

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 2 月 2 日 (02.02.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/011182 A1(51) 国際特許分類⁷: C04B 24/26, 28/02 // C08L 33/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009031

(22) 国際出願日: 2004 年 6 月 25 日 (25.06.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
シーカ株式会社 (SIKA LTD.) [JP/JP]; 〒2540021 神奈
川県平塚市長瀬 1-1 Kanagawa (JP). 東邦化学工業株
式会社 (TOHO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町 6 番 4 号 Tokyo
(JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 板東 公文
(BANDO, Hirofumi) [JP/JP]; 〒2530055 神奈川県
茅ヶ崎市中海岸 4-2-6 3-3 0 1 Kanagawa (JP).
ダンジンガー ヴェルンヘル エム (DANZINGER,
Wernher, M.) [AT/JP]; 〒2540034 神奈川県平塚市
宝町 5-2 4-5 0 3 Kanagawa (JP). 今村 順 (IMA-
MURA, Jun) [JP/JP]; 〒2540014 神奈川県平塚市
四之宮 1-4-5 Kanagawa (JP). 齊藤 賢 (SAITOH,
Kaname) [JP/JP]; 〒2440004 神奈川県横浜市戸
塚区小雀町 1 7 2 7-6 Kanagawa (JP). 友寄 哲
(TOMOYOSE, Tetsu) [JP/JP]; 〒2530086 神奈川
県茅ヶ崎市浜之郷 6 8 8-1 Kanagawa (JP). 小林
篤 (KOBAYASHI, Atsushi) [JP/JP]; 〒2540019 神奈
川県平塚市西真土 3-2-6 1 Kanagawa (JP). 池
田 亮 (IKEDA, Akira) [JP/JP]; 〒2730026 千葉県船橋市山野町 6 3-1-8 0 4 Chiba (JP). 越坂 誠一
(KOSHISAKA, Seiichi) [JP/JP]; 〒2990114 千葉県市
原市泉台 3-2 6-1 1 Chiba (JP).(74) 代理人: 萼 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒
1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新
御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CEMENT DISPERSANT AND CONCRETE COMPOSITION CONTAINING THE DISPERSANT

(54) 発明の名称: セメント分散剤および該分散剤を含むコンクリート組成物

(57) Abstract: [PROBLEMS] A cement dispersant which comprises a water-soluble amphoteric copolymer produced from in-
gredients including an unsaturated polyamide-polyamine/alkylene oxide adduct and two or more polyalkylene glycol esters. After
the dispersant is kneaded together with a concrete composition, the dispersing ability thereof increases with time. It is highly
effective in reducing concrete viscosity. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] The cement dispersant composition comprises
as an essential ingredient either a water-soluble amphoteric copolymer obtained through copolymerization from (A) an unsaturated
polyamide-polyamine/alkylene oxide adduct, (B) (meth)acrylic acid or an alkali metal salt or ammonium or alkanolamine salt thereof,
(C) a polyalkylene glycol ester of methacrylic acid, and (C) a polyalkylene glycol ester of acrylic acid or a neutral salt of the copoly-
mer.(57) 要約: 【課題】不飽和基を有するポリアミドポリアミンアルキレンオキサイド付加物、2 種以上のポリアル
キレングリコールエステルを含む水溶性両性型共重合体であって、コンクリート組成物に混練した時に経時的に分
散性能が増加し、コンクリート粘性の低減に優れるセメント分散剤および該分散剤を含むコンクリート組成物の提
供。【解決手段】(A) 不飽和基を有するポリアミドポリアミンアルキレンオキサイド付加物、(B) (メタ)
アクリル酸またはそのアルカリ金属塩、アンモニウムもしくはアルカノールアミン塩、(C) メタアクリル酸のポ
リアルキレングリコールエステル、(C) アクリル酸のポリアルキレングリコールエステルとの共重合で得られる
水溶性両性型共重合体またはその中和塩を必須成分とするセメント分散剤組成物及び該分散剤組成物を含有するコ
ンクリート組成物。

明 細 書

セメント分散剤および該分散剤を含むコンクリート組成物

技術分野

- [0001] 本発明はセメント分散剤および該分散剤を含むコンクリート組成物に関する。より詳しくは、本発明は不飽和基を有するポリアミドポリアミンアルキレンオキサイド付加物、2種以上のポリアルキレングリコールエステルを含む水溶性両性型共重合体であって、コンクリート等セメント組成物混練時に分散性が経時的に増加する性能を有し、単独または慣用のモルタル、コンクリート用添加剤との配合によってスランプ保持性に優れるセメント分散剤、および該分散剤を含むコンクリート組成物に関する。

背景技術

- [0002] 従来セメント分散剤としては、ポリメラミンスルホネート、リグニンスルホネート、オレフィンとマレイン酸共重合体、ポリカルボン酸系分散剤などが使用されてきた。しかしながら大型建造物の作業現場では生コン車が長時間待たされるなど作業上の問題、スランプの保持性が悪い場合には生コンクリート製造業社の供給範囲が狭まる利益性の問題、これらに関連して生コンクリートの運搬時間が長いと品質が低下する品質上の問題がありスランプ保持性への要求は限りがない。ポリカルボン酸系分散剤は前世代のセメント分散剤に比べスランプ保持性は良好ではあるが、ポリカルボン酸系分散剤が業界に強く根付き始めた現在となつては更に従来の剤を越えるスランプ保持性が求められている現状がある。この要求に応えるために経時でスランプ保持性能を発現する徐放性ポリマーの開発が進められてきた。分散剤を粒状化した特許文献1、セメント分散液中のアルカリ条件を利用した加水分解型架橋ポリマー特許文献2、特許文献3、ポリコハク酸イミドを含有する徐放性セメント混和剤である特許文献4など徐放性セメント分散剤の技術の開示がある。これらは製品性状、効果の面で改良する余地があった。
- [0003] 一方メタアクリル酸エステル、アクリル酸エステルを含む共重合体としては特許文献5、特許文献6が開示されている。しかしこれらはセメント分散液中のアルカリ条件を利用した徐放性能を発明するには至っていない。

[0004] またポリアマイドポリアミンまたはそのアルキレンオキサイド付加物を含む共重合化合物としては特許文献7、特許文献8の高強度コンクリート用ポリカルボン酸系分散剤の開示がある。

[0005] 特許文献1:特開昭54-139929号公報

特許文献2:特開平03-075252号公報

特許文献3:特開平06-157100号公報

特許文献4:特開平08-169741号公報

特許文献5:特開平9-40446号公報

特許文献6:特許第3029827号公報

特許文献7:特許第3235002号公報

特許文献8:特許第3336456号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明はこのような状況を考慮してなされたもので、徐放性ポリマーとして安定的な製品性状を持ちかつ経時的に分散性が増加し、コンクリートの粘性の低減に優れるセメント分散剤、そして単独でまたはスランプ保持性の悪いセメント分散剤との配合で経時安定性のあるスランプを提供することが可能なセメント分散剤および該分散剤を含むコンクリート組成物を提供することを課題とする。

