

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-122010

(P2017-122010A)

(43) 公開日 平成29年7月13日(2017.7.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 24/26 (2006.01)	C O 4 B 24/26 B	4 G 1 1 2
C O 4 B 28/02 (2006.01)	C O 4 B 24/26 E	4 J 1 0 0
C O 8 F 220/20 (2006.01)	C O 4 B 24/26 F	4 J 1 2 7
C O 8 F 216/16 (2006.01)	C O 4 B 24/26 H	
C O 8 F 290/06 (2006.01)	C O 4 B 28/02	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-92 (P2016-92)	(71) 出願人	000004628
(22) 出願日	平成28年1月4日 (2016.1.4)		株式会社日本触媒
			大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
		(74) 代理人	100122471
			弁理士 靱井 孝文
		(74) 代理人	100121636
			弁理士 吉田 昌靖
		(72) 発明者	▲高▼山 猛
			大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
			日本触媒内
		(72) 発明者	川村 茉莉絵
			大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
			日本触媒内
		Fターム(参考)	4G112 MD02 MD03 MD04 MD05 MD07 PB29 PB31 PB32
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント分散性向上助剤およびセメント組成物

(57) 【要約】

【課題】セメント組成物におけるセメントの分散性を十分に向上させることができるとともに減水剤の量を低減できるセメント分散性向上助剤を提供する。また、そのようなセメント分散性向上助剤を含むセメント組成物を提供する。

【解決手段】本発明のセメント分散性向上助剤は、特定の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来の構造単位 (I) とヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート (b) 由来の構造単位 (I I) を有する共重合体を含む。

【選択図】なし

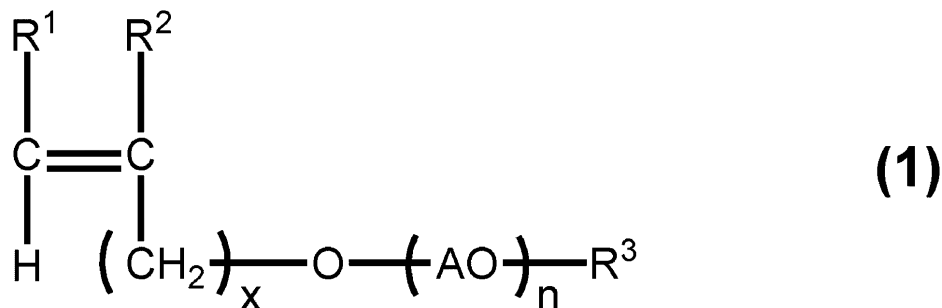
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1) で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来の構造単位 (I) とヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート (b) 由来の構造単位 (I I) を有する共重合体を含む、

セメント分散性向上助剤。

【化 1】



10

(一般式 (1) 中、 R^1 および R^2 は、同一または異なって、水素原子またはメチル基を表し、 R^3 は、水素原子または炭素原子数 1 ~ 30 の炭化水素基を表し、AO は、炭素原子数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基を表し、 n は、AO で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、 n は 1 ~ 500 の整数であり、 x は 0 ~ 2 の整数である。)

20

【請求項 2】

前記ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート (b) がヒドロキシエチルアクリレートである、請求項 1 に記載のセメント分散性向上助剤。

【請求項 3】

前記共重合体が、一般式 (3 - 1) で表される不飽和モノカルボン酸系単量体 (c - 1) 由来の構造単位 (I I I - 1) および / または一般式 (3 - 2) で表される不飽和多価カルボン酸系単量体 (c - 2) 由来の構造単位 (I I I - 2) を有する、請求項 1 または 2 に記載のセメント分散性向上助剤。

30

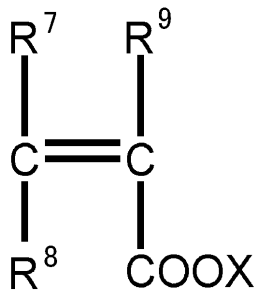
【化 2】



40

(一般式 (3 - 1) 中、 R^4 、 R^5 、および R^6 は、同一または異なって、水素原子またはメチル基を表し、X は、水素原子、メチル基、エチル基、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、有機アンモニウム基、または有機アミン基を表す。)

【化 3】



(3-2)

10

(一般式(3-2)中、 R^7 、 R^8 、および R^9 は、同一または異なって、水素原子、メチル基、または $-(CH_2)_zCOOM^1$ 基を表し、 R^7 、 R^8 、および R^9 の少なくとも1つが $-(CH_2)_zCOOM^1$ 基であり、 $-(CH_2)_zCOOM^1$ 基は $-COOX$ 基または他の $-(CH_2)_zCOOM^1$ 基と無水物を形成していても良く、 z は0~2の整数であり、 M^1 は、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、有機アンモニウム基、または有機アミン基を表し、 X は、水素原子、メチル基、エチル基、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、有機アンモニウム基、または有機アミン基を表す。)

20

【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれかに記載のセメント分散性向上助剤を含む、セメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セメント分散性向上助剤およびセメント組成物に関する。

【背景技術】

30

【0002】

モルタルやコンクリートなどのセメント組成物は、一般に、セメントと骨材と水を含んでおり、セメントの分散性を高めるために、一般に、セメント混和剤が用いられる(たとえば、特許文献1)。

【0003】

しかし、従来のセメント混和剤によってセメント分散性の向上を図ろうとすると、十分な分散性が発現できない場合があるという問題や、多量の減水剤が必要となってコスト面で不利になるという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0004】

【特許文献1】特開2013-133241号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、セメント組成物におけるセメントの分散性を十分に向上させることができるとともに減水剤の量を低減できるセメント分散性向上助剤を提供することにある。また、そのようなセメント分散性向上助剤を含むセメント組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

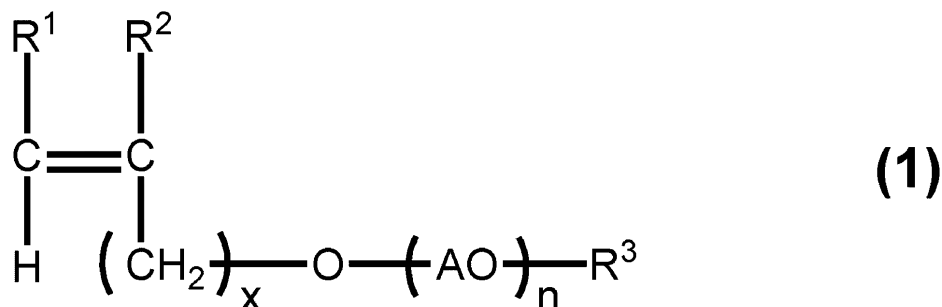
【0006】

50

本発明のセメント分散性向上助剤は、

一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(b)由来の構造単位(II)を有する共重合体を含む。

【化1】



10

(一般式(1)中、 R^1 および R^2 は、同一または異なって、水素原子またはメチル基を表し、 R^3 は、水素原子または炭素原子数1~30の炭化水素基を表し、AOは、炭素原子数2~18のオキシアルキレン基を表し、nは、AOで表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、nは1~500の整数であり、xは0~2の整数である。)

