

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4620085号
(P4620085)

(45) 発行日 平成23年1月26日(2011.1.26)

(24) 登録日 平成22年11月5日(2010.11.5)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 4 B 24/26 (2006.01)
C O 8 F 2/00 (2006.01)
C O 8 F 216/14 (2006.01)
C O 8 F 220/26 (2006.01)
C O 8 F 290/06 (2006.01)

C O 4 B 24/26 E
 C O 4 B 24/26 F
 C O 4 B 24/26 H
 C O 4 B 24/26 B
 C O 8 F 2/00 A

請求項の数 5 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-200342 (P2007-200342)
 (22) 出願日 平成19年8月1日(2007.8.1)
 (62) 分割の表示 特願2000-140187 (P2000-140187)
 の分割
 原出願日 平成12年5月12日(2000.5.12)
 (65) 公開番号 特開2007-326776 (P2007-326776A)
 (43) 公開日 平成19年12月20日(2007.12.20)
 審査請求日 平成19年8月1日(2007.8.1)

(73) 特許権者 000000918
 花王株式会社
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
 〇号
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100091845
 弁理士 持田 信二
 (74) 代理人 100098408
 弁理士 義経 和昌
 (72) 発明者 柴 大介
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会
 社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント分散剤の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

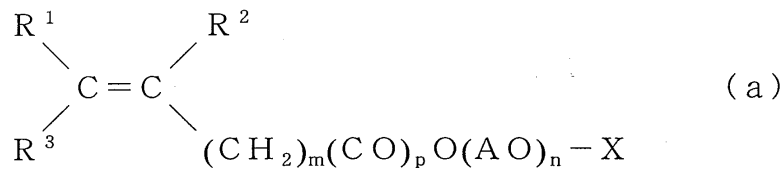
【請求項1】

下記の一般式(a)で表される単量体の少なくとも1種(A)と下記の一般式(b)で表される単量体の少なくとも1種(B)とを連鎖移動剤の存在下に共重合させて共重合混合物を得る工程であって、反応系に添加する前記単量体(A)と(B)のモル比(A)/(B)を反応途中において少なくとも1回変化させ、且つ反応系に添加する連鎖移動剤の添加量を変化させて共重合体混合物(I)を得る工程と、

下記の一般式(a)で表される単量体の少なくとも1種(A)と下記の一般式(b)で表される単量体の少なくとも1種(B)とを連鎖移動剤の存在下に共重合させて共重合混合物を得る工程であって、反応系に添加する前記単量体(A)と(B)のモル比(A)/(B)を反応途中において少なくとも1回変化させ、且つ反応系に添加する連鎖移動剤の添加量を変化させて、該共重合体混合物を製造するための全単量体に対する単量体(B)の平均重量比(X_{I1})が、前記共重合体混合物(I)を製造するための全単量体に対する単量体(B)の平均重量比(X_I)とは異なる共重合体混合物(II)を得る工程と、

前記各工程で得られた共重合体混合物(I)に共重合体混合物(II)を配合して、共重合体混合物(I)と共重合体混合物(II)とを含有するセメント分散剤を得る工程と、
 を有するセメント分散剤の製造方法。

【化 1】

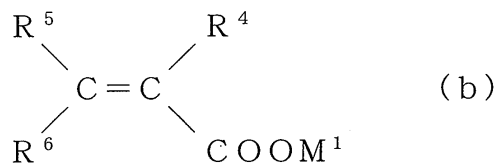


10

(式中、
 R^1, R^2 ：水素原子又はメチル基
 m ：0～2の数
 R^3 ：水素原子又は $-COO(AO)_nX$
 p ：0又は1の数
 AO ：炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基
 n ：2～300の数
 X ：水素原子又は炭素数1～18のアルキル基を表す。)

【化 2】

20



30

(式中、
 $R^4 \sim R^6$ ：水素原子、メチル基又は $(CH_2)_{m1}COOM^2$ であり、 $(CH_2)_{m1}COOM^2$ は $COOM^1$ 又は他の $(CH_2)_{m1}COOM^2$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の M^1, M^2 は存在しない。
 M^1, M^2 ：水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基
 $m1$ ：0～2の数
を表す。)

【請求項 2】

40

平均重量比(X_I)、(X_{II})が、それぞれ1～30(重量%)の範囲にある請求項1記載のセメント分散剤の製造方法。

【請求項 3】

平均重量比(X_I)、(X_{II})が、少なくとも1(重量%)相違する請求項1又は2記載のセメント分散剤の製造方法。

【請求項 4】

前記単量体(A)と(B)のモル比(A)/(B)の最大値と最小値の差が、共重合混合物(I)及び(II)においてそれぞれ、少なくとも0.05である請求項1～3の何れか1項記載のセメント分散剤の製造方法。

【請求項 5】

50

反応系に同時に添加される前記単量体(A)と(B)のモル比(A)/(B)を反応途中において少なくとも1回変化させる請求項1～4の何れか1項記載のセメント分散剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セメント分散剤の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

セメント分散剤として、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系単量体と（メタ）アクリル酸系単量体とから製造された共重合体が知られている。

