

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5100366号
(P5100366)

(45) 発行日 平成24年12月19日 (2012. 12. 19)

(24) 登録日 平成24年10月5日 (2012. 10. 5)

(51) Int. Cl.	F I
C O 4 B 24/26 (2006. 01)	C O 4 B 24/26 H
C O 4 B 28/02 (2006. 01)	C O 4 B 24/26 B
C O 4 B 103/32 (2006. 01)	C O 4 B 24/26 F
	C O 4 B 24/26 E
	C O 4 B 24/26 A
請求項の数 4 (全 17 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2007-336583 (P2007-336583)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成19年12月27日 (2007. 12. 27)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2009-155173 (P2009-155173A)		東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1
(43) 公開日	平成21年7月16日 (2009. 7. 16)		〇号
審査請求日	平成22年10月8日 (2010. 10. 8)	(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	谷口 高雄
			和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会
			社研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 水硬性組成物用混和剤

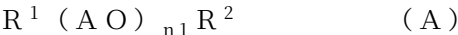
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記（１）～（３）の化合物を含有し、化合物（１）～（３）の合計における化合物（１）の割合が 6 0 ～ 8 0 重量％、化合物（２）の割合が 1 0 ～ 3 0 重量％、化合物（３）の割合が 5 ～ 3 0 重量％である、水硬性組成物用混和剤。

<化合物（１）>

下記一般式（Ａ）で示されるアルケニルエーテル誘導体と、マレイン酸との共重合体またはその塩



（式中、 R^1 は炭素数 2 ～ 4 のアルケニル基、 AO は炭素数 2 ～ 3 のオキシアルキレン基、 $n1$ は AO の平均付加モル数であり、2 ～ 9 0 の数、 R^2 は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表す。）

<化合物（２）>

下記一般式（Ｂ）で表される単量体（ b ）と、下記一般式（ $C1$ ）および（ $C2$ ）で表される化合物から選ばれる 1 種以上の単量体（ c ）とを、 $(c)/(b) = 70/30 \sim 95/5$ のモル比で共重合して得られる共重合体。

【化 1】



(式中、 R^3 、 R^4 は、水素原子又はメチル基、 $m1$ は0～2の数、 AO は炭素数2～3のオキシアルキレン基、 $n2$ は100～300の数、 X は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

【化 2】



(式中、 $R^5 \sim R^7$ は、それぞれ水素原子、メチル基または、 $(CH_2)_{m2} COOM^2$ 、 R^8 は水素原子又はメチル基、 M^1 、 M^2 、 Y は、それぞれ水素原子又は陽イオン、 $m2$ は0～2の数を表す。)

<化合物(3)>

下記一般式(D)で表される単量体(d)と、前記一般式(C1)および(C2)で表される化合物から選ばれる1種以上の単量体(c)とを、 $(c)/(d) = 60/40 \sim 90/10$ のモル比で共重合して得られる共重合体。

【化 3】



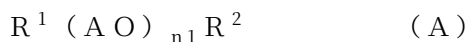
(式中、 R^9 、 R^{10} は、それぞれ水素原子又はメチル基、 $m3$ は0～2の数、 AO は炭素数2～3のオキシアルキレン基、 $n3$ は2～90の数、 X は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

【請求項 2】

下記(1)～(3)の化合物を混合して得られ、化合物(1)～(3)の合計における化合物(1)の割合が60～80重量%、化合物(2)の割合が10～30重量%、化合物(3)の割合が5～30重量%である、水硬性組成物用混和剤。

<化合物(1)>

下記一般式(A)で示されるアルケニルエーテル誘導体と、マレイン酸との共重合体またはその塩



(式中、 R^1 は炭素数2～4のアルケニル基、AOは炭素数2～3のオキシアルキレン基、 $n1$ はAOの平均付加モル数であり、2～90の数、 R^2 は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

<化合物(2)>

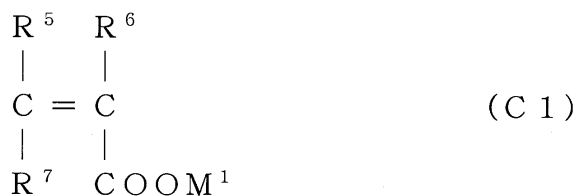
下記一般式(B)で表される単量体(b)と、下記一般式(C1)および(C2)で表される化合物から選ばれる1種以上の単量体(c)とを、 $(c)/(b) = 70/30 \sim 95/5$ のモル比で共重合して得られる共重合体。

【化4】



(式中、 R^3 、 R^4 は、水素原子又はメチル基、 $m1$ は0～2の数、AOは炭素数2～3のオキシアルキレン基、 $n2$ はAOの平均付加モル数であり、100～300の数、Xは水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

【化5】



(式中、 $R^5 \sim R^7$ は、それぞれ水素原子、メチル基または、 $(CH_2)_{m2}COOM^2$ 、 R^8 は水素原子又はメチル基、 M^1 、 M^2 、Yは、それぞれ水素原子又は陽イオン、 $m2$ は0～2の数を表す。)

