

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4486314号  
(P4486314)

(45) 発行日 平成22年6月23日(2010.6.23)

(24) 登録日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.	F I
<b>CO8F 216/12 (2006.01)</b>	CO8F 216/12
<b>CO4B 24/06 (2006.01)</b>	CO4B 24/06 A
<b>CO4B 24/12 (2006.01)</b>	CO4B 24/12 A
<b>CO4B 24/18 (2006.01)</b>	CO4B 24/18 B
<b>CO4B 24/22 (2006.01)</b>	CO4B 24/22 D

請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-100709 (P2003-100709)  
 (22) 出願日 平成15年4月3日(2003.4.3)  
 (65) 公開番号 特開2004-307590 (P2004-307590A)  
 (43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)  
 審査請求日 平成18年3月31日(2006.3.31)

前置審査

(73) 特許権者 398012786  
 BASF ポゾリス株式会社  
 東京都港区六本木6丁目10番1号  
 (74) 代理人 100102842  
 弁理士 葛和 清司  
 (72) 発明者 松本 利美  
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2722 株式会社  
 エヌエムビー中央研究所内  
 (72) 発明者 スヴェン・アスムス  
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2722 株式会社  
 エヌエムビー中央研究所内  
 (72) 発明者 ゲルハルト・アルブレヒト  
 ドイツ連邦共和国 デー-83308 ト  
 ローストベルク ドクトル-アルベルト-  
 フランク-シユトラ-セ 32  
 最終頁に続く

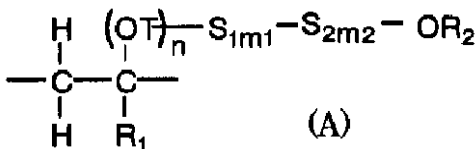
(54) 【発明の名称】 セメント添加剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(A) :

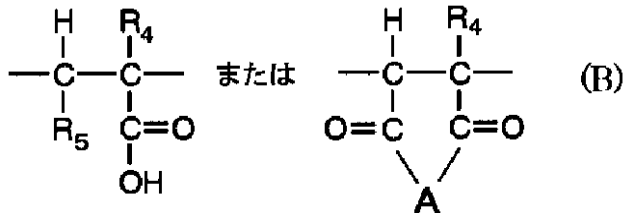
【化1】



式中、R<sub>1</sub>は、水素または炭素数1~4のアルキル基であり、  
 R<sub>2</sub>は、水素または炭素数1~9のアルキル基であり、  
 Tは、炭素数1~4のアルキレン(直鎖状、分枝状を含む)であり、  
 nは、0または1であり、  
 S<sub>1</sub>およびS<sub>2</sub>は、-OC<sub>k</sub>H<sub>2k</sub>-であり、  
 ただし、kは2または3であり、  
 6 m<sub>1</sub> + m<sub>2</sub> 25である、

で表される構成単位の1種または2種以上、一般式(B) :

## 【化2】



式中、

$R_4$  は、水素またはメチル基であり、

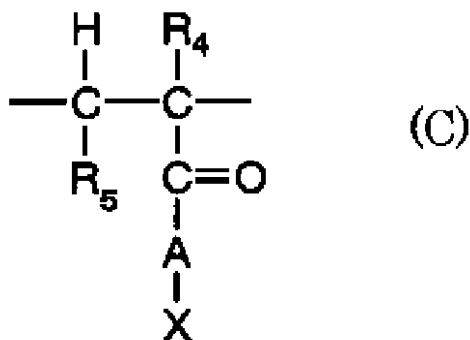
$R_5$  は、水素または  $\text{COOY}$  で表わされる基であり、

Y は、水素、炭素数 1 ~ 8 の飽和脂肪族炭化水素基（直鎖状、分枝状を含む）であり、

A は、酸素である、

で表される構成単位の 1 種または 2 種以上および一般式 (C) :

## 【化3】



式中、 $R_4$ 、 $R_5$  および A は式 (B) と同じ意味を有し、

X は、炭素数 1 ~ 8 の飽和脂肪族炭化水素基（直鎖状、分枝状を含む）または炭素数 2 ~ 5 のヒドロキシアルキル基（分枝状を含む）である、

で表される構成単位の 1 種または 2 種以上を含み、構成単位 (A) と (C) のモル比が 0

. 1 (A) / (C) 1 であり、構成単位 (B) と (C) のモル比が (B) / (C)

1 である共重合体と、

構成単位 (A) を 1 種または 2 種以上、構成単位 (B) を 1 種または 2 種以上および構成単位 (C) を 1 種または 2 種以上含み、構成単位 (A) と (C) のモル比が (A) / (C) > 1 であり、構成単位 (B) と (C) のモル比が 1 < (B) / (C) 2.0 である共重合体とを含有する、セメント添加剤。

## 【請求項2】

共重合体の重量平均分子量が、5,000 以上 50,000 以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載のセメント添加剤。

## 【請求項3】

構成単位 (A) と (C) のモル比が 0.1 (A) / (C) 1 であり、構成単位 (B) と (C) のモル比が (B) / (C) 1 である共重合体と構成単位 (A) と (C) のモル比が (A) / (C) > 1 であり、構成単位 (B) と (C) のモル比が 1 < (B) / (C) 2.0 である共重合体とを 20 : 80 ~ 99 : 1 の比率で含有することを特徴とする、請求項 2 に記載のセメント添加剤。