10

【0003】

この種の共重合体においては、アルキレンオキサイド（以下AOという）の付加モル数（以下、nで表す）やモノマー比を変化させることで、特徴的な性能を付与することが可能であることが開示されている。例えば、特許文献1には、nが110よりも大きい単量体を用いた場合に分散性に優れることが記載されている。また、nの異なる2種以上の単量体を共重合したポリカルボン酸系セメント分散剤として、特許文献2には、nが110～300と1～30の単量体を共重合した分散剤が開示されている。しかし、これらは単独で使用すると、配合条件が多岐に渡り、年間を通じて広い範囲で温度が変動する実際のコンクリート製造条件に対して、極めて汎用性が低い。

【0004】

20

そこで、汎用性を広げるために、異なる2種以上の共重合体を配合して、相互の欠点を補い合うことが提案されている。例えば、特許文献3には、nが100～300と1～30の単量体を共重合した共重合体を混合したものが開示されている。しかし、例えば、併用する共重合体の単量体重量比が互いに接近していると、汎用性の広がり小さく、逆に単量体重量比があまり離れたものを選択すると、相互の欠点が補えない領域が生じるため、性能が不十分な領域が生じる。このような問題を解消するためには単量体重量比の異なる多数の共重合体を使用する必要があるが、この方法は大量生産のためには製造効率が低く、また製造コストも増大する。

【0005】

更に、本発明者らは、より高い分散性と流れ性を有するセメント分散剤として、特定2種の単量体を共重合させて得られた共重合体混合物であって、単量体モル比が反応途中において少なくとも1回変化されている共重合体混合物を使用することを提案した（特許文献4）。この分散剤は、異なる共重合体を配合する場合に比べ大量生産するには効率的で安価である。

30

【特許文献1】特開平7-223852号

【特許文献2】特開平7-247150号

【特許文献3】特開平9-40446号

【特許文献4】特開2001-180998号（特願平11-361108）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0006】

しかしながら、実際のコンクリート製造条件は、配合条件が多岐に渡り、年間を通じて広い範囲で温度が変動するなど、従来の分散剤では未だ性能が不十分な領域が残り、分散剤の汎用性の更なる向上が求められている。

【0007】

本発明の解決しようとする課題は、広いコンクリート製造条件に対して、分散性、分散保持性、初期強度が高いレベルで発現するセメント分散剤の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

50

本発明は、下記の一般式(a)で表される単量体の少なくとも1種(A)と下記の一般式(b)で表される単量体の少なくとも1種(B)とを連鎖移動剤の存在下に共重合させて共重合混合物を得る工程であって、反応系に添加する前記単量体(A)と(B)のモル比(A)/(B)を反応途中において少なくとも1回変化させ、且つ反応系に添加する連鎖移動剤の添加量を変化させて共重合体混合物(I)を得る工程と、

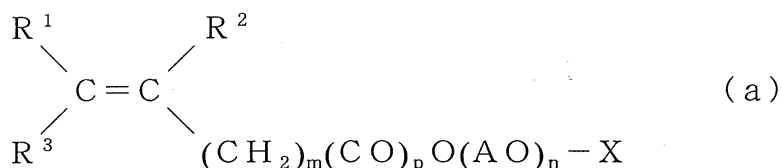
下記の一般式(a)で表される単量体の少なくとも1種(A)と下記の一般式(b)で表される単量体の少なくとも1種(B)とを連鎖移動剤の存在下に共重合させて共重合混合物を得る工程であって、反応系に添加する前記単量体(A)と(B)のモル比(A)/(B)を反応途中において少なくとも1回変化させ、且つ反応系に添加する連鎖移動剤の添加量を変化させて、該共重合体混合物を製造するための全単量体に対する単量体(B)の平均重量比(X_{II})が、前記共重合体混合物(I)を製造するための全単量体に対する単量体(B)の平均重量比(X_I)とは異なる共重合体混合物(II)を得る工程と、

10

前記各工程で得られた共重合体混合物(I)と共重合体混合物(II)とから、共重合体混合物(I)と共重合体混合物(II)とを含有するセメント分散剤を得る工程と、
を有するセメント分散剤の製造方法に関する。

【0009】

【化3】



20

【0010】

(式中、

R^1, R^2 : 水素原子又はメチル基

m : 0~2の数

R^3 : 水素原子又は $-COO(AO)_nX$

p : 0又は1の数

AO : 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基

n : 2~300の数

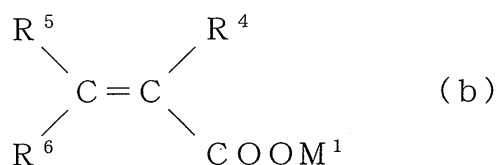
X : 水素原子又は炭素数1~18のアルキル基

を表す。)

30

【0011】

【化4】



40

【0012】

(式中、

$R^4 \sim R^6$: 水素原子、メチル基又は $(CH_2)_{m_1}COOM^2$ であり、 $(CH_2)_{m_1}COOM^2$ は $COOM^1$ 又は他の $(CH$

50

$_2)m_1\text{COOM}^2$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の M^1 , M^2 は存在しない。

M^1 , M^2 : 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

m_1 : 0 ~ 2 の数

を表す。)

【0013】

本発明は、上記の一般式(a)で表される単量体の少なくとも1種(A)と上記の一般式(b)で表される単量体の少なくとも1種(B)とを連鎖移動剤の存在下に共重合させて得られ、且つ前記単量体(A)と(B)のモル比(A)/(B)が反応途中において少なくとも1回変化されている共重合体混合物を複数含有し、且つそれぞれの共重合体混合物を製造するための全単量体に対する単量体(B)の平均重量比が、それぞれ異なるセメント分散剤の製造方法である。

