

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6710202号
(P6710202)

(45) 発行日 令和2年6月17日 (2020.6.17)

(24) 登録日 令和2年5月28日 (2020.5.28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 4 B 28/02 (2006.01)
 C O 4 B 24/26 (2006.01)
 C O 4 B 24/12 (2006.01)
 C O 8 F 220/04 (2006.01)
 C O 8 F 222/02 (2006.01)

C O 4 B 28/02
 C O 4 B 24/26 B
 C O 4 B 24/26 E
 C O 4 B 24/26 F
 C O 4 B 24/26 H

請求項の数 4 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-517266 (P2017-517266)
 (86) (22) 出願日 平成27年9月28日 (2015.9.28)
 (65) 公表番号 特表2017-531608 (P2017-531608A)
 (43) 公表日 平成29年10月26日 (2017.10.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/052610
 (87) 国際公開番号 W02016/053854
 (87) 国際公開日 平成28年4月7日 (2016.4.7)
 審査請求日 平成30年9月3日 (2018.9.3)
 (31) 優先権主張番号 62/057,558
 (32) 優先日 平成26年9月30日 (2014.9.30)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 515150265
 ジーシービー・アプライド・テクノロジー
 ズ・インコーポレーテッド
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州021
 40, ケンブリッジ, ホイットモア・アベ
 ニュー62番
 (74) 代理人 110000741
 特許業務法人小田島特許事務所
 (72) 発明者 クオ, ローレンス・エル
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州017
 20アクトン・レキシントンドライブ43
 (72) 発明者 ゴクーマシーヤウスカ, イザベラ
 ポーランド・スクジェボ 60-185・
 ウリツァ ポズナンスカ88/25

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 櫛形ポリカルボキシレート重合体を用いた低から中程度の範囲の減水

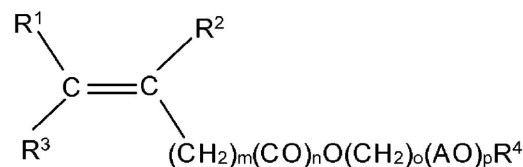
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

櫛形ポリカルボキシレート共重合体を用いて水和性セメント質組成物を低程度の範囲か
 または中程度の範囲で減水させる方法であって、
 水およびセメントを、前記減水が12パーセントの減水より低く且つ水ノセメントの比率
が少なくとも0.45から0.75以下になるようにして、少なくとも1種の脱気剤およ
び少なくとも1種の14,000-20,000の重量平均分子量を有する櫛形ポリカル
ボキシレート共重合体と一緒にすることで水和性セメント質混合物を生じさせることを含
んで成り、前記少なくとも1種の櫛形ポリカルボキシレート共重合体が下記の単量体成分
 (A) 及び (B) :

(A) 構造式:

【化1】



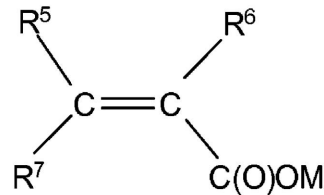
[式中、

R¹およびR²はそれぞれ水素原子またはメチル基を表し、R³は水素または-COOH基

(ここで、Mは水素原子またはアルカリ金属である)を表し、 $(AO)_p$ は線状の反復エチレンオキサイド基を表し、そして“p”は反復エチレンオキサイド基の平均数を表しかつ5から23の整数であり、“m”は0の整数を表し、“n”は1の整数を表し、“o”は0から4の整数を表し、そして R^4 は水素原子または C_1 から C_4 アルキル基を表す]で表されるポリオキシアルキレン単量体、

(B)構造式：

【化2】



10

[式中、

R^5 および R^6 はそれぞれ水素原子またはメチル基を表し、 R^7 は水素または $-COOM$ 基を表し、Mは水素原子またはアルカリ金属である]

で表される不飽和カルボン酸単量体、

を成分(A)対成分(B)のモル比が20:80から30:70になるように用いて生じさせたものであり、かつ

成分(A)がポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタアクリレートであり成分(B)がアクリル酸又はメタアクリル酸であり、

20

前記少なくとも1種の櫛形ポリカルボキシレート共重合体には炭素原子数が3以上のオキシアルキレン単位が入っておらずかつ分枝オキシアルキレン単位も入っていない、方法。

【請求項2】

前記水和性セメント質混合物がコンクリートに対するセメントの比率が240から340 kg/m^3 の範囲内のコンクリートである請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記1番目の成分(A)の前記ポリオキシアルキレン単量体における“p”が5から15の整数である請求項1記載の方法。

30

【請求項4】

前記1番目の成分(A)の前記ポリオキシアルキレン単量体における“p”が8から12の整数である請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水和性セメント質組成物の改質、より詳細には、線状の反復エチレンオキサイド単位を5-23単位有していてプロピレンオキサイドも高級オキシアルキレン基も含有しない櫛形ポリカルボキシレート共重合体を用いて比較的高い水/セメント比を示すコンクリートおよびモルタルを可塑化させることに関する。

