

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年10月15日(15.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/209286 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 33/06 (2006.01) *C04B 28/02* (2006.01)
C08L 101/08 (2006.01) *C04B 28/04* (2006.01)
C04B 16/06 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
C04B 24/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/015835

(22) 国際出願日: 2020年4月8日(08.04.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-075566 2019年4月11日(11.04.2019) JP
特願 2019-075567 2019年4月11日(11.04.2019) JP

(71) 出願人: 花王株式会社(**KAO CORPORATION**)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場
町一丁目14番10号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 橋本 淳史 (**HASHIMOTO Atsushi**);
〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334
花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 川
上 博行(**KAWAKAMI Hiroyuki**); 〒6408580 和
歌山県和歌山市湊1334 花王株式会
社研究所内 Wakayama (JP).

(74) 代理人: 古谷 聡 (**FURUYA Satoshi**); 〒1030007
東京都中央区日本橋浜町2-17-
8、6 F Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: PRECAST MOLDING METHOD

(54) 発明の名称: プレキャスト成形方法

(57) Abstract: To provide a precast molding method which can impart good fluidity to a hydraulic composition having a low fluidity (slump value), particularly a hydraulic composition mixed with fibers, when vibration is applied by a vibrator, and improve the aesthetics of the surface of a cured body of the hydraulic composition. Provided is a precast molding method in which component (A) and component (C) which are disclosed below, hydraulic powder, and water are mixed to produce a hydraulic composition, and the hydraulic composition is filled in a mold and vibration-molded. Component (A) is an alkali-thickening polymer. Component (C) is a copolymer including, as constituent monomers: a specific monomer (1c) having an average added mole number of 1-300 of a group selected from among an ethyleneoxy group and a propyleneoxy group; and a specific monomer (2c) such as methacrylic acid and acrylic acid (2c).

(57) 要約: 流動性(スランプ値)の小さい水硬性組成物、特に繊維を配合した水硬性組成物において、振動機で振動を与えた際に良好な流動性を付与すると共に、水硬性組成物の硬化体の表面美観を向上させることができる、プレキャスト成形方法の提供。下記の(A)成分、(C)成分、水硬性粉体、及び水を混合して水硬性組成物を製造し、該水硬性組成物を型枠に充填して振動成形する、プレキャスト成形方法。(A)成分: アルカリ増粘型ポリマー (C)成分: エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基を平均付加モル数が1以上300以下有する特定の単量体(1c)とメタクリル酸、アクリル酸等の特定の単量体(2c)とを構成単量体として含む共重合体

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：プレキャスト成形方法

技術分野

[0001] 本発明は、プレキャスト成形方法、水硬性組成物用混和剤及びその製造方法、並びに水硬性組成物に関する。

[0002] 背景技術

コンクリート製品を製造する際、水硬性組成物を型枠内に充填するために振動機（バイブレーター）を使用する場合がある。型枠内に充填された水硬性組成物に、適当な振動を与えることにより、水硬性組成物が型枠の隅々まで充填され、且つ運搬、投入時に取り込まれた空気を追い出し、強度、水密性、耐久性に優れるコンクリート製品を製造できるとされている。通常、水硬性組成物の流動性（スランプ値）が小さくなるほど、振動容量を多く必要とし、振動時間の延長により製造コスト増や騒音の問題が生じる。また、ブリーディングによる水路の発生等により、コンクリート製品の表面美観が低下する問題も生じる。さらに、耐火性や剥離・剥落防止を目的に繊維を配合する場合があるが、水硬性組成物中に繊維を加えると、繊維が水硬性組成物の流動性を低下させる傾向があることが知られている。

[0003] 特開２００８－１８４３４４号公報には、高流動コンクリート又はモルタルを得るため、ポリサッカライドガムとセメント減水剤とを使用するにあたり、ポリサッカライドガムをセメント減水剤溶液に完全に溶解させたことを特徴とする、高流動性の自己充填性コンクリートやモルタルを製造するために添加する、分離抵抗性に優れたコンクリート混和剤又はモルタル混和剤が開示されている。

[0004] 特開２０１７－２０６３９３号公報には、（Ａ）成分としてアルカリ増粘型ポリマー、及び（Ｂ）成分としてエチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基を有する特定の単量体（１ｂ）とメタクリル酸、アクリル酸等の特定の単量体（２ｂ）とを構成単量体として含み、構成単量体中の単量体（１ｂ）と単量体（２ｂ）の合計量が９０質量％以上１００質量％以下

である共重合体を含有する、水硬性組成物に優れた流動性と材料分離抵抗性を付与でき、且つより優れた貯蔵安定性を有する 1 剤型の水硬性組成物用混和剤が開示されている。

[0005] 特開 2001-89212 号公報には、カルボキシル基を含有する単量体を構成成分とする特定の共重合体 (1) と、カルボキシル基を有する重合性単量体と (メタ) アクリル酸エステルとを共重合して得られる特定の共重合体 (2) とを、所定条件で含有するセメント混和液剤が開示されている。

[0006] 発明の概要

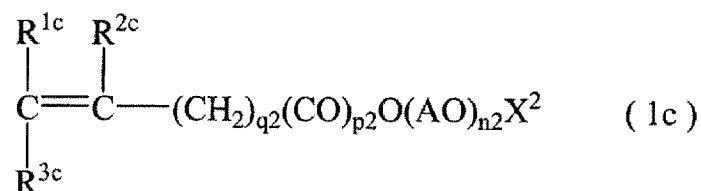
本発明は、流動性（スランプ値）の小さい水硬性組成物、特に繊維を配合した水硬性組成物において、振動機で振動を与えた際に良好な流動性を付与すると共に、水硬性組成物の硬化体の表面美観を向上させることができる、プレキャスト成形方法、水硬性組成物用混和剤及びその製造方法、並びに該混和剤を含有する水硬性組成物を提供する。

[0007] 本発明は、下記の (A) 成分、(C) 成分、水硬性粉体、及び水を混合して水硬性組成物を製造し、該水硬性組成物を型枠に充填して振動成形する、プレキャスト成形方法に関する。

(A) 成分：アルカリ増粘型ポリマー

(C) 成分：下記一般式 (1c) で示される単量体 (1c) と下記一般式 (2c) で示される単量体 (2c) とを構成単量体として含む共重合体

[0008] [化1]



[0009] [式中、

R^{1c} 、 R^{2c} ：同一でも異なっても良く、水素原子又はメチル基

R^{3c} ：水素原子又は $-\text{COO}(\text{AO})_{n2}\text{X}^2$

X^2 : 水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基

AO : エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基

n^2 : AO の平均付加モル数であり、 p^2 が 1 のとき 1 以上 100 以下の数、 p^2 が 0 のとき 1 以上 300 以下の数

q^2 : 0 以上 2 以下の数

p^2 : 0 又は 1 の数

を示す。]

[0010] [化2]



[0011] [式中、

R^{4c} 、 R^{5c} 、 R^{6c} : 同一でも異なっても良く、水素原子、メチル基又は $(CH_2)_{r^2}COOM^{2c}$ であり、 $(CH_2)_{r^2}COOM^{2c}$ は、 $COOM^{1c}$ 又は他の $(CH_2)_{r^2}COOM^{2c}$ 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^{1c} 、 M^{2c} は存在しない。

M^{1c} 、 M^{2c} : 同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属 (1 / 2 原子)、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基

r^2 : 0 以上 2 以下の数

を示す。]

[0012] 本発明は、下記の (A) 成分、(B) 成分、(C 1) 成分を含有し、

(A) 成分の含有量と (B) 成分と (C 1) 成分の合計含有量との質量比 (A) / [(B) + (C 1)] が 0.01 以上 1.0 以下であり、

(B) 成分の含有量と (C 1) 成分の含有量との質量比 (B) / (C 1)

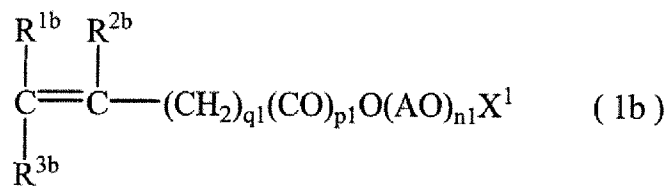
が 0.5 以上 10 以下である、

水硬性組成物用混和剤（以下、水硬性組成物用混和剤 1 という）に関する。

（A）成分：アルカリ増粘型ポリマー

（B）成分：下記一般式（1b）で示される単量体（1b）と下記一般式（2b）で示される単量体（2b）とを構成単量体として含む共重合体

[0013] [化3]



[0014] [式中、

R^{1b} 、 R^{2b} ：同一でも異なっても良く、水素原子又はメチル基

R^{3b} ：水素原子又は $-\text{COO}(\text{AO})_{n1}\text{X}^1$

X^1 ：水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基

AO ：エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基

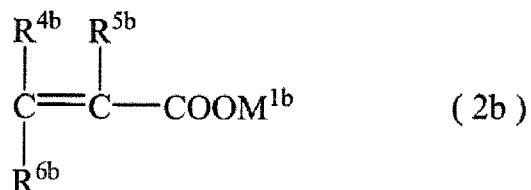
$n1$ ： AO の平均付加モル数であり、100 以上 300 以下の数

$q1$ ：0 以上 2 以下の数

$p1$ ：0 又は 1 の数

を示す。]

[0015] [化4]



[0016] [式中、

R^{4b} 、 R^{5b} 、 R^{6b} ：同一でも異なっても良く、水素原子、メチル基又は $(CH_2)_{r1}COOM^{2b}$ であり、 $(CH_2)_{r1}COOM^{2b}$ は、 $COOM^{1b}$ 又は他の $(CH_2)_{r1}COOM^{2b}$ 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^{1b} 、 M^{2b} は存在しない。

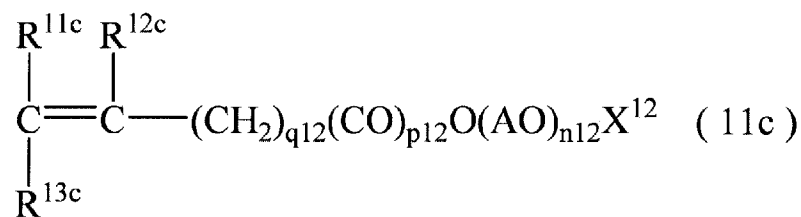
M^{1b} 、 M^{2b} ：同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（1 / 2 原子）、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基

$r1$ ：0 以上 2 以下の数

を示す。]

(C1) 成分：下記一般式 (11c) で示される単量体 (11c) と下記一般式 (12c) で示される単量体 (12c) とを構成単量体として含む共重合体

[0017] [化5]



[0018] [式中、

R^{11c} 、 R^{12c} ：同一でも異なっても良く、水素原子又はメチル基

R^{13c} ：水素原子又は $-COO(AO)_{n12}X^{12}$

X^{12} ：水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基

AO：エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基

$n12$ ：AOの平均付加モル数であり、5 以上 60 以下の数

$q12$ ：0 以上 2 以下の数

$p12$ ：0 又は 1 の数

を示す。]

[0019] [化6]



[0020] [式中、

R^{14c} 、 R^{15c} 、 R^{16c} ：同一でも異なっても良く、水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_{r12}\text{COOM}^{12c}$ であり、 $(\text{CH}_2)_{r12}\text{COOM}^{12c}$ は、 COOM^{11c} 又は他の $(\text{CH}_2)_{r12}\text{COOM}^{12c}$ 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^{11c} 、 M^{12c} は存在しない。

M^{11c} 、 M^{12c} ：同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（1／2原子）、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基

$r12$ ：0以上2以下の数

を示す。]

[0021] 本発明は、本発明の水硬性組成物用混和剤1、水硬性粉体、及び水を含有する水硬性組成物（以下、水硬性組成物1ともいう）に関する。

[0022] 本発明は、前記（A）成分と（B）成分と（C1）成分とを混合する、水硬性組成物用混和剤1の製造方法であって、

（A）成分の混合量と（B）成分と（C1）成分の合計混合量との質量比（A）／〔（B）＋（C1）〕が0.01以上1.0以下であり、

（B）成分の混合量と（C1）成分の混合量との質量比（B）／（C1）が0.5以上1.0以下である、

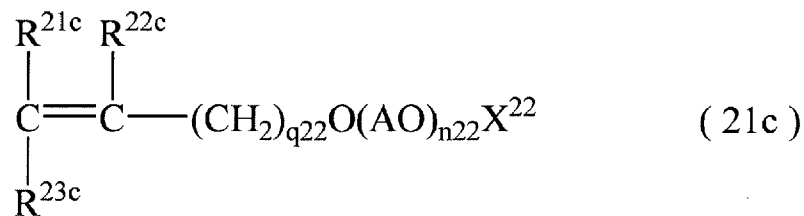
水硬性組成物用混和剤1の製造方法に関する。

[0023] 本発明は、次の（A）成分と（C2）成分とを含有する水硬性組成物用混和剤（以下、水硬性組成物用混和剤2ともいう）に関する。

(A) 成分：アルカリ増粘型ポリマー

(C 2) 成分：下記一般式 (2 1 c) で示される単量体 (2 1 c) と下記一般式 (2 2 c) で示される単量体 (2 2 c) とを構成単量体として含み、構成単量体中の単量体 (2 1 c) と単量体 (2 2 c) の合計量が 9 0 質量%以上 1 0 0 質量%以下である共重合体

[0024] [化7]



[式中、

R^{21c} 、 R^{22c} ：同一でも異なっても良く、水素原子又はメチル基

R^{23c} ：水素原子又は $-\text{COO}(\text{AO})_{n22}\text{X}^{22}$

X^{22} ：水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基

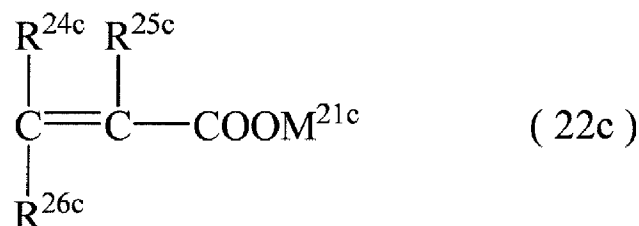
AO ：エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基

$n22$ ： AO の平均付加モル数であり、1 以上 1 0 0 以下の数

$q22$ ：0 以上 2 以下の数

を示す。]

[0025] [化8]



[0026] [式中、

R^{24c} 、 R^{25c} 、 R^{26c} ：同一でも異なっても良く、水素原子、メチ

ル基又は $(\text{CH}_2)_{r22}\text{COOM}^{22c}$ であり、 $(\text{CH}_2)_{r22}\text{COOM}^{22c}$ は、 COOM^{21c} 又は他の $(\text{CH}_2)_{r22}\text{COOM}^{22c}$ 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^{21c} 、 M^{22c} は存在しない。

M^{21c} 、 M^{22c} ：同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（1／2原子）、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基

$r22$ ：0以上2以下の数

を示す。]

[0027] 本発明は、前記本発明の水硬性組成物用混和剤2、水硬性粉体、及び水を含有する水硬性組成物（以下、水硬性組成物2ともいう）に関する。

[0028] 本発明によれば、流動性（スランプ値）の小さい水硬性組成物、特に繊維を配合した水硬性組成物において、振動機で振動を与えた際に良好な流動性を付与すると共に、水硬性組成物の硬化体の表面美観を向上させることができる、プレキャスト成形方法、水硬性組成物用混和剤及びその製造方法、並びに該混和剤を含有する水硬性組成物が提供される。

[0029] 発明を実施するための形態

〔水硬性組成物用混和剤1〕

<（A）成分>

（A）成分は、アルカリ増粘型ポリマーである。

アルカリ増粘型ポリマーとは、このポリマーが、アルカリ、例えば、セメントのアルカリに接触すると中和され、水に可溶性となって、該ポリマーと水とを含む混合物の粘性を上昇させる性質を有することをいう。例えば、アルカリ増粘型ポリマーは、該ポリマーと水とを含む混合物がpH9未満の混合物が、pH9以上で増粘するポリマーであってよい。ポリマーがアルカリ増粘型であるかどうかは、例えば、当該ポリマーと水とを含有する混合物のpH12.5での粘度が、pH9未満での粘度の2倍以上であることで確認できる。混合物におけるポリマーと水の割合は任意であり、pH及び粘度の

測定温度は20℃を選択できる。混合物は、水溶液、エマルション、スラリーが挙げられる。なお、粘度の測定方法としては、実施例に記載の方法が挙げられる。

[0030] (A) 成分のアルカリ増粘型ポリマーとしては、酸性基を含む不飽和化合物(1a)とエチレン性不飽和化合物(2a)とを構成単量体として含む共重合体が挙げられる。この共重合体は、構成単量体中の前記(1a)前記(2a)の合計量が、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%以下であり、100質量%であってもよい。

[0031] 酸性基を含む不飽和化合物(1a)の酸性基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基などが挙げられる。これらは、塩となってもよい。

[0032] 酸性基を含む不飽和化合物(1a)としては、不飽和カルボン酸(1a₁)が挙げられる。

不飽和カルボン酸(1a₁)としては、

アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、アコニット酸、及びクロトン酸等の不飽和カルボン酸、

無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸無水物、及び

イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノエチル等の不飽和カルボン半エステル、

などが挙げられる。

[0033] また、酸性基を含む不飽和化合物(1a)としては、

ビニルスルホン酸、メタリルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の不飽和スルホン酸、

リン酸-2-((メタ)アクリロイルオキシ)エチル、リン酸水素ビス[2-((メタ)アクリロイルオキシ)エチル]等の不飽和リン酸、

ビニルフェノール等の不飽和フェノール、

などが挙げられる。

[0034] 酸性基を含む不飽和化合物（1 a）としては、不飽和カルボン酸（1 a₁）が好ましい。不飽和カルボン酸（1 a₁）としては、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる単量体（1 a'）が好ましく、メタクリル酸がより好ましい。

[0035] エチレン性不飽和化合物（2 a）としては、（2 a₁）エチレン、（2 a₂）アクリロニトリルやメタクリロニトリル等のシアノビニル、（2 a₃）アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、及びアクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル、（2 a₄）メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、及びメタクリル酸グリシジル等のメタクリル酸エステル、（2 a₅）ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オクチル酸ビニル、ネオデカン酸ビニルエステル等の炭素数3以上18以下の脂肪族カルボン酸のビニルエステル、（2 a₆）メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテルモノマー、（2 a₇）アリルメタクリレート等の多官能性ビニルモノマー、（2 a₈）スチレン、ブタジエン等の不飽和炭化水素、及び、（2 a₉）アクリルアミド、メタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-ビニルピロリドン等の不飽和アミド化合物等が挙げられる。

なお、エチレン性不飽和化合物（2 a）からは、酸性基を含む化合物は除かれる。従って、酸性基を含む不飽和化合物（1 a）は、エチレン性不飽和化合物（2 a）には該当しない。

[0036] エチレン性不飽和化合物（2 a）としては、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから選ばれる単量体（2 a'）が好ましい。アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルはエステル部分の炭素数は、1以上8以下が好ましい。アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから選ばれる単量体（2 a'）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及びメタクリル酸エチルから選ばれる1種以上の単量体が好ましい。

[0037] （A）成分は、不飽和カルボン酸（1 a₁）と、エチレン性不飽和化合物（

2 a) とを構成単量体として含む共重合体が好ましい。

(A) 成分が、不飽和カルボン酸 (1 a₁) とエチレン性不飽和化合物 (2 a) の共重合体である場合、不飽和カルボン酸／エチレン性不飽和化合物の質量比は、良好なアルカリ増粘性が得られる観点から、好ましくは 0.05 以上、より好ましくは 0.2 以上、更により好ましくは 0.4 以上、そして、好ましくは 20 以下、より好ましくは 5 以下、さらにより好ましくは 2.5 以下である。この共重合体は、構成単量体中の不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物の合計量が、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%以下であり、100 質量%であってもよい。