<化合物(3)>

下記一般式(D)で表される単量体(d)と、前記一般式(C1)および(C2)で表される化合物から選ばれる1種以上の単量体(c)とを、 $(c)/(d) = 60/40 \sim 90/10$ のモル比で共重合して得られる共重合体。

【化 6】



(式中、 R^9 、 R^{10} は、それぞれ水素原子又はメチル基、 $m3$ は0～2の数、 AO は炭素数2～3のオキシアルキレン基、 $n3$ は AO の平均付加モル数であり、2～90の数、 X は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

10

【請求項 3】

化合物(1)における一般式(A)で示されるアルケニルエーテル誘導体の $n1$ が10～50の数であり、化合物(2)における単量体(b)の $n2$ が100～200の数であり、化合物(3)における単量体(d)の $n3$ が5～40の数である、請求項1又は2記載の水硬性組成物用混和剤。

【請求項 4】

請求項1～3の何れか1項記載の水硬性組成物用混和剤と、中庸熱ポルトランドセメント及び低熱ポルトランドセメントから選ばれる水硬性粉体とを含有する水硬性組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水硬性組成物用混和剤に関する。

【背景技術】

【0002】

水硬性組成物用混和剤の中で、流動性付与効果の大きい高性能減水剤と呼ばれているものがある。その代表的なものに、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩(ナフタレン系)、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩(メラミン系)、ポリオキシアルキレン鎖を有するポリカルボン酸系等がある。

30

【0003】

近年、代表的な水硬性組成物であるコンクリートの高耐久化指向が強まってきており、例えば、コンクリートに使用される水量を低減して高強度化することが行われており、この傾向は今後も増加するものと予測される。水量を低減するために減水性と流動保持性に優れるポリカルボン酸系減水剤を使用することが主流となっている。

【0004】

コンクリート等の水硬性組成物に要求される特性としては、硬化前のフレッシュコンクリート(生コン)の状態での施工上の問題に対し要求される物性が多く、流動性に優れること、流動性が安定に発現すること、スランプ保持性に優れること、適当な凝結時間を有することなどである。これら要求特性を満たすために、従来、ポリカルボン酸系混和剤について種々提案されており、更に、ポリカルボン酸系重合体含む複数の共重合体を組み合わせる用いることが提案されている。

40

【0005】

例えば、特許文献1には、特定のポリカルボン酸系共重合体と、2種の特定のアリルエーテル系共重合体とを、所定の割合で組み合わせたセメント用分散剤が記載されている。また、特許文献2には、特定のアルケニルエーテルとマレイン酸との共重合体又はその塩(イ)と、メトキシポリエチレングリコールの(メタ)アクリル酸エステル等の特定の単量体(a)と(メタ)アクリル酸等の特定の単量体(b)とを含有する単量体混合物を重合して得られる共重合体(ロ)とを含有する水硬性組成物用分散剤が記載されている。また、特許文献3には、不飽和カルボン酸系単量体の比率が所定量であり、オキシアルキレ

50

ン基の付加モル数の異なる２種の共重合体を必須成分とするセメント混和剤が記載されている。

【特許文献１】特開平７－２６７７０５号公報

【特許文献２】特開２００２－１８７７５５号公報

【特許文献３】特開平１１－３３５１５０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

近年、コンクリート二次製品による建築部材の生産量が増加している。また、その建築部材は、より高強度化が求められている。この為、セメント量の増加やセメント種の変更等により、コンクリート粘性の上昇、練り上がり性の低下、流動保持挙動の不安定化等の様々な障害が発生しており、製造メーカーでは、前記障害による作業性の低下で生産性の低下を招いている。特に、近年増加傾向にある中庸熱セメントを使用した製品については、顕著である。

10

【０００７】

本発明の課題は、中庸熱セメント等のビーライト系セメントである水硬性粉体を用いた水硬性組成物に対して、良好な初期流動性（練り上がり性）、粘性低減効果、流動保持性を付与できる水硬性組成物用混和剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

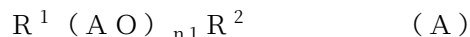
【０００８】

20

本発明は、下記（１）～（３）の化合物を含有し、化合物（１）～（３）の合計における化合物（１）の割合が３０～９０重量％、化合物（２）の割合が５～３０重量％、化合物（３）の割合が５～６０重量％である、水硬性組成物用混和剤に関する。

<化合物（１）>

下記一般式（Ａ）で示されるアルケニルエーテル誘導体と、マレイン酸との共重合体またはその塩



（式中、 R^1 は炭素数２～４のアルケニル基、 AO は炭素数２～３のオキシアルキレン基、 $n1$ は AO の平均付加モル数であり、２～９０の数、 R^2 は炭素数１～３のアルキル基を表す。）

30

<化合物（２）>

下記一般式（Ｂ）で表される単量体（ｂ）と、下記一般式（Ｃ１）および（Ｃ２）で表される化合物から選ばれる１種以上の単量体（ｃ）とを、（ｃ）／（ｂ）＝７０／３０～９５／５のモル比で共重合して得られる共重合体。