## 【請求項4】

さらに、グルコン酸、トリエタノールアミンからなる群から選択される 1 または 2 の添加剤 (II) を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のセメント添加剤。

## 【請求項5】

添加剤 (II) がセメント添加剤全体に対して、40 重量% 以下で含有することを特徴

10

20

30

40

50

とする、請求項4に記載のセメント添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セメント組成物のワーカビリティの改善を目的とするコンクリート混和剤全般に関する。

【0002】

【従来の技術】

コンクリート、モルタルなどのセメント組成物は、その品質を改善する目的で減水剤が広く使用されている。減水剤としては、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物系減水剤、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物系減水剤、リグニンスルホン酸系減水剤、ポリカルボン酸系減水剤などが一般的に使用されている。その中でも、近年に開発されたポリカルボン酸系減水剤は、他のセメント減水剤と比較して優れた減水性能を示すため、その需要が増加しつつある。

【0003】

ポリカルボン酸系減水剤は、これまでの開発の経緯からみて減水効果に着目した分散型のポリカルボン酸系と、スランプロス防止に着目したスランプ保持型のポリカルボン酸系に大別することができる。

ポリカルボン酸系減水剤の開発当初においては専ら分散型のものが着目されており、ポリアルキレンオキシド基を持たない、不飽和ジカルボン酸や不飽和モノカルボン酸の共重合体などが提案されてきた（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。しかし、これらはスランプロス防止機能が不十分であったことは勿論、減水性能においても十分に満足するものではなかった。その後、ポリエチレングリコールメタクリレートとメタクリル酸との共重合体（例えば、特許文献3参照）、ポリエチレングリコールメタクリレートとメタクリル酸と不飽和カルボン酸のポリアルキレンオキシドを有するアミド化合物付加物との共重合体（例えば、特許文献4参照）など、より減水性能の高いポリアルキレンオキシド基を有するポリカルボン酸系セメント減水剤が開発され、前者に変わって広く使われるようになった。しかし、この分散型のポリカルボン酸系セメント減水剤は、それまでのポリアルキレンオキシド基を持たないものと比較すると減水性が向上したものの、スランプロス防止効果に関しては、なお十分に満足する性能ではなかった。

【0004】

一方、コンクリート技術の進歩に伴い、コンクリートのスランプロス防止効果への要求もより大きくなり、スランプ保持型のポリカルボン酸の開発が進んだ。たとえば、ポリエチレングリコールメタクリレートとメタクリル酸との共重合体（例えば、特許文献5参照）、不飽和結合を有するポリアルキレングリコールジエステル系単量体とアクリル酸系単量体と不飽和結合を有するポリアルキレングリコールモノエステル系単量体から選択された共重合体（例えば、特許文献6参照）、オキシエチレン基が1～10と11～100の異なる鎖長のポリエチレングリコールメタクリレートとメタクリル酸との共重合体（例えば、特許文献7参照）、ポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸との共重合体（例えば、特許文献8参照）、ポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸との共重合体（例えば、特許文献9参照）、アルケニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体（例えば、特許文献10参照）、炭素数2～8のオレフィンとエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物との共重合体（例えば、特許文献11参照）、ポリアクリル酸や炭素数2～8のオレフィンとエチレン性不飽和ジカルボン酸との共重合体などとの金属コンプレックス（例えば、特許文献12参照）などが提案され、前述の分散型のポリカルボン酸系セメント減水剤とスランプ保持剤との併用により、分散型では不十分とされていたスランプロス防止効果が改善されるようになった（例えば、特許文献13参照）。

【0005】

上記のような発明によりポリカルボン酸系減水剤による減水性、分散性およびスランプロス防止性能の向上がなされ、発明の中には有効なものも少なくない。しかし、昨今、コン

10

20

30

40

50

クリート施工現場では、単に減水性、分散性またはスランプロス保持性などの単一の特性に着目したものでなく、最終的には優れた施工性・ワーカビリティを発現させ、施工工程全体の優れた経済性を実現することが可能なセメント添加剤が強く求められてきている。

しかし現状では、上記のように、セメント組成物の特定の性質を向上させるに留まっている。

【0006】

【特許文献1】

特公平2 - 16264号公報

【特許文献2】

特公平3 - 36774号公報

【特許文献3】

特公昭59 - 18338号公報

【特許文献4】

特公平2 - 7897号公報

【特許文献5】

特公平6 - 104585号公報

【特許文献6】

特開平5 - 238795号公報

【0007】

【特許文献7】

特開平9 - 286645号公報

【特許文献8】

特許2541218号公報

【特許文献9】

特開平7 - 215746号公報

【特許文献10】

特開平5 - 310458号公報

【特許文献11】

特許2933994号公報

【特許文献12】

特開昭62 - 83344号公報

【特許文献13】

特許第2741631号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明が解決しようとする課題は、従来の問題点を解決し、減水性能、分散性およびスランプロス保持性能を同時に高いレベルで満足し且つ、優れたコンクリートの施工性・ワーカビリティを発現させることを可能とするセメント添加剤を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる良好な且つ安定したワーカビリティを発現するためには、減水性、分散性、スランプロス保持性能をすべて高いレベルで満足することが必須と考え、上記課題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、特定の構成単位を有する共重合体を用いることにより、配合から打設までの経時、コンクリート温度、水セメント比等取り扱い条件の変化にかかわらず、高い減水性、優れた分散性能と極めて早い練り混ぜ速度、優れた流動性、スランプロス防止効果を安定して発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

