

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3683176号

(P3683176)

(45) 発行日 平成17年8月17日(2005.8.17)

(24) 登録日 平成17年6月3日(2005.6.3)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 F 290/06
 C O 4 B 24/02
 C O 4 B 24/26
 C O 4 B 28/02
 // C O 4 B 103:32

C O 8 F 290/06
 C O 4 B 24/02
 C O 4 B 24/26
 C O 4 B 24/26
 C O 4 B 24/26

B
 E
 F

請求項の数 9 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-361993 (P2000-361993)
 (22) 出願日 平成12年11月28日(2000.11.28)
 (65) 公開番号 特開2001-220417 (P2001-220417A)
 (43) 公開日 平成13年8月14日(2001.8.14)
 審査請求日 平成14年11月22日(2002.11.22)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-338205
 (32) 優先日 平成11年11月29日(1999.11.29)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (74) 代理人 100073461
 弁理士 松本 武彦
 (72) 発明者 山本 匡哉
 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株
 式会社日本触媒内
 (72) 発明者 宇野 亨
 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株
 式会社日本触媒内
 (72) 発明者 恩田 義幸
 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株
 式会社日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セメント混和剤およびセメント組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(Ⅰ)50~99重量%と、不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(Ⅱ)1~50重量%、および、前記単量体(a)および/または前記単量体(b)と共重合可能な単量体(c)由来の構成単位(Ⅲ)0~49重量%(但し、構成単位(Ⅰ)、構成単位(Ⅱ)および構成単位(Ⅲ)の合計は100重量%である)を構成単位として含む共重合体であって、

前記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)が、炭素数5のアルケニル基を有するとともに、平均付加モル数が10~300で、かつ炭素数が2~18のオキシアルキレン基をも有する化合物である、
 前記共重合体を含むセメント混和剤。

【請求項2】

前記共重合体は、不飽和ジカルボン酸系単量体由来の構成単位をも含む、請求項1に記載のセメント混和剤。

【請求項3】

前記共重合体は、前記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)が、3-メチル-3-ブテン-1-オールにアルキレンオキシドを付加させた化合物である、請求項1または2に記載のセメント混和剤。

【請求項4】

10

20

前記共重合体は、前記不飽和モノカルボン酸系単量体 (b) が、(メタ)アクリル酸系単量体である、請求項 1 から 3 までのいずれかに記載のセメント混和剤。

【請求項 5】

前記共重合体は、前記構成単位 (I) と前記構成単位 (I I) との割合が、モル比で、構成単位 (I) < 構成単位 (I I) である、請求項 1 から 4 までのいずれかに記載のセメント混和剤。

【請求項 6】

前記共重合体は、前記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) と前記不飽和モノカルボン酸系単量体 (b) とを含む単量体成分が共重合されてなるものであり、単量体 (a) と単量体 (b) との割合が、重量比で、単量体 (b) / (単量体 (a) + 単量体 (b)) × 100 = 5 . 8 である、請求項 1 から 4 までのいずれかに記載のセメント混和剤。

10

【請求項 7】

前記共重合体は、 ^1H -NMR で 1 . 2 ~ 1 . 8 \text{ ppm} に観測されるシグナルのスピンスピン緩和時間 (T_2) が 1 \text{ msec} 以上 50 \text{ msec} 以下、および / または、 ^1H -NMR で 1 . 8 ~ 2 . 4 \text{ ppm} に観測されるシグナルのスピンスピン緩和時間 (T_2) が 1 \text{ msec} 以上 90 \text{ msec} 以下である、請求項 1 から 6 までのいずれかに記載のセメント混和剤。

【請求項 8】

前記共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリエチレングリコール換算で重量平均分子量 10,000 ~ 300,000 の範囲である、請求項 1 から 7 までのいずれかに記載のセメント混和剤。

20

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれかに記載のセメント混和剤とセメントとを必須とする、セメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セメント混和剤とセメント組成物とに関する。

【0002】

30

【従来の技術】

昨今のコンクリート業界では、コンクリート建造物の耐久性と強度の向上が強く求められ、単位水量の低減が重要な課題である。特にポリカルボン酸系のセメント分散剤については、従来のナフタレン系などのセメント分散剤に比べて高い減水性能を発揮する故に、多くの提案がある。例えば、特公平 4 - 68323 号公報では不飽和カルボン酸系単量体 (a) と不飽和アルコール系単量体 (b) とを特定の比率で用いて導かれた共重合体が提案されているが、セメント分散剤としての性能は不十分なものであった。一方、特開平 10 - 236858 号公報では不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (I) とマレイン酸系単量体 (I I) とを特定の比率で用いて導かれた共重合体を含むセメント分散剤が提案されているが、単量体 (I) と単量体 (I I) との共重合性等の問題から、十分な分散性能を得るために必要な添加量が多く、特に高減水率領域での分散性能が満足できるレベルのものは得られていないのが現状である。

40

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、少ない添加量で高い分散性を示し、特に高減水率領域においても優れた分散性能を示すセメント混和剤、セメント組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討の結果、鎖長を限定した特定の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体と不飽和モノカルボン酸系単量体とを用い、これらを特定条件で重合さ

50

せて得られる共重合体が、少ない添加量で高い分散性能を発揮しうることを見出した。また、ポリマー分子の運動状態とセメント混和剤としての性能との間に相関性があり、¹H-NMRにおける特定のシグナルのスピン-スピン緩和時間(T₂)が一定範囲であると、高い分散性能を示すことを見いだした。そして、これらの知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0005】

すなわち、本発明のセメント混和剤は、共重合体(A)を含む。セメント混和剤用共重合体(A)は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)50~99重量%と、不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)1~50重量%、および、前記単量体(a)および/または前記単量体(b)と共重合可能な単量体(c)由来の構成単位(III)0~49重量%(但し、構成単位(I)、構成単位(II)および構成単位(III)の合計は100重量%である)を構成単位として含む共重合体であって、前記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)が、炭素数5のアルケニル基を有するとともに、平均付加モル数が10~300で、かつ炭素数が2~18のオキシアルキレン基をも有する化合物である。

10

以下では、「本発明のセメント混和剤用共重合体」との記載は「本発明のセメント混和剤に用いるセメント混和剤用の共重合体」を意味する。「本発明のセメント混和剤用共重合体の製造方法」は、「本発明のセメント混和剤に用いるセメント混和剤用の共重合体の製造方法」を意味する。

【0006】

本発明のセメント混和剤は、本発明のセメント混和剤用共重合体を必須とし、消泡剤を含有することもある。

20

本発明のセメント組成物は、本発明のセメント混和剤用共重合体とセメントとを必須とする。

本発明のセメント混和剤用共重合体の製造方法は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)と、不飽和モノカルボン酸系単量体(b)とを必須成分として含む単量体成分を共重合する、セメント混和剤用共重合体の製造方法であって、前記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)として、炭素数5のアルケニル基を有するとともに、平均付加モル数が10~300で、かつ炭素数が2~18のオキシアルキレン基をも有する化合物を用い、かつ、前記単量体成分を共重合する際に連鎖移動剤を用いること、および/または、前記単量体成分を共重合した後に、pHを5以上に調整すること、を特徴とする。

30

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の第一のセメント混和剤用共重合体(A)について説明する。

本発明の第一のセメント混和剤用共重合体(A)は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)および不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)を必須の構成単位として含む共重合体である。共重合体(A)は、さらに、単量体(a)および/または単量体(b)と共重合可能な後述の単量体(c)由来の構成単位(III)を含むものでもよく、特に、単量体(c)としての不飽和ジカルボン酸系単量体由来する構成単位を含むものであることが、重合体合成時の分子量調整の容易さの点で好ましい。

40

【0008】

共重合体(A)を構成する各構成単位の比率は、構成単位(I)および構成単位(II)を必須とするものであれば、特に限定はなく、構成単位(I)/構成単位(II)/構成単位(III)=1~99/1~99/0~70(重量%)の範囲が適当であるが、構成単位(I)/構成単位(II)/構成単位(III)=50~99/1~50/0~49(重量%)の範囲が好ましく、構成単位(I)/構成単位(II)/構成単位(III)=55~98/2~45/0~40(重量%)の範囲がより好ましく、構成単位(I)/構成単位(II)/構成単位(III)=60~97/3~40/0~30(重量%)の

50

範囲がさらに好ましい(但し、構成単位(I)、構成単位(II)および構成単位(III)の合計は100重量%である。)

【0009】

特に、前記構成単位(I)と構成単位(II)との割合は、モル比で、構成単位(I) < 構成単位(II)であることが好ましい。構成単位(II)のモル数が構成単位(I)のモル数以下であると、セメントに対する分散性が低下することとなり、好ましくない。さらに好ましくは、構成単位(I)と構成単位(II)とのモル比率は、構成単位(I) / 構成単位(II) 0.95であるのがよく、より好ましくは構成単位(I) / 構成単位(II) 0.90、とりわけ好ましくは構成単位(I) / 構成単位(II) 0.85、最も好ましくは構成単位(I) / 構成単位(II) 0.80である。

10

【0010】

共重合体(A)は、前記単量体(a)と前記単量体(b)とを必須成分として含む単量体成分を共重合して製造することができる。この単量体成分は、後述の単量体(c)をさらに含むものでもよい。

前記単量体(a)と単量体(b)との割合は、重量比で、単量体(b) / (単量体(a) + 単量体(b)) × 100 5.8であることが好ましい。この範囲を外れると、単量体(a)の重合率が低下し、重合後のセメント混和剤用共重合体のセメントに対する分散性が低下することになり、好ましくない。

前記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)は、炭素数5のアルケニル基を有するとともに、平均付加モル数10 ~ 300で、かつ炭素数が2 ~ 18のオキシアルキレン基をも有する化合物である。なお、単量体(a)は、1種又は2種以上を用いることができる。

20

【0011】

前記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)としては、例えば、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール、2-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-1-オール等の不飽和アルコールにアルキレンオキシドを10 ~ 300モル付加した化合物を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。単量体(a)としては、特に、3-メチル-3-ブテン-1-オールを用いた化合物が好ましい。

なお、アルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の2種類以上のアルキレンオキシドを付加させてもよく、その場合、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでもよい。また、不飽和アルコールに付加したアルキレンオキシドの末端は、水素であってもよく、炭素数1 ~ 30の炭化水素基であってもよい。炭素原子数1 ~ 30の炭化水素基としては、炭素原子数1 ~ 30のアルキル基(脂肪族アルキル基または脂環族アルキル基)、炭素原子数6 ~ 30のフェニル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキル基、(アルキル)フェニル基で置換されたフェニル基、ナフチル基等のベンゼン環を有する芳香族基等が挙げられる。

30

【0012】

前記炭素数5のアルケニル基としては、具体的には、3-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、1,1-ジメチル-2-プロペニル基等が挙げられる。

40

前記オキシアルキレン基の平均付加モル数は、10 ~ 300であることが重要である。この平均付加モル数の減少に従い親水性が低下し、他方、この平均付加モル数の増大に従い反応性が低下する。特に、15 ~ 300の数が好ましく、20 ~ 300の数がより好ましく、20 ~ 200の数がさらに好ましく、25 ~ 200の数がとりわけ好ましい。この平均付加モル数が5モル程度以下の場合には著しく分散性能が低下する。

【0013】

前記オキシアルキレン基の炭素数としては、2 ~ 18の範囲であることが重要であり、特に、2 ~ 8の範囲が好ましく、2 ~ 4の範囲がより好ましい。

50

なお、構成単位（I）を導入する単量体（a）として1種類のみを用いる場合には、親水性と疎水性のバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましく、さらに50モル%以上はオキシエチレン基であることが好ましい。一方、構成単位（I）を導入する単量体（a）として2種類以上を用いる場合は、いずれか1種類の単量体（a）のオキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましい。

