

(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2010-59045

(P2010-59045A)

(43) 公開日 平成22年3月18日(2010.3.18)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 4 B 24/22	(2006.01)	C O 4 B	24/22	Z
C O 8 G 8/04	(2006.01)	C O 8 G	8/04	
C O 4 B 103/30	(2006.01)	C O 4 B	103:30	4 J O 3 3

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-183231 (P2009-183231)	(71) 出願人	000000918
(22) 出願日	平成21年8月6日 (2009.8.6)		花王株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2008-205477 (P2008-205477)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(32) 優先日	平成20年8月8日 (2008.8.8)		〇号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(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	藤田 修一
			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】 水硬性組成物用減水剤

(57) 【要約】

【課題】水硬性組成物に対して、優れた流動保持効果と強度発現効果を付与できるナフタレン系減水剤を提供する。

【解決手段】GPC測定で得られる重量平均分子量が1,900~24,000であり、且つGPC測定で得られる分子量が4,000以下のピーク面積が全体の17~38%であるナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物を含有する水硬性組成物用減水剤。

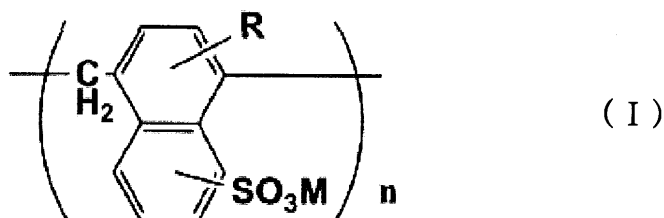
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（I）の構造を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定で得られる重量平均分子量が 1,900～24,000 であり、且つ GPC 測定で得られる分子量が 4,000 以下のピーク面積が全ピーク面積の 17～38% であるナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物を含有する水硬性組成物用減水剤。

【化 1】



10

〔式中、R は水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基、n は縮合度であり 1 以上の数、M は対イオンを示す。尚、一般式（I）の両末端は水素原子である。〕

【請求項 2】

前記一般式（I）の構造を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定で得られる重量平均分子量が 8,700～29,300 の高縮合度ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物（以下、高縮合度 NSF という）と、前記一般式（I）の構造を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定で得られる重量平均分子量が 1,900～4,000 の低縮合度ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物（以下、低縮合度 NSF という）とを配合してなる、請求項 1 記載の水硬性組成物用減水剤。

20

【請求項 3】

低縮合度 NSF と、高縮合度 NSF 縮合物の固形分比（低縮合 NSF / 高縮合 NSF）が、80/20～20/80 である請求項 2 記載の水硬性組成物用減水剤。

【請求項 4】

高縮合度 NSF は、GPC 測定で得られる分子量 4,000 以下のピーク面積が全ピーク面積の 12～17% であり、低縮合度 NSF は、GPC 測定で得られる分子量 4,000 以下のピーク面積が全ピーク面積の 33～38% である、請求項 2 又は 3 記載の水硬性組成物用減水剤。

30

【請求項 5】

ナフタレンスルホン酸又は炭素数 1～4 のアルキル基を有するアルキル置換ナフタレンスルホン酸 1 モルに対してホルムアルデヒド 0.6～0.97 モルを 85～95℃ で 4～5 時間で滴下し、100～110℃ で 4～30 時間反応させる工程の後、中和する工程を有する、請求項 1 記載の水硬性組成物用減水剤の製造方法。

【請求項 6】

前記一般式（I）の構造を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定で得られる重量平均分子量が 8,700～29,300 の高縮合度ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物と、前記一般式（I）の構造を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定で得られる重量平均分子量が 1,900～4,000 の低縮合度ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物とを混合する工程を有する、請求項 1～4 の何れか 1 項記載の水硬性組成物用減水剤の製造方法。

40

【請求項 7】

請求項 1～4 の何れか 1 項記載の水硬性組成物用減水剤、水硬性物質及び水を、下記（1）～（3）の少なくとも何れかの方法で混合する工程を有する、水硬性組成物の製造方法。

50

方法(1): 水硬性物質への注水開始と同時に該減水剤を添加する

方法(2): 水硬性物質への注水中に該減水剤を添加する

方法(3): 水硬性物質への注水完了後、混練終了までの間に該減水剤を添加する

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水硬性組成物用減水剤に関する。

【背景技術】

【0002】

水硬性組成物用の減水剤は、セメント粒子を分散させることにより、所要のスランプを得るのに必要な単位水量を減少させ、水硬性組成物の作業性等を向上させるために用いる化学混和剤である。減水剤には、従来、ナフタレン系(ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物)やメラミン系(メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物)の高性能減水剤が知られている。

