

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6029233号
(P6029233)

(45) 発行日 平成28年11月24日 (2016.11.24)

(24) 登録日 平成28年10月28日 (2016.10.28)

(51) Int. Cl.	F 1	
C O 4 B 28/02 (2006.01)	C O 4 B 28/02	
C O 4 B 24/26 (2006.01)	C O 4 B 24/26	E
C O 4 B 24/32 (2006.01)	C O 4 B 24/26	F
C O 4 B 24/00 (2006.01)	C O 4 B 24/26	A
C O 4 B 24/02 (2006.01)	C O 4 B 24/32	A

請求項の数 8 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-256212 (P2012-256212)	(73) 特許権者	000003621 株式会社竹中工務店
(22) 出願日	平成24年11月22日 (2012.11.22)		大阪府大阪市中央区本町四丁目1番13号
(65) 公開番号	特開2014-101265 (P2014-101265A)	(73) 特許権者	000210654 竹本油脂株式会社
(43) 公開日	平成26年6月5日 (2014.6.5)		愛知県蒲郡市港町2番5号
審査請求日	平成27年10月9日 (2015.10.9)	(74) 代理人	100081798 弁理士 入山 宏正
		(72) 発明者	井上 和政 千葉県印西市大塚1丁目5番地1 株式会 社竹中工務店 技術研究所内
		(72) 発明者	椎貝 英仁 千葉県印西市大塚1丁目5番地1 株式会 社竹中工務店 技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 AEコンクリートの調製方法及びAEコンクリート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セメント、水、細骨材、粗骨材、多機能混和剤及び空気量調節剤を用いて、得られる硬化体の乾燥収縮率が $300 \times 10^{-6} \sim 700 \times 10^{-6}$ の範囲となるAEコンクリートを調製するに際し、セメント100質量部当たり下記が多機能混和剤を0.2～3.0質量部の割合で用いて、連行空気量を3～7容量%に調製することを特徴とするAEコンクリートの調製方法。

多機能混和剤：下記のA成分を1.0～2.5質量%、下記のB成分を1.0～4.5質量%及び下記のC成分を3.0～6.5質量%（合計100質量%）の割合で含有して成るもの。

A成分：分子中に下記の構成単位Lを3.5～8.5モル%、下記の構成単位Mを1.5～6.5モル%及び下記の構成単位Nを0～5モル%（構成単位Lと構成単位Mと構成単位Nの合計100モル%）の割合で有する質量平均分子量3000～8000の水溶性ビニル共重合体。

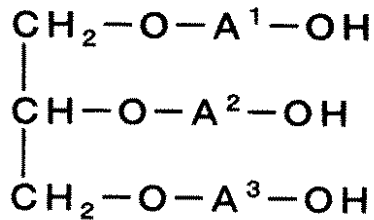
構成単位L：メタクリル酸から形成された構成単位及びメタクリル酸塩から形成された構成単位から選ばれる一つ又は二つ以上

構成単位M：分子中に5～80個のオキシエチレン単位で構成されたポリオキシエチレン基を有するメトキシポリエチレングリコールメタクリレートから形成された構成単位

構成単位N：メタリルスルホン酸塩から形成された構成単位及びメチルアクリレートから形成された構成単位から選ばれる一つ又は二つ以上

B成分：下記の化1で示される化合物

【化 1】



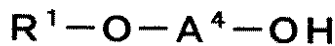
10

(化 1 において、

A¹、A²、A³：分子中に 1～10 個のオキシプロピレン単位で構成された（ポリ）オキシプロピレン基を有する（ポリ）プロピレングリコールから全ての水酸基を除いた残基であって、且つ A¹、A² 及び A³ 中のオキシプロピレン単位の個数の合計が 7～20 を満足するもの。）

C 成分：下記の化 2 で示される化合物

【化 2】



20

(化 2 において、

R¹：炭素数 3～5 のアルキル基

A⁴：分子中に 1～4 個のオキシエチレン単位で構成された（ポリ）オキシエチレン基を有する（ポリ）エチレングリコールから全ての水酸基を除いた残基。）

【請求項 2】

C 成分がジエチレングリコールモノブチルエーテルである請求項 1 記載の A E コンクリートの調製方法。

【請求項 3】

多機能混和剤を有効成分濃度が 20～70 質量%の一液混合水溶液として用いる請求項 1 又は 2 記載の A E コンクリートの調製方法。

30

【請求項 4】

セメント 100 質量部当たり多機能混和剤を 0.3～2.5 質量部となる割合で用いる請求項 1～3 のいずれか一つの項記載の A E コンクリートの調製方法。

【請求項 5】

空気量調節剤が、オクチルリン酸モノエステル塩である請求項 1～4 のいずれか一つの項記載の A E コンクリートの調製方法。

【請求項 6】

連行空気量を 4～6 容量%に調製する請求項 1～5 のいずれか一つの項記載の A E コンクリートの調製方法。

【請求項 7】

水/セメント比を 35～65%に調製する請求項 1～6 のいずれか一つの項記載の A E コンクリートの調製方法。

40

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか一つの項記載の A E コンクリートの調製方法によって得られる A E コンクリート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は A E コンクリートの調製方法及び A E コンクリートに関し、更に詳しくは多機能混和剤及び空気量調節剤を用いた収縮低減性の A E コンクリートの調製方法及びこの調