10

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、広いコンクリート製造条件に対して、分散性、分散保持性、初期強度が高いレベルで発現するセメント分散剤が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

〔単量体(A)〕

20

一般式(a)で表される単量体(A)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、メトキシポリブチレングリコール、メトキシポリスチレングリコール、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封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸、マレイン酸との(ハーフ)エステル化物や、(メタ)アリルアルコールとのエーテル化物、及び(メタ)アクリル酸、マレイン酸、(メタ)アリルアルコールへのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が好ましく用いられ、 R_3 は水素原子が好ましく、 p は1が、 m は0が好ましい。 A_0 はオキシエチレン基が好ましい。より好ましくはアルコキシ、特に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る。

【0016】

30

一般式(a)で表される単量体(A)の A_0 付加モル数 n は小さくなると硬化速度、分散性、粘性が低減される傾向にあり、 n が大きくなるとこれらは増加する傾向にある。従って、目的とする性能に合わせて n を選べばよい。

【0017】

例えば、コンクリートの初期強度発現性を重視する場合は、 $80 \leq n$ であることが好ましく、より好ましくは $90 \leq n$ 、さらに好ましくは $100 \leq n$ 、最も好ましくは $110 \leq n$ であることである。また、 $300 < n$ では、分散性が低下し、製造の際の重合性も低下するので、 n は300を越えないことが必要で、より好ましくは $n \leq 200$ 、さらに好ましくは $n \leq 150$ 、特に好ましくは $n \leq 130$ である。

【0018】

40

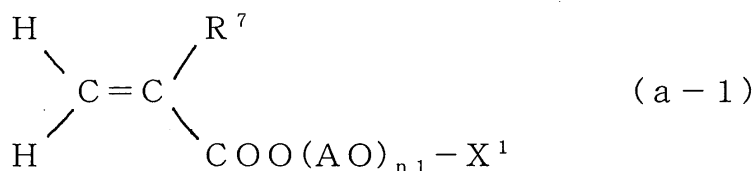
コンクリートの粘性を低減することを重視する場合は、 $2 \leq n \leq 100$ が好ましく、より好ましくは $5 \leq n \leq 80$ 、さらに好ましくは $5 \leq n \leq 50$ 、最も好ましくは $5 \leq n \leq 30$ である。

【0019】

初期強度発現性と粘性低減を併せ持つことが必要な場合、 n の大きなものと小さなものとを共重合することが好ましく、特に単量体(A)として、下記一般式(a-1)で表される単量体(A-1)及び下記一般式(a-2)で表される単量体(A-2)とを併用することが好ましい。

【0020】

【化 5】



10

【0021】

(式中、

 R^7 ：水素原子又はメチル基

AO：炭素数 2～4 のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基、好ましくは炭素数 2～3 のオキシアルキレン基

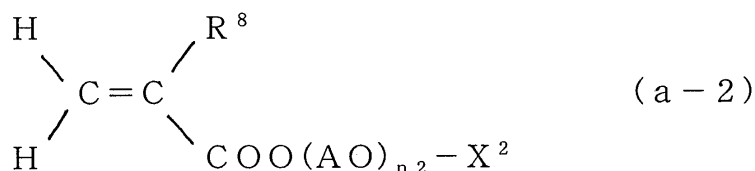
 n_1 ：12～300の数 X^1 ：水素原子又は炭素数 1～18のアルキル基、好ましくは水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基

を表す。)

【0022】

20

【化 6】



30

【0023】

(式中、

 R^8 ：水素原子又はメチル基

AO：炭素数 2～4 のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基、好ましくは炭素数 2～3 のオキシアルキレン基

 n_2 ：2～290の数（ただし、一般式(a-1)中の n_1 との関係は、 $n_1 > n_2$ 且つ $(n_1 - n_2) \geq 10$ 、好ましくは ≥ 30 、更に好ましくは ≥ 50 である。) X^2 ：水素原子又は炭素数 1～18のアルキル基、好ましくは水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基

を表す。)

40

【0024】

この場合、両者の平均重量比は、好ましくは $(\text{a}-1)/(\text{a}-2)=0.1\sim 8$ 、より好ましくは $0.2\sim 2.5$ 、特に好ましくは $0.4\sim 2$ の範囲にあることである。

【0025】

また、単量体(a-1)、(a-2)、(b)の反応モル比 $[(\text{a}-1)+(\text{a}-2)]/(\text{b})$ は、好ましくは、変化前後の該モル比の少なくとも何れかが $0.02\sim 4$ 、さらに好ましくは $0.05\sim 2.5$ 、特に好ましくは $0.1\sim 2$ の範囲にあることである。最も好ましくは、変化前後の該モル比が共に、これらの範囲にあることである。

【0026】

このような条件の下で、 $12 \leq n_1 \leq 300$ 、 $2 \leq n_2 \leq 290$ 、 $n_2 + 10 \leq n_1$ であることが好ましく

50

、より好ましくは $n_2 + 30 \leq n_1$ 、さらに好ましくは $n_2 + 50 \leq n_1$ であれば、両者の性能が顕著に発現する。さらに好ましくは $80 \leq n_1 \leq 300$ 、 $2 \leq n_2 < 50$ 、より好ましくは $100 \leq n_1 \leq 300$ 、 $2 \leq n_2 < 30$ 、特に好ましくは $110 \leq n_1 \leq 300$ 、 $2 \leq n_2 < 10$ から n_1 、 n_2 を選ぶことである。

