

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成25年8月8日 (2013.8.8)

【公表番号】特表2008-543997(P2008-543997A)

【公表日】平成20年12月4日 (2008.12.4)

【年通号数】公開・登録公報2008-048

【出願番号】特願2008-516146(P2008-516146)

【国際特許分類】

C 0 8 F 290/06 (2006.01)

C 0 4 B 24/26 (2006.01)

C 0 4 B 24/22 (2006.01)

C 0 4 B 24/16 (2006.01)

C 0 4 B 24/30 (2006.01)

C 0 4 B 28/02 (2006.01)

C 0 8 G 65/332 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 F 290/06

C 0 4 B 24/26 B

C 0 4 B 24/26 E

C 0 4 B 24/26 F

C 0 4 B 24/26 H

C 0 4 B 24/22 C

C 0 4 B 24/16

C 0 4 B 24/30 D

C 0 4 B 28/02

C 0 8 G 65/332

【誤訳訂正書】

【提出日】平成25年6月20日 (2013.6.20)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

i) モノマー 1 モル当たり 50 ~ 300 モルの $C_2 \sim C_3$ オキシアルキレン基を有するエチレン性不飽和モノマー (a) から誘導された単位 0.1 ~ 50 モル%、

ii) エチレン性不飽和モノカルボン酸またはジカルボン酸のアルキルまたはアルケニルエステルのモノマー (b) から誘導された単位 25 ~ 49 モル%、ならびに

iii) エチレン性不飽和モノカルボン酸、その塩、エチレン性不飽和ジカルボン酸、その無水物およびその塩からなる群から選択されるモノマー (c) から誘導された単位 0.1 ~ 55 モル%、
からなり、

前記モノマー (a) が、

(a-1) 1 モル当たり 50 ~ 300 モルの $C_2 \sim C_3$ オキシアルキレン基を有するメトキシポリアルキレングリコールと、アクリル酸またはメタクリル酸との反応によって製造されるエステル生成物、ならびに

(a-2) 1 モル当たり 50 ~ 300 モルの $C_2 \sim C_3$ オキシアルキレン基を有するポリ

アルキレングリコールと、アリルアルコールとの反応によって製造されるモノアリルエーテル、

からなる群から選択される、

重量平均分子量 (Mw) が 34,000 ~ 130,000 のコポリマー。

【請求項 2】

前記モノマー (a) が、1 モル当たり 80 ~ 300 モルの $C_2 \sim C_3$ オキシアルキレン基を有するエチレン性不飽和モノマーである、請求項 1 に記載のコポリマー。

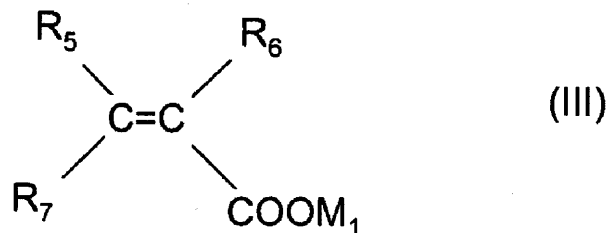
【請求項 3】

前記モノマー (b) が、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸ジエステルおよびシトラコン酸ジエステルからなる群から選択され、これらの各ジエステルが、 $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基に結合されている、請求項 1 または 2 に記載のコポリマー。

【請求項 4】

前記モノマー (c) が、式 (III)

【化 1】



[式中、 M_1 は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウムまたは不飽和アルキルアンモニウム基であり、 R_5 および R_7 はそれぞれ水素原子、メチルまたは $(CH_2)_{m_2}COOM_2$ であり、 R_6 は水素原子またはメチルであり、 M_2 は M_1 と同様に定義されており、 m_2 は 0 または 1 である] で規定される、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 5】

前記コポリマーが、単位 (a) を 1 ~ 30 モル% 含む、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 6】

前記コポリマーが、単位 (a) を 5 ~ 20 モル% 含む、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のコポリマーを含むコンクリートおよび / またはモルタル混和剤組成物。

【請求項 8】

請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のコポリマー以外に、ナフタレン系、メラミン系、アミノスルホン酸系、ポリカルボン酸系の高性能減水剤、ポリエーテル系の高性能減水剤およびこれらの混合物からなる群から選択される、少なくとも 1 つの高性能減水剤をさらに含む請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記コポリマーの、1 つまたは複数の前記高性能減水剤に対する混合重量比が、10 : 90 ~ 90 : 10 である、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

