

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7689465号

(P7689465)

(45)発行日 令和7年6月6日(2025.6.6)

(24)登録日 令和7年5月29日(2025.5.29)

(51)国際特許分類

F I

C 0 4 B 24/26 (2006.01)

C 0 4 B

24/26

E

C 0 4 B 28/08 (2006.01)

C 0 4 B

28/08

C 0 8 F 220/06 (2006.01)

C 0 4 B

24/26

B

C 0 8 F 220/18 (2006.01)

C 0 4 B

24/26

F

C 0 8 F 220/06

請求項の数 12 (全23頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-134580(P2021-134580)

(22)出願日 令和3年8月20日(2021.8.20)

(65)公開番号 特開2023-28709(P2023-28709A)

(43)公開日 令和5年3月3日(2023.3.3)

審査請求日 令和6年6月10日(2024.6.10)

(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

10号

(74)代理人 100087642

弁理士 古谷 聡

(74)代理人

義経 和昌

(72)発明者 指原 慶彰

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式

会社研究所内

(72)発明者 中村 圭介

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式

会社研究所内

審査官 田中 永一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水硬性組成物用の流動性保持剤組成物

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

水硬性粉体としてセメントと高炉スラグを含み、水硬性粉体中の高炉スラグの含有量が5質量%以上60質量%以下である、高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物であって、

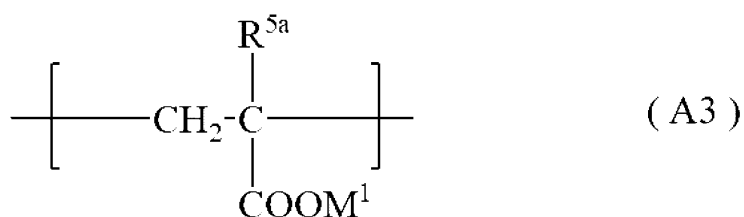
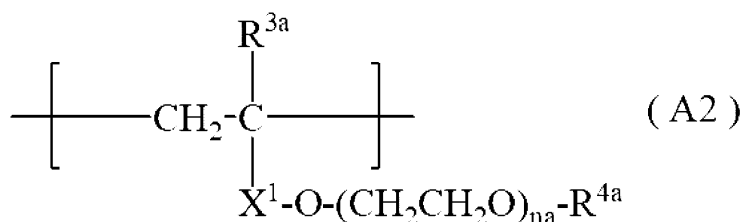
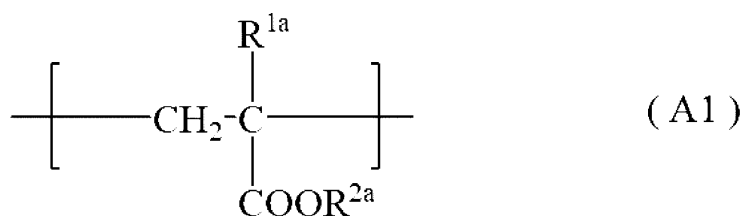
下記の(A)成分、(B)成分を含有し、(A)成分と(B)成分の合計含有量に対する(B)成分の含有量の割合が10質量%以上50質量%以下である、高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物。

<(A)成分>

下記式(A1)で表される構成単位(A1)、下記式(A2)で表される構成単位(A2)、及び任意に下記式(A3)で表される構成単位(A3)を有する共重合体であって、構成単位(A1)と構成単位(A2)と構成単位(A3)の合計に対する構成単位(A1)の割合が70モル%以上95モル%以下であり、構成単位(A3)の割合が20モル%以下である、共重合体

10

## 【化 1】

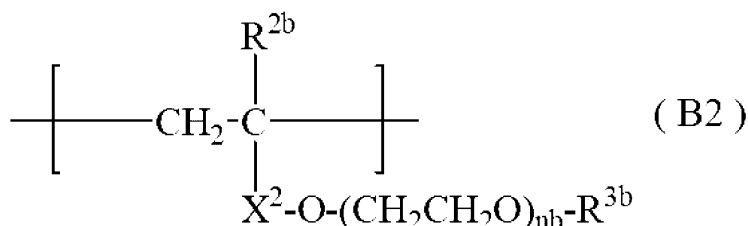
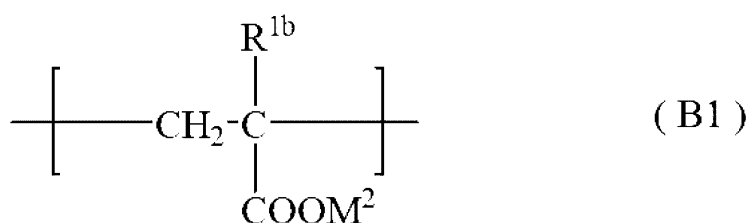


〔式中、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{3a}$ 、及び $\text{R}^{5a}$ は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^{2a}$ は、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基、又は炭素数 1 以上 4 以下のヒドロキシアルキル基を示し、 $\text{R}^{4a}$ は、水素原子又は炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基を示し、 $\text{X}^1$ は、炭素数 1 以上 6 以下の 2 価のアルキレン基、直接結合手又はカルボニル基を示し、 $n_a$ は、エチレンオキサイドの平均付加モル数を示し、5 以上 150 以下の数であり、 $\text{M}^1$ は、水素原子又は塩となる対イオンを示す。〕

## &lt; (B) 成分 &gt;

下記式 (B1) で表される構成単位 (B1) 及び下記式 (B2) で表される構成単位 (B2) を有する共重合体であって、構成単位 (B1) と構成単位 (B2) の合計に対する構成単位 (B1) の割合が 20 質量% 以上 28 質量% 以下であり、重量平均分子量が 30000 以上 60000 以下である、共重合体

## 【化 2】



〔式中、 $\text{R}^{1b}$ 、及び $\text{R}^{2b}$ は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^{3b}$ は、水素原子又は炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基を示し、 $\text{M}^2$ は、水素原子又は

塩となる対イオンを示し、 $X^2$ は、炭素数1以上6以下の2価のアルキレン基、直接結合手又はカルボニル基を示し、 $n$ は、エチレンオキシドの平均付加モル数を示し、70以上170以下の数である。]

【請求項2】

(A)成分を、0.01質量%以上0.2質量%以下含有する、請求項1に記載の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物。

【請求項3】

(A)成分の重量平均分子量が、15000以上100000以下である、請求項1又は2に記載の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物。

【請求項4】

更に、(C)ポリカルボン酸系分散剤(但し、(A)成分、(B)成分は除く)(以下、(C)成分という)を含有する、請求項1～3の何れか1項に記載の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物。

【請求項5】

(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計含有量に対する(C)成分の含有量の割合が30質量%以上90質量%以下である、請求項4に記載の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物。

【請求項6】

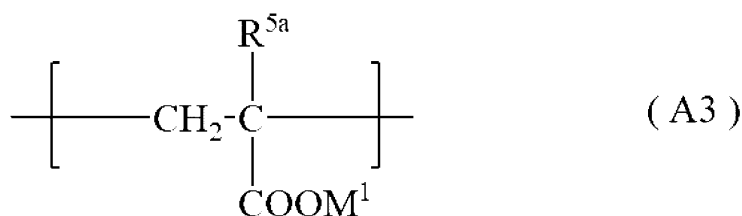
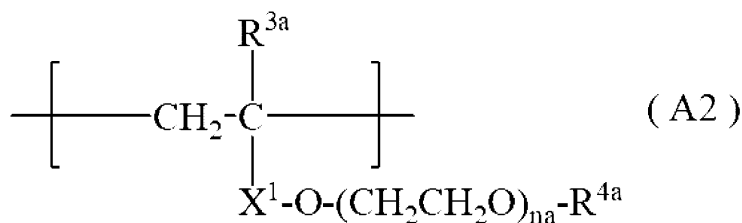
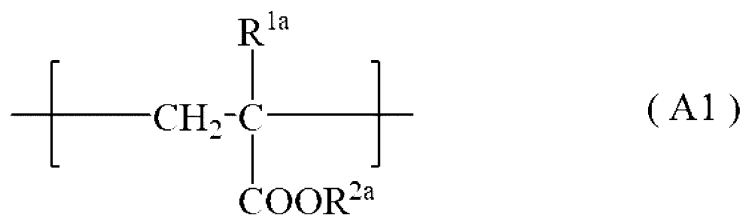
セメント及び高炉スラグを含む水硬性粉体と、水と、下記の(A)成分と、下記の(B)成分とを含有する、高炉スラグ含有水硬性組成物であって、

