

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4136538号
(P4136538)

(45) 発行日 平成20年8月20日(2008.8.20)

(24) 登録日 平成20年6月13日(2008.6.13)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 4 B 24/26 (2006.01)

C O 4 B 24/26 H

C O 4 B 28/02 (2006.01)

C O 4 B 24/26 Z

C O 4 B 103/00 (2006.01)

C O 4 B 28/02

C O 4 B 103:00

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-243513 (P2002-243513)
 (22) 出願日 平成14年8月23日(2002.8.23)
 (65) 公開番号 特開2004-83303 (P2004-83303A)
 (43) 公開日 平成16年3月18日(2004.3.18)
 審査請求日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(73) 特許権者 000000240
 太平洋セメント株式会社
 東京都中央区明石町8番1号
 (74) 代理人 110000084
 特許業務法人アルガ特許事務所
 (72) 発明者 佐野 久美子
 千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋
 セメント株式会社中央研究所内
 (72) 発明者 石森 正樹
 千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋
 セメント株式会社中央研究所内

審査官 横山 敏志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色物析出抑制剤及び美観改善方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素数 6 ～ 10 のモノオレフィンとマレイン酸の重合割合がモル比で 3 : 7 ～ 7 : 3 である共重合体又はその塩を含有するコンクリート硬化体表面の疎水性黒色系粒子析出抑制剤。

【請求項 2】

セメント 100 重量部に対して、炭素数 6 ～ 10 のモノオレフィンとマレイン酸の重合割合がモル比で 3 : 7 ～ 7 : 3 である共重合体又はその塩を、固形分換算で 0 . 0001 ～ 0 . 1 重量部添加することを特徴とするコンクリート硬化体表面の美観改善方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、モルタルやコンクリートの硬化体表面に、斑状又は縞模様状の黒色物が発生するのを防止することができる黒色物析出抑制剤、及びコンクリート硬化体表面の美観改善方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、モルタルやコンクリートを製造する際に使用する材料（フライアッシュ、シリカヒューム、骨材等）に、極微量含まれている疎水性黒色系粒子（主にカーボン）が、コンクリート製品等の表面に浮揚し、硬化体表面の美観が損なわれるという問題が生じている。

この原因としては、良質な骨材の入手が困難になっていることや、混和材等として多種多様の材料が用いられていること、また、セメント原料自体も広範な原料源から製造されており、疎水性黒色系粒子が混入する可能性が増加していることなどが考えられる。

【 0 0 0 3 】

表面の黒色化を防止する方法のひとつとして、その原因物質を排除する方法が挙げられる。例えば、原因物質が未燃カーボンの場合には、これを含む配合材料を加熱し、残存未燃カーボンを十分に燃焼させれば良い。しかしながらこの方法は、黒色系粒子が加熱分解や気化しやすい物質で、基材料が加熱変質しない場合にしか適用できない。これ以外の場合には、水洗や超音波洗浄等を行い、基材料から黒色系粒子を分離することも可能であるが、接水により基材料が変質する場合には適応することができない。いずれの場合においても、処理工程やコストが増大するという問題がある。

10

【 0 0 0 4 】

セメントやコンクリート構成材料中に混入する疎水性黒色系物質は、概ね微粒子であり、単独では目立たないものの、凝集や沈積すると表面の美観を損なうほど目立ってしまう。この疎水性黒色系粒子を適度に分散させ、析出を抑制する方法として、特定のアミン化合物と特定のセメント分散剤を用いる方法が提案されている（特開平5-132347号）。しかしながら、実際に黒色系粒子が析出して問題となっている現場において、セメント分散剤まで変更することは、多大な労力を要し、困難である。

【 0 0 0 5 】

また、石炭灰配合時に混入する大量の未燃カーボンを、陽イオン性又は非イオン性界面活性剤を用いて分散させる方法も提案されている（特開2000-72510号）。しかしながら、配合や用いる界面活性剤の種類等によっては、水硬性組成物中に多大な空気を巻き込むことがあるため、消泡剤を用いなければならない場合があった。

20

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

従って、本発明の目的は、モルタルやコンクリート等の水硬性組成物に添加するのみで、作業性や水硬性組成物としての性能を低下させることなく、しかも疎水性黒色系粒子の種類に関係なく、硬化体表面に黒系の斑点又は縞が発生するのを抑制できる黒色物析出抑制剤を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