40

【背景技術】

【0002】

減水混和剤はコンクリート混合物を流動化させる目的で用いられる水の量を減少させるが、このことは、コンクリートを必要なスランプに到達させるに必要な水の量が未処理コンクリートに比べて少なくなることを意味する。セメントに対する水の比率(w/c)を低くするとセメントの量を多くすることなくコンクリートの強度を高くすることが可能になる。

【0003】

ポリカルボキシレート(“PC”)型のセメント分散剤は高範囲の減水(“HRWR”)用として知られており、水の含有量を未処理コンクリートに比べて12-30パーセン

50

ト低くする。H R W R 用可塑剤は“超可塑剤”と呼ばれており、コンクリートに高い流動性を与えかつほとんどか或は全く圧縮する努力の必要無しに迅速に設置することを可能にする。

【0004】

例えば、(アルコキシ)ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル型の単量体および(メタ)アクリル酸型の単量体を有するH R W R 用P C 共重合体の特許文献1に開示されている。しかしながら、この文献では、理想的な減水状態を達成するには大型の分子を用いる必要があることが強調されている。別の例として、ポリアルキレングリコールエーテルが基になった単量体およびマレイン酸が基になった単量体を有するH R W R 用P C 重合体の特許文献2に開示されており、それは高い減水能力を達成するためのものでありかつ同様に100, 000に及ぶ範囲の大きさの分子が開示されている。両方の例ともアルキレンオキサイド基を多数用いる方が好適であることが示されている。

10

【0005】

これらの例示従来技術文献の中に教示されている広範なポリカルボキシレート重合体の大きさおよび重量の範囲とは対照的に、コンクリート混合物を低から中程度の範囲に可塑化させようとする場合には、H R W R 用P C 重合体の代わりにP C ではないセメント分散剤、例えばリグニン型の可塑剤などが主に用いられているのがコンクリート産業における商業的現実である。ポリカルボキシレート型の重合体は高範囲に水を減少させる用途、即ち水和用水の12から30パーセント減少を達成する用途向けである傾向があり、通常はH R W R 用途で用いられると思われる。

20

【0006】

本発明の目的は、ポリカルボキシレート型の共重合体であるセメント分散剤を用いることでコンクリートおよびモルタルにおける低範囲および中程度の範囲の減水を達成しかつまた高範囲の減水(H R W R)用途で典型的に用いられる通常の(例えばより大きな商業的規模の)ポリカルボキシレート型重合体に比べて減水度をより低く(即ち12パーセント以下の減水)しながら混和剤用量効率の点でより大きな性能を達成することによって、リグニン型減水剤の代替品を提供することにある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

30

【特許文献1】T a n a k a 他の特許第6, 187, 841号

【特許文献2】H i r a t a 他の特許第0 850 894 B 1

【発明の概要】

【0008】

従来技術のポリカルボキシレート(P C)型“超可塑剤”またはH R W R 用セメント分散剤である重合体に比べて性能を向上させることに関して、本発明は、特定の大きさのP C 共重合体成分を用いてコンクリートまたはモルタル混合物における水和用水の低から中程度の範囲の減少を達成する方法を記述するものである。

【0009】

本発明はまた特定の高い水対セメント(w/c)比にした時に本発明で教示するP C 共重合体が通常のH R W R 用途で用いられる商業的参考P C 重合体に比べて混和剤用量の効率の点で予想外かつ驚くべきほどの改良をもたらすことも示す。

40

【0010】

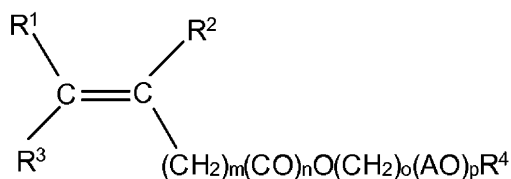
このように、ポリカルボキシレート共重合体を用いて水和性セメント質組成物を低から中程度の範囲で可塑化させることを達成するための本発明の典型的な方法は、水およびセメントを水/セメント(w/c)の比率が少なくとも0.4、より好適には少なくとも0.45になりかつ更に w/c 比が0.80以下、より好適には0.75以下の範囲内になるような水とセメントの量にして少なくとも1種の櫛形ポリカルボキシレート共重合体と一緒にすることで水和性セメント質混合物を生じさせることを含んで成り、ここで、前記少なくとも1種の櫛形ポリカルボキシレート共重合体は、下記の単量体成分：

50

(A) 構造式：

【0011】

【化1】



【0012】

10

[式中、

R^1 および R^2 はそれぞれ水素原子またはメチル基を表し、 R^3 は水素または $-COOM$ 基（ここで、 M は水素原子またはアルカリ金属である）を表し、 $(AO)_p$ は線状の反復エチレンオキシド基を表し、そして“ p ”は反復エチレンオキシド基の平均数を表しかつ5から23の整数であり、“ m ”は0から2の整数を表し、“ n ”は0または1の整数を表し、“ o ”は0から4の整数を表し、そして R^4 は水素原子または C_1 から C_4 アルキル基を表す]