【0027】

〔単量体(B)〕

一般式(b)で表される単量体(B)としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸系単量体、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のジカルボン酸系単量体、又はこれらの無水物もしくは塩、例えばアルカリ金属塩、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(炭素数2～8)アンモニウム塩が好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、更に好ましくは(メタ)アクリル酸又はこれらのアルカリ金属塩である。

10

【0028】

〔セメント分散剤〕

本発明のセメント分散剤は、上記単量体(A)、(B)とを、好ましくは $(A)/(B) = 0.02 \sim 4$ の範囲のモル比で反応させて得られた共重合体混合物(I)及び(II)を含有するが、これらのモル比 $(A)/(B)$ は反応途中において少なくとも1回変化されている。そして、本発明では、共重合体混合物(I)を製造するための全単量体に対する単量体(B)の平均重量比(X_I)と、共重合体混合物(II)を製造するための全単量体に対する単量体(B)の平均重量比(X_{II})とが相違する。平均重量比は、〔単量体(B)の合計量/全単量体量〕 $\times 100$ (重量%)で表され、それぞれ1～30(重量%)の範囲にあることが好ましい。また、この平均重量比(X_I)、(X_{II})は、少なくとも1(重量%)、更に少なくとも2(重量%)、特に少なくとも3(重量%)相違することが好ましい。なお、共重合体混合物(I)と(II)とで、製造に用いる単量体(a)、(b)の種類が異なっているとしても、本発明では平均重量比(X_I)、(X_{II})が異なっていればよいが、単量体(a)、(b)として同一の種類のものを用いるのが好ましい。

20

【0029】

本発明では、共重合体混合物(I)の平均重量比(X_I)が、1～30重量%、更に7～20重量%、特に8～16重量%であることが好ましい。そして、この共重合体混合物(I)を主剤として、配合系を組み立てると、各性能のバランスのよいコンクリート減水剤が得られる。

【0030】

すなわち、本発明において、共重合体混合物(I)の分散性が良好に発現する W/C よりも、さらに低い W/C である場合、当該共重合体混合物よりも大きい平均重量比の共重合体混合物を併用することで、この条件下でも良好な分散性を示すセメント分散剤が得られる。同様に、共重合体混合物(I)の分散性が良好に発現する温度よりも、さらに低い温度である場合、当該共重合体混合物よりも大きい平均重量比の共重合体混合物を併用することで、この条件下でも良好な分散性を示すセメント分散剤が得られる。この場合、平均重量比が0.5重量%以上、特に1.0重量%以上相違すると、改善の効果がより明確になる。

30

【0031】

また、コンクリート温度のより高い製造条件での分散保持性を改善するには、共重合体混合物(I)よりも小さい平均重量比を有する共重合体混合物を併用することが有効である。

40

【0032】

共重合体混合物(I)と(II)の比率は限定されないが、コンクリート配合が一定の場合、平均重量比が大きい方の割合を増やすことで低温での分散性を安定にすることができ、逆に平均重量比が大きい方の割合を減らすことで高温での分散保持性を安定にすることができる。

【0033】

本発明においては、共重合体混合物(II)として、平均重量比の異なる複数の単量体混合物からそれぞれ得られた複数の共重合体を用いることができる。実用的な面から、平均重量比の異なる1～3つの単量体混合物からそれぞれ得られた1～3つの共重合体混合物を用いるのが好ましい。共重合体混合物(II)として2つの共重合体混合物を用いる場合、す

50

なわち全部で3つの共重合体混合物を使用する場合、便宜的にそれらを共重合体混合物(i)、(iia)、(iib)とし、これらの平均重量比をそれぞれ(X_i)、(X_{iia})、(X_{iib})とすると、

$$3 \leq (X_i) < 8$$

$$8 \leq (X_{iia}) \leq 16$$

$$16 < (X_{iib}) \leq 30$$

であることが好ましい。

【0034】

平均重量比が異なる共重合体混合物が多数存在することで広い範囲のW/Cとコンクリート温度で良好な分散性と分散保持性が発現する。特に長時間にわたる分散保持性が安定になる。その結果、W/Cの変動や温度の変動にも十分対応できるセメント分散剤となる。

【0035】

上記の通り、本発明のセメント分散剤は、上記単量体(A)、(B)とを、好ましくは(A)/(B)=0.02~4の範囲のモル比で反応させて得られた共重合体混合物(I)及び(II)を含有するが、これらのモル比(A)/(B)は反応途中において少なくとも1回変化されている。該モル比の変化は、増加、減少、それらの組み合わせの何れでもよい。該モル比を段階的ないし断続的に変化させる場合は、変化の回数は1~10回、特に1~5回が好ましい。また、該モル比を連続的に変化させる場合は直線的な変化、指数関数的な変化、その他の変化の何れでもよいが、変化の度合いは1分あたり0.0001から0.2、更に0.0005から0.1、特に0.001から0.05が好ましい。また、該モル比は、変化前後のモル比(A)/(B)の少なくとも何れかが0.02~4の範囲にあることが好ましく、特に変化前後のモル比(A)/(B)が共に0.02~4の範囲にあることが好ましい。また、前記したようにモル比の変化は種々の態様があるが、何れの場合も、全共重合反応における該モル比(A)/(B)の最大値と最小値の差が、少なくとも0.05、特に0.05~2.5の範囲にあることが好ましい。