50

製方法によって得られる A E コンクリートに関する。近年、建築土木工事におけるコンクリート構造物の長寿命化の要求が高まる中で、乾燥収縮によるひび割れを抑制するための改善や寒冷地での凍結融解に対する抵抗性の改善など、コンクリート構造物の耐久性を向上させることが重要になっている。そのための一つの方法として、コンクリート構造物の乾燥収縮によるひび割れの発生を抑制する目的でコンクリートの乾燥収縮量を低減する乾燥収縮低減剤に関心が高まっている。しかしながら、高水準の収縮低減効果を期待して乾燥収縮低減剤の一定量（例えばコンクリート 1 m³ 当たり 2 kg）以上をコンクリートに含有させると、1）不安定な空気泡を巻き込み易くなり、2）凍結融解抵抗性が弱くなって、3）強度が低下する等の悪影響が顕著になる問題が依然として指摘されており、未だ十分に解決されるには到っていない。

10

【背景技術】

【0002】

従来、得られる硬化体の乾燥収縮を低減する各種の乾燥収縮低減剤（例えば特許文献 1～3 参照）が知られており、また作業性やコスト面から、乾燥収縮低減剤をセメント分散剤と混合して一液化した収縮低減タイプの高性能 A E 減水剤や収縮低減タイプの A E 減水剤（例えば特許文献 4～6 参照）も知られている。しかし、いずれの場合においても乾燥収縮低減剤の使用量を増すと、その収縮低減効果が上昇する反面で、凍結融解に対する抵抗性を著しく低下するという問題がある。また乾燥収縮低減剤を使用した A E コンクリートの多くは、該 A E コンクリートを型枠に流し込み、バイブレータを用いて締め固めながら成型する際に、不安定な空気泡がコンクリート成型体の上層表面に凝縮して大きなボイドが発生し易いという問題を抱えている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開昭 56 - 37259 号公報

【特許文献 2】特開昭 59 - 21557 号公報

【特許文献 3】特開昭 59 - 152253 号公報

【特許文献 4】特開 2004 - 2175 号公報

【特許文献 5】特開 2009 - 161428 号公報

【特許文献 6】特開 2010 - 100478 号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明が解決しようとする課題は、優れた流動性を有し、得られる硬化体が優れた強度を発現することを前提として、1）練り混ぜ後の A E コンクリートの空気量が経時的に安定した状態で保たれること、2）得られる硬化体の乾燥収縮率が小さく、ひび割れの発生が抑制されること、3）得られる硬化体の凍結融解に対する抵抗性が強いこと、4）得られる硬化体の表面が平滑であること、以上の 1）～4）の多機能を同時に備えた A E コンクリートを調製することができる A E コンクリートの調製方法及び A E コンクリートを提供する処にある。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

しかして本発明者らは、前記の課題を解決するべく研究した結果、一液型の特定の多機能混和剤を用いて A E コンクリートを調製することが正しく好適であることを見出した。

【0006】

すなわち本発明は、セメント、水、細骨材、粗骨材、多機能混和剤及び空気量調節剤を用いて、得られる硬化体の乾燥収縮率が 300×10^{-6} ～ 700×10^{-6} の範囲となる A E コンクリートを調製するに際し、セメント 100 質量部当たり下記の多機能混和剤を 0.2～3.0 質量部の割合で用いて、連行空気量を 3～7 容量% に調製することを特徴とする A E コンクリートの調製方法に係る。また本発明は、かかる調製方法によって得

50

られる A E コンクリートに係る。

【 0 0 0 7 】

多機能混和剤：下記の A 成分を 1 0 ~ 2 5 質量%、下記の B 成分を 1 0 ~ 4 5 質量% 及び下記の C 成分を 3 0 ~ 6 5 質量% (合計 1 0 0 質量%) の割合で含有して成るもの。

【 0 0 0 8 】

A 成分：分子中に下記の構成単位 L を 3 5 ~ 8 5 モル%、下記の構成単位 M を 1 5 ~ 6 5 モル% 及び下記の構成単位 N を 0 ~ 5 モル% (構成単位 L と構成単位 M と構成単位 N の合計 1 0 0 モル%) の割合で有する質量平均分子量 3 0 0 0 ~ 8 0 0 0 0 の水溶性ビニル共重合体。

【 0 0 0 9 】

構成単位 L：メタクリル酸から形成された構成単位及びメタクリル酸塩から形成された構成単位から選ばれる一つ又は二つ以上。

構成単位 M：分子中に 5 ~ 8 0 個のオキシエチレン単位で構成されたポリオキシエチレン基を有するメトキシポリエチレングリコールメタクリレートから形成された構成単位。

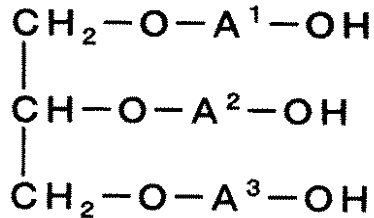
構成単位 N：メタリルスルホン酸塩から形成された構成単位及びメチルアクリレートから形成された構成単位から選ばれる一つ又は二つ以上。