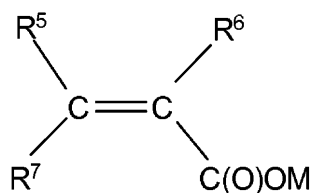
で表されるポリオキシアルキレン単量体、

(B) 構造式：

【0013】

20

【化2】



【0014】

[式中、

R^5 および R^6 はそれぞれ水素原子またはメチル基を表し、 R^7 は水素または $-COOM$ 基を表し、 M は水素原子またはアルカリ金属である]

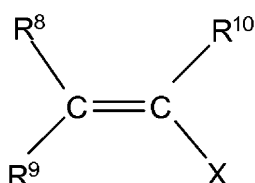
30

で表される不飽和カルボン酸単量体、および
場合により

(C) 構造式：

【0015】

【化3】



40

【0016】

[式中、

R^8 、 R^9 および R^{10} は各々独立して水素原子またはメチル基を表し、 X は $C(O)NH_2$ 、 $C(O)NHR^{11}$ 、 $C(O)NR^{12}R^{13}$ 、 SO_3H 、 $C_6H_4SO_3H$ または $C(O)NHC(CH_3)_2CH_2SO_3H$ またはこれらの混合物を表し、かつ R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は各々独立して C_1 から C_5 アルキル基を表す]

で表される水溶性で親水性の不飽和単量体、

を成分(A)対成分(B)のモル比が20：80から50：50になりかつ更に成分(C)

50

）対成分（Ａ）と成分（Ｂ）の合計のモル比が０：１００から２０：８０になるように有し、かつ前記少なくとも１種の櫛形ポリカルボキシレート共重合体には炭素原子数が３以上の反復オキシアルキレン単位が入っておらずかつ反復分枝オキシアルキレン単位も入っていない。

【００１７】

好適な態様では、成分（Ａ）、（Ｂ）および場合により（Ｃ）から生じさせる共重合体が示す重量平均分子量をゲル浸透クロマトグラフィー（ポリエチレングリコールを標準として用いかつ本明細書の以下に更に詳細に記述する条件を使用）で測定した時にそれが１４，０００－２５，０００、より好適には１５，０００－２０，０００になるようにする。本発明はまたこの上に記述した典型的な方法に従って生じさせたセメント質組成物（コンクリートおよびモルタルを包含）にも関する。

10

【００１８】

本発明のさらなる利点および特徴を本明細書の以下に更に詳細に考察する。

【００１９】

典型的な態様の詳細な説明

この上に要約したように、本発明は、櫛形ポリカルボキシレート重合体構造内の特別な構造および大きさを用いて低から中程度の範囲の減水を達成する方法およびセメント質組成物を提供するものである。

【００２０】

用語“セメント質”は、ポルトランドセメントまたは骨材（例えば砂）、粗骨材（例えば碎石砂利）またはこれらの混合物と一緒に保持する結合剤として他の様式で機能するものを含有して成る材料を指す。本明細書で用いる如き用語“セメント”には、水和性セメントおよびポルトランドセメントが含まれ、その製造は、水硬性ケイ酸カルシウムおよび１種以上の形態の硫酸カルシウム（例えば石膏）を磨砕用添加剤として含有するクリンカーを粉砕することによって行われる。典型的には、ポルトランドセメントを１種以上の補助セメント質材料、例えばポルトランドセメント、フライアッシュ、顆粒高炉スラグ、石灰石、天然ボゾランまたはそれらの混合物と一緒にして混合物として供給する。

20

【００２１】

本明細書で用いる如き用語“水和性”は、セメントおよび／またはセメント質材料が水との化学的相互作用によって硬化することを指す。ポルトランドセメントクリンカーは主に水和性ケイ酸カルシウムで構成されているある程度融合した集団である。ケイ酸カルシウムは本質的にケイ酸トリカルシウム（ $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、セメント化学者の表記法では“ C_3S ”）とケイ酸ジカルシウム（ $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、“ C_2S ”）[前者が主な形態である]とより少ない量のアルミン酸トリカルシウム（ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、“ C_3A ”）とテトラカルシウムアルミノフェライト（ $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、“ C_4AF ”）の混合物である。例えばDodson, Vance H., Concrete Admixtures (Van Nostrand Reinhold, ニューヨーク, NY, 1990)の１頁を参照。

30

【００２２】

本明細書で用いる如き用語“コンクリート”は一般に水、セメント、砂、粗骨材、例えば碎石砂利または石などおよび１種以上の任意の化学的混和剤を含有して成る水和性セメント質混合物を指す。

40

【００２３】

本明細書で用いる如き用語“共重合体”または“重合体”は、本発明の典型的な方法および本発明の方法で生じさせるセメント質組成物に記述するように、異なる２種類の単量体成分（成分“Ａ”および“Ｂ”と表示）を用いて誘導または生じさせた成分および場合により異なる３種類の単量体成分（即ち更に“Ｃ”と表示する少なくとも１種の任意の単量体も含む）を用いて誘導または生じさせた成分を含有する化合物を指す。