不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物の重合方法としては、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、又は塊状重合等の方法が挙げられる。

[0038] (A) 成分は、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる単量体 (1 a') と、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから選ばれる単量体 (2 a') とを構成単量体として含む共重合体〔以下、共重合体 (A) という〕がより好ましい。

共重合体 (A) においても、単量体 (2 a') は、エステル部分の炭素数が 1 以上 8 以下であるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの単量体が好ましい。エステル部分の炭素数は、 $-C(O)-O-R^{1a}$ において (R^{1a} は炭化水素基)、 $-C(O)-O-$ の炭素を含む炭素数である。

共重合体 (A) は、混和剤の保存安定性の観点から、単量体 (1 a') と単量体 (2 a') の合計中、単量体 (1 a') の割合が、好ましくは 20 質量%以上、より好ましくは 30 質量%以上、更に好ましくは 35 質量%以上、そして、好ましくは 80 質量%以下、より好ましくは 70 質量%以下、更に好ましくは 55 質量%以下、より好ましくは 50 質量%以下、より更に好ましくは 47 質量%以下、より更に好ましくは 42 質量%以下である。

また、共重合体 (A) は、構成単量体中の単量体 (1 a') と単量体 (2 a') の合計量が好ましくは 60 質量%以上、より好ましくは 70 質量%以

上、更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは85質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上、そして、好ましくは100質量%以下であり、100質量%であってもよい。

[0039] (A)成分は、混和剤の保存安定性の観点から、重量平均分子量が、好ましくは100,000以上10,000,000以下である。(A)成分の重量平均分子量は、より好ましくは150,000以上、更に好ましくは200,000以上、より更に好ましくは250,000以上、より更に好ましくは300,000以上、より更に好ましくは500,000以上であり、そして、好ましくは8,000,000以下、より好ましくは5,000,000以下、より更に好ましくは3,000,000以下、より更に好ましくは2,000,000以下、より更に好ましくは1,700,000以下、より更に好ましくは1,200,000以下、より更に好ましくは700,000以下である。

[0040] (A)成分は、混和剤の保存安定性の観点から、数平均分子量が、好ましくは20,000以上、より好ましくは30,000以上、更に好ましくは35,000以上、より更に好ましくは40,000以上、より更に好ましくは80,000以上、そして、好ましくは8,000,000以下、より好ましくは5,000,000以下、より更に好ましくは2,000,000以下、より更に好ましくは1,000,000以下、より更に好ましくは500,000以下、より更に好ましくは300,000以下、より更に好ましくは250,000以下、より更に好ましくは200,000以下、より更に好ましくは180,000以下、より更に好ましくは170,000以下、より更に好ましくは165,000以下、より更に好ましくは150,000以下、より更に好ましくは100,000以下である。

[0041] (A)成分は、混和剤の保存安定性の観点から、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比が、 Mw/Mn で好ましくは1.1以上、より好ましくは2.0以上、更に好ましくは4.0以上、更により好ましくは5

、 0 以上、そして、好ましくは 10. 0 以下、より好ましくは 8. 0 以下、更に好ましくは 7. 0 以下である。

[0042] (A) 成分の重量平均分子量及び数平均分子量は、それぞれ、以下の条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定されたものである。

* GPC 条件

装置 : GPC (HLC-8320GPC) 東ソー株式会社製

カラム : TsKgel α -M+TsKgel α -M (東ソー株式会社製)

溶離液 : 60 mmol/L リン酸、50 mmol/L LiBr-DMF

流量 : 1.0 mL/min

カラム温度 : 40 °C

検出 : RI

サンプルサイズ : 1 mg/mL

標準物質 : ポリスチレン換算 (分子量既知の単分散ポリスチレン、分子量 : 590、3,600、30,000、96,400、929,000、8,420,000)

[0043] 本発明では、(A) 成分が前記共重合体 (A) であることが好ましい。本発明では、(A) 成分が、前記範囲の重量平均分子量を有する前記共重合体 (A) であることがより好ましい。

[0044] (A) 成分は、エマルジョンの形態で入手できる。(A) 成分を含有するエマルジョンを本発明の水硬性組成物用混和剤 1 の調製に用いてもよい。

[0045] < (B) 成分 >

(B) 成分は、前記一般式 (1b) で示される単量体 (1b) と前記一般式 (2b) で示される単量体 (2b) とを構成単量体として含む共重合体である。

一般式 (1b) 中、R^{1b} は、水素原子が好ましい。

一般式 (1b) 中、R^{2b} は、メチル基が好ましい。

一般式 (1b) 中、R^{3b} は、水素原子が好ましい。

一般式（１ｂ）中、 X^1 は、水素原子又はメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

一般式（１ｂ）中、 AO は、エチレンオキシ基が好ましい。 AO はエチレンオキシ基を含むことが好ましい。

一般式（１ｂ）中、 n^1 は、 AO の平均付加モル数であり、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の分散性の観点から、１００以上、好ましくは１０５以上、より好ましくは１１０以上、そして、３００以下、より好ましくは２５０以下、更に好ましくは１８０以下、より更に好ましくは１６０以下、より更に好ましくは１４０以下の数である。

一般式（１ｂ）中、 q^1 は、０が好ましい。

一般式（１ｂ）中、 p^1 は、１が好ましい。

[0046] 一般式（２ｂ）中、 R^{4b} は、水素原子が好ましい。

一般式（２ｂ）中、 R^{5b} は、メチル基が好ましい。

一般式（２ｂ）中、 R^{6b} は、水素原子が好ましい。

$(CH_2)_{r1}COOM^{2b}$ については、 $COOM^{1b}$ 又は他の $(CH_2)_{r1}COOM^{2b}$ 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^{1b} 、 M^{2b} は存在しない。

M^{1b} と M^{2b} は同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（１／２原子）、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基である。

M^{1b} 、 M^{2b} のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、及びアルケニル基は、それぞれ、炭素数１以上４以下が好ましい。

M^{1b} と M^{2b} は、同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（１／２原子）、アンモニウム基、又はアルキルアンモニウム基が好ましく、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（１／２原子）、又はアンモニウム基がより好ましく、水素原子、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属（１／２原子）が更に好ましく、水素原子、又はアルカリ

金属がより更に好ましい。

一般式(2b)中の $(CH_2)_{r1}COOM^{2b}$ の $r1$ は、1が好ましい。

[0047] (B)成分は、構成単量体中の単量体(1b)と単量体(2b)の合計量が、90質量%以上、好ましくは92質量%以上、より好ましくは95質量%以上、そして、100質量%以下である。この合計量は、100質量%であってもよい。

[0048] (B)成分は、単量体(1b)と単量体(2b)の合計中の単量体(2b)の割合が、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の分散性の観点から、好ましくは2質量%以上、より好ましくは4質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、更により好ましくは10質量%以下である。

[0049] (B)成分の重量平均分子量は、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の分散性の観点から、好ましくは20,000以上、より好ましくは30,000以上、更に好ましくは40,000以上、より更に好ましくは50,000以上、そして、好ましくは100,000以下、より好ましくは100,000未満、更に好ましくは70,000以下、より更に好ましくは60,000以下である。

[0050] (B)成分の数平均分子量は、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の分散性の観点から、好ましくは15,000以上、より好ましくは25,000以上、更に好ましくは35,000以上、そして、好ましくは80,000以下、より好ましくは50,000以下である。

[0051] (B)成分は、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の分散性の観点から、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比が、 M_w/M_n で好ましくは1.0以上、より好ましくは1.1以上、更に好ましくは1.2以上、そして、好ましくは7.0以下、より好ましくは4.5以下、更に好ましくは2.0以下である。

[0052] (B)成分の重量平均分子量及び数平均分子量は、それぞれ、以下の条件

のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定されたものである。

＊GPC条件

装置：GPC（HLC-8320GPC）東ソー株式会社製

カラム：G4000PWXL+G2500PWXL（東ソー株式会社製）

溶離液：0.2Mリン酸バッファー／CH₃CN=9／1

流量：1.0mL／min

カラム温度：40℃

検出：RI

サンプルサイズ：0.2mg／mL

標準物質：ポリエチレングリコール換算（分子量既知の単分散ポリエチレングリコール、分子量87,500、250,000、145,000、46,000、24,000）

[0053] <（C1）成分>

（C1）成分は、前記一般式（11c）で示される単量体（11c）と前記一般式（12c）で示される単量体（12c）とを構成単量体として含む共重合体である。

一般式（11c）中、R^{11c}は、水素原子が好ましい。

一般式（11c）中、R^{12c}は、メチル基が好ましい。

一般式（11c）中、R^{13c}は、水素原子が好ましい。

一般式（11c）中、X¹²は、水素原子又はメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

一般式（11c）中、AOは、エチレンオキシ基が好ましい。AOはエチレンオキシ基を含むことが好ましい。

一般式（1c）中、n₁₂は、AOの平均付加モル数であり、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の分散性の観点から、5以上、好ましくは10以上、より好ましくは15以上、そして、60以下、好ましくは55以下、より好ましくは50以下、更に好ましくは45以下の数である。

一般式 (11c) 中、 q_{12} は、0 が好ましい。

一般式 (11c) 中、 p_{12} は、1 が好ましい。

[0054] 一般式 (12c) 中、 R^{14c} は、水素原子が好ましい。

一般式 (12c) 中、 R^{15c} は、メチル基が好ましい。

一般式 (12c) 中、 R^{16c} は、水素原子が好ましい。

$(CH_2)_{r_{12}}COOM^{12c}$ については、 $COOM^{11c}$ 又は他の $(CH_2)_{r_{12}}COOM^{12c}$ 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^{11c} 、 M^{12c} は存在しない。

M^{11c} と M^{12c} は同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属 (1/2 原子)、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基である。

M^{11c} 、 M^{12c} のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、及びアルケニル基は、それぞれ、炭素数 1 以上 4 以下が好ましい。

M^{11c} と M^{12c} は、同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属 (1/2 原子)、アンモニウム基、又はアルキルアンモニウム基が好ましく、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属 (1/2 原子)、又はアンモニウム基がより好ましく、水素原子、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属 (1/2 原子) が更に好ましく、水素原子、又はアルカリ金属がより更に好ましい。

一般式 (12c) 中の $(CH_2)_{r_{12}}COOM^{12c}$ の r_{12} は、1 が好ましい。

[0055] (C1) 成分は、構成単量体中の単量体 (11c) と単量体 (12c) の合計量が、90 質量%以上、好ましくは 92 質量%以上、より好ましくは 95 質量%以上、そして、100 質量%以下である。この合計量は、100 質量%であってもよい。

[0056] (C1) 成分は、単量体 (11c) と単量体 (12c) の合計中の単量体 (12c) の割合が、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の分散性観点

から、好ましくは2質量%以上、より好ましくは4質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、更により好ましくは10質量%以下である。

[0057] (C1) 成分の重量平均分子量は、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の分散性の観点から、好ましくは20,000以上、より好ましくは30,000以上、更に好ましくは40,000以上、より更に好ましくは50,000以上、そして、好ましくは100,000以下、より好ましくは100,000未満、更に好ましくは70,000以下、より更に好ましくは60,000以下である。

[0058] (C1) 成分の数平均分子量は、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の分散性の観点から、好ましくは15,000以上、より好ましくは25,000以上、更に好ましくは35,000以上、そして、好ましくは80,000以下、より好ましくは50,000以下である。

[0059] (C1) 成分は、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の分散性の観点から、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比が、 Mw/Mn で好ましくは1.0以上、より好ましくは1.1以上、更に好ましくは1.2以上、そして、好ましくは7.0以下、より好ましくは4.5以下、更に好ましくは2.0以下である。

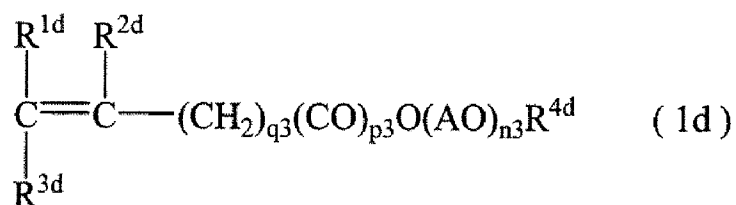
[0060] (C1) 成分の重量平均分子量及び数平均分子量は、それぞれ、(B)成分に記載の条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定されたものである。

[0061] <組成等>

本発明の水硬性組成物用混和剤1は、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の加振流動性の観点から、(A)成分を、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1.0質量%以上、そして、好ましくは15.0質量%以下、より好ましくは12.0質量%以下、更に好ましくは10.0質量%以下含有する。

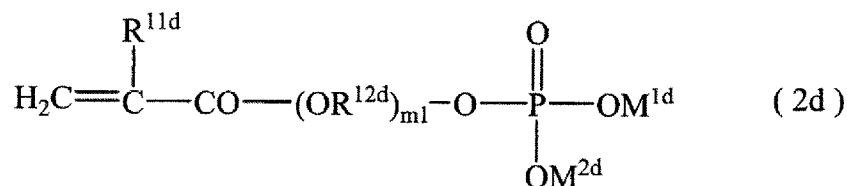
- [0062] 本発明の水硬性組成物用混和剤 1 は、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の分散性の観点から、(B) 成分を、好ましくは 1.0 質量%以上、より好ましくは 2.0 質量%以上、更に好ましくは 3.0 質量%以上、そして、好ましくは 5.0 質量%以下、より好ましくは 4.0 質量%以下、更に好ましくは 3.0 質量%以下含有する。
- [0063] 本発明の水硬性組成物用混和剤 1 は、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の分散性の観点から、(C 1) 成分を、好ましくは 1.0 質量%以上、より好ましくは 1.5 質量%以上、更に好ましくは 2.0 質量%以上、そして、好ましくは 2.0 質量%以下、より好ましくは 1.8 質量%以下、更に好ましくは 1.6 質量%以下含有する。
- [0064] 本発明の水硬性組成物用混和剤 1 において、(B) 成分の含有量と (C 1) 成分の含有量との質量比 $(B) / (C 1)$ は、相溶性および混和剤の保存安定性の観点から、0.50 以上、好ましくは 0.55 以上、より好ましくは 0.60 以上、そして、1.0 以下、好ましくは 0.9 以下、より好ましくは 0.8 以下である。
- [0065] 本発明の水硬性組成物用混和剤 1 において、(A) 成分の含有量と (B) 成分と (C 1) 成分の合計含有量との質量比 $(A) / [(B) + (C 1)]$ は、相溶性および混和剤の保存安定性の観点から、0.01 以上、好ましくは 0.03 以上、より好ましくは 0.05 以上、そして、1.0 以下、好ましくは 0.8 以下、より好ましくは 0.7 以下、更に好ましくは 0.60 以下、より更に好ましくは 0.55 以下である。
- [0066] 本発明の水硬性組成物用混和剤 1 は、水硬性組成物の分散性の観点から、(D) 成分として、リン酸エステル系分散剤を含有することが好ましい。
- [0067] (D) 成分としては、下記一般式 (1 d) で表される単量体 (1 d) と、下記一般式 (2 d) で表される単量体 (2 d) と、下記一般式 (3 d) で表される単量体 (3 d) とを構成単量体として含む共重合体が好ましい。
- [0068]

[化9]



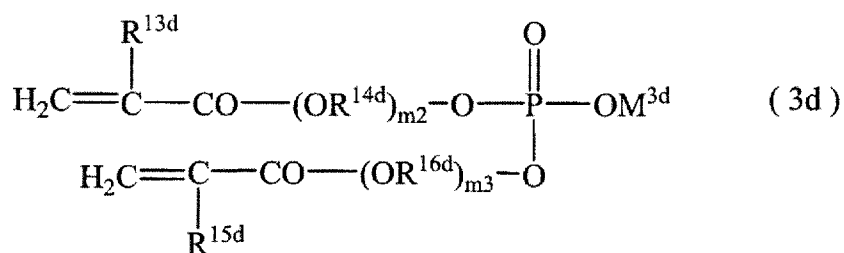
[0069] [式中、 R^{1d} 、 R^{2d} は、それぞれ水素原子又はメチル基、 R^{3d} は水素原子又は $-(\text{CH}_2)_{q3}(\text{CO})_{p3}\text{O}(\text{AO})_{n3}\text{R}^{4d}$ 、 AO は炭素数2以上4以下のオキシアルキレン基又はオキスチレン基、 $p3$ は0又は1の数、 $q3$ は0以上2以下の数、 $n3$ は AO の平均付加モル数であり、10以上150以下の数、 R^{4d} は水素原子又は炭素数1以上18以下のアルキル基を表す。]

[0070] [化10]



[0071] [式中、 R^{11d} は水素原子又はメチル基、 R^{12d} は炭素数2以上12以下のアルキレン基、 $m1$ は1以上30以下の数、 M^{1d} 、 M^{2d} はそれぞれ水素原子、アルカリ金属又はアルカリ土類金属（1／2原子）を表す。]

[0072] [化11]



[0073] [式中、 R^{13d} 、 R^{15d} は、それぞれ水素原子又はメチル基、 R^{14d} 、 R^{16d}

は、それぞれ炭素数2以上12以下のアルキレン基、 m_2 、 m_3 は、それぞれ1以上30以下の数、 M^{3d} は水素原子、アルカリ金属又はアルカリ土類金属（1／2原子）を表す。]

[0074] 単量体（1d）において、一般式（1d）中の R^{1d} 、 R^{2d} は、それぞれ水素原子又はメチル基である。 R^{3d} は、水素原子又は $-(CH_2)_{q_3}(CO)_{p_3}O(AO)_{n_3}R^{4d}$ であり、水素原子が好ましい。 R^{4d} は水素原子又は炭素数1以上18以下のアルキル基であり、更に炭素数12以下、更に4以下のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基が好ましく、更にメチル基が好ましい。 p が0の場合、AO（オキシアルキレン基）は、 $(CH_2)_{q_3}$ とエーテル結合、 p_3 が1の場合はエステル結合をする。 q_3 は0以上2以下であり、好ましくは0又は1であり、更に好ましくは0である。AOは炭素数2以上4以下のオキシアルキレン基、又はオキスチレン基であり、AOは炭素数2以上4以下のオキシアルキレン基が好ましく、エチレンオキシ基（以下、EO基）を含むことがより好ましい。

[0075] n_3 はAOの平均付加モル数であり、水硬性組成物の分散性の観点から、好ましくは10以上、より好ましくは15以上、更に好ましくは20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120以下、より更に好ましくは100以下、より更に好ましくは80以下、より更に好ましくは60以下、より更に好ましくは40以下の数である。また、平均 n_3 個の繰り返し単位中にAOが異なるもので、ランダム付加又はブロック付加又はこれらの混在を含むものであっても良い。AOは、EO基が70モル%以上、更に80モル%以上、更に90モル%以上、更に全AO基がEO基であることが好ましい。例えばAOは、EO以外にもプロピレンオキシ等を含むこともできる。

[0076] 単量体（1d）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炭素数2以上、4以下のアルキレンオキシド付加物が好ましく用いられる。なお、（メタ）アクリル酸は、アクリル酸及び／又はメタクリル酸の意味であり、（メタ）アリルは、アリル及び／又はメタリルの意味である（以下同様）。

[0077] 単量体（1 d）としては、好ましくはアルコキシ、より好ましくは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。具体的には、 ω -メトキシポリオキシアルキレンメタクリル酸エステル、 ω -メトキシポリオキシアルキレンアクリル酸エステル等を挙げることができ、 ω -メトキシポリオキシアルキレンメタクリル酸エステルがより好ましい。 ω -メトキシポリオキシエチレンメタクリル酸エステルが更に好ましい。

