

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年10月1日(01.10.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/119893 A1

(51) 国際特許分類:

C04B 24/26 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01)
C04B 24/02 (2006.01) C08K 5/053 (2006.01)
C04B 24/08 (2006.01) C08L 33/14 (2006.01)
C04B 24/42 (2006.01) C04B 103/40 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)

山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 鈴木叙芳 (SUZUKI, Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/056834

(74) 代理人: 古谷聡, 外 (FURUYA, Satoshi et al.); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町 2-17-8 浜町花長ビル 6階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2009年3月26日(26.03.2009)

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-080770 2008年3月26日(26.03.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 番 1 0号 Tokyo (JP).

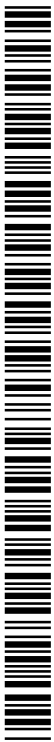
(72) 発明者; および

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 濱井利正 (HAMAI, Toshimasa) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 谷口高雄 (TANIGUCHI, Takao) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 下田政朗 (SHIMODA, Masaaki) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 大久保真 (OHKUBO, Makoto) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 檀上洋 (DANJO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2009/119893 A1

(54) Title: ADDITIVE COMPOSITION FOR HYDRAULIC COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: 水硬性組成物用添加剤組成物

(57) Abstract: An additive composition for hydraulic compositions which contains both a specific copolymer (A) and a specific compound (B) selected from among specific glycol ethers and specific glycerol derivatives. The use of the additive composition brings about improvement in the surface appearance of demolded concrete manufactures.

(57) 要約: 本発明は、特定の共重合体 (A) と、特定のグリコールエーテル系化合物及び特定のグリセリン誘導体系化合物から選ばれる化合物 (B) とを含有する水硬性組成物用添加剤組成物であり、本発明の添加剤組成物を用いると、脱型後のコンクリート製品の表面美観が向上する。

明細書

水硬性組成物用添加剤組成物

技術分野

本発明は、水硬性組成物用添加剤組成物及び水硬性組成物に関する。

背景技術

コンクリート製品は、セメント、骨材、水、及び分散剤（減水剤）等の材料を混練し、様々な型枠に打設（充填）し、養生（硬化）工程を経て製品化される。コンクリート製品では、養生工程後の脱型時の製品表面に気泡、充填不足等が原因と思われる窪みが生じたり、その他種々要因により表面美観の低下が生じると、その商品品質を下げることとなる。表面美観が低下したコンクリート製品については、脱型後に手作業による補修をおこなっているのが現状である。しかし、この作業には多くの人手と時間を要する為、製造コスト上昇原因の一つに挙げられている。

コンクリート製品の表面美観への影響因子として様々なものが知られているが、中でも（１）混練時に発生する気泡の量や質、（２）脱型時のコンクリート強度、（３）コンクリート粘性が重要な因子といわれている。

J P - A 2 0 0 4 - 2 1 7 5 には、作業のしやすい粘性を有するセメント組成物を得るために、ポリカルボン酸系重合体と多価アルコールアルキレンオキシド付加物とを含む混和剤を使用することが提案されている。また、J P - A 2 0 0 6 - 2 8 2 4 1 4 には、グリセリン又はグリセリン誘導体と特定のポリカルボン酸系共重合体とを含有するセメント用強度向上剤が開示されている。また、J P - A 2 0 0 1 - 2 9 4 4 6 6 には、特定の収縮低減剤と特定の消泡剤とを含有す

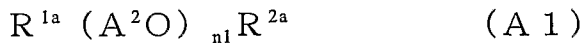
る水硬性組成物用混和剤が開示されている。また、JP-A 2007-77008には、特定のアミド化合物を含有する表面美観向上剤が開示され、併用成分として特定のポリオキシアルキレン化合物が示されている。

発明の要約

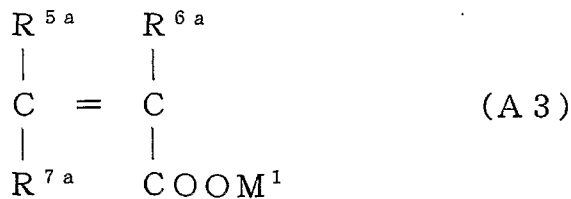
本発明は、下記化合物(1)、(2)及び(3)からなる群より選ばれる1種以上の共重合体(A)〔以下、(A)成分という〕と、下記一般式(B1)で表される化合物、下記一般式(B2)で表される化合物、並びに下記一般式(B3)で表される化合物から選ばれる1種以上の化合物(B)〔以下、(B)成分という〕とを含有する水硬性組成物用添加剤組成物に関する。

<化合物(1)>

下記一般式(A1)で示されるアルケニルエーテル誘導体と、下記一般式(A3)で示される単量体との共重合体またはその塩



(式中、R^{1a}は炭素数2～4のアルケニル基、A²Oは炭素数2～3のオキシアルキレン基、n1はA²Oの平均付加モル数であり、2～200の数、R^{2a}は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

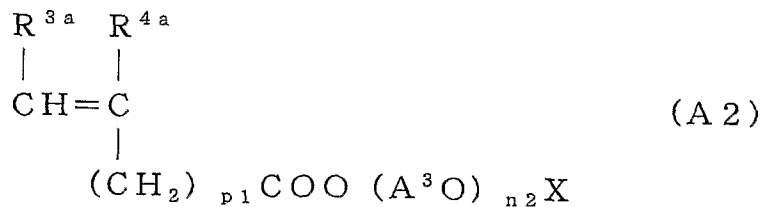


(式中、R^{5a}～R^{7a}は、それぞれ独立に水素原子、メチル基または、(CH₂)_{p2}

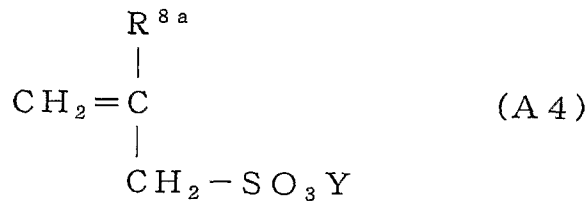
COOM²、M¹及びM²は、それぞれ独立に水素原子又は陽イオン、p₂は0～2の数を表す。)

<化合物(2)>

下記一般式(A2)で表される単量体(i)と、前記一般式(A3)及び下記一般式(A4)で表される化合物から選ばれる1種以上の単量体(ii)とを構成単位として含み、それらのモル比が(ii)/(i)=70/30～95/5である共重合体。



(式中、R^{3a}及びR^{4a}は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基、p₁は0～2の数、A³Oは炭素数2～3のオキシアルキレン基、n₂はA³Oの平均付加モル数であり、100～300の数、Xは水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)



(式中、R^{8a}は水素原子又はメチル基、Yは水素原子又は陽イオンを表す。)

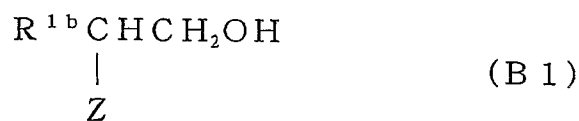
<化合物 (3) >

下記一般式 (A 5) で表される単量体 (iii) と、前記一般式 (A 3) 及び前記一般式 (A 4) で表される化合物から選ばれる 1 種以上の単量体 (ii) とを構成単位として含み、それらのモル比が (ii) / (iii) = 60 / 40 ~ 90 / 10 である共重合体。

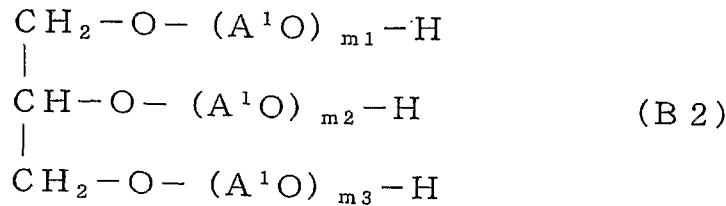


(式中、 R^{9a} 及び R^{10a} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基、 p_3 は 0 ~ 2 の数、 A^4O は炭素数 2 ~ 3 のオキシアルキレン基、 n_3 は A^4O の平均付加モル数であり、2 ~ 90 の数、 X は水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す。

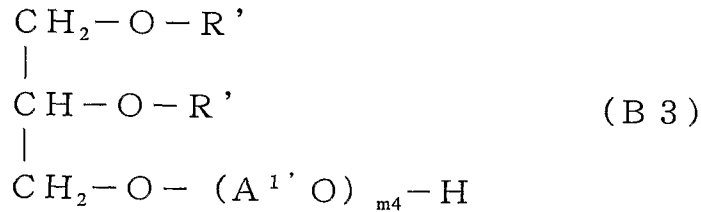
)



[式中、 R^{1b} は水素原子、メチル基又はエチル基であり、 Z は $-OH$ 又は $-O-CH_2CH_2-OH$ である。]



〔式中、 A^1 は炭素数2～4のアルキレン基、 m_1 、 m_2 及び m_3 は、それぞれ A^1O の付加モル数を示す整数であり、一般式(B2)で表される化合物における m_1 、 m_2 及び m_3 の合計の平均値は0.5～2.5である。〕



〔式中、 R' はそれぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基及びプロピル基から選ばれる基又は水素原子であり、 R' の少なくとも一つは、メチル基、エチル基及びプロピル基から選ばれる基である。 $\text{A}^{1'}$ は炭素数2～4のアルキレン基、 m_4 は $\text{A}^{1'}\text{O}$ の平均付加モル数であり、0～2の数である。〕

また、本発明は、上記本発明の水硬性組成物用添加剤組成物と、水硬性粉体と、骨材と、水とを含有する水硬性組成物に関する。

発明の詳細な説明

本発明は、表面美観に優れた水硬性組成物硬化体、例えばコンクリート製品が得られる、水硬性組成物用の添加剤組成物を提供する。

本発明によれば、表面美観に優れた水硬性組成物硬化体、例えばコンクリート製品が得られる、水硬性組成物用の添加剤組成物が提供される。本発明の添加剤組成物を用いると、脱型後のコンクリート製品の表面美観が著しく向上し、補修

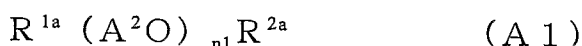
作業が軽減できるため、製造コスト削減に繋がる。

< (A) 成分 >

(A) 成分は、下記化合物 (1)、(2) 及び (3) からなる群より選ばれる 1 種以上の共重合体である。

< 化合物 (1) >

下記一般式 (A 1) で示されるアルケニルエーテル誘導体と、下記一般式 (A 3) で表される単量体との共重合体またはその塩



(式中、 R^{1a} は炭素数 2 ~ 4 のアルケニル基、 A^2O は炭素数 2 ~ 3 のオキシアルキレン基、 $n 1$ は A^2O の平均付加モル数であり、2 ~ 200 の数、 R^{2a} は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す。)

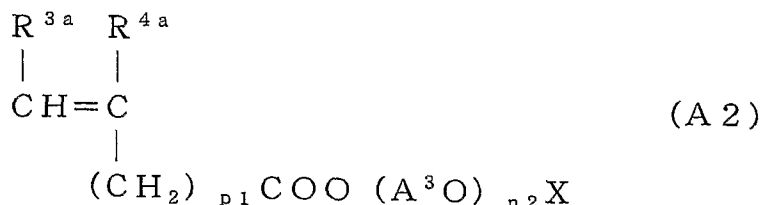


(式中、 $R^{5a} \sim R^{7a}$ は、それぞれ独立に水素原子、メチル基または、 $(CH_2)_{p2}$ $COOM^2$ 、 M^1 及び M^2 は、それぞれ独立に水素原子又は陽イオン、 $p 2$ は 0 ~ 2 の数を表す。)