10

【0003】

ナフタレン系減水剤を使用する系、あるいは使用し得る系での、セメントや石膏を水硬性物質としたペースト、スラリー、モルタル、コンクリート等の流動性保持技術としては、いくつか提案されている(特許文献1~4)。例えば、特許文献1~3には、ナフタレン又はその誘導体とホルムアルデヒド共縮合可能な物質とその誘導体による共縮合物が記載されている。なかでも、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物又はその塩によるセメント配合物について、特に有効な流動性保持技術としては、低級オレフィンとエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物(無水マレイン酸等)との共重合物の粉粒体と減水剤とをセメント配合物に添加して、徐放作用によりセメント粒子の凝集を防止する方法がある(特許文献4)。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平6-340459号公報

【特許文献2】特開平7-109158号公報

【特許文献3】特開平7-247147号公報

【特許文献4】特公昭63-5346号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物又はその塩は、通常、重量平均分子量が8,000~18,000のものが減水剤として多用されているが、それらは、水硬性組成物のスランプロスといった流動保持性面で課題がある。流動保持性を向上させる方法としては、糖類、グルコン酸ソーダといった、遅延剤等の添加が一般的であるが、硬化体の初期強度を著しく低下させることから使用量も制限され十分な流動保持性を維持できない。又、上記の通り、特許文献4は、スランプロス防止効果に有効であるとされているが、強度(特に初期強度)については更なる向上が望まれる。また、特許文献4の混和剤は、工業的には粉粒体を含む懸濁液として用いることが有利であるが、粉粒体を沈降させない均一な状態で使用しないと設計通りのスランプロス防止効果が発揮されないため、例えば、長期間均一な状態を保つための制御手段や使用前に粉粒体を均一化できるような手段が必要となる。

40

【0006】

本発明の課題は、セメントや石膏を水硬性物質としたペースト、スラリー、モルタル、コンクリート等の水硬性組成物に対して、優れた流動保持効果と強度発現効果を付与できるナフタレン系減水剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

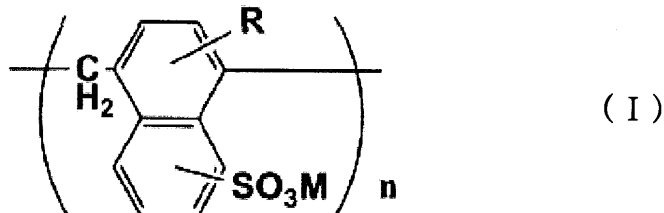
50

【 0 0 0 7 】

本発明は、下記一般式（ I ）の構造を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ G P C ）測定で得られる重量平均分子量が 1 , 9 0 0 ~ 2 4 , 0 0 0 であり、且つ G P C 測定で得られる分子量が 4 , 0 0 0 以下のピーク面積が全ピーク面積の 1 7 ~ 3 8 % であるナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物を含有する水硬性組成物用減水剤に関する。

【 0 0 0 8 】

【 化 1 】



10

【 0 0 0 9 】

〔式中、 R は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 n は縮合度であり 1 以上の数、 M は対イオンを示す。尚、一般式（ I ）の両末端は水素原子である。〕

【 0 0 1 0 】

20

また、本発明は、ナフタレンスルホン酸又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するナフタレンスルホン酸 1 モルに対してホルムアルデヒド 0 . 6 ~ 0 . 9 7 を 8 5 ~ 9 5 で 4 ~ 5 時間で滴下し、 1 0 0 ~ 1 1 0 で 4 ~ 3 0 時間反応させる工程の後、中和する工程を有する、上記水硬性組成物用減水剤の製造方法に関する。

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、前記一般式（ I ）の構造を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ G P C ）測定で得られる重量平均分子量が 8 , 7 0 0 ~ 2 9 , 3 0 0 の高縮合度ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物と、前記一般式（ I ）の構造を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ G P C ）測定で得られる重量平均分子量が 1 , 9 0 0 ~ 4 , 0 0 0 の低縮合度ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物とを混合する工程を有する、上記水硬性組成物用減水剤の製造方法に関する。

30

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、上記本発明の水硬性組成物用減水剤、水硬性物質及び水を、下記（ 1 ） ~ （ 3 ）の少なくとも何れかの方法で混合する工程を有する、水硬性組成物の製造方法に関する。

方法（ 1 ）：水硬性物質への注水開始と同時に該減水剤を添加する

方法（ 2 ）：水硬性物質への注水中に該減水剤を添加する

方法（ 3 ）：水硬性物質への注水完了後、混練終了までの間に該減水剤を添加する

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、上記一般式（ I ）の構造を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ G P C ）測定で得られる重量平均分子量が 1 , 9 0 0 ~ 2 4 , 0 0 0 であり、且つ G P C 測定で得られる分子量が 4 , 0 0 0 以下のピーク面積が全ピーク面積の 1 7 ~ 3 8 % であるナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物の水硬性組成物用減水剤用途である。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、セメントや石膏を水硬性物質としたペースト、スラリー、モルタル、コンクリート等の流動保持性と硬化体強度発現に優れた、水硬性組成物用減水剤が提供される。