【００２４】

従って、本発明の典型的な方法は、水および水和性セメントを水／セメント（ w/c ）

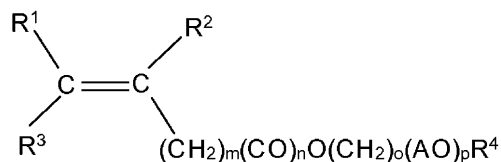
50

の比率が少なくとも 0.40、より好適には少なくとも 0.45 になりかつ w / c 比が 0.80 以下、より好適には 0.75 以下になるようにして少なくとも 1 種の脱気剤 (air detraining agent) および少なくとも 1 種の櫛形ポリカルボキシレート重合体と一緒にすることで水和性混合物を生じさせることを含んで成り、ここで、前記少なくとも 1 種の櫛形ポリカルボキシレート重合体は、下記の単量体成分：

(A) 構造式：

【0025】

【化4】



10

【0026】

[式中、

R¹およびR²はそれぞれ水素原子またはメチル基を表し、R³は水素または -COOM 基 (ここで、M は水素原子またはアルカリ金属である) を表し、(AO)_p は線状の反復エチレンオキサイド基を表し、そして“p”は反復エチレンオキサイド基の平均数を表しかつ 5 から 23 の整数であり (より好適には“p”は 5 から 15、最も好適には 8 から 12 の整数であり)、“m”は 0 から 2 の整数を表し、“n”は 0 または 1 の整数を表し、“o”は 0 から 4 の整数を表し、そして R⁴は水素原子または C₁ から C₄ アルキル基を表す (最も好適には、R⁴は C₁ またはメチル基を表す)]

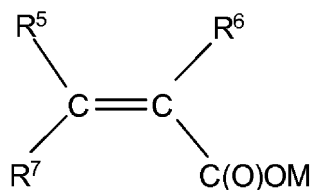
20

で表されるポリオキシアルキレン単量体、

(B) 構造式：

【0027】

【化5】



30

【0028】

[式中、

R⁵およびR⁶はそれぞれ水素原子またはメチル基を表し、R⁷は水素または -COOM 基を表し、M は水素原子またはアルカリ金属である]

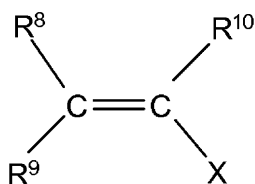
で表される不飽和カルボン酸単量体、および

場合により

(C) 構造式：

【0029】

【化6】



40

【0030】

[式中、

R⁸、R⁹およびR¹⁰は各々独立して水素原子またはメチル基を表し、X は C(O)NH₂

50

、 $C(O)NHR^{11}$ 、 $C(O)NR^{12}R^{13}$ 、 SO_3H 、 $C_6H_4SO_3H$ または $C(O)NH$
 $C(CH_3)_2CH_2SO_3H$ またはこれらの混合物を表し、かつ R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は各
 々独立して C_1 から C_5 アルキル基を表す]

で表される水溶性で親水性の不飽和単量体、

を成分(A)対成分(B)のモル比が20:80から50:50になりかつ更に成分(C)
)対成分(A)と成分(B)の合計のモル比が0:100から20:80になるように有
 し、かつ前記少なくとも1種の櫛形ポリカルボキシレート共重合体には炭素原子数が3以
 上の反復オキシアルキレン単位が入っておらずかつ反復分枝オキシアルキレン単位も入っ
 ていない。

【0031】

10

本発明の典型的な方法における水和性セメント質混合物は、低から中程度の範囲の減水
 用途(この場合のコンクリートに対するセメントの比率は240から340kg/m³で
 ある)のために考案したコンクリート(骨材を含有する)である。それとは対照的に、高
 範囲の減水(HRW)の目的で考案された超可塑剤が典型的に用いられるコンクリート
 の場合のコンクリートに対するセメントは一般に少なくとも350kg/m³である。

【0032】

典型的なさらなる態様では、成分(A)と成分(B)のモル比を好適には20:80か
 ら50:50、より好適には25:75から35:65、最も好適には25:75から3
 0:70にする。

【0033】

20

成分(C)対成分(A)と成分(B)のモル比を0:100から20:80、より好適
 には0:100から10:90の範囲にする。成分(C)を存在させる場合、前記範囲を
 より好適には0.25:99.75から10:90にする。