10

20

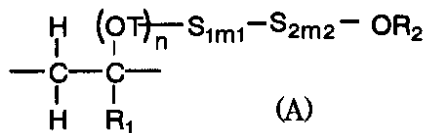
30

40

50

すなわち本発明は、一般式(A)：

【化4】



式中、 $\text{R}_1$ は、水素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルケニル基、または炭素数6～9のアリール基であり、

$\text{R}_2$ は、水素または炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～9のアルケニル基、または炭素数6～9のアリール基であり、

Tは、炭素数1～4のアルキレン(直鎖状、分枝状)または炭素数6～9のアリーレンであり、

nは、0または1であり、

$\text{S}_1$ および $\text{S}_2$ は、相互に独立して、 $-\text{OC}_k\text{H}_{2k}-$ または $-\text{OCH}_2\text{CHR}_3-$ であり、

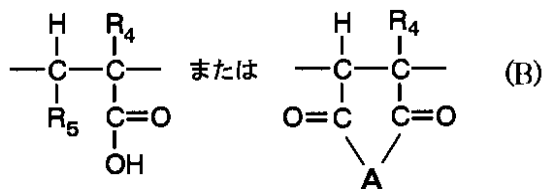
ただし、kは2または3であり、 $\text{R}_3$ は、炭素数1～9のアルキル基、炭素数6～9のアリール基であり、

$6 \leq m_1 + m_2 \leq 25$ である、

【0011】

で表される構成単位の1種または2種以上、一般式(B)：

【化5】



式中、

$\text{R}_4$ は、水素またはメチル基であり、

$\text{R}_5$ は、水素または $\text{COOY}$ で表わされる基であり、

Yは、水素、炭素数1～8の脂肪族炭化水素基(直鎖状、分枝状、飽和、不飽和を含む)、炭素数3～8の環状炭化水素基(鎖状、分枝状、飽和、不飽和を含む)、炭素数2～5のヒドロキシルアルキル基(分枝状を含む)、炭素数2～5のヒドロキシルアルケニル基、金属(酸化数IかII)、炭素数1～20のアルキルアミンから派生したアンモニウム基、炭素数1～20のアルカノールアミン、炭素数5～8のシクロアルキルアミン、炭素数6～14のアリールアミンであり、

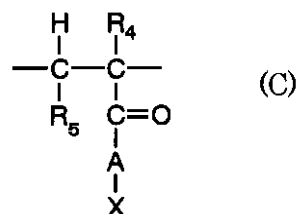
Aは、酸素または $\text{NR}_6$ であり、

$\text{R}_6$ は、水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、スルホニル基またはスルファニル基である、

【0012】

で表される構成単位の1種または2種以上および一般式(C)：

【化6】



10

20

30

40

50

式中、 $R_4$ 、 $R_5$  および A は式 (B) と同じ意味を有し、  
 X は、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基(直鎖状、分枝状、飽和、不飽和を含む)、炭素数 3 ~ 8 の環状炭化水素基(鎖状、分枝状、飽和、不飽和を含む)、炭素数 2 ~ 5 のヒドロキシアルキル基(分枝状を含む)、炭素数 2 ~ 5 のヒドロキシアルケニル基、金属(酸化数 I が II)、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミンから派生したアンモニウム基、炭素数 1 ~ 20 のアルカノールアミン、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキルアミン、炭素数 6 ~ 14 のアリールアミンである、

で表される構成単位の 1 種または 2 種以上を含む共重合体を含有する、セメント添加剤に関するものである。

【0013】

また、本発明は、共重合体の重量平均分子量が、5,000 以上 50,000 以下であることを特徴とする、前記セメント添加剤に関するものである。

【0014】

さらに、本発明は、構成単位(A)と(C)のモル比が(A)/(C) 0.1であり、構成単位(B)と(C)のモル比が(B)/(C) 20である共重合体を含有することを特徴とする、前記セメント添加剤に関するものである。

また、本発明は、構成単位(A)と(C)のモル比が0.1 (A)/(C) 1であり、構成単位(B)と(C)のモル比が(B)/(C) 1である共重合体を含有し、スランプ保持性能を有することを特徴とする、前記セメント添加剤に関するものである。

【0015】

さらに、本発明は、構成単位(A)と(C)のモル比が(A)/(C) > 1であり、構成単位(B)と(C)のモル比が1 < (B)/(C) 20である共重合体を含有し、分散性能を有することを特徴とする、前記セメント添加剤に関するものである。

また、本発明は、構成単位(A)と(C)のモル比が0.1 (A)/(C) 1であり、構成単位(B)と(C)のモル比が(B)/(C) 1である共重合体と構成単位(A)と(C)のモル比が(A)/(C) > 1であり、構成単位(B)と(C)のモル比が1 < (B)/(C) 20である共重合体とを含有することを特徴とする、前記セメント添加剤に関するものである。