【 0 0 1 0 】

B 成分：下記の化 1 で示される化合物

【 0 0 1 1 】

【化 1】



【 0 0 1 2 】

化 1 において、

A¹、A²、A³：分子中に 1 ~ 1 0 個のオキシプロピレン単位で構成された (ポリ) オキシプロピレン基を有する (ポリ) プロピレングリコールから全ての水酸基を除いた残基であって、且つ A¹、A² 及び A³ 中のオキシプロピレン単位の個数の合計が 7 ~ 2 0 を満足するもの。

【 0 0 1 3 】

C 成分：下記の化 2 で示される化合物

【 0 0 1 4 】

【化 2】



【 0 0 1 5 】

化 2 において、

R¹：炭素数 3 ~ 5 のアルキル基

A⁴：分子中に 1 ~ 4 個のオキシエチレン単位のみで構成された (ポリ) オキシエチレン基を有する (ポリ) エチレングリコールから全ての水酸基を除いた残基。

【 0 0 1 6 】

本発明に係る A E コンクリートの調製方法 (以下、本発明の調製方法という) は、セメント、水、細骨材及び粗骨材の他に、多機能混和剤及び空気量調節剤を用いる方法である

10

20

30

40

50

【0017】

本発明の調製方法に供する多機能混和剤は、前記したA成分、B成分及びC成分から成る混和剤である。該多機能混和剤の一成分として用いるA成分は、構成単位Lと構成単位Mとで構成された水溶性ビニル共重合体又は構成単位Lと構成単位Mと構成単位Nとで構成された水溶性ビニル共重合体である。

【0018】

構成単位Lは、メタクリル酸から形成された構成単位及びメタクリル酸塩から形成された構成単位から選ばれる一つ又は二つ以上である。メタクリル酸塩としては、メタクリル酸のリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩が挙げられるが、なかでもナトリウム塩が好ましい。

【0019】

構成単位Mは、分子中に5～80個のオキシエチレン単位で構成されたポリオキシエチレン基を有するメトキシポリエチレングリコールメタクリレートから形成された構成単位である。

【0020】

構成単位Nは、メタリルスルホン酸塩から形成された構成単位及びメチルアクリレートから形成された構成単位から選ばれる一つ又は二つ以上である。メタリルスルホン酸の塩としては、メタリルスルホン酸のリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩が挙げられるが、ナトリウム塩が好ましい。

【0021】

本発明の調製方法において多機能混和剤の一成分として用いるA成分は、以上説明したような構成単位Lと構成単位Mとで構成された水溶性ビニル共重合体又は構成単位Lと構成単位Mと構成単位Nとで構成された水溶性ビニル共重合体であって、分子中に構成単位Lを35～85モル%、構成単位Mを15～65モル%及び構成単位Nを0～5モル%（合計100モル%）の割合で有する水溶性ビニル共重合体である。各構成単位の割合がこれらの範囲から外れると、そのような水溶性ビニル共重合体は流動性能が著しく低下する。なかでも、A成分としては、それが構成単位Lと構成単位Mとで構成された水溶性ビニル共重合体である場合、構成単位Lを45～85モル%及び構成単位Mを15～55モル%（合計100モル%）の割合で有するものが好ましく、またそれが構成単位Lと構成単位Mと構成単位Nとで構成された水溶性ビニル共重合体である場合、構成単位Lを45～85モル%、構成単位Mを15～55モル%及び構成単位Nを5モル%以下（合計100モル%）の割合で有するものが好ましい。

【0022】

A成分としての水溶性ビニル共重合体は公知の方法で合成できる。これには例えば、特開昭58-74552号公報や特開平1-226757号公報に記載されているような水系ラジカル共重合による方法が適用できる。いずれにしてもこれらの方法で合成される水溶性ビニル共重合体の質量平均分子量（GPC法によるポリスチレン換算の質量平均分子量、以下同じ）は、3000～80000の範囲内のものとするが、質量平均分子量がかかる範囲から外れると、そのような水溶性ビニル共重合体は流動性能が低下する。好ましくは、水溶性ビニル共重合体の質量平均分子量は5000～60000の範囲内とする。

【0023】

本発明の調製方法において多機能混和剤の一成分として用いるB成分は、前記の化1で示される化合物、すなわちグリセリンのプロピレンオキシド付加物である。化1中のA¹、A²及びA³は分子中に1～10個のオキシプロピレン単位で構成された（ポリ）オキシプロピレン基を有する（ポリ）プロピレングリコールから全ての水酸基を除いた残基であって、且つA¹、A²及びA³中のオキシプロピレン単位の個数の合計が7～20を満足するものである。B成分の化1で示される化合物は、グリセリン1分子が有する3個の水酸基に対してオキシプロピレン単位がそれぞれ1～10個の範囲、且つそれらのオキシプロピレン単位の個数の合計が7～20個の範囲となるように付加したものである。オ

キシプロピレン単位の個数の合計が7個よりも少ないと、得られる硬化体の乾燥収縮率が大きくなり、逆にオキシプロピレン単位の個数の合計が20個よりも多いと、水に不溶化して連行空気量の調製が困難になる。以上説明したB成分の化1で示される化合物はグリセリンにプロピレンオキサイドを付加重合する公知の方法で合成できる。