【０００９】

【化７】



40

【００１０】

（式中、 R^3 、 R^4 は、水素原子又はメチル基、 $m1$ は０～２の数、 AO は炭素数２～３のオキシアルキレン基、 $n2$ は１００～３００の数、 X は水素原子又は炭素数１～３のアルキル基を表す。）

【００１１】

【化 8】



10

【0012】

(式中、 $R^5 \sim R^7$ は、それぞれ水素原子、メチル基または、 $(CH_2)_{m2}COOM^2$ 、 R^8 は水素原子又はメチル基、 M^1 、 M^2 、 Y は、それぞれ水素原子又は陽イオン、 $m2$ は0～2の数を表す。)

<化合物(3)>

下記一般式(D)で表される単量体(d)と、前記一般式(C1)および(C2)で表される化合物から選ばれる1種以上の単量体(c)とを、 $(c)/(d) = 60/40 \sim 90/10$ のモル比で共重合して得られる共重合体。

20

【0013】

【化 9】



30

【0014】

(式中、 R^9 、 R^{10} は、それぞれ水素原子又はメチル基、 $m3$ は0～2の数、 AO は炭素数2～3のオキシアルキレン基、 $n3$ は2～90の数、 X は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

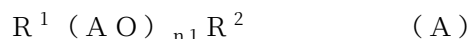
【0015】

また、本発明は、下記(1)～(3)の化合物を混合して得られ、化合物(1)～(3)の合計における化合物(1)の割合が30～90重量%、化合物(2)の割合が5～30重量%、化合物(3)の割合が5～60重量%である、水硬性組成物用混和剤に関する。

40

<化合物(1)>

下記一般式(A)で示されるアルケニルエーテル誘導体と、マレイン酸との共重合体またはその塩



(式中、 R^1 は炭素数2～4のアルケニル基、 AO は炭素数2～3のオキシアルキレン基、 $n1$ は AO の平均付加モル数であり、2～90の数、 R^2 は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

<化合物(2)>

下記一般式(B)で表される単量体(b)と、下記一般式(C1)および(C2)で表される化合物から選ばれる1種以上の単量体(c)とを、 $(c)/(b) = 70/30 \sim$

50

9 5 / 5 のモル比で共重合して得られる共重合体。

【0 0 1 6】

【化 1 0】



10

【0 0 1 7】

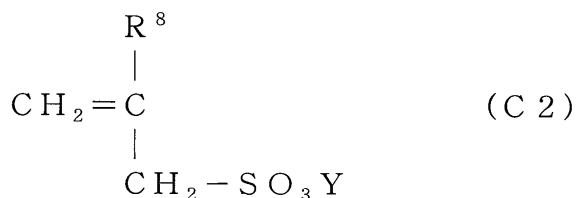
(式中、 R^3 、 R^4 は、水素原子又はメチル基、 $m1$ は0～2の数、 AO は炭素数2～3のオキシアルキレン基、 $n2$ は AO の平均付加モル数であり、100～300の数、 X は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

【0 0 1 8】

【化 1 1】



20



【0 0 1 9】

(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ は、それぞれ水素原子、メチル基または、 $(\text{CH}_2)_{m2} \text{COOM}^2$ 、 R^8 は水素原子又はメチル基、 M^1 、 M^2 、 Y は、それぞれ水素原子又は陽イオン、 $m2$ は0～2の数を表す。)

<化合物(3)>

下記一般式(D)で表される単量体(d)と、前記一般式(C1)および(C2)で表される化合物から選ばれる1種以上の単量体(c)とを、 $(c)/(d) = 60/40 \sim 90/10$ のモル比で共重合して得られる共重合体。

【0 0 2 0】

【化 1 2】



40

【0 0 2 1】

(式中、 R^9 、 R^{10} は、それぞれ水素原子又はメチル基、 $m3$ は0～2の数、 AO は炭素数2～3のオキシアルキレン基、 $n3$ は AO の平均付加モル数であり、2～90の数、 X は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

50

【0022】

また、本発明は、上記本発明の水硬性組成物用混和剤と、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】

【0023】

本発明によれば、水硬性組成物に対して、良好な初期流動性（練り上がり性）、粘性低減効果及び流動保持性を付与できる水硬性組成物用混和剤が提供される。本発明の水硬性組成物用混和剤は、種々の水硬性粉体、例えば、普通ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント等を用いた水硬性組成物に対して前記の優れた効果を奏することができ、なかでも、ビーライト系セメント（ビーライト成分の多いセメント）、更には中庸熱ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメントでは効果の向上が大きい。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

<化合物（1）>

本発明の化合物（1）を構成するアルケニルエーテル誘導体の一般式（A）に於いて、 R^1 で示される炭素数2～4のアルケニル基として好ましくは、ビニル基、アリル基、メタリル基等であるが、アリル基が汎用的でありより好ましい。AOは、オキシエチレン基及び／又はオキシプロピレン基であり、付加形態は単独、ランダム、ブロック又は交互のいずれでもよい。好ましくはオキシエチレン基である。 R^2 は炭素数1～3のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。メチル基が好ましい。