水硬性粉体中の高炉スラグの含有量が5質量%以上60質量%以下であり、(A)成分と(B)成分の合計含有量に対する(B)成分の含有量の割合が10質量%以上50質量%以下である、高炉スラグ含有水硬性組成物。

<(A)成分>

下記式(A1)で表される構成単位(A1)、下記式(A2)で表される構成単位(A2)、及び任意に下記式(A3)で表される構成単位(A3)を有する共重合体であって、構成単位(A1)と構成単位(A2)と構成単位(A3)の合計に対する構成単位(A1)の割合が70モル%以上95モル%以下であり、構成単位(A3)の割合が20モル%以下である、共重合体

【化3】



10

20

30

40

50

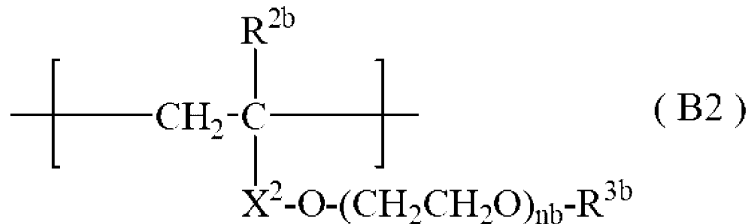
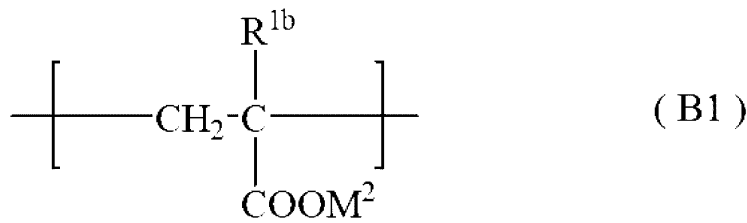
〔式中、 $R^{1a}$ 、 $R^{3a}$ 、及び $R^{5a}$ は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又はメチル基を示し、 $R^{2a}$ は、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基、又は炭素数 1 以上 4 以下のヒドロキシアルキル基を示し、 $R^{4a}$ は、水素原子又は炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基を示し、 $X^1$ は、炭素数 1 以上 6 以下の 2 価のアルキレン基、直接結合手又はカルボニル基を示し、 $n_a$ は、エチレンオキシドの平均付加モル数を示し、5 以上 150 以下の数であり、 $M^1$ は、水素原子又は塩となる対イオンを示す。〕

< (B) 成分 >

下記式 (B1) で表される構成単位 (B1) 及び下記式 (B2) で表される構成単位 (B2) を有する共重合体であって、構成単位 (B1) と構成単位 (B2) の合計に対する構成単位 (B1) の割合が 20 質量% 以上 28 質量% 以下であり、重量平均分子量が 30000 以上 60000 以下である、共重合体

10

【化 4】



20

〔式中、 $R^{1b}$ 、及び $R^{2b}$ は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又はメチル基を示し、 $R^{3b}$ は、水素原子又は炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基を示し、 $M^2$ は、水素原子又は塩となる対イオンを示し、 $X^2$ は、炭素数 1 以上 6 以下の 2 価のアルキレン基、直接結合手又はカルボニル基を示し、 $n_b$ は、エチレンオキシドの平均付加モル数を示し、70 以上 170 以下の数である。〕

30

【請求項 7】

(A) 成分を、水硬性粉体 100 質量部に対して 0.01 質量部以上 0.2 質量部以下含有する、請求項 6 に記載の高炉スラグ含有水硬性組成物。

【請求項 8】

(A) 成分の重量平均分子量が、15000 以上 100000 以下である、請求項 6 又は 7 に記載の高炉スラグ含有水硬性組成物。

【請求項 9】

更に、(C) ポリカルボン酸系分散剤 (但し、(A) 成分、(B) 成分は除く) (以下、(C) 成分という) を含有する、請求項 6 ~ 8 の何れか 1 項に記載の高炉スラグ含有水硬性組成物。

40

【請求項 10】

(A) 成分と (B) 成分と (C) 成分の合計含有量に対する (C) 成分の含有量の割合が 30 質量% 以上 90 質量% 以下である、請求項 9 に記載の高炉スラグ含有水硬性組成物。

【請求項 11】

高炉スラグ含有水硬性組成物中の水と水硬性粉体の質量百分率 (水 / 水硬性粉体比) が、3.5 質量% 以上 5.0 質量% 以下である、請求項 6 ~ 1.0 の何れか 1 項に記載の高炉スラグ含有水硬性組成物。

【請求項 12】

50

高炉スラグのブレン値が、 $5000\text{ cm}^2/\text{g}$ 未満である、請求項6～11の何れか1項に記載の高炉スラグ含有水硬性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

コンクリート等の水硬性組成物に対して、流動性を付与するためにナフタレン系、メラミン系、アミノスルホン酸系、ポリカルボン酸系等の混和剤が用いられている。分散剤等の混和剤については、水硬性組成物に対する流動性の付与、流動性の保持性（流動保持性）、硬化遅延の防止など、種々の性能が求められ、ポリカルボン酸系混和剤（分散剤）についてもこうした観点から改善が提案されている。

10

【0003】

例えば、流動性や流動保持性などを考慮して、ポリカルボン酸系重合体を複数組み合わせ用いることが提案されている。

特許文献1には、（メタ）アクリル酸等の特定の単量体(A)とポリオキシアルキレン基を有するエチレン系不飽和カルボン酸誘導体等の特定の単量体(B)とを特定の重量比及び特定のモル比の両方を満たすように共重合させて得られた共重合体からなるセメント分散剤用効力増強剤、並びに、当該セメント分散剤用効力増強剤とセメント分散剤とを所定の重量比で含有するセメント分散剤組成物が開示されている。

20

特許文献2には、一般式(1)で表される特定の単量体1と、対応するアルコール化合物が特定の物性を満たす一般式(2)で表される特定の単量体2とを重合して得られる共重合体からなる水硬性組成物用分散保持剤であって、該共重合体の構成単量体中、単量体1の比率が特定範囲にあり、単量体2の少なくとも一部として特定の単量体が用いられ、且つ酸基又はその中和基を有する単量体の比率が5重量%以下である、水硬性組成物用分散保持剤が開示されている。

特許文献3には、一般式(A1)で表される特定の単量体A1とカルボン酸基及び/又はリン酸基を有する単量体とを重合して得られる共重合体A（共重合体Bを除く）と、一般式(B1)で表される特定の単量体B1と2-ヒドロキシエチルアクリレートとを構成単量体中95重量%以上で重合して得られる重量平均分子量6000～27000の共重合体Bと、を含有する水硬性組成物用混和剤が開示されている。

30

【0004】

また高炉スラグやフライアッシュは、かつては産業廃棄物として捨てられてきたが、高炉スラグやフライアッシュを配合したセメントから作られたモルタルやコンクリートが普通ポルトランドセメントから作られたモルタルやコンクリートより、6か月以上の長期強度において勝っていたり、耐久性に優れていたたりするので、セメントの一部代替として多くの量が年々使われるようになってきている。

セメントからの年間CO<sub>2</sub>発生量（エネルギー起源）は、わが国全体の年間CO<sub>2</sub>発生量（13億トン）の約3%に相当する膨大な量である。

40

ポルトランドセメントに高炉スラグやフライアッシュを混合したセメントを用いることにより、ポルトランドセメントの製造に要するCO<sub>2</sub>原単位を削減することができる。高炉スラグ微粉末やフライアッシュ微粉末でポルトランドセメントに置き換えた分だけセメントのCO<sub>2</sub>削減に貢献することになる。これにより、ポルトランドセメントを製造するためのCO<sub>2</sub>原単位が削減可能となり、さらにコンクリート組成物やその硬化体である建築物、土木構造物のCO<sub>2</sub>原単位を小さくすることが可能となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2001-316151号公報

50

【文献】特開 2 0 0 9 - 1 4 7 9 号公報

【文献】特開 2 0 1 3 - 1 3 3 2 4 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

水硬性組成物中の水と水硬性粉体の質量百分率（水／水硬性粉体比）が 5 0 質量％以下の水が少ない条件で、更にセメントの代替粉体として高炉スラグを含有する調合では、高炉スラグの水和活性がセメントと比較すると遅いため、水和反応に必要なポリカルボン酸系分散剤組成物の添加量が少なくなる傾向にあり、流動保持性が悪化する。これを解決するために加水分解保持剤が使用されるが、接水初期はセメントにほとんど吸着しないため添加量が多く必要となり、水硬性組成物の硬化体の製造コストが増大してしまうだけでなく、水硬性組成物スラリーの流動性の制御が難しくなり、場合によっては、水硬性組成物スラリーの流動性が経時的に増大して材料分離を起こしたり、凝結遅延や強度の低下が見られることを本発明者は見出した。