[0078] 単量体（2 d）は、一般式（2 d）において、 R^{11d} は水素原子又はメチル基であり、 R^{12d} は炭素数2以上12以下のアルキレン基である。 m_1 は1以上30以下の数であり、 M^{1d} 、 M^{2d} はそれぞれ水素原子、アルカリ金属又はアルカリ土類金属（1／2原子）である。一般式（2 d）中の m_1 は20以下が好ましく、10以下がより好ましく、5以下が更に好ましい。

[0079] 単量体（2 d）としては、有機ヒドロキシ化合物のリン酸モノエステルが挙げられる。具体的には、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートアシッドリン酸エステル等が挙げられる。更に、リン酸モノー〔（2-ヒドロキシエチル）メタクリル酸〕エステル、及びリン酸モノー〔（2-ヒドロキシエチル）アクリル酸エステル〕から選ばれる化合物が挙げられる。中でも、製造の容易さ及び製造物の品質安定性の観点から、リン酸モノー〔（2-ヒドロキシエチル）メタクリル酸〕エステルが好ましい。また、これらの化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩などであっても良い。

[0080] 単量体（3 d）は、一般式（3 d）において、 R^{13d} 、 R^{15d} は、それぞれ水素原子又はメチル基であり、 R^{14d} 、 R^{16d} は、それぞれ炭素数2以上12

以下のアルキレン基である。m₂、m₃は、それぞれ1以上30以下の数であり、M^{3d}は水素原子、アルカリ金属又はアルカリ土類金属（1／2原子）である。一般式（3d）中のm₂、m₃は、それぞれ20以下が好ましく、10以下がより好ましく、5以下が更に好ましい。

[0081] 単量体（3d）としては、有機ヒドロキシ化合物のリン酸ジエステルが挙げられる。具体的には、ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートアシッドリン酸ジエステル等が挙げられる。更に、リン酸ジ－〔（2－ヒドロキシエチル）メタクリル酸〕エステル、及びリン酸ジ－〔（2－ヒドロキシエチル）アクリル酸〕エステルから選ばれる化合物が挙げられる。中でも、製造の容易さ及び製造物の品質安定性の観点から、リン酸ジ－〔（2－ヒドロキシエチル）メタクリル酸〕エステルが好ましい。また、これらの化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩などであっても良い。

[0082] 単量体（1d）と単量体（2d）と単量体（3d）とを構成単量体として含む共重合体において、構成単量体中の単量体（1d）の割合は、好ましくは45質量%以上、より好ましくは55質量%以上、更に好ましくは70質量%以上、そして、好ましくは85質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは75質量%以下、より更に好ましくは73質量%以下である。

[0083] 単量体（1d）と単量体（2d）と単量体（3d）とを構成単量体として含む共重合体において、構成単量体中の単量体（2d）と単量体（3d）の合計割合は、好ましくは14.5質量%以上、より好ましくは15.0質量%以上、更に好ましくは25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、更に好ましくは30質量%以下である。

[0084] 単量体（1d）と単量体（2d）と単量体（3d）とを構成単量体として含む共重合体において、構成単量体中の単量体（1d）と単量体（2d）と単量体（3d）の合計の割合は、好ましくは80質量%以上、より好ましく

は90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、そして、好ましくは100質量%以下、より好ましくは98.5質量%以下、更に好ましくは98.3質量%以下である。

[0085] (D)成分のリン酸エステル系分散剤、更に単量体(1d)と単量体(2d)と単量体(3d)とを構成単量体として含む共重合体の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは25,000以上、より好ましくは30,000以上、更に好ましくは35,000以上、より更に好ましくは40,000以上、より更に好ましくは50,000以上、より更に好ましくは80,000以上、そして、好ましくは100,000以下、より好ましくは85,000以下、更に好ましくは81,000以下である。

[0086] (D)成分のリン酸エステル系分散剤、更に単量体(1d)と単量体(2d)と単量体(3d)とを構成単量体として含む共重合体は、前述のMwを有し、かつMw/Mnが1.0~2.6であることが好ましい。ここで、Mnは数平均分子量である。

[0087] (D)成分のリン酸エステル系分散剤、更に単量体(1d)と単量体(2d)と単量体(3d)とを構成単量体として含む共重合体のMw及びMnは、下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法で測定されたものである。

[0088] [GPC条件]

カラム：G4000PWXL+G2500PWXL(東ソー)

溶離液：0.2Mリン酸バッファー/CH₃CN=9/1

流量：1.0mL/min

カラム温度：40℃

検出：RI

サンプルサイズ：0.5mg/mL

検量線作成用標準物質：ポリエチレングリコール換算(重量平均分子量258,000、185,000、101,000、21,000、12,600、6,450、1,420)

[0089] (D)成分の単量体(1d)と単量体(2d)と単量体(3d)とを構成

単量体として含む共重合体は、例えば特開 2 0 1 5 — 1 1 3 2 4 8 号公報に記載の方法で製造することができる。

[0090] 本発明の水硬性組成物用混和剤 1 は、水硬性組成物の分散性の観点から、(D) 成分を、好ましくは 1. 0 質量%以上、より好ましくは 2. 0 質量%以上、更に好ましくは 3. 0 質量%以上、そして、好ましくは 3 0 質量%以下、より好ましくは 2 5 質量%以下、更に好ましくは 2 0 質量%以下含有する。

[0091] 本発明の水硬性組成物用混和剤 1 は、水を含有することが好ましい。本発明により、(A) 成分、(B) 成分、(C 1) 成分、及び水を含有し、(A) 成分の含有量と (B) 成分と (C 1) 成分の合計含有量との質量比 $(A) / [(B) + (C 1)]$ が 0. 0 1 以上 1. 0 以下であり、(B) 成分の含有量と (C 1) 成分の含有量との質量比 $(B) / (C 1)$ が 0. 5 以上 1 0 以下である、水硬性組成物用混和剤 1 が提供される。また本発明により、(A) 成分、(B) 成分、(C 1) 成分、(D) 成分、及び水を含有し、(A) 成分の含有量と (B) 成分と (C 1) 成分の合計含有量との質量比 $(A) / [(B) + (C 1)]$ が 0. 0 1 以上 1. 0 以下であり、(B) 成分の含有量と (C 1) 成分の含有量との質量比 $(B) / (C 1)$ が 0. 5 以上 1 0 以下である、水硬性組成物用混和剤 1 が提供される。本発明の水硬性組成物用混和剤 1 は、水を、好ましくは 4 0 質量%以上、より好ましくは 5 0 質量%以上、更に好ましくは 6 0 質量%以上、そして、好ましくは 9 5 質量%以下、より好ましくは 9 0 質量%以下、更に好ましくは 8 5 質量%以下含有する。

[0092] 本発明の水硬性組成物用混和剤 1 では、水を含有する場合、2 0 °C の pH が、好ましくは 4. 0 以上、より好ましくは 5. 0 以上、そして、好ましくは 1 0. 0 以下、より好ましくは 9. 0 以下である。

[0093] 本発明の水硬性組成物用混和剤 1 では、水を含有する場合、2 0 °C の粘度が、ハンドリング性の観点から、好ましくは 1 0 m P a · s 以上、より好ましくは 2 0 m P a · s 以上、そして、好ましくは 1, 0 0 0 m P a · s 以下

、より好ましくは500 mPa・s以下である。ここで、水硬性組成物用混和剤1の粘度はB型回転粘度計により測定できる。

[0094] 本発明の水硬性組成物用混和剤1は、任意成分として、消泡剤、防腐剤、水硬性組成物早強成分、硬化促進剤、硬化遅延剤、AE剤、防水剤、収縮低減剤、防錆剤、ひび割れ低減剤、pH調整剤、その他界面活性剤（（A）成分～（D）成分を除く）を含有することができる。本発明の水硬性組成物用混和剤1は、繊維を含む水硬性組成物に対しても優れた流動性と硬化体の表面美観を与えることができる。従って、本発明の水硬性組成物用混和剤1は、例えば、繊維補強コンクリート用として好適である。

[0095] [水硬性組成物用混和剤1の製造方法]

本発明は、（A）成分と、（B）成分と、（C1）成分とを混合する、水硬性組成物用混和剤1の製造方法であって、（A）成分の混合量と（B）成分と（C1）成分の合計混合量との質量比 $(A) / [(B) + (C1)]$ が0.01以上1.0以下であり、（B）成分の混合量と（C1）成分の混合量との質量比 $(B) / (C1)$ が0.5以上1.0以下である、水硬性組成物用混和剤1の製造方法に関する。

また本発明は、（A）成分と、（B）成分と、（C1）成分と、水とを混合する、水硬性組成物用混和剤1の製造方法であって、（A）成分の混合量と（B）成分と（C1）成分の合計混合量との質量比 $(A) / [(B) + (C1)]$ が0.01以上1.0以下であり、（B）成分の混合量と（C1）成分の混合量との質量比 $(B) / (C1)$ が0.5以上1.0以下である、水硬性組成物用混和剤の製造方法に関する。

また本発明は、（A）成分と、（B）成分と、（C1）成分と、（D）成分と、水とを混合する、水硬性組成物用混和剤1の製造方法であって、（A）成分の混合量と（B）成分と（C1）成分の合計混合量との質量比 $(A) / [(B) + (C1)]$ が0.01以上1.0以下であり、（B）成分の混合量と（C1）成分の混合量との質量比 $(B) / (C1)$ が0.5以上1.0以下である、水硬性組成物用混和剤1の製造方法に関する。

[0096] 本発明の水硬性組成物用混和剤 1 の製造方法は、本発明の水硬性組成物用混和剤 1 で記載した態様を適宜適用することができる。

(A) 成分、(B) 成分、(C 1) 成分、任意成分の (D) 成分は、本発明の水硬性組成物用混和剤 1 で記載した態様と同じである。

本発明の水硬性組成物用混和剤 1 の製造方法において、(A) 成分、(B) 成分、(C 1) 成分、及び (D) 成分の混合量、並びに質量比 $(B) / (C 1)$ 、質量比 $(A) / [(B) + (C 1)]$ は、本発明の水硬性組成物用混和剤 1 に記載の各成分の含有量を混合量に置き換えて適用することができる。

[0097] 本発明の水硬性組成物用混和剤 1 の製造方法において、(A) 成分は、水を分散媒としたエマルションの形態で混合することが好ましい。すなわち、本発明の水硬性組成物用混和剤 1 の製造方法において、(A) 成分は、(A) 成分を含むエマルションとして混合することが好ましい。

[0098] 本発明の水硬性組成物用混和剤 1 の製造方法において、相溶性および混和剤の保存安定性の観点から、(A) 成分と (B) 成分を混合して、次いで該混合物に (C 1) 成分を混合することが好ましい。

[0099] [水硬性組成物 1]

本発明は、上記本発明の水硬性組成物用混和剤 1、水硬性粉体、及び水を含む水硬性組成物に関する。すなわち、本発明は、(A) 成分、(B) 成分、(C 1) 成分、水硬性粉体、及び水を含む水硬性組成物であって、(A) 成分の含有量と (B) 成分と (C 1) 成分の合計含有量との質量比 $(A) / [(B) + (C 1)]$ が 0.01 以上 1.0 以下であり、(B) 成分の含有量と (C 1) 成分の含有量との質量比 $(B) / (C 1)$ が 0.5 以上 10 以下である、水硬性組成物（以下、水硬性組成物 1 ともいう）に関する。

また本発明は、水硬性組成物 1 として、(A) 成分、(B) 成分、(C 1) 成分、(D) 成分、水硬性粉体、及び水を含む水硬性組成物であって、(A) 成分の含有量と (B) 成分と (C 1) 成分の合計含有量との質量比 $(A) / [(B) + (C 1)]$ が 0.01 以上 1.0 以下であり、(B) 成分の

含有量と（C 1）成分の含有量との質量比（B）／（C 1）が0.5以上10以下である、水硬性組成物に関する。

[0100] 本発明の水硬性組成物1は、本発明の水硬性組成物用混和剤1で記載した態様を適宜適用することができる。

（A）成分、（B）成分、（C 1）成分、任意成分の（D）成分は、本発明の水硬性組成物用混和剤1で記載した態様と同じである。

[0101] 本発明の水硬性組成物1に使用される水硬性粉体とは、水と混合することで硬化する粉体であり、例えば、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、超早強ポルトランドセメント、耐硫酸塩ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメント、白色ポルトランドセメント、エコセメント（例えばJIS R 5214等）が挙げられる。これらの中でも、水硬性組成物の必要な強度に達するまでの時間を短縮する観点から、早強ポルトランドセメント、普通ポルトランドセメント、耐硫酸性ポルトランドセメント及び白色ポルトランドセメントから選ばれるセメントが好ましく、早強ポルトランドセメント、及び普通ポルトランドセメントから選ばれるセメントがより好ましい。

[0102] また、水硬性粉体には、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム、無水石膏等が含まれてよく、また、非水硬性の石灰石微粉末等が含まれていてもよい。水硬性粉体として、セメントと高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム等とが混合された高炉セメントやフライアッシュセメント、シリカヒュームセメントを用いてもよい。

また、水硬性粉体は、セメント又はセメントとベントナイトとの混合粉末が挙げられる。

[0103] 本発明の水硬性組成物1は、（A）成分を、水硬性粉体100質量部に対して、水硬性組成物の粘度発現性の観点から、好ましくは0.005質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上、更に好ましくは0.02質量部以上、そして、好ましくは1.0質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下、更に好ましくは0.25質量部以下含有する。

- [0104] 本発明の水硬性組成物 1 は、(B) 成分を、水硬性粉体 100 質量部に対して、水硬性組成物の分散性および加振流動性の観点から、好ましくは 0.01 質量部以上、より好ましくは 0.02 質量部以上、更に好ましくは 0.03 質量部以上、そして、好ましくは 2.0 質量部以下、より好ましくは 1.0 質量部以下、更に好ましくは 0.5 質量部以下含有する。
- [0105] 本発明の水硬性組成物 1 は、(C1) 成分を、水硬性粉体 100 質量部に対して、水硬性組成物の分散性および加振流動性の観点から、好ましくは 0.01 質量部以上、より好ましくは 0.02 質量部以上、更に好ましくは 0.03 質量部以上、そして、好ましくは 2.0 質量部以下、より好ましくは 1.0 質量部以下、更に好ましくは 0.5 質量部以下含有する。
- [0106] 本発明の水硬性組成物 1 において、(B) 成分の含有量と (C1) 成分の含有量との質量比 $(B) / (C1)$ は、水硬性組成物の分散性および加振流動性の観点から、0.50 以上、好ましくは 0.55 以上、より好ましくは 0.60 以上、そして、1.0 以下、好ましくは 0.9 以下、より好ましくは 0.8 以下である。
- [0107] 本発明の水硬性組成物 1 において、(A) 成分の含有量と (B) 成分と (C1) 成分の合計含有量との質量比 $(A) / [(B) + (C1)]$ は、水硬性組成物の加振流動性の観点から、0.01 以上、好ましくは 0.03 以上、より好ましくは 0.05 以上、そして、1.0 以下、好ましくは 0.8 以下、より好ましくは 0.7 以下、更に好ましくは 0.60 以下、より更に好ましくは 0.55 以下である。
- [0108] 本発明の水硬性組成物 1 は、(D) 成分を含有する場合、(D) 成分を、水硬性粉体 100 質量部に対して、水硬性組成物の分散性および粘性の観点から、好ましくは 0.01 質量部以上、より好ましくは 0.02 質量部以上、更に好ましくは 0.03 質量部以上、そして、好ましくは 2.0 質量部以下、より好ましくは 1.0 質量部以下、更に好ましくは 0.5 質量部以下含有する。
- [0109] 本発明の水硬性組成物 1 は、水／水硬性粉体比 (W/C) が、強度発現お

よび水硬性組成物の成形性の観点から、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25質量%以上、そして、好ましくは100質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは50質量%以下となるように、水と水硬性粉体を混合する。

ここで、水／水硬性粉体比（W／C）は、水硬性組成物中の水と粉体の質量百分率（質量%）であり、水／粉体×100で算出される。

なお、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他の質量部などにおいても同様である。

[0110] 本発明の水硬性組成物1は、長期強度発現性、水密性向上および、アルカリシリカ反応（ASR）の抑制の観点から、高炉スラグ微粉末及び／または、フライアッシュを含有することができる。これらの粉体は、セメントに対し、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上、置き換えることが好ましい。そして、初期強度発現性の観点から、好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下、更に好ましくは50質量%以下とすることが好ましい。

[0111] 本発明の水硬性組成物1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、これらの砕

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。

[0112] 本発明の水硬性組成物 1 は、スランプが好ましくは 12 cm 以下である。スランプは、水硬性組成物のコンシステンシーやワーカビリティを定量的に評価する物性値の一つである。本発明では、水硬性組成物 1 のスランプは「JIS A 1101」に記載された測定方法で測定された値をいう。本発明の水硬性組成物 1 は、スランプが、より好ましくは 8 cm 以下である。なお、スランプの下限値は 1 cm 以上とすることができる。この範囲のスランプは、例えばプレキャストコンクリートで好ましい。

[0113] 水硬性組成物 1 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 1 m³ 中の粗骨材の容積（空隙を含む）の割合である。

また、水硬性組成物 1 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 500 kg/m³ 以上、より好ましくは 600 kg/m³ 以上、更に好ましくは 700 kg/m³ 以上であり、そして、好ましくは 1000 kg/m³ 以下、より好ましくは 900 kg/m³ 以下である。

水硬性組成物 1 がモルタルの場合、細骨材の使用量は、好ましくは 800 kg/m³ 以上、より好ましくは 900 kg/m³ 以上、更に好ましくは 1000 kg/m³ 以上であり、そして、好ましくは 2000 kg/m³ 以下、より好ましくは 1800 kg/m³ 以下、更に好ましくは 1700 kg/m³ 以下である。

[0114] 本発明の水硬性組成物 1 は、本発明の水硬性組成物 1 から得られる硬化体の爆裂防止、剥落防止、剥離防止、および曲げ強度向上の観点から、合成繊維

維等の繊維を含有することが好ましい。本発明の水硬性組成物 1 は、良好な流動性を有するため、繊維を配合した場合でも、例えば型枠内に水硬性組成物を充填する際に振動を与えることにより、型枠内に水硬性組成物を隅々まで充填することができる。繊維は、高温、例えば 100℃で軟化又は熔融することで体積減少又は分解・揮発する繊維が好ましい。繊維の長さは、6 mm 以上 50 mm 以下であってよい。繊維の直径は、5 μ m 以上 1000 μ m 以下であってよい。このような繊維長及び繊維径を有する合成繊維が好ましい。硬化体が加熱された際には、繊維が体積減少又は分解・揮発することで加熱による硬化体の膨張による歪を緩和し、硬化体の爆裂を防止することができる。合成繊維としては、ポリアセタール繊維、ナイロン繊維、アラミド繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ビニロン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維等の合繊繊維、レーヨン繊維等の再生繊維が挙げられ、中でもポリプロピレン繊維が好ましい。本発明の水硬性組成物 1 が繊維を含有する場合、該水硬性組成物は、該水硬性組成物を基準として、0.01 体積%以上、更に 0.05 体積%以上、更に 80 N/mm² 以上の高強度コンクリートを得る観点から 0.1 体積%以上、そして、5.0 体積%以下、更に 3.5 体積%以下含有することが好ましい。

[0115] 本発明の水硬性組成物 1 から得られる硬化体は、構造物やコンクリート製品に用いることができる。構造物として、例えば、鉄筋コンクリート、鉄骨鉄筋コンクリート造建築物の柱、梁、床板、耐力壁等の主要部や、道路、橋梁、橋脚、桁、トンネル、水路、ダム、下水道、防波堤、擁壁等、土木構造物が挙げられる。コンクリート製品として、例えば、カルバート、側溝、セグメント等の振動成形製品やポール、パイル、ヒューム管等の遠心成形製品が挙げられる。