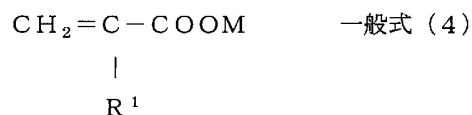
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、不飽和基を有するポリアマイドポリアミンアルキレンオキサイド付加物、2種以上のポリアルキレングリコールエステルを含む水溶性両性型共重合体が、スランプの持続性に優れなおかつコンクリートの粘性の低減に優れるセメント分散剤である本発明に至った。

[0008] ポリアルキレンポリアミン1.0モルと二塩基酸または二塩基酸と炭素原子数1ないし4の低級アルコールとのエステル0.5〜0.95モルとアクリル酸もしくはメタクリル酸またはアクリル酸もしくはメタクリル酸と炭素原子数1ないし4の低級アルコールとのエステル0.05〜0.70モルとを縮合させたポリアマイドポリアミンのアミノ残基1当量に対して炭素原子数2ないし4のアルキレンオキサイド0〜8モルを付加させて得られる少

なくとも1種の化合物(化合物A)と、一般式(4)

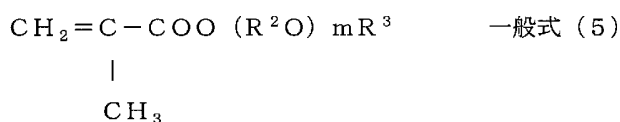
[化4]



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基またはアルカノールアンモニウム基を表す)で表される少なくとも1種の化合物(化合物B)と、

一般式(5)

[化5]

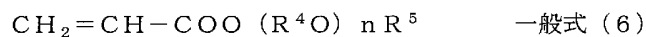


(式中、 R^2 は炭素原子数2ないし4のアルキレン基を表し、 R^3 は水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、そしてmはポリアルキレングリコールの付加モル数で1ないし100の整数を表す)

で表される少なくとも1種の化合物(化合物C)と、

一般式(6)

[化6]



(式中、 R^4 は炭素原子数2ないし4のアルキレン基を表し、 R^5 は水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、そしてnはポリアルキレングリコールの付加モル数で1ないし100の整数を表す)

で表される少なくとも1種の化合物(化合物D)とを、主な単量体成分として含む単量体混合物を共重合することにより得られる水溶性両性型共重合体、またはその部分中和塩もしくは完全中和塩からなり、コンクリート組成物に添加し混練したときに分散

性能が経時的に増加するセメント分散剤に関する。

[0009] 本発明において使用される化合物Aは上記したように、ポリアルキレンポリアミン(化合物a)と二塩基酸または二塩基酸と炭素原子数1ないし4の低級アルコールとのエステル(化合物b)とアクリル酸もしくはメタクリル酸またはアクリル酸もしくはメタクリル酸と炭素原子数1ないし4の低級アルコールとのエステル(化合物c)とを特定の割合で縮合させたポリアミドポリアミンに、アルキレンオキサイド(化合物d)を特定量付加させた化合物である。化合物aのポリアルキレンポリアミンとして、例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレンテトラミン、テトラプロピレンペンタミン等を挙げることができるが、効果と経済性の点からジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等が好ましい。化合物bの二塩基酸およびその炭素原子数1ないし4の低級アルコールエステルとして、例えばマロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、フタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、またはこれらの炭素原子数1ないし4の低級アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールまたは存在する場合にはそれらの異性体とのエステルを挙げることができる。その中でも効果と経済性の点からアジピン酸が最も好ましい。化合物cのアクリル酸またはメタクリル酸およびその炭素原子数1ないし4の低級アルコールエステルとして、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル等が挙げられる。上記の化合物a、bおよびcの3成分からなるポリアミドポリアミンは公知の縮重合技術により容易に得ることができる。また、ポリアミドポリアミンのアミノ残基に付加させる化合物dである炭素原子数2ないし4のアルキレンオキサイドとはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドまたはブチレンオキサイドである。これらアルキレンオキサイドは1種類のみを用いても、2種以上を併用してもよい。

[0010] ポリアミドポリアミンの製造、すなわち化合物a、bおよびcの縮重合反応には、例えば、最初に化合物aと化合物bのみを縮重合させ、しかる後に一塩基酸である化合物cを加えて更に縮重合を継続させる2段反応法、または最初から化合物a、bおよび

cを同時に混合して縮重合を行わせる一括反応法等がある。しかしながら、いずれの方法を用いるにしてもこの縮重合反応すなわちアミド化反応はアミド交換反応と並行して進行するため、最終的には化合物cに由来するアクリル酸残基またはメタクリル酸残基はポリアミド鎖の末端に位置することになり、同じ結果を与えるとみなしてよい。

- [0011] 次に、ポリアミドポリアミンを構成する上記3成分の反応モル比について説明する。化合物a(ポリアルキレンポリアミン)1モルに対する化合物b(二塩基酸またはそのエステル)の反応比は0.5ー0.95モルである。この範囲のモル比で反応させた化合物aと化合物bの縮重合物は平均的には(ポリアルキレンポリアミン2モル:二塩基酸1モル)ー(ポリアルキレンポリアミン20モル:二塩基酸19モル)の縮重合によって構成される一定範囲の鎖長を有するポリアミドとなり、このことより、これを用いて得られる分散剤は減水性およびスランプの持続性を発揮している。このポリアミドの鎖長がこれよりも短い場合(上記反応比が0.5モル未満の場合)には、それを使用して得られる分散剤では、スランプの保持性が極端に低下する。鎖長がこれより長い場合(上記反応比が0.95モルを越える場合)には減水性がかなり低下し、好ましくない。
- [0012] 本発明に係わるポリアミドポリアミンは1分子当たり0.10モル[a:b:c=1.0:0.5:0.05(モル)の場合]から、14モル[a:b:c=1.0:0.95:0.70(モル)の場合]のアクリル酸残基またはメタクリル酸残基を有するが、効果の面から好ましい範囲は0.5ー2.0モルである。この値が0.5モルを下回る場合(例えばa:b=1.0:0.5であって、化合物aに対する化合物cの量比が0.25未満の場合)には、これから得られる化合物Aが最終共重合体に組み込まれる割合が低下し、セメント分散剤としての性能を著しく低下させる。一方2.0モルを越えると(例えばa:b=1.0:0.95であって、化合物aに対する化合物cの量比が0.10を越える場合)、共重合体が三次元構造をとり過ぎてしまい十分な効果が得られない。
- [0013] 本発明において使用される化合物Bは、例えばアクリル酸もしくはメタクリル酸またはそれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、またはトリエタノールアミン塩類を挙げることができるが、性能および経済性の面からアクリル酸もしくはメタクリル酸が好ましい。