【 発明を実施するための形態 】

50

【 0 0 1 5 】

本発明の好ましい態様は、前記一般式 (I) の構造を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) 測定で得られる重量平均分子量が 8 , 7 0 0 ~ 2 9 , 3 0 0 の高縮合度ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物 (以下、高縮合度 N S F という) と、前記一般式 (I) の構造を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) 測定で得られる重量平均分子量が 1 , 9 0 0 ~ 4 , 0 0 0 の低縮合度ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物 (以下、低縮合度 N S F という) とを配合してなる、上記水硬性組成物用減水剤である。

【 0 0 1 6 】

上記態様において、低縮合度 N S F と、高縮合度 N S F 縮合物の固形分比 (低縮合度 N S F / 高縮合 N S F) が、8 0 / 2 0 ~ 2 0 / 8 0 であることがより好ましい。

10

【 0 0 1 7 】

また、上記態様において、高縮合度 N S F は、G P C 測定で得られる分子量 4 , 0 0 0 以下のピーク面積が全ピーク面積の 1 2 ~ 1 7 % であり、低縮合度 N S F は、G P C 測定で得られる分子量 4 , 0 0 0 以下のピーク面積が全ピーク面積の 3 3 ~ 3 8 % であることがさらにより好ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明に係るナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物 (以下、N S F と表記する) は、重量平均分子量 1 , 9 0 0 ~ 2 4 , 0 0 0 、好ましくは 1 , 9 0 0 ~ 9 , 7 0 0 、より好ましくは 1 , 9 0 0 ~ 6 , 0 0 0 、更に好ましくは 1 , 9 0 0 ~ 4 , 0 0 0 である。また、G P C 測定で得られる分子量が 4 , 0 0 0 以下のピーク面積 (以下、ピーク面積 % という) が全体の 1 7 ~ 3 8 % 、流動保持効果の観点から、好ましくは 2 7 ~ 3 8 % 、より好ましくは 3 3 ~ 3 8 % である。流動保持効果と初期強度発現効果の観点から、好ましくは 2 0 ~ 3 8 % 、より好ましくは 2 4 ~ 3 3 % 、さらに好ましくは 2 7 ~ 3 3 % である。このピーク面積 % は、本発明では流動保持性能と強度発現性能の指標となり、この比率が上記所定範囲にあることは、低縮合度の反応物を所定量含有することを意味する。なお、N S F という場合、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物の一部又は全部が塩であるものを含む。

20

【 0 0 1 9 】

ここで、N S F の重量平均分子量及びピーク面積 % 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 (G P C) 法で測定したものである。なお、本発明における N S F の重量平均分子量及びピーク面積 % は、該縮合体のピークに基づいて算出されたものとする。すなわち、N S F に由来する全ピーク面積の合計に対する標準物質分子量 4 , 0 0 0 の保持時間より後に検出される重量平均分子量 4 , 0 0 0 以下の N S F のピーク物質に由来する合計面積により求める。具体的にはナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物の 3 核体、2 核体、ナフタレンジスルホン酸及びナフタレンモノスルホン酸に由来する 4 つを含むピーク面積を合計する。

30

[G P C 条件]

カラム : G 4 0 0 0 S W X L + G 2 0 0 0 S W X L (東ソー)

溶離液 : 3 0 m M C H ₃ C O O N a / C H ₃ C N = 6 / 4

流量 : 0 . 7 m l / m i n

検出 : U V 2 8 0 n m

サンプルサイズ : 0 . 2 m g / m l

標準物質 : 西尾工業 (株) 社製 ポリスチレンスルホン酸ソーダ換算 (重量平均分子量、2 0 6、1 , 8 0 0、4 , 0 0 0、8 , 0 0 0、1 8 , 0 0 0、3 5 , 0 0 0、8 8 , 0 0 0、7 8 0 , 0 0 0)

検出器 : 東ソー株式会社 UV-8020

ピークの境界 : 分子量 4 0 0 0 以下のピーク物質に由来するピークと分子量 4 0 0 0 超のピーク物質に由来するピークの境界は、両ピークの極小値 (谷) とした。

データ処理 : 東ソー株式会社 GPC-8020 マルチステーション 8020

40

50

GPCデータ収集アプリケーション Version 2.01

Copyright (C) 東ソー (株) 1997-1999

【0020】

上記重量平均分子量及びピーク面積%を満たすNSFは、低分子量領域（低縮合度領域）では、通常のナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合反応により、上記ピーク面積%を満たすものを比較的容易に得ることができる。一方、高分子量領域（高縮合度領域）では、通常のナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合反応では、上記ピーク面積%を満たすものが得られにくい傾向にある。そのため、本発明に係るNSFは、分子量及び分子量分布が既知のNSFを混合して得ることが、作業性の点では好ましい。例えば、GPC測定で得られる重量平均分子量が好ましくは13,000～18,000程度の高縮合度NSF（市販品では、例えば、花王（株）製マイテイ150）と、重量平均分子量が好ましくは2,000～3,500程度の低縮合度NSF（市販品では、例えば、花王（株）製デモールNL、デモールN、デモールRN-L、デモールRN）とを混合することで、本発明に係るNSFを得ることができる。また、これら高縮合度NSFと低縮合度NSFとを、それぞれ合成して混合する方法も好ましい。