【0014】

このような不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）としては、具体的には、ポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノ（3-メチル-2-ブテニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノ（2-メチル-3-ブテニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノ（2-メチル-2-ブテニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノ（1,1-ジメチル-2-プロペニル）エーテル、ポリエチレンポリプロピレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、1-プロポキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、シクロヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、1-オクチルオキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、ノニルアルコキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、ステアリルアルコキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、ナフトキシポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル等が挙げられる。

【0015】

前記不飽和モノカルボン酸系単量体（b）は、（メタ）アクリル酸系単量体であることが好ましい。具体的には、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸およびこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等を挙げるができるが、共重合性の点から、（メタ）アクリル酸および/またはこれら塩がより好ましく、とりわけアクリル酸および/またはこれら塩が好ましい。なお、これら単量体（b）は、2種類以上併用しても良い。

前記単量体（a）および/または単量体（b）と共重合可能な単量体（c）としては、具体的には、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ならびにこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩類等の不飽和ジカルボン酸系単量体；前記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素原子数1~30のアルコールとのハーフエステル、ジエステル類；前記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素原子数1~30のアミンとのハーフアミド、ジアミド類；前記アルコールやアミンに炭素原子数2~18のアルキレンオキシドを1~500モル付加させたアルキル（ポリ）アルキレングリコールと前記不飽和ジカルボン酸系単量体とのハーフエステル、ジエステル類；前記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素原子数2~18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2~500のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルクロトネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネート等の不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1~30のアルコールとのエステル類；炭素数1~30のアルコールに炭素数2~18のアルキレンオキシドを1~500モル付加させたアルコキシ（ポリ）アルキレングリコールと（メタ）アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類とのエステル類；（ポリ）エチレングリコールモノメタクリレート、（ポリ）プロピレングリコールモノメタクリレート、（ポリ）ブチレングリコールモノメタクリレート等の、（メタ）アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類への炭素原子数2~18のアルキレンオキシドの1~500モル付加物類；マレアミド酸と炭素原子数

10

20

30

40

50

2 ~ 18 のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数 2 ~ 500 のポリアルキレングリコールとのハーフアミド類；トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(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ジ(メタ)アクリレート等の(ポリ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等の二官能(メタ)アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の(ポリ)アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、(メタ)アリルスルホネート、2 - (メタ)アクリロキシエチルスルホネート、3 - (メタ)アクリロキシプロピルスルホネート、3 - (メタ)アクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3 - (メタ)アクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4 - (メタ)アクリロキシブチルスルホネート、(メタ)アクリルアミドメチルスルホン酸、(メタ)アクリルアミドエチルスルホン酸、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等の不飽和スルホン酸類、並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；メチル(メタ)アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数 1 ~ 30 のアミンとのアミド類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-メチルスチレン等のビニル芳香族類；1, 4 - ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1, 5 - ペンタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1, 6 - ヘキサ
 ジオールモノ(メタ)アクリレート等のアルカンジオールモノ(メタ)アクリレート類；ブタジエン、イソプレン、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - クロル - 1, 3 - ブ
 タジエン等のジエン類；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド、*N* -
 メチロール(メタ)アクリルアミド、*N,N* - ジメチル(メタ)アクリルアミド等の不
 飽和アミド類；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等の不飽和シア
 ン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類；(メタ)アクリル酸アミ
 ノエチル、(メタ)アクリル酸メチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノ
 エチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸ジブチルアミ
 ノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類
 ；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類；(メタ)アリルアルコール、グリシジル
 (メタ)アリルエーテル等のアリル類；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の
 不飽和アミノ化合物類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチ
 レングリコールモノビニルエーテル、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、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、等のビニルエーテル
 或いはアリルエーテル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポ
 リジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサ
 ン - ビス - (プロピルアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン - ビス - (ジ
 プロピレンアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン - (1 - プロピル - 3 -
 アクリレート)、ポリジメチルシロキサン - (1 - プロピル - 3 - メタクリレート)、ポ
 リジメチルシロキサン - ビス - (1 - プロピル - 3 - アクリレート)、ポリジメチルシロ
 キサン - ビス - (1 - プロピル - 3 - メタクリレート)等のシロキサン誘導体；等を挙げ
 ることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。単量体(c)としては
 、これらの中でも、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸
 および/またはこれらの塩等の不飽和ジカルボン酸系単量体を用いることが好ましく、と
 りわけ、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸および/またはこれらの
 塩等の α,β - 不飽和ジカルボン酸系単量体を用いることが好ましい。

【0016】

前記共重合体(A)は、 $^1\text{H-NMR}$ で1.2 ppm ~ 1.8 ppmに観測されるシグナルの
 スピン - スピン緩和時間(T_2)が1 msec以上50 msec以下、および/または
 は、 $^1\text{H-NMR}$ で1.8 ppm ~ 2.4 ppmに観測されるシグナルのスピン - スピン

10

20

30

40

50

緩和時間 (T_2) が 1 m s e c 以上 90 m s e c 以下であることが好ましい。 $1.2\text{ p p m} \sim 1.8\text{ p p m}$ に観測されるシグナルの T_2 は、より好ましくは 2 m s e c 以上 48 m s e c 以下、さらに好ましくは 5 m s e c 以上 45 m s e c であるのがよい。また、 $1.8\text{ p p m} \sim 2.4\text{ p p m}$ に観測されるシグナルの T_2 は、より好ましくは 2 m s e c 以上 90 m s e c 以下、さらに好ましくは 5 m s e c 以上 90 m s e c 以下であるのがよい。 T_2 がこのような範囲である共重合体 (A) は、セメント混和剤として高い分散性能を示す。いずれのシグナルの T_2 も 1 m s e c 未満であると、共重合体 (A) のカルボキシル基と水との相互作用が小さくなり共重合体 (A) の運動性が低下するため、セメント混和剤としての性能が低下する。なお、スピン-スピン緩和時間 (T_2) の測定には核磁気共鳴装置 (400 M H z) を用い、手法としては C P M G 法を用いて水素核の測定を行えばよい。

10

【0017】

以下、本発明の共重合体 (A) の製造方法について説明する。なお、前記共重合体 (A) を得る方法としては、この本発明の方法が一般的であるが、これに限定されない。たとえば、単量体 (a) の代わりに、アルキレンオキシドまたはポリアルキレングリコールを付加する前の単量体、即ち、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール等の不飽和アルコールを用い、これを重合開始剤の存在下で単量体 (b) と共重合させた後 (必要に応じ、これら単量体と共重合可能なその他の単量体 (c) をさらに共重合させてもよい)、アルキレンオキシドを平均 $10 \sim 300$ モル付加するか、あるいは、平均付加モル数 $10 \sim 300$ のアルコキシポリアルキレングリコールを反応させる方法によっても共重合体 (A) を得ることができる。

20

【0018】

本発明の共重合体 (A) の製造方法は、前記ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) と前記不飽和モノカルボン酸系単量体 (b) とを必須成分として含む単量体成分を共重合するものである。

共重合は、溶液重合や塊状重合等の公知の方法で行なうことができる。溶液重合は回分式でも連続式でも行なうことができ、その際に使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、 n -ヘキサン等の芳香族或いは脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物等が挙げられる。特に、原料単量体および得られる共重合体の溶解性からは、水及び炭素数 $1 \sim 4$ 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のが、脱溶剤工程を省略できる点でさらに好ましい。

30

【0019】

本発明の共重合体 (A) の製造方法においては、共重合の際に連鎖移動剤を用いるか、あるいは、共重合した後に pH を 5 以上に調整するか、することが重要である。本発明の製造方法の最も好ましい形態においては、共重合の際に連鎖移動剤を用い、かつ共重合した後に pH を 5 以上に調整するのがよい。連鎖移動剤の使用および/または pH 調整を行なうことによって、セメント混和剤として優れた性能を発揮する本発明の共重合体 (A) を効果的に得ることができる。

40

共重合の際に連鎖移動剤を用いると、得られる共重合体 (A) の分子量調整が容易となる。特に、全単量体の使用量が、重合時に使用する原料の全量に対して 30 重量%以上となる高濃度で重合反応を行う場合、連鎖移動剤を用いることが有効である。

【0020】

連鎖移動剤としては、分子量の調整ができる化合物であればよく、具体的には、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、 n -ドデシルメルカブタン、

50

オクチルメルカプタン、ブチルチオグリコレート等のチオール系連鎖移動剤；四塩化炭素、塩化メチレン、ブromoホルム、ブromotリクロロエタン等のハロゲン化合物；イソプロパノール等の第2級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸、およびその塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等）や、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸、およびその塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム等）の低級酸化物およびその塩；等を用いることができる。

【0021】

さらに、連鎖移動性の高い単量体も連鎖移動剤として用いることができ、具体的には、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の、 α -不飽和ジカルボン酸化合物、およびその誘導体、ならびにそれらの塩（さらに詳しくは、誘導体の例としては、例えば、炭素数1～30のアルコールとのハーフエステル類；炭素数1～30のアミンとのハーフアミド類；炭素数1～30のアミノアルコールとのハーフアミド類もしくはハーフエステル類；前記アルコールに炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均1～300モル付加させた化合物(x)とのハーフエステル類；前記化合物(x)の片末端の水酸基をアミノ化した化合物とのハーフアミド類；炭素数2～18のグリコールもしくはこれらグリコールの平均付加モル数2～300のポリアルキレングリコールとのハーフエステル類；炭素数2～18のグリコールもしくはこれらグリコールの平均付加モル数2～300のポリアルキレングリコールとマレアミド酸とのハーフアミド類；等が挙げられ、塩の例としては、例えば、一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩）；アリルアルコール、アリルスルホン酸(塩)等のアリル化合物、およびそれらの平均付加モル数2～300で炭素数2～18のアルキレンオキシド付加物；メタリルアルコール、メタリルスルホン酸(塩)等のメタリル化合物、およびそれらの平均付加モル数2～300で炭素数2～18のアルキレンオキシド付加物；等が挙げられる。

【0022】

なお、前記例示の連鎖移動剤のうち2種類以上の連鎖移動剤の併用も可能である。前記連鎖移動剤は、共重合の際に、常に反応系中に存在するようにすることが好ましい。特に、前記連鎖移動剤としてチオール系連鎖移動剤あるいは低級酸化物およびその塩を用いる場合には、連鎖移動剤を一括投入せずに、滴下等により連続的に投入するか、分割投入するなど、長時間かけて添加することが有効である。反応の初期と後半とで、モノマーに対する連鎖移動剤の濃度が極端に異なって、反応後半で連鎖移動剤が不足する場合には、共重合体(A)の分子量が極端に大きくなり、セメント混和剤として性能が低下することになる。

【0023】

前記連鎖移動剤を反応系中に供給する際には、前記不飽和モノカルボン酸系単量体(b)や過酸化物などの酸性の原料と異なるラインで供給することが好ましく、特に前記連鎖移動剤としてチオール系連鎖移動剤あるいは低級酸化物およびその塩を用いる場合には、酸性原料と異なるラインで供給することが有効である。例えば、チオール系連鎖移動剤を不飽和モノカルボン酸系単量体(b)と同じラインで供給した場合、連鎖移動剤が反応開始剤として不飽和モノカルボン酸系単量体(b)に作用して部分的に重合が起こり、ホモポリマーが発生しやすくなり、セメント混和剤としての性能が低下する。また、低級酸化物およびその塩を過酸化物と同じラインで供給した場合、低級酸化物およびその塩と過酸化物が反応し、過酸化物が反応開始剤として作用する前に、活性を失ってしまうことになる。

【0024】

共重合により得られた共重合体は、取り扱い性の観点から、pHを5以上に調整しておくことが好ましいが、重合をpH5以上で行なった場合、重合率の低下が起こると同時に、共重合性が悪くなり、セメント混和剤用共重合体として分散性が低下するため、pH5未満で共重合反応を行い、共重合後にpHを5以上に調整することが重要である。

pHの調整は、例えば、一価金属および二価金属の水酸化物および炭酸塩等の無機塩；ア

10

20

30

40

50

ンモニア；有機アミン；等のアルカリ性物質を用いて行なうことができる。前記連鎖移動剤を用いる場合には、得られた共重合体（A）をそのままセメント混和剤の主成分として用いることもできる。