【0016】

さらに、本発明は、構成単位(A)と(C)のモル比が0.1 (A)/(C) 1であり、構成単位(B)と(C)のモル比が(B)/(C) 1である共重合体と構成単位(A)と(C)のモル比が(A)/(C) > 1であり、構成単位(B)と(C)のモル比が1 < (B)/(C) 20である共重合体とを20 : 80 ~ 99 : 1の比率で含有する、前記セメント添加剤に関するものである。

また、本発明は、さらにビニルアルコール含有ポリカルボン酸系共重合体、ポリカルボン酸系共重合体、アルキルビニルエーテルとアクリル酸誘導体の共重合体、ヒドロキシアルキルビニルエーテルとアクリル酸誘導体の共重合体、ビニルアルコール誘導体とアクリル酸誘導体の共重合体、ビニルエーテルとアクリル酸とマレイン酸の共重合体、アリルエーテルと無水マレイン酸の共重合体、アリルエーテルと無水マレイン酸とマレイン酸エーテルの共重合体、メタクリル酸アルキレンオキシドエーテルとメタクリル酸の共重合体、メタクリル酸アルキレンオキシドエーテルとアクリル酸の共重合体、マレイン酸エステル、マレイン酸とスチレンの共重合体、リグニンスルホン酸、ポリメラミンスルホン酸、ビスナフタレンスルホン酸およびグルコン酸からなる群から選択される 1 または 2 以上の添加剤 (I) を含有することを特徴する、前記セメント添加剤に関するものである。

【0017】

さらに、本発明は、構成単位(A)と(C)のモル比が0.1 (A)/(C) 1であり、構成単位(B)と(C)のモル比が(B)/(C) 1である共重合体と添加剤 (I) とを含有し、添加剤 (I) が、セメント添加剤全体に対して、1 ~ 60 重量%で含有することを特徴とする、前記セメント添加剤に関するものである。

また、本発明は、構成単位(A)と(C)のモル比が(A)/(C) > 1であり、構成単位(B)と(C)のモル比が1 < (B)/(C) 20である共重合体と添加剤 (I) とを含有し、添加剤 (I) が、セメント添加剤全体に対して、50重量%以上で含有することを特徴とする、前記セメント添

10

20

30

40

50

加剤に関するものである。

さらに、本発明は、構成単位(A)と(C)のモル比が0.1 (A)/(C) 1であり、構成単位(B)と(C)のモル比が(B)/(C) 1である共重合体、構成単位(A)と(C)のモル比が(A)/(C) > 1であり、構成単位(B)と(C)のモル比が1 < (B)/(C) 20である共重合体および添加剤(I)を含有し、添加剤(I)が、セメント添加剤全体に対して、1~99重量%で含有することを特徴とする、前記セメント添加剤に関するものである。

【0018】

さらに、本発明は、さらに、グルコン酸、グルコン酸ナトリウム、糖類、糖アルコール類、リグニン、ポリカルボン酸、ポリアミド、ポリアミン、ポリエトキシエチレン、トリエタノールアミン、慣用のAE剤、ポリサッカライド誘導体、リグニン誘導体、乾燥収縮低減剤、促進剤、遅延剤、起泡剤、消泡剤、防錆剤、急結剤、増粘剤および水溶性高分子物質からなる群から選択される1または2以上の添加剤(II)を含有することを特徴とする、前記セメント添加剤に関するものである。

10

また、本発明は、添加剤(II)をセメント添加剤全体に対して、40重量%以下で含有することを特徴とする、前記セメント添加剤に関するものである。

【0019】

本発明のセメント添加剤はある特定の構成単位から構成される共重合体を用いることにより、優れた減水性、分散性能とスランプ保持性をそなえ、且つ優れた施工性とワーカビリティを発現することを実現したものである。

さらに特定の構成単位を特定の比率で2種以上含有することにより、分散性能とスランプ保持性を同時に確実に備えることができる。

20

【0020】

各種共重合体のコンクリートの性状に与える影響については、一般的にDLVO理論と立体的反発理論とによって説明されている。当該理論を基に、分散性に優れた共重合体とスランプ保持性に優れた2種類以上の共重合体を混合し、例えばスランプロス防止性能を向上させる機能に特化したアイデアも提案されている。本発明はそれらの知見をさらに発展させ、共重合体構造とそれを構成する構成要素および構成要素の分子内での比率、また、当該性能を発現しうるための特定の共重合体の混合比率などに基つき、広範囲のコンクリート製造条件に於いて、優れた減水性、分散性能とスランプ保持性をそなえ、且つ優れた施工性とワーカビリティを発現するものである。

30

【0021】

また、本発明のセメント添加剤は、その優れた適応性から、一般土木建築構造物用途のほか、超高強度コンクリート用途、吹き付けコンクリート用途、コンクリート製品用途(中・高流動コンクリート製品、超高強度コンクリート製品、蒸気養生コンクリート製品、遠心成型コンクリート製品等を含む)に対しても、優れた性能を発現することができる。

【0022】

【発明の実施の形態】

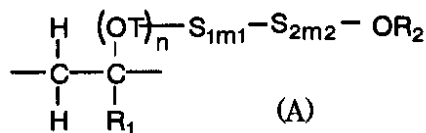
本発明に用いられる共重合体は下記の一般式(A)、(B)および(C)で表される構成単位を必須とした共重合体で構成される。