10

【0021】

従って、本発明により、GPC測定で得られる重量平均分子量が8,700～29,300の高縮合度NSFと、GPC測定で得られる重量平均分子量が1,900～4,000の低縮合度NSFとを混合して、GPC測定で得られる重量平均分子量が1,900～24,000であり、好ましくは3,600～24,000、より好ましくは3,600～10,000であり、且つGPC測定で得られる分子量が4,000以下のピーク面積が全体の17～33%であるNSFを含有する水硬性組成物用減水剤を製造する、水硬性組成物用減水剤の製造方法が提供される。この場合、高縮合度NSFは、GPC測定で得られる分子量が4,000以下のピーク面積が全体の12～17%のもの、さらに13～16%のものを、また、低縮合度NSFは、GPC測定で得られる分子量が4,000以下のピーク面積が全体の33～38%のもの、さらに34～38%のものをを用いることが好ましい。流動保持性と強度を向上させる観点から、低縮合度NSFと高縮合度NSFとを固形分比、すなわち重量比で低縮合度NSF/高縮合度NSF=80/20～20/80、より80/20～40/60、更に80/20～60/40で混合することが好ましい。低縮合度NSFの比率を大きくすると流動保持性が向上する傾向がある。高縮合度NSFの比率を大きくすると同じ流動性を得るために必要な減水剤の量を少なくできる傾向がある。また、低縮合度NSFは重量平均分子量が、流動保持性と強度を向上させる観点から2,500～3,500が好ましく2,800～3,200がさらに好ましい。また、高縮合度NSFは重量平均分子量が、流動保持性と強度を向上させる観点から12,000～22,000が好ましい。

20

30

【0022】

また、通常、NSFは、ナフタレンスルホン酸1モルに対して、0.60～0.97モルのホルムアルデヒドを縮合反応させることにより得られるので、この反応を利用して本発明に係るNSFを含有する水硬性組成物用減水剤を得ることもできる。この反応には、35～37重量%濃度のホルマリンが用いられる。その際の縮合時間（反応時間）やホルムアルデヒドのモル比を調整することで、重量平均分子量やピーク面積%の異なるNSFを得ることができる。例えば、反応時間を長くすると重量平均分子量が大きくなる傾向があり、反応時間を短くすると重量平均分子量が小さくなる傾向がある。また、ホルムアルデヒドのモル比を大きくすると重量平均分子量が大きくなる傾向があり、ホルムアルデヒドのモル比を小さくすると重量平均分子量が小さくなる傾向がある。

40

【0023】

例えば、ナフタレンスルホン酸又は炭素数1～4のアルキル基を有するアルキル置換ナフタレンスルホン酸1モルに対してホルムアルデヒド0.6～0.97モルを85～95で4～5時間で滴下し、100～110で4～30時間反応させる工程の後、中和する工程を有する製造方法により、本発明の水硬性組成物用減水剤を得ることができる。す

50

なわち、ナフタレンスルホン酸又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するアルキル置換ナフタレンスルホン酸を含む反応系（水を含んでいてもよい）に、前記比率でホルムアルデヒドを 85 ~ 95 で 4 ~ 5 時間で、滴下等により導入し、100 ~ 110 で 4 ~ 30 時間反応させ、得られた反応生成物を中和する。

【0024】

具体的には、ナフタレンスルホン酸 1 モルに対して、0.60 ~ 0.97 モル、好ましくは 0.60 ~ 0.80 モル、より好ましくは 0.60 ~ 0.70 モルのホルムアルデヒドを 85 から 95 で 4 ~ 5 時間かけて滴下し、100 ~ 105 で 4 ~ 30 時間、好ましくは 4 ~ 12 時間、より好ましくは 4 ~ 7 時間縮合反応させることにより、縮合反応化物を得る。得られた縮合反応化物に対して水又は温水 8 ~ 10 モルを加え、温度 50 から 95 、好ましくは 65 ~ 85 で 1 時間から 2 時間かけて縮合反応化物を溶解させる。溶解した縮合反応化物中の全余剰硫酸に対して 1.00 ~ 1.20 モルの中和剤 1（水酸化カルシウムまたは炭酸カルシウム）を加え、石膏として分別後、更に中和剤 2（水酸化ナトリウムまたは炭酸ナトリウム）を加え（中和剤 1 で炭酸カルシウムを使用した場合、炭酸カルシウム副生炭酸カルシウムを分別する）、温度 20 から 80 、好ましくは 20 から 60 で、pH 値 2.0 ~ 12.5、好ましくは 7.0 から 11.0 に調整し、NSF のナトリウム塩を含有する水溶液の形態の水硬性組成物用減水剤が得られる。得られる水溶液状水硬性組成物用減水剤の固形分濃度は、30 重量% ~ 43 重量%、好ましくは 40 重量% から 43 重量% である。また、水分を除いて粉末品として得ることもできる。

10

20

【0025】

なお、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物の塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられ、アルカリ金属塩が好ましい。アルカリ金属塩の中ではナトリウム塩が好ましい。中和度は 0.95 ~ 1.02 が好ましい。

