

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-225715

(P2005-225715A)

(43) 公開日 平成17年8月25日(2005.8.25)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO4B 24/26	CO4B 24/26	4G012
CO4B 28/02	CO4B 24/26	4J100
CO8F 220/54	CO4B 24/26	B
// CO4B 103:60	CO4B 24/26	D
	CO4B 24/26	E
	審査請求 未請求 請求項の数 8 O L	(全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-35770 (P2004-35770)

(22) 出願日 平成16年2月12日 (2004.2.12)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
0号

(74) 代理人 100087642

弁理士 古谷 聡

(74) 代理人 100076680

弁理士 溝部 孝彦

(74) 代理人 100091845

弁理士 持田 信二

(74) 代理人 100098408

弁理士 義経 和昌

(72) 発明者 代田 協一

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会
社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 収縮低減剤

(57) 【要約】

【課題】 コンクリート等の水硬性組成物に対して優れた収縮低減効果を付与でき、更に空気量の調整と凍結融解抵抗性を両立できる収縮低減剤を提供する。

【解決手段】 アルキレンオキシド等の平均付加モル数が特定範囲にある特定のビニル系単量体を、単量体の総量中、特定のモル比で用いて得られる重合体を含有する、水硬性組成物用の収縮低減剤。

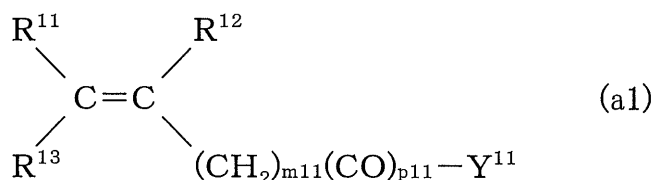
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (a1) で表されるビニル系単量体 (a) の 1 種以上を用いて得られる重合体であって、ビニル系単量体 (a) の割合が単量体の総量中 50 モル% 超 100 モル% 以下〔ただし、ビニル系単量体 (a) の炭素数 2 ~ 4 のオキシアルキレン基及び / 又はオキシスチレン基の平均付加モル数の平均値が 2 以上 60 未満の場合、ビニル系単量体 (a) の割合が単量体の総量中 50 モル% 超 98 モル% 以下である〕ある重合体を含有する、水硬性組成物用の収縮低減剤。

【化 1】

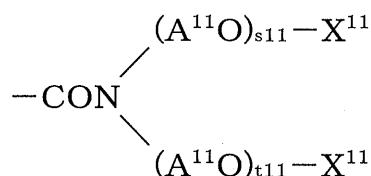


10

〔式中、

R¹¹、R¹²：それぞれ、水素原子又はメチル基R¹³：水素原子又は -COO(A¹¹O)_{n11}X¹¹ 又は

【化 2】

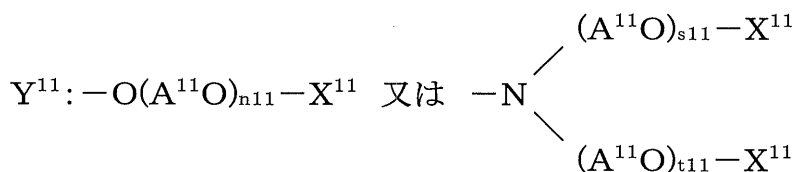


20

m11：0 ~ 2 の数

p11：0 又は 1 の数

【化 3】



30

40

A¹¹：炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基及び / 又はフェニルエチレン基

n11：平均付加モル数であり、2 ~ 300 の数〔ただし、n11 が複数存在する場合は、合計で 2 ~ 300 となる数である〕

s11、t11：平均付加モル数であり、s11 + t11 が 2 ~ 300 となる数〔ただし、s11、t11 が複数存在する場合は、合計で 2 ~ 300 となる数である〕

X¹¹：それぞれ、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基

を表す。〕

【請求項 2】

重合体が、前記ビニル系単量体 (a) の 1 種以上とアニオン性を有する基を有するビニル系単量体 (b) の 1 種以上とを用いて得られる共重合体を含む請求項 1 の収縮低減剤。

50

【請求項 3】

前記ビニル系単量体 (b) のアニオン性を有する基が、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基及びホスホン酸基から選ばれる 1 種以上である請求項 2 記載の収縮低減剤。

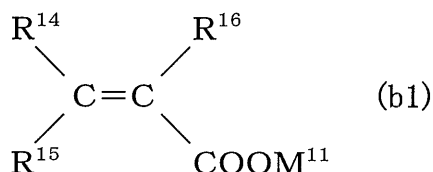
【請求項 4】

重合体が、前記ビニル系単量体 (a) の 1 種以上と前記ビニル系単量体 (b) の 1 種以上とを用いて得られる共重合体である請求項 2 又は 3 記載の水硬性組成物用の収縮低減剤。

【請求項 5】

前記ビニル系単量体 (b) が、下記一般式 (b1) で表される化合物である請求項 2 ~ 4 の何れか 1 項記載の収縮低減剤。

【化 4】



10

〔式中、

$\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$: 水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_{m12} \text{COOM}^{12}$ であり、 $(\text{CH}_2)_{m12} \text{COOM}^{12}$ は COOM^{11} 又は他の $(\text{CH}_2)_{m12} \text{COOM}^{12}$ 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^{11} 、 M^{12} は存在しない。

M^{11} 、 M^{12} : 水素原子、1 価金属又は多価金属

$m12$: 0 ~ 2 の数

を表す。〕

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 いずれか記載の収縮低減剤と水硬性組成物用分散剤とを含有する水硬性組成物用添加剤。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 いずれか記載の収縮低減剤と消泡剤とを含有する水硬性組成物用添加剤。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 いずれか記載の収縮低減剤と水硬性粉体とを含有する水硬性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セメント、モルタル、石膏等の水硬性組成物用の収縮低減剤に関する。

【背景技術】

【0002】

水硬性組成物の硬化体の乾燥収縮ひび割れを防止する目的で使用される添加剤として、乾燥収縮を大幅に低減させることができる有機系の乾燥収縮低減剤が知られている。水硬性組成物では空気量の調整が重要であるため、通常は、AE 剤 (空気連行剤、気泡連行剤等と称されることもある) の種類や添加量などにより、空気量を調整している。AE 剤を使用した系において収縮低減剤を使用した場合、必要以上に多量の空気を連行してしまうことがあり、これを解消するために消泡剤を多量に添加することが行われる。しかし、このような手法により目標の空気量が達成されても、凍結融解抵抗性に必要とされる細かい気泡の連行が妨げられる。また、油性が強い収縮低減剤において、多量の AE 剤を併用した場合も、同様に凍結融解抵抗性が低下する。従って、従来、収縮低減剤を併用することは、水硬性組成物の凍結融解抵抗性を低下させる傾向があった。