【0024】

本発明の調製方法において多機能混和剤の一成分として用いるC成分は、前記の化2で示される化合物、すなわちポリエチレングリコールモノアルキルエーテルである。化2中のR¹は炭素数3~5のアルキル基であるが、炭素数4のブチル基が好ましい。ブチル基には、ノルマルブチル基、セカンダリーブチル基、ターシャリーブチル基等の異性体が含まれるが、なかでもR¹としてはノルマルブチル基が好ましい。また化2中のA⁴は、分子中に1~4個のオキシエチレン単位で構成された(ポリ)オキシエチレン基を有する(ポリ)エチレングリコールから全ての水酸基を除いた残基である。なかでも、C成分の化2で示される化合物としては、ジエチレングリコールモノブチルエーテルが好ましい。以上説明したC成分の化2で示される化合物は、炭素数3~5の脂肪族アルコールにエチレンオキサイドを付加重合する公知の方法で合成できる。

10

【0025】

本発明の調製方法に供する多機能混和剤は、以上説明したようなA成分、B成分及びC成分から成り、該A成分を10~25質量%、該B成分を10~45質量%及び該C成分を30~65質量%(合計100質量%)の割合で含有して成るものである。各成分の含有割合がこれらの範囲から外れると、そのような多機能混和剤を用いて調製したAEコンクリートは前記した所期の多機能を同時に備えるのが難しくなる。

20

【0026】

本発明の調製方法では、空気量調節剤を用いる。かかる空気量調節剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルベンゼンスルホン酸塩、ロジン石けん、高級脂肪酸石けん、アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルアルキルリン酸エステル塩等が挙げられるが、なかでもアルキルリン酸エステル塩が好ましく、オクチルリン酸モノエステル塩が特に好ましい。

【0027】

本発明の調製方法では、セメント、水、細骨材、粗骨材、以上説明した多機能混和剤及び空気量調節剤を練り混ぜ、AEコンクリートを調製するが、この際に多機能混和剤は、セメント100質量部当たり0.2~3.0質量部、好ましくは0.3~2.5質量部の割合で用いる。多機能混和剤の使用量がこれより少ないと、調製したAEコンクリートは流動性が悪く、そもそも前記した所期の多機能を同時に備えるのが難しくなる。逆に多機能混和剤の使用量を多くしても、それに見合うだけの効果が得られない。また、空気量調節剤の使用量は通常、セメント100質量部当たり、0.001~0.01質量部の割合とする。

30

【0028】

多機能混和剤や空気量調節剤を加える方法は特に制限されない。AEコンクリートを練り混ぜる際に、それぞれの所定量を予め混合しておいて、練り混ぜ水で希釈したものを加えてもよいし、又はそれぞれの所定量を別々に練り混ぜ水で希釈し、別々に加えてもよいのであるが、多機能混和剤は有効成分(A成分、B成分及びC成分の合計)濃度が20~70質量%の一液混合水溶液として用いるのが好ましい。

40

【0029】

また本発明の調製方法では、調製するAEコンクリートの連行空気量を3~7容量%、好ましくは4~6容量%に調製する。連行空気量がこれより少ないと、そのようなAEコンクリートから得られる硬化体の凍結融解に対する抵抗性が弱くなり、逆に連行空気量がこれより多いと、そのようなAEコンクリートから得られる硬化体の強度が低くなる。

【0030】

本発明の調製方法では、前記したように、セメント、水、細骨材、粗骨材、多機能混和

50

剤及び空気量調節剤を練り混ぜ、A Eコンクリートを調製する。この際、水/セメント比は特に制限されないが、一般に期待される圧縮強度が $20 \sim 55 \text{ N/mm}^2$ の硬化体を得るためには、水/セメント比を $35 \sim 65\%$ 、好ましくは $40 \sim 60\%$ とする。

【0031】

本発明の調製方法において、セメントとしては、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメント等の各種ポルトランドセメントの他に、高炉セメント、フライアッシュセメント、シリカフェームセメント等の各種混合セメントを使用できる。また細骨材としては、いずれも公知の川砂、山砂、海砂、砕砂等を使用できる。更に粗骨材としては、いずれも公知の川砂利、碎石、軽量骨材等を使用できる。

10

【0032】

本発明の調製方法では、以上説明したように、セメント、水、細骨材、粗骨材、多機能混和剤及び空気量調節剤を練り混ぜ、A Eコンクリートを調製するが、この際、本発明の効果を損なわない範囲内で、必要に応じて消泡剤、凝結促進剤、凝結遅延剤、防水剤、防腐剤、防錆剤等の添加剤を併用することができる。

【0033】

本発明に係るA Eコンクリートは、以上説明したような本発明の調製方法によって得られるものである。かかるA Eコンクリートからは、乾燥収縮率が $300 \times 10^{-6} \sim 700 \times 10^{-6}$ の範囲の低収縮の硬化体得られ、同時に気泡間隔係数が $350 \mu\text{m}$ 以下と小さく、凍結融解に対する抵抗性の優れた硬化体得られる。更に加えて、得られる硬化体はその表面に気泡径 3 mm 以上の粗大気泡が少なく、表面平滑性の優れたものとなる。