【0023】

一般式(A)は、

40

【化7】



ただし、

R<sub>1</sub>は、水素、メチル基などの炭素数1~4のアルキル基、アリル基などの炭素数1~4のアルケニル基または炭素数6~9のアリール基であり、

50

$R_2$  は、水素または炭素数 1 ~ 9 のアルキル基、炭素数 1 ~ 9 のアルケニル基、または炭素数 6 ~ 9 のアリール基であり、

T は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレンなどの炭素数 1 ~ 4 のアルキレン（直鎖状、分枝状）または炭素数 6 ~ 9 のアリーレンであり、

n は、0 または 1 であり、

$S_1$  および  $S_2$  は、相互に独立して、 $-O C_k H_{2k}-$  または  $-O C H_2 C H R_3-$  であり、

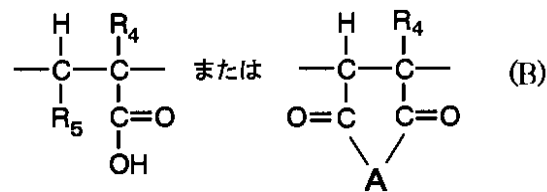
ただし、k は 2 または 3 であり、 $R_3$  は、炭素数 1 ~ 9 のアルキル基、炭素数 6 ~ 9 のアリール基であり、

$6 \leq m_1 + m_2 \leq 25$  である。

【0024】

一般式 (B) は、

【化 8】



ただし、

式中、

$R_4$  は、水素またはメチル基であり、

$R_5$  は、水素または  $C O O Y$  で表わされる基であり、

Y は、水素、炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分枝状、飽和、不飽和を含む脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 8 の鎖状、分枝状、飽和、不飽和を含む環状炭化水素基、炭素数 2 ~ 5 のヒドロキシアルキル基（分枝状を含む）、炭素数 2 ~ 5 のヒドロキシアルケニル基、金属（酸化数 I か II）、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミンから派生したアンモニウム基、炭素数 1 ~ 20 のアルカノールアミン、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキルアミン、炭素数 6 ~ 14 のアリールアミンであり、

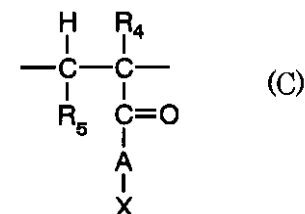
A は、酸素または  $N R_6$  であり、

$R_6$  は、水素、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、スルホニル基またはスルファニル基である。

【0025】

一般式 (C) は、

【化 9】



式中、

$R_4$ 、 $R_5$  および A は式 (B) と同じ意味を有し、

X は、炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分枝状、飽和、不飽和を含む脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 8 の鎖状、分枝状、飽和、不飽和を含む環状炭化水素基、炭素数 2 ~ 5 のヒドロキシアルキル基（分枝状を含む）、炭素数 2 ~ 5 のヒドロキシアルケニル基、金属（酸化数 I か II）、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミンから派生したアンモニウム基、炭素数 1 ~ 20 のアルカノールアミン、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキルアミン、炭素数 6 ~ 14 のアリールアミンである。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 6 】

さらに、本発明にかかる共重合体は、所定の性能を損なわない範囲で、構成単位（A）、（B）および（C）と共重合可能な単量体の中から選択される1種または2種以上の単量体を構成単位として含むことができる。

上記共重合可能な単量体としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、などの不飽和モノカルボン酸誘導体；

## 【 0 0 2 7 】

ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリブチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、メトキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、メトキシポリブチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、メトキシポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、エトキシポリブチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、エトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、エトキシポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、エトキシポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、エトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、などのアリルアルコール酸誘導体；

## 【 0 0 2 8 】

ポリエチレングリコールモノ（メタ）クロチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）クロチルエーテル、ポリブチレングリコールモノ（メタ）クロチルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ（メタ）クロチルエーテル、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）クロチルエーテル、ポリプロピレ

10

20

30

40

50

ングリコールポリブチレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、メトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、メトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、メトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、メトキシポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、エトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、エトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、エトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、エトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、エトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、エトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、エトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、エトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)クロチルエーテル、などのクロチルアルコール酸誘導体；

10

【0029】

マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸と炭素数1~20個の脂肪族アルコールまたは炭素数2~4個のグリコール、もしくはこれらのグリコール付加モル数2~100のポリアルキレングリコールとのジエステル；スチレンなどの芳香族ビニル類；(メタ)アリルスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸などの不飽和スルホン酸類およびそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン類塩；エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、n-ペンテン、イソペン、2-メチル-1-ブテン、n-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、ジイソブチレン、1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、2-メチル-4-ジメチル-1-ペンテン、2-メチル-4-ジメチル-2-ペンテンなどの炭素数2~20の不飽和炭化水素などが例示できる。

20

【0030】

構成単位(A)は、アルキレンオキサイド鎖または、類似の構造を共重合体構造中に組み込むために使用される。アルキレンオキサイド鎖には主に分散性に影響を与えられ、本発明に於いては構成単位(A)中のS<sub>1</sub>およびS<sub>2</sub>によるアルキレンオキサイド鎖のm<sub>1</sub>+m<sub>2</sub>が6以上25以下である場合に、分散性が最も好適になる。また、好適な分子量は、5,000以上50,000以下である。