40

【0003】

従来の収縮低減剤として、特許文献 1、2 のものが知られている。特許文献 1 には、特

50

定の収縮低減剤と特定の消泡剤の併用により、空気連行性を抑える方法が開示されているが、消泡剤の併用が不可欠であり、また凍結融解抵抗性の向上効果は必ずしも十分ではなかった。特許文献2には、乾燥収縮低減効果をもった化合物を化学的にグラフト化したポリマーを乾燥収縮低減型セメント分散剤として用いることが開示されているが、空気連行性の面で問題があり、やはり十分な凍結融解抵抗性が得られない。

【特許文献1】特開2001-294466号

【特許文献2】特開2001-10853号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

本発明の課題は、コンクリート等の水硬性組成物に対して優れた収縮低減効果を付与でき、更に空気量の調整と凍結融解抵抗性を両立できる収縮低減剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

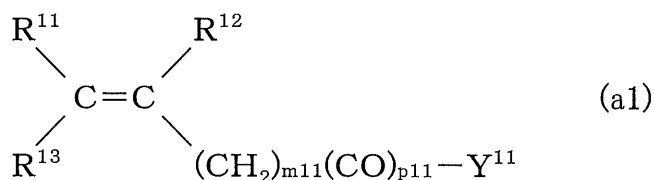
【0005】

本発明は、下記一般式(a1)で表されるビニル系単量体(a)の1種以上を用いて得られる重合体であって、ビニル系単量体(a)の割合が単量体の総量中50モル%超100モル%以下〔ただし、ビニル系単量体(a)の炭素数2~4のオキシアルキレン基及び/又はオキシスチレン基の平均付加モル数の平均値が2以上60未満の場合、ビニル系単量体(a)の割合が単量体の総量中50モル%超98モル%以下である〕ある重合体を含む、水硬性組成物用の収縮低減剤に関する。

20

【0006】

【化5】



【0007】

30

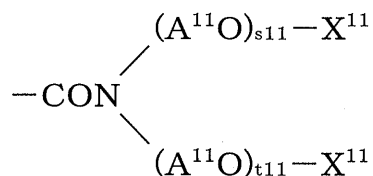
〔式中、

R^{11} 、 R^{12} ：それぞれ、水素原子又はメチル基

R^{13} ：水素原子又は $-COO(A^{11}O)_{n11}X^{11}$ 又は

【0008】

【化6】



40

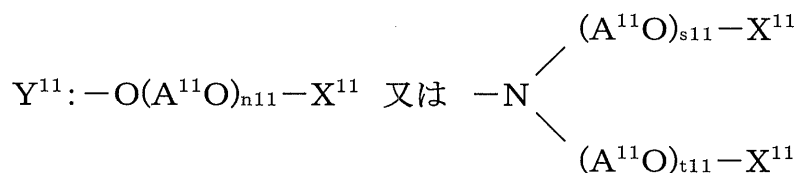
【0009】

$m11$ ：0~2の数

$p11$ ：0又は1の数

【0010】

【化 7】



【 0 0 1 1 】

A¹¹ : 炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基及び / 又はフェニルエチレン基

n₁₁ : 平均付加モル数であり、2 ~ 300 の数 (ただし、n₁₁ が複数存在する場合は、合計で 2 ~ 300 となる数である)

s₁₁、t₁₁ : 平均付加モル数であり、s₁₁ + t₁₁ が 2 ~ 300 となる数 (ただし、s₁₁、t₁₁ が複数存在する場合は、合計で 2 ~ 300 となる数である)

X¹¹ : それぞれ、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を表す。]

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、上記本発明の収縮低減剤と水硬性組成物用分散剤とを含有する水硬性組成物用添加剤に関する。

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、上記本発明の収縮低減剤と消泡剤とを含有する水硬性組成物用添加剤に関する。

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、上記本発明の収縮低減剤と水硬性粉体とを含有する水硬性組成物に関する。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、コンクリート、モルタル等の水硬性組成物に対して優れた収縮低減効果を付与でき、更に過剰な空気連行性がなく、空気量の調整と凍結融解抵抗性を両立できる、収縮低減剤が提供される。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 6 】

本発明者等は、上記特定のビニル系単量体 (a) を単量体中特定割合で用いて得られた重合体を含む場合、過剰な空気連行性がなく、優れた凍結融解抵抗性をもち、収縮低減効果が極めて大きいことを見出した。

【 0 0 1 7 】

更に、このような効果を得るには、前記重合体が、前記ビニル系単量体 (a) の 1 種以上とアニオン性を有する基を有するビニル系単量体 (b) の 1 種以上とを用いて得られる共重合体が好ましいことを見出された。

【 0 0 1 8 】

すなわち、本発明に係るビニル系単量体 (a) の 1 種以上を用いて得られる重合体は、単独重合体 (ホモポリマー)、共重合体 (コポリマー) の何れでも良い。以下、かかる単独重合体、共重合体を総称して (共) 重合体 (A) と表記する。ビニル系単量体 (a)、ビニル系単量体 (b)、(共) 重合体 (A) について説明する。

【 0 0 1 9 】

< ビニル系単量体 (a) >

一般式 (a1) で表されるビニル系単量体 (a) 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

10

20

30

40

50

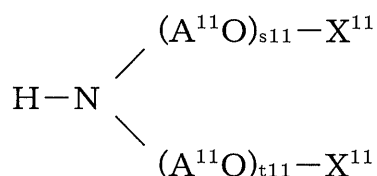
) エステル化物や、3-メチル-3-ブテニルアルコール、(メタ)アリルアルコールとのエーテル化物、及び(メタ)アクリル酸、マレイン酸、3-メチル-3-ブテニルアルコール、(メタ)アリルアルコールへのエチレンオキシド(以下、EOと表記する)、プロピレンオキシド(以下、POと表記する)付加物が挙げられる。