20

【0007】

一つの実施形態においては、上記ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(b)がヒドロキシエチルアクリレートである。

【0008】

一つの実施形態においては、上記共重合体は、一般式(3-1)で表される不飽和モノカルボン酸系単量体(c-1)由来の構造単位(III-1)および/または一般式(3-2)で表される不飽和多価カルボン酸系単量体(c-2)由来の構造単位(III-2)を有する。

【化2】

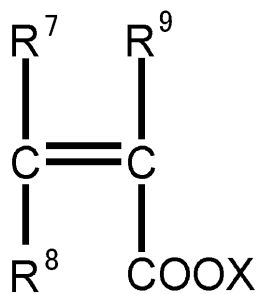
30



40

(一般式(3-1)中、 R^4 、 R^5 、および R^6 は、同一または異なって、水素原子またはメチル基を表し、Xは、水素原子、メチル基、エチル基、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、有機アンモニウム基、または有機アミン基を表す。)

【化 3】



(3-2)

10

(一般式(3-2)中、 R^7 、 R^8 、および R^9 は、同一または異なって、水素原子、メチル基、または $-(CH_2)_zCOOM^1$ 基を表し、 R^7 、 R^8 、および R^9 の少なくとも1つが $-(CH_2)_zCOOM^1$ 基であり、 $-(CH_2)_zCOOM^1$ 基は $-COOX$ 基または他の $-(CH_2)_zCOOM^1$ 基と無水物を形成していても良く、 z は0~2の整数であり、 M^1 は、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、有機アンモニウム基、または有機アミン基を表し、 X は、水素原子、メチル基、エチル基、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、有機アンモニウム基、または有機アミン基を表す。)

20

【0009】

本発明のセメント組成物は、本発明のセメント分散性向上助剤を含む。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、セメント組成物におけるセメントの分散性を十分に向上させることができるとともに減水剤の量を低減できるセメント分散性向上助剤を提供することができる。また、そのようなセメント分散性向上助剤を含むセメント組成物を提供することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0011】

本明細書中で「(メタ)アクリル」との表現がある場合は、「アクリルおよび/またはメタクリル」を意味し、「(メタ)アクリレート」との表現がある場合は、「アクリレートおよび/またはメタクリレート」を意味し、「(メタ)アリル」との表現がある場合は、「アリルおよび/またはメタリル」を意味し、「(メタ)アクロレイン」との表現がある場合は、「アクロレインおよび/またはメタクロレイン」を意味する。また、本明細書中で「酸(塩)」との表現がある場合は、「酸および/またはその塩」を意味する。また、本明細書中で「質量」との表現がある場合は、従来一般に重さの単位として慣用されている「重量」と読み替えてもよく、逆に、本明細書中で「重量」との表現がある場合は、重さを示すSI系単位として慣用されている「質量」と読み替えてもよい。

40

【0012】

セメント分散性向上助剤

本発明のセメント分散性向上助剤は、一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(b)由来の構造単位(II)を有する共重合体を含む。本発明のセメント分散性向上助剤は、一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(b)由来の構造単位(II)を有する共重合体を含むことにより、セメント組成物におけるセメントの分散性を十分に向上させることができるとともに減水剤の量を低減できる。

【0013】

50

本発明のセメント分散性向上助剤中には、本発明の効果を損なわない範囲で任意の適切な他の成分を含んでいてもよい。

【 0 0 1 4 】

本発明のセメント分散性向上助剤中の上記共重合体の含有割合は、好ましくは 5 0 質量 % ~ 1 0 0 質量 % であり、より好ましくは 7 0 質量 % ~ 1 0 0 質量 % であり、さらに好ましくは 9 0 質量 % ~ 1 0 0 質量 % であり、特に好ましくは 9 5 質量 % ~ 1 0 0 質量 % であり、最も好ましくは実質的に 1 0 0 質量 % である。本発明のセメント分散性向上助剤中の上記共重合体の含有割合が上記範囲内にあることにより、本発明のセメント分散性向上助剤は、セメント組成物におけるセメントの分散性をより十分に向上させることができるとともに減水剤の量をより低減できる。

10

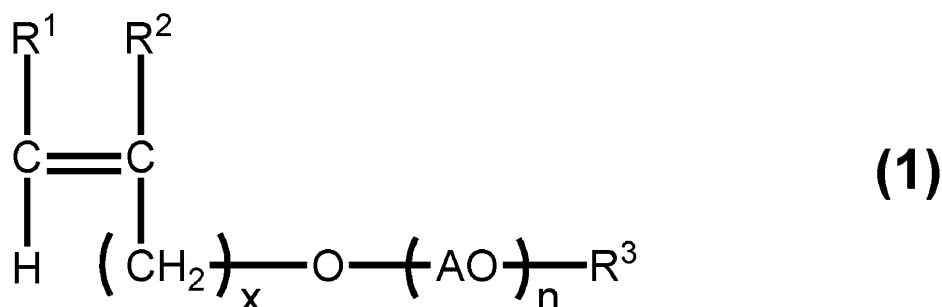
【 0 0 1 5 】

< 共重合体 >

本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体は、一般式 (1) で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来の構造単位 (I) とヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート (b) 由来の構造単位 (I I) を有する。

【 0 0 1 6 】

【 化 4 】

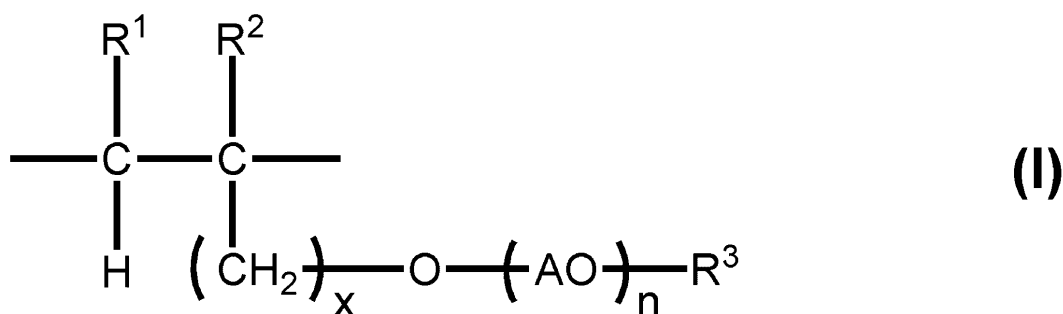


20

【 0 0 1 7 】

一般式 (1) で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来の構造単位 (I) とは、具体的には、下記式で表される。

【 化 5 】



40

【 0 0 1 8 】

一般式 (1) および構造単位 (I) 中、 R^1 および R^2 は、同一または異なって、水素原子またはメチル基を表す。

【 0 0 1 9 】

一般式 (1) および構造単位 (I) 中、 R^3 は、水素原子または炭素原子数 1 ~ 3 0 の

50

炭化水素基を表す。炭素原子数 1 ~ 30 の炭化水素基としては、例えば、炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基（脂肪族アルキル基や脂環式アルキル基）、炭素原子数 1 ~ 30 のアルケニル基、炭素原子数 1 ~ 30 のアルキニル基、炭素原子数 6 ~ 30 の芳香族基などが挙げられる。本発明の効果を一層発現させ得る点で、 R^3 は、好ましくは、水素原子または炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、より好ましくは、水素原子または炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基であり、さらに好ましくは、水素原子または炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、特に好ましくは、水素原子または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基である。