【0034】

単量体成分の記述で用いる時の用語“含有して成るまたは含んで成る”は、当該ポリカ
 ルボキシレート共重合体を単量体成分(A)、(B)および場合により(C)から生じさ
 せることおよび成分(A)、(B)および(C)に関して記述した構造または基とは異なる
 構造または基を有する追加的単量体を用いて(即ちそれらに加えて)生じさせることが
 可能であることを意味する一方、“から本質的に成る”は、文脈に応じて、当該ポリカ
 ルボキシレート共重合体の成分を単量体成分(A)および(B)のみを用いて生じさせるか
 或は単量体成分(A)、(B)および(C)のみを用いて生じさせることを意味する。従
 って、本発明の典型的な方法では、当該ポリカルボキシレート共重合体を単量体成分(A)
)および(B)のみを用いるか或は(A)、(B)および(C)のみを用いて生じさせる
 ことができる。

30

【0035】

当該ポリカルボキシレート共重合体を示す重量平均分子量は、ポリエチレングリコール
 (PEG)を標準として用いたゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて以下の実
 施例1に記述するGPC条件に従って測定した時に14,000-25,000である。
 より好適には、当該ポリカルボキシレート共重合体である重合体を示す重量平均分子量は
 、以下の実施例1に記述するGPC条件に従って15,000-20,000である。

40

【0036】

成分(A)用の単量体の例には、これらに限定するものでないが、ポリ(エチレングリ
 コール)メチルエーテルアクリレート、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタ
 アクリレート、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルマレエートモノエステル、ポ
 リ(エチレングリコール)メチルエーテルフマレートモノエステル、N-ポリ(エチレン
 グリコール)アクリルアミド、N-ポリ(エチレングリコール)メタアクリルアミド、ポ
 リ(エチレングリコール)ビニルエーテル、ポリ(エチレングリコール)アリルエーテル
 、ポリ(エチレングリコール)メタアリルエーテル、ポリ(エチレングリコール)イソプ
 レニルエーテル、ポリ(エチレングリコール)ビニルオキシブチレンエーテルが含まれ、
 成分Aのポリオキシエチレン含有単量体を示す名目上の分子量は300から1,600の

50

範囲、より好適には500から1,200の範囲内である(再びPEGを標準として用いかつ以下の実施例1に記述する如きGPCクロマトグラフィー条件を使用)。

【0037】

単量体成分(B)の例には、これらに限定するものでないが、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、マレイン酸 $C_1 - C_4$ アルキルモノエステル、マレイン酸モノアミド、マレイン酸 $N - (C_1 - C_4)$ アルキルモノアミド、フマル酸、フマル酸 $C_1 - C_4$ アルキルモノエステル、フマル酸 $N - (C_1 - C_4)$ アルキルモノアミド、クロトン酸、イタコン酸またはこれらの混合物が含まれる。

【0038】

任意の単量体成分(C)の水溶性不飽和単量体の例には、これらに限定するものでないが、アクリルアミド、メタアクリルアミド、 N -アルキルアクリルアミド、 N -アルキルメタアクリルアミド、 N, N -ジアルキルアクリルアミド、 N, N -ジアルキルメタアクリルアミド、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、3-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、これらの酸の塩またはこれらの混合物が含まれる。

【0039】

本発明の範囲内で意図するように、通常の脱気(消泡)剤を当該ポリカルボキシレート共重合体と組み合わせ用いてもよく、かつその使用量を混和剤調製者または施工者が必要と見なすか或は望むような量にしてもよい。

【0040】

本発明で使用可能な脱気剤のさらなる例として、GarnerのEP 0 415 799 B1に非イオン性の脱気用界面活性剤が教示されており、それにはホスフェート(例えばトリブチルホスフェート)、フタレート(例えばフタル酸ジイソデシル)およびポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロック共重合体(これは超可塑剤ではないと見なされる)が含まれる(EP 0 415 799 B1の6頁、II. 40-53を参照)。別の例として、Gartnerの米国特許第5,156,679号には、アルキレートアルカノールアミン塩(例えば N -アルキルアルカノールアミン)およびジブチルアミノ-w-ブタノールを消泡剤として用いることが教示されている。Darwin他の米国特許第6,139,623号には、燐酸エステル(例えばジブチルホスフェート、トリブチルホスフェート)、ハウ酸エステル、シリコーン誘導体(例えばポリアルキルシロキサン)および消泡性を有するポリオキシアルキレンから選択される消泡剤が開示されている。Zhang他の米国特許第6,858,661号には、安定な混和剤配合物を生じさせるための平均分子量が100-1500の第三級アミンである消泡剤が開示されている。更に別の例として、Kuo他の米国特許第8,187,376号には、ポリアルコキシ化ポリアルキレンポリアミンである消泡剤の使用が開示されている。この上に示した文献(本発明の共通譲受人が所有)は全部引用することによって本明細書に組み入れられる。

【0041】

本発明で使用可能な脱気剤の別の例として、Bucher他(BASF)の米国特許第6,545,067号には、セメント混合物の気孔含有量を少なくするためのブトキシ化ポリアルキレンポリアミンが開示されている。Gopolkrishnan他(BASF)の米国特許第6,803,396号には、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイド単位を含有するとして記述されている低分子量のブロックポリエーテル重合体が脱気剤として開示されている。加うるに、Shendy他(MBT Holding AG)の米国特許第6,569,924号には、水に不溶な消泡剤を溶解させる目的で可溶化剤を用いることが開示されている。また、この上に示した文献も引用することによって本明細書に組み入れられる。