20

【発明の効果】

【0034】

本発明によると、調製したA Eコンクリートが優れた流動性を有し、得られる硬化体が優れた強度を発現することを前提として、調製したA Eコンクリートの空気量が経時的に安定した状態で保たれ、しかも得られる硬化体の乾燥収縮率が小さく、また硬化体の気泡間隔係数が小さくて凍結融解に対する抵抗性が強く、更に硬化体表面のボイド発生が少なく表面平滑性に優れるという効果がある。

【0035】

以下、本発明の構成及び効果をより具体的にするため、実施例等を挙げるが、本発明が該実施例に限定されるというものではない。なお、以下の実施例等において、別に記載しない限り、%は質量%を、また部は質量部を意味する。

30

【実施例】

【0036】

試験区分1 (A成分、B成分及びC成分の合成)

・A成分としての水溶性ビニル共重合体(a-1)の合成

メタクリル酸 60 g 、メトキシポリ(オキシエチレン単位が 23 個、以下 $n = 23$)エチレングリコールメタクリレート 300 g 、メタリルスルホン酸ナトリウム 5 g 、3-メルカプトプロピオン酸 4 g 及び水 490 g を反応容器に仕込んだ後、 48% 水酸化ナトリウム水溶液 58 g を加え、攪拌しながら部分中和して均一に溶解した。反応容器内の雰囲気窒素置換した後、反応系の温度を温水浴にて 60 に保ち、過硫酸ナトリウムの 20% 水溶液 25 g を加えてラジカル重合反応を開始し、 5 時間反応を継続して反応を終了した。その後、 48% 水酸化ナトリウム水溶液 23 g を加えて反応物を完全中和し、水溶性ビニル共重合体(a-1)の 40% 水溶液を得た。水溶性ビニル共重合体(a-1)を分析したところ、メタクリル酸ナトリウムから形成された構成単位/メトキシポリ($n = 23$)エチレングリコールメタクリレートから形成された構成単位/メタリルスルホン酸ナトリウムから形成された構成単位 = $70 / 27 / 3$ (モル%)の割合で有する質量平均分子量 34000 の水溶性ビニル共重合体であった。

40

【0037】

・A成分としての水溶性ビニル共重合体(a-2) ~ (a-4)及び(ar-1) ~ (

50

a r - 3) の合成

水溶性ビニル共重合体 (a - 1) の合成と同様にして、水溶性ビニル共重合体 (a - 2) ~ (a - 4) 及び (a r - 1) ~ (a r - 3) を合成した。合成した A 成分としての各水溶性ビニル共重合体の内容を表 1 にまとめて示した。

【 0 0 3 8 】

【 表 1 】

A成分 の種類	各構成単位の割合 (モル%)							質量平均 分子量 *1
	構成単位L		構成単位M			構成単位N		
	L-1	L-2	M-1	M-2	M-3	N-1	N-2	
a-1	70		27			3		34000
a-2	55	20		21		1	3	14500
a-3	70		30					36200
a-4	60		20		15	3	2	8700
ar-1	87		13					42600
ar-2	25		70			5		14700
ar-3	70			25		2	3	96800

10

【 0 0 3 9 】

表 1 において、

L - 1 : メタクリル酸ナトリウムから形成された構成単位

20

L - 2 : メタクリル酸から形成された構成単位

M - 1 : メトキシポリ (n = 2 3) エチレングリコールメクリレートから形成された構成単位

M - 2 : メトキシポリ (n = 6 8) エチレングリコールメタクリレートから形成された構成単位

M - 3 : メトキシポリ (n = 4 5) エチレングリコールメタクリレートから形成された構成単位

N - 1 : メタリルスルホン酸ナトリウムから形成された構成単位

N - 2 : メチルアクリレートから形成された構成単位

* 1 : G P C 法によるポリスチレン換算の質量平均分子量

30

【 0 0 4 0 】

・ B 成分としての化 1 で示される化合物 (b - 1) の合成

グリセリン 1 8 4 g (2 . 0 モル) をオートクレーブに仕込み、触媒として水酸化カリウム 1 . 8 g を加えた後、オートクレーブ内を窒素置換した。攪拌しながら、反応温度を 1 2 5 ~ 1 4 0 に保ち、プロピレンオキサイド 1 1 6 0 g (2 0 モル) を圧入して付加反応を行なった。圧入終了後、同温度で 2 時間熟成して反応を終了した。残存触媒を吸着材を用いて吸着処理した後、濾別精製した。精製物は常温で液状の化合物であり、水酸基価等の分析結果により、B 成分としてのグリセリンのプロピレンオキサイド 1 0 モル付加物 (b - 1) であった。

【 0 0 4 1 】

40

B 成分としての化 1 で示される化合物等 (b - 2) 、 (b - 3) 及び (b r - 1) ~ (b r - 3) の合成

化 1 で示される化合物 (b - 1) の合成と同様にして、化 1 で示される化合物等 (b - 2) 、 (b - 3) 及び (b r - 1) ~ (b r - 3) を合成した。合成した B 成分としての化 1 で示される化合物等の内容を表 2 にまとめて示した。