< 化合物 (2) >

下記一般式 (A 2) で表される単量体 (i) と、前記一般式 (A 3) 及び下記一般式 (A 4) で表される化合物から選ばれる 1 種以上の単量体 (ii) とを構成単位として含み、それらのモル比が $(ii) / (i) = 70 / 30 \sim 95 / 5$ であ

る共重合体。



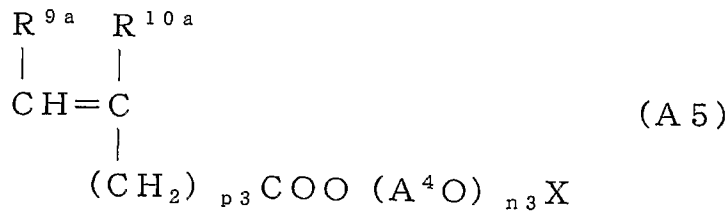
(式中、 R^{3a} 及び R^{4a} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基、 $p1$ は0～2の数、 A^3O は炭素数2～3のオキシアルキレン基、 $n2$ は A^3O の平均付加モル数であり、100～300の数、 X は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)



(式中、 R^{8a} は水素原子又はメチル基、 Y は水素原子又は陽イオンを表す。)

<化合物(3)>

下記一般式(A5)で表される単量体(iii)と、前記一般式(A3)及び前記一般式(A4)で表される化合物から選ばれる1種以上の単量体(ii)とを構成単位として含み、それらのモル比が(ii) / (iii) = 60 / 40～90 / 10である共重合体。



(式中、 R^{9a} 及び R^{10a} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基、 $p3$ は0～2の数、 A^4O は炭素数2～3のオキシアルキレン基、 $n3$ は A^4O の平均付加モル数であり、2～90の数、 X は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

〔化合物(1)〕

本発明の化合物(1)を構成するアルケニルエーテル誘導体の一般式(A1)に於いて、 R^{1a} で示される炭素数2～4のアルケニル基として好ましくは、ビニル基、アリル基、メタリル基等であるが、アリル基が汎用的でありより好ましい。 A^2O は、オキシエチレン基及び／又はオキシプロピレン基であり、付加形態は単独、ランダム、ブロック又は交互のいずれでもよい。好ましくはオキシエチレン基である。 R^{2a} は炭素数1～3のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。メチル基が好ましい。

アルキレンオキシドの平均付加モル数 $n1$ は、2～200の範囲であり、フレッシュコンクリートの流動性付与と低粘性付与の観点から、2～90が好ましく、10～70がより好ましく、10～50が更に好ましい。

一般式(A3)で示される単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体、無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸系単量体、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキルアンモニウム塩が好ましく、より好ましく

はアクリル酸、メタクリル酸及びこれらのアルカリ金属塩である。

本発明の化合物（１）は、これら一般式（Ａ１）で表される単量体と一般式（Ａ－３）で表される単量体との共重合体、好ましくはモル比が、一般式（Ａ１）の単量体／一般式（Ａ３）の単量体＝２５／７５～５０／５０である共重合体又はその塩である。一般式（Ａ３）の単量体がマレイン酸の場合は無水物であってもよい。かかる化合物（１）の製造方法としては、JP-A 2-163108、JP-A 5-345647記載の方法等が挙げられる。

また、化合物（１）の好ましい重量平均分子量は、フレッシュコンクリートの安定した流動性付与の観点から、３０００～３０万、更には５０００～１０万である。

化合物（１）の一例として、マリアリムEKM、マリアリムAKM（日本油脂社製）やスーパー２００（電気化学社製）が挙げられる。

〔化合物（２）〕

本発明の化合物（２）は、炭素数２～３のアルキレンオキシドを平均付加モル数で１００～３００モル付加した前記一般式（Ａ２）で表される単量体（ｉ）と、前記一般式（Ａ３）及び／又は（Ａ４）、好ましくは一般式（Ａ３）で表される単量体（ii）とを、（ii）／（i）＝７０／３０～９５／５のモル比で共重合して得られる。フレッシュコンクリートの安定した初期流動性付与の観点から、単量体（i）におけるアルキレンオキシドの平均付加モル数 n_2 は１００～３００の範囲であり、１００～２５０が好ましく、１００～２００が更に好ましく、１００～１５０がより更に好ましい。なお、化合物（２）を得るための単量体において、 n_2 が異なる複数の単量体（i）を用いる場合は、全単量体（i）の n_2 の平均値が１００～３００の範囲にあるように組成を調整する。例えば、２種の単量体（i）を用いる場合、一方は $n_2 = 100 \sim 290$ 、他方は $n_2' = 1$

00~300で、 $n_2 \neq n_2'$ かつ $n_2' \geq n_2 + 10$ であることが好ましく、 $n_2' \geq n_2 + 30$ であることがより好ましく、 $n_2' \geq n_2 + 50$ であることがより更に好ましい。更に、本発明の効果を損なわない範囲で、 n_2 が100未満の単量体を併用することもできる。

一般式(A2)で表される単量体(i)としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル基封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物や、(メタ)アクリル酸へのEO、PO付加物が好ましく用いられる。付加形態は単独、ランダム、ブロック又は交互のいずれでもよい。より好ましくはメトキシポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物であり、エチレンオキシド平均付加モル数が100~200のメトキシポリエチレングリコールとメタクリル酸とのエステル化物が更に好ましい。

一般式(A3)で示される単量体で示される単量体としては、前記化合物(1)で挙げたものを使用できる。

一般式(A4)で示される単量体としては、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキルアンモニウム塩が使用される。

好ましくは、化合物(2)は、前記一般式(A2)で表される単量体(i)と、一般式(A3)及び(A4)で表される単量体の1種以上(ii)とを合わせて50重量%以上、更には80~100重量%以上、より更には100重量%含有する単量体混合物を重合して得られる。

化合物(2)を構成する一般式(A2)の単量体(i)と、一般式(A3)及

び／又は一般式 (A 4) の単量体 (ii) は、 $(ii) / (i) = 70 / 30 \sim 95 / 5$ のモル比で共重合され、フレッシュコンクリートの安定した初期流動性付与の観点から、 $(ii) / (i)$ で、好ましくは $75 / 25 \sim 95 / 5$ 、より好ましくは $80 / 20 \sim 95 / 5$ 、より更に好ましくは $85 / 15 \sim 95 / 5$ のモル比で共重合される。

化合物 (2) の重量平均分子量は、フレッシュコンクリートの安定した初期流動性付与の観点から、 $5000 \sim 500000$ の範囲が良く、 $20000 \sim 100000$ 、更に $30000 \sim 85000$ の範囲が、フレッシュコンクリートの初期流動性付与効果により優れる。重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ法 (標準物質ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算) による。

化合物 (2) は公知の方法で製造できる。例えば、JP-A 7-223852、JP-A 4-209737、JP-A 58-74552 の溶液重合法が挙げられ、水や炭素数 1～4 の低級アルコール中、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の重合開始剤存在下、必要なら亜硫酸水素ナトリウムやメルカプトエタノール等を添加し、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ で 0.5～10 時間反応させればよい。

化合物 (2) の原料として他の共重合可能なモノマーを併用でき、具体的には、アクリロニトリル、(メタ) アクリル酸アルキル (炭素数 1～12) エステル、(メタ) アクリルアミド、スチレン、スチレンスルホン酸等が挙げられる。

[化合物 (3)]

本発明の化合物 (3) は、炭素数 2～3 のアルキレンオキシドを平均付加モル数で 2～90 モル付加した前記一般式 (A 5) で表される単量体 (iii) と、前記一般式 (A 3) 及び／又は (A 4)、好ましくは一般式 (A 3) で表される単量体 (ii) とを、 $(ii) / (iii) = 60 / 40 \sim 90 / 10$ のモル比で共重合して得られる。フレッシュコンクリートの安定した流動性付与と流動保持性付与の観

点から、単量体 (iii) におけるアルキレンオキシドの平均付加モル数 n_3 は 2 ~ 90 の範囲であり、5 ~ 70 が好ましく、5 ~ 50 が更に好ましく、5 ~ 40 がより更に好ましい。なお、化合物 (3) を得るための単量体混合物において、 n_3 が異なる複数の単量体 (iii) を用いる場合は、全単量体 (d) の n_3 の平均値が 2 ~ 90 の範囲にあるように組成を調整する。例えば、2 種の単量体 (iii) を用いる場合、一方は $n_3 = 2 \sim 87$ 、他方は $n_3' = 2 \sim 90$ で、 $n_3 \neq n_3'$ かつ $n_3' \geq n_3 + 3$ であることが好ましく、 $n_3' \geq n_3 + 5$ であることがより好ましく、 $n_3' \geq n_3 + 10$ であることがより更に好ましい。更に、本発明の効果を損なわない範囲で、 n_3 が 90 を超える単量体を併用することもできる。

一般式 (A5) で表される単量体 (iii) としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル基封鎖ポリアルキレングリコールと (メタ) アクリル酸とのエステル化物や、(メタ) アクリル酸への EO、PO 付加物が好ましく用いられる。付加形態は単独、ランダム、ブロック又は交互のいずれでもよい。より好ましくはメトキシポリエチレングリコールと (メタ) アクリル酸とのエステル化物であり、EO 平均付加モル数が 2 ~ 90 のメトキシポリエチレングリコールとメタクリル酸とのエステル化物が更に好ましい。

一般式 (A3) で示される単量体及び一般式 (A4) で示される単量体としては、前記化合物 (1)、(2) で挙げたものが使用できる。

好ましくは、化合物 (3) は、前記一般式 (A5) で表される単量体 (iii) と、一般式 (A3) 及び (A4) で表される単量体の 1 種以上 (ii) とを合わせて 50 重量%以上、更には 80 ~ 100 重量%以上、より更に 100 重量%含有する単量体混合物を重合して得られる。

化合物（３）を構成する一般式（Ａ５）の単量体（iii）と、一般式（Ａ３）及び／又は一般式（Ａ４）の単量体（ii）は、（ii）／（iii）＝６０／４０～９０／１０のモル比で共重合され、フレッシュコンクリートの安定した流動保持性付与の観点から、（ii）／（iii）で、好ましくは６５／３５～９０／１０、より好ましくは６５／３５～８５／１５、より更に好ましくは６５／３５～８０／２０のモル比で共重合される。

化合物（３）の重量平均分子量は、フレッシュコンクリートの流動性の点より５０００～５００００の範囲が良く、２００００～１０００００、更に３００００～８５０００の範囲がフレッシュコンクリートの流動性により更に優れる。重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ法（標準物質ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算）による。

化合物（３）は公知の方法で製造できる。例えば、JP-A 7-223852、JP-A 4-209737、JP-A 58-74552の溶液重合法が挙げられ、水や炭素数１～４の低級アルコール中、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の重合開始剤存在下、必要なら亜硫酸水素ナトリウムやメルカプトエタノール等を添加し、５０～１００℃で０．５～１０時間反応させればよい。