20

【0025】

アルキレンオキシドの平均付加モル数 n_1 は、2～90の範囲であり、フレッシュコンクリートの流動性付与と低粘性付与の観点から、10～70が好ましく、10～50が更に好ましい。

【0026】

本発明の化合物（1）は、これら一般式（A）で表される単量体とマレイン酸との共重合体、好ましくはモル比が、一般式（A）の単量体／マレイン酸＝25／75～50／50である共重合体又はその塩である。マレイン酸は無水物であってもよい。かかる化合物（1）の製造方法としては、特開平2－163108号、特開平5－345647号記載の方法が挙げられる。

30

【0027】

また、化合物（1）の好ましい重量平均分子量は、フレッシュコンクリートの安定した流動性付与の観点から、3000～30万、更には5000～10万である。

【0028】

化合物（1）の一例として、マリアリムEKM、マリアリムAKM（日本油脂社製）やスーパー200（電気化学社製）が挙げられる。

【0029】

<化合物（2）>

本発明の化合物（2）は、炭素数2～3のアルキレンオキシドを平均付加モル数で100～300モル付加した前記一般式（B）で表される単量体（b）と、前記一般式（C1）及び／又は（C2）、好ましくは一般式（C1）で表される単量体（c）とを、（c）／（b）＝70／30～95／5のモル比で共重合して得られる。フレッシュコンクリートの安定した初期流動性付与の観点から、単量体（b）におけるアルキレンオキシドの平均付加モル数 n_2 は100～300の範囲であり、100～250が好ましく、100～200が更に好ましく、100～150がより更に好ましい。なお、化合物（2）を得るための単量体において、 n_2 が異なる複数の単量体（b）を用いる場合は、全単量体（b）の n_2 の平均値が100～300の範囲にあるように組成を調整する。例えば、2種の単量体（b）を用いる場合、一方は $n_2 = 100 \sim 290$ 、他方は $n_2' = 100 \sim 300$ で、 $n_2 \neq n_2'$ かつ $n_2' \geq n_2 + 10$ であることが好ましく、 $n_2' \geq n_2 + 30$

40

50

であることがより好ましく、 $n_2' \geq n_2 + 50$ であることがより更に好ましい。更に、本発明の効果を損なわない範囲で、 n_2 が100未満の単量体を併用することもできる。

【0030】

一般式(B)で表される単量体(b)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、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基封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物や、(メタ)アクリル酸へのEO、PO付加物が好ましく用いられる。付加形態は単独、ランダム、ブロック又は交互のいずれでもよい。より好ましくはメトキシポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物であり、エチレンオキシド平均付加モル数が100~200のメトキシポリエチレングリコールとメタクリル酸とのエステル化物

10

【0031】

一般式(C1)で示される単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体、無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸系単量体、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキルアンモニウム塩が好ましく、より好ましくはアクリル酸、メタクリル酸及びこれらのアルカリ金属塩である。

【0032】

一般式(C2)で示される単量体としては、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキルアンモニウム塩が使用される。

20

【0033】

好ましくは、化合物(2)は、前記一般式(B)で表される単量体(b)と、一般式(C1)及び(C2)で表される単量体の1種以上(c)とを合わせて50重量%以上、更には80~100重量%以上、より更には100重量%含有する単量体混合物を重合して得られる。

【0034】

化合物(2)を構成する一般式(B)の単量体(b)と、一般式(C1)及び/又は一般式(C2)の単量体(c)は、 $(c)/(b) = 70/30 \sim 95/5$ のモル比で共重合され、フレッシュコンクリートの安定した初期流動性付与の観点から、 $(c)/(b)$ で、好ましくは $75/25 \sim 95/5$ 、より好ましくは $80/20 \sim 95/5$ 、より更に好ましくは $85/15 \sim 95/5$ のモル比で共重合される。

30

【0035】

化合物(2)の重量平均分子量は、フレッシュコンクリートの安定した初期流動性付与の観点から、5000~500000の範囲が良く、20000~100000、更に30000~85000の範囲が、フレッシュコンクリートの初期流動性付与効果により優れる。重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ法(標準物質ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算)による。

【0036】

化合物(2)は公知の方法で製造できる。例えば、特開平7-223852号公報、特開平4-209737号公報、特開昭58-74552号公報の溶液重合法が挙げられ、水や炭素数1~4の低級アルコール中、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の重合開始剤存在下、必要なら亜硫酸水素ナトリウムやメルカプトエタノール等を添加し、50~100℃で0.5~10時間反応させればよい。

40

【0037】

化合物(2)の原料として他の共重合可能なモノマーを併用でき、具体的には、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数1~12)エステル、(メタ)アクリルアミド、スチレン、スチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0038】

