの改善点は、例え、ドライミックス配合物が他の比較ドライミックス配合物よりも少ないコロイド安定剤および/またはより少ないアルミナに富むセメントを含む場合であっても、明らかである。例えば、これらの改善点は、例え、第1のRDPが5重量%以下のコロイド安定剤を含む場合であっても、例え、第1のRDPがコロイド安定剤を含まない場合であっても、明らかであり得る。

## 【0037】

50

以下の実施例は、本発明の実施形態を例示する。

【実施例】

【0038】

以下の成分を使用して、実施例 ( E x s ) および比較例 ( C o m p E x s ) を調製する。

【0039】

[表]

成分	説明
450SPP	450 ナノメートルの平均粒径を有する、99 重量%スチレンおよび1 重量%イタコン酸からなるコポリマーの再分散性ポリマー粉末。(以下に記述されるように調製される)。
225SPP	225 ナノメートルの平均粒径を有する、98 重量%スチレンおよび2 重量%イタコン酸からなるコポリマーの再分散性ポリマー粉末。(以下に記述されるように調製される)。
VAE RDP	2 重量%以下の残留含水量、1 ミリリットル当たり 0.375~0.525 グラムのバルク密度、および約 17°C のガラス転移温度を有する酢酸ビニルエチレンコポリマーの再分散性ポリマー粉末(例えば、Dow Chemical Company から入手可能な DLP 2000 再分散性ポリマー粉末)。
ポルトランドセメント	ポルトランドセメント1型
アルミナに富むセメント	68.7~70.5 重量%のアルミナを含有するアルミン酸カルシウムセメント(例えば、TERNAL(商標)W アルミン酸カルシウムセメント、TERNAL は Kerneos Corporation の商標である)。
硫酸カルシウム	少なくとも 98.7 重量%の硫酸カルシウム組成物(例えば、SNOW WHITE(商標)硫酸カルシウム充填剤、SNOW WHITE は United States Gypsum Company の商標である)
セルロースエーテル	水中の 2 重量%溶液として、中性 pH、および Haake Rotovisko RV 100 に従って、40,000~60,000 ミリパスカル*秒の粘度、せん断速度 2.55s <sup>-1</sup> を 20°C で有するヒドロキシエチルメチルセルロース(例えば、WALOCCEL(商標)MKX 60000 PF 01 ヒドロキシエチルメチルセルロース、WALOCCEL は Dow Chemical Company の商標である)。
砂	ケイ砂(例えば、U.S.Silica によって F-80 して販売されている非研磨ケイ砂)。

10

20

30

【0040】

4 5 0 S P P R D P の 調 製

四ツ口 5 リットル丸底フラスコ中に、7 8 5 グラムの脱イオン水、反応緩衝液 ( 3 0 グラムの脱イオン水中 1 . 2 グラムの炭酸ナトリウムの溶液 )、および 2 3 . 3 グラムのイタコン酸を添加する。機械的攪拌器、サーモカップル、コンデンサー、およびステンレス鋼浸漬管を有する 5 リットル丸底フラスコを用意する。毎分 1 2 5 回転で混合しながら、丸底フラスコ中の溶液を 9 5 に温める。素早く ( 1 分以内に )、9 5 の溶液に予め形成された種溶液を添加する。予め形成された種溶液は、5 6 . 6 グラムの、1 0 3 の粒径を有するアクリルラテックス ( 例えば、R H O P L E X ( 商 標 ) A C - 2 6 1 2 アクリル乳剤、R H O P L E X は、D o w C h e m i c a l C o m p a n y の 商 標 である ) および 3 0 グラムの脱イオン水である。次いで、溶液中に、F M I Q ポンプを使用して 1 分当たり 1 1 . 7 グラムの速度でモノマー乳剤を、C o l e - P a l m e r D u a l シリンジポンプを使用して 1 分当たり 0 . 7 6 グラムでコフィード触媒を供給する。モノマー乳剤は、4 9 0 グラムの脱イオン水、1 1 . 9 グラムのアルキルジフェニルオキシドジスルホン酸塩 ( D O W F A X ( 商 標 ) 2 A 1 S u r f a c t a n t、D O W F A X は D o w C h e m i c a l C o m p a n y の 商 標 である )、および 2 3 0 8 . 4 グラムのスチレンを含有する。コフィード触媒は、2 2 0 グラムの脱イオン水中に 7 . 6 グラムの過硫酸ナトリウムを含有する。モノマー乳剤の添加には 4 時間かかり、コフィード触媒には 5 時間かかる。添加の完了後、溶液中へのモノマー乳剤ラインを 3 5 グラムの脱イオン水で、溶液中へのコフィード触媒ラインを 1 0 グラムの脱イオン水で漱ぐ。モノマー乳剤