化合物（３）の原料として他の共重合可能なモノマーを併用でき、具体的には、アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸アルキル（炭素数１～１２）エステル、（メタ）アクリルアミド、スチレン、スチレンスルホン酸等が挙げられる。

<（Ｂ）成分>

（Ｂ）成分は、前記一般式（Ｂ１）で表される化合物、前記一般式（Ｂ２）で表される化合物、並びに前記一般式（Ｂ３）で表される化合物から選ばれる１種以上の化合物である。

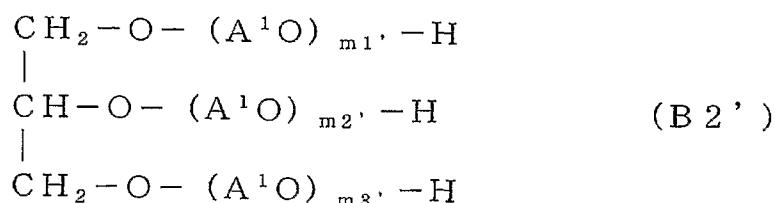
一般式（Ｂ１）において、R^{1b}は水素原子、メチル基又はエチル基であり、Z

は $-OH$ 又は $-O-CH_2CH_2-OH$ である。一般式 (B 1) の化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール等が挙げられ、早強性を向上させる観点から、ジエチレングリコールが好ましい。

一般式 (B 2) において、 A^1O は炭素数 2~4 のオキシアルキレン基、すなわち A^1 は炭素数 2~4 のアルキレン基であり、エチレン基、プロピレン基及びブチレン基が挙げられる。 A^1 は好ましくは炭素数 2~3 のアルキレン基、更に好ましくは炭素数 2 のアルキレン基である。

また、一般式 (B 2) 中の m_1 、 m_2 及び m_3 は、それぞれ A^1O の付加モル数を示す整数である。整数は 0 又は 1 以上である。一般式 (B 2) で表される化合物〔以下、化合物 (B 2) ともいう〕において、 m_1 、 m_2 及び m_3 の合計 ($m_1 + m_2 + m_3$) の平均値は、表面美観向上の観点から、0.5~2.5、好ましくは0.5~2.0、更に好ましくは0.5~1.5である。なお、 m_1 、 m_2 及び m_3 の合計 ($m_1 + m_2 + m_3$) の平均値とは、一般式 (B 2) の化合物の m_1 、 m_2 及び m_3 の合計した値を、一般式 (B 2) の化合物の混合物として含有量 (重量) で平均した値を意味する。例えば、 $m_1 = 1$ 、 $m_2 = m_3 = 0$ の化合物 60 重量%と $m_1 = m_2 = m_3 = 0$ の化合物 40 重量%の混合物の場合は、前者の化合物の m_1 、 m_2 及び m_3 の合計が 1 であり、後者の m_1 、 m_2 及び m_3 の合計が 0 であるので、 m_1 、 m_2 及び m_3 の合計 ($m_1 + m_2 + m_3$) の平均値は、 $1 \times 0.6 + 0 \times 0.4 = 0.6$ となる。ただし、本発明では、化合物 (B 2) における m_1 、 m_2 及び m_3 の合計の平均値の算出にあたっては、 m_1 、 m_2 及び m_3 の合計が 4 以上の化合物 (グリセリンのアルキレンオキシド 4 モル以上の付加体) は、全て m_1 、 m_2 及び m_3 の合計が 4 の化合物として取り扱うものとする。

一般式 (B 2) の化合物は、グリセリン及びグリセリンのアルキレンオキシド付加体 (グリセリンのアルキレンオキシド 1 モル付加体、同 2 モル付加体、同 3 モル付加体…) の混合物として入手できる。すなわち、下記一般式 (B 2') で表される化合物の混合物〔以下、混合物 (B 2') という〕を使用できる。



〔式中、A¹は炭素数 2～4 のアルキレン基、m₁'、m₂' 及び m₃' は、それぞれ A¹O の付加モル数であり、それぞれ 0 又は 1 以上の整数である。ただし、m₁'、m₂' 及び m₃' は、当該混合物における m₁'、m₂' 及び m₃' の合計の平均値が 0.5～2.5 となる整数である。〕

その場合、当該混合物におけるグリセリンのアルキレンオキシド 1～3 モル付加体〔一般式 (B 2) 中の m₁、m₂ 及び m₃ の合計が 1～3 の整数である化合物〕を含有することが好ましい。また、当該混合物におけるグリセリンのアルキレンオキシド 1～3 モル付加体〔一般式 (B 2) 中の m₁、m₂ 及び m₃ の合計が 1～3 の整数である化合物又は一般式 (B 2') 中の m₁'、m₂' 及び m₃' の合計が 1～3 の整数である化合物〕の合計の割合は表面美観向上と製造コストの観点から、35 重量%以上、更に 40 重量%以上、更に 50～100 重量%、より更に 60～100 重量%であることが好ましい。また、化合物 (B2) の混合物、更に混合物 (B 2') におけるグリセリンのアルキレンオキシド 1 モル付加体の割合は表面美観向上の観点から 20～100 重量%が好ましく、更に 30

～100重量%、更に40～100重量%、より更に50～100重量%が好ましい。また、グリセリンのアルキレンオキシド1モル付加体の割合は、表面美観向上と製造コストの両者の観点から、10重量%以上が好ましく、更に20～100重量%、更に20～60重量%、より更に20～40重量%が好ましい。グリセリンのアルキレンオキシド2モル付加体の割合は5重量%以上が好ましく、更に10～30重量%が好ましい。グリセリンのアルキレンオキシド3モル付加体の割合は0～25重量%が好ましく、更に0～10重量%が好ましい。また、化合物(B2)の混合物、更に混合物(B2')におけるグリセリン(アルキレンオキシド0モル付加体)の割合は、表面美観向上の観点から、0～60重量%、更に0～40重量%、より更に0～20重量%が好ましく、グリセリンのアルキレンオキシド4モル以上の付加体の割合は、表面美観向上の観点から、0～30重量%、更に0～15重量%、より更に0～5重量%が好ましい。また、グリセリンとグリセリンのアルキレンオキシド4モル以上の付加体の合計の割合は、表面美観の観点から、60重量%以下、更に50重量%以下、より更に40重量%以下が好ましい。

本発明では、(B)成分として化合物(B2)の混合物を使用することができ、その場合、該混合物における m_1 、 m_2 及び m_3 の合計の平均値は0.5～2.5である。該混合物における m_1 、 m_2 及び m_3 の合計の平均値の算出は、前記化合物(B2)で述べた方法と範囲に準ずる。また、該混合物における m_1 、 m_2 及び m_3 の合計の平均値の好適範囲も前記化合物(B2)と同様である。また、(B)成分は、 m_1 、 m_2 及び m_3 の平均値が前記範囲にあり、且つ付加モル数に分布を持たない化合物(化合物の集合体)、例えば m_1 、 m_2 及び m_3 の合計が1又は2である化合物を使用できる。

なお、本発明では、化合物(B2)の混合物には、一般式(B2)中の m_1 、

m_2 及び m_3 の合計が 1 ~ 3 の整数である化合物の 1 つを単独で含有するものを含むものとする。すなわち、一般式 (B 2) 中の m_1 、 m_2 及び m_3 の合計が 1 又は 2 又は 3 である化合物をそのまま用いる場合も、混合物の使用に包含される。

また、化合物 (B 2) において、触媒の種類、反応条件を調整することで、アルキレンオキシド付加モル分布の異なる化合物 (B 2) の混合物を製造することができる。例えば、同じグリセリンのアルキレンオキシド 1 モル付加物であっても、触媒の種類や反応条件を変更することで、グリセリンとグリセリンのアルキレンオキシド付加物 (付加モル数が 1、2、3、4 以上) の存在比率の異なる混合物が得られる。平均付加モル数は、反応に用いるグリセリンとアルキレンオキシドの仕込モル比によって調整できる。グリセリンに対するアルキレンオキシドのモル比を大きくすると平均付加モル数は大きくなり、モル比を小さくすると平均付加モル数は小さくなる。

化合物 (B 2) の混合物の製造に使用できる酸触媒としてルイス酸やフリーデルクラフツ触媒が挙げられ、代表的な酸触媒としては三フッ化ホウ素のエーテル錯体や、四塩化スズ、塩化インジウム、パーフルオロアルキルスルホン酸金属塩 (トリフルオロメタンスホン酸ランタン、ペンタフルオロメタンスホン酸ランタン、トリフルオロメタンスホン酸イットリウム、ペンタフルオロメタンスホン酸イットリウム、トリフルオロメタンスホン酸亜鉛、ペンタフルオロメタンスホン酸亜鉛、トリフルオロメタンスホン酸銅 (II)、ペンタフルオロメタンスホン酸銅 (II) が挙げられる。また、化合物 (B2) の混合物の製造に使用できる固体触媒としてアルミニウム等の金属イオンを添加した酸化マグネシウムやハイドロタルサイトなどの複合金属酸化物触媒が挙げられる。酸触媒としてルイス酸を用いるとアルキレンオキシドの付加モル数の分布が狭い混合物が得られる傾向がある。

また、化合物（B 2）の混合物を製造する際の反応条件として、触媒量はグリセリンの活性水素 1 個に対して、0.001～0.1モル（0.1～10モル%）が好ましく、反応温度は50～180℃が好ましく、酸触媒又は固体触媒を用いる場合は50～100℃が好ましく、反応圧力は0.1～0.5MPaが好ましい。反応温度を低くするとアルキレンオキシドの付加モル数の分布が狭い混合物が得られ、反応温度を高くすると付加モル数の分布が広がる傾向がある。

一般式（B 3）において、R' はそれぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基及びプロピル基から選ばれる基又は水素原子であり、R' の少なくとも一つは、炭素数 1～3 のアルキル基であるメチル基、エチル基及びプロピル基から選ばれる基である。一般式（B 3）の化合物は、炭素数 1～3 のアルキル基と水素原子をそれぞれ一つずつ有することが好ましい。炭素数 1～3 のアルキル基は、早強性を向上させる観点から、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。炭素数 1～3 のアルキル基は、グリセリン（プロパン-1, 2, 3-トリオール）の 1 又は 3 の位置にあることが好ましい。一般式（B 3）において、A^{1'}O は炭素数 2～4 のオキシアルキレン基、すなわち A^{1'} は炭素数 2～4 のアルキレン基であり、エチレン基、プロピレン基及びブチレン基が挙げられる。A^{1'} は好ましくは炭素数 2～3 のアルキレン基、更に好ましくは炭素数 2 のアルキレン基である。

また、一般式（B 3）中の m₄ は、A^{1'}O の平均付加モル数を示し、早強性を向上させる観点から、0～2 の数、好ましくは 0～1、より好ましくは実質 0 である。

一般式（B 3）の化合物としては、グリセリン（プロパン-1, 2, 3-トリオール）と炭素数 1～3 の 1 価アルコールとのモノエーテル及びジエーテルが挙げられ、例えば、2-アルコキシプロパン-1, 3-ジオール、3-アルコキシ