【0020】

一般式 (1) および構造単位 (I) 中、AO は、炭素原子数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基であり、好ましくは炭素原子数 2 ~ 8 のオキシアルキレン基であり、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 4 のオキシアルキレン基である。また、AO が、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシスチレン基等の中から選ばれる任意の 2 種類以上の場合は、AO の付加形態は、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの形態であっても良い。なお、親水性と疎水性とのバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基が必須成分として含まれることが好ましく、オキシアルキレン基全体の 50 モル % 以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、オキシアルキレン基全体の 90 モル % 以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましく、オキシアルキレン基全体の 100 モル % がオキシエチレン基であることが特に好ましい。

10

【0021】

一般式 (1) および構造単位 (I) 中、n は、AO で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1 ~ 500 であり、好ましくは 2 ~ 500 であり、より好ましくは 5 ~ 500 であり、さらに好ましくは 10 ~ 500 であり、特に好ましくは 15 ~ 500 であり、最も好ましくは 20 ~ 300 である。

20

【0022】

一般式 (1) および構造単位 (I) 中、x は 0 ~ 2 の整数である。

【0023】

一般式 (1) で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) としては、例えば、ビニルアルコール、(メタ)アリルアルコール、3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オール (イソプレノール)、3 - メチル - 2 - ブテン - 1 - オール、2 - メチル - 3 - ブテン - 2 - オール、2 - メチル - 2 - ブテン - 1 - オール、2 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オールのいずれかにアルキレンオキシドを 1 ~ 500 モル付加した化合物；であり、より好ましくは、3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オール (イソプレノール) にアルキレンオキシドを 1 ~ 500 モル付加した化合物である。なお、上記例示中の「アルキレンオキシド」は、好ましくは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドであり、より好ましくは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドであり、さらに好ましくは、エチレンオキシドである。

30

【0024】

一般式 (1) で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) としては、具体的には、ポリエチレングリコールモノ (3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (3 - メチル - 2 - ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (2 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (2 - メチル - 2 - ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (1, 1 - ジメチル - 2 - プロペニル) エーテル、ポリエチレンポリプロピレングリコールモノ (3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ (3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ (3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、1 - プロポキシポリエチレングリコールモノ (3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、シクロヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ (3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、1 - オクチルオキシポリエチレングリコールモノ (3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、ノニルアルコキシポリエチレングリコールモノ (3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、

40

50

エーテル、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、ステアリルアルコキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、ナフトキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル等が挙げられる。

【0025】

一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0026】

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(b)としては、好ましくは、(メタ)アクリル酸の炭素数2~5のヒドロキシアルキルエステルであり、具体的には、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレートが挙げられ、好ましくは、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートであり、より好ましくは、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートであり、さらに好ましくは、ヒドロキシエチルアクリレートである。

10

【0027】

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(b)は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

20

【0028】

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(b)由来の構造単位(II)とは、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(b)が有する不飽和二重結合が重合によって開裂して形成される構造単位である。なお、不飽和二重結合が重合によって開裂して形成される構造単位とは、「RpRqC=CRrRs」の構造(Rp、Rq、Rr、Rsは、炭素原子と単結合で結合する任意の適切な基)の不飽和二重結合「C=C」が重合によって開裂して形成される「-RpRqC-CRrRs-」の構造単位である。

【0029】

本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の、構造単位(I)と構造単位(II)との合計の含有割合は、好ましくは50質量%~100質量%であり、より好ましくは70質量%~100質量%であり、さらに好ましくは90質量%~100質量%であり、特に好ましくは95質量%~100質量%である。本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の構造単位(I)と構造単位(II)との合計の含有割合が上記範囲内にあることにより、本発明のセメント分散性向上助剤は、セメント組成物におけるセメントの分散性をより十分に向上させることができるとともに減水剤の量をより低減できる。

30

【0030】

本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の、構造単位(I)と構造単位(II)との含有比率は、構造単位(I)/構造単位(II)の質量比で、好ましくは99/1重量%~1/99重量%であり、より好ましくは98/2重量%~10/90重量%であり、さらに好ましくは95/5重量%~30/70重量%であり、さらに好ましくは93/7重量%~50/50重量%であり、さらに好ましくは92/8重量%~60/40重量%であり、特に好ましくは91/9重量%~70/30重量%であり、最も好ましくは90/10重量%~80/20重量%である。本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の、構造単位(I)と構造単位(II)との含有比率が上記範囲内にあることにより、本発明のセメント分散性向上助剤は、セメント組成物におけるセメントの分散性をより十分に向上させることができるとともに減水剤の量をより低減できる。

40

【0031】

本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の、構造単位(I)と構造単位(II)との合計の含有割合や含有比率は、例えば、該共重合体の各種構造解析(例えば、NMRなど)によって知ることができる。また、上記のような各種構造解析を行わなく

50

ても、本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体を製造する際に用いる各種単量体の使用量に基づいて算出される該各種単量体由来の構造単位の含有割合や含有比率をもって、本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の、構造単位（Ⅰ）と構造単位（ⅠⅠ）との合計の含有割合や含有比率としてもよい。すなわち、本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体を製造する際に用いる全単量体成分中の、不飽和ボリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）とヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（b）との合計の質量の含有割合を、本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の、構造単位（Ⅰ）と構造単位（ⅠⅠ）との合計の含有割合や含有比率として扱ってよい。

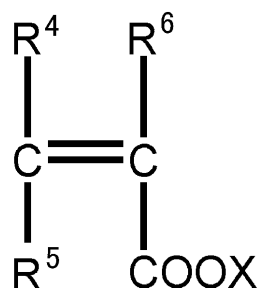
【0032】

10

本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体は、一般式（3-1）で表される不飽和モノカルボン酸系単量体（c-1）由来の構造単位（ⅠⅠⅠ-1）および／または一般式（3-2）で表される不飽和多価カルボン酸系単量体（c-2）由来の構造単位（ⅠⅠⅠ-2）を有していてもよい。

【0033】

【化6】



(3-1)

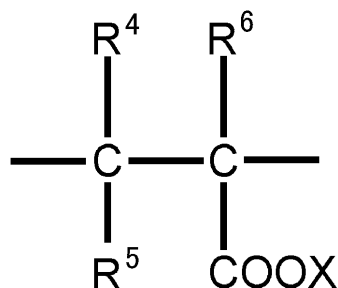
20

【0034】

一般式（3-1）で表される不飽和モノカルボン酸系単量体（c-1）由来の構造単位（ⅠⅠⅠ-1）とは、具体的には、下記式で表される。

30

【化7】



(Ⅲ-1)