【0020】

また、一般式(a1)で表される単量体(a)としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸の

【0021】

【化8】



〔但し、 A^{11}O 、 $s11$ 、 $t11$ 及び X^{11} は前記の通りである。〕

10

【0022】

で表されるアルカノールアミンによるアミド化物あるいは前記不飽和カルボン酸をアンモニアでアミド化した後、EOやPOを付加して得られるアミド化物が挙げらる。

20

【0023】

また、一般式(a1)において、 R^{13} は水素原子が好ましく、 $p11$ は1が好ましく、 $m11$ は0が好ましい。 Y^{11} は $-\text{O}(\text{A}^{11}\text{O})_{n11}-\text{X}^{11}$ が好ましい。 A^{11} はエチレン基が好ましい。単量体(a)としては、アルコキシ、特に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がより好ましい。 $n11$ 又は $s11+t11$ は2~300であり、更に8~300、20~200、45~160、特に60~140が好ましい。なお、 $n11$ 又は $s11+t11$ の異なる2種以上のビニル系単量体(a)を混合して用いてもよい。本発明の収縮低減剤に含有される(共)重合体(A)は、ビニル系単量体(a)の炭素数2~4のオキシアルキレン基及び/又はオキシスチレン基の平均付加モル数の平均値(以下、 n_{AV} と表記する)が2~300であり、更に8~300、20~200、45~160、特に60~140が好ましい。この n_{AV} は、ビニル系単量体(a)が1種の場合は一般式(a1)の $n11$ 又は $s11+t11$ に一致するが、2種以上を使用する場合は各単量体の $n11$ 又は $s11+t11$ の平均値となる。すなわち、本発明においてビニル系単量体(a)を1種使用する場合は一般式(a1)中の $n11$ 又は $s11+t11$ が2~300のものを使用し、2種以上使用する場合は一般式(a1)中の $n11$ 又は $s11+t11$ が2~300のものを使用し且つ(共)重合体(A)全体の n_{AV} が2~300となるように単量体(a)を選定する必要がある。 X^{11} としては、炭素数1~8のアルキル基が好ましく、炭素数1~3のアルキル基がより好ましい。

30

【0024】

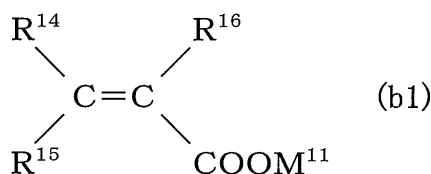
40

<ビニル系単量体(b)>

ビニル系単量体(b)は、セメントに対する吸着基であるアニオン性を有する基を有するものであり、セメントに対する吸着基とは、キレート能を有する基であり、負の電荷を持つことができるものである。かかるアニオン性を有する基としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基が挙げられる。ビニル系単量体(b)としては、下記一般式(b1)で表される化合物が好ましい。

【0025】

【化9】



【0026】

〔式中、

$R^{14} \sim R^{16}$: 水素原子、メチル基又は $(CH_2)_{m12}COOM^{12}$ であり、 $(CH_2)_{m12}COOM^{12}$ は $COOM^{11}$ 又は他の $(CH_2)_{m12}COOM^{12}$ 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^{11} 、 M^{12} は存在しない。

M^{11} 、 M^{12} : 水素原子又は1価金属

$m12$: 0 ~ 2 の数

を表す。〕

【0027】

一般式 (b1) で表されるビニル系単量体 (b) は (メタ) アクリル酸 [ここで (メタ) アクリル酸はアクリル酸又はメタクリル酸の意味である]、クロトン酸等のモノカルボン酸系単量体、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のジカルボン酸系単量体、又はこれらの無水物もしくは1価金属塩 (例えばナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩) もしくは多価金属塩 (例えばカルシウム塩、マグネシウム塩等のアルカリ土類金属塩) が好ましく、より好ましくは (メタ) アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、更に好ましくは (メタ) アクリル酸又はこれらのナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩である。

【0028】

一般式 (b1) で表される化合物以外のビニル系単量体 (b) としては、(メタ) アリルスルホン酸 [ここで (メタ) アリルスルホン酸は、メタリル酸スルホン酸又はアリルスルホン酸の意味である]、スチレンスルホン酸、スルホエチルメタクリレート、アクリルアミド - t - ブチルスルホン酸、ホスホエチルメタクリレート等及びこれらの塩 (1価金属塩が好ましい。) のように、アニオン性を有する基を有する単量体が挙げられる。好ましくは、(メタ) アリルスルホン酸、ホスホエチルメタクリレートである。

【0029】

< (共) 重合体 (A) >

本発明の収縮低減剤に用いられる (共) 重合体 (A) の構成単量体として、上記ビニル系単量体 (a) 及びビニル系単量体 (b) を用いる場合、公知の方法で製造することができる。ビニル系単量体 (a)、ビニル系単量体 (b) は、それぞれ複数使用することができる。その製造法の例として、特開昭62-78137号公報、米国特許第4870120号、米国特許第5137945号等に例示の溶液重合法が挙げられる。即ち、適当な溶媒中で、上記ビニル系単量体 (a)、ビニル系単量体 (b) を上記の如き割合で組み合わせ

【0030】

また、特開2001-180998号で提案されているように、単量体モル比を反応途中で少なくとも1回変化して製造した共重合体混合物も、本発明の (共) 重合体 (A) として好ましく使用できる。

【0031】

また、本発明における単量体 (a) の割合を満たす限り、ビニル系単量体 (a)、ビニ

10

20

30

40

50

ル系単量体 (b) 以外の単量体を併用してもよい。他の単量体としては、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、スチレン、(メタ)アクリル酸アルキル(水酸基を有してもよい炭素数 1 ~ 12 のもの)エステル等が挙げられる。

【0032】

すなわち、本発明の(共)重合体(A)は、

(A1) ビニル系単量体(a)の1種からなる単独重合体

(A2) ビニル系単量体(a)の複数を用いた共重合体、

(A3) ビニル系単量体(a)の1種以上と、ビニル系単量体(b)の1種以上との共重合体、

(A4) ビニル系単量体(a)の1種以上と、ビニル系単量体(b)以外の単量体の1種以上との共重合体、及び

(A5) ビニル系単量体(a)の1種以上と、ビニル系単量体(b)の1種以上と、ビニル系単量体(b)以外の単量体の1種以上との共重合体

から選ばれる1種以上の重合体又は共重合体であって、 n_{AV} 、単量体の総量(100重量%)中のビニル系単量体(a)の割合(以下、 M_a と表記する)が特定の範囲にあるものである。(共)重合体(A)は、ビニル系単量体(b)を用いた共重合体を含むことが好ましく、更に乾燥収縮低減効果の観点から、上記(A3)から選ばれるものを含むことが好ましい。その場合、単量体の総量中のビニル系単量体(b)の割合(以下、 M_b と表記する)は、50モル%未満である。