プロパン-1, 2-ジオール、2, 3-ジアルコキシプロパン-1-オール及びこれらの1の位置のアルコールに炭素数2~4のアルキレン基が付加した化合物が挙げられる。これらの中でも、炭素数2~4のアルキレン基の付加がない化合物が好ましい。さらにグリセリン(プロパン-1, 2, 3-トリオール)と炭素数1~3の1価アルコールとのモノエーテルが好ましく、例えば、2-アルコキシプロパン-1, 3-ジオール、3-アルコキシプロパン-1, 2-ジオールが挙げられる。具体的には、2-メトキシプロパン-1, 3-ジオール、2-エトキシプロパン-1, 3-ジオール、3-メトキシプロパン-1, 2-ジオール、3-エトキシプロパン-1, 2-ジオール等が挙げられる。プロパン-1, 2, 3-トリオールである場合、エーテル化率は、エーテル化される前の水酸基1モルあたり(即ち、グリセリンの水酸基1モルあたり)、0.2~0.8が好ましく、0.3~0.7がより好ましい。

一般式(B3)の化合物は、例えば、JP-A2001-213827に記載されている方法で製造することができる。具体的には天然油脂とメタノール等の1価アルコールとのエステル交換反応を経て得られたグリセリン含有溶液を、公知の酸分解、ろ過、水の添加、油分離、活性炭処理及びイオン交換処理して、さらにその後、例えば9kPa、120℃にて蒸留して水を留去し、例えば0.1kPa、180℃にて蒸留し、留去物として一般式(B3)の化合物を得ることができる。一般式(B3)の m_4 が0で無い化合物は、さらに一般式(B2)の化合物と同様にアルキレンオキシドを付加して得ることができる。オキシアルキレン基の平均付加モル数及び付加モル数の分布は、一般式(B2)の化合物と同様に、アルキレンオキシドの仕込み量、触媒の選択及び反応温度等で調整することができる。

また、一般式(B3)の m_4 が0の化合物は、下記の工程1~3を含む方法に

より、工業的に容易に製造することができる。

工程 1 : 油脂と炭素数 1 ~ 5 の 1 価アルコールを反応させる工程

工程 2 : 工程 1 で得られたものを油水分離する工程

工程 3 : 工程 2 で得られた水相を蒸留し、留出物として一般式 (B 3) の化合物を得る工程

[工程 1]

上記工程 1 で用いる油脂としては、天然の植物性油脂及び動物性油脂が挙げられる。植物性油脂としては、椰子油、パーム油、パーム核油等が挙げられ、動物性油脂としては、牛脂、豚脂、魚油等が挙げられる。

上記工程 1 で用いる炭素数 1 ~ 3 の 1 価アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-メチルエタノール等の炭素数 1 ~ 3 の 1 価アルコールが挙げられる。

油脂に対する 1 価アルコールのモル比は、良好な反応速度を得る観点から油脂のモル数の 4.5 倍以上が好ましく、6 倍以上がより好ましい。またアルコール回収量を抑えて経済的に反応を行う観点から 50 倍以下が好ましく、30 倍以下がより好ましく、15 倍以下が更に好ましい。更に、必要に応じて希釈剤を用いて油脂を希釈しても良い。希釈剤は、キシレン、トルエン、ヘキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、エーテル、脂肪酸アルキルエステル等が挙げられ、これらに限定されるものではない。

工程 1 の反応は無触媒で行っても良いが、周知の均一系又は不均一系の触媒を用いることが好ましい。均一系の触媒としては水酸化ナトリウム等のアルカリ触媒を好適に用いることができる。また、不均一系の触媒としてはアルコールシス反応活性を有する触媒であれば特に限定されないが、例えば、JP-A 6 1 - 2 5 4 2 5 5 に記載されているような炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムや、EP-

B0623581に記載されているような結晶性チタンシリケート、結晶性チタンアルミニウムシリケート、アモルファスチタンシリケート、及び対応するジルコニウム化合物等が挙げられる。また、後述する弱酸性の酸触媒を用いることも好ましい態様の一つである。

工程1における反応温度は、十分な触媒活性を得て反応速度を高め、グリセリンと1価アルコールとのエーテル体の生成を向上させる観点から、100～250℃が好ましく、150～240℃がより好ましい。

工程1における反応形式は、バッチ式及び連続式のいずれでも良く、また、攪拌機を有する槽型反応器及び触媒を充填した固定床反応器のいずれでもよい。

槽型反応器で反応を行う場合の触媒の使用量は、十分な活性を得、短時間で反応させる観点から、油脂に対して1重量%以上が好ましく、3重量%以上がより好ましく、5重量%以上が更に好ましい。また攪拌により十分な懸濁状態を保持させる観点から、油脂に対して20重量%以下が好ましく、17重量%以下がより好ましく、15重量%以下が更に好ましい。反応圧力は、通常、常圧で行われるが、加圧下又は減圧下で行ってもよい。減圧下では用いるアルコールの常圧における沸点以下の温度において、アルコールをガス化させる気-液-固系の反応を可能にする。一方、加圧下では用いるアルコールの常圧における沸点以上の温度において、アルコールの蒸発を抑えた液-液-固系の反応を可能にする。

固定床反応器にて連続的に反応を行う場合の油脂基準の液空間速度(LHSV)は、反応器の単位体積あたりの生産性を高め、経済的に反応を行う観点から、0.02/hr以上が好ましく、0.1/hr以上がより好ましい。また、十分な反応率を得る観点から、2.0/hr以下が好ましく、1.0/hr以下がより好ましい。また反応圧力は、0.1～10MPaが好ましく、0.5～8MPaがより好ましい。液-液-固系の反応を行う場合、1価アルコールの蒸気圧と

反応温度から反応圧力を設定する。

また、固定床反応器を使用した場合、本発明における1価アルコールのフィード方法として、個々の固定床反応器における操作としては並流操作でありながら、装置全体としてみると向流操作と判断される擬似向流操作で行う方法も好適である。

[工程2]

工程2は、工程1より得られたものを油相と水相に分離する工程である。分離の方法は特に限定されず、静置分離又は凝集分離など既知の方法で分離することができる。分離温度は好ましくは80℃以下、より好ましくは70℃以下、さらに好ましくは60℃以下である。分離された油相には、脂肪酸アルキルエステル、原料及び反応中間物質であるグリセリドが含まれ、その他、微量の水分、1価アルコール、グリセリンなどが含まれる。一方、逆に水相は、一般式(B3)の化合物、グリセリン、水、1価アルコールが含まれる。

[工程3]

工程3は、工程2で得られた水相を蒸留して留出物として一般式(B3)の化合物を得る工程である。水相の蒸留を、最初に温度70～140℃、圧力6.5～27kPaの条件で行って一般式(B3)の化合物に該当しない成分(水、低級アルコール等)を留去させた後、更に、温度130～180℃、圧力0.1～0.8kPaとすることで、一般式(B3)の化合物を留去させて回収することができる。通常、留出物は一般式(B3)の化合物を含有する混合物として得られる。該留出物は、本発明の効果が得られるならば、1種以上の一般式(B3)の化合物を含有する混合物として、そのまま使用することができる。また、該留出物には、異なる一般式(B3)の化合物が複数含まれていてもよい。さらに、一般式(B2)の化合物と同様の方法でアルキレンオキシドを付加して一般式(

B3) のm4が0で無い化合物を得ることができる。オキシアルキレン基の平均付加モル数及び付加モル数の分布は、一般式(B2)の化合物と同様に、アルキレンオキシドの仕込み量、触媒の選択及び反応温度等で調整することができる。

<水硬性組成物用添加剤組成物>

本発明の水硬性組成物用添加剤組成物において、(A)成分の合計含有量は、有効分の濃度として、5～50重量%が好ましく、更に好ましくは10～40重量%、より好ましくは20～35重量%である。モルタル粘性の低下の観点から5重量%以上が好ましく、また、製品の均一安定化の観点から50重量%以下が好ましい。

本発明の水硬性組成物用添加剤組成物において、(B)成分の含有量は、有効分の濃度として、5～95重量%が好ましく、更に好ましくは10～50重量%、更により好ましくは20～30重量%である。脱型強度の向上の観点から5重量%以上が好ましく、また、製品の均一安定化の観点から95重量%以下が好ましい。

また、本発明の水硬性組成物用添加剤組成物では、表面美観の観点から、(A)成分の総量と(B)成分の総量の重量比が有効分換算で、すなわち、(A)成分の総量に対する(B)成分の総量の重量比が、 $(A)/(B) = 15/85 \sim 96/4$ であることが好ましく、更に好ましくは $25/75 \sim 80/20$ 、より好ましくは $40/60 \sim 80/20$ 、より更により好ましくは $50/50 \sim 80/20$ 、より更に好ましくは $50/50 \sim 70/30$ である。(A)成分の添加量と早強性と表面美観向上効果のバランスの観点から、好ましくは $(B)/(A) = 90/10 \sim 60/40$ 、よりこのましくは $85/15 \sim 50/50$ 、更に好ましくは $80/20 \sim 60/40$ である。ここで有効分とは固形分と同じ意味で用いる。有効分はアルミニウム箔製のカップに測定試料約3gをいれ、重量を

測定し、105℃で2時間乾燥させ後、再度重量を測定し、その重量変化から計算する。

また、本発明の水硬性組成物用添加剤組成物では、製品の扱いやすさの観点から、(A)成分と(B)成分の合計含有量が有効分換算で10～100重量%であることが好ましく、更に好ましくは10～60重量%、より好ましくは15～40重量%、より更に好ましくは20～40重量%である。

本発明の水硬性組成物用添加剤組成物は、表面美観の観点から、水硬性粉体に対して、(A)成分(有効分)と(B)成分(有効分)の合計で0.1～10重量%の割合で使用されることが好ましく、更に好ましくは0.2～5重量%、より好ましくは0.2～1重量%である。

本発明の水硬性組成物用添加剤組成物は、コンクリートの流動性向上の観点から、水硬性粉体に対して、(A)成分(有効分)が0.01～10重量%の割合で使用されることが好ましく、更に好ましくは0.1～5重量%、より好ましくは0.1～2重量%である。

また、本発明の水硬性組成物用添加剤組成物は、コンクリートの流動性向上の観点から、水硬性粉体に対して、(B)成分(有効分)が0.01～1重量%の割合で使用されることが好ましく、更に好ましくは0.05～0.5重量%、より好ましくは0.1～0.2重量%である。

本発明の水硬性組成物用添加剤組成物は、各種セメントを始めとし、水和反応によって硬化性を示すあらゆる無機系の水硬性粉体に使用することができる。本発明の水硬性組成物用添加剤組成物は粉末状でも液体状でもよい。液体状の場合は、作業性、環境負荷低減の観点から、水を溶媒ないし分散媒とするもの(水溶液等)が好ましい。

セメントとして、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、超

早強ポルトランドセメント、エコセメント（例えばJIS R5214等）が挙げられる。セメント以外の水硬性粉体として、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム等が含まれてよく、また、非水硬性の石灰石微粉末等が含まれてよい。セメントと混合されたシリカヒュームセメントや高炉セメントを用いてもよい。