- [0014] 最終的に共重合体に組み込まれた後の化合物Bの形態としては、酸または／およびナトリウム、カリウム、アンモニウム、アルカノールアミンによる(部分又は完全)中和塩であることが水への溶解性の面から好ましい。
- [0015] 本発明において使用される化合物Cは、例えばメトキシポリエチレングリコールのメタクリル酸エステル、エトキシポリエチレングリコールのメタクリル酸エステル、低級アルコールのエチレンオキサイド／プロピレンオキサイド付加物のメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル等が挙げられる。オキシアルキレン基を2種以上併用する場合には、それぞれがランダム、ブロック付加のいずれでも良い。
- [0016] 本発明において使用される化合物Dは、例えばメトキシポリエチレングリコールのアクリル酸エステル、エトキシポリエチレングリコールのアクリル酸エステル、低級アルコールのエチレンオキサイド／プロピレンオキサイド付加物のアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのモノアクリル酸エステル等が挙げられる。オキシアルキレン基を2種以上併用する場合には、それぞれがランダム、ブロック付加のいずれでも良い。
- [0017] 本発明において使用される化合物Cと化合物Dとの配合割合は特に限定されないが、合計で100重量%とした時に化合物C:化合物D=5〜95:5〜95(重量%)であり、特に化合物C:化合物D=10〜70:30〜90(重量%)であることが分散性能が経時的に増加する効果の面で好ましい。
- [0018] 化合物を得るための製造方法は公知のエステル化製造技術によって得られるものである。公知なエステル化製造方法とは当該分野または他分野において実施されている製造方法であって、(メタ)アクリル酸とポリアルキレングリコールを直接または溶剤存在下で脱水し製造する方法、(メタ)アクリル酸にアルキレンオキサイドを付加させる方法、(メタ)アクリル酸ハロゲン化物またはその酸無水物とポリアルキレングリコールを反応させる方法などが挙げられる。
- [0019] その他本発明の化合物A, B, C, D以外で共重合可能な単量体としては以下の公知の単量体が挙げられる。(非)水系単量体類:メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、スチレンなど、アニオン系単量体類:イタコン酸、(無水)マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸など、アミド系単量体

類:アクリルアミド、アクリルアミドのアルキレンオキシド付加物など、ポリアルキレングリコール系単量体類:アリルアルコールのアルキレンオキサイド付加物、ポリアルキレングリコールと無水マレイン酸のモノまたはジエステル、ポリアルキレングリコールとイタコン酸のエステルなどである。

- [0020] その他共重合可能な単量体の配合割合は、全単量体の仕込み割合の30重量%以下、好ましくは20重量%以下、更に好ましくは10重量%以下である。
- [0021] 本発明において使用される化合物A、化合物B、化合物Cおよび化合物Dの配合割合は、5〜25重量%:1〜20重量%:10〜70重量%:10〜70重量%で合計が100重量%であることが効果の面で好ましい。
- [0022] 本発明の水溶性両性共重合体を得るための製造方法としては、特に限定されず、例えば、重合開始剤を用いての溶液重合や塊状重合等の公知の重合方法が応用できる。
- [0023] 溶液重合方法は回分式でも連続式でも行うことができ、その際使用される溶媒としては、水、アルコール類:メタノール、エタノール、イソプロパノールなど、芳香族あるいは脂肪族炭化水素類;ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサンなど、エステルまたはケトン化合物類;酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトンなど、環状エーテル化合物類;テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられるが原料単量体および得られる共重合体の溶解性から水および炭素数1〜4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましく、その中でも水を溶媒に用いることがさらに好ましい。
- [0024] 水溶液重合を行う場合は、ラジカル重合開始剤として、水溶性の重合開始剤、たとえば、過硫酸塩類;過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなど、過酸化水素、アゾアミジン化合物類;2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩など、環状アゾアミジン化合物類;2, 2'-アゾビス-2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩など、水溶性アゾ系類;2-カルバモイルアゾイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物のなどが使用され、この際、亜硫酸水素ナトリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、メタ二亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム、モール塩等のFe(II)塩、ヒドロキシメタン sulfon 酸ナトリウム二水和物、ヒドロキシルアミン塩類、チオ尿素、L-アスコ

ルビン酸(塩)、エリソルビン酸(塩)などの促進剤を併用することもできる。

- [0025] また、低級アルコール、芳香族あるいは脂肪族炭化水素、エステル化合物、あるいはケトン化合物を溶媒とする溶液重合には、パーオキシド類;ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシドなど、ハイドロパーオキシド類;t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドなど、アゾ化合物類;アゾビスイソブチロニトリルなどがラジカル重合開始剤として用いられる。この際、アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコール混合溶媒を用いる場合には、上記の種々のラジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始剤と促進剤の組み合わせから適宜選択して用いることができる。
- [0026] 塊状重合を行う場合は、ラジカル重合開始剤としてパーオキシド類;ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシドなど、ハイドロパーオキシド類;t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドなど、アゾ化合物類;アゾビスイソブチロニトリルなどが用いられる。
- [0027] 共重合の際の反応温度は特に制限はないが、例えば過硫酸塩を開始剤とした場合は反応温度が30〜95℃の範囲が適当である。
- [0028] 共重合の際には連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤を用いることができ、2種類以上の連鎖移動剤の併用も可能である。
- [0029] 共重合の際の重合時間は、特に限定されないが、例えば、0.5〜10時間の範囲が適当であり、好ましくは0.5〜8時間、さらに好ましくは0.5〜6時間の範囲が良い。重合時間がこの範囲より短すぎたり長すぎたりすると、重合率の低下や生産性の低下をもたらす好ましくない。
- [0030] 共重合の際の滴下方法は特に限定されないが、各単量体の一部または全量を反応容器に仕込み開始剤等を滴下する方法、各単量体の1種以上を反応容器に仕込みその他単量体、開始剤、連鎖移動剤等を滴下する方法、また特許第3235002号公報、特許第3336456号公報で開示されている単量体の混合物、ラジカル重合開

始剤、連鎖移動剤を各々滴下する方法、各単量体と連鎖移動剤の混合物、ラジカル重合開始剤を各々滴下する方法が挙げられる。また各単量体の反応性に合わせて、各単量体の仕込みタイミングをずらすことも一般的に行われる手法である。

[0031] 本発明で得られる水溶性両性型共重合体の分子量は特に限定されないが、重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法、ポリエチレングリコール換算)で3,000〜500,000の範囲が良く、これを外れると減水性、スランプの保持性が失われる。

[0032] 本発明者らは数多くの共重合体についての研究を重ねた結果、反応基を有するポリアミドポリアミンアルキレンオキサイド付加物、2種以上のポリアルキレングリコールエステルを含む水溶性両性型共重合体がスランプ保持性、コンクリートの粘性の低減に優れる効果を発揮する本発明のセメント分散剤に至った。本発明の特定のアミド基を有するカチオン性基部分が何らかの電荷調整的作用をし、またポリアミドポリアミン基の末端水酸基の親水性作用が効果に関与するものであると考える。また2種以上のポリアルキレングリコールエステル(メタアクリル酸エステルとアクリル酸エステル)およびそのポリアルキレングリコールエステルの分子量を上手く組み合わせる事はセメント分散液のアルカリ性条件下においてその加水分解の速度を調整し、種々の徐放効果を与えているとも考えている。これら相乗効果によって、経時的な分散性能の増加とコンクリートの粘性の低減に優れる効果に繋がるものと考えているが詳細な解明には至っていない。しかしながら本発明のセメント分散剤は高分子内に加水分解部位(アクリル酸エステル)を持つ化学構造であるため、安価で、加水分解部位を自由に調節できる合成上の自由度があり、三次元構造をとる心配がないので製造上、製品安定性の面でも優れる特徴を有している。