【0025】

共重合反応の開始剤としては、通常のラジカル重合開始剤を用いることができる。

水溶液重合を行なう場合のラジカル重合開始剤としては、例えば、過氧化物として、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；等が、アゾ系開始剤として、2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス-2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2-カルバモイルアゾイソブチロニトリル；等が、

10

【0026】

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、ケトン化合物等を溶媒とする溶液重合や塊状重合を行なう場合のラジカル重合開始剤としては、例えば、過氧化物として、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、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等が、アゾ系開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル等が、用いられる。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の中から適宜選択して用いることができる。なお、塊状重合は、50～200の温度範囲内で行われる。

【0027】

前記共重合の際には、前述の過氧化物と還元剤とを併用するレドックス系重合開始剤で重合を開始させることが好ましい。

前記還元剤としては、一般的な還元剤であれば特に制限されるものではないが、例えば、モール塩に代表されるような鉄（II）、スズ（II）、チタン（III）、クロム（II）、V（II）、Cu（II）等の低原子価状態にある金属の塩類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン塩酸塩、ヒドラジン等のアミン化合物およびその塩；亜二チオン酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物等のほか、-SH、-SO₂H、-NHNH₂、-COCH(OH)-などの基を含む有機化合物およびその塩；亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、メタ二亜硫酸塩等のアルカリ金属亜硫酸塩や、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、ヒドロ亜硫酸ナトリウム、次亜硝酸ナトリウム等の低級酸化物およびその塩；D-フルクトース、D-グルコース等の転化糖；チオウレア、二酸化チオウレア等のチオウレア化合物；L-アスコルビン酸（塩）、L-アスコルビン酸エステル、エリソルビン酸（塩）、エリソルビン酸エステル；等が挙げられる。

20

30

【0028】

前記過氧化物と前記還元剤との組合せの具体例としては、例えば、ベンゾイルパーオキシドとアミンとの組合せ、クメンヒドロパーオキシドと鉄（II）、Cu（II）等の金属化合物との組合せが挙げられる。中でも特に、水溶性の過酸過物と還元剤との組合せが好ましく、例えば、過酸化水素とL-アスコルビン酸との組合せ、過酸化水素とエリソルビン酸との組合せ、過酸化水素とモール塩との組合せ、過硫酸ナトリウムと亜硫酸水素ナトリウムとの組合せが特に好ましい。とりわけ好ましい組合せは、過酸化水素とL-アスコルビン酸との組合せである。

40

【0029】

前記過酸化物の使用量は、単量体成分の合計量に対して、0.01～30モル%とすることが好ましく、さらに好ましくは0.1～20モル%、最も好ましくは0.5～10モル%とするのがよい。0.01モル%未満であると、未反応の単量体が多くなり、一方、30モル%を越えると、オリゴマー部分が多いポリカルボン酸が得られることとなるため、好ましくない。

前記還元剤の使用量は、前記過酸化物に対して、0.1～500モル%とすることが好ま

50

しく、さらに好ましくは1～200モル%、最も好ましくは10～100モル%とするのがよい。0.1モル%未満であると、活性ラジカルが十分に発生せず、未反応単量体が多くなり、一方、500モル%を越えると、過酸化水素と反応せず残存する還元剤が多くなるため、好ましくない。

【0030】

共重合の際には、前記過氧化物と前記還元剤のうちの少なくとも一方が、常に反応系中に存在するようにすることが好ましい。具体的には、過氧化物と還元剤を同時に一括投入しなければよく、例えば、両者を滴下等により連続的に投入するか、分割投入するなど、長時間かけて添加すればよい。過氧化物と還元剤を同時に一括投入した場合には、過氧化物と還元剤が急激に反応するため、投入直後には多量の反応熱のため反応制御が困難になり、しかも、その後急激にラジカル濃度が減少するため、未反応モノマーが多量に残存することになる。さらに、反応の初期と後半とでは、モノマーに対するラジカル濃度が極端に異なるため、分子量分布が極端に大きくなり、セメント混和剤としての性能が低下することになる。なお、一方を投入してから、他方の投入を開始するまでの時間は、5時間以内とするのが好ましく、特に好ましくは3時間以内とするのがよい。

10

【0031】

共重合の際には、単量体の高い反応性を得るために、ラジカル重合開始剤の半減期が0.5～500時間、好ましくは1～300時間、さらに好ましくは3～150時間となる温度で重合反応を行うことが必要であり、例えば過硫酸塩を開始剤とした場合、重合反応温度は40～90の範囲が適当であるが、42～85の範囲が好ましく、45～80の範囲がさらに好ましい。また、過酸化水素とL-アスコルビン酸(塩)とを組み合わせる開始剤とした場合、重合反応温度は30～90の範囲が適当であるが、35～85の範囲が好ましく、40～80の範囲がさらに好ましい。重合時間は、0.5～10時間の範囲が適当であるが、好ましくは0.5～8時間、さらに好ましくは1～6時間の範囲が良い。重合時間が、この範囲より、長すぎたり短すぎたりすると、重合率の低下や生産性の低下をもたらす好ましくない。

20

【0032】

共重合の際の全単量体の使用量は、原料の全量に対して30～95重量%、好ましくは40～93重量%、さらに好ましくは50～90重量%の範囲が良く、使用量がこの範囲より高すぎたり低すぎたりすると、重合率の低下や生産性の低下をもたらす好ましくない。前記単量体成分を共重合する際の各単量体の反応容器への投入方法としては、重合工程において、前記不飽和モノカルボン酸系単量体(b)の反応容器への累積投入割合(単量体(b)の全投入量に対する、投入済みの単量体(b)の重量%)に対し、前記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)の反応容器への累積投入割合(単量体(a)の全投入量に対する、投入済みの単量体(a)の重量%)が多い時点が存在することが好ましい。具体的には以下の方法が例示される。

30

1 単量体(a)の全量を重合開始前に反応容器に一括投入し、重合開始剤の反応容器への投入開始以後に単量体(b)の全量を反応容器に分割もしくは連続投入する方法。

2 単量体(a)の全量と単量体(b)の一部を重合開始前に反応容器に投入し、重合開始剤の反応容器への投入開始以後に単量体(b)の残りを反応容器に分割もしくは連続投入する方法。

40

3 単量体(a)の一部を重合開始前に反応容器に投入し、重合開始剤の反応容器への投入開始以後に単量体(a)の残りと単量体(b)の全量を反応容器に分割もしくは連続投入する方法。

4 単量体(a)の一部と単量体(b)の一部を重合開始前に反応容器に投入し、重合開始剤の反応容器への投入開始以後に単量体(a)の残りと単量体(b)の残りを反応容器に分割もしくは連続投入し、かつ、単量体(a)の反応容器への投入終了時点に対して単量体(b)の反応容器への投入終了時点が遅れる方法。

5 単量体(a)の一部と単量体(b)の一部を重合開始前に反応容器に投入し、重合開始剤の反応容器への投入開始以後に単量体(a)の残りと単量体(b)の残りを反応容

50

器に分割もしくは連続投入し、かつ、単量体 (b) の反応容器への累積投入割合 (単量体 (b) の全投入量に対する、投入済みの単量体 (b) の重量 %) に対し、単量体 (a) の反応容器への累積投入割合 (単量体 (a) の全投入量に対する、投入済みの単量体 (a) の重量 %) が多い時点が存在する方法。

6 重合開始剤の反応容器への投入開始以後に単量体 (a) の全量と単量体 (b) の全量を反応容器に分割もしくは連続投入し、かつ、単量体 (b) の反応容器への累積投入割合 (単量体 (b) の全投入量に対する、投入済みの単量体 (b) の重量 %) に対し、単量体 (a) の反応容器への累積投入割合 (単量体 (a) の全投入量に対する、投入済みの単量体 (a) の重量 %) が多い時点が存在する方法。

【 0 0 3 3 】

上記 1 ~ 6 に例示する方法により、単量体 (a) の重合性が単量体 (b) の重合性に対して低いにもかかわらず、単量体 (a) と単量体 (b) とを効率的に共重合させることが可能となる。なお、単量体 (c) の反応容器への投入方法は特に限定されず、全量を反応容器に初期に一括投入する方法、全量を反応容器に分割もしくは連続投入する方法、一部を反応容器に初期に投入し、残りを反応容器に分割もしくは連続投入する方法のいずれでも良い。さらに、単量体 (b) および単量体 (c) の中和率は特に限定されず、重合開始剤、連鎖移動剤等に影響を及ぼさないように中和率を変えればよい。このような条件下にて重合反応を行い、反応終了後、必要に応じて中和、濃度調整を行う。

【 0 0 3 4 】

本発明の共重合体 (A) の重合の際に用いる各単量体の比率は、単量体 (a) および単量体 (b) を必須とするものであれば、特に限定はなく、単量体 (a) / 単量体 (b) / 単量体 (c) = 1 ~ 9 9 / 1 ~ 9 9 / 0 ~ 7 0 (重量 %) の範囲が適当であるが、単量体 (a) / 単量体 (b) / 単量体 (c) = 5 0 ~ 9 9 / 1 ~ 5 0 / 0 ~ 4 9 (重量 %) の範囲が好ましく、単量体 (a) / 単量体 (b) / 単量体 (c) = 5 5 ~ 9 8 / 2 ~ 4 5 / 0 ~ 4 0 (重量 %) の範囲がより好ましく、単量体 (a) / 単量体 (b) / 単量体 (c) = 6 0 ~ 9 7 / 3 ~ 4 0 / 0 ~ 3 0 (重量 %) の範囲がさらに好ましい (但し、単量体 (a) 、単量体 (b) 及び単量体 (c) の合計は 1 0 0 重量 % である。) 。また、共重合体 (A) の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下「 G P C 」と呼ぶ) によるポリエチレングリコール換算で 1 0 , 0 0 0 ~ 3 0 0 , 0 0 0 の範囲が適当であるが、 1 0 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 の範囲が好ましく、 1 0 , 0 0 0 ~ 8 0 , 0 0 0 の範囲がより好ましく、 1 0 , 0 0 0 ~ 7 0 , 0 0 0 の範囲がさらに好ましい。これら各単量体の重量比率と重量平均分子量の範囲とを選ぶことで、より高い分散性能を発揮するセメント混和剤用共重合体となる。

【 0 0 3 5 】

以下、本発明の第二のセメント混和剤用共重合体 (A ') について説明する。本発明の第二のセメント混和剤用共重合体は、下記 i) ~ i v) のパラメータを満足するものであって、炭素数 5 のアルケニル基を有する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) が共存するものである。このような共重合体 (A ') は、上記本発明の製造方法によっても得ることができるが、これに限定されるものではない。

i) 重量平均分子量が 1 0 , 0 0 0 以上であること。これにより、高い分散性能を発揮することとなる。

【 0 0 3 6 】

i i) ¹ H - N M R 測定において 0 . 6 p p m ~ 1 . 0 p p m 、 1 . 2 p p m ~ 1 . 8 p p m 、 1 . 8 p p m ~ 2 . 4 p p m 、 および 3 . 2 p p m ~ 3 . 8 p p m のケミカルシフト位置にそれぞれシグナルが検出されること。アクリル酸 / 3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オール共重合体を測定した場合とほぼ同等の位置 (1 . 8 p p m ~ 2 . 4 p p m 、 1 . 2 p p m ~ 1 . 8 p p m 、 および 0 . 6 p p m ~ 1 . 0 p p m) 、 および、メトキシポリエチレングリコールを測定した場合とほぼ同等の位置 (3 . 2 p p m ~ 3 . 8 p p m) にシグナルが存在する共重合体は、セメント混和剤として優れた性能を発揮することができる。なお、¹ H - N M R シグナルの確認には核磁気共鳴装置 (4 0 0 M H z) を用い、測