40

【0035】

一般式（3-1）および構造単位（ⅠⅠⅠ-1）中、 R^4 、 R^5 、および R^6 は、同一または異なって、水素原子またはメチル基を表す。

【0036】

一般式（3-1）および構造単位（ⅠⅠⅠ-1）中、Xは、水素原子、メチル基、エチル基、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、有機アンモニウム基、または

50

有機アミン基を表す。

【 0 0 3 7 】

一般式 (3 - 1) で表される不飽和モノカルボン酸系単量体 (c - 1) としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、またはこれらの塩などが挙げられる。ここでいう塩としては、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、有機アンモニウム塩、有機アミン塩などが挙げられる。アルカリ金属塩としては、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられる。アルカリ土類金属塩としては、例えば、カルシウム塩、マグネシウム塩などが挙げられる。有機アンモニウム塩としては、例えば、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩などが挙げられる。有機アミン塩としては、例えば、エタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩などが挙げられる。

10

【 0 0 3 8 】

一般式 (3 - 1) で表される不飽和モノカルボン酸系単量体 (c - 1) としては、本発明の効果を一層発現させ得る点で、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、またはこれらの塩である。

【 0 0 3 9 】

一般式 (3 - 1) で表される不飽和モノカルボン酸系単量体 (c - 1) は、1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよい。

【 0 0 4 0 】

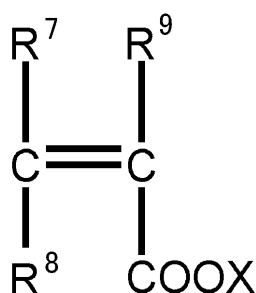
本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の構造単位 (I I I - 1) の含有割合は、好ましくは 5 0 モル % 以下であり、より好ましくは 0 モル % ~ 4 0 モル % であり、より好ましくは 0 モル % ~ 3 0 モル % であり、さらに好ましくは 0 モル % ~ 2 0 モル % であり、特に好ましくは 0 モル % ~ 1 0 モル % であり、最も好ましくは実質的に 0 モル % (すなわち、含まない) である。本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の構造単位 (I I I - 1) の含有割合が上記範囲内にあれば、本発明のセメント分散性向上助剤は、セメント組成物におけるセメントの分散性をより十分に向上させることができるとともに減水剤の量をより低減できる。

20

【 0 0 4 1 】

【 化 8 】

30



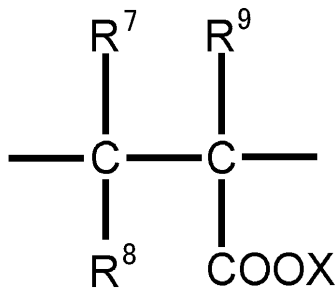
(3-2)

40

【 0 0 4 2 】

一般式 (3 - 2) で表される不飽和多価カルボン酸系単量体 (c - 2) 由来の構造単位 (I I I - 2) とは、具体的には、下記式で表される。

【化 9】



(III-2)

10

【0043】

一般式(3-2)および構造単位(III-2)中、 R^7 、 R^8 、および R^9 は、同一または異なって、水素原子、メチル基、または $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^1$ 基を表し、 R^7 、 R^8 、および R^9 の少なくとも1つが $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^1$ 基である。 R^7 、 R^8 、および R^9 の少なくとも1つが $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^1$ 基の場合、該 $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^1$ 基は $-\text{COOX}$ 基または他の $-(\text{CH}_2)_z\text{COOM}^1$ 基と無水物を形成していてもよい。 z は0~2の整数である。 M^1 は、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、有機アンモニウム基、または有機アミン基を表す。

20

【0044】

一般式(3-2)および構造単位(III-2)中、 X は、水素原子、メチル基、エチル基、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、有機アンモニウム基、または有機アミン基を表す。

【0045】

一般式(3-2)で表される不飽和多価カルボン酸系単量体(c-2)としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などのジカルボン酸系単量体またはこれらの塩；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などのジカルボン酸系単量体の無水物またはこれらの塩；などが挙げられる。ここでいう塩としては、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、有機アンモニウム塩、有機アミン塩などが挙げられる。アルカリ金属塩としては、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられる。アルカリ土類金属塩としては、例えば、カルシウム塩、マグネシウム塩などが挙げられる。有機アンモニウム塩としては、例えば、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩などが挙げられる。有機アミン塩としては、例えば、エタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩などが挙げられる。

30

【0046】

一般式(3-2)で表される不飽和多価カルボン酸系単量体(c-2)としては、本発明の効果を一層発現させ得る点で、好ましくは、マレイン酸またはこの塩、無水マレイン酸であり、より好ましくは、マレイン酸またはこの塩である。

40

【0047】

一般式(3-2)で表される不飽和多価カルボン酸系単量体(c-2)は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0048】

本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の構造単位(III-1)の含有割合は、好ましくは50モル%以下であり、より好ましくは0モル%~40モル%であり、さらに好ましくは0モル%~30モル%であり、さらに好ましくは0モル%~20モル%であり、特に好ましくは0モル%~10モル%であり、最も好ましくは実質的に0モ

50

ル% (すなわち、含まない) である。本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の構造単位 (I I I - 2) の含有割合が上記範囲内にあれば、本発明のセメント分散性向上助剤は、セメント組成物におけるセメントの分散性をより十分に向上させることができるとともに減水剤の量をより低減できる。

【0049】

本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の、構造単位 (I) や (I I) や (I I I - 1) や (I I I - 2) の含有割合は、例えば、該共重合体の各種構造解析 (例えば、NMR など) によって知ることができる。また、上記のような各種構造解析を行わなくても、本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体を製造する際に用いる各種単量体の使用量に基づいて算出される該各種単量体由来の構造単位の含有割合をもって、本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の構造単位 (I) や (I I) や (I I I - 1) や (I I I - 2) の含有割合としてもよい。すなわち、本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体を製造する際に用いる全単量体成分中の、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) やヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート (b) や不飽和モノカルボン酸系単量体 (c - 1) や不飽和多価カルボン酸系単量体 (c - 2) の質量の含有割合を、本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の、構造単位 (I) や (I I) や (I I I - 1) や (I I I - 2) の含有割合として扱ってよい。

10

【0050】

本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中には、構造単位 (I) と構造単位 (I I) と構造単位 (I I I - 1) と構造単位 (I I I - 2) 以外に、他の単量体 (d) 由来の構造単位 (I V) を含んでいてもよい。他の単量体 (d) 由来の構造単位 (I V) は、1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよい。

20

【0051】

他の単量体 (d) は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) とヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート (b) と不飽和モノカルボン酸系単量体 (c - 1) と不飽和多価カルボン酸系単量体 (c - 2) と共重合可能な単量体である。