発明の効果

[0033] 以上詳細に記載したように、ポリアミドポリアミンアルキレンオキサイド付加物、2種以上のポリアルキレングリコールエステルを含む水溶性両性型共重合体は、コンクリートの粘性を低減する効果をもち、コンクリート組成物に混練した時にセメントへの初期吸着は低い分散性能が経時的に増加するという徐放性を有する。本発明のセメント分散剤は単独又は他のセメント分散剤と配合することによってスランプの経時的

安定性に優れる性能を付与でき、長時間生コンクリートの品質が損なう事無くできるものである。また、本発明は上記水溶性型両性共重合体を単独で又は他のセメント分散剤と配合でき高性能AE減水剤としても好適に使用できる。

発明を実施するための最良の形態

[0034] 本発明の水溶性両性型共重合体からなるセメント分散剤はコンクリートの材料を含めた配合条件によりその添加量は変わるが、セメントに対し固形分換算で0.1～1.5%程度添加される。すなわち減水性、スランプ保持性を得るためには、添加量が多いほど良いが、多過ぎると凝結遅延を起こし最悪の場合硬化不良となる。使用する方法は一般のセメント分散剤の場合と同じであり、コンクリート混練時に原液添加するか、予め混練水に希釈して添加する。あるいはコンクリートまたはモルタルを練り混ぜた後に添加し再度均一に混練しても良い。本発明は上記本発明のセメント分散剤を含むコンクリート組成物をも提供する。ここで、セメント分散剤以外の成分は従来慣用のコンクリート用成分であり、セメント、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、低熱・中庸熱ポルトランドセメント、高炉セメント、シリカフェームセメントおよびVKC-100SF骨材、すなわち細骨材および粗骨材、混和材、例えばシリカフェーム、フライアッシュ、炭酸カルシウム粉末、高炉スラグ粉末、膨張材および水を挙げることができる。また、本発明のセメント分散剤以外での慣用のセメント分散剤、空気連行剤、凝結遅延剤、促進剤、分離低減剤、増粘剤等も適宜配合し得る。それら各成分の配合割合は選択された成分の種類や使用目的に応じて容易に決定され得る。

[0035] 列挙した通りコンクリート用組成物は多種多様でその配合割合も同様である。これらに対応すべく特定のセメント分散剤1種類だけでは十分に要求性能を満たすことができないことも多く、異なった性能を持つセメント分散剤と組み合わせることが通常行われる。本発明のセメント分散剤も同様に、セメント分散剤の主剤として使用されうるものでもあるが、スランプの保持性が悪いセメント分散剤の助剤としても使用されうる。本発明のセメント分散剤と慣用のセメント分散剤とは任意の割合で配合し使用できるものでその割合は1～99/99～1重量%である。慣用のセメント分散剤とは公知のセメント分散剤であって特公昭58-383380号公報、特公昭59-18338号公報、特

許2628486号公報、特許第2774445号公報、特許第3235002号公報、特許第3336456号公報などのポリカルボン酸系共重合体の塩、ナフタレンスルホン酸縮合物の塩、メラミンスルホン酸縮合物の塩、リグニンスルホン酸塩などが挙げられる。

[0036] 状態の良いコンクリート組成物を得るためには先に挙げた空気連行剤、凝結遅延剤、促進剤、分離低減剤、増粘剤等を配合することも通常行われる。本明細書では、本発明以外のセメント分散剤およびこれらの薬剤をあわせて、他のモルタル、コンクリート用添加剤と称する。

従って本発明はまた、本発明のセメント分散剤と、上記他のモルタル、コンクリート用添加剤との配合物であるモルタル、コンクリート用混和剤、ならびに該モルタル、コンクリート用混和剤を含有するコンクリート組成物をも提供する。

[0037] モルタル、コンクリート用添加剤である空気連行剤を具体的に例示すると(1)アニオン系空気連行剤(2)ノニオン系空気連行剤(3)両性系空気連行剤が挙げられる。(1)アニオン系空気連行剤としては高級アルコール(またはそのアルキレンオキシド付加物)の硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ロジン石鹼などの樹脂石鹼塩、高級アルコール(またはそのアルキレンオキシド付加物)の燐酸エステル塩など(2)ノニオン系空気連行剤としてはポリアルキレングリコール、高級アルコールのアルキレンオキサイド付加物、脂肪酸とポリアルキレングリコールとのエステル、糖アルコール脂肪酸エステルのアルキレンオキサイド付加物など(3)アニオン、カチオンからなる両性系空気連行剤としてはアルキルベタイン型、アルキルアミドベタイン型、アミノ酸系両性活性剤型などが挙げられる。本空気連行剤の好ましい添加量はセメント分散剤に対し0〜1重量%の割合である。

[0038] 他のモルタル、コンクリート用添加剤として消泡剤を具体的に例示すると(1)活性剤系消泡剤、(2)シリコーン系消泡剤、(3)鉱油系消泡剤に分類されるが、(1)活性剤系消泡剤としては、ポリアルキレングリコール、高級アルコールのアルキレンオキサイド付加物、高級アルコールのアルキレンオキサイド付加物と脂肪酸のエステル、ポリアルキレングリコールと脂肪酸のエステルなど、(2)シリコーン系消泡剤としてはジメチルシリコーン、シリコーンエマルジョンなど、(3)鉱油系消泡剤としては、鉱油エマルジョン、パラフィンワックスエマルジョン、高級アルコールエマルジョンなどが挙げら

れる。

[0039] モルタル、コンクリート用添加剤である凝結遅延剤を例示すると、(1)無機質系凝結遅延剤:リン酸塩、珪フッ化物、酸化亜鉛、炭酸化亜鉛、塩化亜鉛、一酸化亜鉛、水酸化銅、マグネシア塩、ホウ砂、酸化ホウ素、(2)有機質系凝結遅延剤:ホスホン誘導体、糖類やその誘導体、オキシカルボン酸塩、リグニンスルホン酸塩が挙げられ、さらに詳しく例示するとホスホン誘導体:アミノトリ(メチレンホスホン酸)、アミノトリ(メチレンホスホン酸)5ナトリウム塩、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)及びアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩のホスホン酸およびその誘導体、糖類:サッカロース、マルトース、ラフィノース、ラクトース、グルコース、フラクトース、マンノース、アラビノース、キシロース、アビトース、リボース、オキシカルボン酸塩:グルコン酸、クエン酸、グルコヘプトン酸、リンゴ酸、酒石酸、これらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩が挙げられる。本剤の好ましい添加量はセメント等の結合材料に対して0〜30重量部である。

[0040] モルタル、コンクリート用添加剤である促進剤を例示すると塩化カルシウム、亜硝酸カルシウムなどで代表される無機系促進剤、アルカノールアミンなどで代表される有機系促進剤が挙げられる。本剤の好ましい添加量はセメント等の結合材料に対して0〜20重量部である。

[0041] モルタル、コンクリート用添加剤である増粘剤・分離低減剤を例示すると(1)セルロース系水溶性高分子:セルロースエーテル(MCなど)(2)ポリアクリルアミド系水溶性高分子:ポリアクリルアミド(3)バイオポリマー:カードラン、ウエランガム(3)非イオン系増粘剤:ポリアルキレングリコールの脂肪酸ジエステル、ポリアルキレングリコールのウレタン縮合物などが挙げられる。本剤の好ましい配合割合はコンクリート組成物に対し0〜1.5重量%である。