40

50

およびコフィード触媒の添加中、溶液温度を 87 ~ 89 に維持し、毎分 225 回転で連続的に攪拌する。

【0041】

結果として得られる乳剤を 80 に冷却し、次いで、38 グラムの脱イオン水中 0.13 グラムの硫酸第一鉄の水溶液を迅速に添加する。次いで、30 分間にわたって、50 に冷却しながら二重シリンジポンプを使用して、65 グラムの 1.2 重量% tert-ブチルヒドロペルオキシド溶液および 65 グラムの 2.6 重量% ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム溶液を供給する。次いで、10 分間にわたって、34 グラムの水性 25 重量% 水酸化ナトリウム溶液を添加する。ラテックスを単離する。結果として得られるラテックスは、55.42 重量%の固体であり、458 ナノメートルの平均粒径 (B I 9 0 plus)、53 センチポイズの粘度 (LV # 2、60 rpm)、7.94 の pH、および 1614 ppm スチレンを有する。

10

【0042】

RDP を得るため、MOBILE MINOR (商標) 2000 Model H 噴霧乾燥器 (MOBILE MINOR は、NIRO A/S Limited Liability Company, Denmark の商標である) 上に備えられた 2 つの流体ノズル噴霧器を使用して、結果として得られるラテックスを噴霧乾燥する。毎時 6.0 キログラムの気流に等しい 50 % フローで、1 パールのノズルに対する空気圧を使用する。噴霧乾燥は、140 に固定された入口温度を有する窒素環境下で行い、出口温度は、分散の供給速度を調節することによって 50 を目標とした (1 分当たり 20 ~ 30 ミリリットルの供給速度)。噴霧の前に、1 M 水酸化ナトリウム溶液を使用してラテックスの pH を約 10 に調整する。ラテックスを、ラテックス固体重量に基づいて 5 重量% の濃度まで、MOWIOL (商標) 488 PVOH 溶液 (MOWIOL は、Hoechst Aktiengesellschaft の商標である) と混合する。乳剤中の固体重量の約 10 重量% の濃度で、固化防止剤として Kaolin 粘度粉末 (Kamin (商標) HG-90、Kamin は Kamin LLC の商標である) をチャンバに供給しながら、乳剤供給ポンプによって、混合物を加熱されたチャンバ中に注入する。

20

【0043】

結果として得られる RDP は、Tornado Dry Powder System を備える Beckman Coulter LS 13 320 レーザ回折粒径分析器を使用して決定される 10 ~ 20 ミクロンの平均粒径を有する。RDP は、RDP を 1 重量% の濃度で脱イオン水中に分散し、30 秒間、2 回渦流混合し、Universal Liquid Module を備える Beckman Coulter LS 13 320 レーザ光回折粒径分析器で粒径を決定することによって決定される水中のラテックス粒径に再分散する。使用される方法は、国際標準 ISO 13320-1:1999 Particle Size Analysis - Laser Diffraction Method である。

30

【0044】

225 SPP RDP の調製

59.6 グラムの代わりに 113.2 グラムの予め形成された種を使用すること以外は、450 SPP RDP と同様の手順で、225 SPP RDP を調製する。

40

【0045】

比較例 A および実施例 1 ~ 3

実施例および比較例混合物である、RDP 混合物および RDP 混合物を含有する混合物の完全ドライミックス形態の両方が表 1 に記載されており、続いて指定の水負荷におけるドライミックスおよび得られたモルタルの特性が記載される。濃度は、ドライミックスの総重量に対する重量% で提供される。プラスチック袋に、セメント、砂、炭酸リチウム、酒石酸、硫酸カルシウム、および RDP 成分を一緒に組み合わせ、2 分間手で混合し、続いて、24 時間調製する (平衡に静止させる) ことによって、実施例および比較例のドライミックスを調製する。

50

## 【 0 0 4 6 】

モルタルを特性化するために、水負荷試験について記載されるように、最適な特性を実現するために必要な水量の最小量で水和し、次いで、特性化試験のそれぞれの手順に従う。

## 【 0 0 4 7 】

## 【表 1】

表 1

	比較例 A	実施例 1	実施例 2	実施例 3
ポルトランドセメント	31	31	31	31
カルシウムに富むセメント	4.00	4.00	4.00	4.00
砂	56.38	56.38	56.38	56.38
炭酸リチウム	0.1	0.1	0.1	0.1
酒石酸	0.2	0.2	0.2	0.2
硫酸カルシウム	2	2	2	2
VAE RDP	6	5.10	5.10	4.2
225SPP	0	0.9	0	0
450SPP	0	0	0.9	1.8
セルロースエーテル	0.32	0.32	0.32	0.32
<b>水負荷<sup>1</sup></b>	<b>0.215</b>	<b>0.200</b>	<b>0.200</b>	<b>0.200</b>
<b>モルタル粘度<sup>2</sup>(cps)</b>	<b>511,000</b>	<b>600,000</b>	<b>592,000</b>	<b>524,000</b>
<b>固化時間(時間-初期/最終)</b>	<b>10.7/24.5</b>	<b>8.8/30.5</b>	<b>10.8/20.6</b>	<b>6.8/12.7</b>
<b>急速オープンタイム (タイル被覆%)</b>				
<b>5分</b>	97	97	97	98
<b>10分</b>	93	80	90	85
<b>15分</b>	90	55	90	81
<b>20分</b>	50	50	50	50
<b>25分</b>	35	43	45	45
<b>30分</b>	12	20	40	40
<b>総コロイド安定剤<sup>3</sup> (RDP総重量に対する重量%)</b>	<b>11</b>	<b>9.95</b>	<b>9.95</b>	<b>8.9</b>