10

20

30

40

50

定に際しては、サンプルと共に内部標準としてトリオキサンをごく少量添加し、トリオキサンシグナルを測定画面上で100%表示させたときにシグナルとして検出可能であることをシグナルとみなす。ここでいうシグナルの検出とは常識的な範囲内でみてシグナルのトップが前述の範囲内に含まれていることを示す。

【0037】

i i i) ^{13}C -NMR測定において20.0 ppm~30.0 ppm、30.0 ppm~50.0 ppm、58.0 ppm~62.0 ppm、および60.0 ppm~80.0 ppmのケミカルシフト位置にそれぞれシグナルが検出されること。アクリル酸/3-メチル-3-ブテン-1-オール共重合体を測定した場合とほぼ同等の位置(30.0 ppm~50.0 ppm、および20.0 ppm~30.0 ppm)、および、メトキシポリエチレングリコールを測定した場合とほぼ同等の位置(60.0 ppm~80.0 ppmおよび58.0 ppm~62.0 ppm)にシグナルが存在する共重合体は、セメント混和剤として優れた性能を発揮することができる。なお、 ^{13}C -NMRシグナルの確認には核磁気共鳴装置(400 MHz)を用いた。

10

【0038】

i v) ^1H -NMRで1.2 ppm~1.8 ppmに観測されるシグナルのスピン-スピン緩和時間(T_2)が1 msec以上50 msec以下、および/または、 ^1H -NMRで1.8 ppm~2.4 ppmに観測されるシグナルのスピン-スピン緩和時間(T_2)が1 msec以上90 msec以下であること。1.2 ppm~1.8 ppmに観測されるシグナルの T_2 は、より好ましくは2 msec以上48 msec以下、さらに好ましくは5 msec以上45 msec以下であるのがよい。また、1.8 ppm~2.4 ppmに観測されるシグナルの T_2 は、より好ましくは2 msec以上90 msec以下、さらに好ましくは5 msec以上90 msec以下であるのがよい。 T_2 がこのような範囲である共重合体は、セメント混和剤として高い分散性能を示す。いずれのシグナルの T_2 も1 msec未満であると、セメント混和剤としての性能が低下する。なお、スピン-スピン緩和時間(T_2)の測定には核磁気共鳴装置(400 MHz)を用い、手法としてはCPMG法を用いて水素核の測定を行えばよい。

20

【0039】

共重合体(A')は、重合反応の完結率が通常60~95%程度、高い場合でも99%程度であり、反応が完結しないこと、その他の理由で、炭素数5のアルケニル基を有する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)が共存するものとなる。具体的には、該単量体(a)の含有率は40重量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.01~40重量%、さらに好ましくは0.1~30重量%、最も好ましくは1.0~10重量%である。単量体(a)が存在することにより、生コンクリートの状態が改善される。

30

なお、炭素数5のアルケニル基を有する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)の確認は、例えば、下記の手順によって行なうことができる。

- 1) 共重合体(A')中の全カルボン酸を水酸化ナトリウムで中和し、カルボン酸塩にする。
- 2) エバポレーターで水を除去した後、50 で減圧乾固させ、乾固物を得る。
- 3) 得られた乾固物に溶剤を加えてソックスレイ抽出を行い、乾固物からモノマー分を抽出する。
- 4) 透析または限外濾過により、低分子量物を除去する。
- 5) 液体クロマトグラフィーにより、分取し、精製する。
- 6) ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRにより、該単量体(a)の確認を行なう。

40

【0040】

本発明のセメント混和剤用共重合体(A)および(A')は、各種水硬性材料、即ち、セメント及び石膏等のセメント以外の水硬性材料に混和剤として用いることができる。本発明のセメント混和剤は、前記共重合体((A)および/または(A'))を必須とするものであり、該共重合体のみでも混和剤となりうるが、さらに消泡剤を含有することも

50

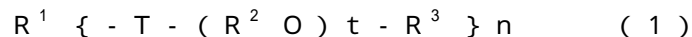
ある。消泡剤を添加するにより、連行空気量の経時変化を小さくすることができる。連行空気量が少なすぎると、耐凍結融解サイクル性が悪くなり、連行空気量が多すぎるとコンクリート強度が低くなるため、連行空気は一定量に保持する必要があるのであるが、消泡剤を用いることにより、連行空気量を経時的に安定に保持することができ、品質の安定なコンクリートを供給することができる。

【0041】

前記消泡剤としては、公知の消泡剤であれば良く特に限定されない。例えば、燈油、流動パラフィン等の鉱油系消泡剤；動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等の油脂系消泡剤；オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等の脂肪酸系消泡剤；ジエチレングリコールモノラウレート、グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレート、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビトールモノラウレート、天然ワックス等の脂肪酸エステル系消泡剤；オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類、ポリオキシアルキレングリコール等のアルコール系消泡剤；ポリオキシアルキレンアミド、アクリレートポリアミン等のアミド系消泡剤；リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等のリン酸エステル系消泡剤；アルミニウムステアレート、カルシウムオレート等の金属石鹸系消泡剤；シリコーン油、シリコーンペースト、シリコーンエマルジョン、有機変成ポリシロキサン、フルオロシリコーン油等のシリコーン系消泡剤；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン付加物等のオキシアルキレン系消泡剤；等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0042】

上記例示の消泡剤の中でも特に、オキシアルキレン系消泡剤が最も好ましい。本発明のセメント混和剤用共重合体とオキシアルキレン系消泡剤とを組み合わせると、消泡剤使用量が少なく済み、さらに消泡剤と共重合体との相溶性にも優れるからである。オキシアルキレン系消泡剤としては、分子内にオキシアルキレン基を有しかつ水性液体中の気泡を減少させる作用を有する化合物であれば特に制限はないが、その中でも下記一般式(1)で表わされる特定のオキシアルキレン系消泡剤が好ましい。



(但し、式中 R^1 、 R^3 は、それぞれ独立に、水素、炭素数1~22のアルキル基、炭素数1~22のアルケニル基、炭素数1~22のアルキニル基、フェニル基またはアルキルフェニル基(アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1~22である)を表わし、 $R^2 O$ は、炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 t は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、0~300の数を表わし、 t が0のときは R^1 、 R^3 が同時に水素であることはなく、 T は $-O-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-SO_4-$ 、 $-PO_4-$ または $-NH-$ の基を表わし、 n は、1または2の整数を表わし、 R^1 が水素のときは n は1である。)

前記一般式(1)で表されるオキシアルキレン系消泡剤の例としては、(ポリ)オキシエチレン(ポリ)オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン-2-エチルヘキシルエーテル、炭素数12~14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の(ポリ)オキシアルキレン(アルキル)アリアルエーテル類；2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレン脂肪酸

エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の（ポリ）オキシアルキレンアルキル（アール）エーテル硫酸エステル塩類；（ポリ）オキシエチレンステアリルリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルアミン類；等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0043】

前記消泡剤を含有する場合、その含有量は本発明のセメント混和剤用共重合体に対して0.01～10重量%が好ましく、0.5～5重量%であることがより好ましい。

本発明のセメント組成物は、本発明のセメント混和剤用共重合体とセメントとを必須とするものである。また、本発明のセメント組成物は、本発明の混和剤とセメントとを必須とするものであってもよい。もちろん、本発明の混和剤（もしくは共重合体）は、セメント以外の水硬性材料を使用した水硬性組成物にも有効であり、具体的には、本発明のセメント混和剤用共重合体と石膏とを必須とする水硬性組成物等が挙げられる。また、本発明のセメント組成物は、さらに水を含んでいてもよく、水を含むことによって水硬性が発現して硬化する。本発明のセメント組成物は、必要に応じて、細骨材（砂等）や粗骨材（碎石等）等を含有していてもよい。このようなセメント組成物の具体例としては、セメントペースト、モルタル、コンクリート、プラスター等が挙げられる。

【0044】

使用できるセメントとしては特に限定はないが、たとえば、ポルトランドセメント（普通、早強、超早強、中庸熟、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形）、各種混合セメント（高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント）、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント（1クリンカー速硬性セメント、2クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント）、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント（低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ビーライト高含有セメント）、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント（都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を原料として製造されたセメント）等が挙げられ、さらに、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏を添加しても良い。

【0045】

また、前記骨材としては、砂利、碎石、水砕スラグ、再生骨材等以外に、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハイアルミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材が使用可能である。

本発明の共重合体を含むセメント組成物において、その1m³あたりの単位水量、セメント使用量及び水/セメント比にはとりたてて制限はなく、単位水量100～185kg/m³、使用セメント量250～800kg/m³、水/セメント比=10～70重量%、好ましくは単位水量120～175kg/m³、使用セメント量270～800kg/m³、水/セメント比=20～65%が推奨され、貧配合～富配合まで幅広く使用可能であり、単位セメント量の多い高強度コンクリート、単位セメント量が300kg/m³以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。

【0046】

本発明の共重合体を含むセメント組成物において、共重合体の配合割合については、特に限定はないが、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント重量の0.01～2.0%、好ましくは0.02～1.0%、より好ましくは0.05～0.5%となる比率の量を添加すれば良い。この添加により、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上等の各種の好ましい諸効果もたらされる。上記配合割合が0.01%未満では性能的に不十分であり、逆に2.0%を超える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

また、本発明の混和剤（もしくは共重合体）は、コンクリート 2 次製品用のコンクリート、遠心成形用コンクリート、振動締め固め用コンクリート、蒸気養生コンクリート、吹付けコンクリート等に有効であり、さらに、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材等の高い流動性を要求されるモルタルやコンクリートにも有効である。

本発明の共重合体は、水溶液の形態でそのままセメント混和剤の主成分として使用することができるが、カルシウム、マグネシウム等の二価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥させたり、シリカ系微粉末等の無機粉体に担持して乾燥させたりすることにより粉体化して使用しても良い。

10

【 0 0 4 8 】

本発明の混和剤（もしくは共重合体）は、さらに、公知のセメント分散剤と組み合わせて使用しても良い。併用可能な公知のセメント分散剤としては、特に限定はなく、分子中にスルホン酸基を有する各種スルホン酸系分散剤や、分子中にポリオキシアルキレン鎖とカルボキシル基とを有する各種ポリカルボン酸系分散剤が挙げられる。スルホン酸系分散剤としては、例えば、リグニンスルホン酸塩；ポリオール誘導体；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；ポリスチレンスルホン酸塩；アミノアリアルスルホン酸 - フェノール - ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系等が挙げられる。又、ポリカルボン酸系分散剤としては、例えば、炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを平均付加モル数で 2 ~ 300 付加したポリオキシアルキレン鎖を有する

ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体と（メタ）アクリル酸系単量体とを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを平均付加モル数で 2 ~ 300 付加したポリオキシアルキレン鎖を有する

ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体と（メタ）アクリル酸系単量体と（メタ）アクリル酸アルキルエステルの 3 種の単量体を必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを平均付加モル数で 2 ~ 300 付加したポリオキシアルキレン鎖を有する

ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体と（メタ）アクリル酸系単量体と（メタ）アリアルスルホン酸（塩）（あるいはビニルスルホン酸（塩）あるいは p - （メタ）アリアルオキシベンゼンスルホン酸（塩）のいずれか）の 3 種の単量体を必須成分と

して含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを平均付加モル数で 2 ~ 300 付加したポリオキシアルキレン鎖を有する

ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体と（メタ）アクリル酸系単量体と（メタ）アリアルスルホン酸（塩）の 3 種の単量体を必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体にさらに（メタ）アクリルアミド及び / 又は 2 - （メタ）アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸をグラフト重合した共重合体；炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを平均付加モル数で 2 ~ 300 付加したポリオキシアルキレン鎖を有する

ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体と炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを平均付加モル数で 2 ~ 300 付加したポリオキシアルキレン鎖を有する

ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリアルエーテル系単量体と（メタ）アクリル酸系単量体と（メタ）アリアルスルホン酸（塩）（あるいは p - （メタ）アリアルオキシベンゼンスルホン酸（塩）のいずれか）の 4 種の単量体を必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを平均付加モル数で 2 ~ 300 付加したポリオキシアルキレン鎖を有する

ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリアルエーテル系単量体とマレイン酸系単量体とを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを平均付加モル数で 2 ~ 300 付加したポリオキシアルキレン鎖を有する

ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリアルエーテル系単量体とマレイン酸のポリアルキレングリコールエステル系単量体とを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを平均付加モル数で 2 ~ 300 付加したポリオキシアルキレン鎖を

20

30

40

50

有するポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系単量体と無水マレイン酸との共重合体と末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物；等が挙げられる。なお、上記公知のセメント分散剤は、複数の併用も可能である。

【0049】

なお、上記公知のセメント分散剤を併用する場合、本発明の共重合体と公知のセメント分散剤との配合重量比は、使用する公知のセメント分散剤の種類、配合及び試験条件等の違いにより一義的には決められないが、好ましくは5：95～95：5、より好ましくは10：90～90：10の範囲内である。

さらに、本発明の共重合体からなるセメント混和剤は、以下の(1)～(10)に例示するような他の公知のセメント添加剤(材)と組み合わせて使用することができる。

(1)水溶性高分子物質：ポリアクリル酸(ナトリウム)、ポリメタクリル酸(ナトリウム)、ポリマレイン酸(ナトリウム)、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシエチレンあるいはポリオキシプロピレンのポリマー又はそれらのコポリマー；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の非イオン性セルロースエーテル類；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の多糖類のアルキル化もしくはヒドロキシアルキル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素数8～40の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性置換基と、スルホン酸基又はそれらの塩を部分構造として含有するイオン性親水性置換基で置換されてなる多糖誘導体；酵母グルカンやキシランタンガム、 α -1,3グルカン類(直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、パキマン、スクレログルカン、ラミナラン等)等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

(2)高分子エマルジョン：(メタ)アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合体等。

(3)遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アビトース、リポーズ、異性化糖などの単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ(メチレンホスホン酸)、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)及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

(4)早強剤・促進剤：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、ヨウ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；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

(5)AE剤：樹脂石鹼、飽和あるいは不飽和脂肪酸、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、ABS(アルキルベンゼンスルホン酸)、LAS(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸)、アルカンサルホネート、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテル、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材

10

20

30

40

50

料、アルケニルスルホコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等。

(6) その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有しても良い、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

10

(7) 防水剤：脂肪酸(塩)、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

(8) 防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

(9) ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。

(10) 膨張材；エトリンサイト系、石炭系等。

【0050】

その他の公知のセメント添加剤(材)としては、たとえば、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤等を挙げることができる。なお、上記公知のセメント添加剤(材)は、複数の併用も可能である。

20

特に好適な実施形態としては、次の1)～6)が挙げられる。

1) 1 本発明の共重合体からなるセメント混和剤、2 炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体と(メタ)アクリル酸系単量体とを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体、を必須とする組み合わせ。尚、1のセメント混和剤と2の共重合体との配合重量比としては、5：95～95：5の範囲が好ましく、10：90～90：10の範囲がより好ましい。

30

【0051】

2) 1 本発明の共重合体からなるセメント混和剤、2 分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、スルホン酸系分散剤としては、リグニンスルホン酸塩、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、ポリスチレンスルホン酸塩、アミノアリアルスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系の分散剤等が使用可能である。尚、1のセメント混和剤と2のスルホン酸系分散剤との配合重量比としては、5：95～95：5の範囲が好ましく、10：90～90：10の範囲がより好ましい。

【0052】

3) 1 本発明の共重合体からなるセメント混和剤、2 リグニンスルホン酸塩の2成分を必須とする組み合わせ。尚、1のセメント混和剤と2のリグニンスルホン酸塩との配合重量比としては、5：95～95：5の範囲が好ましく、10：90～90：10の範囲がより好ましい。

40

4) 1 本発明の共重合体からなるセメント混和剤、2 材料分離低減剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、材料分離低減剤としては、非イオン性セルローズエーテル類等の各種増粘剤、部分構造として炭素数4～30の炭化水素鎖からなる疎水性置換基と炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖とを有する化合物等が使用可能である。尚、1のセメント混和剤と2の材料分離低減剤との配合重量比としては、10：90～99.99：0.01の範囲が好ましく、50：50～99.9：0.1の範囲がより好ましい。この組み合わせからな

50

るセメント組成物は、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフレベルング材として好適である。

【0053】

5) 1 本発明の共重合体からなるセメント混和剤、 2 遅延剤の2成分を必須とする組み合わせ。なお、遅延剤としては、グルコン酸(塩)、クエン酸(塩)等のオキシカルボン酸類、グルコース等の糖類、ソルビトール等の糖アルコール類、アミノトリ(メチレンホスホン酸)等のホスホン酸類等が使用可能である。尚、 1 のセメント混和剤と 2 の遅延剤との配合重量比としては、50:50~99.9:0.1の範囲が好ましく、70:30~99:1の範囲がより好ましい。

6) 1 本発明の共重合体からなるセメント混和剤、 2 促進剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、促進剤としては、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム等の可溶性カルシウム塩類、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物類、チオ硫酸塩、ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩類等が使用可能である。尚、 1 のセメント混和剤と 2 の促進剤との配合重量比としては、10:90~99.9:0.1の範囲が好ましく、20:80~99:1の範囲がより好ましい。

【0054】

【実施例】

以下に実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものではない。なお、例中、特にことわりのない限り、「%」は「重量%」を(但し、空気量については「vol%」を表す)、また、「部」は「重量部」を表すものとする。なお、得られたセメント混和剤用共重合体の分析については、下記のようにして行なった。

<¹H-NMR測定>

機種:varian社製 Unity plus (400MHz)

プローブ:4核オートスウィッチャブルプローブ

観測核:水素核

測定条件:90度パルス 22.5μsec(45度パルスを照射)

待ち時間 3.0sec

積算回数 256回

サンプル調製法:減圧乾燥により溶媒分を完全に除去したセメント混和剤用共重合体199.0mg、トリオキサン1.0mgを重水800.0mgに溶解させた。

【0055】

この条件において、トリオキサシグナルを画面上で100%表示にし、その際にシグナルとして検出可能なものをシグナルとした。なお、外部標準として1,4-ジオキサンを重水中で測定し、そのシグナルを3.74ppmとした。そのときの基準シグナル位置(rf1)と基準シグナル周波数(rfp)を常に同じ値に設定して測定を行なった。

<¹³C-NMR測定>

(測定方法A)

機種：varian社製 Unity plus (400MHz)

プローブ：4核オートスウィッチャブルプローブ

観測核：炭素核

測定条件：90度パルス 15.1 μ sec (90度パルスの1/3を照射)

1Hパルス出力 38dB

待ち時間 0.939sec

積算回数 25000回

10

(測定方法B)

機種：Bruker社製 Avance 400 (400MHz)

プローブ：5mmBBO BB-1H-D Z-GRD

観測核：炭素核

測定条件：90度パルス 7.5 μ sec (90度パルスの1/3を照射)

1Hパルス出力 -1dB

待ち時間 2.00sec

積算回数 25000回

20

サンプル調製法：減圧乾燥により溶媒分を完全に除去したセメント混和剤用共重合体200.0mgを重水800.0mgに溶解させた。

【0056】

この条件において、測定方法AまたはBで測定を実施した。なお、外部標準として1,4-ジオキサンを重水中で測定し、そのシグナルを66.7ppmとした。測定方法Aにおいては、そのときの基準シグナル位置(rfl)と基準シグナル周波数(rfp)を、測定方法Bにおいては、そのときのデカップラーオフセット値(sr)を、常に同じ値に設定して測定を行なった。

30

<スピンスピン緩和時間 (T₂) 測定条件>

機種: varian社製 Unity plus (400MHz)

プローブ: 4核オートスイッチャブルプローブ

測定手法: CPMG法

観測核: 水素核

測定条件: 観測パルス幅 22.5usec

積算回数64回

待ち時間: 16sec

スピンエコー繰り返し時間: 40μsec

bt array: 0.0004, 0.0008, 0.001, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.1, 0.5, 1secで変化させて測定を行った。

サンプル調製条件: 減圧乾燥により溶媒分を完全に除去したセメント混和剤用共重合体50.0mgを重水950.0mgに溶解させた。

【0057】

<重量平均分子量測定条件>

機種: Waters LCM1

検出器: Waters 410

溶離液: 種類 アセトニトリル/水=40/60Vol% pH6.0

流量 0.6ml/min

カラム: 種類 東ソー(株)製

TSK-GEL G4000SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL+GUARD COLUMN

各 7.8×300mm, 6.0×40mm

検量線: ポリエチレングリコール基準

<各単量体の重合率の測定方法>

液体クロマトグラフィーにより下記の条件で単量体の残存量を測定し、重合率を算出した。

【0058】

機種: 日本分光製 HSS-900 HPLCスーパーバイザシステム

検出器:

(アクリル酸の分析) 日立製 L-4000H(UV)、254nm

(3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキサイドを付加した不飽和アルコールの分析) 日立製 L-3350(RI)

溶離液: 0.1vol%リン酸水溶液/アセトニトリル=50/50(vol%)

カラム: 東ソー ODS120T+ODS80Ts(各4.6mmI.D.25cm)

検量線：外部標準法。

<セメント混和剤用共重合体(1)を製造するための実施例1-1>

温度計、攪拌機、滴下ロート、環流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水72.26部、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコール127.74部を仕込み、65に昇温した後、そこへ過酸化水素30%水溶液0.38部を添加し、アクリル酸40%水溶液19.83部を3時間、3-メルカプトプロピオン酸0.35部を3時間、L-アスコルビン酸2.1%水溶液6.99部を3.5時間かけて滴下した。その後、60分間引き続いて65に温度を維持して重合反応を完結させ、温度を50以下に降温し水酸化ナトリウム5.0%水溶液79.12部でpH4からpH7になるように中和し、重量平均分子量27,000の重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤用共重合体(1)を得た。尚、重合時に使用する原料の全量に対する全単量体の使用量は、59.7重量%であった。また、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコールとアクリル酸の残存量を液体クロマトグラフィー(LC)により測定し、重合率を求めたところ、該不飽和アルコールの重合率は、78.4%、アクリル酸の重合率は98.4%であった。

10

【0059】

得られたセメント混和剤用共重合体(1)の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR：図1に示すように、2.04ppm、1.40ppm、0.75ppmにシグナルトップを確認した。さらに、3.3ppm~3.8ppmにポリエチレングリコール(以下、PEGと略す)由来のシグナルを確認した。

20

¹³C-NMR(測定方法A)：図2に示すように、44.5ppm、42.8ppm、36.8ppm、35.7ppm、および23.8ppmにシグナルトップを確認した。さらに、60.0ppm~80.0ppmにPEG由来のシグナルを、60.3ppmにPEG末端のメチル基由来のシグナルを確認した。

【0060】

スピン-スピン緩和時間(T₂)：2.04ppmのスピン-スピン緩和時間(T₂)は42.2msec、1.40ppmのスピン-スピン緩和時間(T₂)は15.6msecであった。

<セメント混和剤用共重合体(2)を製造するための実施例1-2>

30

温度計、攪拌機、滴下ロート、環流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水72.26部、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコール127.74部を仕込み、65に昇温した後、そこへ過酸化水素30%水溶液0.57部を添加し、アクリル酸40%水溶液34.94部を3時間、3-メルカプトプロピオン酸0.53部を3時間、L-アスコルビン酸2.1%水溶液10.52部を3.5時間かけて滴下した。その後60分引き続いて65に温度を維持して重合反応を完結させ、温度を50以下に降温し水酸化ナトリウム9.0%水溶液77.40部でpH4からpH7になるように中和し、重量平均分子量28,000の重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤用共重合体(2)を得た。尚、重合時に使用する原料の全量に対する全単量体の使用量は、57.6重量%であった。また、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコールとアクリル酸の残存量を液体クロマトグラフィー(LC)により測定し、重合率を求めたところ、該不飽和アルコールの重合率は、90.1%、アクリル酸の重合率は99.0%であった。