(i) 請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のコポリマー、または

(ii) 請求項 7 から 9 のいずれか 1 項に記載の混和剤組成物

をセメント混合物に添加することを含む、セメント混合物を分散させる方法。

【請求項 1 1】

セメント、骨材、水、および

(i) 請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のコポリマー、または

(i i) 請求項 7 から 9 のいずれか 1 項に記載の混和剤組成物

を含むコンクリート組成物。

【請求項 1 2】

セメント、砂、水、および

(i) 請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のコポリマー、または

(i i) 請求項 7 から 9 のいずれか 1 項に記載の混和剤組成物

を含むモルタル組成物。

【請求項 1 3】

セメントの固形分に対して、100%の有効分としてコポリマーを0.02～0.1重量%含む、請求項 1 1 または 1 2 に記載の組成物。

【請求項 1 4】

前記セメントが、混合セメントである、請求項 1 1 から 1 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】コンクリートおよびモルタル混和剤

【技術分野】

【0001】

本発明は、コンクリートおよび/またはモルタル混和剤に関する。より詳細には、本発明は、セメントの種類に関係なく、コンクリートの最適な流動性をもたらすと共に、コンクリートのコンシステンシー、流動性およびワーカビリティの維持を可能にするコンクリートおよび/またはモルタル混和剤に関する。

【背景技術】

【0002】

セメント

コンクリートおよび/またはモルタルの基本的な材料であるポルトランドセメントは、カルシウム、ケイ素、アルミニウムおよび鉄の組み合わせでなるケイ酸カルシウムセメントである。

【0003】

様々な物理的および化学的要求に見合う異なる種類のポルトランドセメントが製造されている。米国材料試験協会 (American Society for Testing and Materials (ASTM)) の規格 C - 150 では、8種のポルトランドセメントが規定され、これには以下のようなローマ数字の記号が使用されている。

- I 型 標準型
- I A 型 標準、空気連行型
- I I 型 中程度の耐硫酸塩型
- I I A 型 中程度の耐硫酸塩、空気連行型
- I I I 型 早強型
- I I I A 型 早強型、空気連行型
- I V 型 低熱型
- V 型 高耐硫酸塩型

【0004】

また、欧州規格 (European Standard Norm) E N 197 - 1 によれば、次の主たる 5 種

のセメントがある。

- C E M I ポルトランドセメント：ポルトランドセメントと、5 %までの微量の追加的な成分とを含む
- C E M I I ポルトランドセメント - コンポジットセメント：ポルトランドセメントと、35 %までの他の単一の成分とを含む
- C E M I I I 高炉セメント：ポルトランドセメントと、比較的高い割合の高炉スラグとを含む
- C E M I V ポゾランセメント：ポルトランドセメントと、比較的高い割合のポゾランとを含む
- C E M V コンポジットセメント：ポルトランドセメントと、比較的高い割合の高炉スラグおよびポゾランまたはフライアッシュとを含む

【 0 0 0 5 】

上記のセメントの主な種類は、高炉スラグ、シリカフューム、天然ポゾラン、天然か焼ポゾラン、ケイ酸フライアッシュ（例えば粉碎燃料灰）、石灰質フライアッシュ（例えば高石灰フライアッシュ）、石灰岩、焼成頁岩またはこれらの混合物といったセメントの二次的成分によって、サブタイプにさらに分類することができる。

【 0 0 0 6 】

上記のポルトランドセメントの異なる種類の他に、特定の目的のための水和セメントが多数製造されている。その中には、白色ポルトランドセメントがある。白色ポルトランドセメントは、その色以外は、灰色ポルトランドセメントと同一である。製造プロセスで、製造者は、鉄および酸化マグネシウム、つまりセメントを灰色にする物質を微量しか含有しない原材料を選択する。白色セメントは、建築上、白色またはカラーのセメントまたはモルタルが必要とされる場合に使用される。

【 0 0 0 7 】

混合セメント (blended hydraulic cement) は、2 種以上のセメント結合材料を密に混合することによって製造される。主要な混合材料は、ポルトランドセメントならびにポゾラン、例えば、高炉スラグ微粉末（鉄鋼高炉での鋼鉄製造の副生成物）、フライアッシュ（石炭燃焼の副生成物）、シリカフューム石灰石および天然ポゾランである。