【0036】

かかる共重合体混合物は、(A)/(B)モル比を少なくとも1回変化させて重合する工程を有する製造方法により得られるが、具体的には、単量体(A)の水溶液の滴下開始と同時に、単量体(B)の滴下を開始し、それぞれのモル比が、所定範囲となるように滴下流量(重量部/分)を変化させて所定時間滴下する方法が挙げられる。この方法では、単量体(A)/(B)モル比の変化量(最大値と最小値の差)は、0.05~2.5が好ましく、より好ましくは0.1~2である。この方法のように反応途中で一回でもモル比を変化させることで得られた共重合体混合物は、一定の(A)/(B)モル比で反応させて得られる共重合体より(A)/(B)モル比の分布が広い多数の共重合体の混合物であると推測される。

【0037】

なお、単量体の総重量の30%以上、特に50~100%を上記のように滴下流量を変化させて製造することが好ましい。

【0038】

上記方法において、モル比や重量比の変化は、添加する単量体全ての添加速度を変えたり、添加単量体の一部のみの添加速度を変えることによって調整してもよい。また、滴下速度の変化は連続的に行ってもよいし、段階的に行ってもよく、これらを組み合わせてもよい。更に変化量は、増加あるいは減少の一元的变化のみでなく、増加、減少を交互に行ってもよい。添加する単量体は、それぞれ個別に添加してもよく、また予め単量体組成比の異なる単量体混合溶液を2種以上調製した後に順次添加してもよい。個別に滴下する場合は、添加する重量の最も多い単量体の滴下流量を一定とし、他の単量体を所定の単量体組成となるように滴下流量を変化させるのが好ましい。更に単量体滴下槽に添加する単量体の一部を仕込み、残りの単量体を連続的にあるいは段階的に変化させ単量体滴下槽に添加しながら該単量体混合溶液を滴下槽より反応槽に滴下させてもよい。あるいは、添加する単量体の一部を反応器に仕込み、残りの単量体を連続的にあるいは段階的に流量を変化させて反応器に滴下し重合させてもよい。

【0039】

上記方法において、モル比や重量比の変化の度合いは、供給する単量体の流量を流量計や液面計等により測定し、調節する。その際、具体的な変化の度合いを決める基準は単量体の種類や仕込量（速度）による。一般に、単量体(A)の含量が増すと流れ性が良好になり、単量体(B)の含量が増すと分散性が良好になり、また単量体(A)の一般式(a)中のnが小さいと硬化速度が遅く分散保持性が低くなり、nが大きいと硬化速度が速く分散保持性が高くなる傾向を示すので、目的とする性能に合わせて重合時のモル比や重量比を決めればよい。

【0040】

重合反応は溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等を挙げることができる。これらの中でも、取り扱いが容易で、単量体、重合体の溶解性の点から、水、低級アルコールが好ましい。

【0041】

共重合反応においては、重合開始剤を添加することができる。重合開始剤としては、有機過氧化物、無機過氧化物、ニトリル系化合物、アゾ系化合物、ジアゾ系化合物、スルフィン酸系化合物等を挙げることができる。重合開始剤の添加量は、単量体(A)、単量体(B)及び他の単量体の合計に対して0.05～50モル％が好ましい。重合開始剤の滴下は単量体と同時に開始することが好ましい。滴下流量は変化させても一定でもよく、所望の分子量及び反応速度が得られるように設定すればよい。

【0042】

共重合反応においては、連鎖移動剤を添加することができる。連鎖移動剤としては、低級アルキルメルカプタン、低級メルカプト脂肪酸、チオグリセリン、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタノール等を挙げることができる。特に水を溶媒として用いる場合には、これらの連鎖移動剤を添加することで、分子量調整をより安定に行うことができる。連鎖移動剤は単量体に混合あるいは個別に単量体と同時に滴下することができる。滴下流量は変化させても一定でもよく、所望の分子量が得られるように調整すればよい。共重合反応の反応温度は、0～120℃が好ましい。

【0043】

得られたポリカルボン酸系重合体は、必要に応じて、脱臭処理をすることができる。特に連鎖移動剤としてメルカプトエタノール等のチオールを用いた場合には、不快臭が重合体中に残存しやすいため、脱臭処理をすることが望ましい。

【0044】

上記の製造方法により得られるポリカルボン酸系重合体は、酸型のままでもセメント用分散剤として適用することができるが、酸性によるエステルの加水分解を抑制する観点から、アルカリによる中和によって塩の形にすることが好ましい。このアルカリとしては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、モノ、ジ、トリアルキル（炭素数2～8）アミン、モノ、ジ、トリアルカノール（炭素数2～8）アミン等を挙げることができる。（メタ）アクリル酸系重合体をセメント用分散剤として使用する場合は、一部又は完全中和することが好ましい。

【0045】

なお、上記の製造方法により得られるポリカルボン酸系重合体の重量平均分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法、ポリエチレングリコール換算、カラム：G4000P WXL + G2500PWXL（東ソー（株）製）、溶離液：0.2Mリン酸緩衝液／アセトニトリル＝7／3（体積比）〕は、セメント用分散剤として十分な分散性を得るため、10,000～200,000が好ましく、20,000～100,000が特に好ましい。

【0046】

なお、更に、アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、スチレン、（メタ）アクリ

10

20

30

40

50

ル酸アルキル（水酸基を有していてもよい炭素数1～12のもの）エステル、スチレンスルホン酸等の共重合可能な単量体を併用してもよい。これらは全単量体中50重量%以下、更に30重量%以下の比率で使用できるが、0重量%が好ましい。