【0042】

本発明のさらなる組成物および方法に更に(i)高範囲ではない減水剤(非HRWR)、例えば(グルコン酸ナトリウム)、(ii)アルカノールアミン(例えばトリエタノー

10

20

30

40

50

ルアミン、トリイソプロパノールアミン、ジエチルイソプロパノールアミンまたはこれらの混合物)、(i i i) 使用する 1 番目の消泡剤とは化学的構造の意味で異なる 2 番目の消泡剤、(i v) 空気連行剤、例えば高級トリアルカノールアミン、例えばトリイソプロパノールアミンまたはジエチルイソプロパノールアミンなど、リグノスルホネート、ナフトレンスルホネート、メラミンスルホネート、オキシアルキレン含有非 H R W R 可塑剤、オキシアルキレン含有収縮低下剤(これは H R W R 添加剤としては機能しない)またはこれらの混合物から成る群より選択した他の少なくとも 1 種の作用剤の使用を包含または含めることも可能である。

【 0 0 4 3 】

限られた数の態様を用いて本発明を本明細書に記述するが、そのような具体的態様は本明細書に他の様式で記述しかつ請求する如き本発明の範囲を限定することを意図するものでない。その記述する態様の修飾形および変形も存在する。より具体的には、以下の実施例を請求する発明の態様の具体例として示す。本発明を本実施例に挙げる特定の詳細に限定するものでないと理解されるべきである。本実施例ばかりでなく本明細書の残りの部分に示す部およびパーセントは全部特に明記しない限り重量が基になっているか或は重量パーセントが基になっている。

【 0 0 4 4 】

その上、本明細書または請求項に示す数の範囲、例えば特定の組の特性、測定の単位、条件、物理的状態またはパーセントなどを表す数の範囲はいずれも文字通り言及するか或は他の様式で明確に本明細書に組み入れられることを意図し、そのような範囲内に入る数(如何なるサブセットの数も包含)はいずれもそのような示すいずれかの範囲内に入ることを意図する。例えば、下限 R L と上限 R U を伴う数の範囲を開示する場合にはいつでも、その範囲内に入る如何なる数 R も具体的に開示するものである。詳細には、その範囲内に入る下記の数 R を具体的に開示するものである： $R = R L + k * (R U - R L)$ [ここで、k は 1 % の増分を伴う 1 % から 1 0 0 % の範囲の変数である、例えば k は 1 %、2 %、3 %、4 %、5 % 5 0 %、5 1 %、5 2 % 9 5 %、9 6 %、9 7 %、9 8 %、9 9 % または 1 0 0 % である。その上、また、この上で計算した如き R のいずれかの 2 つの値で表される如何なる数的範囲も具体的に開示するものである。

【実施例 1】

【 0 0 4 5 】

このセクションには、本発明で用いるに適した低から中程度の範囲の可塑剤であるポリカルボキシレートの典型的な製造方法を記述する。3 つ口丸底フラスコにマントルヒーターを取り付け、そして熱電対を温度制御装置および機械的攪拌機に連結する。アルゴンガスでパージ洗浄しておいた脱イオン水を反応槽に仕込んだ後、6 5 に加熱する。ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタアクリレート(M P E G M A)、メタアクリル酸(M A A)またはアクリル酸(A A)、3 -メルカプトプロピオン酸および脱イオン水が入っている溶液の調製を前以て行っておく。個別に、過硫酸アンモニウムが脱イオン水に入っている溶液の調製も行う。反応槽の温度が 6 5 に到達した後、攪拌を行いながら両方の溶液を 1 . 5 時間かけて滴下する。この添加が完了した後、反応を 6 8 - 7 0 で更に 2 . 0 時間継続しそして続いて周囲温度に冷却することで反応を停止させる。

【 0 0 4 6 】

G P C 条件

結果として生じる重合体(および他のオキシアルキレン含有分子)が示す重量平均分子量の測定は、下記の分離用カラムを用いかつポリエチレングリコール(P E G)を標準として用いるゲル浸透クロマトグラフィー(G P C)を用いて実施可能である：U L T R A H Y D R O G E LTM 1 0 0 0、U L T R A H Y D R O G E LTM 2 5 0 および U L T R A H Y D R O G E LTM 1 2 0 カラム。この G P C の操作条件は下記の通りである：1 % の硝酸カリウム水溶液を溶離用溶媒として用い、流量を 0 . 6 m L / 分にし、注入体積を 8 0 μ L にし、カラムの温度を 3 5 にしそして屈折率で検出する。

【 0 0 4 7 】

ポリカルボキシレート（共）重合体サンプルばかりでなく参考サンプルが示す様々な特性を以下の表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