【 0 0 0 8 】

ポゾラン (pozzolans、puzzolans) は、厳密には、南イタリアのポッツォーリ付近で見られる種類の火山性凝灰岩であり、古代ローマ人により、石灰石と共に、多くの建造物において利用されたモルタルにおいて使用された。コンクリートの混合設計において、ポゾランという語は、コンクリート混合物中のセメントに添加した場合に、セメントの水和によって生じる石灰質と反応し、コンクリートの強度および他の特性を向上させる組成物を生成する、粉末材料を指す。

【 0 0 0 9 】

混合セメントは、A S T M C - 1 1 5 7、A S T M C - 5 9 5 または E N 1 9 7 - 1 (C E M I I、C E M I I I、C E M I V および C E M V) の条件に合うものである。

【 0 0 1 0 】

混合セメントは、一般に、ポルトランドセメントと同様に使用される。しかし、環境保護（京都議定書による二酸化炭素の削減条件）のために、建築業界による混合セメントの使用は、ますます重要となっている。

【 0 0 1 1 】

セメントが、石灰石、クレーおよび他の様々な鉱物が約 1 4 0 0 で燃焼されるセメントキルン中で製造されるという事実に基づけば、セメント 1 トンにつき約 1 ~ 3 トンの二酸化炭素が生成される。セメント製造は、全世界の二酸化炭素生成の約 5 ~ 1 5 % を占める。

【 0 0 1 2 】

混合セメントの利点は大きい。例えば、ポゾランをセメントに混合した場合、混合物の

量は、セメントクリンカプロセス（セメントクリンカ製造プロセス）で生成する二酸化炭素の量にほぼ直接置き換えられる。例えば、50%フライアッシュ混合物は、使用されるセメント1トンにつき0.5トンの二酸化炭素に相当する。

【0013】

最後に、水和セメントは膨張性セメントであり、凝結後の初期硬化時期中にわずかに膨張する。

【0014】

モルタル

モルタルは、セメントおよび砂からなる石造用製品であり、一般に、4mm未満の粒径（例えば特別な装飾的な下塗り用モルタルまたは床スクリード用モルタルでは、8mm未満である場合もある）を有している。水をモルタルに混入すると、その結合要素であるセメントが活性化する。モルタルは、「コンクリート」とは異なる。コンクリートは、作用は同様であるが、セメントによって結合される粗粒の骨材を含む。コンクリートは、それのみで直立させることができるが、モルタルは、煉瓦または石を結束させるために使用される。

【0015】

コンクリート

最も簡単な形態では、コンクリートは、ペーストと骨材との混合物である。ペーストは、セメントと水とからなっており、微細な骨材および粗粒の骨材の表面をコートする。このペーストは、水和と呼ばれる化学反応によって硬化して強度を得、これにより、コンクリートとして知られる岩石様の塊体が形成される。

【0016】

このプロセスに、コンクリートの注目すべき特質の要点が内在する。つまり、混合したばかりの時点では可塑性および可鍛性（もしくは展性）を有し、硬化後は強度および耐久性を有する。

【0017】

強度および耐久性があるコンクリートを得るために重要なのは、材料の配合（割合配分）およびその混合を入念に行うことである。骨材間の全ての空隙を埋めるのに十分な程のペーストを含有していないコンクリート混合物では、その敷設が困難であり、粗く、ハチの巣状の表面を有しかつ孔のあるコンクリートが生じてしまう。一方、過剰なセメントペーストを含有する混合物では、敷設が簡単であり、滑らかな表面が得られるが、最終的に得られるコンクリートは収縮し、不経済である。

【0018】

適正に設計されたコンクリート混合物は、生コンクリートとしての所望のワーカビリティを有し、硬化コンクリートとしての所要の耐久性および強度を有する。通常、混合割合は、セメント約10～15重量%、骨材60～75重量%および水15～20重量%である。多くのコンクリート混合物中に連行されている空気も、5～8重量%を占めていてよい。

【0019】

混和剤

混和剤は、コンクリートに含まれる、セメント、水および骨材以外の材料であり、混合の直前または混合中に添加される。混和剤は、通常、コンクリートの成分と化学的に相互作用し、生および硬化コンクリートの特性および性質ならびにその耐久性に影響を与えるものである。

【0020】

通常、コンクリートの成分と化学的に相互作用する混和剤は、まずはコンクリート構築のコストを低減するため、硬化コンクリートの特性を変化させるため、混合、輸送、敷設および硬化時のコンクリートの品質を保証するため、ならびにコンクリートの作業中の特定の突発的な事故に打ち勝つためにも使用される。