【0047】

〔コンクリート組成物〕

本発明によれば、上記本発明のセメント分散剤と、セメント、細骨材、更に粗骨材を含有するコンクリート組成物が提供される。また、高性能減水剤、AE剤、遅延剤、消泡剤、気泡剤、防水剤、防腐剤等の各種添加剤（材）を含有してもよい。これらは当業界で公知のものが用いられる。更に、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム、石粉等の微粉末を配合してもよい。本発明のコンクリート組成物は、本発明のセメント分散剤を、セメントに対して0.01～5.0重量%（固形分として）、特に0.05～2.0重量%含有するのが好ましい。コンクリート組成物の用途も、気泡（軽量）コンクリート、重量コンクリート、防水コンクリート、モルタル、ホットミックスコンクリート、水中不分離コンクリート、プレパックドコンクリート、トレミーコンクリート、グラウト、鋼管充填用コンクリート、寒中コンクリート、暑中コンクリート、セルフレベリング材、プラスター、石炭・水スラリー用、石膏・水スラリー用、副生石膏・水スラリー用等、限定されるものではない。

10

【実施例】

【0048】

＜共重合体混合物の製造例＞

20

（1）単量体

単量体(A)、(B)として下記のものを用い、下記製造方法により、共重合体混合物を製造した。

・A-1：メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（一般式(a)中の $n=9$ 、重量平均分子量496）

・A-2：メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（一般式(a)中の $n=75$ 、重量平均分子量3400）

・A-3：メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（一般式(a)中の $n=120$ 、重量平均分子量5380）

・B-1：メタクリル酸

30

（2）共重合体混合物1～10の製造

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水423重量部を仕込み、窒素雰囲気下で70℃まで昇温した。次に、単量体A-1を44.9重量部、単量体B-1を18.2重量部を混合した単量体混合液(1)と5%-2-メルカプトエタノール水溶液14.2重量部と5%-過硫酸アンモニウム水溶液13.8重量部の3液を同時に15分間滴下し共重合反応を行い、ついで、この反応系に単量体A-1を250.5重量部、単量体B-1を65.2重量部を混合した単量体混合液(2)と5%-2-メルカプトエタノール水溶液59.2重量部と5%-過硫酸アンモニウム水溶液57.6重量部の3液を同時に75分間滴下し共重合反応を行い、合計90分間の反応を行った。滴下終了後、同温で1時間熟成し、5%-過硫酸アンモニウム水溶液21.4重量部を10分間かけて滴下した後、70℃で2時間熟成させ重合反応を完結させた。更に48%水酸化ナトリウム水溶液57重量部を加えて中和し表1に示す共重合体混合物1を得た。単量体組成や滴下時間を表1のように変更して、同様に表1に示す共重合体混合物2～10を得た。

40

【0049】

（3）共重合体混合物11～12の製造

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水423重量部を仕込み、窒素雰囲気下で70℃まで昇温した。次に、単量体A-1を295.5重量部、単量体B-1を83.3重量部を混合した単量体混合液と5%-2-メルカプトエタノール水溶液73.4重量部と5%-過硫酸アンモニウム水溶液71.4重量部の3液を同時に90分間滴下し共重合反応を行った。以下（2）と同様に表1に示す共重合体混合物11を得た

50

。単量体組成を表1のように変更して、同様にして表1に示す共重合体混合物12を得た。

【0050】

【表1】

共重合体 混合物	単量体(A)		単量体 (B)	滴下時間 (分)	単量体混合物 滴下分率 (重量%)	[(A)+(A')]/(B) モル比	(A)/(A')/(B) 重量比	[(A)+(A')]/(B) 平均重量比
	(A)	(A')						
1	A-1	—	B-1	0~15	16.7	0.43	71.2/28.8	78.0/22.0
	A-1	—	B-1	15~90	83.3	0.67	79.4/20.6	
2	A-1	—	B-1	0~45	50.0	1.00	85.2/14.8	88.3/11.7
	A-1	—	B-1	45~90	50.0	1.86	91.5/8.5	
3	A-2	—	B-1	0~50	55.6	0.33	92.9/7.1	90.5/9.5
	A-2	—	B-1	50~90	44.4	0.18	87.5/12.5	
4	A-2	—	B-1	0~120	50.0	0.43	94.4/5.6	95.4/4.6
	A-2	—	B-1	120~240	50.0	0.67	96.3/3.7	
5	A-3	—	B-1	0~45	50.0	0.11	87.4/12.6	90.7/9.3
	A-3	—	B-1	45~90	50.0	0.25	94.0/6.0	
6	A-3	—	B-1	0~45	50.0	0.54	97.1/2.9	96.8/3.2
	A-3	—	B-1	45~90	50.0	0.43	96.4/3.6	
7	A-3	A-1	B-1	0~45	50.0	0.45	30.0/49.8/20.2	82.7/17.3
	A-3	A-1	B-1	45~90	50.0	0.70	30.0/55.6/14.4	
8	A-3	A-1	B-1	0~55	61.1	0.36	55.0/28.8/16.2	86.1/13.9
	A-3	A-1	B-1	55~75	22.2	0.59	55.0/33.7/11.3	
	A-3	A-1	B-1	75~90	16.7	0.83	55.0/36.3/8.7	
	A-3	A-1	B-1	0~55	61.1	0.37	60.0/25.6/14.4	
9	A-3	A-1	B-1	55~75	22.2	0.61	60.0/29.9/10.1	87.7/12.3
	A-3	A-1	B-1	75~90	16.7	0.85	60.0/32.3/7.7	
10	A-3	A-1	B-1	0~45	50.0	1.13	55.0/38.4/6.6	92.7/7.3
	A-3	A-1	B-1	45~90	50.0	0.93	55.0/37.1/7.9	
11	A-1	—	B-1	0~90	—	—	78.0/22.0	78.0/22.0
12	A-3	—	B-1	0~90	—	—	90.7/9.3	90.7/9.3