【0033】

また、(共)重合体(A)中の上記(A3)の共重合体の重量割合は、60重量%以上、更に80重量%以上、更に95重量%以上、特に100重量%であることが好ましい。

【0034】

重合反応は、無溶媒で又は溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等を挙げることができる。これらの中でも、取り扱いが容易で、単量体、重合体の溶解性の点から、水、低級アルコールが好ましい。

【0035】

重合反応においては、重合開始剤を添加することができる。重合開始剤としては、有機過氧化物、無機過氧化物、ニトリル系化合物、アゾ系化合物、ジアゾ系化合物、スルフィン酸系化合物等を挙げることができる。重合開始剤の添加量は、全単量体の合計に対して0.05~50モル%が好ましい。

【0036】

重合反応においては、連鎖移動剤を添加することができる。連鎖移動剤としては、低級アルキルメルカプタン、低級メルカプト脂肪酸、チオグリセリン、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタノール等を挙げることができる。重合反応の反応温度は、0~120 が好ましい。

【0037】

得られた重合体又は共重合体は、必要に応じて、脱臭処理をすることができる。特に連鎖移動剤としてメルカプトエタノール等のチオールを用いた場合には、不快臭が重合体中に残存しやすいため、脱臭処理をすることが望ましい。

【0038】

本発明の収縮低減剤に用いられる(共)重合体(A)の重量平均分子量〔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、カラム：G4000PWXL+G2500PWXL(東ソー(株)製)、溶離液：0.2Mリン酸緩衝液/アセトニトリル=7/3(体積比)〕は、分散性及び表面硬度の観点から、6千~100万、更に1万~20万、特に5.5万~15万が好ましい。

【0039】

10

20

30

40

50

上記の製造方法により得られる(共)重合体(A)は酸型のままで使用することができるが、酸性によるエステルの加水分解を抑制する観点から、アルカリによる中和によって塩の形にすることが好ましい。このアルカリとしては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、モノ、ジ、トリアルキル(炭素数2~8)アミン、モノ、ジ、トリアルカノール(炭素数2~8)アミン等を挙げることができる。(メタ)アクリル酸系重合体を使用する場合は、一部又は完全中和することが好ましい。

【0040】

(共)重合体(A)のうち、共重合体は、全部が未中和であるか、一部または全部が金属塩、好ましくは1価金属塩又は多価金属塩となっている。塩は単量体に由来するものでも、重合反応後の中和により形成されたものでも、いずれでもよい。1価金属塩としては、アルカリ金属塩が好ましく、ナトリウム塩がより好ましい。多価金属塩としては、アルカリ土類金属塩が好ましく、カルシウム塩がより好ましい。また、中和度としては40~100%、更に50~90%、特に50~80%が好ましい。

10

【0041】

本発明の収縮低減剤においては、 n_{AV} や単量体の総量中のビニル系単量体(a)の割合、更にビニル系単量体(b)の割合が異なる(共)重合体(A)を複数使用することができる。また、金属塩となっていない酸型の共重合体を適宜併用することもできる。

【0042】

<収縮低減剤>

本発明の収縮低減剤に用いられる(共)重合体(A)の n_{AV} は2~300であり、更に8~300、20~200、45~160、特に60~140が好ましい。また、収縮低減効果の点から、 n_{AV} は220以下、更に200以下、より更に180以下、特に150以下が好ましい。なお、本発明の(共)重合体(A)の構造を有し n_{AV} が2~300の範囲にない(共)重合体を併用することもできるが、その場合、全(共)重合体における n_{AV} の平均値が2~300の範囲にあることが好ましい。

20

【0043】

本発明の収縮低減剤に用いられる(共)重合体(A)においては、(共)重合体(A)の n_{AV} が2以上60未満の場合、 M_a は、収縮低減効果の点から、50モル%超98モル%未満、好ましくは60モル%超95モル%以下、より好ましくは65モル%以上90モル%以下、さらに好ましくは70モル%以上85モル%以下である〔パターン1〕。一方、(共)重合体(A)の n_{AV} が60以上300以下の場合、 M_a は50モル%超100モル%以下の範囲から選択でき、好ましくは55モル%超95モル%以下、より好ましくは60モル%以上90モル%以下、さらに好ましくは65モル%以上85モル%以下である〔パターン2〕。また、何れの場合も、 M_b は50モル%未満であり、更に45モル%以下、更に45モル%未満、更に40モル%以下、更に40モル%未満、更に35モル%下、更に30モル%の範囲から、また、0モル%超、更に5モル%以上、更に10モル%以上、更に15モル%以上の範囲から選択される。なお、前記パターン1においては、 M_b は0モル%超、更に2モル%以上50モル%未満であることが好ましい。

30

【0044】

また、本発明では、(共)重合体(A)は、ビニル系単量体(a)の単量体総量中のモル比 M_a (モル%)と上記平均値 n_{AV} が、 $-4M_a + 280 < n_{AV} < -4M_a + 540$ であることが好ましい。この範囲においては、水硬性組成物の過剰な分散性を発現しないので好ましい。また、収縮低減効果と収縮低減剤水溶液の取り扱いやすさの面から、 $n_{AV} < -4M_a + 540$ であることが好ましい。更に収縮低減効果の面から、 $-4M_a + 300 < n_{AV} < -4M_a + 420$ であることが好ましい。総合的な観点から、 $-4M_a + 280 < n_{AV} < -4M_a + 540$ が好ましく、 $-4M_a + 300 < n_{AV} < -4M_a + 420$ がより好ましい。また、かかる n_{AV} と M_a との関係の中で、 n_{AV} と M_a が前記の好適範囲にあることがさら好ましい。

40

【0045】

ここで、 n_{AV} 、 M_a 及び M_b は、単量体(a)及び単量体(b)の仕込み比率から算出す

50

ることできるが、収縮低減剤の¹H-NMRを測定することにより求めることができる。本発明では、¹H-NMRを測定して求めた n_{AV} 、 M_a 及び M_b を(共)重合体(A)の値として採用する。なお、分子設計する際には、単量体(a)として、 n_{11} が異なる2種以上の単量体を用いる場合、平均値 n_{AV} は、〔付加モル数j×付加モル数jの単量体(a)のモル%〕/〔付加モル数jの単量体(a)のモル%〕により算出される値を目安にすることができる。