【 0 0 4 2 】

【表 2】

B成分の種類	グリセリン1モルに対する プロピレンオキサイドの付 加モル数
b-1	10
b-2	7
b-3	17
br1	0
br2	3
br3	30

10

【0043】

・C成分としての化2で示される化合物(c-1)の合成

n-ブタノール740g(10モル)をオートクレーブに仕込み、触媒として水酸化カリウムを1.8g加えた後、オートクレーブ内を窒素置換した。攪拌しながら、反応温度を120~135に保ち、エチレンオキサイド900g(20モル)を圧入して付加反応を行なった。圧入終了後、同温度で2時間熟成して反応を終了した。残存触媒を吸着材を用いて吸着処理した後、濾別精製した。精製物は水酸基価等の分析結果により、C成分としてのジエチレングリコールモノブチルエーテル(c-1)であった。

【0044】

20

C成分としての化2で示される化合物等(c-2)、(c-3)、(cr-1)及び(cr-2)の合成

化2で示される化合物(c-1)と同様にして、化2で示される化合物等(c-2)、(c-3)、(cr-1)及び(cr-2)を合成した。合成したC成分としての化2で示される化合物等の内容を表3の脚注にまとめて示した。

【0045】

試験区分2(多機能混和剤の調製)

・多機能混和剤(f-1)の調製

ガラス容器に表1記載のA成分(a-1)を50部(固形濃度40%の水溶液)、表2記載のB成分(b-1)30部、C成分(c-1)50部及び水70部を投入して混合し、多機能混和剤(f-1)の50%濃度水溶液200部を調製した。

30

【0046】

・多機能混和剤(f-2)~(f-12)及び(fr-1)~(fr-12)の調製

多機能混和剤(f-1)の調製と同様にして、多機能混和剤(f-2)~(f-12)及び(fr-1)~(fr-12)を調製した。調製した各多機能混和剤の内容を表3にまとめて示した。

【0047】

【表 3】

多機能 混和剤 の種類	組 成 (固形質量比、合計100%)					
	A成分		B成分		C成分	
	種類	割合 (%)	種類	割合 (%)	種類	割合 (%)
f1	a-1	20	b-1	30	c-1	50
f2	a-1	20	b-1	20	c-1	60
f3	a-1	20	b-1	40	c-1	40
f4	a-2	20	b-1	30	c-1	50
f5	a-3	20	b-1	30	c-1	50
f6	a-4	20	b-1	30	c-1	50
f7	a-1	20	b-2	30	c-1	50
f8	a-1	20	b-3	30	c-1	50
f9	a-1	20	b-1	30	c-1	50
f10	a-1	20	b-1	30	c-3	50
f11	a-2	10	b-3	30	c-1	60
f12	a-3	27	b-2	8	c-2	65
fr-1	a-1	100	—	—	—	—
fr-2	ar-1	20	b-1	30	c-1	50
fr-3	ar-2	20	b-1	30	c-1	50
fr-4	ar-3	20	b-1	30	c-1	50
fr-5	a-1	20	br-1	30	c-1	50
fr-6	a-1	20	br-2	30	c-1	50
fr-7	a-1	20	br-3	30	c-1	50
fr-8	a-1	80	b-2	10	c-1	10
fr-9	a-1	3	b-2	90	c-2	7
fr-10	a-1	20	b-2	30	cr-1	50
fr-11	a-2	20	b-2	30	cr-1	50
fr-12	a-3	20	b-3	30	cr-2	50

10

20

【0048】

表3において、

- a-1～a-4及びar-1～ar-3：表1記載の水溶性ビニル共重合体
- b-1～b-3及びbr-1～br-3：表2記載の化1で示される化合物等
- c-1：ジエチレングリコールモノブチルエーテル
- c-2：ジエチレングリコールモノプロピルエーテル
- c-3：トリエチレングリコールモノペンチルエーテル
- cr-1：ジエチレングリコールモノエチルエーテル
- cr-2：テトラエチレングリコールモノオクチルエーテル

30

【0049】

試験区分3 (AEコンクリートの調製及び評価)

実施例1～11、参考例12、実施例13～15及び比較例1～12

表4に記載した配合No. 1の条件で、50リットルのパン型強制練りミキサーに普通ポルトランドセメント(密度=3.16g/cm³、ブレン値3300)、細骨材(岩瀬産砕砂、密度=2.61/cm³、F.M.=2.83)及び粗骨材(岩瀬産砕石、密度=2.63/cm³、F.M.=6.74)を順次投入して15秒間空練りした。次いで、目標スランプが18±1cm、目標空気量が4.5～5.5%の範囲となるよう、試験区分2で調製した表3に記載の多機能混和剤及び空気量調節剤をそれぞれ所定量練り混ぜ水で希釈した後に投入して練り混ぜ、各例のAEコンクリートを製造した。各例について、多機能混和剤、空気量調節剤の添加量及び調製したAEコンクリートの評価結果を表5に、また硬化して得た硬化体の評価結果を表6にまとめて示した。

40

【0050】

50

【表 4】

配合 No.	水/セメント比 (%)	細骨 材率 (%)	目標ス ランブ (cm)	空気量 (%)	単 位 量 (kg/m ³)				
					水	セメ ント	細骨 材	粗骨材 *1	粗骨材 *2
1	50	47	18±1	4.5~5.5	165	330	835	949	—
2	50	47	18±1	4.5~5.5	165	330	835	—	942

【0051】

表 4 において、

* 1 : 岩瀬産砕石 (密度 = 2.63 / cm³)

* 2 : 秩父産石灰砕石 (密度 = 2.61 / cm³)