10

【0 0 0 7】

本発明は、高炉スラグを含む水硬性粉体を用いた場合でも、水硬性組成物の初期流動性が良好であり、且つ流動保持性に優れる、高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物、及び高炉スラグ含有水硬性組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 8】

本発明は、水硬性粉体としてセメントと高炉スラグを含み、水硬性粉体中の高炉スラグの含有量が 5 質量％以上 6 0 質量％以下である、高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物であって、

20

下記の（A）成分、（B）成分を含有し、（A）成分と（B）成分の合計含有量に対する（B）成分の含有量の割合が 1 0 質量％以上 5 0 質量％以下である、高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物に関する。

<（A）成分>

下記式（A 1）で表される構成単位（A 1）、下記式（A 2）で表される構成単位（A 2）、及び任意に下記式（A 3）で表される構成単位（A 3）を有する共重合体であって、構成単位（A 1）と構成単位（A 2）と構成単位（A 3）の合計に対する構成単位（A 1）の割合が 7 0 モル％以上 9 5 モル％以下であり、構成単位（A 3）の割合が 2 0 モル％以下である、共重合体

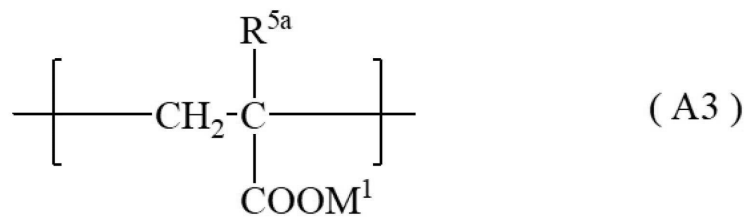
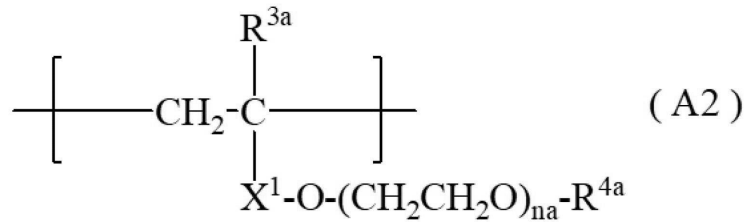
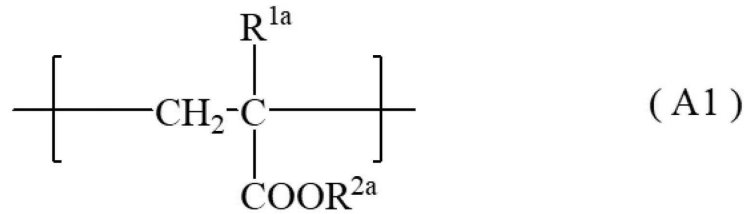
30

【0 0 0 9】

40

50

## 【化 1】



## 【0010】

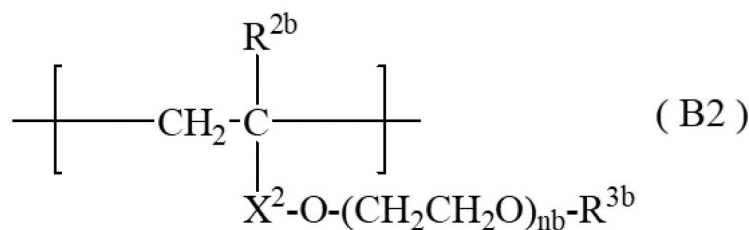
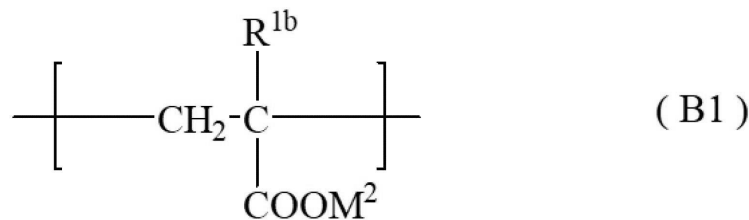
〔式中、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{3a}$ 、及び $\text{R}^{5a}$ は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^{2a}$ は、炭素数1以上4以下のアルキル基、又は炭素数1以上4以下のヒドロキシアルキル基を示し、 $\text{R}^{4a}$ は、水素原子又は炭素数1以上3以下のアルキル基を示し、 $\text{X}^1$ は、炭素数1以上6以下の2価のアルキレン基、直接結合手又はカルボニル基を示し、 $na$ は、エチレンオキシドの平均付加モル数を示し、5以上150以下の数であり、 $\text{M}^1$ は、水素原子又は塩となる対イオンを示す。〕

## &lt; (B) 成分 &gt;

下記式 (B1) で表される構成単位 (B1) 及び下記式 (B2) で表される構成単位 (B2) を有する共重合体であって、構成単位 (B1) と構成単位 (B2) の合計に対する構成単位 (B1) の割合が20質量%以上28質量%以下であり、重量平均分子量が30000以上60000以下である、共重合体

## 【0011】

## 【化 2】



10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 2 】

〔式中、 $R^{1b}$ 、及び $R^{2b}$ は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又はメチル基を示し、 $R^{3b}$ は、水素原子又は炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基を示し、 $M^2$ は、水素原子又は塩となる対イオンを示し、 $X^2$ は、炭素数 1 以上 6 以下の 2 価のアルキレン基、直接結合手又はカルボニル基を示し、 $n_b$ は、エチレンオキサイドの平均付加モル数を示し、700 以上 1700 以下の数である。〕

## 【 0 0 1 3 】

また、本発明は、セメント及び高炉スラグを含む水硬性粉体と、水と、前記 (A) 成分と、前記 (B) 成分とを含有する、高炉スラグ含有水硬性組成物であって、

水硬性粉体中の高炉スラグの含有量が 5 質量%以上 60 質量%以下であり、(A) 成分と (B) 成分の合計含有量に対する (B) 成分の含有量の割合が 10 質量%以上 50 質量%以下である、高炉スラグ含有水硬性組成物に関する。

10

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 4 】

本発明によれば、高炉スラグを含む水硬性粉体を用いた場合でも、水硬性組成物の初期流動性が良好であり、且つ流動保持性に優れる、高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物、及び高炉スラグ含有水硬性組成物が提供される。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 5 】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物、及び高炉スラグ含有水硬性組成物が、高炉スラグを含む水硬性組成物の初期流動性が良好であり、且つ流動保持性に優れる理由は必ずしも定かではないが以下のように推定される。流動性保持剤はセメントやスラグに吸着する速度が遅いが、水和反応が進行することによる凝集作用により流動性が発現しにくい環境場になっていると推察される。本発明では、流動性保持剤として練りあがり性に優れる共重合体である (A) 成分 (B) 成分を併用することによって、セメントやスラグが均一に分散した状態となった条件においては、流動性保持剤が効果的に作用する環境場となっているため、少ない添加量で効果的に作用したのではないかと推察している。

20

## 【 0 0 1 6 】

< 高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物 >

30

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物は、(A) 成分、(B) 成分を含有し、(A) 成分と (B) 成分の合計含有量に対する (B) 成分の含有量の割合が 10 質量%以上 50 質量%以下である。

## 【 0 0 1 7 】

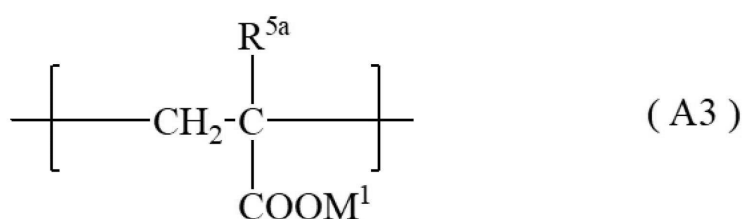
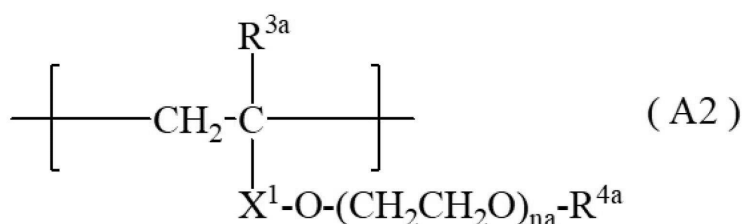
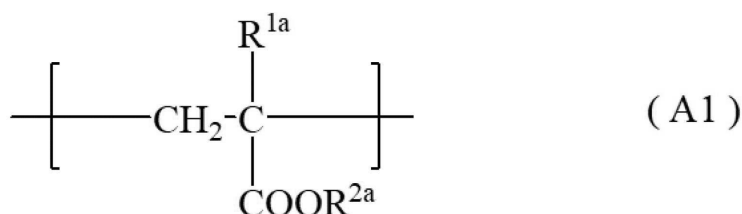
(A) 成分は、下記式 (A1) で表される構成単位 (A1)、下記式 (A2) で表される構成単位 (A2)、及び任意に下記式 (A3) で表される構成単位 (A3) を有する共重合体であって、構成単位 (A1) と構成単位 (A2) と構成単位 (A3) の合計に対する構成単位 (A1) の割合が 70 モル%以上 95 モル%以下であり、構成単位 (A3) の割合が 20 モル%以下である、共重合体である。