40

【0061】

<セメント混和剤用共重合体(3)を製造するための実施例1-3>

温度計、攪拌機、滴下ロート、環流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水72.26部、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコール127.74部を仕込み、65に昇温した後、そこへ過酸化水素30%水溶液0.71部を添加し、アクリル酸40%水溶液46.58部を3時間、3-メ

50

ルカプトプロピオン酸 0.67部を3時間、L-アスコルビン酸 2.1%水溶液 12.97部を3.5時間かけて滴下した。その後60分引き続いて65 に温度を維持して重合反応を完結させ、温度を50 以下に降温し水酸化ナトリウム 12.2%水溶液 76.07部でpH4からpH7になるように中和し、重量平均分子量 29,000の重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤用共重合体(3)を得た。尚、重合時に使用する原料の全量に対する全単量体の使用量は、56.2重量%であった。また、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコールとアクリル酸の残存量を液体クロマトグラフィー(LC)により測定し、重合率を求めたところ、該不飽和アルコールの重合率は、94.0%、アクリル酸の重合率は97.8%であった。

10

【0062】

得られたセメント混和剤用共重合体(3)の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR：図3に示すように、2.04ppm、1.43ppm、0.72ppmにシグナルトップを確認した。さらに、3.3ppm~3.8ppmにPEG由来のシグナルを確認した。

¹³C-NMR(測定方法A)：図4に示すように、45.4ppm、42.7ppm、36.3ppm、35.3ppm、および23.7ppmにシグナルトップを確認した。さらに、65.0ppm~76.0ppmにPEG由来のシグナルを、60.3ppmにPEG末端のメチル基由来のシグナルを確認した。

【0063】

スピン-スピン緩和時間(T₂)：2.04ppmのスピン-スピン緩和時間(T₂)は86.3msec、1.43ppmのスピン-スピン緩和時間(T₂)は39.3msecであった。

20

<セメント混和剤用共重合体(4)を製造するための実施例1-4>

温度計、攪拌機、滴下ロート、環流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水 72.26部、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを25モル付加した不飽和アルコール 127.74部を仕込み、60 に昇温した後、そこへ過酸化水素 30%水溶液 0.90部を添加し、アクリル酸 20.75部を3時間、3-メルカプトプロピオン酸 1.05部とL-アスコルビン酸 0.35部とイオン交換水 16.32部を混合した水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後60分引き続いて60 に温度を維持して重合反応を完結させ、温度を50 以下に降温し水酸化ナトリウム 10.0%水溶液 104.08部でpH4からpH7になるように中和し、重量平均分子量 20,000の重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤用共重合体(4)を得た。尚、重合時に使用する原料の全量に対する全単量体の使用量は、62.0重量%であった。また、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを25モル付加した不飽和アルコールとアクリル酸の残存量を液体クロマトグラフィー(LC)により測定し、重合率を求めたところ、該不飽和アルコールの重合率は、88.0%、アクリル酸の重合率は99.6%であった。

30

【0064】

<セメント混和剤用共重合体(5)を製造するための実施例1-5>

温度計、攪拌機、滴下ロート、環流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水 72.26部、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを75モル付加した不飽和アルコール 127.74部を仕込み、60 に昇温した後、そこへ過酸化水素 30%水溶液 0.85部を添加し、アクリル酸 24.46部を3時間、3-メルカプトプロピオン酸 0.80部とL-アスコルビン酸 0.33部とイオン交換水 32.88部を混合した水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後60分引き続いて60 に温度を維持して重合反応を完結させ、温度を50 以下に降温し水酸化ナトリウム 12.9%水溶液 94.59部でpH4からpH7になるように中和し、重量平均分子量 33,000の重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤用共重合体(5)を得た。尚、重合時に使用する原料の全量に対する全単量体の使用量は、58.7重量%であった。また、3-メチル

40

50

- 3 - ブテン - 1 - オールにエチレンオキシドを 75 モル付加した不飽和アルコールとアクリル酸の残存量を液体クロマトグラフィー (LC) により測定し、重合率を求めたところ、該不飽和アルコールの重合率は、95.7%、アクリル酸の重合率は99.2%であった。

【0065】

得られたセメント混和剤用共重合体 (5) の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR: 図5に示すように、2.03 ppm、1.43 ppm、0.74 ppmにシグナルトップを確認した。さらに、3.3 ppm~3.8 ppmにPEG由来のシグナルを確認した。

¹³C-NMR (測定方法B): 図6に示すように、45.2 ppm、42.5 ppm、36.6 ppm、35.9 ppm、および23.6 ppmにシグナルトップを確認した。さらに、65.0 ppm~80.0 ppmにPEG由来のシグナルを、60.7 ppmにPEG末端のメチル基由来のシグナルを確認した。

【0066】

スピン-スピン緩和時間 (T₂): 2.03 ppmのスピン-スピン緩和時間 (T₂) は83.0 msec、1.43 ppmのスピン-スピン緩和時間 (T₂) は28.4 msecであった。

<セメント混和剤用共重合体 (6) を製造するための実施例 1-6>

温度計、攪拌機、滴下ロート、環流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水72.26部、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを100モル付加した不飽和アルコール127.74部を仕込み、60 に昇温した後、そこへ過酸化水素30%水溶液0.31部を添加し、アクリル酸7.93部を3時間、3-メルカプトプロピオン酸0.22部とL-アスコルビン酸0.12部とイオン交換水12.08部を混合した水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後60分引き続いて60 に温度を維持して重合反応を完結させ、温度を50 以下に降温し水酸化ナトリウム4.6%水溶液85.95部でpH4からpH7になるように中和し、重量平均分子量51,000の重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤用共重合体 (6) を得た。尚、重合時に使用する原料の全量に対する全単量体の使用量は、61.5重量%であった。また、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを100モル付加した不飽和アルコールとアクリル酸の残存量を液体クロマトグラフィー (LC) により測定し、重合率を求めたところ、該不飽和アルコールの重合率は、89.1%、アクリル酸の重合率は98.5%であった。

【0067】

<セメント混和剤用共重合体 (7) を製造するための実施例 1-7>

温度計、攪拌機、滴下ロート、環流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水72.26部、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコール127.74部を仕込み、60 に昇温した後、そこへ過酸化水素30%水溶液0.68部を添加し、アクリル酸8.82部とヒドロキシエチルアクリレート14.28部の混合物を3時間、3-メルカプトプロピオン酸0.96部とL-アスコルビン酸0.27部とイオン交換水26.63部を混合した水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後60分引き続いて60 に温度を維持して重合反応を完結させ、温度を50 以下に降温し水酸化ナトリウム5.2%水溶液89.19部でpH4からpH7になるように中和し、重量平均分子量22,000の重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤用共重合体 (7) を得た。尚、重合時に使用する原料の全量に対する全単量体の使用量は、64.0重量%であった。また、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコールとアクリル酸の残存量を液体クロマトグラフィー (LC) により測定し、重合率を求めたところ、該不飽和アルコールの重合率は、90.9%、アクリル酸の重合率は99.0%であった。

【0068】

<セメント混和剤用共重合体 (8) を製造するための実施例 1-8>

10

20

30

40

50

温度計、攪拌機、滴下ロート、環流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水 72 . 26 部、3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オールにエチレンオキシドを 50 モル付加した不飽和アルコール 127 . 74 部、マレイン酸 11 . 11 部を仕込み、60 に昇温した後、そこへ過酸化水素 30 % 水溶液 0 . 56 部を添加し、アクリル酸 6 . 9 部を 3 時間、L - アスコルビン酸 0 . 22 部とイオン交換水 24 . 13 部を混合した水溶液を 3 . 5 時間かけて滴下した。その後 60 分引き続いて 60 に温度を維持して重合反応を完結させ、温度を 50 以下に降温し水酸化ナトリウム 12 . 4 % 水溶液 93 . 62 部で pH 2 から pH 7 になるように中和し、重量平均分子量 35 , 000 の重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤用共重合体 (8) を得た。尚、重合時に使用する原料の全量に対する全単量体の使用量は、60 . 6 重量%であった。また、3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オールにエチレンオキシドを 50 モル付加した不飽和アルコールとアクリル酸の残存量を液体クロマトグラフィー (LC) により測定し、重合率を求めたところ、該不飽和アルコールの重合率は、95 . 4 %、アクリル酸の重合率は 99 . 0 % であった。

10

【0069】

<セメント混和剤用共重合体 (9) を製造するための実施例 1 - 9 >

温度計、攪拌機、滴下ロート、環流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水 72 . 26 部、3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オールにエチレンオキシドを 50 モル付加した不飽和アルコール 127 . 74 部を仕込み、60 に昇温した後、そこへ過酸化水素 30 % 水溶液 0 . 78 部を添加し、アクリル酸 8 . 82 部とアクリル酸メチル 14 . 28 部の混合物を 3 時間、3 - メルカプトプロピオン酸 0 . 73 部と L - アスコルビン酸 0 . 30 部とイオン交換水 28 . 60 部を混合した水溶液を 3 . 5 時間かけて滴下した。その後 60 分引き続いて 60 に温度を維持して重合反応を完結させ、温度を 50 以下に降温し水酸化ナトリウム 5 . 2 % 水溶液 89 . 19 部で pH 4 から pH 7 になるように中和し、重量平均分子量 29 , 000 の重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤用共重合体 (9) を得た。尚、重合時に使用する原料の全量に対する全単量体の使用量は、64 . 0 重量%であった。また、3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オールにエチレンオキシドを 50 モル付加した不飽和アルコールとアクリル酸の残存量を液体クロマトグラフィー (LC) により測定し、重合率を求めたところ、該不飽和アルコールの重合率は、93 . 3 %、アクリル酸の重合率は 99 . 0 % であった。

20

【0070】

<セメント混和剤用共重合体 (10) を製造するための実施例 1 - 10 >

温度計、攪拌機、滴下ロート、環流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水 72 . 26 部、3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オールにエチレンオキシドを 15 モル付加した不飽和アルコール 127 . 74 部を仕込み、60 に昇温した後、そこへ過酸化水素 30 % 水溶液 0 . 83 部を添加し、アクリル酸 13 . 98 部を 3 時間、3 - メルカプトプロピオン酸 0 . 39 部と L - アスコルビン酸 0 . 32 部とイオン交換水 15 . 38 部を混合した水溶液を 3 . 5 時間かけて滴下した。その後 60 分引き続いて 60 に温度を維持して重合反応を完結させ、温度を 50 以下に降温し水酸化ナトリウム 7 . 5 % 水溶液 93 . 61 部で pH 4 から pH 7 になるように中和し、重量平均分子量 19 , 000 の重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤用共重合体 (10) を得た。尚、重合時に使用する原料の全量に対する全単量体の使用量は、61 . 5 重量%であった。また、3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オールにエチレンオキシドを 15 モル付加した不飽和アルコールとアクリル酸の残存量を液体クロマトグラフィー (LC) により測定し、重合率を求めたところ、該不飽和アルコールの重合率は、67 . 6 %、アクリル酸の重合率は 100 . 0 % であった。

30

40

【0071】

得られたセメント混和剤用共重合体 (10) の分析結果を以下に示す。

¹ H - NMR : 図 7 に示すように、2 . 03 ppm、1 . 50 ppm、0 . 77 ppm にシグナルトップを確認した。さらに、3 . 2 ppm ~ 3 . 6 ppm に PEG 由来のシグナルを確認した。

50

^{13}C -NMR (測定方法B) : 図8に示すように、47.2 ppm、42.0 ppm、36.3 ppm、35.5 ppm、および24.2 ppmにシグナルトップを確認した。さらに、65.0 ppm ~ 80.0 ppmにPEG由来のシグナルを、60.7 ppmにPEG末端のメチル基由来のシグナルを確認した。