本発明の水硬性組成物用添加剤組成物は、その他の添加剤（材）を含有することもできる。例えば、樹脂石鹸、飽和もしくは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、アルキルベンゼンスルホン酸（塩）、アルカンサルホネート、ポリオキシアルキレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシアルキレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステル（塩）、ポリオキシアルキレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル（塩）、蛋白質材料、アルケニルコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等のAE剤；グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸、クエン酸等のオキシカルボン酸系、デキストリン、単糖類、オリゴ糖類、多糖類等の糖系、糖アルコール系等の遅延剤；起泡剤；増粘剤；珪砂；AE減水剤；塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、沃化カルシウム等の可溶性カルシウム塩、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物等、硫酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸塩、チオ硫酸塩、蟻酸（塩）、アルカノールアミン等の早強剤又は促進剤；発泡剤；樹脂酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコーン、パラフィン、アスファルト、ワックス等の防水剤；高炉スラグ；流動化剤；ジメチルポリシロキサン系、ポリアルキレングリコール脂肪酸エステル系、鉱油系、油脂系、オキシアルキレン系、アルコール系、アミド系等の消泡剤；防泡剤；フライアッシュ；メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物系、アミノスルホン酸系等の高性能減水剤；シリカヒューム；亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等の防錆剤；メチル

セルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系、 β -1, 3-グルカン、キサンタンガム等の天然物系、ポリアクリル酸アミド、ポリエチレングリコール、オレイルアルコールのエチレンオキシド付加物もしくはこれとビニルシクロヘキセンジエポキシドとの反応物等の合成系等の水溶性高分子；（メタ）アクリル酸アルキル等の高分子エマルジョンが挙げられる。

上記のうち本発明の水硬性組成物用添加剤組成物は消泡剤を含むことが好ましく、ジメチルポリシロキサンまたはポリアルキレングリコール脂肪酸エステルがより好ましい。

また、本発明の水硬性組成物用添加剤組成物は、生コンクリート、コンクリート振動製品分野の外、セルフレベリング用、耐火物用、プラスター用、石膏スラリー用、軽量又は重量コンクリート用、AE用、補修用、プレパックド用、トレミー用、地盤改良用、グラウト用、寒中用等の種々のコンクリートの何れの分野においても有用である。

<水硬性組成物>

本発明は、上記本発明の水硬性組成物用添加剤組成物と、水硬性粉体と、水とを含有する水硬性組成物を提供する。水硬性組成物用添加剤組成物は、（A）成分、（B）成分が水硬性粉体に対して前記の割合となるように用いられることが好ましい。

本発明の水硬性組成物は、水及び水硬性粉体（セメント）を含有する、ペースト、モルタル、コンクリート等であるが、骨材を含有してもよい。骨材として細骨材や粗骨材等が挙げられ、細骨材は山砂、陸砂、川砂、砕砂が好ましく、粗骨材は山砂利、陸砂利、川砂利、砕石が好ましい。用途によっては、軽量骨材を使用してもよい。なお、骨材の用語は、「コンクリート総覧」（1998年6月10日、技術書院発行）による。該水硬性組成物は、例えば型に入れたコンクリー

トに対して気中養生でも1日程度の短期で脱型に十分な強度が得られ、表面美観にも優れるので、該水硬性組成物は、コンクリート製品等の水硬性組成物硬化体（成形体）の製造に好適である。該成形体としては、カルバート、側溝、セグメント等の振動成形製品やポール、パイル、ヒューム管等の遠心成形製品が挙げられる。該水硬性組成物を用いることにより、振動成形製品では、型枠の充填面が平滑に仕上がり、美しい外観を得ることができる。遠心成形製品では、充填性に優れたものが得られる。

該水硬性組成物は、水／水硬性粉体比〔スラリー中の水と水硬性粉体の重量百分率（重量％）、通常W／Pと略記されるが、粉体がセメントの場合、W／Cと略記される。〕65重量％以下、更に20～60重量％、更に30～55重量％、より更に30～50重量％であることができる。

本発明の水硬性組成物は、細骨材及び粗骨材を含有する場合、細骨材率（ s/a ）が35～55体積％、更に40～50体積％であることが好ましい。 s/a は、細骨材（S）と粗骨材（G）の体積に基づき、 $s/a = [S / (S + G)] \times 100$ （体積％）で算出されるものである。また、細骨材を未硬化の水硬性組成物（フレッシュ状態の水硬性組成物）1m³に対して、600～800kg、更に650～750kg、粗骨材を未硬化の水硬性組成物（フレッシュ状態の水硬性組成物）1m³に対して、800～1200kg、更に900～1100kg含有することが好ましい。

本発明の水硬性組成物は、振動加速度をかけて型枠等に充填することができる。充填時に用いる振動方法はテーブル、型枠、内部、表面等のいずれの振動方法でも良い。流動性の高いコンクリートであれば、無振動で充填することもできる。本発明の水硬性組成物は、成形体の製造等型枠にコンクリートを充填する場合は、振動加速度をかけることが好ましい。また、本発明の水硬性組成物は、遠心

成形による締め固めをすることもできる。

例えば、本発明の水硬性組成物は、混練された後に、振動または無振動により型枠に充填され、その後、所定の養生条件により養生され、型枠から脱型され、コンクリート製品となる。コンクリート製品の脱型時に必要な強度は、製品種により異なるが、 $5 \sim 20 \text{ N/mm}^2$ が好ましい。これらの強度を得るために、型枠に充填後、養生工程を有することが好ましい。養生工程では、蒸気養生（加温による強度促進）を行なうことが好ましい。またその養生時間は、 $8 \sim 20$ 時間が好ましい。例えば、蒸気養生を行なうまでの時間（前置き） $0 \sim 4$ 時間、蒸気投入後の昇温速度は $5 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C/hr.}$ 、トップ温度 $40 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 、トップ温度での保持時間 $0.5 \sim 6$ 時間、その後、蒸気投入停止による自然降温する方法が挙げられる。

さらに、本発明の水硬性組成物は、短期で脱型に十分な強度が得られ、表面美観にも優れるので、トップ温度値の低下やトップ温度保持時間の短縮が可能であり、その結果、蒸気使用量（エネルギーコスト）が軽減できる。コンクリート配合や養生条件によっては、蒸気養生を無くし、例えば気中養生のみでコンクリート製品の製造が可能となると考えられる。また、本発明の水硬性組成物を用いることにより、前置き時間 $2 \sim 4$ 時間、昇温速度は $10 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C/hr.}$ 、トップ温度 $40 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、その後は自然降温による養生条件にて、脱型に十分な強度で、表面美観にも優れるコンクリート製品を得ることができると考えられ、保持時間を約 $25 \sim 100\%$ 削減できるものと予想される。

図面の簡単な説明

図1は、実施例及び比較例で表面美観の評価に用いた正六角柱の型枠の概略を示す図である。

実施例

次の実施例は本発明の実施について述べる。 実施例は本発明の例示について述べるものであり、 本発明を限定するためではない。

<水硬性組成物用添加剤組成物>

(1) (A) 成分

(A) 成分として、以下の製造例A-1~A-6で得られた共重合体A-1~A-6を用いた。

[製造例A-1] (共重合体A-1の製造)

攪拌機付きガラス製反応容器(四つ口フラスコ)に水114gを仕込み、攪拌しながら窒素置換をし、窒素雰囲気中で80℃まで昇温した。60重量%のω-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数120:エステル純度100%)水溶液300g、メタクリル酸(試薬:和光純薬工業(株))11.5g、及びメルカプトプロピオン酸0.98gを混合溶解した溶液と、過硫酸アンモニウム1.9gを水45gに溶解した溶液の2者を、それぞれ1.5時間かけて上記反応容器中に滴下した。その後、1時間熟成し、更に過硫酸アンモニウム0.8gを水15gに溶解した溶液を30分かけて滴下し、引き続き1.5時間熟成した。この一連の間の反応系の温度は80℃に保たれた。熟成終了後に40℃以下に冷却した後、48%水酸化ナトリウム溶液9.6gで中和し、重量平均分子量54000の共重合体を得た。その後、イオン交換水を用いて固形分20%に調整した。

[製造例A-2] (共重合体A-2の製造)

攪拌機付きガラス製反応容器(四つ口フラスコ)に水333gを仕込み、攪拌しながら窒素置換をし、窒素雰囲気中で80℃まで昇温した。ω-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数23:新中村化学製NKエステルM230G)300g、メタクリル酸(試薬:和

光純薬工業（株））69.7g、及びメルカプトプロピオン酸6.3gを水200gに混合溶解した溶液と、過硫酸アンモニウム12.3gを水45gに溶解した溶液の2者を、それぞれ1.5時間かけて上記反応容器中に滴下した。その後、1時間熟成し、更に過硫酸アンモニウム4.9gを水15gに溶解した溶液を30分かけて滴下し、引き続き1.5時間熟成した。この一連の間の反応系の温度は80℃に保たれた。熟成終了後に40℃以下に冷却した後、48%水酸化ナトリウム溶液50.2gで中和し、重量平均分子量43000の共重合体を得た。その後、イオン交換水を用いて固形分20%に調整した。

〔製造例A-3〕（共重合体A-3の製造）

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）に水359gを仕込み、攪拌しながら窒素置換をし、窒素雰囲気中で80℃まで昇温した。ω-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数9：新中村化学製NKエステルM90G）300g、メタクリル酸（試薬：和光純薬工業（株））78.1g、及びメルカプトプロピオン酸8.9gを水200gに混合溶解した溶液と、過硫酸アンモニウム17.3gを水45gに溶解した溶液の2者を、それぞれ1.5時間かけて上記反応容器中に滴下した。その後、1時間熟成し、更に過硫酸アンモニウム6.9gを水15gに溶解した溶液を30分かけて滴下し、引き続き1.5時間熟成した。この一連の間の反応系の温度は80℃に保たれた。熟成終了後に40℃以下に冷却した後、48%水酸化ナトリウム溶液56.0gで中和し、重量平均分子量41000の共重合体を得た。その後、イオン交換水を用いて固形分20%に調整した。

〔製造例A-4〕（共重合体A-4の製造）

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）に水687gを仕込み、攪拌しながら窒素置換をし、窒素雰囲気中で80℃まで昇温した。ω-メトキシポリ

エチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 9 : 新中村化学製NKエステルM90G）87.4g、60重量%のω-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 120 : エステル純度 97%）水溶液 1052g、メタクリル酸（試薬：和光純薬工業（株））25.3g、及びメルカプトプロピオン酸 1.5g を混合溶解した溶液と、過硫酸アンモニウム 1.34g を水 12g に溶解した溶液の 2 者を、それぞれ 1.5 時間かけて上記反応容器中に滴下した。その後、1 時間熟成し、更に過硫酸アンモニウム 0.7g を水 6g に溶解した溶液を 30 分かけて滴下し、引き続き 1.5 時間熟成した。この一連の間の反応系の温度は 80℃ に保たれた。熟成終了後に 40℃ 以下に冷却した後、48% 水酸化ナトリウム溶液 14.4g で中和し、重量平均分子量 53000 の共重合体を得た。その後、イオン交換水を用いて固形分 20% に調整した。