実施例

[0042] 次に実施例に基づいて本発明をより詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0043] 水溶性両性型共重合体の合成

実施例1

<化合物A-1製造方法>

攪拌器付き反応容器にジエチレントリアミン103g(1.00モル)、アジピン酸97.3g(0.67モル)を仕込み、窒素の導入による窒素雰囲気下で攪拌混合する。150℃になるまで昇温し縮重合に伴う反応生成物の水を除きながら、酸価が22となるまで20時間反応させた。次にヒドロキノンメチルエーテル1.1g、メタクリル酸27.5g(0.32モル)を仕込み、同温度(150℃)で10時間反応させた。これにより反応留出水の合計42gと共にポリアミドポリアミン187g(融点122℃、酸価23)を得た。このポリアミドポリアミン全量を水272gに溶解させ温度50℃になるまで昇温した。同温度(50℃)でエチレンオキサイド220g(未反応アミノ基を含めた総アミノ残基に対し3.0モル相当)を4時間かけて逐次導入し、2時間の熟成を行った。これにより本発明の化合物A-1(固形分60%)680gを得た。

<実施例1の製造方法1>

次に、攪拌器付き反応容器に水314gを仕込み、窒素を導入し合成系内を窒素雰囲気とし温度80℃になるまで昇温した。そして水61g、アクリル酸(化合物B-1)6.0g、メタクリル酸(化合物B-2)18.7g、メキシポリエチレングリコールモノメタアクリレート(化合物C, 分子量約2000)169g及びメキシポリエチレングリコールモノアクリレート(化合物D, 分子量約1000)169gの混合物と、5%チオグリコール酸アンモニウム水溶液78.4gと、5%過硫酸アンモニウム水溶液78.4gの3液を合成系内へ2時間かけて同時に滴下した。滴下終了後、化合物A-1の42.7gを30分、5%過硫酸アンモニウム水溶液39.2gを1時間かけて滴下した。(固形分を重量比で表すと化合物A/化合物B(化合物B-1とB-2の合計)/化合物C/化合物D=6重量%/8重量%/43重量%/43重量%の割合で合計100重量部)その後2時間熟成、冷却を行いpH6になるように48%NaOH水溶液で中和し、水溶性両性型共重合体1,000gを得た。この共重合体はGPC分子量測定により重量平均分子量が42,000の共重合体であった。なおその測定条件は以下のとおりである。

カラム: OHpak SB-803HQ, OHpak SB-804HQ(昭和電工製) 溶離液: 50mM硝酸ナトリウム水溶液とアセトニトリルの比80重量%:20重量%

検出器:示差屈折計

検量線:ポリエチレングリコール

<実施例1の製造方法2>

次に、攪拌器付き反応容器に水314gを仕込み、窒素を導入し合成系内を窒素雰囲気とし温度80℃になるまで昇温した。そして水61g、アクリル酸(化合物B-1)6.0g、メタクリル酸(化合物B-2)18.7g、およびメキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(化合物C,分子量約2000)169g、メキシポリエチレングリコールモノアクリレート(化合物D,分子量約1000)169g、5%チオグリコール酸アンモニウム水溶液78.4gの混合液、5%過硫酸アンモニウム水溶液78.4gの2液を合成系内へ2時間かけて同時に滴下した。滴下終了後、化合物A-1の42.7gを30分、5%過硫酸アンモニウム水溶液39.2gを1時間かけて滴下した。(固形分を重量比で表すと化合物A/化合物B(化合物B-1とB-2の合計)/化合物C/化合物D=6重量%/8重量%/43重量%/43重量%の割合で合計100重量部)その後2時間熟成、冷却を行いpH6になるように48%NaOH水溶液で中和し、水溶性両性型共重合体1,000gを得た。この共重合体はGPC分子量測定により重量平均分子量が41,000の共重合体であった。なおGPC測定条件は以下のとおりである:カラム:OHpak SB-803HQ, OHpak SB-804HQ(昭和電工製)溶離液:50mM硝酸ナトリウム水溶液とアセトニトリルの比80重量%:20重量%

検出器:示差屈折計

検量線:ポリエチレングリコール

[0044] 実施例の製造方法1及び製造方法2は同様な結果を与えた。以降の実施例、比較例の共重合体の作製は実施例1の製造方法1に準じて行った。

[0045] 実施例2～9

表1に示す原料から実施例1と同様な方法でポリアミドポリアミンアルキレンオキサイド付加物である化合物A-2～A-6を得た。また表2に示される化合物A、化合物B、化合物C及び化合物Dを用い実施例1と同様な製造方法で共重合を行い水溶性両性型共重合体(実施例2～9)を得た(ただし、得られた共重合体は固形分40%になるよう水分を調整した)。

[0046] [表1]

化合物A-1～A-6の合成例*1

化合物A	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
(a) DETA*2	1.00	1.00	1.00	—	1.00	—
TETA*3	—	—	—	1.00	—	1.00
(b) アジピン酸	0.67	0.83	0.83	—	0.80	0.91
アジピン酸ジメチル	—	—	—	0.91	—	—
中間縮合物酸価*4	22	19	17	n.d.	20	20
(c) アクリル酸	—	0.13	—	—	—	—
メタクリル酸	0.32	—	0.17	—	0.25	0.10
メタアクリル酸メチル	—	—	—	0.10	—	—
最終縮合物酸価*5	23	19	17	n.d.	22	20
(d) エチレンオキシド	3.0	3.0	2.0	5.0	4.0	5.0
プロピレンオキシド	—	1.0	—	1.0	—	1.0

*1 表中の化合物Aを製造するために使用される成分(a)～(d)は上記した化合物a～dに相当し、各数値は構成モル比を表す。

*2 ジエチレントリアミン

*3 トリエチレンテトラミン

*4 化合物aと化合物bとの縮合物(中間縮合物)の酸価

*5 化合物aと化合物bと化合物cとの縮合物(最終縮合物)の酸価

[0047] [表2]

実施例 1 ～ 9 *1

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
化合物A									
A-1	6	—	—	—	—	—	—	—	—
A-2	—	15	—	—	—	20	—	—	11
A-3	—	—	6	6	—	—	5	—	—
A-4	—	—	—	—	10	—	—	—	—
A-5	—	—	—	—	—	—	—	7	—
A-6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
化合物B									
B-1 *2	2	—	3	—	5	1	—	—	1
B-2 *3	6	10	5	8	10	7	9	7	11
化合物C									
C-1 *4	—	—	—	—	—	43	—	—	50
C-2 *5	—	35	—	64	—	—	—	—	—
C-3 *6	43	—	22	—	—	—	56	57	—
C-4 *7	—	—	—	—	20	—	—	—	—
化合物D									
D-1 *8	—	20	—	—	40	8	17	—	15
D-2 *9	—	—	—	—	15	21	—	17	—
D-3 *10	43	20	64	22	—	—	13	12	12
共重合体の重量平均 分子量 (× 10 ³)	42	47	53	48	46	57	44	47	62