50

<化合物(3)>

本発明の化合物(3)共重合体(ロ)は、炭素数2~3のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2~90モル付加した前記一般式(D)で表される単量体(d)と、前記一般式(C1)及び/又は(C2)、好ましくは一般式(C1)で表される単量体(c)とを、 $(c)/(d) = 60/40 \sim 90/10$ のモル比で共重合して得られる。フレッシュコンクリートの安定した流動性付与と流動保持性付与の観点から、単量体(b)におけるアルキレンオキシドの平均付加モル数 n_3 は2~90の範囲であり、5~70が好ましく、5~50が更に好ましく、5~40がより更に好ましい。なお、化合物(3)を得るための単量体混合物において、 n_3 が異なる複数の単量体(d)を用いる場合は、全単量体(d)の n_3 の平均値が2~90の範囲にあるように組成を調整する。例えば、2種の単量体(d)を用いる場合、一方は $n_3 = 2 \sim 87$ 、他方は $n_3' = 2 \sim 90$ で、 $n_3 \neq n_3'$ かつ $n_3' \geq n_3 + 3$ であることが好ましく、 $n_3' \geq n_3 + 5$ であることがより好ましく、 $n_3' \geq n_3 + 10$ であることがより更に好ましい。更に、本発明の効果を損なわない範囲で、 n_3 が90を超える単量体を併用することもできる。

10

【0039】

一般式(D)で表される単量体(d)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、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基封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物や、(メタ)アクリル酸へのEO、PO付加物が好ましく用いられる。付加形態は単独、ランダム、ブロック又は交互のいずれでもよい。より好ましくはメトキシポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物であり、EO平均付加モル数が2~90のメトキシポリエチレングリコールとメタクリル酸とのエステル化物が更に好ましい。

20

【0040】

一般式(C1)で示される単量体及び一般式(C2)で示される単量体としては、前記化合物(2)で挙げたものが使用できる。

【0041】

好ましくは、化合物(3)は、前記一般式(D)で表される単量体(d)と、一般式(C1)及び(C2)で表される単量体の1種以上(c)とを合わせて50重量%以上、更には80~100重量%以上、より更に100重量%含有する単量体混合物を重合して得られる。

30

【0042】

化合物(3)を構成する一般式(D)の単量体(d)と、一般式(C1)及び/又は一般式(C2)の単量体(c)は、 $(c)/(d) = 60/40 \sim 90/10$ のモル比で共重合され、フレッシュコンクリートの安定した流動保持性付与の観点から、 $(c)/(d)$ で、好ましくは $65/35 \sim 90/10$ 、より好ましくは $65/35 \sim 85/15$ 、より更に好ましくは $65/35 \sim 80/20$ のモル比で共重合される。

【0043】

化合物(3)の重量平均分子量は、フレッシュコンクリートの流動性の点より5000~500000の範囲が良く、20000~100000、更に30000~85000の範囲がフレッシュコンクリートの流動性により更に優れる。重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ法(標準物質ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算)による。

40

【0044】

化合物(3)は公知の方法で製造できる。例えば、特開平7-223852号公報、特開平4-209737号公報、特開昭58-74552号公報の溶液重合法が挙げられ、水や炭素数1~4の低級アルコール中、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の重合開始剤存在下、必要なら亜硫酸水素ナトリウムやメルカプトエタノール等を添加し、50~100℃で0.5~10時間反応させればよい。

【0045】

化合物(3)の原料として他の共重合可能なモノマーを併用でき、具体的には、アクリ

50

ロニトリル、(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数1~12)エステル、(メタ)アクリルアミド、スチレン、スチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0046】

＜水硬性組成物用混和剤＞

本発明の水硬性組成物用混和剤は、化合物(1)~(3)の合計における化合物(1)の割合が30~90重量%、化合物(2)の割合が5~30重量%、化合物(3)の割合が5~60重量%である(3者の合計は100重量%)。かかる比率において、化合物(1)の割合が好ましくは40~90重量%、より好ましくは50~80重量%、更に好ましくは60~80重量%である。また、かかる比率において、化合物(2)の割合が好ましくは10~30重量%、より好ましくは10~25重量%、更に好ましくは10~20重量%である。また、かかる比率において、化合物(3)の割合が好ましくは10~50重量%、より好ましくは10~40重量%、更に好ましくは10~30重量%である。なお、本発明の水硬性組成物用混和剤は、化合物(1)~(3)を、上記の割合で混合して得ることができ、従って、上記の割合は製造時のものであってもよい。

10

【0047】

本発明の化合物(1)はコンクリート粘性に、また、化合物(2)はフレッシュコンクリートの初期流動性に、また、化合物(3)はフレッシュコンクリートの粘性の上昇や粘性の保持挙動に、それぞれ影響する傾向が強い。しかし、本発明のように化合物(1)~(3)を所定の割合で組み合わせた場合は、単に各化合物の利点から予測される効果を上回る顕著な効果が得られる。

20

【0048】

本発明の水硬性組成物用混和剤は、化合物(1)~(3)を合計で、有効分の総量中、80~100重量%、更に90~100重量%含有することが好ましい。

【0049】

本発明の水硬性組成物用混和剤は、化合物(1)~(3)を混合して得ることができるが、本発明の化合物(1)~(3)は、水硬性組成物に対し、予め両者を配合してから添加しても別々に添加してもよく、先に混練水で希釈してから用いてもよい。