〔製造例 A-5〕（共重合体 A-5 の製造）

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）に水 198g を仕込み、攪拌しながら窒素置換をし、窒素雰囲気中で 80℃ まで昇温した。ω-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 23 : 新中村化学製NKエステルM230G）300g、アクリル酸（試薬：和光純薬工業（株）純度：98%）59.5g、及びメルカプトプロピオン酸 6.3g を水 200g に混合溶解した溶液と、過硫酸アンモニウム 12.3g を水 45g に溶解した溶液の 2 者を、それぞれ 1.5 時間かけて上記反応容器中に滴下した。その後、1 時間熟成し、更に過硫酸アンモニウム 4.9g を水 15g に溶解した溶液を 30 分かけて滴下し、引き続き 1.5 時間熟成した。この一連の間の反応系の温度は 80℃ に保たれた。熟成終了後に 40℃ 以下に冷却した後、48% 水酸化ナトリウム溶液 50.2g で中和し、重量平均分子量 46000 の共重

合体を得た。その後、イオン交換水を用いて固形分20%に調整した。

〔製造例A-6〕（共重合体A-6の製造）

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）に水225g、及びポリオキシエチレン（エチレンオキシドの平均付加モル数30）アリルエーテル300gを仕込み、攪拌しながら窒素置換をし、窒素雰囲気中で80℃まで昇温した。マレイン酸（試薬：和光純薬工業（株）純度：99%）47.4g、及びメルカプトプロピオン酸3.7gを水137gに混合溶解した溶液と、過硫酸アンモニウム7.1gを水90gに溶解した溶液の2者を、それぞれ2.5時間かけて上記反応容器中に滴下した。その後、2時間熟成し、更に過硫酸アンモニウム2.8gを水45gに溶解した溶液を60分かけて滴下し、引き続き2時間熟成した。この一連の間の反応系の温度は80℃に保たれた。熟成終了後に40℃以下に冷却した後、48%水酸化ナトリウム溶液26.6gで中和し、重量平均分子量31000の共重合体を得た。その後、イオン交換水を用いて固形分20%に調整した。

上記で得られた共重合体A-1～A-6の概略を表1にまとめた。

表1

No.	共重合体										分類
	原料モノマー1		原料モノマー2		原料モノマー3		原料モノマー1/原料モノマー2/原料モノマー3 (モル比)				
	種類	一般式	種類	一般式	種類	一般式	種類	一般式	一般式		
A-1	メタクリル酸	(A3)	メトキシホリエチレングリコール(120) モノメタクリレート	(A2)	—	—	—	—	80/20/0	化合物(2)	
A-2	メタクリル酸	(A3)	メトキシホリエチレングリコール(23) モノメタクリレート	(A5)	—	—	—	—	75/25/0	化合物(3)	
A-3	メタクリル酸	(A3)	メトキシホリエチレングリコール(9) モノメタクリレート	(A5)	—	—	—	—	60/40/0	化合物(3)	
A-4	メタクリル酸	(A3)	メトキシホリエチレングリコール(120) モノメタクリレート	(A2)	メキシホリエチレングリコール(9)	メキシホリエチレングリコール(9)	メキシホリエチレングリコール(9)	(A5)	50/20/30	その他	
A-5	アクリル酸	(A3)	メトキシホリエチレングリコール(23) モノメタクリレート	(A5)	—	—	—	—	75/25/0	化合物(3)	
A-6	マレイン酸	(A3)	ホリエチレン(30)アリルエーテル	(A1)	—	—	—	—	65/35/0	化合物(1)	

表 1 中、単量体 1 のカッコ内の数字はエチレンオキシド平均付加モル数である。

(2) グリセリンのエチレンオキシド付加物

表 2、3 に、以下の実施例及び比較例で (B) 成分の一部として用いたグリセリンの EO 付加物 (混合物) の化合物分布を示す。なお、表 2、3 の混合物のうち、B-4 (EO_p = 1.0) は以下の製造例 1 で得られたものであり、同様に、B-1 (EO_p = 0.5)、B-10 (EO_p = 1.5)、B-18 (EO_p = 2.1) を得た。ここで、EO_p はエチレンオキシドの平均付加モル数であり、m₁、m₂ 及び m₃ の合計の平均値を意味する。その他の混合物は、製造例で得られた EO_p が既知のグリセリンのエチレンオキシド付加物とグリセリンとを混合して所定の EO_p となるように調製した。

製造例 1 (グリセリンのエチレンオキシド付加物の製造)

2 リットルのオートクレーブにグリセリンと KOH をそれぞれ 230.3 g、1.4 g 仕込み、約 600 rpm の攪拌速度で 130℃ になるまで昇温した。次いで 130℃、1.3 kPa 条件で 30 分間脱水を行った。その後、155℃ になるまで昇温した。上記反応混合物にエチレンオキシド (以下、EO と表記する) を 110.1 g (グリセリン 1 モルに対し、EO 1 モル相当) 反応させた。この時の反応条件は温度 155℃、圧力 0.1~0.3 MPa (ゲージ圧) であった。所定量の EO の投入後、圧力低下が見られなくなった後 (反応終了後)、温度を 80℃ まで冷却し、グリセリン EO 平均 1 モル付加物 (表中、B-4) を得た。なお本付加物の EO 分布は、未反応グリセリン (EO = 0 モル) : 36%、EO = 1 モル付加体 : 37%、EO = 2 モル付加体 : 19%、EO = 3 モル付加体 : 6%、EO = 4 モル以上付加体 : 2%、(% は重量基準) であった。

なお、グリセリンの EO 付加物の化合物分布の分析は、下記条件のガスクロマ

トグラフィーにより行った。

カラム： frontier UA-1 長さ15m、内径250 μ m、カラム
膜厚0.15 μ m

キャリアガス：ヘリウム

カラム温度：昇温条件；開始温度60 $^{\circ}$ C、終了温度350 $^{\circ}$ C、昇温速度10 $^{\circ}$ C
/分

検出器：FID

検出温度：350 $^{\circ}$ C

表2

		グリセリンEO付加物									
		比較B-1	比較B-2	比較B-3	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	
m1、m2及びm3の 合計の平均値		0	0.4	3.0	0.5	0.7	0.9	1.0	1.2	1.5	
EO付加体の分布(重量%)		100	63	3	57	49	41	36	31	23	
0モル		0	28	11	32	31	36	37	34	31	
1モル		0	8	22	9	15	17	19	21	24	
2モル		0	1	26	2	4	5	6	9	14	
3モル		0	0	38	0	1	1	2	5	8	
4モル以上		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
合計		0	37	59	43	50	58	62	64	69	
1~3モル合計* (重量%)											

*グリセリンEO付加物中のグリセリンEO1~3モル付加体の合計含有量(重量%) (以下同様)

表3

		グリセリンEO付加物												
		B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17	B-18	B-19
m1、m2及びm3の合計の平均値		2.0	2.2	1.9	1.5	2.0	2.1	1.9	1.8	1.0	1.4	1.6	2.1	2.5
EO付加体の分布(重量%)		10	18	19	20	24	19	19	15	35	27	18	11	7
0モル		24	15	24	35	25	24	24	29	37	32	32	24	18
1モル		29	19	21	27	7	13	21	28	20	24	28	29	25
2モル		21	19	16	13	18	16	16	18	5	10	15	21	23
3モル		16	29	20	5	26	28	20	10	3	7	7	15	27
4モル以上		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
合計		74	53	61	75	50	53	61	75	62	66	75	74	66
1~3モル合計(重量%)														

(3) 混合物 (B 3 - 1)

一般式 (B 3) で表される化合物を含有する混合物 (B 3 - 1) を以下の方法で製造した。

(3 - 1) 触媒の製造

エチルホスホン酸 9.9 g と、85% オルトリン酸 27.7 g、硝酸アルミニウム (9水和物) 112.5 g を水 1000 g に溶解させた。室温 (25℃) にて、この混合溶液にアンモニア水溶液を滴下し、pH を 5 まで上昇させた。途中、ゲル状の白色沈殿が生成した。沈殿をろ過し、水洗後、110℃ で 15 時間乾燥し、60 メッシュ以下に粉砕した。粉砕した触媒に対して、アルミナゾルを 10% 添加し、1.5 mm φ の押出し成形を行った。これを 250℃ で 3 時間焼成して、固体酸触媒の成形触媒 (以下、触媒 1 という) を得た。得られた触媒の弱酸点は 1 mmol / g、強酸点は検出限界以下であった。ここで、弱酸点とはアンモニア吸着脱離法において 100 ~ 250℃ の範囲で NH₃ の脱離を起こす点、強酸点とはアンモニア吸着脱離法において 250℃ より高い温度で NH₃ の脱離を起こす点である。

(3 - 2) 混合物 (B 3 - 1) の製造

工程 1 : エステル化

温度測定用に内径 6 mm の管を軸方向に有する、内径 35.5 mm φ、長さ 800 mmH の反応管を 2 本直列につなぎ、触媒 1 をそれぞれ 500 cm³ ずつ充填した。油脂としては酸価 0.3 mg KOH / g の椰子油を用い、これとメタノール (関東化学社製、試薬 1 級) を反応器上部より供給し (フィード方法: 並流操作)、反応温度 170℃、液空間速度 (LHSV) 0.2 / h、反応圧力 3.0 MPa で反応を行った。メタノールは油脂のモル数に対し 10 倍で供給し、反応混合物を得た。

工程 2 : 油水分離

容量 1000 ml の分液ロートに、工程 1 で得られた反応混合物 500 g と水 50 g を加えて振とうし、25℃で30分間静置後、グリセリン相（水相）と油相を分離した。

工程 3 : 一般式 (B3) で表される化合物を含む混合物 (B3-1) の回収

容量 200 ml のフラスコに、工程 2 で得られたグリセリン相を入れ、9 kPa、120℃にて蒸留してメタノールと水を留去した。その後、更に 0.1 kPa、180℃にて蒸留し、留去物として酸価 0.76 mg KOH/g の混合物 (B3-1) を得た。

得られた混合物 (B3-1) は、一般式 (B3) で表される化合物等をガスクロマトグラフィー法（スペルコ社製、OVI-G43カラム）により定量した。混合物 (B3-1) の組成は、以下の通りであった。

- ・ 3-メトキシプロパン-1, 2-ジオール : 67.9 重量%
- ・ 2-メトキシプロパン-1, 3-ジオール : 21.9 重量%
- ・ 1, 2, 3-プロパントリオール : 2.1 重量%
- ・ その他 : 8.1 重量%

(4) 比較製造例

比較製造例 1 (C6グリセリルエーテルの製造)

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）水 162 g (9 mol) と、ラウリン酸 52 g (0.25 mol) 及び水酸化カリウム 6.7 g (0.12 mol) を仕込み、攪拌しながら窒素置換をし、窒素雰囲気下で 90℃まで昇温した。ヘキシルグリシジルエーテル（純度96%）494 g (3 mol) を4時間かけて滴下し、その後、90℃で20時間熟成した後、水酸化カリウム 6.7 g (0.12 mol) を投入した。その後、90℃、10 kPaにて水留去を行い、

更に蒸留操作により、ヘキシルグリセリルエーテル（表 8 中、C 6 グリセリルエーテルと表記）（純度：95%）を得た。

<コンクリートの調製及び評価>

(1) コンクリートの調製

表 4 に示す配合条件で、30 L の強制二軸ミキサー（I H I 社製）を用いて、セメント（C）、細骨材（S）、粗骨材（G 1、G 2）を投入し空練りを 10 秒行い、目標スランプ 21 ± 1 cm、目標空気連行量 3 ± 1 % となるよう、水硬性組成物用添加剤組成物（固形分 20 重量%の水溶液として用いた）、空気連行剤〔商品名「AE 0 3」、花王（株）製、主成分は、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸塩〕及び消泡剤〔商品名「消泡剤 N o . 2 1」、花王（株）製、（主成分は、脂肪酸エステル）を含む練り水（W）を加え、90 秒間本混練りした。前記スランプ値となるように水硬性組成物用添加剤組成物の添加量を調整した。また、前記空気連行量となるように空気連行剤及び消泡剤の添加量を調整した。なお、水硬性組成物用添加剤組成物の組成（有効分濃度）は表 5～9 の通り（残部は水）であり、表 5～9 に示す添加量となるように練り水に添加して用いた。