配合比の計算方法:仕上がり共重合体の各単量体の割合を把握する為に、化合物Bは塩の形で計算している。

実施例1の配合比計算例)

化合物A-1:42.7g(固形分は $42.7 \times 0.6 = 25.6$),

化合物B-1:6.0g、(固形分は $94(\text{アクリル酸ナトリウム分子式}) \times 6.0\text{g} / 72(\text{アクリル酸分子式}) = 7.8\text{g}$)、

化合物B-2:18.7g、(固形分は $108(\text{メタアクリル酸ナトリウム分子式}) \times 18.7\text{g} / 86(\text{メタアクリル酸分子式}) = 23.5\text{g}$)

化合物C:169g, 化合物D:169gは100%固形分である。

化合物A:化合物B(化合物B-1とB-2の合計):化合物C:化合物D=
25. 6:31. 3:169:169(固形分)=6重量%:8重量%:43
重量%:43重量%

*1 表中の化合物A〜Cの値は固形分を基準とした構成重量部

*2 アクリル酸ナトリウム

*3 メタアクリル酸ナトリウム

*4 メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量250)

*5 メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量1000)

*6 メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量2000)

*7 メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量4000)

*8 メトキシポリエチレングリコールアクリレート(分子量250)

*9 メトキシポリエチレングリコールアクリレート(分子量400)

*10 メトキシポリエチレングリコールアクリレート(分子量1000)

[0048] 比較例1〜4

ポリアルキレンポリアミンと二塩基酸および(メタ)アクリル酸の反応割合を本発明の範囲外としたことを除いて実施例1に示す方法と同様にして縮合化合物を合成した(化合物A'-1〜化合物A'-4)。表3にこの合成例を示す。次いでこれらの化合物A-1、A'-1〜A'-4と化合物B、化合物Cおよび化合物Dとを共重合させ、水溶性両性型共重合体(比較例1〜7)を得た。表3にはその合成例を示す。

[表3]

化合物A' - 1 ~ A' - 4 (比較化合物) の合成例*1

比較化合物A'	A'-1	A'-2	A'-3	A'-4
(a) DETA*2	1.00	—	1.00	1.00
TEETA*3	—	1.00	—	—
(b) アジピン酸	0.67	0.83	0.83	0.67
中間縮合物酸価*4	20	17	15	23
(c) アクリル酸	0.03	—	0.90	—
メタクリル酸	—	0.01	—	0.90
最終縮合物酸価*5	17	22	20	28
(d) エチレンオキサイド	3.0	3.0	4.0	1.0

*1 表中の化合物A' を製造するために使用される成分 (a) ~ (d) は上記した化合物 a ~ d に相当し、各数値は構成モル比を表す。

*2 ジエチレントリアミン

*3 トリエチレンテトラミン

*4 化合物 a と化合物 b との縮合物 (中間縮合物) の酸価

*5 化合物 a と化合物 b と化合物 c との縮合物 (最終縮合物) の酸価

[0049] [表4]

比較例 1 ～ 7 *1

比較例番号	1	2	3	4	5	6	7
化合物A							
A-1	—	—	—	—	—	15	15
化合物A'							
A'-1	15	—	—	—	—	—	—
A'-2	—	15	—	—	—	—	—
A'-3	—	—	15	—	—	—	—
A'-4	—	—	—	15	—	—	—
化合物B							
B-1*2	—	—	—	—	20	—	—
B-2*3	23	23	23	23	—	23	23
化合物C							
C-1*4	—	—	—	—	—	—	62
C-2*5	16	16	16	16	—	—	—
C-3*6	—	—	—	—	—	62	—
化合物D							
D-1*7	46	46	46	46	—	—	—
D-2*8	—	—	—	—	—	—	—
D-3*9	—	—	—	—	80	—	—
共重合体の重量平均 28*10 34*10 ゲル化 ゲル化 45 38 45							
分子量 (× 10 ³)							

表2の配合比計算方法に準じて処方を決めている。

*1 表中の化合物A'、化合物B、化合物Cおよび化合物Dの値は固形分を基準とした構成重量部である。

*2 アクリル酸ナトリウム

*3 メタアクリル酸ナトリウム

*4 メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量250)

*5 メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量1000)

*6 メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量2000)

*7 メトキシポリエチレングリコールアクリレート(分子量250)

*8 メトキシポリエチレングリコールアクリレート(分子量400)

*9 メトキシポリエチレングリコールアクリレート(分子量1000)

*10 化合物A'が共重合体に組み込まれずに、著しく減水性、スランプの経時安定性が低下する結果になった。

[0050] <モルタルフロー試験>

本発明のセメント分散剤(1)～(9)並びに比較セメント分散剤(1)～(7)を用い、モルタルを作製しそのフロー値を測定した。

[0051] モルタルフロー試験方法

普通ポルトランドセメント(太平洋セメント社製)200g、けい砂6号(日本プラスター社製)260gを秤りとり、これを90秒間空練りした。また実施例1～10及び比較例5～8を0.448g(固形分基準)秤りとり、これを水で希釈し総量で90gになるよう練り水を準備した(水/セメント比=45%、砂/セメント比=130%)。セメントと砂の混合物を練り水に投入し、180秒間混合しモルタルペーストを作製した。空練り及びモルタルの混合条件は常に均一になるよう細心の注意をはらった。

[0052] モルタルフロー測定及び測定結果

調製したモルタルをアクリル樹脂板の上にφ50mm×H50mmの中空円筒容器に流し込み、容器の上端が一杯になるまでモルタルを充填した。充填後、すぐに中空円筒容器をアクリル樹脂板に対し垂直な方向へ、一定の速度で持ち上げた。モルタルの広がり完全に静止するまで待ち、モルタルの広がり最大径と及びこれに垂直な径を測定し、この2点の平均値を求めた。これらの操作をモルタルペースト作製60分後、120分後、180分後にも同様に行った。但し各時間の測定を行う際の混練時間は90秒間とした。また混練直後から180分後の測定が終了するまで、水分が蒸発しないようモルタルペーストが入った容器にビニールシートを被せ静置した。

<モルタルフロー試験結果>

[表5]

モルタルフロー試験結果

	モルタルフロー値 (mm)			
	直後	60分後	120分後	180分後
実施例 1	122	142	143	140
実施例 2	130	153	152	144
実施例 3	155	180	186	188
実施例 4	148	155	157	140
実施例 5	162	165	160	136
実施例 6	72	132	133	133
実施例 7	106	172	182	174
実施例 8	65	93	143	148
実施例 9	122	182	178	173
比較例 5	183	186	156	134
比較例 6	185	184	175	163
比較例 7	134	136	123	112

[0053] モルタルフロー試験結果では比較例5〜7よりも実施例1〜9の方が分散性を発現する効果が遅く、経時的に分散性が増加している。

[0054] <吸着量の測定>

モルタルフロー試験に準じ作製したモルタルの上澄み液を濾別し、濾水中の有機炭素量を計測しセメントへの吸着率を算出した。

x全有機炭素計:島津製作所社製TOC-5000A。

セメント吸着率の算出方法:セメント吸着率={ (モルタルを作製する前に調整した本発明のセメント分散剤を含む水中の有機炭素量) − (モルタルペーストを吸引濾過し得た濾水中の有機炭素量) } × 100 / (モルタルを作製する前に調整した本発明のセメント分散剤を含む水中の有機炭素量)