[0116] [水硬性組成物 1 の製造方法]

本発明は、上記本発明の水硬性組成物用混和剤 1、水硬性粉体と、水とを混合する、水硬性組成物 1 の製造方法に関する。すなわち本発明は、(A)成分と、(B)成分と、(C1)成分と、水硬性粉体と、水とを混合する、

水硬性組成物 1 の製造方法であって、(A) 成分の混合量と (B) 成分と (C 1) 成分の合計混合量との質量比 $(A) / [(B) + (C 1)]$ が 0.01 以上 1.0 以下であり、(B) 成分の混合量と (C 1) 成分の混合量との質量比 $(B) / (C 1)$ が 0.5 以上 1.0 以下である、水硬性組成物 1 の製造方法に関する。

また本発明は、(A) 成分と、(B) 成分と、(C 1) 成分と、(D) 成分と、水硬性粉体と、水とを混合する、水硬性組成物 1 の製造方法であって、(A) 成分の混合量と (B) 成分と (C 1) 成分の合計混合量との質量比 $(A) / [(B) + (C 1)]$ が 0.01 以上 1.0 以下であり、(B) 成分の混合量と (C 1) 成分の混合量との質量比 $(B) / (C 1)$ が 0.5 以上 1.0 以下である、水硬性組成物 1 の製造方法に関する。

[0117] 本発明の水硬性組成物 1 の製造方法は、本発明の水硬性組成物用混和剤 1、本発明の水硬性組成物用混和剤 1 の製造方法、及び本発明の水硬性組成物 1 で記載した態様を適宜適用することができる。

(A) 成分、(B) 成分、(C 1) 成分、任意成分の (D) 成分は、本発明の水硬性組成物用混和剤 1 で記載した態様と同じである。

また水硬性粉体、任意の骨材、繊維は、本発明の水硬性組成物 1 で記載した態様と同じである。

本発明の水硬性組成物 1 の製造方法において、(A) 成分、(B) 成分、(C 1) 成分、及び (D) 成分の混合量、並びに質量比 $(B) / (C 1)$ 、質量比 $(A) / [(B) + (C 1)]$ は、本発明の水硬性組成物 1 に記載の各成分の含有量を混合量に置き換えて適用することができる。

[0118] 本発明の水硬性組成物 1 の製造方法において、(A) 成分は、水を分散媒としたエマルションの形態で混合することが好ましい。すなわち、本発明の水硬性組成物用混和剤 1 の製造方法において、(A) 成分は、(A) 成分を含むエマルションとして混合することが好ましい。

[0119] 本発明の水硬性組成物 1 は、成形時に振動を加えて締め固めることが好ましい。成形時に使用する振動機として、例えば、棒状バイブレーター、テー

ブル型バイブレーター、型枠バイブレーターがあげられる。成形時の振動時間は、好ましくは5秒以上、より好ましくは15秒以上、更に好ましくは30秒以上、そして、好ましくは1,000秒以下、より好ましくは800秒以下、更に好ましくは600秒以下である。成形時の振動加速度は、好ましくは0.5G以上、より好ましくは1G以上、そして、好ましくは15G以下、より好ましくは10G以下である。なお、振動加速度1Gは重力加速度に相当する。成形時の振動のかけ方は、弱い振動から徐々に振動を強くしていくことが好ましい。

[0120] 本発明の水硬性組成物1の製造方法は、水硬性組成物が振動成形用水硬性組成物、更にプレキャストコンクリートであることが好ましい。すなわち、この製造方法は、プレキャストコンクリートの製造方法であってよい。本発明に係る水硬性組成物1、例えばプレキャストコンクリートのスランプ値は、好ましくは1cm以上12cm以下である。

[0121] 本発明は、上記本発明の水硬性組成物用混和剤1、水硬性粉体、及び水を混合して水硬性組成物1を製造し、該水硬性組成物を型枠に充填して振動成形する、振動成形方法に関する。更に、本発明は、上記本発明の水硬性組成物用混和剤2、水硬性粉体、及び水を混合して水硬性組成物1を製造し、該水硬性組成物を型枠に充填して振動成形する、プレキャスト成形方法に関する。すなわち本発明は、(A)成分と、(B)成分と、(C1)成分と、水硬性粉体と、水とを混合して水硬性組成物1を製造し、該水硬性組成物を型枠に充填して振動成形する、プレキャスト成形方法に関する。これらの成形方法では、前記水硬性組成物のスランプ値は、好ましくは1cm以上12cm以下である。前述の通り、プレキャスト成形方法は、テーブルバイブレーターや型枠バイブレーター等の強振動な振動機を使用するため、現場打ちと比較して加振成形時の振動が強い点で特徴的なものである。

[0122] 本発明の成形方法、更にプレキャスト成形方法には、本発明の水硬性組成物用混和剤1、本発明の水硬性組成物用混和剤1の製造方法、及び本発明の水硬性組成物1で記載した態様を適宜適用することができる。

本発明の成形方法、更にプレキャスト成形方法における（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ１）成分、任意成分、好ましい態様などは、本発明の水硬性組成物用混和剤１で記載した態様と同じである。

また、本発明の成形方法、更にプレキャスト成形方法における水硬性粉体、任意の骨材、繊維、好ましい態様などは、本発明の水硬性組成物１で記載した態様と同じである。

本発明の成形方法、更にプレキャスト成形方法において、（Ａ）成分、（Ｂ）成分、及び（Ｃ１）成分の混合量、並びに質量比（Ａ）／〔（Ｂ）＋（Ｃ１）〕、質量比（Ｂ）／（Ｃ１）は、本発明の水硬性組成物１に記載の各成分の含有量を混合量に置き換えて適用することができる。

[0123] 〔水硬性組成物用混和剤２〕

<（Ａ）成分>

（Ａ）成分は、アルカリ増粘型ポリマーである。（Ａ）成分は、水硬性組成物用混和剤１で述べた態様と同じである。

[0124] <（Ｃ２）成分>

（Ｃ２）成分は、前記一般式（２１ｃ）で示される単量体（２１ｃ）と前記一般式（２２ｃ）で示される単量体（２２ｃ）とを構成単量体として含み、構成単量体中の単量体（２１ｃ）と単量体（２２ｃ）の合計量が９０質量％以上１００質量％以下である共重合体である。

[0125] 一般式（２１ｃ）中、 R^{21c} は、水素原子が好ましい。

一般式（２１ｃ）中、 R^{22c} は、共重合性及び入手性の観点で、水素原子又はメチル基である。

一般式（２１ｃ）中、 R^{23c} は、水素原子が好ましい。

一般式（２１ｃ）中、 X^{22} は、水素原子又はメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

一般式（２１ｃ）中、 AO は、エチレンオキシ基が好ましい。 AO はエチレンオキシ基を含むことが好ましい。

一般式（２１ｃ）中、 n_{22} は、 AO の平均付加モル数であり、水硬性組

成物の粘性及び分散性の観点から、1以上、好ましくは10以上、より好ましくは20以上、更に好ましくは25以上、より更に好ましくは30以上、そして、100以下、好ましくは80以下、より好ましくは60以下、更に好ましくは55以下、より更に好ましくは50以下、の数である。

一般式(21c)中、 q_{22} は、1又は2が好ましい。

[0126] 一般式(22c)中、 R^{24c} は、水素原子が好ましい。

一般式(22c)中、 R^{25c} は、水素原子が好ましい。

一般式(22c)中、 R^{26c} は、水素原子又は $(CH_2)_{r_{22}}COOM^{22c}$ が好ましい。

$(CH_2)_{r_{22}}COOM^{22c}$ については、 $COOM^{21c}$ 又は他の $(CH_2)_{r_{22}}COOM^{22c}$ 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^{21c} 、 M^{22c} は存在しない。

M^{21c} と M^{22c} は同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属(1/2原子)、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基である。

M^{21c} 、 M^{22c} のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、及びアルケニル基は、それぞれ、炭素数1以上4以下が好ましい。

M^{21c} と M^{22c} は、同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属(1/2原子)、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基及びヒドロキシアルキルアンモニウム基が好ましく、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属(1/2原子)、又はヒドロキシアルキルアンモニウム基がより好ましく、水素原子、アルカリ金属、又はヒドロキシアルキルアンモニウム基が更に好ましく、アルカリ金属又はヒドロキシアルキルアンモニウム基がより更に好ましい。

一般式(22c)中の $(CH_2)_{r_{22}}COOM^{22c}$ の r_{22} は、0又は1が好ましい。

[0127] (C2)成分は、構成単量体中の単量体(21c)と単量体(22c)の

合計量が、90質量%以上、好ましくは92質量%以上、より好ましくは95質量%以上、そして、100質量%以下である。この合計量は、100質量%であってもよい。

[0128] (C2)成分は、単量体(21c)と単量体(22c)の合計中の単量体(22c)の割合が、水硬性組成物の分散性の観点から、好ましくは2質量%以上、より好ましくは4質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、更により好ましくは15質量%以下である。

[0129] (C2)成分の重量平均分子量は、水硬性組成物の分散性の観点から、好ましくは5,000以上、より好ましくは10,000以上、更に好ましくは15,000以上、より更に好ましくは20,000以上、そして、好ましくは200,000以下、より好ましくは100,000以下、更に好ましくは80,000以下、より更に好ましくは50,000以下である。

[0130] (C2)成分の数平均分子量は、水硬性組成物の分散性の観点から、好ましくは5以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは20以上、より更に好ましくは30以上、そして、好ましくは1,000以下、より好ましくは800以下、更に好ましくは500以下、より更に好ましくは200以下である。

[0131] (C2)成分は、水硬性組成物の分散性の観点から、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比が、 M_w/M_n で、好ましくは5以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは20以上、そして、好ましくは10,000以下、より好ましくは5,000以下、更に好ましくは1,000以下である。

[0132] (C2)成分の重量平均分子量及び数平均分子量は、それぞれ、以下の条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定されたものである。

*GPC条件

装置:GPC(HLC-8320GPC)東ソー株式会社製

カラム：G4000PWL+G2500PWL（東ソー株式会社製）

溶離液：0.2Mリン酸バッファー／CH₃CN=9／1

流量：1.0mL／min

カラム温度：40℃

検出：RI

サンプルサイズ：0.2mg／mL

標準物質：ポリエチレングリコール換算（分子量既知の単分散ポリエチレングリコール、分子量87,500、250,000、145,000、46,000、24,000）

[0133] ＜組成等＞

本発明の水硬性組成物用混和剤2は、（A）成分のアルカリ下での増粘性の観点から、（A）成分を、好ましくは0.3質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1.0質量%以上、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下含有する。

[0134] 本発明の水硬性組成物用混和剤2は、水硬性組成物の分散性の観点から、（C2）成分を、好ましくは1.0質量%以上、より好ましくは5.0質量%以上、更に好ましくは10.0質量%以上、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下含有する。

[0135] 本発明の水硬性組成物用混和剤2は、（A）成分の含有量と（C2）成分の含有量との質量比（A）／（C2）が、（A）成分と（C2）成分との相溶性の観点から、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、更に好ましくは0.03以上、そして、好ましくは30以下、より好ましくは15以下、更に好ましくは10以下である。

[0136] 本発明の水硬性組成物用混和剤2は、水を含むことが好ましい。本発明により、（A）成分、（C2）成分及び水を含む水硬性組成物用混和剤2が提供される。本発明の水硬性組成物用混和剤2は、混和剤中の（A）

成分と（C 2）成分の合計の含有量が、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。

[0137] （A）成分、（C 2）成分及び水を含有する本発明の水硬性組成物用混和剤2では、20℃のpHが、好ましくは5.0以上、より好ましくは6.0以上、そして、好ましくは10.0以下、より好ましくは9.0以下である。

[0138] （A）成分、（C 2）成分及び水を含有する本発明の水硬性組成物用混和剤2では、20℃の粘度が、混和剤のハンドリング性の観点から、好ましくは10 mPa・s以上、より好ましくは20 mPa・s以上、そして、好ましくは500 mPa・s以下、より好ましくは300 mPa・s以下である。ここで、水硬性組成物用混和剤2の粘度はB型粘度計により下記の条件で測定できる。

＊測定条件

装置：BM型VISCOMETER、TOKIMEC INC. 製

測定条件：ローターNo. 2、60 rpm

[0139] 本発明の水硬性組成物用混和剤2は、任意成分として、消泡剤、防腐剤、水硬性組成物早強成分、硬化促進剤、硬化遅延剤、AE剤、防水剤、収縮低減剤、防錆剤、ひび割れ低減剤、pH調整剤、その他界面活性剤を含有することができる。

[0140] 本発明の水硬性組成物用混和剤2を適用する水硬性組成物の用途としては、例えば、高流動コンクリート用、水中不分離性コンクリート用、吹付コンクリート用、コンクリート二次製品用、コンクリート構造物用、ポンプ圧送改善用などの水硬性組成物が挙げられる。本発明の水硬性組成物用混和剤2は、成形時に振動機にて締固める、振動成形用水硬性組成物用として好適である。本発明の水硬性組成物用混和剤2は、プレキャストコンクリート用としてより好適である。

[0141] 本発明は、前記（Ａ）成分と（Ｃ２）成分とを含有する混合物の、水硬性組成物用混和剤としての使用に関する。この使用には、本発明の水硬性組成物用混和剤２で述べた事項を適宜適用することができる。この使用は、振動成形用水硬性組成物用混和剤としての使用、更にプレキャストコンクリート用混和剤としての使用であってよい。

[0142] 〔水硬性組成物２〕

本発明は、上記本発明の水硬性組成物用混和剤２、水硬性粉体、及び水を含む水硬性組成物（以下、水硬性組成物２ともいう）に関する。すなわち、本発明は、（Ａ）成分、（Ｃ２）成分、水硬性粉体、及び水を含む水硬性組成物に関する。

[0143] 本発明の水硬性組成物２は、本発明の水硬性組成物用混和剤２で記載した態様を適宜適用することができる。

（Ａ）成分、（Ｃ２）成分、任意成分、好ましい態様などは、本発明の水硬性組成物用混和剤２で記載した態様と同じである。

[0144] 本発明の水硬性組成物２に使用される水硬性粉体とは、水と混合することで硬化する粉体であり、例えば、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、超早強ポルトランドセメント、耐硫酸塩ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメント、白色ポルトランドセメント、エコセメント（例えばＪＩＳ Ｒ５２１４等）が挙げられる。これらの中でも、水硬性組成物の必要な強度に達するまでの時間を短縮する観点から、早強ポルトランドセメント、普通ポルトランドセメント、耐硫酸性ポルトランドセメント及び白色ポルトランドセメントから選ばれるセメントが好ましく、早強ポルトランドセメント、及び普通ポルトランドセメントから選ばれるセメントがより好ましい。

[0145] また、水硬性粉体には、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム、無水石膏等が含まれてよく、また、非水硬性の石灰石微粉末等が含まれていてもよい。水硬性粉体として、セメントと高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム等とが混合された高炉セメントやフライアッシュセメント、シ

リカヒュームセメントを用いてもよい。

また、水硬性粉体は、セメント又はセメントとベントナイトとの混合粉末が挙げられる。

[0146] 本発明の水硬性組成物2は、(A)成分を、水硬性粉体100質量部に対して、水硬性組成物の粘度発現性の観点から、好ましくは0.005質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上、更に好ましくは0.02質量部以上、そして、好ましくは1.0質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下、更に好ましくは0.2質量部以下含有する。

[0147] 本発明の水硬性組成物2は、(C2)成分を、水硬性粉体100質量部に対して、水硬性組成物の分散性の観点から、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.02質量部以上、更に好ましくは0.03質量部以上、そして、好ましくは2.0質量部以下、より好ましくは1.0質量部以下、更に好ましくは0.5質量部以下含有する。

[0148] 本発明の水硬性組成物2は、(A)成分の含有量と(C2)成分の含有量との質量比(A)/(C2)が、水硬性組成物の増粘性及び分散性の観点から、好ましくは0.005以上、より好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.02以上、そして、好ましくは100以下、より好ましくは50以下、更に好ましくは20以下である。

[0149] 本発明の水硬性組成物2は、水/水硬性粉体比(W/C)が、強度発現性及び水硬性組成物の成形性の観点から、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25質量%以上、そして、好ましくは100質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。このような比となるように、水と水硬性粉体を混合するのが好ましい。

ここで、水/水硬性粉体比(W/C)は、水硬性組成物中の水と水硬性粉体の質量百分率(質量%)であり、水の質量/水硬性粉体の質量 $\times 100$ で算出される。

なお、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他の質量部などにおいても同様である。

[0150] 本発明の水硬性組成物2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。

[0151] 水硬性組成物2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1 m³中の粗骨材の容積（空隙を含む）の割合である。

また、水硬性組成物2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500 kg/m³以上、より好ましくは600 kg/m³以上、更に好ましくは700 kg/m³以上であり、そして、好ましくは1,000 kg/m³以下、より好ましくは900 kg/m³以下である。

水硬性組成物 2 がモルタルの場合、細骨材の使用量は、好ましくは 800 kg/m^3 以上、より好ましくは 900 kg/m^3 以上、更に好ましくは $1,000 \text{ kg/m}^3$ 以上であり、そして、好ましくは $2,000 \text{ kg/m}^3$ 以下、より好ましくは $1,800 \text{ kg/m}^3$ 以下、更に好ましくは $1,700 \text{ kg/m}^3$ 以下である。

[0152] 本発明の水硬性組成物 2 は、本発明の水硬性組成物 2 から得られる硬化体の爆裂防止、剥落防止及び曲げ強度向上の観点から、合成繊維等の繊維を含有することができる。本発明の水硬性組成物 2 は、良好な流動性を有するため、繊維を配合した場合でも、例えば型枠内に水硬性組成物を充填する際に振動を与えることにより、型枠内に水硬性組成物を隅々まで充填することができる。繊維は、例えば 100°C で軟化又は溶融することで体積減少又は分解・揮発する長さが $6 \sim 50 \text{ mm}$ 、直径が $5 \sim 500 \mu\text{m}$ の合成繊維が挙げられる。硬化体が加熱された際には、繊維が体積減少又は分解・揮発することで加熱による硬化体の膨張による歪を緩和し、硬化体の爆裂を防止することができる。合成繊維としては、ポリアセタール繊維、ナイロン繊維、アラミド繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ビニロン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維等の合繊繊維、レーヨン繊維等の再生繊維が挙げられ、中でもポリプロピレン繊維が好ましい。繊維は水硬性組成物に対して 0.01 体積%以上、更に 0.05 体積%以上、更に 0.1 体積%以上、そして、 5.0 体積%以下、更に 3.5 体積%以下用いることが好ましい。 80 N/mm^2 以上の高強度コンクリートを得る観点から、繊維は水硬性組成物に対して 0.1 体積%以上 3.5 体積%以下用いることが好ましい。

[0153] 本発明の水硬性組成物 2 は、振動成形用水硬性組成物であってよい。とりわけ本発明の水硬性組成物 2 は、プレキャストコンクリートであってよい。プレキャスト成形方法は、テーブルバイブレーターや型枠バイブレーター等の強振動な振動機を使用するため、現場打ちと比較して加振成形時の振動が強い点で特徴的なものである。プレキャストコンクリートの好ましい配合組成の例を挙げると、

水硬性粉体、好ましくはセメント300質量部以上500質量部以下、
水140質量部以上180質量部以下、
細骨材600質量部以上1200質量部以下、
粗骨材600質量部以上1200質量部以下、
砂骨材体積比（ s/a ）30%以上60%以下、