<sup>1</sup>水負荷は、得られたモルタルに最適な特性（本明細書において前記のような最適な一貫性、圧縮性、および粘度）を提供するように決定された水対ドライミックスの最低重量比に対応する。

<sup>2</sup>本明細書において前述のモルタル粘度試験によって決定されたモルタル粘度。値は、千cps単位である。例えば、490k cps=490,000cps。

<sup>3</sup>コロイド安定剤は、PVOHである。DLP2000は、RDP総重量に基づいて約11重量%のPVOHを含有する。450 SPPおよび225 SPPは、それぞれ、RDP総重量に基づいて約4重量%のPVOHを含有する。

## 【 0 0 4 8 】

比較例 A は、実施例 1 ~ 3 に対する参照標準であり、VAE RDPのみを含むドライミックスを表す。実施例は、類似のドライミックス配合物であるが、高TgコポリマーRDPを含むある特定の量のRDPを有する。表1に記載される実施例および比較例は、本発明の驚くべき、かつ望ましい利点を明らかにする。表1のデータは、少なくとも以下を明らかにする。

## 【 0 0 4 9 】

1. 高TgコポリマーRDPを含むドライミックス配合物に対して、より低い水負荷が

必要とされる。比較例 A が 0 . 2 1 5 の重量比を必要とする一方、実施例は、0 . 2 0 0 の重量比しか必要としない。

2 . 高 T g コポリマー R D P を含む R D P によって、初期および最終固化時間は短縮される。これは、比較例 A と比較して初期および最終固化時間の両方の低下を例示する実施例 3 において最も明らかである。実施例 1 および 2 の両方もまた、比較例 A と比較して、初期または最終固化時間のいずれかにおいてより短い固化時間を明らかにする。

3 . 高 T g コポリマー R D P を含む R D P によって、急速オープンタイムは、延長される。より高いタイル被覆割合は、より長い急速オープンタイムに対応する。本発明の利点は、トロリングの 3 0 分後、モルタル内に配置されたタイルにおいて、4 0 % のタイルの被覆が依然として実現される 2 5 分および 3 0 分評価において最も明らかである。

4 . より少ないコロイド安定剤で性能が改善された。実施例は、比較例よりも少ないコロイド安定剤をさらに含むにもかかわらず、前述の改善点を表す。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2013/059571
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08L23/08 C08L25/08 C04B40/00 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) C04B C08L		
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.
A	EP 2 399 955 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]) 28 December 2011 (2011-12-28) the whole document	1-10
A	EP 2 433 984 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]) 28 March 2012 (2012-03-28) the whole document	1-10
<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 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		Date of mailing of the international search report
12 November 2013		19/11/2013
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
		Iraegui Retolaza, E

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/059571

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2399955	A1	28-12-2011	BR P11103218 A2	27-11-2012
			CA 2741989 A1	24-12-2011
			EP 2399955 A1	28-12-2011
			ES 2397623 T3	08-03-2013
			JP 2012007162 A	12-01-2012
			US 2012029119 A1	02-02-2012
			-----	
EP 2433984	A1	28-03-2012	BR P11106295 A2	29-01-2013
			CA 2749915 A1	27-03-2012
			CN 102417670 A	18-04-2012
			EP 2433984 A1	28-03-2012
			JP 2012072049 A	12-04-2012
			US 2012077907 A1	29-03-2012
-----				

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>C 0 4 B 28/06 (2006.01)</b>	C 0 4 B 24/26	C
	C 0 4 B 24/26	Z
	C 0 4 B 28/04	
	C 0 4 B 28/06	

(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, 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(74) 代理人 110000589

特許業務法人センダ国際特許事務所

(72) 発明者 リンダ・キム - ハバメール

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ミッドランド バレル・コート 1 5

(72) 発明者 マーク・ディー・ウェストメイヤー

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 9 4 2 6 コレッジビル ジェームスタウン・ロード 7  
4 2

(72) 発明者 リアン・チェン

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ミッドランド ロングフェロー・レーン 2 3 0 4

(72) 発明者 リアン・ホン

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ミッドランド ウォルデン・ウッズ・ドライブ 2 8  
1 2

(72) 発明者 ムラーデン・ラディカ

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド ブロッサム・サークル 4 7 1 4

Fターム(参考) 4G112 PB27 PB30 PB32

4J002 BC04X BF02W BF03W BG02X GL00