[0055] [表6]

セメント分散剤の吸着量測定結果

	60分後	120分後	180分後
実施例 7	6 %	17 %	23 %
比較例 6	33 %	39 %	40 %

[0056] 本発明のセメント分散剤は時間が経過するに従いセメントへの吸着量が増加し、モルタルの分散性能も増加する傾向が見える。一方比較例6では吸着量が殆ど変動せず、モルタル分散性能は本発明のセメント分散剤よりも低下する時間が早い結果になった。

[0057] コンクリート試験での水溶性両性型共重合体の評価

I. 水溶性両性型共重合体単独使用の場合

ここでは、水溶性両性型共重合体単独使用の場合における評価としてコンクリート試験を行った。コンクリートの練混ぜは55リットル強制二軸ミキサを使用し、セメントおよび細骨材に水溶性両性型共重合体セメント分散剤を溶解した水を加え60秒間練混ぜ後、粗骨材をミキサに投入し90秒間練混ぜた。コンクリート排出後、直後、1時間後、および2時間後のフレッシュコンクリート性状(スランプフローJIS A 1150、空気量JIS

A 1128)の確認を行った。また、圧縮強度(JIS A 1108)についても試験を行った。

[表7]

コンクリートの配合

W/C (%)	単位量(kg/m ³)			
	水* ¹	セメント* ²	細骨材* ³	粗骨材* ⁴
30.0	165	550	844	856

*¹ 水道水*² 低熱ポルトランドセメント (密度 3.2 2 g/cm³)*³ 陸砂 (君津産 密度 2.6 3 g/cm³)*⁴ 石灰石碎石 (鳥形山産 密度 2.7 0 g/cm³)

[表8]

コンクリートの試験結果

共重合体 番号	添加 量* ¹	直後			1 時間			2 時間		
		スランプ フロー(cm)	50cm (秒)	空気量 (%)	スランプ フロー(cm)	50cm (秒)	空気量 (%)	スランプ フロー(cm)	50cm (秒)	空気量 (%)
実施例 1	0.30	55	6.3	2.0	69	5.2	1.8	68	5.8	1.7
実施例 2	0.33	60	4.8	1.8	70	4.2	1.6	70	5.0	1.5
実施例 3	0.25	60	4.4	1.9	69	4.1	1.9	64	4.9	1.8
実施例 4	0.30	60	4.6	1.5	65	5.1	1.8	60	5.9	1.8
実施例 5	0.44	65	4.9	1.6	65	5.2	1.4	60	6.0	1.7
実施例 6	0.31	50	8.1	1.9	65	7.3	1.4	68	7.6	1.4
実施例 7	0.28	54	6.8	1.7	68	5.2	1.8	62	6.6	1.7
実施例 8	0.32	40	..	2.3	55	7.6	2.1	67	6.1	1.8
実施例 9	0.25	55	6.6	2.1	68	5.1	1.6	62	6.1	1.5
比較例 7	0.45	68	4.1	1.6	61	6.2	1.7	55	7.6	1.9

*¹ セメント質量に対するセメント分散剤の添加量 (固形分) を示し、単位は重量%

[表9]

圧縮強度結果

共重合体 番号	圧縮強度(N/mm ²)	
	材齢 28 日	材齢 91 日
実施例 1	82.4	96.4
実施例 2	83.1	98.2
実施例 3	82.8	98.8
実施例 4	79.8	94.8
実施例 5	78.9	94.5
実施例 6	83.3	98.7
実施例 7	84.8	99.1
実施例 8	83.1	97.4
実施例 9	81.1	96.4

[0058] 本発明の水溶性両性型共重合体は、経時的にスランプが増加した徐放性を有し、しかも安定的でありコンクリートの粘性も低い結果であった。(社)日本建築学会発行の建築工事標準仕様書JASS 5(1997)においてコンクリートの輸送・運搬時間の限度は120分とされているが、それ以上でも全く問題はなくスランプ保持性が安定したセメント分散剤である。

[0059] II. 水溶性両性型共重合体と他のセメント分散剤を配合した場合におけるコンクリート試験結果

ここでは、水溶性両性型共重合体と他のセメント分散剤を配合した場合における評価として低熱ポルトランドセメントを使用したコンクリート試験1および普通ポルトランドセメントを使用したコンクリート試験2を行った。コンクリートの練混ぜは55リットル強制二軸ミキサを使用し、セメントおよび細骨材に水溶性両性型共重合体セメント分散剤と他のセメント分散剤を溶解した水を加え60秒間練混ぜ後、粗骨材をミキサに投入し90秒間練混ぜた。コンクリート排出後、直後、1時間後、および2時間後のフレッシュコンクリート性状(スランプフローJIS A 1150、空気量JIS A 1128)の確認を行った。また、圧縮強度(JIS A 1108)についても試験を行った。

[0060] コンクリート試験1

[表10]

コンクリートの配合

W/C (%)	単位量(kg/m ³)			
	水* ¹	セメント* ²	細骨材* ³	粗骨材* ⁴
30.0	165	550	844	856

*¹ 水道水*² 低熱ポルトランドセメント (密度 3.22g/cm³)*³ 陸砂 (密度 2.63g/cm³)*⁴ 石灰石碎石 (密度 2.70g/cm³)

[表11]

コンクリートの試験結果

共重 合体 番号	添加 量* ¹	直後			1 時間			2 時間		
		スランプ° フロ-(cm)	50cm (秒)	空気量 (%)	スランプ° フロ-(cm)	50cm (秒)	空気量 (%)	スランプ° フロ-(cm)	50cm (秒)	空気量 (%)
実施例 1	0.30	55	6.3	2.0	69	5.2	1.8	68	5.8	1.7
混合* ²	0.40	62	4.9	1.9	68	5.5	1.5	65	6.0	1.6

*¹ セメント質量に対するセメント分散剤の添加量 (固形分) を示し、単位は重量%*² 実施例 1 : 比較例 6 = 7 0 : 3 0 (重量部)

[表12]

圧縮強度結果

共重合体 番号	圧縮強度(N/mm ²)	
	材齢 28 日	材齢 91 日
実施例 1	82.4	96.4
混合* ¹	82.8	97.9

*¹ 実施例 1 : 比較例 6 = 7 0 : 3 0 (重量部)

[0061] 本発明のセメント分散剤と他のセメント分散剤を併用する事で安定的なスランプフローが確保でき、コンクリートの粘性も小さく、硬化についても何ら問題ない結果であった。

[0062] コンクリート試験2

[表13]

コンクリート配合

W/C (%)	単位量(kg/m ³)			
	水* ¹	セメント* ²	細骨材* ³	粗骨材* ⁴
27.0	165	612	788	850

*¹ 水道水*² 普通ポルトランドセメント (密度 3.15g/cm³)*³ 陸砂 (密度 2.63g/cm³)*⁴ 硬質砕石 (密度 2.65g/cm³)

[表14]