【 表 1 】

表1

サンプルの識別	MPEGMA のMW	MPEGMA [モル]	MAA [モル]	AA [モル]	MPEGMA対 MAAまたはAA のモル比	重量平均 Mw(Da)
サンプル 1	500	0.50	1.50	-	1.0 : 3.0	16k
サンプル 2	500	0.50	-	1.40	1.0 : 2.8	20k
参考 1	2,000	0.50	1.50	-	1.0 : 3.0	17k
参考 2	5,000	0.50	1.50	-	1.0 : 3.0	20k
参考 3 ¹⁾	2,000	-	-	-	1.0 : 4.4	17k

¹⁾ 参考3は商業的ポリカルボキシレート製品である。

【 実施例 2 】

【 0 0 4 9 】

この実施例では、コンクリートが示すスランブを測定することによって、本発明のポリカルボキシレート重合体が示す減水効果を例示する。コンクリート混合物の製造を下記の比率を用いて行う：セメント（ 300 kg/m^3 ）、砂（ 772 kg/m^3 ）、石（ $1,158\text{ kg/m}^3$ ）および水。水の量をセメントの種類に応じて変え、そして水対セメントの重量比（ w/c ）をフライアッシュ混合セメントCEM II/B-V 32.5R、スラグ混合セメントCEM II/B-S 32.5Rおよび石灰石混合セメントCEM II/A-LL 42.5Rのそれぞれについて0.51、0.58および0.55にする。

【 0 0 5 0 】

その結果を表 2 に示すが、スランブの測定はセメントに対する有効重合体用量パーセントの関数として行った。

【 0 0 5 1 】

【 表 2 】

表2

サンプルの識別	CEM II/B-V 32.5R w/c= 0.51		CEM II/B-S 32.5R w/c= 0.58		CEM II/A-LL 42.5R w/c= 0.55	
	用量 [%s/c]	スランブ [mm]	用量 [%s/c]	スランブ [mm]	用量 [%s/c]	スランブ [mm]
サンプル 1	0	75	0	60	0	70
	0.04	115	0.05	140	0.065	120
	0.06	150	0.07	200	0.08	170
参考 1	0	75	0	60	0	70
	0.06	100	0.05	115	0.065	110
	0.09	140	0.07	180	0.08	135
参考 2	0	75	0	60	0	70
	0.06	85	0.05	85	0.065	100
	0.09	100	0.07	155	0.08	120

【 0 0 5 2 】

表 2 に示すように、重合体の用量を等しくした時にサンプル 1 が示したスランブの方が両方の参考サンプルが示したそれよりも高かった。このような結果は、そのような w/c 比率にした時に分子量が低い方のポリ（エチレングリコール）単位を有するポリカルボキシレート重合体が示す減水効率の方が高いことを示している。

【 実施例 3 】

【 0 0 5 3 】

実施例 1 に従って製造したポリカルボキシレート重合体（サンプル 2）がコンクリート中で示す性能の評価を商業的に入手可能な重合体（参考 3）に対して行った。セメントに対する水の重量比をフライアッシュ混合セメント C E M I I / B - V 3 2 . 5 R、スラグ混合セメント C E M I I / B - S 3 2 . 5 R および石灰石混合セメント C E M I I / A - L L 4 2 . 5 R のそれぞれについて 0 . 5 3、0 . 5 7 および 0 . 5 5 にした以外は実施例 2 に記述した試験プロトコルを用いた。その結果を表 3 に要約する。

【 0 0 5 4 】

【表 3】

表3

サンプルの識別	CEM II/B-V 32.5R w/c= 0.53		CEM II/B-S 32.5R w/c= 0.57		CEM II/A-LL 42.5R w/c= 0.55	
	用量 [% s/c]	スランブ [mm]	用量 [% s/c]	スランブ [mm]	用量 [% s/c]	スランブ [mm]
サンプル 2	0	75	0	60	0	80
	0.05	130	0.04	115	0.07	155
	0.08	170	0.06	185	0.10	180
参考 3	0	75	0	60	0	80
	0.05	120	0.04	105	0.07	130
	0.08	145	0.06	150	0.10	150
	0.10	170	-	-	-	-

【 0 0 5 5 】

表 3 に示した結果は、そのような水 / セメント比にした時に本発明に従って製造したポリカルボキシレート重合体（サンプル 2）が示した性能の方が分子量がより高いポリ（エチレングリコール）基を有する市販のポリカルボキシレート重合体のそれよりも勝っていたことを示している。

【実施例 4】

【 0 0 5 6 】

この実施例では、ポリカルボキシレート重合体（サンプル 2）が示すスランブ保持性能を市販重合体（参考 3）と対比させて比較する。スランブの測定を水和から 1 0 分後および 3 0 分後に行う以外は実施例 2 に記述した試験プロトコルを用いた。サンプル 2 の重合体の用量を参考 3 の重合体サンプルが 1 0 分経過時に匹敵する初期スランブを達成する場合の用量よりも 3 7 % 低くなるように調整した。