（A）成分0.1質量部以上0.5質量部以下（対水硬性粉体100質量部）、

（C2）成分0.03質量部以上0.5質量部以下（対水硬性粉体100質量部）、

である。

[0154] 本発明の水硬性組成物2から得られる硬化体は、構造物やコンクリート製品に用いることができる。構造物として、例えば、鉄筋コンクリート、鉄骨鉄筋コンクリート造建築物の柱、梁、床板、耐力壁等の主要部や、道路、橋梁、橋脚、桁、トンネル、水路、ダム、下水道、防波堤、擁壁等、土木構造物が挙げられる。コンクリート製品として、例えば、カルバート、側溝、セグメント等の振動成形製品やポール、パイル、ヒューム管等の遠心成形製品が挙げられる。

[0155] 本発明の水硬性組成物2は、成形時に振動を加えて締め固めることが好ましい。成形時に使用する振動機として、例えば、棒状バイブレーター、テーブル型バイブレーター、型枠バイブレーターがあげられる。成形時の振動時間は、好ましくは5秒以上、より好ましくは15秒以上、更に好ましくは30秒以上、そして、好ましくは1,000秒以下、より好ましくは800秒以下、更に好ましくは600秒以下である。成形時の振動加速度は、好ましくは0.5G以上、より好ましくは1G以上、そして、好ましくは15G以下、より好ましくは10G以下である。なお、振動加速度1Gは重力加速度に相当する。成形時の振動のかけ方は、弱い振動から徐々に振動を強くしていくことが好ましい。

[0156] [水硬性組成物2の製造方法]

本発明は、上記本発明の水硬性組成物用混和剤 2、水硬性粉体と、水とを混合する、水硬性組成物 2 の製造方法に関する。すなわち本発明は、(A) 成分と、(C 2) 成分と、水硬性粉体と、水とを混合する、水硬性組成物 2 の製造方法に関する。この水硬性組成物 2 の製造方法は、水硬性組成物が振動成形用水硬性組成物、更にプレキャストコンクリートであることが好ましい。すなわち、この製造方法は、プレキャストコンクリートの製造方法であってよい。本発明に係る水硬性組成物 2、例えばプレキャストコンクリートのスランプ値は、好ましくは 1 cm 以上 12 cm 以下である。

[0157] 本発明の水硬性組成物 2 の製造方法には、本発明の水硬性組成物用混和剤 2、本発明の水硬性組成物用混和剤 2 の製造方法、及び本発明の水硬性組成物 2 で記載した態様を適宜適用することができる。

本発明の水硬性組成物 2 の製造方法における (A) 成分、(C 2) 成分、任意成分、好ましい態様などは、本発明の水硬性組成物用混和剤 2 で記載した態様と同じである。

また、本発明の水硬性組成物 2 の製造方法における水硬性粉体、任意の骨材、繊維、好ましい態様などは、本発明の水硬性組成物 2 で記載した態様と同じである。

本発明の水硬性組成物 2 の製造方法において、(A) 成分及び (C 2) 成分の混合量、並びに質量比 (A) / (C 2) は、本発明の水硬性組成物に記載の各成分の含有量を混合量に置き換えて適用することができる。

[0158] 本発明の水硬性組成物 2 の製造方法において、(A) 成分は、水を分散媒としたエマルションの形態で混合することが好ましい。すなわち、本発明の水硬性組成物 2 の製造方法において、(A) 成分は、(A) 成分を含むエマルションとして混合することが好ましい。

[0159] 本発明は、上記本発明の水硬性組成物用混和剤 2、水硬性粉体、及び水を混合して水硬性組成物 2 を製造し、該水硬性組成物を型枠に充填して振動成形する、振動成形方法に関する。更に、本発明は、上記本発明の水硬性組成物用混和剤 2、水硬性粉体、及び水を混合して水硬性組成物 2 を製造し、該

水硬性組成物を型枠に充填して振動成形する、プレキャスト成形方法に関する。すなわち本発明は、(A)成分と、(C2)成分と、水硬性粉体と、水とを混合して水硬性組成物2を製造し、該水硬性組成物を型枠に充填して振動成形する、プレキャスト成形方法に関する。これらの成形方法では、前記水硬性組成物のスランプ値は、好ましくは1 cm以上12 cm以下である。前述の通り、プレキャスト成形方法は、テーブルバイブレーターや型枠バイブレーター等の強振動な振動機を使用するため、現場打ちと比較して加振成形時の振動が強い点で特徴的なものである。

[0160] 本発明の成形方法、更にプレキャスト成形方法には、本発明の水硬性組成物用混和剤2、本発明の水硬性組成物用混和剤2の製造方法、及び本発明の水硬性組成物2で記載した態様を適宜適用することができる。

本発明の成形方法、更にプレキャスト成形方法における(A)成分、(C2)成分、任意成分、好ましい態様などは、本発明の水硬性組成物用混和剤2で記載した態様と同じである。

また、本発明の成形方法、更にプレキャスト成形方法における水硬性粉体、任意の骨材、繊維、好ましい態様などは、本発明の水硬性組成物2で記載した態様と同じである。

本発明の成形方法、更にプレキャスト成形方法において、(A)成分及び(C2)成分の混合量、並びに質量比(A)/(C2)は、本発明の水硬性組成物2に記載の各成分の含有量を混合量に置き換えて適用することができる。

[0161] [プレキャスト成形方法]

本発明は、(A)成分、(C)成分、水硬性粉体、及び水を混合して水硬性組成物を製造し、該水硬性組成物を型枠に充填して振動成形する、プレキャスト成形方法に関する。

本発明のプレキャスト成形方法は、本発明の水硬性組成物用混和剤1、本発明の水硬性組成物用混和剤2、本発明の水硬性組成物用混和剤1の製造方法、本発明の水硬性組成物用混和剤2の製造方法、本発明の水硬性組成物1

、本発明の水硬性組成物 2、本発明の水硬性組成物 1 の製造方法、本発明の水硬性組成物 2 の製造方法で記載した事項を適宜適用することができる。

[0162] (A) 成分は、アルカリ増粘型ポリマーである。(A) 成分は、水硬性組成物用混和剤 1 で述べた態様と同じである。

[0163] (C) 成分は、前記一般式 (1 c) で示される単量体 (1 c) と前記一般式 (2 c) で示される単量体 (2 c) とを構成単量体として含む共重合体である。

一般式 (1 c) 中、 R^{1c} は、水素原子が好ましい。

一般式 (1 c) 中、 R^{2c} は、メチル基が好ましい。

一般式 (1 c) 中、 R^{3c} は、水素原子が好ましい。

一般式 (1 c) 中、 X^2 は、水素原子又はメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

一般式 (1 c) 中、 AO は、エチレンオキシ基が好ましい。 AO はエチレンオキシ基を含むことが好ましい。

一般式 (1 c) 中、 n_2 は、 AO の平均付加モル数であり、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の分散性の観点から、 p_2 が 1 のとき 1 以上、好ましくは 10 以上、より好ましくは 20 以上、そして、100 以下、好ましくは 80 以下、より好ましくは 60 以下、更に好ましくは 55 以下の数であり、 p_2 が 0 のとき 1 以上、好ましくは 5 以上、より好ましくは 10 以上、そして、300 以下、好ましくは 250 以下、より好ましくは 180 以下、更に好ましくは 160 以下の数である。

一般式 (1 c) 中、 q_2 は、0 以上 2 以下の数である。

一般式 (1 c) 中、 p_2 は、0 又は 1 の数である。

[0164] 一般式 (2 c) 中、 R^{4c} は、水素原子が好ましい。

一般式 (2 c) 中、 R^{5c} は、メチル基が好ましい。

一般式 (2 c) 中、 R^{6c} は、水素原子が好ましい。

$(CH_2)_{r_c}COOM^{2c}$ については、 $COOM^{1c}$ 又は他の $(CH_2)_{r_2}COOM^{2c}$ 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^{1c} 、 M^{2c}

は存在しない。

M^{1c} と M^{2c} は同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（1／2原子）、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基である。

M^{1c} 、 M^{2c} のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、及びアルケニル基は、それぞれ、炭素数1以上4以下が好ましい。

M^{1c} と M^{2c} は、同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（1／2原子）、アンモニウム基、又はアルキルアンモニウム基が好ましく、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（1／2原子）、又はアンモニウム基がより好ましく、水素原子、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属（1／2原子）が更に好ましく、水素原子、又はアルカリ金属がより更に好ましい。

一般式（2c）中の $(CH_2)_{r2}COOM^{2c}$ の $r2$ は、1が好ましい。

[0165] （C）成分は、構成単量体中の単量体（1c）と単量体（2c）の合計量が、90質量%以上、好ましくは92質量%以上、より好ましくは95質量%以上、そして、100質量%以下である。この合計量は、100質量%であってもよい。

[0166] （C）成分は、単量体（1c）と単量体（2c）の合計中の単量体（2c）の割合が、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の分散性観点から、好ましくは2質量%以上、より好ましくは4質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、更により好ましくは10質量%以下である。

[0167] （C）成分の重量平均分子量は、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の分散性の観点から、好ましくは20,000以上、より好ましくは30,000以上、更に好ましくは40,000以上、より更に好ましくは50,000以上、そして、好ましくは100,000以下、より好ましくは10

0, 000未満、更に好ましくは70, 000以下、より更に好ましくは60, 000以下である。

[0168] (C)成分の数平均分子量は、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の分散性の観点から、好ましくは15, 000以上、より好ましくは25, 000以上、更に好ましくは35, 000以上、そして、好ましくは80, 000以下、より好ましくは50, 000以下である。

[0169] (C)成分は、混和剤の保存安定性および水硬性組成物の分散性の観点から、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比が、 Mw/Mn で好ましくは1.0以上、より好ましくは1.1以上、更に好ましくは1.2以上、そして、好ましくは7.0以下、より好ましくは4.5以下、更に好ましくは2.0以下である。

[0170] (C)成分の重量平均分子量及び数平均分子量は、それぞれ、(B)成分に記載の条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定されたものである。

[0171] 本発明のプレキャスト成形方法における水硬性組成物の製造は、(A)成分、(C)成分、水硬性粉体の他に、本発明の水硬性組成物1に記載した骨材、繊維を混合してもよい。本発明のプレキャスト成形方法における水硬性粉体、任意の骨材、繊維、好ましい態様などは、本発明の水硬性組成物1に記載した態様と同じである。

[0172] 本発明のプレキャスト成形方法における水硬性組成物の製造において、(A)成分を、水硬性粉体100質量部に対して、水硬性組成物の粘度発現性の観点から、好ましくは0.005質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上、更に好ましくは0.015質量部以上、そして、好ましくは1.0質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下、更に好ましくは0.25質量部以下混合する。

[0173] 本発明のプレキャスト成形方法における水硬性組成物の製造において、(C)成分を、水硬性粉体100質量部に対して、水硬性組成物の分散性および加振流動性の観点から、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0

． 0.2 質量部以上、更に好ましくは 0.03 質量部以上、そして、好ましくは 2.0 質量部以下、より好ましくは 1.0 質量部以下、更に好ましくは 0.5 質量部以下混合する。

[0174] 本発明のプレキャスト成形方法により製造された水硬性組成物のスランプ値は、好ましくは 1 cm 以上 12 cm 以下である。プレキャスト成形方法は、テーブルバイブレーターや型枠バイブレーター等の強振動な振動機を使用するため、現場打ちと比較して加振成形時の振動が強い点で特徴的なものである。

[0175] 本発明のプレキャスト成形方法において、(C) 成分は、(C1) 成分を用いることができる。(C) 成分として (C1) 成分を用いる場合は、(C1) 成分と (B) 成分を併用することが好ましい。

また本発明のプレキャスト成形方法において、(C) 成分は、(C2) 成分を用いることができる。

[0176] 本発明のプレキャスト成形方法は、本発明の水硬性組成物 1 を製造し、該水硬性組成物を型枠に充填して振動成形することが好ましい。すなわち本発明は、(A) 成分と、(B) 成分と、(C1) 成分と、水硬性粉体と、水とを混合して水硬性組成物 1 を製造し、該水硬性組成物を型枠に充填して振動成形する、プレキャスト成形方法であって、(A) 成分の混合量と (B) 成分と (C1) 成分の合計混合量との質量比 $(A) / [(B) + (C1)]$ が 0.01 以上 1.0 以下であり、(B) 成分の混合量と (C1) 成分の混合量との質量比 $(B) / (C1)$ が 0.5 以上 10 以下である、プレキャスト成形方法に関する。

本発明のプレキャスト成形方法における (A) 成分、(B) 成分、(C1) 成分、任意成分、好ましい態様などは、本発明の水硬性組成物用混和剤 1 で記載した態様と同じである。

また、本発明のプレキャスト成形方法における水硬性粉体、任意の骨材、繊維、好ましい態様などは、本発明の水硬性組成物 1 で記載した態様と同じである。

本発明のプレキャスト成形方法において、（Ａ）成分、（Ｂ）成分、及び（Ｃ１）成分の混合量、並びに質量比（Ａ）／〔（Ｂ）＋（Ｃ１）〕、質量比（Ｂ）／（Ｃ１）は、本発明の水硬性組成物１に記載の各成分の含有量を混合量に置き換えて適用することができる。

[0177] 本発明のプレキャスト成形方法は、本発明の水硬性組成物２を製造し、該水硬性組成物を型枠に充填して振動成形することが好ましい。すなわち本発明は、（Ａ）成分と、（Ｃ２）成分と、水硬性粉体と、水とを混合して水硬性組成物２を製造し、該水硬性組成物を型枠に充填して振動成形する、プレキャスト成形方法に関する。

本発明のプレキャスト成形方法における（Ａ）成分、（Ｃ２）成分、任意成分、好ましい態様などは、本発明の水硬性組成物用混和剤２に記載した態様と同じである。

また、本発明のプレキャスト成形方法における水硬性粉体、任意の骨材、繊維、好ましい態様などは、本発明の水硬性組成物２に記載した態様と同じである。

本発明のプレキャスト成形方法において、（Ａ）成分及び（Ｃ２）成分の混合量、並びに質量比（Ａ）／（Ｃ２）は、本発明の水硬性組成物２に記載の各成分の含有量を混合量に置き換えて適用することができる。

[0178] 実施例

〔試験例１〕

<（Ａ）成分の合成例>

製造例Ａ１（共重合体Ａ－１の製造）

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）に花王（株）製界面活性剤エマル２０Ｃ ２部（質量部、以下同様）、イオン交換水２００部を投入し、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。系内が７０℃に達してから、過硫酸アンモニウム０．６１部、イオン交換水５部から成る水溶液を加えた。一方、滴下ロートに、単量体としてアクリル酸５０部、アクリル酸エチル５０部を仕込み、上記反応容器に３時間かけて一

定速度で滴下した。滴下終了後、75℃まで昇温し、更に3時間かけて熟成を行った。熟成終了後に40℃以下に冷却し、重量平均分子量1,050,000の共重合体(A-1)を得た。その後、水を用いて固形分30質量%に調整し、共重合体A-1を含有する水性エマルジョンを得た。

固形分1.0質量%の共重合体A-1の水性エマルジョンがpH2.7、粘度4.5mPa・sを与えたのに対し、10質量%水酸化ナトリウム水溶液によりpH12.5、固形分1.0質量%に調整した共重合体A-1の水性エマルジョンは粘度165.0mPa・sを与えたことから、共重合体A-1はアルカリ増粘型ポリマーであると判断した。pHと粘度は何れも20℃での値である(以下の製造例でも同様)。粘度はB型粘度計(BM型VISCOMETER:TOKIMECINC.製、測定条件:ローターNo.2、60rpm)で測定した。pHはpH計(HM-30S:東亜ディーケーケー社製)で測定した。

[0179] <(B)成分の合成例>

製造例B11(共重合体B1-1の製造)

攪拌機付きガラス製反応容器(四つ口フラスコ)にイオン交換水114部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、メタクリル酸(メトキシポリエチレングリコール120モル)エステル180部、メタクリル酸58部、3-メルカプトプロピオン酸1.2部、イオン交換水120部を混合したモノマー水溶液、並びに過硫酸アンモニウム1.9部とイオン交換水45部の混合水溶液を1.5時間掛けて滴下し、その後、80℃で1時間熟成した。熟成終了後、更に過硫酸アンモニウム0.8部とイオン交換水15部の混合水溶液を0.5時間で滴下し、引き続いて80℃に温度を維持し、1時間熟成を行った。その後、80℃以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量55,000の共重合体(B1-1)を得た。その後、水を用いて固形分40質量%に調整し、B1-1の40質量%水溶液を得た。

[0180] 製造例B12(共重合体B1-2の製造)

製造例 B 1 1 において、メタクリル酸（メトキシポリエチレングリコール 1 2 0 モル）エステル 1 9 2 部、メタクリル酸 2 8 部を用い、他は製造例 B 1 1 と同様に共重合体を製造し、重量平均分子量 4 0, 0 0 0 の共重合体（B 1 - 2）を得た。その後、水を用いて固形分 4 0 質量%に調整し、B 1 - 2 の 4 0 質量%水溶液を得た。

[0181] < (C 1) 成分の合成例 >

製造例 C 1 1 （共重合体 C 1 - 1 の製造）

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）にイオン交換水 3 5 6 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 8 0 °C まで加熱した。次に、メタクリル酸（メトキシポリエチレングリコール 2 3 モル）エステル 3 2 7 部、メタクリル酸 5 8 部、イオン交換水 1 7 6 部を混合したモノマー水溶液、及び 3 - メルカプトプロピオン酸 2 . 8 部とイオン交換水 2 7 . 7 部の混合水溶液、並びに過硫酸アンモニウム 3 . 3 部とイオン交換水 1 8 . 6 部の混合水溶液を 2 時間で滴下し、滴下終了後、更に過硫酸アンモニウム 1 . 1 部とイオン交換水 6 . 2 部の混合水溶液を 0 . 5 時間で滴下し、引き続いて 8 0 °C に温度を維持し、1 時間熟成を行った。その後、8 0 °C 以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量 3 7, 0 0 0 の比較の共重合体（C 1 - 1）を得た。その後、水を用いて固形分 4 0 質量%に調整し、C 1 - 1 の 4 0 質量%水溶液を得た。

[0182] 製造例 C 1 2 （共重合体 C 1 - 2 の製造）

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）にイオン交換水 4 9 6 部、アリルアルコール（ポリエチレングリコール 3 2 モル）エーテル 5 1 4 部を仕込み、窒素雰囲気下で 8 0 °C に昇温した。そこへマレイン酸 7 5 部とイオン交換水 7 5 部との混合物、及び、2, 2' - アゾビス（2 - メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩 3 . 1 部とイオン交換水 1 7 . 6 部との混合物を、それぞれ反応容器内に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、8 0 °C に温度を維持し、1 時間熟成を行った。その後、8 0 °C 以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量 2 4, 0 0 0 の共重

合体（C 1－2）を得た。その後、水を用いて固形分40質量％に調整し、C 1－2の40質量％水溶液を得た。

[0183] 製造例C 1 3（共重合体C 1－3の製造）

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）にイオン交換水500部、イソプレノール（ポリエチレングリコール45モル）エーテル517部を仕込み、窒素雰囲気下で80℃に昇温した。そこへアクリル酸54部とイオン交換水54部との混合物、及び、2, 2'－アゾビス（2－メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩3.1部とイオン交換水17.6部との混合物を、それぞれ反応容器内に3時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃に温度を維持し、1時間熟成を行った。その後、80℃以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量42,000の共重合体（C 1－3）を得た。その後、水を用いて固形分40質量％に調整し、C 1－3の40質量％水溶液を得た。