【0021】

混和剤の効果は、セメントの種類および量、水分含有量、混合時間、スランプならびにコンクリートおよび空気の温度を含むいくつかの因子によって決まる。有機化学種の混和剤は、セメントの種類および銘柄・等級、水セメント比、骨材の粒度ならびに温度に影響されることが多い。

【 0 0 2 2 】

混和剤は、その機能によって分類される。化学混和剤の5つの異なる分類は、空気連行剤（A E 剤）、減水剤、遅延剤（凝結遅延剤）、早強剤（凝結促進剤）および可塑化剤（流動化剤）である。他の全ての種類の混和剤は、特別なカテゴリーに入り、その機能には、腐食抑制、収縮低減、アルカリシリカ反応低減、ワーカビリティ増大、結合、防湿および着色が含まれる。

【 0 0 2 3 】

減水混和剤は、通常、コンクリート混合物で必要とされる水分含有量を約5～10%低減する。よって、減水混和剤を含むコンクリートでは、所要のスランプに達するのに必要な水が、未処理のコンクリートよりも少ない。処理されたコンクリートは、より低い水セメント比を有することができる。このことは、通常、セメントの量を増やすことなく、より強度の高いコンクリートが製造可能であることを示す。

【 0 0 2 4 】

遅延剤は、コンクリートの凝結速度を低下させるものであり、高温の天候によりコンクリート凝固が加速する影響を弱めるために使用される。高温では、硬化速度が高くなり、敷設および仕上げが難しくなることが多い。遅延剤は、敷設時のコンクリートワーカビリティを維持し、コンクリートの初期の凝固を遅延させる。大抵の遅延剤は、減水剤としても働き、コンクリート中に空気を連行することもできる。

【 0 0 2 5 】

早強剤は、初期の強度増強の速度を増大させる、つまり、適切な硬化および保護に必要な時間を低減し、仕上げ作業の開始を早めるものである。促進混和剤は、特に、低温の気候でのコンクリートの特性を変化させるのに有用である。

【 0 0 2 6 】

流動化剤は、可塑化剤または高性能減水剤（H R W R）としても知られ、12～30%の水分低減をもたらし、低～標準のスランプおよび水セメント比を有するコンクリートに添加して、高スランプ流動コンクリートを形成することができる。流動コンクリートは、極めて流体様であるが、わずかな振動もしくは圧縮によりまたは振動もしくは圧縮なしで敷設することのできるワーカビリティのあるコンクリートである。通常、高性能減水剤の効果は、その種類および配合比にもよるが、30～60分しか持続せず、その後、ワーカビリティは急速に失われる。このようなスランブロス（流動性の維持の問題）を受けて、高性能減水剤は、通常、現場で添加される。

【 0 0 2 7 】

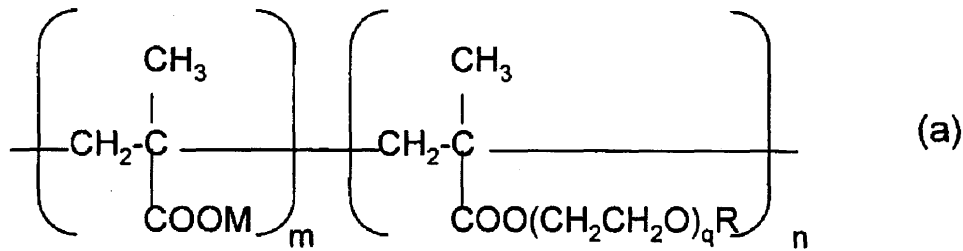
従来技術の文献に記載されている実に様々な高性能減水剤がある。その例には、ナフタレンスルホン酸／ホルムアルデヒド縮合物（ナフタレン誘導体）の塩、メラミンスルホン酸／ホルムアルデヒド縮合物（メラミン誘導体）の塩、スルファニル酸／フェノールホルムアルデヒド共縮合物（アミノスルホン酸誘導体）の塩、ポリカルボン酸系の高性能減水剤、ポリエーテル系の高性能減水剤などが含まれる。