【0026】

本発明では、スランプロス防止効果に有効な遅延剤や徐放性分散剤である低級オレフィンと無水マレイン酸共重合物の粉粒体を添加する事なく、特定の分子量と分子量分布を有する NSF を含有する減水剤を提供するものである。本発明の水硬性組成物用減水剤を用いることで、水硬性組成物の用途、性質に応じたスランプロスの制御が容易となる。例えば、水硬性組成物の調製後 30 分程度の流動保持性が望まれる用途（二次製品用途）と、水硬性組成物の調製後 60 分程度の流動保持性が望まれる用途（生コン用途）といった具合に、用途別の要求性能に応じて適切なスランプロスを付与することができる。本発明で規定する範囲の重量平均分子量及びピーク面積%を満たす場合、NSF における分子量 4,000 以下の化合物が多くなると流動保持性は高くなり、分子量 4,000 以下の化合物が少なくなると流動保持性は低くなる傾向を示す。これを考慮して、用途に応じた流動保持性（スランプロス）を付与することができる。なお、重量平均分子量の小さい NSF、例えば重量平均分子量が 1,900 未満の NSF は分子量 4,000 以下の化合物を多く含むが、流動保持性は悪い。従って、従来当業界で使用されている重量平均分子量 8,000 ~ 18,000 程度の NSF に、単にこうした低分子量の NSF を併用した場合には、流動保持性の向上は期待できないことが予想される。ところが、本発明では、所定範囲の重量平均分子量の NSF において分子量 4,000 以下のピーク面積を特定比率にすることで流動保持性が向上し、更に強度も向上する効果が得られる。これは、従来の知見からは予測できない格別の効果を奏するものであるといえる。即ち、本発明の水硬性組成物用減水剤において、GPC 測定で得られる分子量が 4,000 以下のピーク面積が全ピーク面積の 17 ~ 38 % であると、流動保持性と強度向上の観点から好ましいが、高縮合度 NSF を混合しない場合には 33 ~ 38 % がより好ましく、34 ~ 36 % が更に好ましく、高縮合度 NSF を混合する場合には、24 ~ 33 % 好ましく、27 ~ 33 % がより好ましい。

30

40

【0027】

50

本発明の水硬性組成物用減水剤は、水溶液の場合、本発明に係るNSFを30～42重量%、更に35～42重量%、より更に39～42重量%含有することが好ましい。また、本発明の減水剤は、粉体の場合、本発明に係るNSFからなるものであってもよい。

【0028】

本発明の水硬性組成物用減水剤は、他の公知のセメント添加材(剤)、例えば高性能AE減水剤、流動化剤、AE(空気連行)剤、AE減水剤、遅延剤、早強剤、促進剤、起泡剤、消泡剤、保水剤、増粘剤、防水剤、ひび割れ低減剤、高分子エマルジョン、水溶性高分子、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカフューム、膨張剤、徐放性分散剤、徐放性起泡剤等の併用が可能である。なお、減水剤を併用する場合は、リグニン系(リグニンスルホン酸塩)及びメラミン系(メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩)から選ばれる減水剤が好ましい。

10

【0029】

本発明の水硬性組成物用減水剤は、水硬性物質100重量部に対して、本発明に係るNSFが0.3～3.0重量部、より0.5～3.0重量部、更に1.0～3.0重量部となるように用いられることが好ましい。

【0030】

本発明の減水剤の対象となる水硬性組成物に使用される水硬性物質とは、水と反応して硬化する性質をもつ物質、及び単一物質では硬化性を有しないが、2種以上を組み合わせると水を介して相互作用により水和物を形成し硬化する物質のことであり、粉体状のものが好ましく、セメント、石膏等が挙げられる。好ましくは普通ポルトランドセメント、ベークライトセメント、中庸熟セメント、早強セメント、超早強セメント、耐硫酸セメント等のセメントであり、またこれらに高炉スラグ、フライアッシュ、シリカフューム、石粉(炭酸カルシウム粉末)等が添加されたものでもよい。なお、これらの粉体に骨材として、砂、砂及び砂利が添加されて最終的に得られる水硬性組成物が、一般にそれぞれモルタル、コンクリートなどと呼ばれている。本発明の減水剤は、生コンクリート、コンクリート振動製品分野の外、セルフレベリング用、耐火物用、プラスター用、石膏スラリー用、軽量又は重量コンクリート用、AE用、補修用、プレパックド用、トレーミー用、グラウト用、地盤改良用、寒中用等の種々のコンクリートの何れの分野においても有用である。

20

【0031】

本発明の対象となる水硬性組成物は、水/水硬性物質比〔スラリー中の水と水硬性物質の重量百分率(重量%)、通常W/Pと略記されるが、水硬性物質がセメントの場合、W/Cと略記される。〕が、25～55重量%、更に35～55重量%、更に40～55重量%、更に40～50重量%であることができる。