30

【0031】

前記構成単位(A)は、具体的にはポリエチレングリコールモノビニルエーテル(分子量300)、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル(分子量500)、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル(分子量750)、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル(分子量1,000)、メチルポリエチレングリコールモノビニルエーテル(分子量300)、メチルポリエチレングリコールモノビニルエーテル(分子量500)、メチルポリエチレングリコールモノビニルエーテル(分子量750)、メチルポリエチレングリコールモノビニルエーテル(分子量1,000)等が好ましい。

40

【0032】

構成単位(B)の構造および含有量は、主にセメント組成物のスランプ保持性能に影響すると考えられる。適切な構造を有する構成単位(B)を特定量構造中に存在せしめることにより、優れたスランプ保持性能を発現する共重合体を得ることが可能である。

構成単位(B)の具体的な例としては、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、アクリル酸等が好ましい。

【0033】

50

共重合体中の構成単位（C）はセメント組成物の状態を良好に保つ役割をすると考えられる。セメント組成物に於いて水セメント比、温度、時間が変化しても、セメントと骨材の混和具合を良好に保ち、適度な粘性と流動性を保ち、優れたワーカビリティを発現するためにきわめて重要な役割を担うと考えられ、本発明における最も特徴的な部分のひとつである。

構成単位（C）の具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、マレイン酸ジブチルエステル、メチル（メタ）アクリレートが好適である。

構成単位（A）、（B）および（C）は共重合体中でそれぞれ異なる効果を発揮するのに重要な要素である。

よって、当該3構成単位は必須である。

#### 【0034】

本発明に用いられる共重合体のうち、構成単位（A）と（C）のモル比が（A）/（C） $\leq$ 0.1であり構成単位（B）と（C）のモル比が（B）/（C） $\leq$ 2.0であることが好ましい。

そのなかで、構成単位（A）と（C）のモル比が0.1（A）/（C） $\leq$ 1であり構成単位（B）と（C）のモル比が（B）/（C） $\leq$ 1である共重合体は、セメント添加剤として用いた場合、スランプ保持性能を有するため、スランプ保持剤として好適に用いることができる。

また、構成単位（A）と（C）のモル比が（A）/（C） $>$ 1であり構成単位（B）と（C）のモル比が1（B）/（C） $\leq$ 2.0である共重合体は、セメント添加剤として用いた場合、分散性能を有するため、分散剤として好適に用いることができる。

#### 【0035】

従って、セメント添加剤として、構成単位（A）と（C）のモル比が0.1（A）/（C） $\leq$ 1であり構成単位（B）と（C）のモル比が（B）/（C） $\leq$ 1である共重合体と構成単位（A）と（C）のモル比が（A）/（C） $>$ 1であり構成単位（B）と（C）のモル比が1（B）/（C） $\leq$ 2.0である共重合体との両方を含有するセメント添加剤を用いることにより、スランプ保持性能と分散性能を同時に確実に達成することができる。

その場合において、構成単位（A）と（C）のモル比が0.1（A）/（C） $\leq$ 1であり構成単位（B）と（C）のモル比が（B）/（C） $\leq$ 1である共重合体と構成単位（A）と（C）のモル比が（A）/（C） $>$ 1であり構成単位（B）と（C）のモル比が1（B）/（C） $\leq$ 2.0である共重合体とを2.0：8.0～9.9：1の比率で含有するのが好ましく、5.0：5.0～8.0：2.0の比率で含有することがさらに好ましい。

#### 【0036】

本発明のセメント添加剤は、さらにビニルアルコール含有ポリカルボン酸系共重合体、ポリカルボン酸系共重合体、アルキルビニルエーテルとアクリル酸の共重合体、ヒドロキシアルキルビニルエーテルとアクリル酸の共重合体、ビニルアルコールとアクリル酸の共重合体、ビニルエーテルとアクリル酸とマレイン酸の共重合体、アリルエーテルと無水マレイン酸の共重合体、アリルエーテルと無水マレイン酸とマレイン酸エステルの共重合体、メタクリル酸アルキレンオキシドエーテルとメタクリル酸の共重合体、メタクリル酸アルキレンオキシドエーテルとアクリル酸の共重合体、マレイン酸エステル、マレイン酸とスチレンの共重合体、リグニンスルホン酸またはその塩、ポリメラミンスルホン酸またはその塩、ビスナフタレンスルホン酸またはその塩およびグルコン酸またはその塩からなる群より選択される1種または2種以上の添加剤（I）を含有してもよい。

#### 【0037】

上述のスランプ保持性能を有する、構成単位（A）と（C）のモル比が0.1（A）/（C） $\leq$ 1であり構成単位（B）と（C）のモル比が（B）/（C） $\leq$ 1である共重合体と添加剤（I）とを含有する場合、添加剤（I）をセメント添加剤全体に対して1～60重量%で含有するのが好ましい。

上述の分散性能を有する構成単位(A)と(C)のモル比が(A)/(C) > 1であり構成単位(B)と(C)のモル比が1 < (B)/(C) 2.0である共重合体と添加剤(I)とを含有する場合、セメント添加剤全体に対して50重量%以上含有するのが望ましい。