【0051】

<コンクリート試験条件>

(1) 材料

W = 水道水

C = 普通ポルトランドセメント (比重=3.16)

L S = 石灰石微粉末 (比重=2.70、ブレン値=5200)

細骨材 = 関東君津産 (比重=2.63)

粗骨材 = 茨城産砕骨 (比重=2.62)

$W/P = [W \text{ の単位重量} / (C \text{ の単位重量} + L S \text{ の単位重量})] \times 100\%$

$s/a = (\text{細骨材容積} / (\text{細骨材容積} + \text{粗骨材容積})) \times 100\%$

(2) 配合

【0052】

【表2】

配合	W/P (重量%)	s/a (体積%)	W (kg/m ³)	C (kg/m ³)	LS (kg/m ³)
A-1	36.9	42.0	155	420	0
A-2	32.1	35.0	135	420	0
A-3	41.7	45.0	175	420	0
B	33.0	50.0	165	350	200

10

【0053】

(3) 混練条件

コンクリート30リットル分の材料と分散剤を、強制2軸ミキサー(50リットル)に投入し、90秒間混練し、排出直後の性能(初期スランプ値、初期スランプフロー値)、15、30、60分後のスランプフロー値を測定する。

【0054】

スランプ試験はJIS-A1101、スランプフロー値は土木学会「高流動コンクリート施工指針」(コンクリートライブラリー93)に準じて実施した。

【0055】

(4) 養生条件

排出後のコンクリートを圧縮試験用型枠(試験体直径10cm、試験体高さ20cm)に充填し、30分間室温に静置後、65℃×4時間の蒸気養生を行った。蒸気養生後1時間20℃に静置した後、試験体の圧縮強度を測定する。圧縮強度はJIS-A1132/A1108に準じて測定した。

【0056】

(5) 試験方法

(5-1) 比較例1-1~1-2、実施例1-1~1-3

表2のコンクリート配合A-1及びA-2に対して室温20℃で実施した。分散性と保持性を以下の方法で測定した。結果を表3に示す。

分散性：初期スランプ値が20±1cmになるのに要する分散剤固形分の総粉体に対する添加率。数値が小さい程、分散性が良い。

保持性：初期スランプ値に対する、30分後のスランプ値の百分率。数値が大きい程、分散保持性が良い。

【0057】

(5-2) 比較例2-1、実施例2-1~2-2

表2のコンクリート配合A-1及びA-3に対して室温20℃で実施した。分散性と保持性を(5-1)と同様に測定した。結果を表4に示す。

【0058】

(5-3) 比較例3-1、実施例3-1~3-2

表2のコンクリート配合Bに対して、CT(コンクリート温度)20℃は室温18℃で、CT30℃は室温30℃で実施した。分散性と保持性を以下の方法で測定した。結果を表5に示す。

50

分散性：初期スランプフローが 675 ± 25 mmになるのに要する分散剤固形分の総粉体に対する添加率。数値が小さい程、分散性が良い。

保持性：初期スランプフロー値に対する、30分後のスランプ値の百分率。数値が大きい程、分散保持性が良い。

【0059】

(5-3) 比較例4-1、実施例4-1～4-7

表2のコンクリート配合Bに対して、室温20℃で実施した。分散性と保持性を以下の方法で測定した。結果を表6に示す。

分散性：初期スランプフローが 600 ± 25 mmになるのに要する分散剤固形分の総粉体に対する添加率。数値が小さい程、分散性が良い。

保持性：初期スランプフロー値に対する、15、30、60分後のスランプ値の百分率。数値が大きい程、分散保持性が良い。

【0060】

【表 3】

		共重合体混合物						配合A-1 (W/C=36.9%)		配合A-2 (W/C=32.1%)	
		種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	分散性 (%)	保持性 (%)	分散性 (%)	保持性 (%)
比較例	1-1	混合物9 (x=12.3)	100	—	—	—	—	0.20	78	0.25	88
	1-2	混合物12 (x=9.3)	90	混合物11 (x=22.0)	10	—	—	0.17	75	0.22	85
実施例	1-1	混合物9 (x=12.3)	90	混合物8 (x=13.9)	10	—	—	0.19	82	0.23	88
	1-2	混合物9 (x=12.3)	90	混合物7 (x=17.3)	10	—	—	0.17	85	0.20	88
	1-3	混合物9 (x=12.3)	80	混合物7 (x=17.3)	10	混合物10 (x=7.3)	10	0.17	90	0.19	91

x は、共重合体混合物の製造の際の全単量体に対する単量体(B)の平均重量比である(以下同様)。

【表 4】

		共重合体混合物				配合A-1 (W/C=36.9%)		配合A-3 (W/C=41.7%)	
		種類	重量%	種類	重量%	分散性 (%)	保持性 (%)	分散性 (%)	保持性 (%)
比較例	2-1	混合物6 (x=3.2)	100	—	—	0.25	84	0.18	70
実施例	2-1	混合物8 (x=13.9)	50	混合物10 (x=7.3)	50	0.25	88	0.21	80
	2-2	混合物8 (x=13.9)	35	混合物10 (x=7.3)	65	0.27	93	0.24	89