30

【0032】

本発明の水硬性組成物用減水剤は、従来のNSFを含有する減水剤と同様、セメントペースト、モルタル、コンクリート等の水硬性組成物の減水剤として用いられる。減水剤の水硬性組成物に対する添加時期は、通常、水硬性物質への注水開始と同時に注水直後、或は混練終了までの間であり、限定されるものではない。具体的には、本発明の水硬性組成物用減水剤、水硬性物質及び水を、下記(1)～(3)の少なくとも何れかの方法で混合する工程を有する、水硬性組成物の製造方法が挙げられる。なかでも方法(3)は、該減水剤添加量低減効果の観点から好ましい。また、方法(1)～(3)は複数を組み合わせてもよい。

40

方法(1)：水硬性物質への注水開始と同時に該減水剤を添加する

方法(2)：水硬性物質への注水中に該減水剤を添加する

方法(3)：水硬性物質への注水完了後、混練終了までの間に該減水剤を添加する

【0033】

また、本発明の水硬性組成物用減水剤に係る高縮合度NSFと低縮合度NSFとを、水硬性物質に別々に添加してもよい。別々に添加することで、目的とする水硬性組成物の流動性と流動保持性の調整をし易くなる。この添加の際には、別々に添加したNSFを混合した際に、GPC測定で得られる重量平均分子量及び分子量4000以下のピーク面積が、

50

本発明の範囲を満たす関係であればよい。さらに、本発明の水硬性組成物用減水剤は、予め水と混合して水硬性物質に添加してもよい。

【実施例】

【0034】

< 1 > 配合成分

〔1-1〕ナフタレンスルホン酸（NSF原料）の製造

攪拌機付き反応容器中にナフタレン1モルを仕込み、120 に昇温し、攪拌しながら98%硫酸1.28モルを滴下口に計り込み1時間かけて滴下する。次に、160 に昇温し、3時間攪拌して目的のナフタレンスルホン酸を得る。酸価は、 $340 \pm 10 \text{ mg KOH / g}$ であった。

10

【0035】

〔1-2〕NSFの製造

（1-2-1）合成例1（低縮合度NSFの合成）

上記で製造したナフタレンスルホン酸1モルと水2.2モルを攪拌付き反応容器に入れ90 に昇温し、37%ホルマリン（ホルムアルデヒドとして0.70モル）を4時間かけて滴下する。次いで、105 に昇温して、4時間から12時間反応して水又は温水8～10モルを加え、ゲル状縮合化物を溶解し縮合反応を停止させることで重量平均分子量やピーク面積%の異なる低縮合度NSF（I-0～I-3）を得る。縮合物の中和方法は、ライミングソーデーション法（炭酸カルシウムでカルシウム塩として全余剰硫酸を石膏として分別した後、炭酸ナトリウムでナトリウム塩とし、副生炭酸カルシウムを分別する方法）で行い、固形分濃度が40重量%になるように調整して、種々の低縮合度NSFを得た。

20

【0036】

（1-2-2）合成例2（高縮合度NSFの合成）

ナフタレンスルホン酸1モルと水2.2モルを攪拌付き反応容器に入れ90 に昇温し、37%ホルマリン（ホルムアルデヒドとして0.97モル）を4時間かけて滴下する。次いで、105 に昇温して、10時間から30時間反応して水又は温水8～10モルを加え、ゲル状縮合化物を溶解し縮合反応を停止させることで重量平均分子量やピーク面積%の異なる高縮合度NSF（II-1～II-3）を得る。縮合物を合成例1と同様に中和し、固形分濃度が40重量%になるように調整して、種々の高縮合度NSFを得た。

30

【0037】

合成例1、2で得たNSFの重量平均分子量、及びGPC測定で得られる分子量が4,000以下のピーク面積の全ピーク面積に対する割合を表1に示す。

【0038】

【表1】

	記号	縮合時間	GPC分析結果	
			重量平均分子量	ピーク面積% ¹⁾
低縮合度NSF	I-0	4時間	1,650	41.6
	I-1	5時間	1,980	37.6
	I-2	10時間	3,090	34.4
	I-3	12時間	3,960	33.6
高縮合度NSF	II-1	10時間	8,700	16.4
	II-2	15時間	17,300	14.3
	II-3	30時間	29,300	12.9

40

1) GPC測定で得られる分子量が4,000以下のピーク面積の全ピーク面積に対する割合(面積%)

【0039】

50

〔 1 - 3 〕その他の減水剤成分

・ III - 1 : 花王 (株) 製デモール RN - L (重量平均分子量 2 , 8 9 0、ピーク面積 3 5 . 1 %)

・ III - 2 : 花王 (株) 製マイテイ 1 5 0 (Na 塩) (重量平均分子量 1 4 , 5 0 0、ピーク面積 1 4 . 7 %)

・ III - 3 : 花王 (株) 製マイテイ 2 0 0 0 WH [花王 (株) 製マイテイ 1 5 0 の Na 塩を Ca 塩とした NSF と、徐放性分散剤である低級オレフィンと無水マレイン酸共重合物の粉粒体とを、 NSF / 粉粒体 = 9 1 / 9 の重量比で含む減水剤。] (NSF の重量平均分子量 1 4 , 5 0 0、ピーク面積 1 4 . 7 %)