[0184] <（D）成分の合成例>

製造例D 1（共重合体D－1の製造）

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）にイオン交換水260部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、メタクリル酸（メトキシポリエチレングリコール23モル）エステル75部、リン酸モノー〔（2－ヒドロキシエチル）メタクリル酸〕エステルとリン酸ジ－〔（2－ヒドロキシエチル）メタクリル酸〕エステルの混合物18.9部、3－メルカプトプロピオン酸0.9部、イオン交換水75部を混合したモノマー水溶液、並びに過硫酸アンモニウム3.0部とイオン交換水45部の混合水溶液を1.5時間掛けて滴下し、その後、80℃で1時間熟成した。熟成終了後、更に過硫酸アンモニウム1.5部とイオン交換水15部の混合水溶液を0.5時間で滴下し、引き続いて80℃に温度を維持し、1時間熟成を行った。その後、80℃以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量37,000の共重合体（D－1）を得た。

[0185] 表 1 ～ 4 に、上記製造例で得た (A) ～ (D) 成分を示した。

[0186] [表1]

(A)成分					
記号	単量体				Mw
	(1a)		(2a)		
	種類	質量%	種類	質量%	
A-1	アクリル酸	50	アクリル酸エチル	50	1,050,000

[0187] 表 1 中、単量体の質量%は、単量体 (1 a) と単量体 (2 a) の合計中の質量%である。

[0188] [表2]

(B)成分					
記号	単量体				Mw
	(1b)		(2b)		
	種類	質量%	種類	質量%	
B1-1	メタクリル酸(メキシボ [®] リエチレング [®] リコール120モル)エステル	75.6	メタクリル酸	24.4	55,500
B1-2	メタクリル酸(メキシボ [®] リエチレング [®] リコール120モル)エステル	87.3	メタクリル酸	12.7	40,000

[0189] 表 2 中、単量体の質量%は、単量体 (1 b) と単量体 (2 b) の合計中の質量%である。

[0190] [表3]

(C1)成分					
記号	単量体				Mw
	(11c)		(12c)		
	種類	質量%	種類	質量%	
C1-1	メタクリル酸(メキシホ [®] リエチレングリコール23モル)エステル	84.9	メタクリル酸	15.1	37,000
C1-2	アリルアルコール(ホ [®] リエチレングリコール32モル)エーテル	87.3	マレイン酸	12.7	24,000
C1-3	イソプレノール(ホ [®] リエチレングリコール45モル)エーテル	90.5	アクリル酸	9.5	42,000

[0191] 表3中、単量体の質量％は、単量体（11c）と単量体（12c）の合計中の質量％である。

[0192] [表4]

(D)成分							
記号	単量体						Mw
	(1d)		(2d)		(3d)		
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	
D-1	メタクリル酸(メキシホリエチレン グリコール23モル)エステル	79.9	リン酸モノ-〔(2-ヒドロキシ エチル)メタクリル酸〕エステル	15.4	リン酸ジ-〔(2-ヒドロキシ エチル)メタクリル酸〕エステル	4.7	37,000

[0193] 表4中、単量体の質量％は、単量体（1d）と単量体（2d）と単量体（3d）の合計中の質量％である。

[0194] <実施例1-1及び比較例1-1>

（A）成分、（B）成分、（C1）成分、及び水を表5に示す割合で混合し、ジエタノールアミンでpH7.4に調整し、1液型の水硬性組成物用混和剤を得た。混合の際、（A）成分は固形分濃度が30質量％の水溶性エマルションを用いた。（B）成分および（C1）成分は、固形分濃度40質量％の水溶液を用いた。表5中、各成分の質量％は混和剤中の有効分換算の質量％であり、混和剤の残部は水である。

混和剤を調製する際の状態を相溶性として、以下の基準で評価した。また、得られた水硬性組成物用混和剤を密閉できるガラス容器に入れて、20℃、40℃又は60℃環境で表5の所定の期間静置保存し、目視にて混和剤の外観を観察し、以下の基準で保存安定性を評価した。これらの結果を表5に示した。

*相溶性

○：調製の際、分離、沈殿、ゲルなどが生じず、均一に一液化できる。

△：調製の際、一液化できるが、僅かにゲルが生じた。

×：調製の際、分離、沈殿、ゲルなどが生じて、一液化できない。

*保存安定性

○：保存後においても混和剤に分離、沈殿等の外観の変化が生じていない。

△：保存後に、僅かに分離あるいは沈殿などの変化がみられる。

×：保存後に、明らかな分離、沈殿などの変化が生じた。

なお、保存安定性の評価が△であっても、緩やかな攪拌などで、水硬性組成物用混和剤を容易に均一化できるため、実使用には問題ない（保存安定性の評価が×の場合、攪拌しても混和剤は均一化しない。）。

[0195] [表5]

		水硬性組成物用混和剤								相溶性	保存安定性		
		(A)成分		(B)成分		(C1)成分		(B)/(C1)	(A)/[(B)+(C1)]		60℃	40℃	20℃
		種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	(質量比)	(質量比)		7日	30日	180日
比較例	1-1-1	A-1	2.4	B1-1	20	—	—	—	0.12	○	○	○	○
	1-1-2	A-1	2.4	B1-2	20	—	—	—	0.12	○	○	○	○
実施例	1-1-1	A-1	2.4	B1-1	18	C1-1	2	9.00	0.12	○	○	○	○
	1-1-2	A-1	2.4	B1-1	16	C1-1	4	4.00	0.12	○	○	○	○
	1-1-3	A-1	2.4	B1-1	14	C1-1	6	2.33	0.12	○	○	○	○
	1-1-4	A-1	2.4	B1-1	12	C1-1	8	1.50	0.12	○	○	○	○
	1-1-5	A-1	2.4	B1-1	10	C1-1	10	1.00	0.12	○	○	○	○
	1-1-6	A-1	2.4	B1-1	8.8	C1-1	11.2	0.79	0.12	○	○	○	○
	1-1-7	A-1	2.4	B1-1	8	C1-1	12	0.67	0.12	○	○	○	○
	1-1-8	A-1	2.4	B1-1	6.8	C1-1	13.2	0.52	0.12	○	○	○	△
	1-1-9	A-1	2.4	B1-2	18	C1-1	2	9.00	0.12	○	○	○	○
	1-1-10	A-1	2.4	B1-2	16	C1-1	4	4.00	0.12	○	○	○	○
	1-1-11	A-1	2.4	B1-2	14	C1-1	6	2.33	0.12	○	○	○	○
	1-1-12	A-1	2.4	B1-2	12	C1-1	8	1.50	0.12	○	○	○	○
	1-1-13	A-1	2.4	B1-2	10	C1-1	10	1.00	0.12	○	○	○	○
	1-1-14	A-1	2.4	B1-2	8.8	C1-1	11.2	0.79	0.12	○	○	○	○
	1-1-15	A-1	2.4	B1-2	8	C1-1	12	0.67	0.12	○	○	○	○
	1-1-16	A-1	2.4	B1-2	6.8	C1-1	13.2	0.52	0.12	○	○	○	△
	1-1-17	A-1	2.4	B1-1	10	C1-2	10	1.00	0.12	○	○	○	○
	1-1-18	A-1	2.4	B1-1	10	C1-3	10	1.00	0.12	○	○	○	○
	1-1-19	A-1	0.6	B1-1	10	C1-1	10	1.00	0.03	○	○	○	○
	1-1-20	A-1	1.5	B1-1	10	C1-1	10	1.00	0.08	○	○	○	○
	1-1-21	A-1	4.5	B1-1	10	C1-1	10	1.00	0.23	○	○	○	○
	1-1-22	A-1	6	B1-1	10	C1-1	10	1.00	0.30	○	○	○	○
	1-1-23	A-1	7.5	B1-1	10	C1-1	10	1.00	0.38	○	○	○	○
	1-1-24	A-1	9	B1-1	10	C1-1	10	1.00	0.45	○	○	○	○
	1-1-25	A-1	10.5	B1-1	10	C1-1	10	1.00	0.53	○	○	○	○
	1-1-26	A-1	12	B1-1	10	C1-1	10	1.00	0.60	○	△	△	○
	1-1-27	A-1	15	B1-1	10	C1-1	10	1.00	0.75	○	△	△	△

[0196] <実施例 1 - 2>

(A) 成分、(B) 成分、(C 1) 成分、(D) 成分、及び水を表 6 に示す割合で混合し、ジエタノールアミンで pH 7.4 に調整し、1 液型の水硬性組成物用混和剤を得た。実施例 1 と同様に相溶性及び保存安定性を評価した。結果を表 6 に示した。表 6 中、各成分の質量%は混和剤中の有効分換算

の質量％であり、混和剤の残部は水である。

[0197] [表6]

		水硬性組成物用混和剤										相溶性	保存安定性		
		(A)成分		(B)成分		(C1)成分		(D)成分		(B)/(C1)	(A)/[(B)+(C1)]		60℃	40℃	20℃
		種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	(質量比)	(質量比)		7日	30日	180日
実施例	1-2-1	A-1	2.4	B1-1	8	C1-1	2	D-1	10	4.00	0.24	○	○	○	○
	1-2-2	A-1	2.4	B1-2	8	C1-1	4	D-1	8	2.00	0.20	○	○	○	○

[0198] <実施例 1 - 3 及び比較例 1 - 3>

実施例 1 - 1 及び比較例 1 - 1 で調製した水硬性組成物用混和剤の一部を用いて、表 7 のコンクリート配合でコンクリートを製造し、以下の試験を実施した。なお、水硬性組成物用混和剤は、調製後 20℃で 3 日間保管したものを用いた。

[0199] (1) コンクリートの調製

コンクリートミキサー（北川鉄工所製、WHQ-60A）に、表 7 に記載の配合量で、粗骨材（G）、細骨材（S）（半分量）、セメント（C）、細骨材（S）（半分量）の順に投入し、30 秒間空練りを行い、混和剤を各成分の添加量（質量部）が表 8 の量となるように含む練り水（W）を加えた。そして、コンクリートミキサーで 120 秒間本混練りしてコンクリートを調製した。配合（2）の場合、繊維は、60 秒間本練りの時点で添加した。その後、60 秒間本練りしてコンクリートを調製した。配合（3）～（6）の場合、スラグ（BS）または、フライアッシュ（FA）は、セメントの次に投入した。

表 8 の配合（1）～（2）の場合の各成分の質量部は、セメント 100 質量部に対する有効分換算の質量部である。また、表 8 の配合（3）～（6）の場合の各成分の質量部は、セメントとスラグまたは、セメントとフライアッシュの合計 100 質量部に対する有効分換算の質量部である。

[0200] 表 7 のコンクリート配合に用いた成分は以下のものである。

・水（W）：上水道水（水温 20℃）（（A）成分、（B）成分及び（C1）成分の添加量を含む）

- ・セメント（C）：普通ポルトランドセメント、太平洋セメント（株）製、密度 3.14 g/cm^3
- ・スラグ（BS）：高炉スラグ微粉末4000ブレン、中部エスメン（株）製、密度 2.89 g/cm^3
- ・フライアッシュ（FA）：フライアッシュ II種（株）テクノ中部製、密度 2.32 g/cm^3
- ・細骨材（S）：砕砂、密度 2.60 g/cm^3
- ・粗骨材（G）：砂利、密度 2.65 g/cm^3
- ・繊維：バルチップJK、荻原工業株式会社製、密度 0.91 g/cm^3

[0201] 表7中、 W/C は、水の配合量とセメントの配合量との質量比であり、 $[\text{水の配合量} / \text{セメントの配合量}] \times 100$ （質量％）で求められる。

表7中、 W/P は、水の配合量と粉体（セメントとスラグとフライアッシュの合計）の配合量との質量比であり、 $[\text{水の配合量} / \text{粉体の配合量}] \times 100$ （質量％）で求められる。

[0202] （2）スランプ試験、加振流動性試験、及び材料分離抵抗性評価

混練後、JIS A 1101に準じて、コンクリートのスランプを測定した。なおスランプ測定はテーブルバイブレーター（株式会社関西機器製作所製KC-339）上で行った。スランプ測定後、振動加速度2Gで15秒間振動を加え、加振後のコンクリートフロー値を測定した。コンクリートフロー値は広がり最大と思われる直径と、その直行する方向の直径をノギスにて測定し、平均値として算出した。

次に、振動を加えたコンクリートを目視観察による評価を行った。骨材分離および水の分離が無いものを○、骨材分離または水の分離が生じたものを×とした。評価結果を表8に示した。

[0203] （3）コンクリートのべたつき、ダレ評価

混練直後のコンクリートに金コテを当てて、コテ慣らしした際のべたつき、ダレを評価した。べたつき、ダレがなく、平滑な面が成形されている場合を○とした。ややべたつき、ダレがあるが、平滑な面が成形されている場合

を△とした。また、べたつき、ダレが強く、平滑な面が成形不可な場合を×とした。結果を表8に示した。

なお、べたつき、ダレ評価が△であっても、金コテで平滑な面が形成されることから、実使用には問題ない。

[0204] (4) コンクリートの表面美観評価

予め離形剤（品名：パラット、山宗化学（株）製）を塗布してある金属型枠（横底面の長さ：5 cm、縦底面の長さ：10 cm、高さ50 cm）に、混練直後のコンクリートを、それぞれ一層詰め、テーブルバイブレーターにて、振動加速度10 Gで60秒間締め固めてコンクリートを充填し、20℃の室内にて気中（20℃）養生を行い硬化させた。コンクリート調製から24時間後に硬化した供試体を型枠から脱型し供試体を得た。コンクリート供試体の表面の直径3 mm以上の気泡痕（表面気泡痕）の個数を目視にて数え、下記評価基準で判断した。結果を表8に示した。尚、直径3 mm以上の気泡痕が少ない程、表面美観性が良好であることを意味する。

ランクA：直径3 mm以上の穴が供試体中に一つもない又は9個以下存在した。

ランクB：直径3 mm以上の穴が供試体中に10個以上14個以下存在した。

ランクC：直径3 mm以上の穴が供試体中に15個以上19個以下存在した。

ランクD：直径3 mm以上の穴が供試体中に20個以上29個以下存在した。

ランクE：直径3 mm以上の穴が供試体中に30個以上存在した。

[0205] (5) 型枠充填性の評価方法

テーブルバイブレーター（株式会社関西機器製作所製KC-339）上に設置した、U型容器試験機（関西機器製作所製）、流動障害R2抵抗に、コンクリートを充填し、1分間静置後、仕切り板を取り外し、振動加速度2 GでU型容器試験機に振動を与えた。この時、振動により流動障害を通過し、コ

ンクリート高さ 10 cm に到達した際の到達時間を測定した。なお、この時、振動により材料分離を生じた場合は「分離」とした。更に、90秒の振動を掛けても流動障害を通過できなかった場合は「閉塞」とした。

[0206] (6) コンクリートのダレ性評価

予め離型剤（品名：パラット、山宗化学（株）製）を塗布してある金属型枠（横底面の長さ：10 cm、縦底面の長さ：30 cm、高さ10 cm）に、混練直後のコンクリートを、それぞれ一層詰め、テーブルバイブレーターにて、振動加速度 10 G で 60 秒間締め固めてコンクリートを充填し、金属コテでコンクリート打設面を均した。その後、速やかに金属型枠を角度 20° に傾け、20℃の室内にて気中（20℃）養生を行い硬化させた。硬化後、型枠から硬化体を脱型し、供試体を得た。得られた供試体からコンクリート面の傾き上部と、傾き下部の供試体高さをノギス又は、定規で測定し、その差分を算出した。すなわち、コンクリートのダレ性が高いと、供試体の傾き上部と下部で、供試体高さの差分が大きくなる。

なお、得られた供試体に、ジャンカなど明らかな成形不良が生じた場合は、供試体高さの測定を実施しなかった。

[0207] [表7]

	W/P (質量%)	W/C (質量%)	配合量(kg/m ³)						
			水	セメント	スラグ	フライアッシュ	細骨材	粗骨材	繊維
配合(1)	37	37	150	405	—	—	778	1065	—
配合(2)	37	37	150	405	—	—	778	1065	2.7
配合(3)	34	57	145	256	170	—	770	1057	—
配合(4)	34	57	145	256	170	—	770	1057	2.7
配合(5)	34	40	145	358	—	68	767	1052	—
配合(6)	34	40	145	358	—	68	767	1052	2.7

[0208]

[表8]

	コンクリート 配合	混和剤	(A)成分		(B)成分		(C1)成分		合計 質量部	(B)/(C1) (質量比)	(A)/[(B)+(C1)] (質量比)	スラング (cm)	加振後の スラング・フロー (cm)	材料分離 抵抗性	コンクリートの べたつき・ダレ	表面 美観	U型容器試験 10cm到達時間 (秒)	ダレ性評価	
			種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部										供試体高さ の差分(mm)	供試体高さ の差分(mm)
実施 例	1-3-1	(2)	実施例1-1-5	A-1	0.024	B1-1	0.10	C1-1	0.10	0.224	1.00	0.12	4.5	44.8	○	○	A	55.1	0.4
	1-3-2	(2)	実施例1-1-17	A-1	0.024	B1-1	0.10	C1-2	0.10	0.224	1.00	0.12	3.0	41.4	○	△	A	60.5	0.8
	1-3-3	(2)	実施例1-1-8	A-1	0.024	B1-1	0.07	C1-1	0.13	0.224	0.52	0.12	8.0	47.5	○	○	B	43.2	0.9
	1-3-4	(2)	実施例1-1-3	A-1	0.024	B1-1	0.14	C1-1	0.06	0.224	2.33	0.12	3.5	42.3	○	○	A	60.8	0.3
	1-3-5	(2)	実施例1-1-1	A-1	0.024	B1-1	0.18	C1-1	0.02	0.224	9.00	0.12	2.5	40.6	○	○	B	66.1	0.6
	1-3-6	(2)	実施例1-1-20	A-1	0.015	B1-1	0.10	C1-1	0.100	0.215	1.00	0.08	5.5	46.4	○	△	A	50.1	1.0
	1-3-7	(2)	実施例1-1-22	A-1	0.060	B1-1	0.10	C1-1	0.100	0.260	1.00	0.30	3.5	44.5	○	○	A	63.5	0.5
	1-3-8	(2)	実施例1-1-24	A-1	0.090	B1-1	0.10	C1-1	0.100	0.290	1.00	0.45	2.5	43.8	○	○	B	70.2	0.2
	1-3-9	(1)	実施例1-1-5	A-1	0.024	B1-1	0.10	C1-1	0.100	0.224	1.00	0.12	6.0	47.8	○	○	A	50.5	0.8
	1-3-10	(4)	実施例1-1-5	A-1	0.029	B1-1	0.12	C1-1	0.12	0.269	1.00	0.12	4.0	40.7	○	○	B	48.3	0.2
	1-3-11	(4)	実施例1-1-17	A-1	0.029	B1-1	0.12	C1-2	0.12	0.269	1.00	0.12	4.5	41.5	○	○	B	46.8	0.3
	1-3-12	(3)	実施例1-1-5	A-1	0.029	B1-1	0.12	C1-1	0.12	0.269	1.00	0.12	5.0	45.9	○	○	A	45.5	0.4
	1-3-13	(3)	実施例1-1-17	A-1	0.029	B1-1	0.12	C1-2	0.12	0.269	1.00	0.12	5.0	46.5	○	○	A	44.1	0.5
	1-3-14	(6)	実施例1-1-5	A-1	0.024	B1-1	0.10	C1-1	0.10	0.224	1.00	0.12	6.0	53.1	○	○	A	33.3	0.8
	1-3-15	(6)	実施例1-1-17	A-1	0.024	B1-1	0.10	C1-2	0.10	0.224	1.00	0.12	6.5	55.1	○	○	A	33.9	0.9
	1-3-16	(5)	実施例1-1-5	A-1	0.024	B1-1	0.10	C1-1	0.10	0.224	1.00	0.12	7.0	60.8	○	△	A	32.5	1.0
1-3-17	(5)	実施例1-1-17	A-1	0.024	B1-1	0.10	C1-2	0.10	0.224	1.00	0.12	7.5	60.2	○	△	A	33.0	1.0	
比較 例	1-3-1	(2)	比較例1-1-1	A-1	0.024	B1-1	0.2	—	—	0.224	—	0.12	1.0	32.2	○	×	E	閉塞	—
	1-3-2	(2)	比較例1-1-2	A-1	0.024	B1-2	0.2	—	—	0.224	—	0.12	1.0	30.9	○	×	E	閉塞	—
	1-3-3	(4)	比較例1-1-1	A-1	0.029	B1-1	0.24	—	—	0.269	—	0.12	0.5	32.2	○	×	F	閉塞	—
	1-3-4	(6)	比較例1-1-1	A-1	0.024	B1-1	0.2	—	—	0.224	—	0.12	1.0	32.2	○	×	E	閉塞	—