【0050】

また、本発明の水硬性組成物用混和剤は、例えば、化合物(1)を含有する水溶液と化合物(2)を含有する水溶液と化合物(3)を含有する水溶液を混合することで得られる。作業性の観点から、1剤型の液体状であることが好ましい。

30

【0051】

本発明の水硬性組成物用混和剤は、水硬性粉体100重量部に対し、化合物(1)の固形分濃度で0.05~0.4重量部、更に0.1~0.3重量部の比率で、また、化合物(2)の固形分濃度で0.01~0.15重量部、更に0.02~0.1重量部の比率で、また、化合物(3)の固形分濃度で0.01~0.3重量部、更に0.02~0.2重量部の比率で用いられることが、フレッシュコンクリートの良好な初期流動性付与、粘性低減効果及び流動保持性付与の観点から好ましい。

【0052】

本発明の水硬性組成物用混和剤は、その他の添加剤(材)を含有することもできる。例えば、樹脂石鹼、飽和もしくは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、アルキルベンゼンスルホン酸(塩)、アルカンスルホネート、ポリオキシアルキレンアルキル(フェニル)エーテル、ポリオキシアルキレンアルキル(フェニル)エーテル硫酸エステル(塩)、ポリオキシアルキレンアルキル(フェニル)エーテルリン酸エステル(塩)、蛋白質材料、アルケニルコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等のAE剤；グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸、クエン酸等のオキシカルボン酸系、デキストリン、単糖類、オリゴ糖類、多糖類等の糖系、糖アルコール系等の遅延剤；起泡剤；増粘剤；珪砂；AE減水剤；塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、沃化カルシウム等の可溶性カルシウム塩、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物等、硫酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸塩、チ

40

50

オ硫酸塩、蟻酸（塩）、アルカノールアミン等の早強剤又は促進剤；発泡剤；樹脂酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコーン、パラフィン、アスファルト、ワックス等の防水剤；高炉スラグ；流動化剤；ジメチルポリシロキサン系、ポリアルキレングリコール脂肪酸エステル系、鉱油系、油脂系、オキシアルキレン系、アルコール系、アミド系等の消泡剤；防泡剤；フライアッシュ；メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物系、アミノスルホン酸系、ポリマレイン酸系等の高性能減水剤；シリカヒューム；亜硝酸塩、燐酸塩、酸化亜鉛等の防錆剤；メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系、 β -1, 3-グルカン、キサンタンガム等の天然物系、ポリアクリル酸アミド、ポリエチレングリコール、オレイルアルコールのEO付加物もしくはこれとビニルシクロヘキセンジエポキシドとの反応物等の合成系等の水溶性高分子；（メタ）アクリル酸アルキル等の高分子エマルジョンが挙げられる。

10

【0053】

本発明の水硬性組成物用混和剤の対象となる水硬性組成物に使用される水硬性粉体とは、水和反応により硬化する物性を有する粉体のことであり、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、中庸熱ポルトランドセメントセメント、低熱ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメントセメント、超早強ポルトランドセメントセメント、耐硫酸ポルトランドセメント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。本発明の水硬性組成物用混和剤は、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。本発明の水硬性組成物用混和剤は、ビーライト系セメント（中庸熱ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメントのようにビーライト成分の多いセメント）、更に中庸熱ポルトランドセメントにおいて、効果の向上がより大きい。本発明の水硬性組成物用混和剤は、ビーライト系セメント、更に中庸熱ポルトランドセメントに好適に用いられる。

20

【0054】

該水硬性組成物は、水／水硬性粉体比〔スラリー中の水と水硬性粉体の重量百分率（重量％）、通常W／Pと略記されるが、粉体がセメントの場合、W／Cと略記される。〕65重量％以下、更に10～60重量％、更に12～57重量％、更に15～55重量％、より更に20～55重量％とすることができる。なかでも、40重量％以下のような高粉体配合においても本発明の水硬性組成物用混和剤の効果は顕著に奏される。ビーライト系セメントは石膏の半水化率の変動が大きいものであるが、本発明では、化合物（1）～（3）の配合比率を特定の範囲とすることで、半水石膏による擬凝結の影響が少なくなることから、フレッシュコンクリートの良好な初期流動性、粘性低減効果及び流動保持性が得られるもの推定される。

30

【実施例】

【0055】

<実施例1及び比較例1>

表2に示す化合物（1）、表3に示す化合物（2）、表4に示す化合物（3）を表5のように用いて得られた混和剤について、表1の配合のモルタル試験を行った。結果を表5に示す。評価は、モルタルの練り上がり性、粘度、及び流動保持性を、以下の方法で行った。

40

【0056】

[モルタル試験]