・ III - 4 : 花王 (株) 製マイテイ 2 0 0 0 WH を、一ヶ月静置した後の上澄み液。 [マイテイ 2 0 0 0 WH 中の低級オレフィンと無水マレイン酸共重合物の粉粒体が沈降し、 NSF の割合が増加した減水剤。] (NSF の重量平均分子量 1 4 , 5 0 0、ピーク面積 1 4 . 7 %)

10

【 0 0 4 0 】

< 2 > コンクリート試験

上記の配合成分を用いて、表 2、3 に示す水硬性組成物用減水剤を調製し、コンクリートに対する流動保持性能 (スランプ値の経時変化) と硬化体材齢圧縮強度を評価した。結果を表 2、3 に示す。性能評価は、以下のコンクリート配合によるコンクリート流動の保持性並びに気中養生後の圧縮強度で行った。

【 0 0 4 1 】

20

* コンクリートの製造方法

6 0 L 練り二軸ミキサーに所定量のコンクリート成分 (セメント 1 6 . 0 k g に相当) に所定量の水を投入混練し、混練 2 0 秒後に所定量の表 2、3 に示す調製された減水剤を投入して 7 0 秒間混練した。

【 0 0 4 2 】

* コンクリート配合条件

セメント : 普通ポルトランドセメント [太平洋セメント (株) 製 / 住友大阪セメント (株) 製 = 1 / 1 (重量比)] (密度 = 3 . 1 6 g / c m³) 4 0 0 k g

水 : 水道水 1 7 0 k g

砂 : 城陽産 山砂 (密度 = 2 . 5 5 g / c m³) 9 4 1 k g

30

砂利 : 鳥形山産 碎石 (密度 = 2 . 7 2 g / c m³) 8 1 5 k g

減水剤 : 表 2 の減水剤、コンクリート混練後初期スランプ値が 2 0 . 0 ± 0 . 5 c m とする様に減水剤添加量で調整した。コンクリート空気量は消泡剤 (フォームレックス 7 9 7、日華化学株式会社製) を添加にて 1 . 5 ± 0 . 3 % になる様に調整した。コンクリート温度は 2 0 ± 1 であつた。

【 0 0 4 3 】

* コンクリートの流動性

J I S A 1 1 0 1 法に準拠して、スランプ値 (c m) を経時的に測定した。すなわち、混練終了直後と静置 3 0 分後、6 0 分後、9 0 分後のコンクリートについて、スランプを経時的に測定した。

40

【 0 0 4 4 】

* 圧縮強度

J I S A 1 1 0 8 に準拠して圧縮強度 (N / m m²) を経時的に測定した。

【 0 0 4 5 】

【表 2】

減水剤										評価結果									
No.	減水剤成分			GPC分析結果			スランプ値(cm)						圧縮強度(N/mm ²)						
	第1	第2	第1／第2 (重量比)	重量平均 分子量	ピーク ¹⁾ 面積%	直後	30分後		60分後		90分後		1日	7日	28日				
							測定値	保持率 (%)	測定値	保持率 (%)	測定値	保持率 (%)							
1	I-1	—	100/0	1,980	37.6	20.3	19.5	96	19.0	94	16.8	83	10.5	42.0	53.3				
2	I-2	—	100/0	3,090	34.4	20.0	19.8	99	19.9	100	17.5	88	10.8	42.4	54.0				
3	I-3	—	100/0	3,960	33.6	20.3	19.9	98	19.6	97	17.3	85	10.6	42.2	53.7				
4	I-1	II-1	75/25	3,610	32.7	20.1	18.6	93	18.3	91	16.0	80	11.3	42.2	52.6				
5	I-1	II-1	50/50	5,300	27.3	20.4	17.5	86	13.5	66	9.6	47	11.3	41.1	52.1				
6	I-1	II-1	25/75	7,120	22.0	20.0	14.8	74	10.1	51	7.0	35	11.1	41.3	51.3				
7	I-1	II-2	75/25	5,800	32.1	20.2	18.8	93	18.5	92	16.2	80	11.3	42.0	52.4				
8	I-1	II-2	50/50	9,540	26.3	20.1	17.7	88	13.7	68	9.8	49	11.0	41.2	52.0				
9	I-1	II-2	25/75	13,680	20.4	20.3	15.1	74	10.6	52	7.3	36	11.1	41.0	51.6				
10	I-1	II-3	75/25	8,940	31.7	20.4	18.5	91	18.1	89	15.4	75	11.1	41.9	52.8				
11	I-1	II-3	50/50	15,820	25.6	20.3	17.3	85	13.2	65	9.2	45	11.2	41.0	52.2				
12	I-1	II-3	25/75	22,650	19.4	20.2	14.9	74	10.3	51	7.0	35	11.1	41.1	51.8				
13	I-2	II-1	75/25	4,510	30.2	20.2	18.1	90	18.0	89	15.2	75	11.2	41.5	52.9				
14	I-2	II-1	50/50	5,950	25.7	20.0	17.1	86	13.0	65	9.0	45	11.2	41.3	51.8				
15	I-2	II-1	25/75	7,380	21.2	20.2	14.7	73	10.1	50	6.8	34	11.4	41.0	51.2				
16	I-2	II-2	75/25	6,660	29.8	20.4	19.1	94	18.9	93	17.0	83	11.7	42.8	53.8				
17	I-2	II-2	50/50	10,300	24.7	20.1	18.5	92	14.5	72	10.3	51	11.9	41.5	53.1				
18	I-2	II-2	25/75	13,950	19.6	20.3	15.2	75	10.8	53	7.2	35	11.8	41.6	52.3				
19	I-2	II-3	75/25	9,740	29.3	20.2	18.4	91	18.5	92	15.4	76	11.4	41.2	52.9				
20	I-2	II-3	50/50	16,340	24.0	20.0	17.6	88	13.3	67	9.6	48	11.2	41.1	52.3				
21	I-2	II-3	25/75	22,970	18.6	20.4	15.3	75	10.4	51	7.3	36	11.0	41.4	51.2				