表 4

W/C (重量%)	s/a (体積%)	単位量(kg/m ³)					設定空気量 (体積%)
		W	C	S	G1	G2	
40.0	42.0	165	413	735	413	619	2.0

- ・セメント (C) : 普通ポルトランドセメント (太平洋セメント (株) の普通ポルトランドセメント / 住友大阪セメント (株) の普通ポルトランドセメント = 1 / 1、重量比)、密度 3.16
- ・細骨材 (S) : 城陽産、山砂、FM = 2.67、密度 2.56
- ・粗骨材 (G1) : 茨城産、碎石 2010、密度 2.60
- ・粗骨材 (G2) : 茨城産、碎石 1005、密度 2.60
- ・水 (W) : 水道水

(2) コンクリート評価

コンクリート (フレッシュコンクリート) について、以下に示す試験法にしたがって、表面美観、低泡性、脱型強度、モルタル粘性をそれぞれ評価した。評価結果を表 5 ~ 9 に示した。

(2-1) 表面美観の評価

予め離型剤〔花王（株）：ライナーセブン90F〕を塗布にした正六角柱を横に長手方向に2分割できる型枠（図1参照）に、フレッシュコンクリートを突き棒を用いて（各層：10回突き）二層詰め方式により充填した後、テーブル型バイブレータ（西日本試験機製：C-271a 振動数(vpm)50Hz：2850/60Hz：3450）にて30秒間振動を加え、室内（20℃）にて気中養生を24時間行い、コンクリート成形体を型枠より取り出した。コンクリート成形体の表面のうち、打設面（充填面であり、図1中の（1）の面である）以外の7表面について、直径約2mm以上の気泡痕の個数を目視にて数えた。1成形体につき7表面の気泡痕数の合計個数を求め、3成形体の平均値を求めた。その数値により表面美観性を良い順に、A：20個未満、B：20個以上30個未満、C：30個以上50個未満、D：50個以上と定義した。

(2-2) 低泡性の評価

共詮付きメスシリンダー（200mL）に、添加剤組成物の0.5重量%水溶液（表中の（A）、（B）成分重量比で有効分の合計濃度が0.5重量%となる水溶液）を50mL入れ、手で上下に20回強く振とうした直後の泡沫量を測定する。その泡沫量が50mL以下のものをAとし、50mL超～100mL以下のものをB、100mL超のものをCとした。尚、泡沫量が少ないほど良好である。泡沫量が多いと、コンクリート調製時に消泡剤にてコンクリート起泡量を規定範囲の値に制御しても、コンクリート硬化体表面の凸凹の数が多くなる傾向を示す。

(2-3) 脱型強度の評価

JIS A 1132に準拠し、円柱型プラモールド（底面の直径：10cm、高さ20cm）に、二層詰め方式によりコンクリートを充填し、20℃の室内

にて20時間気中養生を行い供試体を作製し、JIS A 1108に準拠して試供体の圧縮強度を測定した。

(2-4) モルタル粘性の評価

フレッシュコンクリートを、目開き5mmの篩いにて、篩い分けして粗骨材(G)を取り除いたものをモルタルサンプルとした。開口径100mmの上部投入開口と、開口径20mmの下部排出開口とを有する先細形状を備え、長さ300mmの筒からなるモルタル流下時間測定装置を用い、排出口部をゴム詮にて塞ぎ、先のモルタルサンプルを投入開口の面まで充填し(一定量)、排出口部のゴム詮を外し、モルタルが全て排出されるまでの時間を測定した(JP-A2001-215185の実施例1~6等参照)。

表5

	(A)成分		(B)成分		表面 美観	低泡性	脱型強度 (N/mm ²)	モルタル 粘性 (秒)	
	種類	添加量 (重量%)	種類	添加量 (重量%)					
比較 例	1-1	共重合体A-1	0.2	—	—	D	A	12.6	7.8
	1-2	共重合体A-1	0.2	比較B-1	0.2	D	A	12.3	8.1
	1-3	共重合体A-1	0.2	比較B-2	0.2	D	A	12.6	7.6
	1-4	共重合体A-1	0.2	比較B-3	0.2	D	C	12.8	6.8
実 施 例	1-1	共重合体A-1	0.2	B-1	0.2	B	A	13.9	7.2
	1-2	共重合体A-1	0.2	B-2	0.2	B	A	14.0	7.1
	1-3	共重合体A-1	0.2	B-3	0.2	A	A	14.3	7.1
	1-4	共重合体A-1	0.2	B-4	0.2	A	A	14.6	7.1
	1-5	共重合体A-1	0.2	B-5	0.2	A	A	14.8	7.0
	1-6	共重合体A-1	0.2	B-6	0.2	A	A	14.7	6.9
	1-7	共重合体A-1	0.2	B-7	0.2	A	A	14.6	6.8
	1-8	共重合体A-1	0.2	B-8	0.2	B	A	14.0	6.8
	1-9	共重合体A-1	0.2	B-9	0.2	A	A	14.4	6.8
	1-10	共重合体A-1	0.2	B-10	0.2	A	A	14.8	7.0
	1-11	共重合体A-1	0.2	B-11	0.2	A	A	14.2	6.9
	1-12	共重合体A-1	0.2	B-12	0.2	A	A	14.3	6.9
	1-13	共重合体A-1	0.2	B-13	0.2	A	A	14.4	6.9
	1-14	共重合体A-1	0.2	B-14	0.2	A	A	14.7	6.8
	1-15	共重合体A-1	0.2	B-15	0.2	A	A	14.5	7.1
	1-16	共重合体A-1	0.2	B-16	0.2	A	A	14.5	7.0
	1-17	共重合体A-1	0.2	B-17	0.2	A	A	14.6	6.9
	1-18	共重合体A-1	0.2	B-18	0.2	A	A	14.5	6.9
	1-19	共重合体A-1	0.2	B-19	0.2	B	A	14.2	6.9

表6

	(A)成分		(B)成分		表面美観	低泡性	脱型強度 (N/mm ²)	モルタル粘性 (秒)
	種類	添加量 (重量%)	種類	添加量 (重量%)				
2-1	共重合体A-1	0.2	B-10	0.2	A	A	14.6	6.8
2-2	共重合体A-2	0.2	B-10	0.2	A	A	14.2	6.5
2-3	共重合体A-3	0.2	B-10	0.2	A	A	14.0	6.3
2-4	共重合体A-4	0.2	B-10	0.2	A	A	14.2	6.5
2-5	共重合体A-5	0.2	B-10	0.2	A	A	14.4	6.3
2-6	共重合体A-6	0.2	B-10	0.2	A	A	14.1	6.4
2-7	共重合体A-1/共重合体A-2=3/7(重量比)	0.2	B-10	0.2	A	A	14.3	6.6
2-8	共重合体A-1/共重合体A-3=3/7(重量比)	0.2	B-10	0.2	A	A	14.2	6.5
2-9	共重合体A-3/共重合体A-4=7/3(重量比)	0.2	B-10	0.2	A	A	14.0	6.3
2-10	共重合体A-1/共重合体A-5=3/7(重量比)	0.2	B-10	0.2	A	A	14.6	6.5
2-11	共重合体A-1/共重合体A-6=3/7(重量比)	0.2	B-10	0.2	A	A	14.2	6.6

実施例

表7

		(A)成分		(B)成分		表面美観	低泡性	脱型強度 (N/mm ²)	モルタル粘性 (秒)
		種類	添加量 (重量%)	種類	添加量 (重量%)				
比較例	3-1	共重合体A-1	0.2	B-10	0.000	D	A	12.6	7.2
実施例	3-1	共重合体A-1	0.2	B-10	0.010	A	A	13.9	7.2
	3-2	共重合体A-1	0.2	B-10	0.050	A	A	14.2	7.2
	3-3	共重合体A-1	0.2	B-10	0.200	A	A	14.6	7.1
	3-4	共重合体A-1	0.2	B-10	0.300	A	A	14.7	7.1
	3-5	共重合体A-1	0.2	B-10	0.500	A	A	14.4	7.0
	3-6	共重合体A-1	0.2	B-10	1.000	B	B	13.9	6.9

表8

	(A)成分		(B)成分		表面美観	低泡性	脱型強度 (N/mm ²)	モルタル粘性 (秒)
	種類	添加量 (重量%)	種類	添加量 (重量%)				
4-1	共重合体A-1	0.2	-	-	D	A	12.6	7.8
4-2	共重合体A-1	0.2	グリセリン	0.2	D	A	12.3	8.1
4-3	共重合体A-1	0.2	ブタノール	0.2	D	A	12.8	7.6
4-4	共重合体A-1	0.2	1,3-ブタンジオール	0.2	D	A	13.2	7.6
4-5	共重合体A-1	0.2	ブチルグリコール	0.2	D	C	13.1	7.2
4-6	共重合体A-1	0.2	C6ケリセルエーテル	0.2	D	C	12.8	7.0
4-7	共重合体A-1	0.2	1,3-プロパンジオール	0.2	D	A	12.6	7.4
4-8	共重合体A-1	0.2	3-ブトキシ-1,2-プロパンジオール	0.2	D	A	12.8	7.3
4-1	共重合体A-1	0.2	DEG	0.2	A	A	14.4	7.2
4-2	共重合体A-1	0.2	EG	0.2	A	A	14.1	7.3
4-3	共重合体A-1	0.2	1,2-ブタンジオール	0.2	A	A	14.5	7.2
4-4	共重合体A-2	0.2	1,2-ブタンジオール	0.2	A	A	14.2	7.0
4-5	共重合体A-3	0.2	1,2-ブタンジオール	0.2	A	A	14.0	6.9
4-6	共重合体A-4	0.2	1,2-ブタンジオール	0.2	A	A	14.2	7.1
4-7	共重合体A-5	0.2	1,2-ブタンジオール	0.2	A	A	14.4	7.0
4-8	共重合体A-6	0.2	1,2-ブタンジオール	0.2	A	A	14.0	7.1
4-9	共重合体A-1/共重合体A-2=3/7(重量比)	0.2	1,2-ブタンジオール	0.2	A	A	14.3	7.1
4-10	共重合体A-1/共重合体A-3=3/7(重量比)	0.2	1,2-ブタンジオール	0.2	A	A	14.2	7.0
4-11	共重合体A-3/共重合体A-4=7/3(重量比)	0.2	1,2-ブタンジオール	0.2	A	A	14.1	7.1
4-12	共重合体A-1/共重合体A-5=3/7(重量比)	0.2	1,2-ブタンジオール	0.2	A	A	14.4	7.1
4-13	共重合体A-1/共重合体A-6=3/7(重量比)	0.2	1,2-ブタンジオール	0.2	A	A	14.2	7.1
4-14	共重合体A-1	0.2	3-オキシ-1,2-プロパンジオール	0.2	A	A	14.3	7.2
4-15	共重合体A-1	0.2	3-エトキシ-1,2-プロパンジオール	0.2	A	A	14.1	7.2
4-16	共重合体A-1	0.2	3-プロポキシ-1,2-プロパンジオール	0.2	A	A	13.9	7.2
4-17	共重合体A-1	0.2	混合物(B3-1)	0.2	A	A	14.0	7.2