【0052】

他の単量体 (d) としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート等の不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数 1 ~ 30 のアルコールとのエステル類；ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシ (ポリ) エチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等の各種 (アルコキシ) (ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリレート類；(無水) マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 1 ~ 30 のアルコールとのハーフエステル類；(無水) マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 1 ~ 30 のアルコールとのジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 1 ~ 30 のアミンとのハーフアミド類；上記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 1 ~ 30 のアミンとのジアミド類；上記アルコールやアミンに炭素原子数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを 1 ~ 500 モル付加させたアルキル (ポリ) アルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル類；上記アルコールやアミンに炭素原子数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを 1 ~ 500 モル付加させたアルキル (ポリ) アルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸類とのジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 2 ~ 18 のグリコールまたはこれらのグリコールの付加モル数 2 ~ 500 のポリアルキレングリコールとのハーフエステル類；上記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 2 ~ 18 のグリコールまたはこれらのグリコールの付加モル数 2 ~ 500 のポリアルキレングリコールとのジエステル類；マレアミド酸と炭素原子数 2 ~ 18 のグリコールまたはこれらのグリコールの付加モル数 2 ~ 500 のポリアルキレングリコールとのハーフアミド類；(ポリ) エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、(ポリ) プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート等の (ポリ) アルキレングリコールジ (メタ) アクリレート類；ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート等の多官能 (メタ) ア

30

40

50

クリレート類；ポリエチレングリコールジマレート等の（ポリ）アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、（メタ）アリルスルホネート、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸（塩）類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族類；1,4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールモノ（メタ）アクリレート類；ブタジエン、イソプレン等のジエン類；（メタ）アクリロニトリル等の不飽和シアン類；酢酸ビニル等の不飽和エステル類；（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；（メタ）アリルアルコール、グリシジル（メタ）アリルエーテル等のアリル類；（メトキシ）ポリエチレングリコールモノビニルエーテル等のビニルエーテル類；（メトキシ）ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル等の（メタ）アリルエーテル類；メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジル基含有単量体にアンモニア、モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、モノエタノールモノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミンなどを付加した化合物（例えば、メタクリル酸グリシジルにジイソプロパノールアミンを付加した化合物）；などが挙げられる。なお、上記例示中の「アルキレンオキシド」は、好ましくは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドであり、より好ましくは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドであり、さらに好ましくは、エチレンオキシドである。

【0053】

本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の、構造単位（IV）の含有割合は、例えば、該共重合体の各種構造解析（例えば、NMRなど）によって知ることができる。また、上記のような各種構造解析を行わなくても、本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体を製造する際に用いる各種単量体の使用量に基づいて算出される該各種単量体由来の構造単位の含有割合を用いて、本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の、構造単位（IV）の含有割合を算出してもよい。すなわち、本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体を製造する際に用いる全単量体成分中の、他の単量体（d）の質量の含有割合を、本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の、構造単位（IV）の含有割合として扱ってよい。

【0054】

本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体中の構造単位の含有比率を求める場合には、構造単位がカルボキシル基を有する場合には、それが完全に中和されたものとして計算を行う。

【0055】

本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体の質量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは40000～100000であり、より好ましくは45000～80000であり、さらに好ましくは50000～60000であり、特に好ましくは60000～40000であり、最も好ましくは70000～20000である。本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体の質量平均分子量（ M_w ）が上記範囲内にあることにより、本発明のセメント分散性向上助剤は、セメント組成物におけるセメントの分散性をより十分に向上させることができるとともに減水剤の量をより低減できる。

【0056】

本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体は、任意の適切な方法によって製造し得る。本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体は、好ましくは、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）とヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（b）とを必須に含み、不飽和モノカルボン酸系単量体（c-1）、不飽和多価カルボン酸系単量体（c-2）、他の単量体（d）を含んでもよい単量体成分の重合を、重合開始剤の存在下で行って製造し得る。

【0057】

本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体の製造に用い得る不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（

b)、不飽和モノカルボン酸系単量体(c-1)、不飽和多価カルボン酸系単量体(c-2)、他の単量体(d)の使用量は、本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体を構成する全構造単位中の各単量体由来の構造単位の割合が前述したものとなるように、適宜調整すればよい。好ましくは、重合反応が定量的に進行するとして、前述した本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体を構成する全構造単位中の各単量体由来の構造単位の割合と同じ割合で、各単量体を用いればよい。

【0058】

不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)は、任意の適切な方法によって合成し得る。例えば、3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソプレノール)にアルキレンオキサイドを付加することによって合成し得る。

10

【0059】

単量体成分の重合は、任意の適切な方法で行い得る。例えば、溶液重合、塊状重合が挙げられる。溶液重合の方式としては、例えば、回分式、連続式が挙げられる。溶液重合で使用し得る溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族または脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物；等が挙げられる。

【0060】

単量体成分の重合を行う場合は、重合開始剤として、水溶性の重合開始剤、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；2,2'-アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2,2'-アゾビス-2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2-カルバモイルアゾイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物等の水溶性アゾ系開始剤；等を使用し得る。これらの重合開始剤は、亜硫酸水素ナトリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、メタ二亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム、モール塩等のFe(II)塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物、ヒドロキシルアミン塩酸塩、チオ尿素、L-アスコルビン酸(塩)、エリソルビン酸(塩)等の促進剤を併用することもできる。これらの併用形態の中でも、過硫酸アンモニウムとL-アスコルビン酸(塩)等の促進剤との組み合わせが好ましい。これらの重合開始剤や促進剤は、それぞれ1種のみであつてもよいし、2種以上であつてもよい。

20

30

【0061】

低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル化合物、またはケトン化合物を溶媒とする溶液重合を行う場合、または、塊状重合を行う場合には、重合開始剤として、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド等のパーオキシド；t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；などを用い得る。このような重合開始剤を用いる場合、アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコール混合溶媒を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤または重合開始剤と促進剤の組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。

40

【0062】

単量体成分の重合の際の反応温度としては、用いられる重合方法、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤により適宜定められる。このような反応温度としては、好ましくは0以上であり、より好ましくは30以上であり、さらに好ましくは50以上であり、また、好ましくは150以下であり、より好ましくは120以下であり、さらに好ましくは100以下である。

【0063】

単量体成分の反応容器への投入方法としては、任意の適切な方法を採用し得る。このような投入方法としては、例えば、全量を反応容器に初期に一括投入する方法、全量を反応容器に分割若しくは連続投入する方法、一部を反応容器に初期に投入し、残りを反応容器

50

に分割若しくは連続投入する方法等が挙げられる。また、反応途中で各単量体の反応容器への投入速度を連続的又は段階的に変えて、各単量体の単位時間あたりの投入質量比を連続的又は段階的に変化させてもよい。なお、重合開始剤は反応容器に初めから仕込んで良く、反応容器へ滴下しても良く、また目的に応じてこれらを組み合わせてもよい。

【0064】

単量体成分の重合の際には、好ましくは、連鎖移動剤を用い得る。連鎖移動剤を用いると、得られる共重合体の分子量調整が容易となる。連鎖移動剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0065】

連鎖移動剤としては、任意の適切な連鎖移動剤を採用し得る。このような連鎖移動剤としては、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤；イソプロパノール等の第2級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸、およびその塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等）や、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸、およびその塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム等）の低級酸化物およびその塩；などが挙げられる。

【0066】

製造された共重合体は、そのままでも本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体として用いることもできるが、取り扱い性の観点から、共重合体の製造後の反応溶液のpHを5以上に調整しておくことが好ましい。この場合、重合率向上のため、pH5未満で重合を行い、重合後にpHを5以上に調整することが好ましい。pHの調整は、例えば、1価金属または2価金属の水酸化物や炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン；などのアルカリ性物質を用いて行うことができる。