【0046】

本発明に用いられる(共)重合体(A)は、上記のようにアルキレンオキシドの平均付加モル数と単量体の共重合モル比が特定範囲にあるものであり、これらは、過剰な分散性を発現せず、優れた収縮低減効果をもち、過剰な空気連行性がなく、優れた凍結融解抵抗性をもつため、極めて有用である。

10

【0047】

本発明の収縮低減剤は、セメント、石膏等の水硬性化合物に対して固形分で0.01~5重量%、更に0.02~3重量%の比率で用いられることが好ましい。

【0048】

本発明の収縮低減剤と水硬性組成物に対する分散性を有する分散剤とを併用することで、収縮低減効果と分散効果に優れた添加剤を得ることができる。分散剤としては、ポリカルボン酸系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物等が挙げられる。好ましくは、ポリカルボン酸系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物であり、更に好ましくは、ポリカルボン酸系共重合体である。

20

【0049】

収縮低減剤と分散剤の重量比は、収縮低減剤/分散剤=99/1~1/99、更に90/10~20/80、特に80/20~40/60が好ましい。

【0050】

本発明の収縮低減剤の基本的性能を補填する訳ではないが、空気量コントロールの簡便さの面から、消泡剤を添加することが望ましく、消泡剤としては、メタノール、エタノール等の低級アルコール系、ジメチルシリコンオイル、フルオロシリコンオイル等のシリコン系、鉱物油と界面活性剤の配合品等の鉱物油系、リン酸トリブチル等のリン酸エステル、オレイン酸、ソルビタンオレイン酸モノエステル、ソルビタンオレイン酸モノエステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレン/ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル等の脂肪酸又はそのエステル系、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン/ポリプロピレングリコールアルキルエーテル等のノニオン系が挙げられる。好ましくは、脂肪酸又はそのエステル系であり、更に好ましくはポリエチレン/ポリプロピレングリコール脂肪酸エステルである。消泡剤の添加量は水硬性粉体に対して0.0001~3重量%が好ましく、0.005~1重量%が更に好ましく、0.001~0.5重量%が特に好ましい。本発明の収縮低減剤は、消泡剤の添加量が少量(例えば水硬性粉体に対して0~0.003重量%)であっても、収縮低減、空気量調整、凍結融解抵抗において十分な効果を得ることができる。

30

【0051】

本発明の収縮低減剤は、固体、液体の何れの形態をとることもできるが、液体の場合、(共)重合体(A)を固形分換算で5~70重量%、更に10~40重量%及び水を含む液状組成物が好ましい。また、何れの形態の場合も、本発明の収縮低減剤の全固形分中、本発明の(共)重合体(A)の重量割合は60重量%以上、更に80重量%以上、更に90重量%以上、更に95重量%以上、特に100重量%であることが好ましい。このような液状組成物は、(共)重合体(A)の製造工程からそのまま取得することができる。当該液状組成物に必要に応じて、分散剤、消泡剤等の成分を含有させることができる。

40

【0052】

本発明の収縮低減剤は、セメント、石膏等の水硬性粉体に対して固形分、特に(共)重合体(A)の固形分で、0.05~10重量%の比率で用いるのが好ましく、0.1~8重量%がより好ましく、0.2~5重量%が更に好ましく、0.3~2重量%が特に好ま

50

しい。

【0053】

本発明の収縮低減剤を含有する水硬性組成物の一例を挙げれば、水硬性粉体と、該水硬性粉体100重量部に対して、本発明の収縮低減剤0.05～10重量部〔(共)重合体(A)の固形分として〕、水硬性組成物用の分散剤0.05～2.0重量部、消泡剤0.001～0.5重量部、AE剤0.0001～0.001重量部を含有する水硬性組成物が挙げられる。

【実施例】

【0054】

製造例1

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水410.6重量部を仕込み、窒素置換を行った。続いて窒素雰囲気下で80℃まで昇温した後、60%-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(単量体(a)、 $n=120$)水溶液897.7重量部、メタクリル酸7.0重量部を混合した液と、5%-2-メルカプトエタノール水溶液22.7重量部と、5%-過硫酸アンモニウム水溶液24.9重量部の3液を同時に滴下し、3液とも90分かけて滴下を終了させた。次に同温で1時間熟成した後、5%-過硫酸アンモニウム水溶液8.3重量部を30分かけて滴下し、滴下後同温で2時間熟成させた。更に、48%-水酸化ナトリウム水溶液4.8重量部を加えて中和した後、35%-過酸化水素水2.9重量部を添加し、90℃まで昇温し同温にて1時間保持した後、冷却し、下記表1の実施例2の共重合体〔Na塩(中和度70%)〕を含有する水溶液を得た。また、以下の製造例2～4に示した以外の共重合体を含有する水溶液は、上記の製造例1に準じて製造した。

10

20

【0055】

製造例2

(2-1)

特開2001-180998号公報の製造方法に準じて行った。温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水926.0重量部を仕込み、窒素雰囲気下で80℃まで昇温した。次いで、60%-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(単量体(a)-1、 $n=120$)水溶液895.0重量部、84%-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(単量体(a)-2、 $n=9$)水溶液5.4重量部、メタクリル酸4.7重量部、75%リン酸水溶液0.3重量部、2-メルカプトエタノール0.4重量部の混合溶液と15%-過硫酸アンモニウム水溶液2.5重量部とを45分間で滴下し、次いで60%-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(単量体(a)-1、 $n=120$)水溶液1225.0重量部、84%-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(単量体(a)-2、 $n=9$)水溶液5.4重量部、メタクリル酸4.7重量部、75%リン酸水溶液0.4重量部、2-メルカプトエタノール0.5重量部の混合溶液と15%-過硫酸アンモニウム水溶液3.0重量部とを45分間で滴下した。滴下終了後、60分間78℃で熟成させた後、15%-過硫酸アンモニウム水溶液3.0重量部を5分で滴下した。更に120分間79℃で熟成し、48%-水酸化ナトリウム水溶液6.4重量部を加えて中和した後、35%-過酸化水素水2.5重量部を添加し90℃まで昇温し同温にて1時間保持した後、冷却し、表1の実施例20の共重合体〔Na塩(中和度70%)〕を含有する水溶液を得た。

30

40

【0056】

(2-2)

また、上記実施例20の製造方法に準じて実施例21の共重合体を含有する水溶液を製造した。反応容器に、水808.5重量部を仕込み、窒素雰囲気下で80℃まで昇温した。次いで、60%-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(単量体(a)-1、 $n=90$)水溶液680.0重量部、60%-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(単量体(a)-2、 $n=25$)水溶液28.7重量部、メタクリル酸1.24重量部、75%リン酸水溶液0.25重量部、2-メルカプトエタノール0.3