比較例

実施例

表9

		(A)成分		(B)成分		表面 美観	低 泡 性	脱型強度 (N/mm ²)	モルタル 粘性 (秒)
		種類	添加量 (重量%)	種類	添加量 (重量%)				
比較例	5-1	共重合体A-1	0.2	1,2-ブタンジオール	0.000	D	A	12.6	7.8
実施例	5-1	共重合体A-1	0.2	1,2-ブタンジオール	0.010	A	A	14.0	7.3
	5-2	共重合体A-1	0.2	1,2-ブタンジオール	0.050	A	A	14.2	7.2
	5-3	共重合体A-1	0.2	1,2-ブタンジオール	0.200	A	A	14.5	7.2
	5-4	共重合体A-1	0.2	1,2-ブタンジオール	0.500	A	A	14.9	7.0
	5-5	共重合体A-1	0.2	1,2-ブタンジオール	1.000	B	B	14.3	6.9

表中、各成分の添加量は、セメント重量に対する有効分の重量％である。また、表中の化合物は以下のものである。

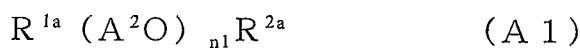
- ・ C 6 グリセリルエーテル：比較製造例 1 にて得られた、ヘキシルグリセリルエーテル
- ・ D E G：ジエチレングリコール（和光純薬工業（株）製、試薬（純度 9 9 %））
- ・ E G：エチレングリコール（和光純薬工業（株）製、試薬（純度 9 9 %））

請求の範囲

1. 下記化合物（１）、（２）及び（３）からなる群より選ばれる１種以上の共重合体（Ａ）と、下記一般式（Ｂ１）で表される化合物、下記一般式（Ｂ２）で表される化合物、並びに下記一般式（Ｂ３）で表される化合物から選ばれる１種以上の化合物（Ｂ）とを含有する水硬性組成物用添加剤組成物。

<化合物（１）>

下記一般式（Ａ１）で示されるアルケニルエーテル誘導体と、下記一般式（Ａ３）で示される単量体との共重合体またはその塩



（式中、 R^{1a} は炭素数２～４のアルケニル基、 A^2O は炭素数２～３のオキシアルキレン基、 $n1$ は A^2O の平均付加モル数であり、２～２００の数、 R^{2a} は炭素数１～３のアルキル基を表す。）

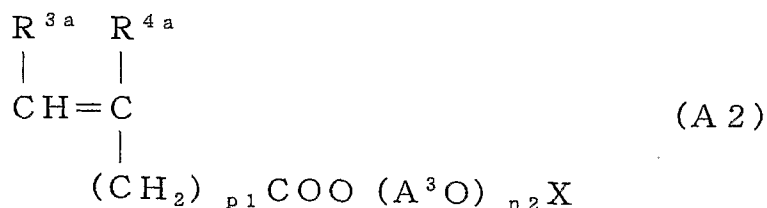


（式中、 $R^{5a} \sim R^{7a}$ は、それぞれ独立に水素原子、メチル基または、 $(CH_2)_{p2}$ $COOM^2$ 、 M^1 及び M^2 は、それぞれ独立に水素原子又は陽イオン、 $p2$ は０～２の数を表す。）

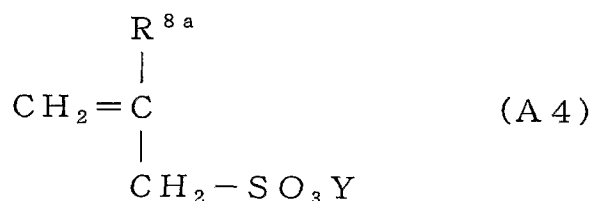
<化合物（２）>

下記一般式（Ａ２）で表される単量体（ｉ）と、前記一般式（Ａ３）及び下記一般式（Ａ４）で表される化合物から選ばれる１種以上の単量体（ii）とを構成

単位として含み、それらのモル比が (ii) / (i) = 70 / 30 ~ 95 / 5 である共重合体。



(式中、 R^{3a} 及び R^{4a} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基、 $p1$ は0~2の数、 A^3O は炭素数2~3のオキシアルキレン基、 $n2$ は A^3O の平均付加モル数であり、100~300の数、 X は水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表す。)



(式中、 R^{8a} は水素原子又はメチル基、 Y は水素原子又は陽イオンを表す。)

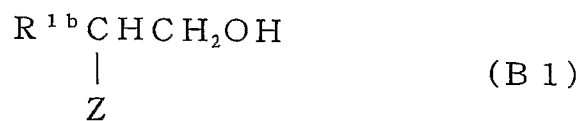
<化合物(3)>

下記一般式(A5)で表される単量体(iii)と、前記一般式(A3)及び前記一般式(A4)で表される化合物から選ばれる1種以上の単量体(ii)とを構成単位として含み、それらのモル比が (ii) / (iii) = 60 / 40 ~ 90 / 10 である共重合体。

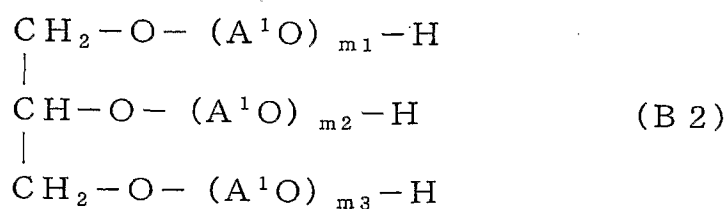


(式中、 R^{9a} 及び R^{10a} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基、 $p3$ は0～2の数、 A^4O は炭素数2～3のオキシアルキレン基、 $n3$ は A^4O の平均付加モル数であり、2～90の数、 X は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。

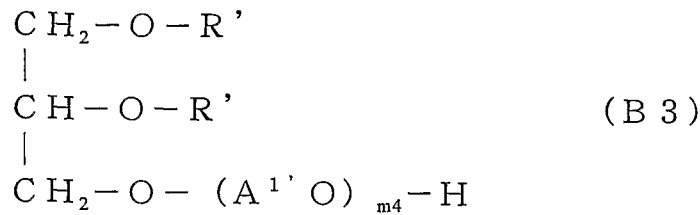
)



[式中、 R^{1b} は水素原子、メチル基又はエチル基であり、 Z は $-OH$ 又は $-O-CH_2CH_2-OH$ である。]



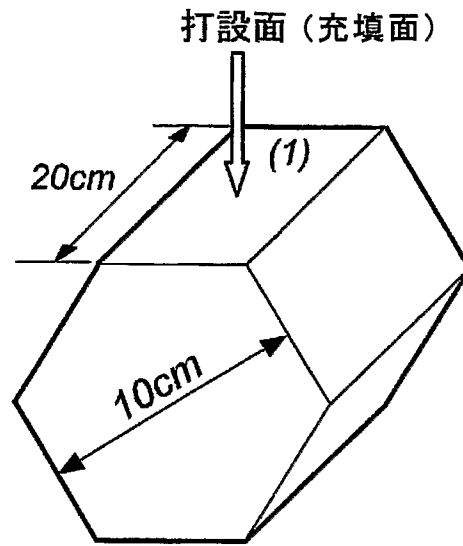
[式中、 A^1 は炭素数2～4のアルキレン基、 $m1$ 、 $m2$ 及び $m3$ は、それぞれ A^1O の付加モル数を示す整数であり、一般式(B2)で表される化合物における $m1$ 、 $m2$ 及び $m3$ の合計の平均値は0.5～2.5である。]



〔式中、R' はそれぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基及びプロピル基から選ばれる基又は水素原子であり、R' の少なくとも一つは、メチル基、エチル基及びプロピル基から選ばれる基である。A^{1'} は炭素数 2～4 のアルキレン基、m₄ は A^{1'} O の平均付加モル数であり、0～2 の数である。〕

2. 一般式 (B 2) で表される化合物中、一般式 (B 2) の m₁、m₂ 及び m₃ の合計が 1～3 の整数である化合物の割合が 35 重量%以上である、請求項 1 記載の水硬性組成物用添加剤組成物。
3. (A) 成分の総量に対する (B) 成分の総量の重量比 (A) / (B) が 15 / 85～96 / 4 である請求項 1 又は 2 記載の水硬性組成物用添加剤組成物。
4. ジメチルポリシロキサンまたはポリアルキレングリコール脂肪酸エステル
の消泡剤をさらに含む請求項 1～3 いずれか記載の水硬性組成物用添加剤組成物。
5. 請求項 1～4 いずれか記載の水硬性組成物用添加剤組成物と、水硬性粉体
と、骨材と、水とを含有する水硬性組成物。
6. 水硬性粉体に対して、(A) 成分が 0.01～10 重量%、(B) 成分が
0.01～1 重量%である請求項 5 記載の水硬性組成物。
7. 型枠に請求項 5 又は 6 記載の水硬性組成物を充填し、養生し、脱型して得
られたコンクリート製品。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/056834

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B24/26(2006.01)i, C04B24/02(2006.01)i, C04B24/08(2006.01)i, C04B24/42(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08K5/053(2006.01)i, C08L33/14(2006.01)i, C04B103/40(2006.01)n
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B7/00-32/02, C04B40/00-40/06, C04B103/00-111/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2002-179448 A (Kao Corp.), 26 June, 2002 (26.06.02), Claims; Par. Nos. [0027], [0037], [0043] (Family: none)	1, 3-7 2
Y A	JP 2006-27995 A (Masao UMEMOTO), 02 February, 2006 (02.02.06), Claims; Par. No. [0005]; example 1 (Family: none)	1, 3-7 2
A	JP 2007-131520 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 31 May, 2007 (31.05.07), Claims & EP 1775271 A2 Claims & US 2007/0095256 A1 & KR 10-2007-0041394 A	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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 25 June, 2009 (25.06.09)	Date of mailing of the international search report 07 July, 2009 (07.07.09)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B24/26(2006.01)i, C04B24/02(2006.01)i, C04B24/08(2006.01)i, C04B24/42(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08K5/053(2006.01)i, C08L33/14(2006.01)i, C04B103/40(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B7/00-32/02, C04B40/00-40/06, C04B103/00-111/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2002-179448 A (花王株式会社) 2002. 06. 26, 特許請求の範囲, [0027], [0037], [0043] (ファミリーなし)	1, 3-7 2
Y A	JP 2006-27995 A (梅本 雅夫) 2006. 02. 02, 特許請求の範囲, [0005], 実施例 1 (ファミリーなし)	1, 3-7 2
A	JP 2007-131520 A (株式会社日本触媒) 2007. 05. 31, 特許請求の範囲 & EP 1775271 A2, 特許請求の範囲 & US 2007/0095256 A1 & KR 10-2007-0041394 A	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 06. 2009

国際調査報告の発送日

07. 07. 2009

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4 T	3 0 2 9
永田 史泰		
電話番号 03-3581-1101 内線 3465		