（1）モルタル配合

【0057】

【表 1】

W/C (重量%)	モルタル配合		
	W	C	S
24	170g	709g	540g

【0058】

10

表 1 中の使用材料は以下のものである。

W：イオン交換水

C：中庸熱ポルトランドセメント〔太平洋セメント株式会社製中庸熱ポルトランドセメントと住友大阪セメント株式会社製中庸熱ポルトランドセメントの 1：1（重量比）混合物〕

S：岐阜県揖斐川産川砂（3.5mm通過品）

【0059】

（2）モルタルの調製

DALTON 万能混合攪拌機（5DM-03-R 型、（株）三英製作所製）で、表 1 に示す配合の約 1／2 量の S を投入し、次いで C を投入、更に残りの S を投入し、低速で空練り 25 秒後、予め混合しておいた混和剤と水の混合溶液（20 重量％混和剤水溶液）を 5 秒かけて投入し、低速で 3 分間混練し、5 分間静置させ、低速で 30 秒練り返し、モルタルを調製した。なお、混和剤を構成する化合物（1）～（3）は、いずれも、有効分濃度 20 重量％の水溶液として用い、混和剤は有効分 20 重量％の水溶液として用いた。

20

【0060】

（3）評価

（3-1）練り上がり性

モルタルの調製時に均一で流動性が得られた時間を目視で判定し、練り上がり時間とした。

【0061】

30

（3-2）粘性

調製したモルタルを JIS R 5201 のフロー試験に用いるフローコーンに詰め、次に、フローコーンを垂直に持ち上げた後、テーブルに広がったモルタルの最大長さとその直交する方向の長さを測定し、この平均値を「直後のフロー値」とした。モルタルフロー値が 240～260mm となるように混和剤水溶液の添加量を決定した。調製したモルタル全量を容器（1L ステンレスビーカー：内径 120mm）に移し、EYELA 製 Z-2310（東京理化器械、攪拌棒：高さ 50mm、内径 5mm×6 本／長さ 110mm）を用い、50rpm で攪拌し、30 秒後のトルク値をモルタルの粘性として評価した。

【0062】

（3-3）流動保持性

40

粘性の評価で得られた「直後のフロー値」と、直後のフロー値の測定から 15 分後に再度フロー値を測定し、「15 分後のフロー値」とした。下式により求めた流動保持率により流動保持性を評価した。

流動保持率（％）＝15 分後のフロー値／直後のフロー値×100

【0063】

【表 2】

化合物(1)の単量体組成と重量平均分子量(Mw)				
化合物(1)	単量体1	単量体2	単量体1/単量体2 (モル比)	Mw
1-1	マレイン酸	ポリオキシエチレン(60モル)アリルエーテル	50/50	30000
1-2	マレイン酸	ポリオキシエチレン(30モル)アリルエーテル	50/50	30000
1-3	マレイン酸	ポリオキシエチレン(30モル)アリルエーテル	65/35	30000
1-4	マレイン酸	ポリオキシエチレン(30モル)アリルエーテル	75/25	30000
1-5	マレイン酸	ポリオキシエチレン(5モル)アリルエーテル	50/50	30000

10

【0064】

【表 3】

化合物(2)の単量体組成と重量平均分子量(Mw)				
化合物(2)	単量体(b)	単量体(c)	単量体(c)/単量体(b) (モル比)	Mw
2-1	メキシポリエチレングリコール(200モル)モノメタクリレート	メタクリル酸	85/15	40000
2-2	メキシポリエチレングリコール(120モル)モノメタクリレート	メタクリル酸	85/15	40000
2-3	メキシポリエチレングリコール(120モル)モノメタクリレート	メタクリル酸	90/10	40000
2-4	メキシポリエチレングリコール(120モル)モノメタクリレート	メタクリル酸	60/40	40000
2-5	メキシポリエチレングリコール(120モル)モノアクリレート	アクリル酸	85/15	40000

20

30

【0065】

【表 4】

化合物(3)の単量体組成と重量平均分子量(Mw)				
化合物(3)	単量体(d)	単量体(c)	単量体(c)/単量体(d) (モル比)	MW
3-1	メキシポリエチレングリコール(60モル)モノメタクリレート	メタクリル酸	70/30	40000
3-2	メキシポリエチレングリコール(20モル)モノメタクリレート	メタクリル酸	70/30	40000
3-3	メキシポリエチレングリコール(20モル)モノメタクリレート	メタクリル酸	80/20	40000
3-4	メキシポリエチレングリコール(20モル)モノメタクリレート	メタクリル酸	50/50	40000
3-5	メキシポリエチレングリコール(5モル)モノメタクリレート	メタクリル酸	70/30	40000
3-6	メキシポリエチレングリコール(20モル)モノアクリレート	アクリル酸	70/30	40000