50

4重量部の混合溶液と15% - 過硫酸アンモニウム水溶液2.0重量部とを45分間で滴下し、次いで60% - メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(単量体(a) - 1、 $n = 90$)水溶液878.0重量部、60% - メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(単量体(a) - 2、 $n = 25$)水溶液28.7重量部、メタクリル酸1.24重量部、75% - リン酸水溶液0.31重量部、2 -メルカプトエタノール0.42重量部の混合溶液と15% - 過硫酸アンモニウム水溶液2.4重量部とを45分間で滴下した。滴下終了後、60分間78 で熟成させた後、15% - 過硫酸アンモニウム水溶液3.0重量部を5分で滴下した。更に120分間79 で熟成し、48% - 水酸化ナトリウム水溶液1.7重量部を加えて中和した後、35% - 過酸化水素水2.0重量部を添加し90 まで昇温し同温にて1時間保持した後、冷却し、表1の実施例21の共重合体〔Na塩(中和度70%)〕を含有する水溶液を得た。

10

【0057】

製造例3

特開平7 - 309656号公報の水溶性ビニル共重合体の製造方法に準じて、下記表2の実施例26及び27の共重合体〔Na塩(中和度70%)〕を含有する水溶液を製造した。

【0058】

製造例4

特開平9 - 309756号公報の段落0042記載の製造方法に準じて、下記表1の実施例24の共重合体〔Na塩(中和度70%)〕を含有する水溶液を製造した。

20

【0059】

このようにしてそれぞれの(共)重合体を含有する水溶液を得、これを収縮低減剤をとって用いた。なお、表中の記号は以下の通りである。

- ・MEPEG:メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート
- ・METPEG:メトキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル
- ・MAA:メタクリル酸
- ・AA:アクリル酸
- ・MSA:メタリルスルホン酸
- ・MAc:メチルアクリレート
- ・MA:無水マレイン酸
- ・MPE:ホスホエチルメタクリレート

30

表1、2には、共重合体の仕込量によるモル比とアルキレンオキシド平均付加モル数を、表3、4にはそれらの実測値、収縮低減試験、凍結融解抵抗性試験の結果を示す。物性の測定方法及び性能の評価方法は以下の通りである。

【0060】

(I)(共)重合体(A)の n_{AV}

収縮低減剤を窒素雰囲気中で減圧乾燥したものを、3~4%の濃度で重水に溶解し、¹H-NMRを測定する。アルコキシ基(この場合はメトキシ基)のピークの積分値とオキシアルキレン基及び/又はオキシスチレン基(この場合はオキシエチレン基)のピークの積分値とから、オキシエチレン基のHの総数を求め、オキシエチレン基1個に含まれる水素原子の数で除した値を収縮低減剤の n_{AV} (実測値)とする。なお、¹H-NMRの測定は、Varian社製「UNITY-INOVA500」(500MHz)を用い、データポイント数64000、測定範囲10000.0Hz、パルス幅(45°パルス)60μsec、パルス遅延時間30sec、測定温度25.0の条件で行った。

40

【0061】

(II)(共)重合体(A)の M_a 及び M_b

収縮低減剤を窒素雰囲気中で室温乾燥したものを重水に溶解し、¹H-NMRを測定する(条件は上記と同じ)。アルコキシ基(この場合はメトキシ基)のピークの積分値sと主鎖の水素原子又はアルキル基(この場合はメチル基)のピークの積分値Sとから、 $\{(S - s) / S\} \times 100$ を計算し、(共)重合体(A)全体のビニル系単量体(a)の割

50

合 M_a (実測値) 及びビニル系単量体 (b) の割合 M_b (実測値) を求める。

【0062】

(1) 乾燥収縮試験

(1-1) モルタル配合

セメント：800 g (太平洋セメント株式会社製普通ポルトランドセメントと住友大阪セメント株式会社製普通ポルトランドセメントの1：1混合物、比重3.16)

水道水：320 g (収縮低減剤、必要に応じて分散剤、消泡剤を含む)

砂：1750 g (ケイ砂)

【0063】

(1-2) 練り混ぜ水の調製

上記モルタル配合における水道水に、収縮低減剤(水溶液のまま使用)、必要に応じて分散剤〔メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(EO平均付加モル数85)20モル%とメタクリル酸80モル%を共重合した平均付加モル数56000の共重合体〕を添加し、さらに脂肪酸エステル系消泡剤フォームレックス797(日華化学株式会社製)をセメントに対して0.001重量%を添加し、攪拌して均一にした。

10

【0064】

(1-3) 評価項目

(1-3-1) モルタル流動性

上記配合のモルタルに、上記で調製した練り混ぜ水を添加(セメントに対して分散剤固形分0.05~0.20重量%の範囲となるように適宜添加量を調整する)し、モルタル流動性が220~270 mmとなるように、JIS R 5201に規定されるモルタルミキサーを使用してモルタルを調製した。モルタルフロー(単位mm)は、JIS A 1101に規定されるスランブコーンを縮尺1/2に縮小したミニスランブコーンを使用して測定し、モルタル流動性の指標とした。

20

【0065】

(1-3-2) 乾燥収縮低減性能

(1-3-1) で得られるモルタルを用い、JIS R 5201に示される方法でモルタル供試体を作製した。モルタル供試体は、24時間後型枠から脱型し、水中養生を7日行った。その後、JIS A 1129に示されるように、基長を取り、恒温恒湿室に保存した。4週後に基長間を測定した。測定はJIS A 1129に示されるコンタクトゲージ方法によって行った。それぞれの測定値より、長さ変化率を求め、収縮低減性能を評価した。

30

【0066】

(2) 凍結融解抵抗性試験

(2-1) コンクリート配合

セメント：12.39 kg (太平洋セメント株式会社製普通ポルトランドセメントと住友大阪セメント株式会社製普通ポルトランドセメントの1：1混合物、比重3.16)

水道水：4.95 kg (添加剤、必要に応じて消泡剤及び気泡連行剤を含む)

砂：23.79 kg (千葉県君津産陸砂、表乾比重2.63)

砂利：28.8 kg (鳥形山産石灰砕石、表乾比重2.72)