上述のスランプ保持性能および分散性能を有する混合共重合体を用いた場合、添加剤(I)をセメント添加剤重量に対して1~99重量%含有するのが好ましい。

【0038】

本発明のセメント添加剤は、さらに、グルコン酸、グルコン酸ナトリウム、糖類、糖アルコール類、リグニン、ポリカルボン酸、ポリアミド、ポリアミン、ポリアミドポリアミン、ポリエトキシエチレン、トリエタノールアミン、慣用のAE剤、ポリサッカライド誘導体、リグニン誘導体、乾燥収縮低減剤、促進剤、遅延剤、起泡剤、消泡剤、防錆剤、急結剤、増粘剤および水溶性高分子からなる群から1種または2種以上の添加剤(II)を含有してもよい。

10

その場合、添加剤(II)をセメント添加剤全体に対して、40重量%以下で含有するのが望ましい。

【0039】

〔実施例〕

本発明のセメント添加剤の実施例を示すが、本発明はこれらの実施態様例によって限定されるものではない。

【0040】

20

〔合成法〕

温度計、攪拌機、還流冷却機および2つの入り口を備えた反応容器中に構成単位(A)を得る単量体と水を所定量投入した。攪拌しながら、通常30℃以下になるように温度コントロールしながら、過酸化水素水、硫酸鉄および3-メルカプトプロピオン酸または同様な重合反応触媒系を所定量投入した。

構成単位(B)を得る単量体と構成単位(C)を得る単量体、またはこれに加えて他の単量体群から1以上選ばれた単量体を別容器に所定割合で混合しておき、当該混合溶液を所定の添加速度で反応溶液に投入した。

所定時間反応の後、苛性ソーダ水溶液を投入し反応を終了させた。

以下に、本発明に用いられる単量体と共重合体を表-1と表-2にそれぞれに示す。

30

【0041】

【表1】

表-1 共重合体と各構成要素(単量体)の比率

共重合体	単量体					単量対比率(モル比)			
	A	B		C		A/C	B/C	B(I)/B(II)	C(I)/C(II)
		B(I)	B(II)	C(I)	C(II)				
P1	A-1	B-1	B-2	C-2		0.8	0.7	3.0	
P2	A-2	B-1		C-2		0.6	0.9		
P3	A-2	B-1		C-1	C-2	0.6	0.9		0.3
P4	A-2	B-1		C-3	C-2	0.4	0.6		1.0
P5	A-3	B-1		C-2		1.0	1.0		
P6	A-2	B-1		C-2		1.0	1.0		
P7	A-3	B-1		C-2		1.3	2.8		
P8	A-4	B-1	B-2	C-2		2.5	5.3	20.0	
P9	A-2	B-1		C-2		5.0	6.0		
P10	A-2	B-1		C-4		10.0	12.0		
P11	A-2	B-1		C-1		5.0	6.0		
P12	A-4	B-1	B-2	C-5		10.0	20.0	10.0	
P13	A-4	B-1	B-2	-	-			10.0	
P14	A-5	B-1	B-2	-	-			10	

10

20

【 0 0 4 2 】

【 表 2 】

表-2 単量体の種類

単量体 (A)	A-1	モノビニルエーテル (分子量 300)
	A-2	モノビニルエーテル (分子量 500)
	A-3	モノビニルエーテル (分子量 750)
	A-4	モノビニルエーテル (分子量 1100)
	A-5	モノビニルエーテル (分子量 5800)
単量体 (B)	B-1	アクリル酸
	B-2	無水マレイン酸
単量体 (C)	C-1	メチルアクリレート
	C-2	ヒドロキシプロピルアクリレート
	C-3	ヒドロキシプロピルメタクリレート
	C-4	ヒドロキシエチルアクリレート
	C-5	マレイン酸ジブチルエステル

30

【 0 0 4 3 】

得られた共重合体、添加剤(I)および添加剤(II)の組み合わせを表-3に示す。

【 表 3 】

40

表-3 配合内容

	共重合体(I)	共重合体(II)	添加剤(I)	添加剤(II)	混合比率
配合 1	P1	P8	-		30/70
配合 2	P3	P11	P14		15/70/15
配合 3	P6	P7			70/30
配合 4	P5	P10			30/70
配合 7	P2	P9	P12	トリエタノールアミン	10/25/65
配合 8	P2	P9	P12	グルコン酸	47/32/20/1
配合 9	P2	P9	P12	トリエタノールアミン	20/15/65
配合 10	P13	P14			15/85

10

## 【0044】

本発明のセメント添加剤の効果を確認するために、下記の異なる水セメント比、コンクリート温度で所定の配合によりコンクリートを調整し、調整直後のスランプ、スランプフローおよびコンクリートの状態とコンクリートを60分間静置した後のそれらの値の差および状態変化を比較して、ワーカビリティを良好に保つ性能の判断を行った。

## 【0045】

(コンクリートの配合および練混ぜ)

弊社指定の標準配合により、水セメント比45%に於いては目標スランプ $20 \pm 1.0$ cm、目標空気量 $4.5\% \pm 0.5$ 、水セメント比35%に於いては目標スランプフロー $45 \pm 2.5$ cm、目標空気量 $3.0\% \pm 0.5$ のコンクリートを調整した。

20

コンクリートの練混ぜは、練混ぜ量が80リットルとなるようにそれぞれ材料を計量した後、100リットルパン型強制ミキサに全材料を投入後、120秒間練混ぜてコンクリートを調製した。