## 【 0 0 1 8 】

40



## 【化 3】



## 【0019】

〔式中、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{3a}$ 、及び $\text{R}^{5a}$ は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^{2a}$ は、炭素数1以上4以下のアルキル基、又は炭素数1以上4以下のヒドロキシアルキル基を示し、 $\text{R}^{4a}$ は、水素原子又は炭素数1以上3以下のアルキル基を示し、 $\text{X}^1$ は、炭素数1以上6以下の2価のアルキレン基、直接結合手又はカルボニル基を示し、 $n_a$ は、エチレンオキシドの平均付加モル数を示し、5以上150以下の数であり、 $\text{M}^1$ は、水素原子又は塩となる対イオンを示す。〕

## 【0020】

式(A1)中、 $\text{R}^{1a}$ は、水素原子またはメチル基が好ましい。

式(A1)中、 $\text{R}^{2a}$ は、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、及びヒドロキシメチル基から選ばれる1種以上が好ましい。

## 【0021】

構成単位(A1)は、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、ヒドロキシエチルアクリル酸、ヒドロキシメチルアクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリル酸、及びヒドロキシメチルメタクリル酸から選ばれる1種以上の単量体を用いて得ることができる。

## 【0022】

式(A2)中、 $\text{R}^{3a}$ は、メチル基が好ましい。

式(A2)中、 $\text{R}^{4a}$ は、水素原子またはメチル基が好ましい。

式(A2)中、 $\text{X}^1$ は、直接結合手又はカルボニル基が好ましい。

式(A2)中、 $n_a$ は、エチレンオキシドの平均付加モル数であり、分散性付与の観点から、5以上、好ましくは10以上、より好ましくは15以上、そして、150以下、好ましくは140以下、より好ましくは130以下である。

## 【0023】

構成単位(A2)は、対応する単量体、例えば、(1)ポリエチレングリコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル、(2)メトキシポリエチレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリエチレングリコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステル、(3)ポリエチレングリコールと、ビニルアルコール、アリルアルコール、メタリルアルコール、又はイソプレニルアルコールとのモノエーテル、(4)メトキシポリエチレン

グリコール等の片末端アルキル封鎖ポリエチレングリコールとアリルアルコール又はメタリルアルコールとのエーテル、及び(5)アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、アリルアルコール又はメタリルアルコールへのエチレンオキシド付加物から選ばれる単量体を用いて得ることができる。

【0024】

式(A3)中、 $R^{5a}$ は、水素原子またはメチル基が好ましい。

式(A3)中、 $M^1$ は、水素原子またはナトリウムが好ましい。

【0025】

構成単位(A3)は、アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらの塩から選ばれる単量体を用いて得ることができる。塩は、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、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキル(例えば炭素数2以上8以下)アンモニウム塩などが挙げられる。

10

【0026】

(A)成分の重合体は、構成単位(A1)と構成単位(A2)と構成単位(A3)の合計に対する構成単位(A1)の割合が、水硬性組成物の流動保持性の観点から、70モル%以上、好ましくは75モル%以上、そして、好ましくは95モル%以下、より好ましくは90モル%以下、更に好ましくは85モル%以下である。この割合は、 $\left[ \text{構成単位(A1)のモル\%} / \left[ \text{構成単位(A1)のモル\%} + \text{構成単位(A2)のモル\%} + \text{構成単位(A3)のモル\%} \right] \right] \times 100$ で求められる。

【0027】

20

(A)成分の重合体は、構成単位(A1)と構成単位(A2)と構成単位(A3)の合計に対する構成単位(A2)の割合が、立体反発力を付与して水硬性組成物の分散性を上げる観点から、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、そして、好ましくは30モル%以下、より好ましくは25モル%以下である。この割合は、 $\left[ \text{構成単位(A2)のモル\%} / \left[ \text{構成単位(A1)のモル\%} + \text{構成単位(A2)のモル\%} + \text{構成単位(A3)のモル\%} \right] \right] \times 100$ で求められる。

【0028】

(A)成分の重合体は、構成単位(A1)と構成単位(A2)と構成単位(A3)の合計に対する構成単位(A3)の割合が、水硬性組成物の分散性付与の観点から、0モル%以上、好ましくは5モル%以上、そして、水硬性組成物の流動保持性付与の観点から、20モル%以下、好ましくは15モル%以下である。この割合は、 $\left[ \text{構成単位(A3)のモル\%} / \left[ \text{構成単位(A1)のモル\%} + \text{構成単位(A2)のモル\%} + \text{構成単位(A3)のモル\%} \right] \right] \times 100$ で求められる。

30

【0029】

(A)成分の共重合体は、構成単位(A1)、構成単位(A2)、構成単位(A3)以外の構成単位〔以下、構成単位(A4)ともいう〕を有していてもよい。構成単位(A4)としては、例えば、リン酸2-(メタクリロイルオキシ)エチル(HEMA-P)、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、及びこれらの塩、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、又はアミン塩を挙げることができる。更に、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-(メタ)アクリルアミド-2-メタスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-エタンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-プロパンスルホン酸、スチレン、スチレンスルホン酸などの単量体を用いた構成単位が挙げられる。(メタ)アクリルは、アクリル又はメタクリルの意味である。

40

【0030】

(A)成分の共重合体は、構成単位(A3)を含まない場合、全構成単位中、構成単位(A1)及び構成単位(A2)の割合が、水硬性組成物の流動保持性の観点から、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、そして、好ましくは100モル%以下である。

また(A)成分の共重合体は、構成単位(A3)を含む場合、全構成単位中、構成単位

50

(A1)、構成単位(A2)、及び構成単位(A3)の割合が、水硬性組成物の流動保持性の観点から、好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは80モル%以上、そして、好ましくは100モル%以下である。

【0031】

(A)成分の共重合体は、水硬性組成物の流動性付与の観点から、重量平均分子量が、好ましくは15000以上、より好ましくは20000以上、そして、好ましくは100000以下、より好ましくは80000以下、更に好ましくは60000以下、より更に好ましくは55000以下である。この重量平均分子量は、高速GPC(HLC-8320GPC)東ソー株式会社、検出器：RI、カラム：G4000PWXL+G2500PWXL(アニオン)、移動相：0.2Mリン酸バッファー/アセトニトリル=9/1、流量：1.0ml/min、カラム温度：40、標準物質：ポリエチレングリコール)で測定されたものである。

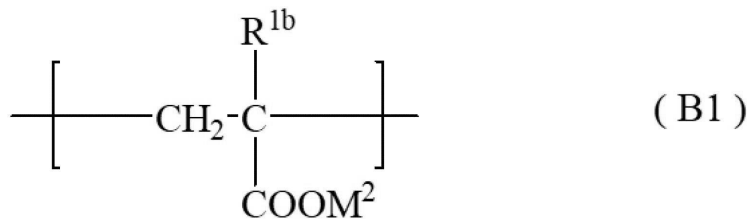
10

【0032】

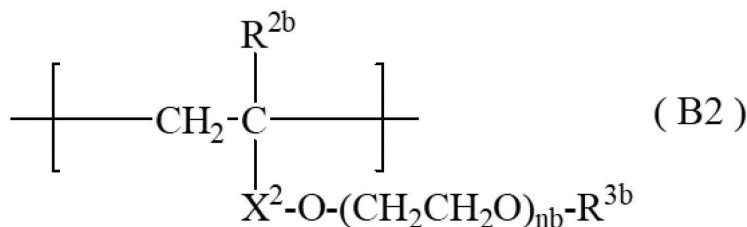
(B)成分は、下記式(B1)で表される構成単位(B1)及び下記式(B2)で表される構成単位(B2)を有する共重合体であって、構成単位(B1)と構成単位(B2)の合計に対する構成単位(B1)の割合が20質量%以上28質量%以下であり、重量平均分子量が30000以上60000以下である、共重合体である。