【0067】

製造された共重合体は、製造によって得られた溶液に対して、必要に応じて、濃度調整を行うこともできる。

【0068】

製造された共重合体は、溶液の形態でそのまま使用してもよいし、あるいは、カルシウム、マグネシウム等の2価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥させたり、シリカ系微粉末等の無機粉体に担持して乾燥させたりすることにより粉体化して使用してもよい。

【0069】

本発明のセメント分散性向上助剤は、上記のような共重合体以外に、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な他の成分を含んでいてもよい。

【0070】

セメント組成物

本発明のセメント組成物は、本発明のセメント分散性向上助剤を含む。

【0071】

本発明のセメント組成物は、本発明のセメント分散性向上助剤の他に、好ましくは、セメントと水と骨材を含み、より好ましくは、セメントと水と骨材とセメント混和剤を含む。

【0072】

本発明のセメント組成物中の本発明のセメント分散性向上助剤の含有量は、セメントに対して、固形分で、好ましくは0.001質量%～1質量%であり、より好ましくは0.003質量%～0.5質量%であり、さらに好ましくは0.005質量%～0.3質量%であり、特に好ましくは0.007質量%～0.2質量%であり、最も好ましくは0.01質量%～0.1質量%である。本発明のセメント組成物中の本発明のセメント分散性向上助剤の含有量がセメントに対して上記範囲内にあれば、セメント組成物におけるセメン

10

20

30

40

50

トの分散性をより十分に向上させることができるとともに減水剤の量をより低減できる。

【 0 0 7 3 】

骨材としては、細骨材（砂等）や粗骨材（碎石等）などの任意の適切な骨材を採用し得る。このような骨材としては、例えば、砂利、碎石、水砕スラグ、再生骨材が挙げられる。また、このような骨材として、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハialルミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材も挙げられる。

【 0 0 7 4 】

セメント混和剤は、本発明の効果をより効果的に発現し得る点で、好ましくは、セメント混和剤用ポリマーを含む。

【 0 0 7 5 】

セメント混和剤は、セメント混和剤用ポリマー以外に、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な他の成分を含んでいてもよい。

【 0 0 7 6 】

他の成分としては、例えば、セメント分散剤が挙げられる。セメント分散剤を用いる場合、セメント混和剤用ポリマーとセメント分散剤との配合比（セメント混和剤用ポリマー／セメント分散剤）としては、使用するセメント分散剤の種類、配合条件、試験条件等の違いによって、任意の適切な配合比を設定し得る。セメント分散剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【 0 0 7 7 】

セメント分散剤としては、例えば、分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤、本発明のセメント分散性向上助剤に含まれる共重合体以外の共重合体などが挙げられる。

【 0 0 7 8 】

スルホン酸系分散剤としては、例えば、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、メチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、アントラセンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等の、ポリアルキルアリアルスルホン酸塩系スルホン酸系分散剤；メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等の、メラミンホルマリン樹脂スルホン酸塩系スルホン酸系分散剤；アミノアリアルスルホン酸 - フェノール - ホルムアルデヒド縮合物等の、芳香族アミノスルホン酸塩系スルホン酸系分散剤；リグニンスルホン酸塩、変性リグニンスルホン酸塩等のリグニンスルホン酸塩系スルホン酸系分散剤；ポリスチレンスルホン酸塩系スルホン酸系分散剤；などが挙げられる。

【 0 0 7 9 】

セメント混和剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な他のセメント添加剤（材）を含有することができる。このような他のセメント添加剤（材）としては、例えば、以下の（1）～（12）に例示するような他のセメント添加剤（材）が挙げられる。セメント混和剤に含まれ得るセメント混和剤用ポリマーとこのような他のセメント添加剤（材）との配合比は、用いる他のセメント添加剤（材）の種類や目的に応じて、任意の適切な配合比を採用し得る。

【 0 0 8 0 】

（1）水溶性高分子物質：メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の非イオン性セルロースエーテル類；酵母グルカンやキサントガム、 β -1,3グルカン類等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリエチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール類；ポリアクリルアミド等。

【 0 0 8 1 】

（2）高分子エマルジョン：（メタ）アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合物等。

【 0 0 8 2 】

（3）硬化遅延剤：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もしくはその塩；糖及び糖アルコール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ（メチレンホスホン酸）等のホスホン酸及びその誘導体等。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

なお、化合物（ A ）に対する硬化遅延剤の割合としては、好ましくは 1 質量 % ~ 1 0 0 0 質量 % であり、より好ましくは 5 質量 % ~ 1 0 0 0 質量 % であり、さらに好ましくは 1 0 質量 % ~ 5 0 0 質量 % であり、特に好ましくは 3 0 質量 % ~ 3 0 0 質量 % であり、最も好ましくは 5 0 質量 % ~ 2 0 0 質量 % である。

【 0 0 8 4 】

（ 4 ）早強剤・促進剤：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、ヨウ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；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；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

10

【 0 0 8 5 】

（ 5 ）オキシアルキレン系消泡剤：（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘブチルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル類；ポリオキシアルキレンアセチレンエーテル類；（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシアルキレンアルキル（アリール）エーテル硫酸エステル塩類；ポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンラウリルアミン（プロピレンオキシド 1 ~ 2 0 モル付加、エチレンオキシド 1 ~ 2 0 モル付加物等）、アルキレンオキシドを付加させた硬化牛脂から得られる脂肪酸由来のアミン（プロピレンオキシド 1 ~ 2 0 モル付加、エチレンオキシド 1 ~ 2 0 モル付加物等）等のポリオキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

20

【 0 0 8 6 】

（ 6 ）オキシアルキレン系以外の消泡剤：鉱油系、油脂系、脂肪酸系、脂肪酸エステル系、アルコール系、アミド系、リン酸エステル系、金属石鹸系、シリコン系等の消泡剤。

【 0 0 8 7 】

（ 7 ） A E 剤：樹脂石鹸、飽和又は不飽和脂肪酸、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、 A B S （アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩、タンパク質材料、アルケニルスルホコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等。

30

【 0 0 8 8 】

（ 8 ）その他界面活性剤：各種アニオン性界面活性剤；アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

【 0 0 8 9 】

（ 9 ）防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

【 0 0 9 0 】

（ 1 0 ）防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

40

【 0 0 9 1 】

（ 1 1 ）ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。

【 0 0 9 2 】

（ 1 2 ）膨張材；エトリンサイト系、石炭系等。

【 0 0 9 3 】

その他の公知のセメント添加剤（材）としては、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤等を挙げることができる。これら公知のセメント添加剤（材）は 1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよい。

50

【0094】

本発明のセメント組成物に含まれるセメントとしては、任意の適切なセメントを採用し得る。このようなセメントとしては、例えば、ポルトランドセメント（普通、早強、超早強、中庸熱、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形）、各種混合セメント（高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント）、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント（1クリンカー速硬性セメント、2クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント）、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント（低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ビーライト高含有セメント）、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント（都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を原料として製造されたセメント）などが挙げられる。さらに、本発明のセメント組成物には、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏が添加されていてもよい。本発明のセメント組成物に含まれるセメントは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