コンクリートの試験結果

共重 合体 番号	添加 量* ¹	直後			1 時間			2 時間		
		スランプ フロー(cm)	50cm (秒)	空気量 (%)	スランプ フロー(cm)	50cm (秒)	空気量 (%)	スランプ フロー(cm)	50cm (秒)	空気量 (%)
実施例 7	0.40	50	--	2.2	65	6.3	1.9	62	6.9	1.9
混合* ²	0.48	60	6.1	2.1	69	6.4	1.8	66	6.6	1.7

*¹ セメント質量に対するセメント分散剤の添加量 (固形分) を示し、単位は重量%*² 実施例 7 : 比較例 6 = 50 : 50 (重量部)

[表15]

圧縮強度結果

共重合体 番号	圧縮強度(N/mm ²)	
	材齢 7 日	材齢 28 日
実施例 1	79.3	96.9
混合* ¹	80.2	97.8

*¹ 実施例 7 : 比較例 6 = 50 : 50 (重量部)

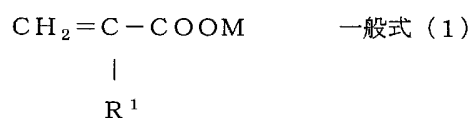
[0063] 本発明のセメント分散剤と他のセメント分散剤を併用する事で、セメントの種類を変えた場合でも経時におけるスランプフローが安定に確保でき、コンクリートの粘性も小さい結果であった。

請求の範囲

- [1] ポリアルキレンポリアミン1.0モルと二塩基酸または二塩基酸と炭素原子数1ないし4の低級アルコールとのエステル0.5〜0.95モルとアクリル酸もしくはメタクリル酸またはアクリル酸もしくはメタクリル酸と炭素原子数1ないし4の低級アルコールとのエステル0.05〜0.70モルとを縮合させたポリアマイドポリアミンのアミノ残基1当量に対して炭素原子数2ないし4のアルキレンオキサイド0〜8モルを付加させて得られる少なくとも1種の化合物(化合物A)と、

一般式(1)

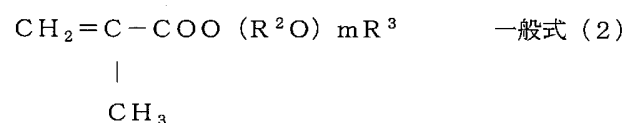
[化1]



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基またはアルカノールアンモニウム基を表す)で表される少なくとも1種の化合物(化合物B)と、

一般式(2)

[化2]

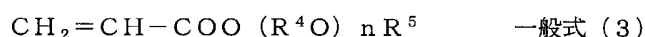


(式中、 R^2 は炭素原子数2ないし4のアルキレン基を表し、 R^3 は水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、そしてmはポリアルキレングリコールの付加モル数で1ないし100の整数を表す)

で表される少なくとも1種の化合物(化合物C)と、

一般式(3)

[化3]



(式中、 R^4 は炭素原子数2ないし4のアルキレン基を表し、 R^5 は水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、そしてnはポリアルキレングリコールの付加モル数で1ないし100の整数を表す)

で表される少なくとも1種の化合物(化合物D)とを、主な単量体成分として含む単量体混合物を共重合することにより得られる水溶性両性型共重合体、またはその部分中和塩もしくは完全中和塩からなり、コンクリート組成物に添加し混練したときに分散性能が経時的に増加するセメント分散剤。

- [2] 化合物AないしDが化合物A:化合物B:化合物C:化合物D=5〜25重量%:1〜20重量%:10〜70重量%:10〜70重量%で合計が100重量%の割合となるように配合された単量体混合物を共重合することにより得られる水溶性両性型共重合体、またはその部分中和塩もしくは完全中和塩からなる請求項1記載のセメント分散剤。
- [3] 請求項1又は2記載のセメント分散剤と、それ以外のセメント分散剤、消泡剤および空気連行剤からなる群より選択されてなる他のモルタル、コンクリート用添加剤の少なくとも1種との配合物であるモルタル、コンクリート用混和剤。
- [4] 請求項1又は2記載のセメント分散剤又は請求項3記載のモルタル、コンクリート用混和剤を含有することを特徴とするコンクリート組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C04B24/26, C04B28/02//C08L33/14

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.⁷ C04B24/26, C04B28/02-28/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

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.
Y	WO 03/91180 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.), 06 November, 2003 (06.11.03), Claim 10; page 2, line 31 to page 3, line 4; page 16, lines 23 to 30; page 23, lines 21 to 31; page 28, line 11 to page 30, line 16; page 37, line 11 to page 38, line 12; page 64, line 33 to page 66, line 12; page 67, line 29 to page 68, the last line; page 87, line 24 to page 91, line 17; pages 113 to 114 (preparation examples 16, 17) & JP 2004-2174 A Claim 3; Par. Nos. [0006], [0023] to [0025], [0035] to [0038], [0051] to [0055], [0060] to [0061], [0092] to [0100], [0107] to [0108]	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
17 September, 2004 (17.09.04)

Date of mailing of the international search report
05 October, 2004 (05.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009031

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3336456 B2 (Sika Ltd.), 09 August, 2002 (09.08.02), Claims; Par. Nos. [0007] to [0008] & EP 1184353 A1 Claims; Par. Nos. [0019] to [0021] & WO 00/39045 A1 & US 6680348 B1	1-4
Y	JP 3029827 B2 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.), 04 February, 2000 (04.02.00), Claims; Par. Nos. [0056] to [0057]; examples & EP 931799 A2 Claims; Par. Nos. [0058] to [0059]; examples & US 6294015 B1	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. ⁷ C04B24/26, C04B28/02 // C08L33/14		
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))		
Int.Cl. ⁷ C04B24/26, C04B28/02-28/12		
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		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
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)		
C. 関連すると認められる文献		
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 請求の範囲の番号
Y	WO 03/91180 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2003.11.06, 請求項10, 第2頁第31行目-第3頁第4行目, 第16頁第23-30行目, 第23頁第21-31行目, 第28頁第11行目-第30頁第16行目, 第37頁第11行目-第38頁第12行目, 第64頁第33行目-第66頁第12行目, 第67頁第29行目-第68頁末尾, 第87頁第24行目-第91頁第17行目, 第113-114頁 (製造例16, 17) & JP 2004-2174 A, 請求項3, [0006], [0023]-[0025], [0035]-[0038], [0051]-[0055], [0060]-[0061], [0092]-[0100], [0107]-[0108]	1-4
☒ 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矛盾するものではなく、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	17.09.2004	国際調査報告の発送日 05.10.2004
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 T 3 0 2 9
日本国特許庁 (ISA/J P)	永田 史泰	
郵便番号 100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3463
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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 請求の範囲の番号
Y	JP 3336456 B2 (日本シーカ株式会社) 2002. 08. 09, 特許請求の範囲, [0007]-[0008] & EP 1184353 A1, 特許請求の範囲, [0019]-[0021] & WO 00/39045 A1 & US 6680348 B1	1-4
Y	JP 3029827 B2 (株式会社日本触媒) 2000. 02. 04, 特許請求の範囲, [0056]-[0057], 実施例 & EP 931799 A2, 特許請求の範囲, [0058]-[0059], 実施例 & US 6294015 B1	1-4