【0033】

【化4】



20



30

【0034】

[式中、R<sup>1b</sup>及びR<sup>2b</sup>は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又はメチル基を示し、R<sup>3b</sup>は、水素原子又は炭素数1以上3以下のアルキル基を示し、M<sup>2</sup>は、水素原子又は塩となる対イオンを示し、X<sup>2</sup>は、炭素数1以上6以下の2価のアルキレン基、直接結合手又はカルボニル基を示し、nbは、エチレンオキシドの平均付加モル数を示し、100以上150以下の数である。]

【0035】

式(B1)中、R<sup>1b</sup>は、水素原子またはメチル基が好ましい。

式(B1)中、M<sup>2</sup>は、水素原子またはナトリウムが好ましい。

40

【0036】

構成単位(B1)は、アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらの塩から選ばれる単量体を用いて得ることができる。塩は、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、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキル(例えば炭素数2以上8以下)アンモニウム塩などが挙げられる。

【0037】

式(B2)中、R<sup>2b</sup>は、水素原子またはメチル基が好ましい。

式(B2)中、R<sup>3b</sup>は、水素原子またはメチル基が好ましい。

50

式( B 2 ) 中、 $X^2$  は、直接結合手又はカルボニル基が好ましい。

式( B 2 ) 中、 $n_b$  は、エチレンオキサイドの平均付加モル数であり、水硬性組成物における低添加量での分散性付与の観点から、70 以上、好ましくは80 以上、より好ましくは90 以上、更に好ましくは100 以上、より更に好ましくは105 以上、そして、170 以下、好ましくは160 以下、より好ましくは150 以下、更に好ましくは140 以下、より更に好ましくは130 以下、より更に好ましくは125 以下である。

#### 【0038】

構成単位( B 2 ) は、対応する単量体、例えば、( 1 ) ポリエチレングリコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル、( 2 ) メトキシポリエチレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリエチレングリコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステル、( 3 ) ポリエチレングリコールと、ビニルアルコール、アリルアルコール、メタリルアルコール、又はイソプレニルアルコールとのモノエーテル、( 4 ) メトキシポリエチレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリエチレングリコールとアリルアルコール又はメタリルアルコールとのエーテル、及び( 5 ) アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、アリルアルコール又はメタリルアルコールへのエチレンオキシド付加物から選ばれる単量体を用いて得ることができる。

10

#### 【0039】

( B ) 成分の共重合体は、構成単位( B 1 ) と構成単位( B 2 ) の合計に対する構成単位( B 1 ) の割合が、水硬性組成物の練り上がり性付与の観点から、質量基準で、20 質量% 以上、好ましくは22 質量% 以上、そして、28 質量% 以下、好ましくは26 質量% 以下である。この割合は、 $\left[ \frac{\text{構成単位( B 1 ) の質量\%}}{\text{構成単位( B 1 ) の質量\%} + \text{構成単位( B 2 ) の質量\%}} \right] \times 100$  で求められる。

20

#### 【0040】

( B ) 成分の共重合体は、構成単位( B 1 ) と構成単位( B 2 ) の合計に対する構成単位( B 2 ) の割合が、分散性付与の観点から、質量基準で、好ましくは70 質量% 以上、より好ましくは72 質量% 以上、そして、好ましくは80 質量% 以下、より好ましくは78 質量% 以下である。この割合は、 $\left[ \frac{\text{構成単位( B 2 ) の質量\%}}{\text{構成単位( B 1 ) の質量\%} + \text{構成単位( B 2 ) の質量\%}} \right] \times 100$  で求められる。

#### 【0041】

( B ) 成分の共重合体は、構成単位( B 1 ) 、構成単位( B 2 ) 以外の構成単位〔以下、構成単位( B 3 ) ともいう〕を有していてもよい。構成単位( B 3 ) としては、例えば、リン酸2 - (メタクリロイルオキシ) エチル( HEMA - P )、2 - ヒドロキシエチルアクリレート( HEMA )、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート( HEMA )、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、及びこれらの塩、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、又はアミン塩を挙げることができる。更に、(メタ)アクリルアミド、N - メチル(メタ)アクリルアミド、N , N - ジメチル(メタ)アクリルアミド、2 - (メタ)アクリルアミド - 2 - メタスルホン酸、2 - (メタ)アクリルアミド - 2 - エタンスルホン酸、2 - (メタ)アクリルアミド - 2 - プロパンスルホン酸、スチレン、スチレンスルホン酸などの単量体を用いた構成単位が挙げられる。(メタ)アクリルは、アクリル又はメタクリルの意味である。

30

40

#### 【0042】

( B ) 成分の共重合体は、全構成単位中、構成単位( B 1 ) 及び構成単位( B 2 ) の割合が、水硬性組成物の分散性付与の観点から、好ましくは80 質量% 以上、より好ましくは90 質量% 以上、そして、好ましくは100 質量% 以下である。

#### 【0043】

( B ) 成分の共重合体は、重量平均分子量が、水硬性組成物の分散性付与の観点から、30000 以上、好ましくは35000 以上、より好ましくは40000 以上、そして、60000 以下、より好ましくは55000 以下、更に好ましくは50000 以下である。この重量平均分子量は、( A ) 成分と同様に測定されたものである。

#### 【0044】

50

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物は、(A)成分を、水硬性組成物の分散性付与の観点から、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.03質量%以上、そして、好ましくは0.2質量%以下、より好ましくは0.15質量%以下含有する。

【0045】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物は、(B)成分を、水硬性組成物の練りあがり性改善の観点から、好ましくは0.005質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、そして、好ましくは0.05質量%以下、より好ましくは0.03質量%以下含有する。

【0046】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物において、(A)成分と(B)成分の合計含有量に対する(B)成分の含有量の割合は、水硬性組成物の練りあがり性改善の観点から、10質量%以上、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30質量%以上、そして、50質量%以下、好ましくは45質量%以下、より好ましくは40質量%以下である。この割合は、 $[(B)成分の含有量 / \{(A)成分と(B)成分の合計含有量\}] \times 100$ で求められる。

【0047】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物は、水硬性組成物の分散性付与の観点から、更に(C)成分として、ポリカルボン酸系分散剤(但し、(A)成分、(B)成分は除く)を含有することが好ましい。

【0048】

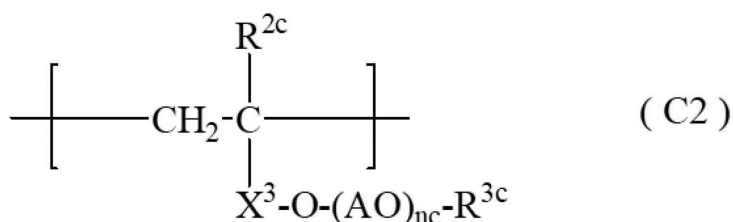
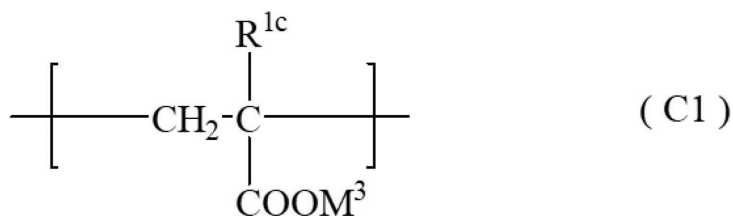
ポリカルボン酸系分散剤としては、ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのモノエステルと(メタ)アクリル酸等のカルボン酸との共重合体(例えば特開平8-12397号公報に記載の化合物等)、ポリアルキレングリコールを有する不飽和アルコールと(メタ)アクリル酸等のカルボン酸との共重合体、ポリアルキレングリコールを有する不飽和アルコールとマレイン酸等のジカルボン酸との共重合体等を用いることができる。ここで、(メタ)アクリル酸は、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれるカルボン酸の意味である。

【0049】

ポリカルボン酸系分散剤としては、下記式(C1)で表される構成単位(C1)及び下記式(C2)で表される構成単位(C2)を有する共重合体(以下、(C1)成分という)が好ましい。

【0050】

【化5】



【0051】

〔式中、 $\text{R}^{1c}$ 、及び $\text{R}^{2c}$ は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又はメチル基を示し

10

20

30

40

50

、 $R^3$ は、水素原子又は炭素数1以上3以下のアルキル基を示し、 $M^3$ は、水素原子又は塩となる対イオンを示し、 $X^3$ は、炭素数1以上6以下の2価のアルキレン基、直接結合手又はカルボニル基を示し、 $AO$ はアルキレンオキサイドを示し、 $n_c$ は、アルキレンオキサイドの平均付加モル数を示し、5以上150以下の数である。]