30

【 課題を解決するための手段 】

斯かる実情において、本発明者らは鋭意研究を行った結果、特定のモノオレフィンとマレイン酸の共重合体を用いれば、水硬性組成物のフレッシュ性状、作業性、凝結遅延や耐久性等の水硬性組成物として必要な物理的機能を損なうことなく、硬化体表面の黒色物の析出を抑制し、表面美観に優れた硬化体を得られることを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、炭素数 6 ～ 10 のモノオレフィンとマレイン酸の重合割合がモル比で 3 : 7 ～ 7 : 3 である共重合体又はその塩を含有するコンクリート硬化体表面の疎水性黒色系粒子析出抑制剤を提供するものである。

また、本発明は、セメント 100 重量部に対して、炭素数 6 ～ 10 のモノオレフィンとマレイン酸の重合割合がモル比で 3 : 7 ～ 7 : 3 である共重合体又はその塩を、固形分換算で 0 . 0001 ～ 0 . 1 重量部添加することを特徴とするコンクリート硬化体表面の美観改善方法を提供するものである。

40

【 0 0 0 9 】

【 発明の実施の形態 】

本発明で用いる共重合体は、炭素数 6 ～ 10 のモノオレフィンとマレイン酸を共重合させたものである。炭素数 6 ～ 10 のモノオレフィンとしては、直鎖、分岐鎖状、環状のいずれでも良く、例えばヘキセン、ヘプテン、オクテン、ジイソブチレン、メチルペンテン等が挙げられる。これらのうち、炭素数 7 ～ 9 のものが好ましい。炭素数が 6 未満又は 10 を超えるものでは、硬化体表面の黒色物析出を抑制することができない。

50

【 0 0 1 0 】

共重合体におけるモノオレフィンとマレイン酸の重合割合は、モル比で 3 : 7 ~ 7 : 3、特に 4 : 6 ~ 6 : 4 であるのが好ましい。

また、共重合体の分子量は、重量平均分子量が 3 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0、特に 5 0 0 0 ~ 1 8 0 0 0 であるのが好ましい。

さらに、共重合体の塩としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩；アンモニウム塩、有機アミン塩などが挙げられる。

【 0 0 1 1 】

このような共重合体は、例えばアゾビスイソブチロニトリル、クメンヒドロペルオキシド等の重合開始剤を用いて、前記モノオレフィンとマレイン酸をラジカル重合させ、得られたポリマーを、それぞれのアルカリ性物質で中和することにより得ることができる。

10

【 0 0 1 2 】

本発明の黒色物析出抑制剤は、このような共重合体を含有するものである。共重合体以外に、セメント分散剤、消泡剤等を含有していても良い。

本発明の黒色物析出抑制剤は、通常の水硬性組成物に添加することにより、硬化体表面の黒色物の析出を抑制することができる。添加方法は特に制限されず、例えば、全配合材料又は固形配合材料の混合時に直接添加しても良く、水や減水剤に予め溶解して添加しても良い。

【 0 0 1 3 】

20

添加割合は、セメント 1 0 0 重量部に対して共重合体又はその塩を、固形分換算で 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 1 重量部、好ましくは 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 0 5 重量部、特に好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 5 重量部である。0 . 0 0 0 1 重量部未満では、黒色物の析出を十分に抑制することができず、0 . 1 重量部を超えると、凝結の遅延や強度発現性の低下が生じる。

【 0 0 1 4 】

本発明の黒色物析出抑制剤は、通常のもルタル、コンクリート等の水硬性組成物に添加して用いることができる。水硬性組成物には、通常用いられるセメント、セメント分散剤、骨材、各種混和材等が適宜含有されていても良い。

水硬性組成物の配合や、配合方法は特に制限されず、例えば、ミキサー等に全配合材料を一括投入するか、固形配合材料を混合投入した後、液体配合材料を添加し、混練を行えば良い。混練後の混練物は、もルタル、コンクリート、充填材等の用途で通常行われる方法と同様にして、施工や成型を行うことができる。