【0072】

スピン-スピン緩和時間 (T_2) : 2.03 ppmのスピン-スピン緩和時間 (T_2) は20.3 msec、1.50 ppmのスピン-スピン緩和時間 (T_2) は9.8 msecであった。

<セメント混和剤用共重合体(11)を製造するための実施例1-11>

温度計、攪拌機、滴下ロート、環流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水72.26部、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコール127.74部を仕込み、60 に昇温した後、そこへ過酸化水素30%水溶液1.15部を添加し、アクリル酸32.61部を3時間、3-メルカプトプロピオン酸0.97部とL-アスコルビン酸0.45部とイオン交換水20.97部を混合した水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後60分引き続いて60 に温度を維持して重合反応を完結させ、温度を50 以下に降温し水酸化ナトリウム13.5%水溶液121.11部でpH4からpH7になるように中和し、重量平均分子量27,000の重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤用共重合体(11)を得た。尚、重合時に使用する原料の全量に対する全単量体の使用量は、62.6重量%であった。また、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコールとアクリル酸の残存量を液体クロマトグラフィー(LC)により測定し、重合率を求めたところ、該不飽和アルコールの重合率は、95.6%、アクリル酸の重合率は100.0%であった。

【0073】

得られたセメント混和剤用共重合体(11)の分析結果を以下に示す。

^1H -NMR : 図9に示すように、2.01 ppm、1.41 ppm、0.70 ppmにシグナルトップを確認した。さらに、3.3 ppm ~ 3.8 ppmにPEG由来のシグナルを確認した。

^{13}C -NMR (測定方法A) : 図10に示すように、44.8 ppm、41.9 ppm、36.2 ppm、35.5 ppm、および23.8 ppmにシグナルトップを確認した。さらに、64.0 ppm ~ 78.0 ppmにPEG由来のシグナルを、60.3 ppmにPEG末端のメチル基由来のシグナルを確認した。

【0074】

スピン-スピン緩和時間 (T_2) : 2.01 ppmのスピン-スピン緩和時間 (T_2) は68.8 msec、1.41 ppmのスピン-スピン緩和時間 (T_2) は18.5 msecであった。

<セメント混和剤用共重合体(12)を製造するための実施例1-12>

温度計、攪拌機、滴下ロート、環流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水72.26部、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコール127.74部を仕込み、60 に昇温した後、そこへ過酸化水素30%水溶液0.80部を添加し、アクリル酸18.70部とメタリルスルホン酸ナトリウム6.11部とイオン交換水20.19部とを混合した水溶液を3時間、L-アスコルビン酸0.31部とイオン交換水17.27部を混合した水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後60分引き続いて60 に温度を維持して重合反応を完結させ、温度を50 以下に降温し水酸化ナトリウム12.0%水溶液87.52部でpH4からpH7になるように中和し、重量平均分子量21,400の重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤用共重合体(12)を得た。尚、重合時に使用する原料の全量に対する全単量体の使用量は、58.0重量%であった。また、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコールとアクリル酸の残存量を液体クロマトグラフィー(LC)により測定し、重合率を求めたところ、該不飽和アルコールの重合率

は、95.1%、アクリル酸の重合率は98.2%であった。

【0075】

<セメント混和剤用共重合体(13)を製造するための実施例1-13>

温度計、攪拌機、滴下ロート、環流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水72.26部、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコール127.74部を仕込み、60に昇温した後、そこへ過酸化水素30%水溶液0.71部を添加し、アクリル酸18.63部を3時間、次亜リン酸1.46部とL-アスコルビン酸0.28部とイオン交換水12.97部を混合した水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後60分引き続いて60に温度を維持して重合反応を完結させ、温度を50以下に降温し水酸化ナトリウム8.9%水溶液104.02部でpH4からpH7になるように中和し、重量平均分子量41,600の重合体水溶液からなる本発明のセメント混和剤用共重合体(13)を得た。尚、重合時に使用する原料の全量に対する全単量体の使用量は、62.8重量%であった。また、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコールとアクリル酸の残存量を液体クロマトグラフィー(LC)により測定し、重合率を求めたところ、該不飽和アルコールの重合率は、94.3%、アクリル酸の重合率は97.3%であった。

10

【0076】

<比較セメント混和剤用共重合体(1)を製造するための比較例1-1>

温度計、攪拌機、滴下ロート、環流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水451部を仕込み、75に昇温した後、攪拌しながら40%アクリル酸アンモニウム水溶液195部、80%アクリル酸水溶液33部、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを5モル付加した不飽和アルコールの50%水溶液191部及び3%過硫酸アンモニウム水溶液130部を各々別々の滴下ノズルより滴下した。尚、滴下時間は過硫酸アンモニウム水溶液は150分とし、他は120分とした。過硫酸アンモニウム水溶液滴下終了後、100で30分間共重合反応を継続した後、冷却し28%アンモニア水20部を加えて、重量平均分子量23,000の重合体水溶液からなる比較セメント混和剤用共重合体(1)を得た。尚、重合時に使用する原料の全量に対する全単量体の使用量は、20重量%であった。

20

【0077】

<比較例1-2>

ポリアクリル酸ナトリウム(重量平均分子量10,000)を用いて、実施例1-1と同様の分析を行なった。結果を以下に示す。

30

¹H-NMR: 図11に示すように、2.00ppm、1.92ppm、1.45ppm、1.32ppmにシグナルトップを確認した。3.2ppm~3.8ppmにPEG由来のシグナルは確認しなかった。

¹³C-NMR(測定方法B): 図12に示すように、46.2ppm、および37.0ppmにシグナルトップを確認した。PEG由来のシグナル、PEG末端のメチル基由来のシグナルは確認しなかった。

【0078】

スピン-スピン緩和時間(T₂): 1.92ppmのスピン-スピン緩和時間(T₂)は123.8msec、1.32ppmのスピン-スピン緩和時間(T₂)は53.4msecであった。

40

<実施例2-1~2-11、実施例3-1~3-3、比較例2-1および比較例3-1>
本発明のセメント混和剤用共重合体(1)~(9)、(12)(13)の重合体水溶液と、比較セメント混和剤用共重合体(1)の重合体水溶液とを用いて、コンクリート試験を行った。

【0079】

<コンクリート試験>

セメントとして普通ポルトランドセメント(太平洋セメント製:比重3.16)、細骨材として大井川水系産陸砂と木更津産山砂との混合砂(比重2.62、FM2.71)、粗

50

骨材として青海産硬質砂岩碎石（比重 2.64、MS 20mm）を用いた。

上記条件下に、実施例 2-1～2-11 および比較例 2-1 では、普通配合で混練量 30L、実施例 3-1～3-3 および比較例 3-1 では、高強度配合で混練量 50L としてコンクリートを製造し、スランプ値、フロー値及び空気量を測定した。なお、コンクリートの混練には強制練りミキサーを用い、混練時間は普通配合では 2 分間、高強度配合では 3 分間とし、スランプ値、フロー値及び空気量の測定は、日本工業規格（JIS-A-1101、1128）に準拠して行った。

【0080】

コンクリート配合組成を表 1 に、実施例 2-1～2-11 および比較例 2-1 の普通配合試験結果を表 2 に、実施例 3-1～3-3 および比較例 3-1 の高強度配合試験結果を表 3 に示す。なお、各表中の各セメント混和剤用共重合体の添加量は、セメントに対する固形分の重量%を示し、普通配合ではスランプ値が 18cm になる添加量で比較し、高強度配合ではフロー値が 600 ± 50mm になる添加量で比較した。なお、表 2 及び表 3 において、スランプ値、フロー値及び空気量の数値が無く「-」となっているのは、流動性のある均一なコンクリートが得られず、測定不可能であったことを示す。

【0081】

【表 1】

配合	普通コンクリート配合	高強度コンクリート配合
セメント (kg)	9.6	24.0
細骨材 (kg)	26.3	25.9
粗骨材 (kg)	26.9	35.4
水/セメント比 (%)	54.0	30.0

【0082】

【表 2】

セメント混和剤用共重合体の名称	N	単量体の重量比率 (%) IPN-N AA その他	構成単位のモル比率 IPN-N AA	共重合体添加量 ※	スラブ値 (cm)	加-値 (mm)	空気量 (vol%)
実施例2-1	50	94.2 5.8	0.40 1.00	0.120	18.0	289	3.6
実施例2-2	50	90.1 9.9	0.26 1.00	0.115	18.0	240	3.3
実施例2-3	50	87.3 12.7	0.21 1.00	0.130	18.0	250	3.7
実施例2-4	25	86.0 14.0	0.33 1.00	0.135	18.5	290	3.6
実施例2-5	75	83.9 16.1	0.11 1.00	0.140	18.0	260	3.3
実施例2-6	100	94.2 5.8	0.23 1.00	0.135	18.0	266	3.5
実施例2-7	50	84.7 5.8 9.5 (HEA)	0.42 1.00	0.120	17.5	275	3.5
実施例2-8	50	85.2 4.6 10.2 (MA)	0.56 1.00	0.135	17.5	290	3.4
実施例2-9	50	85.6 6.2 8.2 (AM)	0.41 1.00	0.140	18.0	305	4.2
実施例2-10	50	83.5 12.2 4.1 (MSNa)	0.21 1.00	0.140	18.0	290	3.9
実施例2-11	50	87.3 12.7	0.21 1.00	0.135	17.5	285	3.7
比較例2-1	5	52.2 47.8	—	0.500	—	—	—

※セメントに対する固形分の重量%

N : エチレンオキサイドの付加モル数

IPN-N : 3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキサイドがNモル付加した化合物、AA : アクリル酸

HEA : ヒドロキシエチルアクリレート、MA : マレイン酸、AM : アクリル酸メチル、MSNa : メタクリル酸ナトリウム

【 0 0 8 3 】

【 表 3 】

セメント混和剤用共重合体の名称	N	単量体の重量比率 (%) IPN-N AA	構成単位の モル比率 IPN-N AA	共重合体 添加量 ※	加工値 (mm)	空気量 (vol%)
実施例3-1	50	94.2 5.8	0.40 1.00	0.185	626	3.4
実施例3-2	50	90.1 9.9	0.26 1.00	0.175	645	3.4
実施例3-3	50	87.3 12.7	0.21 1.00	0.150	650	3.8
比較例3-1	5	52.2 47.8	--	1.000	--	--

※セメントに対する固形分の重量%

N: エチレンオキサイドの付加回数

I: PN-N: 3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキサイドがN回付加した化合物、AA: アクリル酸

【0084】

表2の普通配合の試験結果から、比較セメント混和剤用共重合体(1)は本発明のセメント混和剤用共重合体の3倍以上の添加量を用いても十分な分散性が無く、流動性のある均一なコンクリートが得られなかったのに比べて、本発明のセメント混和剤用共重合体はいずれも、良好な分散性能を示すことがわかる。

また、表3の高強度配合の試験結果から、比較セメント混和剤用共重合体(1)は本発明のセメント混和剤用共重合体の5倍以上の添加量を用いても十分な分散性が無く、流動性

のある均一なコンクリートが得られなかったのに比べて、本発明のセメント混和剤用共重合体はいずれも、水/セメント比(W/C比)が小さな厳しい配合条件下においても優れた分散性能を示すことがわかる。

【0085】

<実施例4-1~4-5、比較例4-1>

本発明のセメント混和剤用共重合体(1)(3)(5)(10)(11)と、ポリアクリル酸ナトリウム(重量平均分子量10,000の水溶液)とを用いて、モルタルフロー値および空気量を比較した。