10

【0062】

【表 5】

		共重合体混合物				TC=20℃		TC=30℃	
		種類	重量%	種類	重量%	分散性 (%)	保持性 (%)	分散性 (%)	保持性 (%)
比較例	3-1	混合物5 (x=9.3)	100	—	—	0.22	80	0.28	65
実施例	3-1	混合物8 (x=13.9)	80	混合物10 (x=7.3)	20	0.21	88	0.24	75
	3-2	混合物8 (x=13.9)	65	混合物10 (x=7.3)	35	0.22	92	0.26	86

20

30

【0063】

【表 6】

		共重合体混合物						分散性 (%)	保持性(mm)				
		種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%		直後	15分後	30分後	60分後	90分後
比較例	4-1	混合物6 (x=3.2)	100	—	—	—	—	0.25	100	93	88	70	58
	4-1	混合物7 (x=17.3)	10	混合物5 (x=9.3)	70	混合物10 (x=7.3)	20	0.23	100	90	90	75	65
実施例	4-2	混合物7 (x=17.3)	5	混合物8 (x=13.9)	10	混合物5 (x=9.3)	65	0.22	100	95	92	85	75
	4-3	混合物3 (x=9.5)	5	混合物8 (x=13.9)	10	混合物5 (x=9.3)	65	0.20	100	92	90	82	71
	4-4	混合物7 (x=17.3)	5	混合物8 (x=13.9)	10	混合物5 (x=9.3)	65	0.24	100	95	90	82	67
	4-5	混合物7 (x=17.3)	5	混合物8 (x=13.9)	10	混合物5 (x=9.3)	65	0.25	100	95	92	85	79
	4-6	混合物7 (x=17.3)	5	混合物8 (x=13.9)	10	混合物5 (x=9.3)	65	0.25	100	92	89	84	70
	4-7	混合物7 (x=17.3)	5	混合物8 (x=13.9)	10	混合物5 (x=9.3)	65	0.26	100	90	90	83	80
	4-7	混合物7 (x=17.3)	5	混合物8 (x=13.9)	10	混合物5 (x=9.3)	65	0.26	100	90	90	83	80

【0064】

比較例1-1に示されるように、共重合体混合物9の単独使用では、 $W/C=36.9\%$ での保持性が不十分で、 $W/C=32.1\%$ では、分散性が低下し、保持性も不十分である。

【0065】

比較例1-2に示されるように、単量体のモル比を変化させずに得た共重合体混合物11と12の併用では、 $W/C=36.9\%$ で分散性は良いが、保持性がやや悪く、 $W/C=32.1\%$ でも保持性が不十分である。

【0066】

実施例1-1に示されるように、共重合体混合物9に共重合体混合物8を配合すると、比

10

20

30

40

50

較例1-1、1-2に比べ、分散性がほぼ同等で、 $W/C = 36.9\%$ での保持性が改善されている。

【0067】

実施例1-2に示されるように、共重合体混合物9に共重合体混合物7を配合すると、比較例1-1、1-2に比べ、分散性と $W/C = 36.9\%$ での保持性が改善されている。効果が実施例1-1よりも顕著になる。

【0068】

実施例1-3に示されるように、本発明に係る共重合体混合物による3配合系は、実施例1-1、1-2よりも、 W/C の変動に対して、分散性／保持性がさらに安定である。

【0069】

比較例2-1と実施例2-1、2-2に示されるように、水量の大きなコンクリート系に対して、2配合系の実施例2-1、2-2の方が、分散性／保持性共に安定かつ改善されている。

【0070】

比較例4-1と実施例4-1～4-7に示されるように、比較例4-1に対し、3配合系の実施例4-1は30分後以降の保持性が安定である。4配合系の実施例4-2～4-7は、15分後の保持性も含め、3配合系よりも更に保持性が安定する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 4 B 103/30 (2006.01) C 0 8 F 216/14
C 0 8 F 220/26
C 0 8 F 290/06
C 0 4 B 103:30

(72)発明者 佐藤 治之
和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 花王株式会社研究所内
(72)発明者 水野 渉
和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 花王株式会社研究所内
(72)発明者 光野 良直
和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 花王株式会社研究所内
(72)発明者 谷所 美明
和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 花王株式会社研究所内

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開平1 0－1 9 4 8 0 8 (J P, A)
特開平1 1－1 5 7 8 9 7 (J P, A)
特開平1 1－1 7 1 6 1 9 (J P, A)
特開平1 1－2 6 8 9 4 0 (J P, A)
特開2 0 0 1－1 8 0 9 9 8 (J P, A)
特開2 0 0 1－2 2 0 4 1 7 (J P, A)
特開平0 7－2 4 7 1 4 8 (J P, A)
特開平1 1－1 0 6 2 4 9 (J P, A)
特開平0 9－2 8 6 6 4 5 (J P, A)
特開平0 9－0 4 0 4 4 6 (J P, A)
特開平0 7－2 2 3 8 5 2 (J P, A)
特開平0 7－2 4 7 1 5 0 (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 / 0 0
C 0 8 F 2 1 6 / 1 4
C 0 8 F 2 2 0 / 2 6
C 0 8 F 2 9 0 / 0 6
C 0 4 B 1 0 3 / 3 0