10

【0052】

・ AE コンクリートの評価

調製した各例の AE コンクリートについて、空気量、スランブ、スランブ残存率を下記のように求め、結果を表 5 にまとめて示した。また各例の AE コンクリートを硬化して得た硬化体について、乾燥収縮率、気泡間隔係数、凍結融解耐久性指数及び圧縮強度を下記のように求め、結果を表 6 にまとめて示した。

【0053】

・ 連行空気量 (容量%) : 練り混ぜ直後の AE コンクリート及び 60 分間静置後の AE コンクリートについて、JIS - A 1128 に準拠して測定した。

20

・ スランブ (cm) : 空気量の測定と同時に、JIS - A 1101 に準拠して測定した。

・ スランブ残存率 (%) : (60 分間静置後のスランブ / 練り混ぜ直後のスランブ) × 100 で求めた。

・ 乾燥収縮率 : JIS - A 1129 に準拠し、各例の AE コンクリートを 20 × 60 % RH の条件下で保存した材齢 26 週の供試体について、コンパレータ法により乾燥収縮ひずみを測定し、乾燥収縮率を求めた。この数値は小さいほど、乾燥収縮が小さいことを示す。

・ 気泡間隔係数 (μm) : 各例の AE コンクリートを、20 × 60 % RH の条件下で 26 週間保存し、得られた硬化体の表面を研磨仕上げした供試体について、気泡組織を ASTM - C 457 のリニアトラバース法に準拠して顕微鏡で測定した。

30

・ 凍結融解耐久性指数 (300 サイクル) : 各例の AE コンクリートについて、JIS - A 1148 に準拠して測定した値を用い、ASTM - C 666 - 75 の耐久性指数で計算した数値を求めた。この数値は、最大値が 100 で、100 に近いほど、凍結融解に対する抵抗性が優れていることを示す。

・ 圧縮強度 (N/mm²) : 各例の AE コンクリートについて、JIS - A 1108 に準拠し、材齢 7 日と材齢 28 日で測定した。

【0054】

更に複数の AE コンクリートについては、硬化体の表面仕上り状態を下記のように求めた気泡数で評価すると共に目視観察でも評価した。結果を表 7 にまとめて示した。

40

【0055】

気泡数の測定 (個 / 0.09 m²) : 多機能混和剤を添加して練り混ぜた直後の AE コンクリートを、縦 × 横 × 高さが 0.15 m × 1 m × 1 m の木製化粧型枠に流し込み、棒状バイブレータを用いて締め固め、材齢 3 日後に脱枠し、得られた硬化体の型枠剥離面 (合計 2 面で 2 m²) に存在する気泡径が 3 mm 以上の気泡数を数え、これを 0.3 m × 0.3 m = 0.09 m² 中に存在する気泡数に換算した。

【0056】

【表5】

区分	表4の 配合 No.	多機能 混和剤		空気量 調節剤		AEコンクリートの評価				
		種類	添加 量	種類	添加 量	練混ぜ直後		60分後		スランブ 残存率 (%)
						スラ ンブ (cm)	空気 量 (%)	スラ ンブ (cm)	空気 量 (cm)	
実施例 1	1	f1	1.0	s1	0.004	18.8	4.8	17.3	4.7	92.0
2	1	f2	1.0	s1	0.003	18.6	5.0	17.0	4.8	91.4
3	1	f3	1.0	s1	0.005	18.9	4.9	17.2	4.7	91.0
4	1	f4	0.8	s1	0.004	18.7	4.9	16.8	4.6	89.8
5	1	f5	0.9	s1	0.004	19.0	4.8	17.1	4.6	90.0
6	1	f6	1.1	s1	0.004	18.6	5.1	16.6	4.8	89.2
7	1	f7	1.0	s1	0.003	18.8	4.9	17.0	4.7	90.4
8	1	f8	1.0	s1	0.004	18.5	4.8	16.4	4.5	88.6
9	1	f9	1.0	s1	0.005	18.9	5.0	16.6	4.6	87.8
10	1	f10	1.0	s2	0.003	18.6	4.7	16.3	4.5	87.6
11	1	f11	1.6	s1	0.003	19.0	4.9	16.9	4.6	88.9
参考例 12	1	f12	0.7	s2	0.002	18.7	5.0	16.2	4.5	86.6
実施例 13	2	f1	1.0	s1	0.004	19.0	4.9	17.3	4.7	91.0
14	2	f5	1.0	s1	0.004	18.8	5.0	17.1	4.7	90.9
15	2	f11	1.7	s1	0.003	18.7	5.2	17.0	4.9	90.1
比較例 1	1	fr-1	0.2	s1	0.005	18.5	5.0	11.3	4.1	61.1
2	1	fr-2	0.9	s1	0.004	18.9	4.6	12.4	4.0	65.6
3	1	fr-3	2.0	s1	0.004	*1	*1	*1	*1	*1
4	1	fr-4	2.0	s1	0.004	*1	*1	*1	*1	*1
5	1	fr-5	1.0	s1	0.004	18.6	4.7	13.4	3.8	72.0
6	1	fr-6	1.0	s1	0.004	18.8	4.9	13.1	3.6	69.7
7	1	fr-7	1.0	s1	0.004	18.9	5.0	14.0	3.9	74.0
8	1	fr-8	0.3	s1	0.003	18.7	4.8	14.2	3.8	75.9
9	1	fr-9	5.0	s1	0.004	*1	*1	*1	*1	*1
10	1	fr-10	1.0	s1	0.004	18.6	4.6	13.8	3.5	74.2
11	1	fr-11	0.8	s1	0.004	18.8	4.9	14.0	4.0	74.5
12	1	fr-12	0.9	s2	0.002	18.5	4.7	13.5	3.6	73.0