[0209] <実施例 1 - 4 >

実施例 1 - 2 で調製した水硬性組成物用混和剤を用いて、実施例 3 と同様にコンクリートを製造し、同様の試験を実施した。なお、(D) 成分の添加量は水 (W) の量に含めた。結果を表 9 に示した。

[0210]

[表9]

	コンクリート配合	混和剤	(A)成分		(B)成分		(C1)成分		(D)成分		(B)/(C1) (質量比)	(A)/[(B)+(C1)] (質量比)	スラブ (cm)	加振後の スラブ フロア (cm)	材料分離 抵抗性	コンクリートの べたつき ・ダレ	表面 美観	U型容器試験 10cm到達時 間 (秒)	ダレ性の評価	
			種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部									供試体高さ の差分 (mm)	
実施例	1-4-1	実施例 1-2-1	A-1	0.024	B1-1	0.08	C1-1	0.02	D-1	0.10	4.00	0.24	4.0	45.3	○	○	A	48.8	0.6	
	1-4-2		A-1	0.024	B1-2	0.08	C1-1	0.04	D-1	0.08	2.00	0.20	6.0	48.2	○	△	A	40.3	0.9	

[0211] 表8と表9で、無加振時のスランプと加振時のスランプフローについて、実施例と比較例の差は当業者には有意差と認識される。

[0212] 〔試験例2〕

＜（A）成分の合成例＞

製造例A1（共重合体A-1の製造）

試験例1の製造例A1と同様の合成を行った。

[0213] ＜（C2）成分の合成例＞

製造例C21（共重合体C2-1の製造）

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）にイオン交換水496部、アリルアルコール（ポリエチレングリコール32モル）エーテル514部を仕込み、窒素雰囲気下で80℃に昇温した。そこへマレイン酸75部とイオン交換水75部との混合物、及び、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩3.1部とイオン交換水17.6部との混合物を、それぞれ反応容器内に3時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、熟成を行った。その後、80℃以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量24,000の本発明の共重合体（C2-1）を含む水溶液を得た。

[0214] 製造例C22（共重合体C2-2の製造）

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）にイオン交換水500部、イソプレノール（ポリエチレングリコール45モル）エーテル517部を仕込み、窒素雰囲気下で80℃に昇温した。そこへアクリル酸54部とイオン交換水54部との混合物、及び、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩3.1部とイオン交換水17.6部との混合物を、それぞれ反応容器内に3時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、熟成を行った。その後、80℃以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量42,000の本発明の共重合体（C2-2）を含む水溶液を得た。

[0215] 表10、11に、上記製造例で得た（A）、（C2）成分を示した。

[0216] [表10]

(A)成分					
記号	単量体				Mw
	(1a)		(2a)		
	種類	質量%	種類	質量%	
A-1	アクリル酸	50	アクリル酸エチル	50	1,050,000

[0217] 表10中、単量体の質量%は、単量体(1a)と単量体(2a)の合計中の質量%である。

[0218] [表11]

(C2)成分					
記号	単量体				Mw
	(21c)		(22c)		
	種類	質量%	種類	質量%	
C2-1	アリルアルコール(ホ ³ リエチレング ³ リコール32モル)エーテル	87.3	マレイン酸	12.7	24000
C2-2	イソプレノール(ホ ³ リエチレング ³ リコール45モル)エーテル	90.5	アクリル酸	9.5	42000

[0219] 表11中、単量体の質量%は、単量体(21c)と単量体(22c)の合計中の質量%である。

[0220] <コンクリート試験>

コンクリートミキサー(北川鉄工所製、WHQ-60A)に、表12に記載の配合量で、粗骨材(G)、細骨材(S)(半分量)、セメント(C)、細骨材(S)(半分量)の順に投入し、10秒間空練りを行い、表10、11に記載の(A)成分、及び(C2)成分を表13の量(質量部)で含む練り水(W)を加えた。そして、コンクリートミキサーで120秒間本混練りしてコンクリートを調製した。表13の各成分の質量部は、セメント100質量部に対する有効分換算の質量部である。

[0221] 表12のコンクリート配合に用いた成分は以下のものである。

・水(W): 上水道水(水温20℃)((A)成分、及び(C2)成分の添

加量を含む)

・セメント (C) : 普通ポルトランドセメント、太平洋セメント (株) 製、
密度 3.14 g/cm^3

・細骨材 (S) : 砕砂、密度 2.72 g/cm^3

・粗骨材 (G) : 砂利、密度 2.64 g/cm^3

[0222] 表 12 中、 W/C は、水の配合量とセメントの配合量との質量比であり、
〔水の配合量/セメントの配合量〕 $\times 100$ (質量%) で求められる。

[0223] <スランプ試験、加振流動性試験>

混練後、JIS A 1101 に準じて、コンクリートのスランプを測定した。なおスランプ測定はテーブルバイブレーター (関西機器製作所製 K C-399)) 上で行った。スランプ測定後、振動加速度 10 G で 8 秒間振動を加え、加振後のコンクリートフロー値を測定した。コンクリートフロー値は広がり最大と思われる直径と、その直行する方向の直径をノギスにて測定し、平均値として算出した。結果を表 13 に示した。

[0224] <コンクリートのべたつき、ダレ評価>

混練直後のコンクリートに金コテを当てて、コテ慣らしした際のべたつき、ダレを評価した。べたつき、ダレがなく、平滑な面が成形されている場合を○とした。また、べたつき、ダレが強く、平滑な面が成形不可な場合を×とした。結果を表 13 に示した。

[0225] <コンクリートの表面美観評価>

予め離形剤 (品名 : パラット、山宗化学 (株) 製) を塗布してある金属型枠 (横底面の長さ : 5 cm 、縦底面の長さ : 10 cm 、高さ 50 cm) に、混練直後のコンクリートを、それぞれ一層詰め、テーブルバイブレーターにて振動加速度 10 G で 60 秒間締め固めてコンクリートを充填し、 20°C の室内にて気中 (20°C) 養生を行い硬化させた。コンクリート調製から 24 時間後に硬化した供試体を型枠から脱型し供試体を得た。コンクリート供試体の表面の直径 3 mm 以上の気泡痕 (表面気泡痕) の個数を目視にて数え、下記評価基準で判断した。結果を表 13 に示した。尚、直径 3 mm 以上の気

泡痕が少ない程、表面美観性が良好であることを意味する。

ランク A：直径 3 mm 以上の穴が供試体中に一つもない又は 9 個以下存在した。

ランク B：直径 3 mm 以上の穴が供試体中に 10 個以上 14 個以下存在した。

ランク C：直径 3 mm 以上の穴が供試体中に 15 個以上 19 個以下存在した。

ランク D：直径 3 mm 以上の穴が供試体中に 20 個以上 29 個以下存在した。

ランク E：直径 3 mm 以上の穴が供試体中に 30 個以上存在した。

[0226] [表12]

W/C	配合量(kg/m ³)			
	W	C	S	G
36%	160	440	808	955

[0227] [表13]

		(A)成分		(C2)成分		合計 質量部	スランプ (cm)	加振後の スランプ フロー (cm)	振動 加速度	コンクリートの べたつき・ダレ	表面 美観
		種類	質量部	種類	質量部						
実施例	2-1	A-1	0.015	C2-1	0.08	0.095	3.0	47.3	10G	○	B
	2-2	A-1	0.015	C2-1	0.09	0.105	4.5	49.3	10G	○	B
	2-3	A-1	0.015	C2-2	0.08	0.095	7.0	53.5	10G	○	A
比較例	2-1	-	-	C2-2	0.08	0.08	9.0	52.8	10G	×	D

[0228] 表 13 で、無加振時のスランプと加振時のスランプフローについて、実施

例と比較例の差は当業者には有意差と認識される。

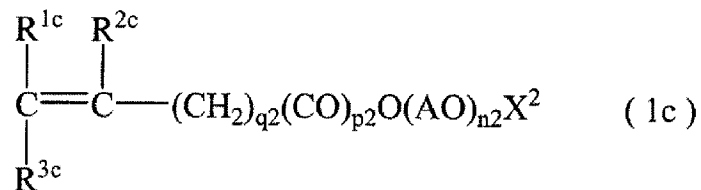
請求の範囲

[請求項1] 下記の（Ａ）成分、（Ｃ）成分、水硬性粉体、及び水を混合して水硬性組成物を製造し、該水硬性組成物を型枠に充填して振動成形する、プレキャスト成形方法。

（Ａ）成分：アルカリ増粘型ポリマー

（Ｃ）成分：下記一般式（１ｃ）で示される単量体（１ｃ）と下記一般式（２ｃ）で示される単量体（２ｃ）とを構成単量体として含む共重合体

[化1]



[式中、

R^{1c} 、 R^{2c} ：同一でも異なっても良く、水素原子又はメチル基

R^{3c} ：水素原子又は $-\text{COO}(\text{AO})_{n2}\text{X}^2$

X^2 ：水素原子又は炭素数１以上４以下のアルキル基

AO ：エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基

$n2$ ： AO の平均付加モル数であり、 $p2$ が１のとき１以上１００以下の数、 $p2$ が０のとき１以上３００以下の数

$q2$ ：０以上２以下の数

$p2$ ：０又は１の数

を示す。]

[化2]



〔式中、

R^{4c} 、 R^{5c} 、 R^{6c} ：同一でも異なっていても良く、水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_{r2}\text{COOM}^{2c}$ であり、 $(\text{CH}_2)_{r2}\text{COOM}^{2c}$ は、 COOM^{1c} 又は他の $(\text{CH}_2)_{r2}\text{COOM}^{2c}$ 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^{1c} 、 M^{2c} は存在しない。

M^{1c} 、 M^{2c} ：同一でも異なっていても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（1／2原子）、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基

$r2$ ：0以上2以下の数

を示す。〕

[請求項2]

（C）成分が、下記（C1）成分であり、更に下記（B）成分を該水硬性組成物に混合する、プレキャスト成形方法であって、

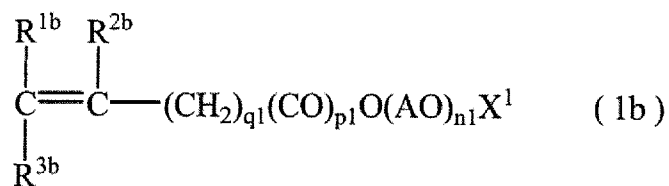
（A）成分の混合量と（B）成分と（C1）成分の合計混合量との質量比（A）／〔（B）＋（C1）〕が0.01以上1.0以下であり、

（B）成分の混合量と（C1）成分の混合量との質量比（B）／（C1）が0.5以上1.0以下である、請求項1に記載のプレキャスト成形方法。

（B）成分：下記一般式（1b）で示される単量体（1b）と下記一般式（2b）で示される単量体（2b）とを構成単量体として含む共

重合体

[化3]



[式中、

R^{1b} 、 R^{2b} ：同一でも異なっても良く、水素原子又はメチル基

R^{3b} ：水素原子又は $-\text{COO}(\text{AO})_{n1}\text{X}^1$

X^1 ：水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基

AO ：エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基

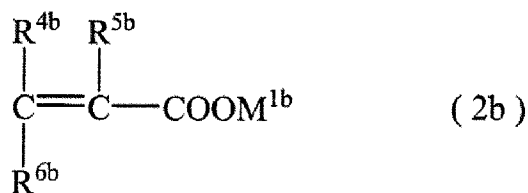
$n1$ ： AO の平均付加モル数であり、100以上300以下の数

$q1$ ：0以上2以下の数

$p1$ ：0又は1の数

を示す。]

[化4]



[式中、

R^{4b} 、 R^{5b} 、 R^{6b} ：同一でも異なっても良く、水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_{r1}\text{COOM}^{2b}$ であり、 $(\text{CH}_2)_{r1}\text{COOM}^{2b}$ は、 COOM^{1b} 又は他の $(\text{CH}_2)_{r1}\text{COOM}^{2b}$ 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^{1b} 、 M^{2b} は存在しない

。

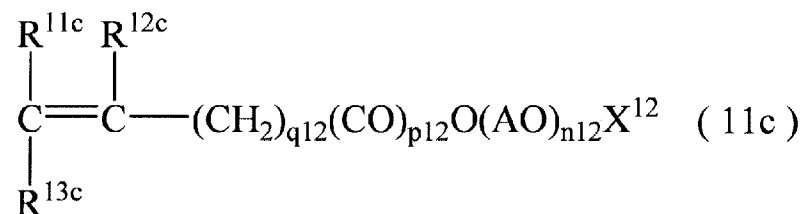
M^{1b} 、 M^{2b} ：同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（1 / 2 原子）、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基

r_1 ：0 以上 2 以下の数

を示す。]

(C 1) 成分：下記一般式 (1 1 c) で示される単量体 (1 1 c) と下記一般式 (1 2 c) で示される単量体 (1 2 c) とを構成単量体として含む共重合体

[化5]



[式中、

R^{11c} 、 R^{12c} ：同一でも異なっても良く、水素原子又はメチル基

R^{13c} ：水素原子又は $-COO(AO)_{n12}X^{12}$

X^{12} ：水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基

AO：エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基

n_{12} ：AOの平均付加モル数であり、5 以上 60 以下の数

q_{12} ：0 以上 2 以下の数

p_{12} ：0 又は 1 の数

を示す。]

[化6]



〔式中、

R^{14c} 、 R^{15c} 、 R^{16c} ：同一でも異なっても良く、水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_{r12}\text{COOM}^{12c}$ であり、 $(\text{CH}_2)_{r12}\text{COOM}^{12c}$ は、 COOM^{11c} 又は他の $(\text{CH}_2)_{r12}\text{COOM}^{12c}$ 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^{11c} 、 M^{12c} は存在しない。

M^{11c} 、 M^{12c} ：同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（1／2原子）、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基

$r12$ ：0以上2以下の数

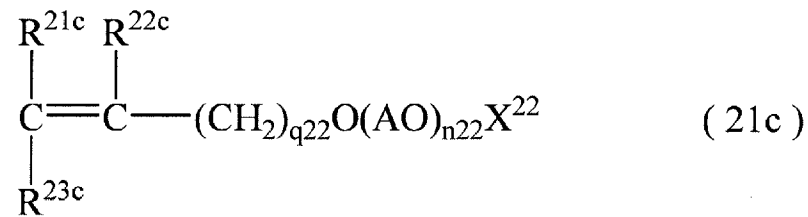
を示す。〕

[請求項3]

（C）成分が、下記（C2）成分である、請求項1に記載のプレキャスト成形方法。

（C2）成分：下記一般式（21c）で示される単量体（21c）と下記一般式（22c）で示される単量体（22c）とを構成単量体として含み、構成単量体中の単量体（21c）と単量体（22c）の合計量が90質量%以上100質量%以下である共重合体

[化7]



〔式中、

R^{21c} 、 R^{22c} ：同一でも異なっても良く、水素原子又はメチル基

R^{23c} ：水素原子又は $-COO(AO)_{n22}X^{22}$

X^{22} ：水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基

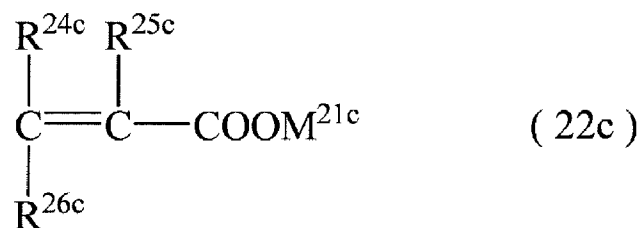
AO ：エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基

$n22$ ： AO の平均付加モル数であり、1以上100以下の数

$q22$ ：0以上2以下の数

を示す。〕

[化8]



〔式中、

R^{24c} 、 R^{25c} 、 R^{26c} ：同一でも異なっても良く、水素原子、メチル基又は $(CH_2)_{r22}COOM^{22c}$ であり、 $(CH_2)_{r22}COOM^{22c}$ は、 $COOM^{21c}$ 又は他の $(CH_2)_{r22}COOM^{22c}$ 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^{21c} 、 M^{22c} は存在しない。

M^{21c} 、 M^{22c} ：同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（1／2原子）、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基

r_{22} ：0以上2以下の数

を示す。]

[請求項4]

下記の（A）成分、（B）成分、（C1）成分を含有し、

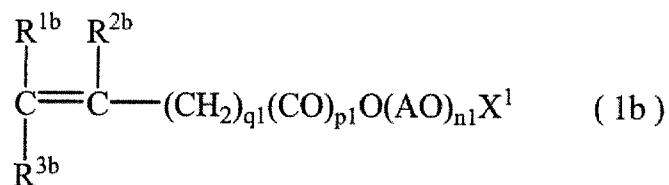
（A）成分の含有量と（B）成分と（C1）成分の合計含有量との質量比（A）／〔（B）＋（C1）〕が0.01以上1.0以下であり、

（B）成分の含有量と（C1）成分の含有量との質量比（B）／（C1）が0.5以上1.0以下である、
水硬性組成物用混和剤。

（A）成分：アルカリ増粘型ポリマー

（B）成分：下記一般式（1b）で示される単量体（1b）と下記一般式（2b）で示される単量体（2b）とを構成単量体として含む共重合体

[化9]



[式中、

R^{1b} 、 R^{2b} ：同一でも異なっても良く、水素原子又はメチル基

R^{3b} ：水素原子又は $-COO(AO)_{n1}X^1$

X^1 ：水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基

A O : エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基

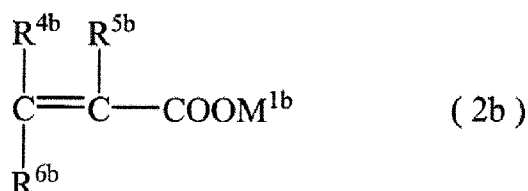
n 1 : A O の平均付加モル数であり、1 0 0 以上 3 0 0 以下の数

q 1 : 0 以上 2 以下の数

p 1 : 0 又は 1 の数

を示す。]

[化10]



〔式中、

R^{4b}、R^{5b}、R^{6b} : 同一でも異なっても良く、水素原子、メチル基又は (CH₂)_{r1}COOM^{2b}であり、(CH₂)_{r1}COOM^{2b}は、COOM^{1b}又は他の (CH₂)_{r1}COOM^{2b}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^{1b}、M^{2b}は存在しない。

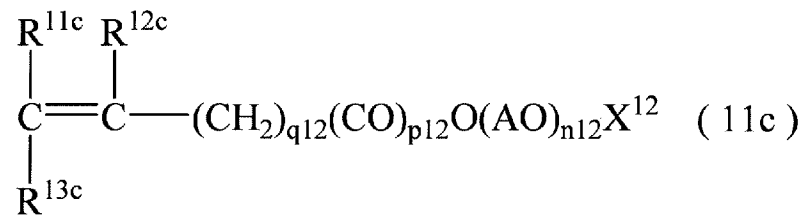
M^{1b}、M^{2b} : 同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属 (1 / 2 原子)、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基

r 1 : 0 以上 2 以下の数

を示す。]