10

【0095】

本発明のセメント組成物においては、その 1 m^3 あたりの単位水量、セメント使用量、および水/セメント比としては任意の適切な値を設定し得る。このような値としては、好ましくは、単位水量が $100\text{ kg/m}^3 \sim 185\text{ kg/m}^3$ であり、使用セメント量が $250\text{ kg/m}^3 \sim 800\text{ kg/m}^3$ であり、水/セメント比（質量比） $= 0.1 \sim 0.7$ であり、より好ましくは、単位水量が $120\text{ kg/m}^3 \sim 175\text{ kg/m}^3$ であり、使用セメント量が $270\text{ kg/m}^3 \sim 800\text{ kg/m}^3$ であり、水/セメント比（質量比） $= 0.12 \sim 0.65$ である。このように、本発明のセメント組成物は、貧配合～富配合まで幅広く使用可能であり、単位セメント量の多い高強度コンクリート、単位セメント量が 300 kg/m^3 以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。

20

【0096】

本発明のセメント組成物がセメント混和剤用ポリマーを含む場合、本発明のセメント組成物中の、セメント混和剤用ポリマーの含有割合としては、目的に応じて、任意の適切な含有割合を採用し得る。このような含有割合としては、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント100質量部に対するセメント混和剤用ポリマーの含有割合として、好ましくは0.01質量部～10質量部であり、より好ましくは0.02質量部～5質量部であり、さらに好ましくは0.05質量部～3質量部である。このような含有割合とすることにより、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上等の各種の好ましい諸効果がもたらされる。上記含有割合が0.01質量部未満の場合、十分な性能を発現できないおそれがあり、上記含有割合が10質量部を超える場合、発現できる効果が実質上頭打ちとなって経済性の面からも不利となるおそれがある。

30

【0097】

本発明のセメント組成物中のセメント混和剤の含有割合としては、目的に応じて、任意の適切な含有割合を採用し得る。このような含有割合としては、セメント100質量部に対するセメント混和剤の含有割合として、好ましくは0.01質量部～10質量部であり、より好ましくは0.05質量部～8質量部であり、さらに好ましくは0.1質量部～5質量部である。上記含有割合が0.01質量部未満の場合、十分な性能を発現できないおそれがあり、上記含有割合が10質量部を超える場合、発現できる効果が実質上頭打ちとなって経済性の面からも不利となるおそれがある。

40

【0098】

本発明のセメント組成物は、レディーミクストコンクリート、コンクリート2次製品用のコンクリート、遠心成形用コンクリート、振動締め固め用コンクリート、蒸気養生コンクリート、吹付けコンクリート等に有効であり得る。本発明のセメント組成物は、中流動コンクリート（スランプ値が $22 \sim 25\text{ cm}$ のコンクリート）、高流動コンクリート（スランプ値が 25 cm 以上で、スランプフロー値が $50 \sim 70\text{ cm}$ のコンクリート）、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材等の高い流動性を要求されるモルタルやコンク

50

リートにも有効であり得る。

【0099】

本発明のセメント組成物は、構成成分を任意の適切な方法で配合して調整すればよい。例えば、構成成分をミキサー中で混練する方法などが挙げられる。

【実施例】

【0100】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例には限定されない。なお、特に明記しない限り、部とある場合は質量部を意味し、%とある場合は質量%を意味する。

【0101】

< 質量平均分子量分析条件 >

質量平均分子量は、下記の条件によって測定した。

装置：W a t e r s A l l i a n c e (2 6 9 5)

解析ソフト：W a t e r s 社製、E m p o w e r プロフェッショナル + G P C オプション

使用カラム：東ソー社製、T S K g u a r d c o l u m n s S W X L + T S K g e l G 4 0 0 0 S W X L + G 3 0 0 0 S W X L + G 2 0 0 0 S W X L

検出器：示差屈折率計 (R I) 検出器 (W a t e r s 2 4 1 4) 、多波長可視紫外 (P D A) 検出器 (W a t e r s 2 9 9 6)

溶離液：水 1 0 9 9 9 g 、アセトニトリル 6 0 0 1 g の混合溶媒に酢酸ナトリウム三水合物 1 1 5 . 6 g を溶解し、更に酢酸で p H 6 . 0 に調整したもの。

校正曲線作成用標準物質：ポリエチレングリコール (ピークトップ分子量 (M p) 2 7 2 5 0 0 、2 1 9 3 0 0 、1 0 7 0 0 0 、5 0 0 0 0 、2 4 0 0 0 、1 2 6 0 0 、7 1 0 0 、4 2 5 0 、1 4 7 0)

校正曲線：上記ポリエチレングリコールの M p 値と溶出時間とを基礎にして 3 次式で作成した。

流量：1 m L / 分

カラム温度：4 0

測定時間：4 5 分

試料液注入量：1 0 0 μ L

【0102】

〔製造例 1〕：減水剤の製造

ジムロート冷却管、テフロン (登録商標) 製の攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、窒素導入管、温度センサーを備えたガラス製反応容器にイオン交換水：8 0 . 0 部を仕込み、2 5 0 r p m で攪拌下、窒素を 2 0 0 m L / 分で導入しながら 7 0 まで加温した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル (エチレンオキシドの平均付加モル数 9 個) ：1 3 3 . 4 部、メタクリル酸：2 6 . 6 部、メルカプトプロピオン酸：1 . 5 3 部、およびイオン交換水：1 0 6 . 7 部の混合溶液を 4 時間かけて滴下し、それと同時に、過硫酸アンモニウム：1 . 1 9 部とイオン交換水：5 0 . 6 部の混合溶液を 5 時間かけて滴下した。滴下完了後、1 時間、7 0 に保って重合反応を完結させた。そして、水酸化ナトリウム水溶液で中和して、質量平均分子量 = 2 0 0 0 0 の減水剤 (1) の水溶液を得た。

【0103】

〔実施例 1〕

ジムロート冷却管、テフロン (登録商標) 製の攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、窒素導入管、温度センサーを備えたガラス製反応容器にイオン交換水：1 0 3 . 7 部を仕込み、2 5 0 r p m で攪拌下、窒素を 2 0 0 m L / 分で導入しながら 7 0 まで加温した。次に、3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オール (イソプレノール) の水酸基にエチレンオキシドを付加 (エチレンオキシドの平均付加モル数 5 0) させたもの (以下、I P N - 5 0 と称す) (8 0 % 水溶液) ：1 8 0 部、ヒドロキシエチルアクリレート：1 6 . 0 部、イオン交換水：4 4 . 0 部からなる混合溶液を 4 時間かけて滴下し、それと同時に、3 - メルカ

10

20

30

40

50

ブトプロピオン酸：0.06部とイオン交換水：40.2部からなる混合溶液と、過硫酸アンモニウム：1.98部とイオン交換水：64.05部からなる混合溶液をそれぞれ5時間かけて滴下した。滴下完了後、1時間、70 に保って重合反応を完結させた。そして、水酸化ナトリウム水溶液で中和して、質量平均分子量 = 81000のセメント用添加剤である共重合体(1)の水溶液を得た。