10

20

30

40

【 0 0 5 7 】

【表 6】

区分	AEコンクリートから得られた硬化体の評価				
	乾燥収縮率 ($\times 10^{-4}$) 材齢28週	凍結融解耐久 性指数 (300サイクル)	気泡間隔 係数 (μm)	圧縮強度 (N/mm^2)	
				材齢7日	材齢28日
実施例 1	5.9	97	242	35.7	46.5
2	6.0	96	246	35.5	46.4
3	5.8	94	250	35.9	46.8
4	6.3	97	238	36.2	47.0
5	5.9	93	252	35.8	46.7
6	5.9	90	261	36.0	46.9
7	6.0	93	257	35.2	46.0
8	6.0	93	255	36.1	47.2
9	6.0	92	258	35.5	46.3
10	6.0	89	270	35.8	46.9
11	5.2	85	276	35.1	46.2
参考例 12	6.7	82	287	36.0	47.1
実施例 13	4.8	95	251	35.3	46.2
14	4.8	96	247	35.6	46.4
15	3.9	88	265	35.0	46.0
比較例 1	7.6	82	297	34.9	46.2
2	6.1	64	315	35.4	46.3
3	*2	*2	*2	*2	*2
4	*2	*2	*2	*2	*2
5	7.0	30未満	385	32.1	43.8
6	7.0	30未満	376	34.0	44.2
7	7.0	30未満	390	34.2	44.9
8	7.3	74	312	35.0	46.1
9	*2	*2	*2	*2	*2
10	7.1	77	306	34.5	45.5
11	7.1	75	310	34.7	45.8
12	7.2	79	295	33.6	44.5

10

20

【 0 0 5 8 】

表 5 及び表 6 において、

添加量：セメント 100 質量部に対する添加質量部

* 1：目標とする流動性（スランプ値）が得られなかったため測定しなかった。

* 2：測定対象となるような供試体が得られなかったため測定しなかった。

f - 1 ~ f - 12 及び f r - 1 ~ f r - 12：表 3 で調製した多機能混和剤

s - 1：オクチルリン酸モノエステルカリウム塩

s - 2：樹脂酸石けん系 AE 剤（竹本油脂社製の商品名チューポール AE - 300）

30

40

【 0 0 5 9 】

50

【表 7】

区分	換算した気泡数 (個/0.09m ²)	コンクリート表面の観察 (目視)
実施例 1	0.5	平滑
5	0.4	平滑
7	0.6	平滑
8	0.4	平滑
9	0.4	平滑
10	0.6	平滑
14	0.7	平滑
比較例 1	4.2	ボイドあり
5	3.4	ボイドあり
6	5.4	ボイドあり
7	4.3	ボイドあり
10	3.1	ボイドあり
12	5.5	ボイドあり

10

【 0 0 6 0 】

表 5 ~ 表 7 の結果からも明らかなように、本発明によると、調製した A E コンクリートは所望の流動性と優れた流動保持性を兼ね備えており、空気量も経時的に安定している。また得られる硬化体は乾燥収縮率が小さく、凍結融解に対する抵抗性が強く、十分な圧縮強度を有している。しかも硬化体表面に粗大な気泡数が少なく、外観が平滑で美しくあり、いずれの要求項目に対しても十分な性能を満足している。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 F 220/06	(2006.01)	C 0 4 B 24/00
C 0 8 F 220/26	(2006.01)	C 0 4 B 24/02
C 0 8 F 230/08	(2006.01)	C 0 8 F 220/06
C 0 4 B 103/30	(2006.01)	C 0 8 F 220/26
		C 0 8 F 230/08
		C 0 4 B 103:30

- (72)発明者 三井 健郎
千葉県印西市大塚1丁目5番地1 株式会社竹中工務店 技術研究所内
- (72)発明者 岩清水 隆
大阪府大阪市中央区本町4丁目1番13号 株式会社竹中工務店大阪本店内
- (72)発明者 佐藤 敏之
東京都江東区新砂1丁目1番1号 株式会社竹中工務店 東京本店内
- (72)発明者 木之下 光男
愛知県蒲郡市港町2番5号 竹本油脂株式会社内
- (72)発明者 齊藤 和秀
愛知県蒲郡市港町2番5号 竹本油脂株式会社内
- (72)発明者 小林 竜平
愛知県蒲郡市港町2番5号 竹本油脂株式会社内

審査官 佐溝 茂良

- (56)参考文献 特開2009-249228(JP,A)
特開平11-180747(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C 0 4 B 2 / 0 0 - 3 2 / 0 2
- C 0 8 F 2 2 0 / 0 6
- C 0 8 F 2 2 0 / 2 6
- C 0 8 F 2 3 0 / 0 8
- J S T P l u s (J D r e a m I I I)