【0067】

(2-2) 練り混ぜ水の調製

上記コンクリート配合における水道水に、収縮低減剤(水溶液のまま使用)、必要に応じて分散剤〔メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(EO平均付加モル数85)20モル%とメタクリル酸80モル%を共重合した平均付加モル数56000の共重合体〕、さらに脂肪酸エステル系消泡剤フォームレックス797(日華化学株式会社製)をセメントに対して0.001重量%、気泡連行剤マイテイAE-03(花王(株)製)を添加し、攪拌して均一にした。

40

【0068】

(2-3) コンクリートの調製

傾胴ミキサー(トンボ工業社製)に、砂利、約半量の砂、セメント、残部の砂の順に投

50

入した。空練り(25rpm)を10秒間行った。次いで、すばやく上記練り混ぜ水を添加し、180秒間練り混ぜた(25rpm)。

【0069】

(2-4) 評価項目

(2-4-1) スランプフロー測定

上記で得られたコンクリートについて、JIS A 1101に基づいてスランプフローを測定した。その際、スランプフロー350~450mmとなるようにセメントに対して固形分0.05~0.20重量%の範囲で適宜分散剤の添加量を調整した。なお、分散剤を使用しないものは練り混ぜ水を所定量添加したときのそのままのスランプフロー値を採用した。

10

【0070】

(2-4-2) 空気量測定

上記で得られたコンクリートの空気量をJIS-A1118に基づいて測定した。その際、4.5~6.0体積%になるように、上記気泡連行剤の添加量を調整した。

【0071】

(2-4-3) 凍結融解抵抗性

上記で得られたコンクリートを、JIS-A1148に基づいて、凍結融解抵抗性を測定した。300サイクルにおける相対動弾性係数が75%以上であれば、60%以上75%未満であれば、300サイクルにおける相対動弾性係数が60%未満あるいは300サイクル未満で相対動弾性係数が60%未満になった場合を×とした。空気量が同等の場合、凍結融解抵抗性が良いものの方が、凍結融解抵抗性に必要とされる細かい気泡が適正に混入されていることを意味する。

20

【0072】

【表 1】

	単量体(a)						単量体(b)						その他		塩の種類***
	(a)-1			(a)-2			(b)-1			(b)-2					
	種類	n11	仕込モル比	種類	n11	仕込モル比	種類	仕込モル比	種類	仕込モル比	種類	仕込モル比	種類	仕込モル比	
1	MEPEG	160	55	—	—	—	MAA	45	—	—	—	—	—	Na	
2	MEPEG	120	55	—	—	—	MAA	45	—	—	—	—	—	Na	
3	MEPEG	120	55	—	—	—	MAA	45	—	—	—	—	—	Na	
4	MEPEG	100	55	—	—	—	MAA	45	—	—	—	—	—	Na	
5	MEPEG	75	55	—	—	—	MAA	45	—	—	—	—	—	Na	
6	MEPEG	70	60	—	—	—	MAA	40	—	—	—	—	—	Na	
7	MEPEG	90	65	—	—	—	MAA	35	—	—	—	—	—	Na	
8	MEPEG	60	65	—	—	—	MAA	35	—	—	—	—	—	Na	
9	MEPEG	50	65	—	—	—	MAA	35	—	—	—	—	—	Ca	
10	MEPEG	120	70	—	—	—	MAA	30	—	—	—	—	—	Na	
11	MEPEG	120	70	—	—	—	MAA	30	—	—	—	—	—	Ca	
12	MEPEG	160	75	—	—	—	MAA	25	—	—	—	—	—	未中和	
13	MEPEG	80	75	—	—	—	MAA	25	—	—	—	—	—	Na	
14	MEPEG	250	80	—	—	—	MAA	20	—	—	—	—	—	未中和	
15	MEPEG	50	80	—	—	—	MAA	20	—	—	—	—	—	Ca	
16	MEPEG	120	90	—	—	—	MAA	10	—	—	—	—	—	Na	
17	MEPEG	75	90	—	—	—	MAA	10	—	—	—	—	—	Na	
18	MEPEG	160	90	MEPEG	55	10	—	—	—	—	—	—	—	—	
19	MEPEG	120	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
20	MEPEG	120	65	MEPEG	9	5	MAA	30	—	—	—	—	—	Na	
21	MEPEG	90	80	MEPEG	25	10	MAA	10	—	—	—	—	—	Na	
22	METPEG	90	60	—	—	—	AA	40	—	—	—	—	—	Na	
23	METPEG	140	60	—	—	—	AA	40	—	—	—	—	—	Na	
24	METPEG	90	70	—	—	—	MA	30	—	—	—	—	—	Ca	

実施例

10

20

30

40

【表 2】

	単量体(a)						単量体(b)						その他		塩の種類***
	(a)-1			(a)-2			(b)-1			(b)-2			種類	仕込モル比	
	種類	n11	仕込モル比	種類	n11	仕込モル比	種類	仕込モル比	種類	仕込モル比	種類	仕込モル比			
25	MEPEG	100	75	—	—	—	MSA	25	—	—	—	—	—	—	Na
26	MEPEG	60	75	—	—	—	MAA	10	MSA	10	—	—	—	5	Na
27	MEPEG	120	80	—	—	—	MAA	10	—	—	—	—	—	10	Na
28*	MEPEG	120	90	—	—	—	MPE	10	—	—	—	—	—	—	Na
29**	MEPEG	160	55	—	—	—	MAA	45	—	—	—	—	—	—	Na
30	MEPEG	40	80	—	—	—	MAA	20	—	—	—	—	—	—	Na
31	MEPEG	23	85	—	—	—	MAA	15	—	—	—	—	—	—	Na
32	MEPEG	10	90	—	—	—	MAA	10	—	—	—	—	—	—	Na
33	MEPEG	40	90	—	—	—	MAA	10	—	—	—	—	—	—	Na
34	MEPEG	5	80	—	—	—	MAA	20	—	—	—	—	—	—	Na
35	MEPEG	23	75	—	—	—	MAA	25	—	—	—	—	—	—	Na
36	MEPEG	23	65	—	—	—	MAA	35	—	—	—	—	—	—	Na
1	MEPEG	85	20	—	—	—	MAA	80	—	—	—	—	—	—	Na
2	MEPEG	85	20	—	—	—	MAA	80	—	—	—	—	—	—	Na
3	MEPEG	130	15	—	—	—	MAA	85	—	—	—	—	—	—	Na
4	MEPEG	20	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	MEPEG	50	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	ポリオキシエチレン(EO平均付加モル数1)・ポリオキシプロピレン(PO平均付加モル数4)モノブチルエーテル														