(C 1) 成分 : 下記一般式 (1 1 c) で示される単量体 (1 1 c) と下記一般式 (1 2 c) で示される単量体 (1 2 c) とを構成単量体として含む共重合体

[化11]



〔式中、

R^{11c} 、 R^{12c} ：同一でも異なっても良く、水素原子又はメチル基

R^{13c} ：水素原子又は $-\text{COO}(\text{AO})_{n12}\text{X}^{12}$

X^{12} ：水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基

AO ：エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基

$n12$ ： AO の平均付加モル数であり、5以上60以下の数

$q12$ ：0以上2以下の数

$p12$ ：0又は1の数

を示す。〕

[化12]



〔式中、

R^{14c} 、 R^{15c} 、 R^{16c} ：同一でも異なっても良く、水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_{r12}\text{COOM}^{12c}$ であり、 $(\text{CH}_2)_{r12}\text{COOM}^{12c}$ は、 COOM^{11c} 又は他の $(\text{CH}_2)_{r12}\text{COOM}^{12c}$ 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^{11c} 、 M^{12c} は存在しない。

M^{11c} 、 M^{12c} ：同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（1／2原子）、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基

r_{12} ：0以上2以下の数を示す。]

- [請求項5] (A)成分が、酸性基を含む不飽和化合物（1 a）とエチレン性不飽和化合物（2 a）とを構成単量体として含む共重合体である、請求項4に記載の水硬性組成物用混和剤。
- [請求項6] (A)成分が、不飽和カルボン酸（1 a₁）と、エチレン性不飽和化合物（2 a）とを構成単量体として含む共重合体である、請求項4又は5に記載の水硬性組成物用混和剤。
- [請求項7] (A)成分が、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる単量体（1 a'）と、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから選ばれる単量体（2 a'）とを構成単量体として含む共重合体である、請求項4～6の何れか1項に記載の水硬性組成物用混和剤。
- [請求項8] 単量体（2 a'）が、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及びメタクリル酸エチルからなる群から選ばれる1種以上の単量体である、請求項7に記載の水硬性組成物用混和剤。
- [請求項9] 更に水を含有する、請求項4～8の何れか1項に記載の水硬性組成物用混和剤。
- [請求項10] 更に（D）リン酸エステル系分散剤を含有する、請求項4～9の何れか1項に記載の水硬性組成物用混和剤。
- [請求項11] 請求項4～10の何れか1項に記載の水硬性組成物用混和剤、水硬性粉体、及び水を含有する水硬性組成物。
- [請求項12] スランプが12 cm以下である、請求項11に記載の水硬性組成物。
- [請求項13] 更に高炉スラグ微粉末及び／または、フライアッシュを含有する、

請求項 1 1 又は 1 2 に記載の水硬性組成物。

[請求項14] 更に繊維を含有する、請求項 1 1 ～ 1 3 の何れか 1 項に記載の水硬性組成物。

[請求項15] 下記の (A) 成分と (B) 成分と (C 1) 成分とを混合する、水硬性組成物用混和剤の製造方法であって、

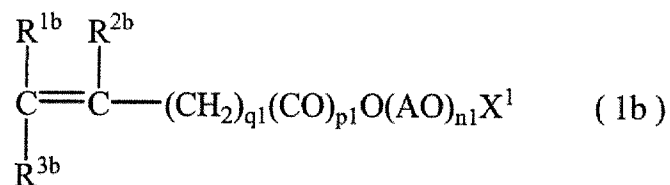
(A) 成分の混合量と (B) 成分と (C 1) 成分の合計混合量との質量比 (A) / [(B) + (C 1)] が 0. 0 1 以上 1. 0 以下であり、

(B) 成分の混合量と (C 1) 成分の混合量との質量比 (B) / (C 1) が 0. 5 以上 1 0 以下である、
水硬性組成物用混和剤の製造方法。

(A) 成分：アルカリ増粘型ポリマー

(B) 成分：下記一般式 (1 b) で示される単量体 (1 b) と下記一般式 (2 b) で示される単量体 (2 b) とを構成単量体として含む共重合体

[化13]



[式中、

R^{1b} 、 R^{2b} ：同一でも異なっても良く、水素原子又はメチル基

R^{3b} ：水素原子又は $-\text{COO}(\text{AO})_{n1}\text{X}^1$

X^1 ：水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基

AO ：エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基

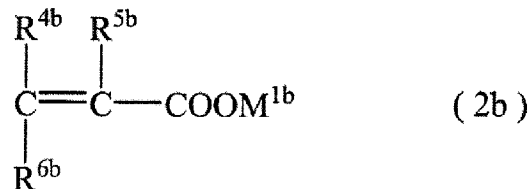
$n1$ ： AO の平均付加モル数であり、100以上300以下の数

q 1 : 0 以上 2 以下の数

p 1 : 0 又は 1 の数

を示す。]

[化14]



〔式中、

R^{4b} 、 R^{5b} 、 R^{6b} : 同一でも異なっても良く、水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_{r1}\text{COOM}^{2b}$ であり、 $(\text{CH}_2)_{r1}\text{COOM}^{2b}$ は、 COOM^{1b} 又は他の $(\text{CH}_2)_{r1}\text{COOM}^{2b}$ 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^{1b} 、 M^{2b} は存在しない。

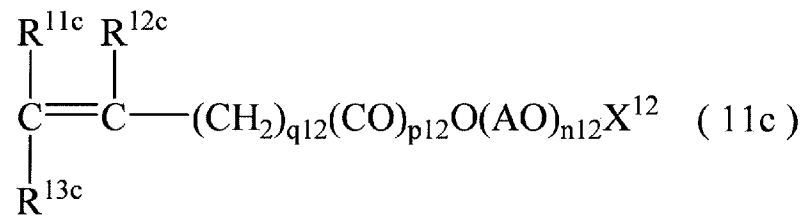
M^{1b} 、 M^{2b} : 同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属 (1 / 2 原子)、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基

r 1 : 0 以上 2 以下の数

を示す。]

(C 1) 成分 : 下記一般式 (1 1 c) で示される単量体 (1 1 c) と下記一般式 (1 2 c) で示される単量体 (1 2 c) とを構成単量体として含む共重合体

[化15]



〔式中、

R^{11c} 、 R^{12c} ：同一でも異なっても良く、水素原子又はメチル基

R^{13c} ：水素原子又は $-\text{COO}(\text{AO})_{n12}\text{X}^{12}$

X^{12} ：水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基

AO ：エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基

$n12$ ： AO の平均付加モル数であり、5以上60以下の数

$q12$ ：0以上2以下の数

$p12$ ：0又は1の数

を示す。〕

[化16]



〔式中、

R^{14c} 、 R^{15c} 、 R^{16c} ：同一でも異なっても良く、水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_{r12}\text{COOM}^{12c}$ であり、 $(\text{CH}_2)_{r12}\text{COOM}^{12c}$ は、 COOM^{11c} 又は他の $(\text{CH}_2)_{r12}\text{COOM}^{12c}$ 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^{11c} 、 M^{12c} は存在しない。

M^{11c} 、 M^{12c} ：同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（1／2原子）、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基

r_{12} ：0以上2以下の数

を示す。]

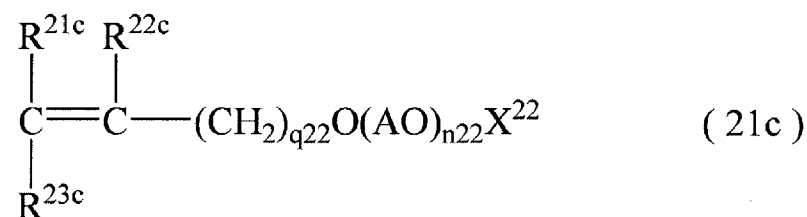
[請求項16] (A)成分と(B)成分を混合し、次いで(C1)成分を混合する、請求項15に記載の水硬性組成物用混和剤の製造方法。

[請求項17] 次の(A)成分と(C2)成分とを含有する水硬性組成物用混和剤。

(A)成分：アルカリ増粘型ポリマー

(C2)成分：下記一般式(21c)で示される単量体(21c)と下記一般式(22c)で示される単量体(22c)とを構成単量体として含み、構成単量体中の単量体(21c)と単量体(22c)の合計量が90質量%以上100質量%以下である共重合体

[化17]



[式中、

R^{21c} 、 R^{22c} ：同一でも異なっても良く、水素原子又はメチル基

R^{23c} ：水素原子又は $-COO(AO)_{n22}X^{22}$

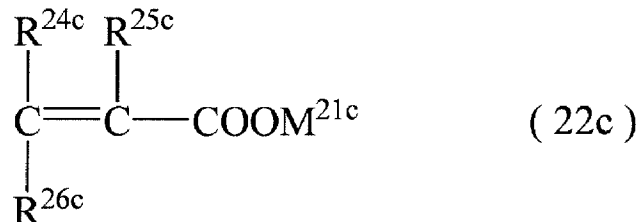
X^{22} ：水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基

AO：エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基

n_{22} ：AOの平均付加モル数であり、1以上100以下の数

q 2 2 : 0 以上 2 以下の数
を示す。]

[化18]



[式中、

R^{24c} 、 R^{25c} 、 R^{26c} : 同一でも異なっても良く、水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_{r22}\text{COOM}^{22c}$ であり、 $(\text{CH}_2)_{r22}\text{COOM}^{22c}$ は、 COOM^{21c} 又は他の $(\text{CH}_2)_{r22}\text{COOM}^{22c}$ 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^{21c} 、 M^{22c} は存在しない。

M^{21c} 、 M^{22c} : 同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属 (1 / 2 原子)、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基

r 2 2 : 0 以上 2 以下の数
を示す。]

[請求項18] (A) 成分の重量平均分子量が 1 0 0, 0 0 0 以上 1 0, 0 0 0, 0 0 0 以下である、請求項 1 7 に記載の水硬性組成物用混和剤。

[請求項19] (C 2) 成分の重量平均分子量が 5, 0 0 0 以上 1 0 0, 0 0 0 以下である、請求項 1 7 又は 1 8 に記載の水硬性組成物用混和剤。

[請求項20] (C 2) 成分の単量体 (2 1 c) と単量体 (2 2 c) の合計に対する単量体 (2 2 c) の割合が 2 質量%以上 5 0 質量%以下である、請求項 1 7 ~ 1 9 の何れか 1 項に記載の水硬性組成物用混和剤。

- [請求項21] (A) 成分が、酸性基を含む不飽和化合物 (1 a) とエチレン性不飽和化合物 (2 a) とを構成単量体として含む共重合体である、請求項 17～20 の何れか 1 項に記載の水硬性組成物用混和剤。
- [請求項22] (A) 成分が、不飽和カルボン酸 (1 a₁) と、エチレン性不飽和化合物 (2 a) とを構成単量体として含む共重合体である、請求項 17～21 の何れか 1 項に記載の水硬性組成物用混和剤。
- [請求項23] (A) 成分が、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる単量体 (1 a') と、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから選ばれる単量体 (2 a') とを構成単量体として含む共重合体である、請求項 17～22 の何れか 1 項に記載の水硬性組成物用混和剤。
- [請求項24] 単量体 (2 a') が、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及びメタクリル酸エチルからなる群から選ばれる 1 種以上の単量体である、請求項 23 に記載の水硬性組成物用混和剤。
- [請求項25] 水を含む、請求項 17～24 の何れか 1 項に記載の水硬性組成物用混和剤。
- [請求項26] 振動成形用である、請求項 17～25 の何れか 1 項に記載の水硬性組成物用混和剤。
- [請求項27] プレキャストコンクリート用である、請求項 17～26 の何れか 1 項に記載の水硬性組成物用混和剤。
- [請求項28] 請求項 17～27 の何れか 1 項に記載の水硬性組成物用混和剤、水硬性粉体、及び水を含む水硬性組成物。
- [請求項29] 振動成形用である、請求項 28 に記載の水硬性組成物。
- [請求項30] プレキャストコンクリートである、請求項 28 又は 29 に記載の水硬性組成物。
- [請求項31] 請求項 17～27 の何れか 1 項に記載の水硬性組成物用混和剤、水硬性粉体、及び水を混合する、水硬性組成物の製造方法。
- [請求項32] 水硬性組成物が振動成形用水硬性組成物である、請求項 31 に記載の水硬性組成物の製造方法。

[請求項33] 水硬性組成物がプレキャストコンクリートである、請求項31又は32に記載の水硬性組成物の製造方法。

[請求項34] プレキャストコンクリートのスランプ値が1cm以上12cm以下である、請求項33に記載の水硬性組成物の製造方法。

[請求項35] 水硬性粉体、水、及び請求項17～27の何れか1項に記載の水硬性組成物用混和剤を混合して水硬性組成物を製造し、該水硬性組成物を型枠に充填して振動成形する、プレキャスト成形方法。

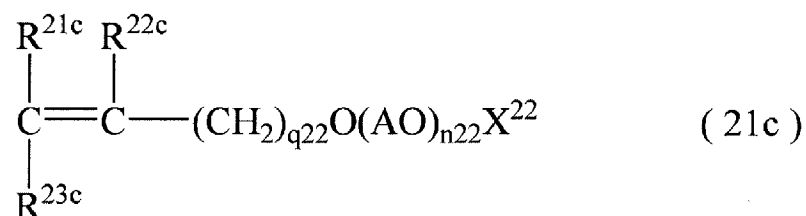
[請求項36] 前記水硬性組成物のスランプ値が1cm以上12cm以下である、請求項35に記載のプレキャスト成形方法。

[請求項37] 次の(A)成分と(C2)成分とを含有する混合物の、水硬性組成物用混和剤としての使用。

(A)成分：アルカリ増粘型ポリマー

(C2)成分：下記一般式(21c)で示される単量体(21c)と下記一般式(22c)で示される単量体(22c)とを構成単量体として含み、構成単量体中の単量体(21c)と単量体(22c)の合計量が90質量%以上100質量%以下である共重合体

[化19]



[式中、

R^{21c} 、 R^{22c} ：同一でも異なっても良く、水素原子又はメチル基

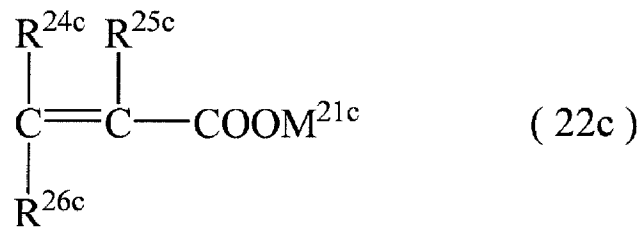
R^{23c} ：水素原子又は $-\text{COO}(\text{AO})_{n22}\text{X}^{22}$

X^{22} ：水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基

AO：エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基

n_{22} : A O の平均付加モル数であり、1 以上 1 0 0 以下の数
 q_{22} : 0 以上 2 以下の数
 を示す。]

[化20]



[式中、

R^{24c} 、 R^{25c} 、 R^{26c} : 同一でも異なっても良く、水素原子、メチル基又は $(CH_2)_{r_{22}}COOM^{22c}$ であり、 $(CH_2)_{r_{22}}COOM^{22c}$ は、 $COOM^{21c}$ 又は他の $(CH_2)_{r_{22}}COOM^{22c}$ 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^{21c} 、 M^{22c} は存在しない。

M^{21c} 、 M^{22c} : 同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属 (1 / 2 原子)、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はアルケニル基

r_{22} : 0 以上 2 以下の数
 を示す。]

[請求項38] (A) 成分が、酸性基を含む不飽和化合物 (1 a) とエチレン性不飽和化合物 (2 a) とを構成単量体として含む共重合体である、請求項 3 7 に記載の使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/015835

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08L33/06(2006.01)i, C08L101/08(2006.01)i, C04B16/06(2006.01)i, C04B24/26(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, C04B28/04(2006.01)i, C08K3/013(2018.01)i
FI: C04B24/26 E, C04B24/26 B, C04B24/26 F, C04B24/26 H, C04B28/02, C04B16/06 A, C04B28/04, C08L101/08, C08L33/06, C08K3/013

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C08L33/06, C08L101/08, C04B7/00-C04B28/36, C08K3/013

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-95536 A (KAO CORP.) 21 June 2018, claims, paragraph [0095], tables 1-3, 5, paragraphs [0082], [0086], [0087]	4-9, 11, 13-25, 27-28, 30-31, 33, 37-38
Y		1-3, 10, 12, 26, 29, 32, 34-36
Y	JP 10-101455 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 21 April 1998, paragraph [0002]	1-3, 12, 26, 29, 32, 34-36
Y	JP 2007-84614 A (KAO CORP.) 05 April 2007, claims	10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12.06.2020

Date of mailing of the international search report
23.06.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/015835

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-95536 A	21.06.2018	(Family: none)	
JP 10-101455 A	21.04.1998	(Family: none)	
JP 2007-84614 A	05.04.2007	US 2009/0258969 A1 claims	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 33/06(2006.01)i; C08L 101/08(2006.01)i; C04B 16/06(2006.01)i; C04B 24/26(2006.01)i; C04B 28/02(2006.01)i; C04B 28/04(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i FI: C04B24/26 E; C04B24/26 B; C04B24/26 F; C04B24/26 H; C04B28/02; C04B16/06 A; C04B28/04; C08L101/08; C08L33/06; C08K3/013																	
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L33/06; C08L101/08; C04B7/00-C04B28/36; C08K3/013 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-95536 A（花王株式会社）21.06.2018（2018-06-21） 特許請求の範囲，[0095]，表1-3，5</td> <td>4-9, 11, 13-25, 27-28, 30-31, 33, 37-38</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>[0082]，[0086] - [0087]</td> <td>1-3, 10, 12, 26, 29, 32, 34-36</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 10-101455 A（電気化学工業株式会社）21.04.1998（1998-04-21） [0002]</td> <td>1-3, 12, 26, 29, 32, 34-36</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2007-84614 A（花王株式会社）05.04.2007（2007-04-05） 特許請求の範囲</td> <td>10</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2018-95536 A（花王株式会社）21.06.2018（2018-06-21） 特許請求の範囲，[0095]，表1-3，5	4-9, 11, 13-25, 27-28, 30-31, 33, 37-38	Y	[0082]，[0086] - [0087]	1-3, 10, 12, 26, 29, 32, 34-36	Y	JP 10-101455 A（電気化学工業株式会社）21.04.1998（1998-04-21） [0002]	1-3, 12, 26, 29, 32, 34-36	Y	JP 2007-84614 A（花王株式会社）05.04.2007（2007-04-05） 特許請求の範囲	10
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
X	JP 2018-95536 A（花王株式会社）21.06.2018（2018-06-21） 特許請求の範囲，[0095]，表1-3，5	4-9, 11, 13-25, 27-28, 30-31, 33, 37-38															
Y	[0082]，[0086] - [0087]	1-3, 10, 12, 26, 29, 32, 34-36															
Y	JP 10-101455 A（電気化学工業株式会社）21.04.1998（1998-04-21） [0002]	1-3, 12, 26, 29, 32, 34-36															
Y	JP 2007-84614 A（花王株式会社）05.04.2007（2007-04-05） 特許請求の範囲	10															
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																	
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																	
国際調査を完了した日 12.06.2020		国際調査報告の発送日 23.06.2020															
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小川 武 4T 9270 電話番号 03-3581-1101 内線 3465															

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/015835

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-95536	A	21.06.2018	(ファミリーなし)	
JP	10-101455	A	21.04.1998	(ファミリーなし)	
JP	2007-84614	A	05.04.2007	US 2009/0258969 A1	
特許請求の範囲					