【0052】

式(C1)中、 $R^1$ は、水素原子またはメチル基が好ましい。

式(C1)中、 $M^3$ は、水素原子またはナトリウムが好ましい。

【0053】

構成単位(C1)は、アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらの塩から選ばれる単量体を用いて得ることができる。塩は、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、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキル(例えば炭素数2以上8以下)アンモニウム塩などが挙げられる。

10

【0054】

式(C2)中、 $R^2$ は、水素原子またはメチル基が好ましい。

式(C2)中、 $R^3$ は、水素原子またはメチル基が好ましい。

式(C2)中、 $X^3$ は、直接結合手又はカルボニル基が好ましい。

式(C2)中、 $AO$ は、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドが好ましく、エチレンオキサイドがより好ましい。

式(C2)中、 $n_c$ は、アルキレンオキサイドの平均付加モル数であり、水硬性組成物の分散性付与の観点から、好ましくは5以上、より好ましくは7以上、そして、好ましくは150以下、より好ましくは130以下、更に好ましくは110以下、より更に好ましくは90以下、より更に好ましくは70以下、より更に好ましくは50以下である。

20

【0055】

構成単位(C2)は、対応する単量体、例えば、(1)ポリエチレングリコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル、(2)メトキシポリエチレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリエチレングリコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステル、(3)ポリエチレングリコールと、ビニルアルコール、アリルアルコール、メタリルアルコール、又はイソプレニルアルコールとのモノエーテル、(4)メトキシポリエチレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリエチレングリコールとアリルアルコール又はメタリルアルコールとのエーテル、及び(5)アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、アリルアルコール又はメタリルアルコールへのエチレンオキシド付加物から選ばれる単量体を用いて得ることができる。

30

【0056】

(C1)成分の共重合体は、構成単位(C1)と構成単位(C2)の合計に対する構成単位(C1)の割合が、水硬性組成物の分散性の観点から、質量基準で、好ましくは9質量%以上、より好ましくは10質量%以上、そして、好ましくは19質量%以下、より好ましくは18質量%以下である。この割合は、[構成単位(C1)の質量% / [構成単位(C1)の質量% + 構成単位(C2)の質量%]] × 100で求められる。

【0057】

(C1)成分の共重合体は、構成単位(C1)と構成単位(C2)の合計に対する構成単位(C2)の割合が、分散性付与の観点から、質量基準で、好ましくは71質量%以上、より好ましくは72質量%以上、そして、好ましくは91質量%以下、より好ましくは90質量%以下である。この割合は、[構成単位(C2)の質量% / [構成単位(C1)の質量% + 構成単位(C2)の質量%]] × 100で求められる。

40

【0058】

(C1)成分の共重合体は、構成単位(C1)、構成単位(C2)以外の構成単位(以下、構成単位(C3)ともいう)を有していてもよい。構成単位(C3)としては、例えば、リン酸2-(メタクリロイルオキシ)エチル(HEMA-P)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、及びこれら

50

の塩、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、又はアミン塩を挙げることができる。更に、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-(メタ)アクリルアミド-2-メタスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-エタンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-プロパンスルホン酸、スチレン、スチレンスルホン酸などの単量体を用いた構成単位が挙げられる。(メタ)アクリルは、アクリル又はメタクリルの意味である。

【0059】

(C1)成分の共重合体は、全構成単位中、構成単位(C1)及び構成単位(C2)の割合が、水硬性組成物の分散性付与の観点から、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、そして、好ましくは100質量%以下である。

10

【0060】

(C1)成分の共重合体は、重量平均分子量が、水硬性組成物の分散性付与の観点から、好ましくは20000以上、より好ましくは30000以上、更に好ましくは40000以上、そして、好ましくは100000以下、より好ましくは80000以下、更に好ましくは60000以下である。この重量平均分子量は、(A)成分と同様に測定されたものである。

【0061】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物において、(C)成分を含有する場合、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計含有量に対する(C)成分の含有量の割合は、水硬性組成物の分散性付与の観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは45質量%以上、そして、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは80質量%以下、より更に好ましくは70質量%以下、より更に好ましくは60質量%以下である。この割合は、
$$\left[ \frac{(C) \text{成分の含有量}}{[(A) \text{成分} + (B) \text{成分} + (C) \text{成分の合計含有量}]} \right] \times 100$$
で求められる。

20

【0062】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物は、任意成分として、遅延剤、硬化促進剤、AE剤、膨張剤、起泡剤、増粘剤、流動化剤、発泡剤、防水剤、消泡剤などの成分[(A)~(C)成分に該当するものを除く]を含有することができる。

【0063】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物は、水を含有することができる。本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物は、液体組成物であってもよい。

30

【0064】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物は、水硬性粉体として、セメントと高炉スラグを含み、水硬性粉体中の高炉スラグの含有量が5質量%以上、好ましくは15質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは40質量%以上、そして、60質量%以下、好ましくは50質量%以下である水硬性組成物に用いられる。高炉スラグとは、溶鉱炉で銑鉄を製造する際に得られる副産物であり、空中で徐冷した徐冷スラグと水中で急冷した急冷スラグ等が挙げられる。

40

【0065】

<高炉スラグ含有水硬性組成物>

本発明は、セメント及び高炉スラグを含む水硬性粉体と、水と、前記(A)成分と、下記の(B)成分とを含有する、高炉スラグ含有水硬性組成物であって、

水硬性粉体中の高炉スラグの含有量が5質量%以上60質量%以下であり、(A)成分と(B)成分の合計含有量に対する(B)成分の含有量の割合が10質量%以上50質量%以下である、高炉スラグ含有水硬性組成物を提供する。

【0066】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物には、本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物で述べた事項を適宜適用することができる。例えば、本発明の高炉ス

50

ラグ含有水硬性組成物における、(A)成分、(B)成分の具体例及び好ましい態様なども、本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物と同じである。

【0067】

水硬性粉体とは水和反応により硬化する物性を有する粉体のことであり、セメント、石膏等が挙げられる。好ましくは普通ポルトランドセメント、ベークライトセメント、中庸熱セメント、早強セメント、超早強セメント、耐硫酸塩セメント等のセメントであり、またこれらに高炉スラグ、フライアッシュ、シリカフュームなどのポゾラン作用及び/又は潜在水硬性を有する粉体や、石粉(炭酸カルシウム粉末)等が添加された高炉スラグセメント、フライアッシュセメント、シリカフュームセメント等でもよい。ここで、水硬性粉体が、セメントなどの水和反応により硬化する物性を有する粉体の他、ポゾラン作用を有する粉体、潜在水硬性を有する粉体、及び石粉(炭酸カルシウム粉末)から選ばれる粉体を含む場合、本発明では、それらの量も水硬性粉体の量に算入する。また、水和反応により硬化する物性を有する粉体が、高強度混和材を含有する場合、高強度混和材の量も水硬性粉体の量に算入する。これは、水硬性粉体の質量が関係する質量部や質量比などにおいても同様である。

10

【0068】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物は、水硬性粉体として、セメントと高炉スラグを含有する。本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物において、水硬性粉体中の高炉スラグの含有量は、5質量%以上、好ましくは15質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは40質量%以上、そして、60質量%以下、好ましくは50質量%以下である。高炉スラグは、本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物で記載したものをを用いることができる。

20

高炉スラグのブレン値は、好ましくは $3000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上、そして、好ましくは $5000\text{ cm}^2/\text{g}$ 未満、より好ましくは $4500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下である。ブレン値とは、ブレン比表面積測定法により測定された比表面積のことである。

【0069】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物は、骨材を含有することができる。骨材としては、細骨材及び粗骨材から選ばれる骨材が挙げられる。細骨材として、JIS A 0203-2014中の番号2311で規定されるものが挙げられる。細骨材としては、川砂、陸砂、山砂、海砂、石灰砂、珪砂及びこれらの砕砂、高炉スラグ細骨材、フェロニッケルスラグ細骨材、軽量細骨材(人工及び天然)及び再生細骨材等が挙げられる。また、粗骨材として、JIS A 0203-2014中の番号2312で規定されるものが挙げられる。例えば粗骨材としては、川砂利、陸砂利、山砂利、海砂利、石灰砂利、これらの碎石、高炉スラグ粗骨材、フェロニッケルスラグ粗骨材、軽量粗骨材(人工及び天然)及び再生粗骨材等が挙げられる。細骨材、粗骨材は種類の違うものを混合して使用しても良く、単一の種類のものを使用しても良い。