実施例

比較例

【0074】

* 実施例 28 は、消泡剤無添加とした。

10

20

30

40

50

* * 実施例 29 は、分散剤無添加とした。
 * * * 中和品は全て中和度 70% である。
 【 0 0 7 5 】
 【 表 3 】

	収縮低減剤						収縮低減試験				凍結融解抵抗性試験		
	理論値			実測値			添加率 (重量%)	モルタル 流動性	収縮低減 性能	スランプフロー	空気量 (体積%)	凍結融解 抵抗性	
	M _a	M _b	η _{AV}	M _a	M _b	η _{AV}							Mw
1	55	45	160	54.3	45.1	159.3	83000	0.50	251	5.77	415	5.2	◎
2	55	45	120	54.5	45.3	118.6	72000	0.75	229	4.86	425	4.9	◎
3	55	45	120	54.8	45.3	119.2	72000	0.50	235	5.31	400	5.3	◎
4	55	45	100	55.2	45.0	101.3	65000	0.50	241	5.55	420	5.5	◎
5	55	45	75	54.9	45.1	74.6	55000	0.50	245	5.94	400	5.8	◎
6	60	40	70	59.7	39.9	69.7	53000	0.50	258	5.61	395	4.6	◎
7	65	35	90	65.4	35.2	89.4	56000	0.50	233	5.32	420	5.5	◎
8	65	35	60	65.2	35.3	59.5	48000	0.50	249	5.55	405	5.1	◎
9	65	35	50	65.2	35.0	50.1	41000	0.50	252	5.74	410	4.9	◎
10	70	30	120	70.8	30.0	119.1	58000	0.50	230	5.79	430	4.7	◎
11	70	30	120	70.8	30.0	119.1	58000	0.50	261	5.77	445	4.5	◎
12	75	25	160	74.6	25.2	161.2	80000	0.50	266	6.20	365	5.8	◎
13	75	25	80	75.2	25.1	80.3	40000	0.50	259	5.54	385	5.0	◎
14	80	20	250	80.5	20.2	253.4	88000	0.50	238	7.04	410	5.4	◎
15	80	20	50	80.2	20.0	49.8	40000	0.50	247	5.55	390	4.9	◎
16	90	10	120	89.6	10.3	118.5	51000	0.50	255	5.30	400	5.4	◎
17	90	10	75	89.2	10.4	75.1	49000	0.50	261	5.80	425	4.8	◎
18	100	—	150	99.7	—	151.3	79000	0.50	239	7.01	430	5.5	◎
19	100	—	120	99.5	—	120.1	57000	0.50	234	6.40	360	4.9	◎
20	70	30	112	69.6	30.1	113.5	52000	0.50	262	5.71	370	4.7	◎
21	90	10	83	90.2	10.3	84.2	42000	0.50	240	5.91	405	4.6	◎
22	60	40	90	59.6	40.0	89.7	67000	0.50	235	5.51	435	5.6	◎
23	60	40	140	59.9	40.2	140.3	91000	0.50	267	5.74	415	4.5	◎
24	70	30	90	70.4	30.3	89.9	70000	0.50	247	5.48	395	5.6	◎

実施例

【 0 0 7 6 】

【表 4】

	収縮低減剤						収縮低減試験				凍結融解抵抗性試験		
	理論値			実測値			添加率 (重量%)	モルタル 流動性	収縮低減 性能	スラップロー	空気量 (体積%)	凍結融解 抵抗性	
	M _a	M _b	n _{AV}	M _a	M _b	n _{AV}							M _w
25	75	25	100	76.1	25.0	100.3	65000	0.50	228	5.63	380	5.7	◎
26	75	20	60	75.5	20.2	59.7	40000	0.50	256	5.34	380	5.2	◎
27	80	10	120	79.7	10.1	120.5	55000	0.50	235	5.99	390	4.9	◎
28	90	10	120	89.3	10.3	120.3	65000	0.50	244	6.10	435	5.6	◎
29	55	45	160	54.3	45.1	159.3	78000	0.50	105	5.83	250	5.9	◎
30	80	20	40	79.9	20.3	40.2	38000	0.50	240	5.46	420	5.1	○
31	85	15	23	85.3	14.8	22.5	32000	0.50	231	5.42	400	4.7	○
32	90	10	10	89.3	9.7	10.4	29000	0.50	253	5.50	395	5.8	○
33	90	10	40	90.0	9.6	40.1	41000	0.50	233	5.57	405	4.5	○
34	80	20	5	79.6	19.9	5.3	25000	0.50	253	5.71	380	5.0	○
35	75	25	23	74.8	24.7	22.4	35000	0.50	250	5.69	395	4.7	○
36	65	35	23	65.3	25.0	22.8	33000	0.50	255	5.93	410	5.3	○
1	20	80	85	20.0	80.0	84.6	56000	0.08	265	8.03	420	5.8	◎
2	20	80	85	20.0	80.0	84.6	56000	0.50	400超	—	分離	—	—
3	15	85	130	15.2	85.1	131.2	63000	0.50	400超	—	分離	—	—
4	100	—	20	100	—	19.5	80000	0.50	251	8.01	445	5.8	○
5	100	—	50	100	—	50.3	63000	0.50	242	8.00	430	5.7	○
6	—	—	—	—	—	—	—	0.50	265	6.11	400	5.7	×

10

20

30

40

50

【0077】

(注) 表3、4中の添加率は、収縮低減剤(共重合体有効分)の上記水硬性組成物中のセメントに対する重量%である。

【0078】

比較例1は、適当なモルタル流動性を有しているが、収縮低減効果は示さなかった。比

較例 2 と 3 は、収縮低減剤と同レベルの添加率としているので、分散性が過剰に発現してモルタルが分離状態となった。比較例 4、5 は、収縮低減効果は示さなかった。比較例 6 は収縮低減効果を示したが、凍結融解抵抗性が小さかった。一方、実施例の収縮低減剤は、優れた収縮低減効果を示し、且つコンクリートへの過剰な空気連行が生じず、凍結融解抵抗性を示した。これら本発明の効果は、少量の消泡剤の併用でも得られた。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
C 0 4 B 24/26 H
C 0 4 B 28/02
C 0 8 F 220/54
C 0 4 B 103:60

(72)発明者 下田 政朗
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

(72)発明者 浜田 大輔
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

Fターム(参考) 4G012 PB28 PB29 PB31 PB32 PC01 PC11
4J100 AJ02Q AJ08Q AJ09Q AK32Q AL08P AM21P BA04P BA08P CA04 JA67