<モルタル試験>

試験に使用した材料及びモルタルの配合は、秩父小野田普通ポルトランドセメント600g、豊浦標準砂600g、各重合体を含むイオン交換水210gである。室温にてモルタルミキサーにより3分間機械練りしてモルタルを調製し、直径55mm、高さ55mmの中空円筒に得られたモルタルを詰めた。次に、円筒を垂直に持ち上げた後、テーブルに広がったモルタルの直径を2方向について測定し、この平均をモルタルフロー値とした。結果を表4に示す。なお、表4において、空気量の数値が無く「-」となっているのは、流動性のある均一なコンクリートが得られず、測定不可能であったことを示す。

【0086】

【表4】

	セメント混和剤用共重合体の名称	N	単量体の重量比率 (%) IPN-N AA	構成単位のモル比率 IPN-N AA	共重合体添加量 ※	70-値 (mm)	空気量 (vol%)	スピンスピン緩和時間T ₂ A #1 (msec)	スピンスピン緩和時間T ₂ B #2 (msec)
実施例4-1	セメント混和剤用共重合体 (1)	50	94.2 5.8	0.40 1.00	0.160	108	4.2	42.2	15.6
実施例4-2	セメント混和剤用共重合体 (3)	50	87.3 12.7	0.21 1.00	0.130	106	4.3	86.3	39.3
実施例4-3	セメント混和剤用共重合体 (5)	75	83.9 16.1	0.11 1.00	0.155	110	2.0	83.0	28.4
実施例4-4	セメント混和剤用共重合体 (10)	15	90.1 9.9	0.60 1.00	0.250	112	1.5	20.3	9.8
実施例4-5	セメント混和剤用共重合体 (11)	50	79.7 20.3	0.12 1.00	0.150	109	2.0	68.8	18.5
比較例4-1	ポリアクリル酸ナトリウム	-	0 100	-	0.500	56	-	123.8	53.4

※セメントに対する固形分の重量%

* 1 : 1.8 ~ 2.4 ppmに観測されるシグナルのスピンスピン緩和時間 (T₂)

* 2 : 1.2 ~ 1.8 ppmに観測されるシグナルのスピンスピン緩和時間 (T₂)

N : エチレンオキサイドの付加モル数

I-PN-N : 3-フル - 3 - プテン - 1-オール にエチレンオキサイドがNモル付加した化合物、AA : アクリル酸

【0087】

表4の結果から、スピンスピン緩和時間 (T₂) と流動性の間には相関性があり、T₂ が一定範囲内であれば、良好な流動性を示すことがわかる。

< 実施例 5 - 1、5 - 2 >

本発明のセメント混和剤用共重合体 (1) を用い、消泡剤を添加した場合としない場合と

のモルタルフロー値および空気量の経時変化を比較した。

<モルタル試験>

試験に使用した材料及びモルタルの配合は、秩父小野田普通ポルトランドセメント600g、豊浦標準砂600g、各重合体を含むイオン交換水210gである。また、空気量を調整するために消泡剤としてオキシアルキレン系消泡剤（ヘキサノールにエチレンオキシドを5モル、プロピレンオキシドを35モル付加したもの）をセメント混和剤用共重合体に対して0.2重量%添加した。

【0088】

室温にてモルタルミキサーにより3分間機械練りしてモルタルを調製し、直径55mm、高さ55mmの中空円筒に得られたモルタルを詰めた。次に、円筒を垂直に持ち上げた直後、20分後、30分後に、テーブルに広がったモルタルの直径を2方向について測定し、この平均をモルタルフロー値とした。結果を表5に示す。

10

【0089】

【表5】

	セメント混和剤用 共重合体の名称	N	単量体の 重量比率 (%) IPN-N AA	構成単位の 比率 IPN-N AA	共重合体 添加量 ※	消泡剤 添加量 ※	空気量 (vol %)] [フロー値 (mm)]		
							直後	20分後	30分後
実施例 5-1	セメント混和剤用 共重合体(1)	50	94.2 5.8	0.40 1.00	0.110	0.0002	4.3 [166]	3.3 [147]	4.0 [132]
実施例 5-2	セメント混和剤用 共重合体(1)	50	94.2 5.8	0.40 1.00	0.110	0	9.7 [175]	6.7 [157]	5.9 [136]

※セメントに対する固形分の重量%

N：エチレンオキサイドの付加回数を

IPN-N：3-メチル-1-ブテン-1-オールにエチレンオキサイドがN回付加した化合物、AA：アクリル酸

10

20

30

40

【0090】

表5の普通配合の試験結果から、消泡剤を添加することで、連行空気量の経時変化を小さくすることが可能であることがわかる。

【0091】

【発明の効果】

本発明によれば、少ない添加量で高い分散性を示し、特に高減水率領域においても優れた

50

分散性能を示すセメント混和剤用共重合体と、この共重合体を含有するセメント混和剤を提供することができる。そして、本発明のセメント混和剤を配合したセメント組成物は、優れた流動性を示すことから、施工上の障害が改善される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のセメント混和剤用共重合体 (1) の ^1H - NMR スペクトルチャートである。

【図 2】 本発明のセメント混和剤用共重合体 (1) の ^{13}C - NMR スペクトルチャートである。

【図 3】 本発明のセメント混和剤用共重合体 (3) の ^1H - NMR スペクトルチャートである。

【図 4】 本発明のセメント混和剤用共重合体 (3) の ^{13}C - NMR スペクトルチャートである。

【図 5】 本発明のセメント混和剤用共重合体 (5) の ^1H - NMR スペクトルチャートである。

【図 6】 本発明のセメント混和剤用共重合体 (5) の ^{13}C - NMR スペクトルチャートである。

【図 7】 本発明のセメント混和剤用共重合体 (10) の ^1H - NMR スペクトルチャートである。

【図 8】 本発明のセメント混和剤用共重合体 (10) の ^{13}C - NMR スペクトルチャートである。

【図 9】 本発明のセメント混和剤用共重合体 (11) の ^1H - NMR スペクトルチャートである。

【図 10】 本発明のセメント混和剤用共重合体 (11) の ^{13}C - NMR スペクトルチャートである。

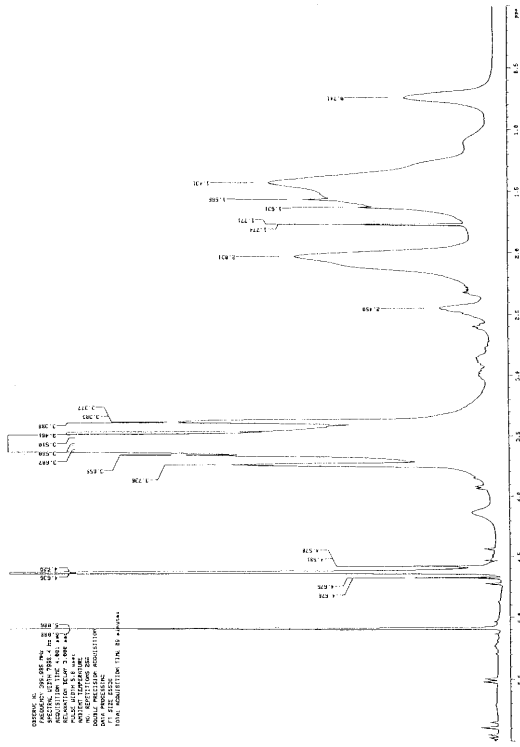
【図 11】 ポリアクリル酸ナトリウムの ^1H - NMR スペクトルチャートである。

【図 12】 ポリアクリル酸ナトリウムの ^{13}C - NMR スペクトルチャートである。

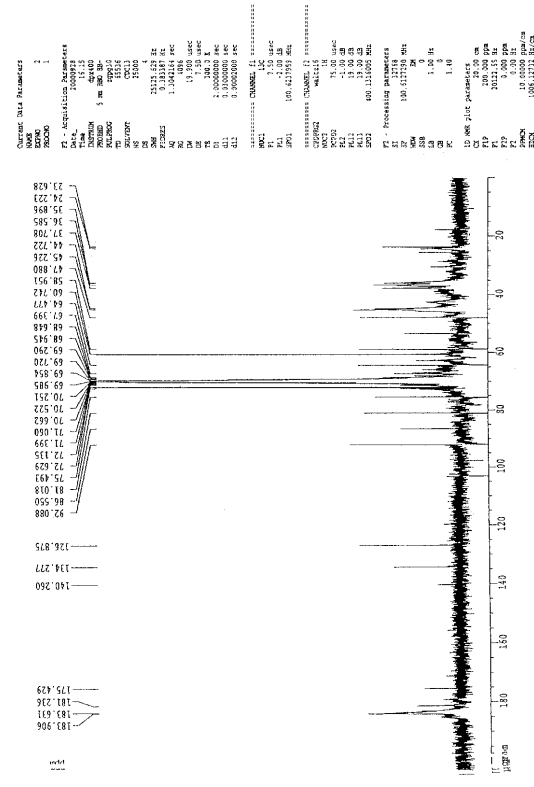
10

20

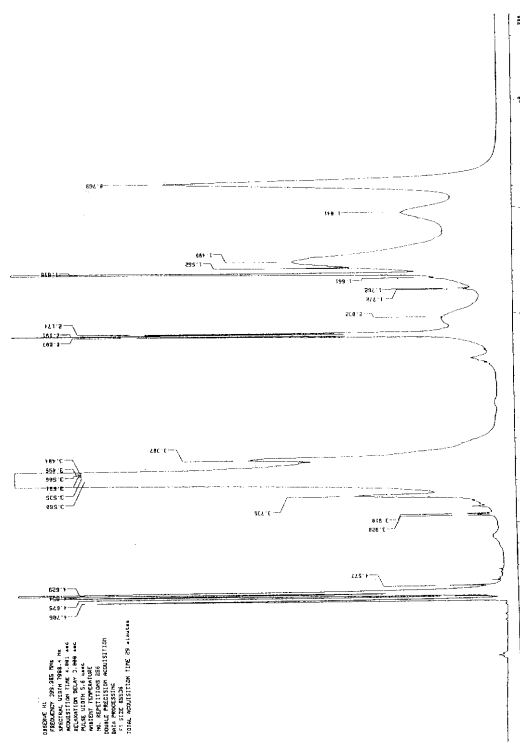
【 5 】



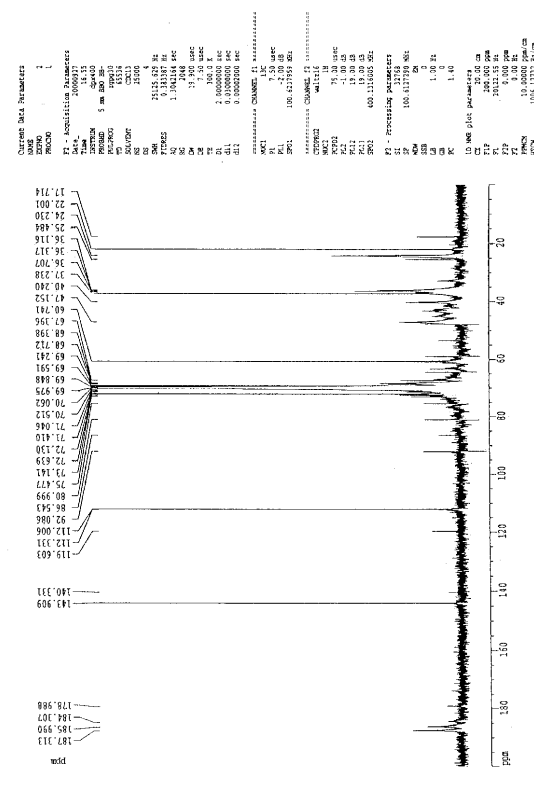
【 6 】



【 7 】



【 8 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I
C 0 4 B 24/26 H
C 0 4 B 28/02
C 0 4 B 103:32

(72)発明者 田中 宏道
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

(72)発明者 山下 明彦
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

(72)発明者 枚田 健
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

(72)発明者 平野 尚子
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

審査官 小野寺 務

(56)参考文献 特公平04-068323(JP, B2)
特開2001-220416(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08F290/00-290/14

C08F299/00-299/08

C04B 24/02

C04B 24/26

C04B 28/02