30

【0070】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物は、水硬性組成物の流動保持性の観点から、水硬性粉体100質量部に対して、(A)成分を、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.03質量部以上、更に好ましくは0.04質量部以上、より更に好ましくは0.05質量部以上、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.4質量部以下、更に好ましくは0.3質量部以下、より更に好ましくは0.2質量部以下、より更に好ましくは0.1質量部以下、より更に好ましくは0.08質量部以下含有する。

40

【0071】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物は、水硬性組成物の練りあがり性改善の観点から、水硬性粉体100質量部に対して、(B)成分を、好ましくは0.005質量部以上、より好ましくは0.008質量部以上、更により好ましくは0.01質量部以上、そして、好ましくは0.1質量部以下、より好ましくは0.08質量部以下、更により好ましくは0.05質量部以下、より更に好ましくは0.03質量部以下含有する。

50



## 【 0 0 7 2 】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物において、(A)成分と(B)成分の合計含有量に対する(B)成分の含有量の割合は、水硬性組成物の練りあがり性改善の観点から、10質量%以上、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30質量%以上、そして、50質量%以下、好ましくは45質量%以下、より好ましくは40質量%以下である。この割合は、 $\{ (B) \text{成分の含有量} / [ (A) \text{成分と} (B) \text{成分の合計含有量} ] \} \times 100$ で求められる。

## 【 0 0 7 3 】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物は、水硬性組成物の分散性付与の観点から、前記(C)成分を含有することが好ましい。本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物における、(C)成分の具体例及び好ましい態様などは、本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物と同じである。

10

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物は、(C)成分を含有する場合、水硬性組成物の分散性付与の観点から、水硬性粉体100質量部に対して、(C)成分を、好ましくは0.03質量部以上、より好ましくは0.04質量部以上、更に好ましくは0.05質量部以上、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.4質量部以下、更に好ましくは0.3質量部以下、より更に好ましくは0.2質量部以下、より更に好ましくは0.1質量部以下、より更に好ましくは0.09質量部以下含有する。

## 【 0 0 7 4 】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物において、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計含有量に対する(C)成分の含有量の割合は、水硬性組成物の分散性付与の観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上、そして、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは80質量%以下、より更に好ましくは70質量%以下、より更に好ましくは60質量%以下である。この割合は、 $\{ (C) \text{成分の含有量} / [ (A) \text{成分と} (B) \text{成分と} (C) \text{成分の合計含有量} ] \} \times 100$ で求められる。

20

## 【 0 0 7 5 】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物中の、水と水硬性粉体の質量百分率(水/水硬性粉体比)(W/Pと略記される。)は、作業性の観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、そして、水硬性組成物の強度発現性の観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下である。

30

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物中の、水とセメントの質量百分率(水/セメント比)(W/Cと略記される。)は、作業性の観点から、好ましくは75質量%以上、より好ましくは85質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、そして、好ましくは125質量%以下、より好ましくは115質量%以下である。

## 【 0 0 7 6 】

高炉スラグ含有水硬性組成物がコンクリートの場合、粗骨材の使用量は、水硬性組成物の強度の発現とセメント等の水硬性粉体の使用量を低減し、型枠等への充填性を向上する観点から、嵩容積は、好ましくは50%以上、より好ましくは55%以上、更に好ましくは60%以上であり、そして、好ましくは100%以下、より好ましくは90%以下、更に好ましくは80%以下である。嵩容積は、コンクリート1m<sup>3</sup>中の粗骨材の容積(空隙を含む)の割合である。

40

また、高炉スラグ含有水硬性組成物がコンクリートの場合、細骨材の使用量は、型枠等への充填性を向上する観点から、好ましくは500kg/m<sup>3</sup>以上、より好ましくは600kg/m<sup>3</sup>以上、更に好ましくは700kg/m<sup>3</sup>以上であり、そして、好ましくは1,000kg/m<sup>3</sup>以下、より好ましくは900kg/m<sup>3</sup>以下である。

高炉スラグ含有水硬性組成物がモルタルの場合、細骨材の使用量は、好ましくは800kg/m<sup>3</sup>以上、より好ましくは900kg/m<sup>3</sup>以上、更に好ましくは1,000kg/m<sup>3</sup>以上であり、そして、好ましくは2,000kg/m<sup>3</sup>以下、より好ましくは1,800kg/m<sup>3</sup>以下、更に好ましくは1,700kg/m<sup>3</sup>以下である。

50

## 【 0 0 7 7 】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物は、任意成分として、遅延剤、硬化促進剤、A E 剤、膨張剤、起泡剤、増粘剤、流動化剤、発泡剤、防水剤、消泡剤などの成分〔(A) ~ (C) 成分に該当するものを除く〕を含有することができる。

## 【 0 0 7 8 】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物を、公知の方法で硬化させることで硬化体を得ることができる。水硬性組成物の硬化は、硬化体の用途、形状などを考慮して実施できる。

## 【 0 0 7 9 】

< 高炉スラグ含有水硬性組成物の製造方法 >

本発明は、水硬性粉体として、セメントと、高炉スラグと、水と、前記(A)成分と、  
前記(B)成分とを混合する、高炉スラグ含有水硬性組成物の製造方法であって、

水硬性粉体中の高炉スラグの混合量が5質量%以上60質量%以下であり、  
(A)成分と(B)成分の合計混合量に対する(B)成分の混合量の割合が30質量%  
以上70質量%以下である、  
高炉スラグ含有水硬性組成物の製造方法を提供する。

また本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物の製造方法は、水硬性組成物の分散性付与の観点から、更に前記(C)成分を混合することが好ましい。

## 【 0 0 8 0 】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物の製造方法には、本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物、及び高炉スラグ含有水硬性組成物で記載事項を適宜適用することができる。本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物の製造方法に用いる水硬性粉体、(A)成分、(B)成分、任意成分である(C)成分の具体例、好ましい態様などは、本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物、及び高炉スラグ含有水硬性組成物と同じである。また本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物、及び高炉スラグ含有水硬性組成物における、各成分の含有量は混合量に置き換えて、好ましい範囲を本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物の製造方法に適用することができる。

## 【 0 0 8 1 】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物の製造方法では、(A)成分と(B)成分の合計混合量に対する(B)成分の混合量の割合は、水硬性組成物の練りあがり性改善の観点から、10質量%以上、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30質量%以上、そして、50質量%以下、好ましくは45質量%以下、より好ましくは40質量%以下である。この割合は、 $\left[ (B) \text{成分の混合量} / \{ (A) \text{成分と} (B) \text{成分の合計混合量} \} \right] \times 100$ で求められる。

## 【 0 0 8 2 】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物の製造方法では、(C)成分を混合する場合、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計混合量に対する(C)成分の混合量の割合は、水硬性組成物の分散性付与の観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上、そして、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは80質量%以下、より更に好ましくは70質量%以下、より更に好ましくは60質量%以下である。この割合は、 $\left[ (C) \text{成分の混合量} / \{ (A) \text{成分と} (B) \text{成分と} (C) \text{成分の合計混合量} \} \right] \times 100$ で求められる。

## 【 0 0 8 3 】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物の製造方法は、成分を混合する順序に縛られるものではないが、より手軽に高い効果を得る方法として、例えば、水硬性粉体として、セメントと高炉スラグと、任意に骨材を混合し、次いで、(A)成分、(B)成分、及び水を含む混練液を混合する方法が挙げられる。例えば、セメントと高炉スラグと粗骨材と細骨材とを所定時間、例えば5秒以上60秒以下、混合し、(A)成分、(B)成分及び水を含む混練液を混合する方法が挙げられる。混合は、公知のミキサーで行うことができる。前記混練液は、水溶液又は水懸濁液であってよい。

## 【 0 0 8 4 】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物の製造方法では、(A)成分、(B)成分、任意成分の(C)成分を、水硬性粉体に対して、それぞれ、本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物で述べた範囲となるように混合することができる。

#### 【0085】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物の製造方法では、任意成分として、遅延剤、硬化促進剤、AE剤、膨張剤、起泡剤、増粘剤、流動化剤、発泡剤、防水剤、消泡剤などの成分〔(A)～(C)成分に該当するものを除く〕を混合することができる。

#### 【0086】

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物の製造方法では、水と水硬性粉体とを、水と水硬性粉体の質量百分率(水/水硬性粉体比)(W/Pと略記される。)は、作業性の観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下となるように混合する。

10

本発明の高炉スラグ含有水硬性組成物の製造方法では、水とセメントとを、水とセメントの質量百分率(水/セメント比)(W/Cと略記される。)は、作業性の観点から、好ましくは75質量%以上、より好ましくは85質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、そして、好ましくは125質量%以下、より好ましくは115質量%以下となるように混合する。