## 【0046】

(使用材料)

セメント：太平洋セメント社製普通ポルトランドセメントを使用した。(密度 $3.16 \text{ g/cm}^3$ )

細骨材：大井川水系産陸砂を使用した。(密度 $2.59 \text{ g/cm}^3$ )

粗骨材：青梅産砕石を使用した。(密度 $2.65 \text{ g/cm}^3$ )

30

スランプの測定：JIS A-1101に準ずる。

## 【0047】

(スランプ変化の評価)

：調整直後のスランプと60分静置後のスランプの差が3.0cm未満。

：調整直後のスランプと60分静置後のスランプの差が3.0cm以上6.0cm未満。

：調整直後のスランプと60分静置後のスランプの差が6.0cm以上

(スランプフロー変化の評価)

：調整直後のスランプフローと60分静置後のスランプフローの差が5.0cm未満。

：調整直後のスランプフローと60分静置後のスランプフローの差が5.0cm以上10.0cm未満。

40

：調整直後のスランプフローと60分静置後のスランプフローの差が10.0cm以上

## 【0048】

(状態変化の評価)

調整直後のコンクリートと調整後5、15、30、60分静置後のコンクリートについて、練ったときの練りやすさ、流動性、骨材とモルタルの一体性、スランプ時の状態、スランプ後の形状を観察し状態を、  
、  
の3段階で評価した。

## 【0049】

(総合評価)

スランプ変化、スランプフロー変化および状態変化の評価を基に総合評価を、  
、  
の3段階で行った表-4に実施例評価結果を示す。

50

【 0 0 5 0 】

【 表 4 】

表—4 実施例評価結果①

	配合	水セメント比 (%)	添加量 (%)	温度 (°C)	スランプ の差	スランプ フローの差	状態	総合評価
実施例 1	配合 1	45	0.7	20	○	◎	◎	○～◎
実施例 2	配合 2	45	0.85	20	○	◎	◎	○～◎
実施例 3	配合 3	45	0.7	20	◎	◎	◎	◎
実施例 4	配合 4	45	0.85	20	○	◎	◎	○～◎
実施例 7	配合 7	45	0.7	20	○	◎	◎	○～◎
実施例 8	配合 8	45	1.2	30	○	○	◎	○～◎
実施例 9	配合 9	35	1.2	20	—	◎	◎	◎
比較例 1	配合 10	45	0.6	20	○	○	○	○
比較例 2	—	45	0.9	30	△	△	△	△
比較例 3	—	35	1.45	20	—	△	△	△

比較例 2 および 3 : P 社、ポリカルボン酸エーテル系高性能 AE 減水剤

本発明のセメント添加剤は、比較例と比較して、分散性能およびスランプ保持能を同時に達成するものであり、ワーカビリティの良好なものであった。

【 0 0 5 1 】

(練り混ぜ時間)

練り混ぜ開始から練り混ぜの状態を目視により観察し、練り混ぜが完了した状態になるまでの時間を練り混ぜ時間とした。

【 表 5 】

表—5 実施例評価結果②

	配合	水セメント比 (%)	添加量 (%)	温度 (°C)	練り混ぜ時間 (秒)
実施例 10	配合 9	45	0.95	12	11
実施例 11	配合 7	45	1.0	12	11
実施例 12	配合 9	35	0.95	12	17
実施例 13	配合 7	35	1.0	12	18
比較例 4	—	45	0.9	12	18
比較例 5	—	35	0.95	12	30

比較例 4 および 5 : P 社、ポリカルボン酸エーテル系高性能 AE 減水剤

実施例 10 および 11 は、同一水セメント比である比較例 4 と比較して、実施例 12 および 13 は、同一水セメント比である比較例 5 と比較して、大幅に練り混ぜ時間を短縮することができ、コンクリート製造時間の短縮を図ることができる。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 4 B 24/26	(2006.01)	C 0 4 B 24/22	E
C 0 4 B 24/38	(2006.01)	C 0 4 B 24/26	A
C 0 8 F 222/02	(2006.01)	C 0 4 B 24/26	E
C 0 8 F 222/04	(2006.01)	C 0 4 B 24/26	G
C 0 8 F 222/12	(2006.01)	C 0 4 B 24/26	H
C 0 8 F 222/36	(2006.01)	C 0 4 B 24/38	D
		C 0 8 F 222/02	
		C 0 8 F 222/04	
		C 0 8 F 222/12	
		C 0 8 F 222/36	

- (72)発明者 クラウス・ロレンツ  
 ドイツ連邦共和国 デー - 8 3 3 0 8 トローストベルク ドクトル - アルベルト - フランク - シ  
 ユトラーセ 3 2
- (72)発明者 ペトラ・ワグナー  
 ドイツ連邦共和国 デー - 8 3 3 0 8 トローストベルク ドクトル - アルベルト - フランク - シ  
 ユトラーセ 3 2
- (72)発明者 クリスチアン・ショルツ  
 ドイツ連邦共和国 デー - 8 3 3 0 8 トローストベルク ドクトル - アルベルト - フランク - シ  
 ユトラーセ 3 2

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特開2001-146447(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F216/00-218/00, C08F16/00-18/00,  
 C04B24/26