実施例

1) GPC測定で得られる分子量が4,000以下のピーク面積の全ピーク面積に対する割合(面積%)

【表 3】

	減水剤				評価結果											
	減水剤成分				GPC分析結果				スランプ値(cm)						圧縮強度(N/mm ²)	
	No.	第1	第2	第1／第2 (重量比)	重量平均 分子量	ピーク ¹⁾ 面積%	直後	30分後		60分後		90分後				
								測定値	保持率 (%)	測定値	保持率 (%)	測定値	保持率 (%)			
実施例	22	I-3	II-1	75/25	5,260	29.3	20.1	18.1	90	18.2	91	15.4	77	11.1	40.9	28日
	23	I-3	II-1	50/50	6,480	25.3	20.3	17.6	87	13.3	66	9.3	46	11.3	41.0	52.0
	24	I-3	II-1	25/75	7,680	21.0	20.2	15.3	76	10.2	50	7.1	35	11.2	41.0	51.2
	25	I-3	II-2	75/25	7,380	29.2	20.2	18.4	91	18.7	93	15.7	78	11.2	40.7	52.5
	26	I-3	II-2	50/50	10,760	24.3	20.4	17.8	87	13.6	67	9.6	47	11.1	41.1	51.2
	27	I-3	II-2	25/75	14,120	19.4	20.1	15.7	78	10.4	52	7.6	38	11.3	41.3	50.6
	28	I-3	II-3	75/25	10,310	28.7	20.3	18.4	91	18.1	89	16.5	81	11.1	42.0	51.8
	29	I-3	II-3	50/50	16,840	23.6	20.1	17.6	88	13.7	68	10.0	50	11.2	41.0	51.1
	30	I-3	II-3	25/75	23,120	17.3	20.2	14.4	71	9.6	48	7.0	35	11.0	40.9	49.6
	31	III-1	—	100/0	2,890	35.1	20.0	19.7	99	19.4	97	17.1	86	11.3	42.1	53.4
比較例	32	III-1	III-2	75/25	5,850	30.5	20.2	19.4	96	19.1	95	16.5	82	11.5	42.6	52.8
	33	III-1	III-2	50/50	8,740	25.2	20.3	18.6	92	14.7	72	11.0	54	11.6	41.3	51.7
	34	III-1	III-2	25/75	11,650	20.1	20.0	15.4	77	10.6	53	7.0	35	11.7	41.1	51.1
	1	II-1	—	100/0	8,700	16.4	20.4	13.5	66	7.0	34	—	—	10.5	37.0	48.5
	2	II-2	—	100/0	17,300	14.3	20.2	13.1	65	6.5	32	—	—	10.3	37.3	47.5
	3	II-3	—	100/0	29,300	12.9	20.3	12.5	62	5.5	27	—	—	10.4	37.5	47.2
	4	III-2	—	100/0	14,500	14.7	20.0	13.0	65	6.4	32	—	—	8.2	36.8	46.5
	5	III-3	—	100/0	14,500	14.7	20.4	20.8	102	19.6	96	17.2	84	7.9	32.4	45.7
	6	III-4	—	100/0	14,500	14.7	20.2	13.8	68	7.1	35	—	—	8.0	35.6	46.1
	7	I-0	—	100/0	1,650	41.6	14.3	8.5	59	6.3	44	—	—	6.2	28.8	40.6
8	I-0	II-3	15/85	25,200	17.2	20.1	14.0	70	9.0	45	—	—	10.9	37.8	47.8	

1) GPC測定で得られる分子量が4,000以下のピーク面積の全ピーク面積に対する割合(面積%)

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 大久保 真
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 濱井 利正
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 名嘉 良仁
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) 4J033 CA02 CA22 CA25 CB03 CD01 HA02