30

【 0 0 1 5 】

【 実施例 】

次に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら制限されるものではない。

【 0 0 1 6 】

実施例 1

表 1 に記載の材料を、水とともに表 2 及び表 3 に示す配合割合となるよう 1 0 0 リットルの強制練りミキサーに一括投入した。ミキサー投入後、約 9 0 秒間混練し、次いで、混練物を円筒形型枠（直径 1 0 cm、高さ 2 0 cm）に流し込み、約 2 4 時間後に脱型し、材齢 7 日まで水中養生して、コンクリート硬化体を得た。脱型直後の硬化体について表面美観を、また材齢 7 日の硬化体について圧縮強度を評価した。結果を表 3 に併せて示す。

40

なお、固体系の配合材料のうち、黒色系粒子の存在が明確に認められるものについては、表 1 にその状況を記載した。存在確認は、配合材料 1 kg に、高性能減水剤 3 0 g を含む水 5 0 0 g を加えて 3 0 秒間攪拌し、静置後の上澄み表面を目視により観察することにより行った。

【 0 0 1 7 】

（ 評価方法 ）

50

(1) 表面美観 :

脱型直後の硬化体の表面状態を目視により評価し、黒色物の析出がないものを「○」、黒色物の析出があるものを「×」とした。

【 0 0 1 8 】

(2) 圧縮強度 :

材齢 7 日の硬化体の圧縮強度を、J I S A 1 1 0 8 に準じた方法で測定した。

【 0 0 1 9 】

【 表 1 】

配合材料	記号	主成分	黒色系粒子の有無
黒色物析出抑制剤	D1	ジイソブチレン・マレイン酸共重合体 (モル比 1:1、重量平均分子量15000)	無
	D2	エチレン・マレイン酸共重合体 (モル比 1:1、重量平均分子量8000)	無
	D3	イソブテン・マレイン酸共重合体 (モル比 1:1、重量平均分子量6000)	無
セメント分散剤	A1	ポリカルボン酸系高性能AE減水剤	無
	A2	ポリカルボン酸系高性能減水剤	無
セメント	C1	普通ポルトランドセメント	無
	C2	フライアッシュセメントA種	有
骨 材	S1	細骨材	有
	G1	粗骨材	有

10

20

【 0 0 2 0 】

【 表 2 】

	単位量 (kg/m ³)				目標値
	セメント	粗骨材	水	細骨材	空気量 (%)
配合 1	(C1) 400	1055	169	757	4.5
配合 2	(C2) 529	964	166	722	<2.0

30

【 0 0 2 1 】

【 表 3 】

		セメント分散剤		黒色物析出防止剤		空気量 (%)	表面美観	圧縮強度 (N/mm ²)
		種類	添加量 (C×%)*	種類	添加量 (C×%)*			
実施例 1	配合 1	A1	0.14	D1	0.006	4.5	○	47.3
実施例 2	配合 2	A2	0.23	D1	0.010	1.0	○	71.0
比較例 1	配合 1	A1	0.15	—	—	4.5	×	47.0
比較例 2	配合 2	A2	0.24	—	—	0.9	×	70.3
比較例 3	配合 1	A1	0.14	D2	0.006	4.7	×	46.3
比較例 4	配合 1	A1	0.14	D3	0.006	4.6	×	46.0

40

* : 固形物換算での添加量

【 0 0 2 2 】

表 3 の結果より、本発明の黒色物析出抑制剤を用いた場合には、圧縮強度に影響を与えることなく、硬化体表面の黒色物の析出を抑制し、表面美観に優れた硬化体を得ることができた。また、従来の薬剤において問題となっていた空気を巻き込むという現象もない。

50

【 0 0 2 3 】

【発明の効果】

本発明の黒色物析出抑制剤は、通常のもルタル、コンクリート等の水硬性組成物に添加するのみで、作業性や、水硬性組成物及びその硬化体の性能等を低下させることなく、硬化体表面に黒色物が析出するのを抑制することができ、表面美観に優れた硬化体を得ることができる。また、空気の巻き込みがほとんどないため、消泡剤等を用いる必要もない。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭60-016851(JP,A)
特開昭63-162555(JP,A)
特開2000-086311(JP,A)
特開平05-132347(JP,A)
特開平08-269361(JP,A)
特開2000-072510(JP,A)
特開2001-213648(JP,A)
特開2002-234763(JP,A)
特開2004-175651(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B2/00-32/02

C04B40/00-40/06

JSTPlus(JDream2)