40

【0066】

【表 5】

		化合物(1)		化合物(2)		化合物(3)		混和剤 添加量 (重量部)	練り 上がり性 (秒)	粘性 (mV)	流動 保持性 (%)
		種類	配合比 (重量%)	種類	配合比 (重量%)	種類	配合比 (重量%)				
比較例	1-1	1-2	80	2-2	20	-	-	1.40	180超	1100	120
	1-2	1-2	80	-	-	3-2	20	1.35	180超	1000	115
	1-3	-	-	2-3	40	3-3	60	0.80	100	1700	60
	1-4	1-3	60	2-4	20	3-2	20	1.40	180超	1300	120
	1-5	1-3	60	2-2	20	3-4	20	1.35	180超	1100	115
	1-6	1-3	50	2-5	40	3-6	10	1.20	130	1400	100
	1-7	1-3	50	2-5	3	3-6	47	1.10	170	1150	90
	1-8	1-3	30	2-5	5	3-6	65	0.85	100	1350	70
	1-9	1-3	60	2-5	37	3-6	3	1.30	170	1300	110
	1-10	1-3	15	2-5	25	3-6	60	0.80	90	1600	65
	1-11	1-3	95	2-5	2	3-6	3	1.35	180超	750	115
実施例	1-1	1-1	60	2-1	20	3-1	20	1.10	130	1200	110
	1-2	1-1	60	2-2	20	3-2	20	1.20	130	1150	107
	1-3	1-2	60	2-2	20	3-2	20	1.25	130	1100	105
	1-4	1-3	60	2-2	20	3-2	20	1.20	120	1000	102
	1-5	1-4	60	2-2	20	3-2	20	1.15	110	1000	98
	1-6	1-5	60	2-2	20	3-2	20	1.25	130	900	100
	1-7	1-3	60	2-1	20	3-2	20	1.15	120	1050	100
	1-8	1-3	60	2-3	20	3-2	20	1.20	110	900	100
	1-9	1-3	60	2-5	20	3-2	20	1.25	120	930	102
	1-10	1-3	60	2-2	20	3-1	20	1.20	120	950	104
	1-11	1-3	60	2-2	20	3-3	20	1.20	100	930	100
	1-12	1-3	60	2-2	20	3-5	20	1.25	110	870	98
	1-13	1-3	60	2-2	20	3-6	20	1.15	110	910	101
	1-14	1-3	60	2-5	20	3-6	20	1.10	110	890	100
	1-15	1-3	90	2-5	5	3-6	5	1.30	150	800	108
	1-16	1-3	80	2-5	10	3-6	10	1.25	140	850	106
	1-17	1-3	35	2-5	5	3-6	60	1.00	100	1150	90
	1-18	1-3	65	2-5	30	3-6	5	1.20	120	900	102
	1-19	1-3	50	2-5	20	3-6	30	1.10	110	1100	95
	1-20	1-2	30	2-5	20	3-1	50	0.90	90	1200	95

【0067】

表5中、化合物(1)～(3)の配合比は、化合物(1)～(3)の合計における各化合物の重量%である。また、混和剤添加量は、セメント100重量部に対する混和剤の20重量%水溶液の重量部である(以下同様)。

【0068】

<実施例2及び比較例2>

表2の実施例1-14の混和剤(1-3/2-5/3-6=60/20/20、重量比)(混和剤I)と、この組成を1-3/2-5/3-6=20/10/70(重量比)とした比較の混和剤(混和剤II)とを用いて、表2のモルタル配合におけるCを、表6のセ

10

20

30

40

50

メントに変更した場合について、実施例 1 等と同様の評価を行った。結果を表 6 に示す。

【0069】

【表 6】

	混和剤	混和剤 添加量 (重量部)	セメント種	練り上がり性 (秒)	粘性 (mV)	流動 保持性 (%)
実施 例 2	混和剤 I	1.20	普通ポルトランドセメント	110	1050	90
		1.10	中庸熱ポルトランドセメント	110	890	100
		1.00	低熱ポルトランドセメント	100	870	95
		1.30	早強ポルトランドセメント	120	1100	90
比 較 例 2	混和剤 II	0.90	普通ポルトランドセメント	110	1400	60
		0.80	中庸熱ポルトランドセメント	100	1350	70
		0.75	低熱ポルトランドセメント	100	1300	70
		1.00	早強ポルトランドセメント	110	1500	55

10

20

【0070】

表 6 中のセメントは以下のものである。

- ・普通ポルトランドセメント：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（重量比）混合物
- ・中庸熱ポルトランドセメント：太平洋セメント株式会社製中庸熱ポルトランドセメントと住友大阪セメント株式会社製中庸熱ポルトランドセメントの 1：1（重量比）混合物
- ・低熱ポルトランドセメント：太平洋セメント株式会社製低熱ポルトランドセメントと住友大阪セメント株式会社製低熱ポルトランドセメントの 1：1（重量比）混合物
- ・早強ポルトランドセメント：太平洋セメント株式会社製早強ポルトランドセメントと住友大阪セメント株式会社製早強ポルトランドセメントの 1：1（重量比）混合物

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 4 B 28/02
C 0 4 B 103:32

(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

審査官 末松 佳記

(56)参考文献 特開2 0 0 6 - 0 8 3 0 0 1 (J P, A)
特開2 0 0 1 - 1 7 2 0 6 8 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
C 0 4 B 7 / 0 0 - 2 8 / 3 6