#### 【実施例】

#### 【0087】

(A)成分、(B)成分、(C)成分として以下のものを用いた。

20

#### 【0088】

<(A)成分>

・A-1: ヒドロキシエチルアクリル酸/MEPEG(9)エステル=85/15(モル%)=57/43(質量%)の共重合体、重量平均分子量23000

・A-2: ヒドロキシエチルアクリル酸/MEPEG(23)エステル=85/15(モル%)=37.1/62.9(質量%)の共重合体、重量平均分子量40000

・A-3: アクリル酸メチル/MEPEG(120)エステル/メタクリル酸=70/10/20(モル%)=9.7/87.5/2.8(質量%)の共重合体、重量平均分子量53000

#### 【0089】

30

<(B)成分>

・B-1: メタクリル酸/MEPEG(120)エステル=23.2/76.8(質量%)=95/5(モル%)の共重合体、ナトリウム塩、重量平均分子量44000

#### 【0090】

<(C)成分>

・C-1: ポリカルボン酸系分散剤、FC900、日本触媒(株)製

#### 【0091】

上記各共重合体の単量体は、以下のものである。

・MEPEG(9)エステル: メトキシポリエチレングリコール(9)モノメタクリレート(カッコ内の数字は、エチレンオキシドの平均付加モル数である。以下同様)

40

・MEPEG(23)エステル: メトキシポリエチレングリコール(23)モノメタクリレート

・MEPEG(120)エステル: メトキシポリエチレングリコール(120)モノメタクリレート

#### 【0092】

<製造例1: 共重合体A-1の製造>

共重合体A-1を次のように製造した。

攪拌機付きガラス製反応容器(四つ口フラスコ)に水463.19gを仕込み、攪拌しながら窒素置換をし、窒素雰囲気中で70℃まで昇温した。 - 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、水分10%、純

50

度 93.6%) 188.26 g と 2 - ヒドロキシエチルアクリレート (表中 H E A と表記する) 210.19 g の単量体混合液と、3 - メルカプトプロピオン酸 (シグマアルドリッチ ジャパン株式会社製、試薬) 5.65 g を水 30 g に溶解した水溶液と、過硫酸アンモニウム水溶液 (I) [ 過硫酸アンモニウム (和光純薬工業株式会社製、試薬) 8.74 g を水 40 g に溶解したもの ] の 3 者を、同時に滴下を開始し、それぞれ 5 時間かけて滴下した後、過硫酸アンモニウム水溶液 (II) [ 過硫酸アンモニウム 1.46 g を水 20 g に溶解したもの ] を 0.5 時間かけて滴下した。その後、70 で 1 時間熟成した。熟成終了後に 20 % 水酸化ナトリウム水溶液で中和し、共重合体 A - 1 (重量平均分子量 23000) を含有する水溶液 (固形分 40 重量%) を得た。

【0093】

表 1 中の他の共重合体についても、上記と同様に、ただし、単量体の種類及び使用量を変更して製造した。表 1 に、(A)、(B) 成分の単量体組成と重量平均分子量を示した。

【0094】

【表 1】

共重合体					
分類	記号	単量体組成			重量 平均分子量
(A)成分		モル%			
	A-1	ヒドロキシエチルアクリル酸 (85)	MEPEG (9) エステル (15)	-	23000
	A-2	ヒドロキシエチルアクリル酸 (85)	MEPEG (23) エステル (15)	-	40000
	A-3	アクリル酸メチル (70)	MEPEG (120) エステル (10)	メタクリル酸 (20)	53000
(B)成分		質量%			
	B-1	メタクリル酸 (23.2)	MEPEG (120) エステル (76.8)	-	44000

【0095】

(1 - 1) 高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物の調製

(A)、(B) 成分を、(A) 成分と (B) 成分の合計含有量に対する (B) 成分の含有量の割合、及び (A) 成分と (B) 成分と (C) 成分の合計含有量に対する (C) 成分の含有量の割合が表 3 の通りとなるように混合して、高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物を調製した。なお、高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物中の (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分の合計含有量は 0.12 ~ 0.18 質量% である。

【0096】

(2 - 1) モルタルの調製

モルタルミキサー (株式会社ダルトン製 万能混合攪拌機 型式: 5DM - 03 - ) を用いて、表 2 の配合量となるように、セメント (C)、高炉スラグ、細骨材 (S) を投入し空練りをモルタルミキサーの低速回転 (63 rpm) にて 10 秒行い、調製した高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物を含む練り水 (W) を加えた。そして、モルタルミキサーの低速回転 (63 rpm) にて 120 秒間本混練りして、モルタルを調製した。モルタルの配合条件は、いずれの温度のモルタルも、高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物は、(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分の含有量が、水硬性粉体 100 質量部に対して、表 3 の量となるように練り水に添加した。

【0097】

10

20

30

40

50

【表 2】

W/P (質量%)	W/C (質量%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			
		水 (W)	セメント (C)	高炉スラグ	細骨材 (S)
42.5	106.3	340	320	480	1400

10

## 【0098】

モルタルの調製に用いた成分は以下のものである。

- ・水 (W) : 上水道水を用いた。
- ・セメント (C) : 普通ポルトランドセメント (二種混合 : 太平洋セメント / 住友大阪セメント = 1 / 1、質量比) 密度  $3.16 \text{ g / cm}^3$
- ・高炉スラグ : 高炉スラグ微粉末、エスメント関東株式会社製、ブレン値  $3800 \text{ cm}^2 / \text{g}$
- ・細骨材 (S) : 城陽産山砂 密度  $2.55 \text{ g / cm}^3$

## 【0099】

20

## (2-2) モルタルの流動性評価

JIS R 5201の試験方法(フロー試験)に従って、混練直後(混練の始期から2分後)の流動性、混練から30分後の流動性、混練から60分後の流動性、混練から90分後の流動性を評価した。結果を表3に示した。混練の始期は、モルタルミキサーに練り水(W)を加えてセメントと練り水が最初に接した時点である。

## 【0100】

30

40

50

【表 3】

高炉スラグ含有水硬性組成物用の流動性保持剤組成物										モルタルの流動性 (mm)			
(A) 成分			(B) 成分		(C) 成分		(B)/((A)+(B) (質量%)	(C)/ ((A)+(B)+(C)) (質量%)	混練 直後	30分後	60分後	90分後	
	種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)							
比較例	1	A-1	0.06	—	—	0.06	0	50	198	193	200	204	
	2	A-1	0.12	—	—	0.06	0	33	237	288	分離	分離	
	3	A-1	0.036	—	—	0.084	0	70	242	200	188	192	
実施例	1	A-1	0.048	B-1	0.012	0.06	20	50	210	205	220	234	
	2	A-1	0.036	B-1	0.024	0.06	40	50	235	221	225	239	
	4	A-2	0.06	—	—	0.06	0	50	198	178	188	200	
比較例	5	A-2	0.12	—	—	0.06	0	33	242	分離	分離	分離	
	6	A-2	0.036	—	—	0.084	0	70	244	188	178	181	
	3	A-2	0.048	B-1	0.012	0.06	20	50	214	195	213	211	
実施例	4	A-2	0.036	B-1	0.024	0.06	40	50	244	205	223	233	
	7	A-3	0.06	—	—	0.06	0	50	200	163	188	187	
	8	A-3	0.12	—	—	0.06	0	33	237	279	311	332	
比較例	9	A-3	0.036	—	—	0.084	0	70	240	188	189	223	
	5	A-3	0.048	B-1	0.012	0.06	20	50	221	199	200	203	
	6	A-3	0.036	B-1	0.024	0.06	40	50	240	231	233	221	

【 0 1 0 1 】

表 3 中、モルタルフローの結果が、「分離」と記載している比較例は、モルタルの材料分離が確認されたため、流動性の評価を行わなかった。

【 0 1 0 2 】

表 3 中、本発明の実施例は、比較例と対比して、初期流動性が良好であり、混練直後から 90 分後の流動保持性に優れているため、作業性に優れる。

また表 3 中、比較例 2、5、8 は、モルタルの流動性が経時的に増大しており、材料分離や凝結遅延を起こしたりするため好ましくない。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 220/18

(56)参考文献

特開 2 0 1 7 - 2 0 6 3 9 3 ( J P , A )

特開 2 0 0 7 - 2 1 0 8 7 7 ( J P , A )

特開平 1 0 - 0 8 1 5 4 9 ( J P , A )

特開 2 0 2 0 - 1 7 2 4 2 9 ( J P , A )

特開 2 0 0 4 - 3 3 1 4 8 9 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 4 B 2 / 0 0 - 3 2 / 3 2

C 0 8 F 2 2 0 / 0 6

C 0 8 F 2 2 0 / 1 8