【0104】

〔実施例2〕

ジムロート冷却管、テフロン(登録商標)製の攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、窒素導入管、温度センサーを備えたガラス製反応容器にイオン交換水：143.97部を仕込み、250rpmで攪拌下、窒素を200mL/分で導入しながら70 まで加温した。次に、IPN-50(80%水溶液)：180部、ヒドロキシエチルアクリレート：16.0部、イオン交換水：44.0部からなる混合溶液を4時間かけて滴下し、それと同時に、過硫酸アンモニウム：1.98部とイオン交換水：64.05部からなる混合溶液を5時間かけて滴下した。滴下完了後、1時間、70 に保って重合反応を完結させた。そして、水酸化ナトリウム水溶液で中和して、質量平均分子量 = 118000のセメント用添加剤である共重合体(2)の水溶液を得た。

10

【0105】

〔実施例3〕

ジムロート冷却管、テフロン(登録商標)製の攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、窒素導入管、温度センサーを備えたガラス製反応容器にイオン交換水：103.7部を仕込み、250rpmで攪拌下、窒素を200mL/分で導入しながら70 まで加温した。次に、3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソプレノール)の水酸基にエチレンオキシドを付加(エチレンオキシドの平均付加モル数50)させたもの(以下、IPN-50と称す)(80%水溶液)：170部、ヒドロキシエチルアクリレート：24.0部、イオン交換水：32.67部からなる混合溶液を4時間かけて滴下し、それと同時に、3-メルカプトプロピオン酸：0.17部とイオン交換水：48.21部からなる混合溶液と、過硫酸アンモニウム：0.64部とイオン交換水：20.62部からなる混合溶液をそれぞれ5時間かけて滴下した。滴下完了後、1時間、70 に保って重合反応を完結させた。そして、水酸化ナトリウム水溶液で中和して、質量平均分子量 = 85000のセメント用添加剤である共重合体(3)の水溶液を得た。

20

30

【0106】

〔実施例4〕

ジムロート冷却管、テフロン(登録商標)製の攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、窒素導入管、温度センサーを備えたガラス製反応容器にイオン交換水：103.7部を仕込み、250rpmで攪拌下、窒素を200mL/分で導入しながら70 まで加温した。次に、3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソプレノール)の水酸基にエチレンオキシドを付加(エチレンオキシドの平均付加モル数50)させたもの(以下、IPN-50と称す)(80%水溶液)：170部、ヒドロキシエチルアクリレート：24部、イオン交換水：32.67部からなる混合溶液を4時間かけて滴下し、それと同時に、3-メルカプトプロピオン酸：0.08部とイオン交換水：48.29部からなる混合溶液と、過硫酸アンモニウム：0.64部とイオン交換水：20.62部からなる混合溶液をそれぞれ5時間かけて滴下した。滴下完了後、1時間、70 に保って重合反応を完結させた。そして、水酸化ナトリウム水溶液で中和して、質量平均分子量 = 140000のセメント用添加剤である共重合体(4)の水溶液を得た。

40

【0107】

〔実施例5～14、比較例1～2〕

コンクリート試験

実施例1～4で得られたセメント分散性向上助剤を用いてコンクリート試験を行った。

具体的には、セメントとして普通ポルトランドセメント(太平洋セメント社製)、細骨材として大井川水系産陸砂、粗骨材として青海産碎石、混練水として水道水を用い、セメ

50

ント：382 kg/m³、水：172 kg/m³、細骨材：796 kg/m³、粗骨材：930 kg/m³、細骨材率（細骨材／細粗骨材＋粗骨材）（容積比）：47%、水／セメント比（重量比）＝0.45の配合にてコンクリート組成物を調製した。なお、コンクリート組成物の温度が20℃の試験温度になるように、試験に使用する材料、強制練りミキサー、測定器具類を上記の試験温度雰囲気下で調温し、混練及び各測定は上記の試験温度雰囲気下で行った。なお、コンクリート組成物中の気泡がコンクリート組成物の流動性に及ぼす影響を避けるために、必要に応じてオキシアルキレン系消泡剤を用い、空気量が1.0±0.5%となるように調整した。

上記条件下に強制練りミキサーを用いて混練時間90秒間でコンクリートを製造し、スランプ値、フロー値及び空気量を測定した。なお、スランプ値、フロー値及び空気量の測定は、日本工業規格（JIS-A-1101、1128）に準拠して行った。なお、セメント減水剤の添加量は、フロー値が37.5～42.5 cmになる添加量とした。同じフロー値となる時に、添加量が少ない方がより優れたセメント減水剤である。

結果を表1、表2に示した。

【0108】

【表1】

	減水剤	セメント 分散性 向上助剤	セメント 分散性 向上助剤 添加量X (質量%/ セメント)	減水剤 添加量Y (質量% / セメント)	X+Y (質量% / セメント)
実施例5	(1)	共重合体(1)	0.1	0.125	0.225
実施例6	(1)	共重合体(2)	0.1	0.125	0.225
実施例7	(1)	共重合体(3)	0.1	0.115	0.215
実施例8	(1)	共重合体(4)	0.1	0.120	0.220
比較例1	(1)	なし	0	0.275	0.275

【0109】

【表2】

	減水剤	セメント 分散性 向上助剤	セメント 分散性 向上助剤 添加量X (質量%/ セメント)	減水剤 添加量Y (質量% / セメント)	X+Y (質量% / セメント)
実施例9	(1)	共重合体(2)	0.1	0.120	0.220
実施例10	(1)	共重合体(4)	0.1	0.120	0.220
実施例11	(1)	共重合体(2)	0.05	0.125	0.175
実施例12	(1)	共重合体(4)	0.05	0.125	0.175
実施例13	(1)	共重合体(2)	0.01	0.165	0.175
実施例14	(1)	共重合体(4)	0.01	0.175	0.185
比較例2	(1)	なし	0	0.235	0.235

【 0 1 1 0 】

表 1、表 2 に示すように、本発明のセメント分散性向上助剤を用いた場合、減水剤の量を大幅に低減できることが判る。また、本セメント分散性向上助剤を添加することで 2 8 日圧縮強度が向上した。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 1 1 】

本発明のセメント分散性向上助剤は、モルタルやコンクリートなどのセメント組成物に好適に用いられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 4 B 103/40	(2006.01)	C 0 8 F 220/20	
		C 0 8 F 216/16	
		C 0 8 F 290/06	
		C 0 4 B 103:40	

F ターム(参考) 4J100 AE26P AJ02R AJ08R AK01R AK03R AK08R AK13R AL09Q BA03P BA08P
BC04P BC43P BC49P CA04 CA05 JA15 JA67
4J127 AA05 AA07 BB021 BB101 BB141 BC021 BC151 BD211 BE211 BE21Y
BF271 BF27Y BG101 BG10Y BG141 BG14Y CB122 CB151 CC091 CC152
DA01 FA52