【 0 0 5 7 】

【表 4】

表4

サンプルID	CEM II/A-LL 42.5R w/c= 0.55		
	用量 [% s/c]	スランブ [mm]	
		10 分	30 分
サンプル 2	0.05	135	85
参考 3	0.08	140	85

【 0 0 5 8 】

本発明の教示に従って製造したポリカルボキシレート重合体の用量の方がずっと低いにも拘らず両方の材料とも同様なスランブ保持挙動を示すことが表 4 から明らかである。

【実施例 5】

【 0 0 5 9 】

この実施例では、グルコン酸ナトリウム（S G）とサンプル 2 のポリカルボキシレート重合体の混合物ばかりでなく S G と参考 3 の市販重合体の混合物が示すスランブ保持性能

を評価する。両方の混合物とも量ばかりでなくSG対重合体の重量比を同じにした。コンクリート混合物の製造を下記の比率を用いて実施した：セメント（ 340 kg/m^3 ）、砂（ 921 kg/m^3 ）、石（ 788 kg/m^3 ）および水（ 224 kg/m^3 ）。スランプの測定を10分、30分および60分の間隔で実施した。表5に、セメントに対する水の重量比を0.66にした時のポルトランドセメントCEM I 42.5Rに関して得た結果を示す。

【0060】

【表5】

表5

サンプルの識別	CEM I 42.5 w/c=0.66			
	用量 [% s/c]	スランプ [mm]		
		10 分	30 分	60 分
SG & サンプル 1	0.26	165	120	110
SG & 参考 3	0.26	125	95	85

10

【0061】

表5に示した結果は、本発明のサンプル1のポリカルボキシレート共重合体を入れた減水用混合物が示すスランプ保持性能の方が参考3の商業的重合体を入れた混合物が示すそれよりもずっと良好であることを明らかに示している。

20

【実施例6】

【0062】

この実施例では、セメントに対する水の重量比を高範囲の減水剤よりもずっと低くしたコンクリート混合物が示す減水性能を評価する。コンクリート混合物の調製を下記の如く伝統的様式で実施した：セメント（ 370 kg/m^3 ）、砂（ 700 kg/m^3 ）、石（ 1191 kg/m^3 ）および水。水の量をセメントの種類に応じて変え、そしてセメントに対する水の重量比をフライアッシュ混合セメントCEM II/B-V 32.5R、スラグ混合セメントCEM II/B-S 32.5Rおよび通常のポルトランドセメントのそれぞれについて0.41、0.41および0.40にした。スランプの測定を様々な用量で実施し、表6に要約する。

30

【0063】

【表6】

表6

サンプルの識別	CEM II/B-S 32.5R w/c=0.41		CEM II/B-V 32.5R w/c=0.41		通常のポルトランドセメント w/c=0.40	
	用量 [% s/c]	スランプ [mm]	用量 [% s/c]	スランプ [mm]	用量 [% s/c]	スランプ [mm]
サンプル 1	0	30	0	40	0	30
	0.07	100	0.07	140	0.13	70
	0.09	150	-	-	0.19	200
参考 3	0	30	0	40	0	30
	0.07	120	0.07	170	0.10	95
	0.09	215	-	-	0.13	195

40

【0064】

表6に示した結果は、セメントに対する水の比率を低くした時に本発明のサンプル1のポリカルボキシレート共重合体を用いた場合に達成したスランプ値の方が参考1を用いた場合に得たそれよりも有意に低かったことを示しており、このことは、超可塑剤の代表例である参考1が示した性能の方が本発明の教示に従って用いる共重合体が示したそれに比

50

べてずっと劣ることを実証している。

【 0 0 6 5 】

その結果はまた低から中程度の水の範囲にした時に分子量が低い方のポリ（エチレングリコール）基を有する共重合体の方が分子量が高い方のポリ（エチレングリコール）基を有する共重合体に比べて適した性能を示したことも実証している。セメントに対する水の比率を低くした時のこのような挙動は驚くべきことにセメントに対する水の比率が高い時のそれとは対照的である。

【 0 0 6 6 】

この上に示した明細の中に本発明の原理、好適な態様および操作様式を記述してきた。しかしながら、本明細書で保護することを意図する発明をその開示した個々の形態に限定するとして解釈されるべきではない、と言うのは、それらは限定ではなく例示として見なされるべきであるからである。当業者は本明細書を基にして本発明の精神から逸脱することのない変更および修正を行うことができるであろう。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 4 B 24/12 A
C 0 8 F 220/04
C 0 8 F 222/02

(72)発明者 ヤスクラ, ナタリア
ポーランド・コロ 6 2 - 6 0 0 ・ウリツア ジトニヤ 1 4

審査官 手島 理

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 3 3 5 5 6 2 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 2 0 4 1 7 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 0 2 7 1 3 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 7 1 6 1 9 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 6 5 5 9 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 4 B 2 / 0 0 - 3 2 / 0 2
C 0 4 B 4 0 / 0 0 - 4 0 / 0 6
C 0 8 F 2 2 0 / 0 4
C 0 8 F 2 2 2 / 0 2