【 0 0 2 8 】

ポリカルボン酸系の高性能減水剤（P C）は、カルボキシル単位および側鎖としてエチレンオキサイドポリマー単位を有し、式（a）

【 0 0 2 9 】

【化 1】



【 0 0 3 0 】

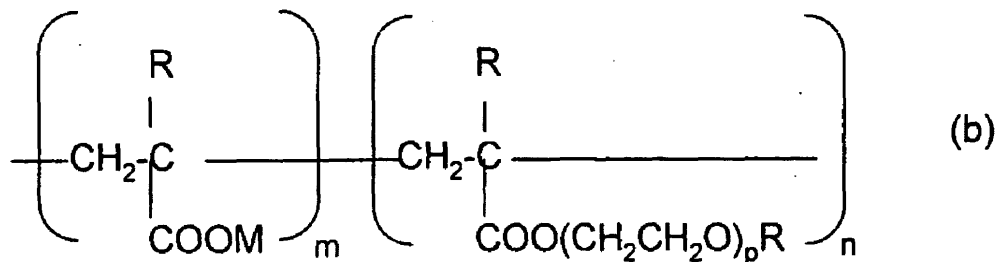
[式中、 $q = 10 \sim 30$ である] の化学構造を有している。

【 0 0 3 1 】

ポリエーテル系の高性能減水剤 (P E) は、カルボキシル基を含む主鎖およびエチレンオキサイドポリマー単位の極めて長い側鎖を有し、式 (b)

【 0 0 3 2 】

【化 2】



【 0 0 3 3 】

[式中、 $p = 110$ である] の化学構造を有している。

【 0 0 3 4 】

これらの混和剤はそれぞれ、いくつか問題はあるものの、優れた機能を有する。

【 0 0 3 5 】

他の種類の高性能減水剤は、国際公開第 9 7 4 8 6 5 6 号パンフレットに記載されており、この文献は、構造単位として、コポリマー 1 モル当たり 25 ~ 300 モルの $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$ オキシアルキレン基を有するエチレン性不飽和モノマー (a) から誘導された単位と、エチレン性不飽和モノもしくはジカルボン酸のアルキル、アルケニルまたはヒドロキシアルキルエステルのモノマー (b) から誘導された単位とを含むコンクリート混和剤を開示している。このコポリマーは、さらに、構造単位としてモノマー (c) から誘導された単位を含んでいてよい。モノマー (c) は、エチレン性不飽和モノカルボン酸またはその塩、あるいはエチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水和物もしくは塩である。コポリマーが、モノマー単位 (c) を含む場合には、単位 (a)、(b) および (c) の比率はそれぞれ、0.1 ~ 50 モル%、50 ~ 90 モル%および 0.1 ~ 50 モル%である。好ましくは、単位 (a)、(b) および (c) の比率はそれぞれ、5 ~ 40 モル%、50 ~ 90 モル%および 5 ~ 40 モル%である。さらに好ましくは、単位 (a)、(b) および (c) の比率はそれぞれ、10 ~ 30 モル%、50 ~ 70 モル%および 10 ~ 30 モル%である。

【 0 0 3 6 】

国際公開第 9 7 4 8 6 5 6 号パンフレットに記載されている混和剤は、適当な時間 (約 2 時間)、コンクリートの流動性を維持するのに有用ではあるものの、使用されるセメントの種類に極めて大きな影響を受けるので、敷設および仕上げ工程の作業時間は比較長くなる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0037】

本発明によるコンクリート混和剤には、先行技術のこのような欠点がない。

特に、本発明によるコンクリート混和剤によって、最適な流動化能が得られると同時に、コンクリートの固有の稠度、流動性（もしくは流動度）およびワーカビリティを維持することができる。本発明によるコンクリート混和剤は、より早期の作業時間を示すと同時に、長期にわたるコンクリートの流動性を保持し、異なる種類のセメント、特にポルトランドセメントおよびより高い割合で他の成分を含む混合セメント、例えばCEM II、III、IVまたはV型（EN 197-1）のセメント種のようなものを使用しても、作業することができる。これにより、異なる作業条件（温度、水セメント比等）であっても、セメントの種類に関係なく、コンクリートの品質パラメータを制御することができる。

【課題を解決するための手段】

【0038】

従来技術の欠点を解決するために、本発明は、構造単位として、

i) モノマー1モル当たり25～300モルの $C_2 \sim C_3$ オキシアルキレン基を有するエチレン性不飽和モノマー(a)から誘導された単位0.1～50モル%、

ii) エチレン性不飽和モノカルボン酸またはジカルボン酸のアルキル、アルケニルまたはヒドロキシアルキルエステルのモノマー(b)から誘導された単位0.1～49.9モル%、

iii) エチレン性不飽和モノカルボン酸、その塩、エチレン性不飽和ジカルボン酸、その無水物およびその塩からなる群から選択されるモノマー(c)から誘導される単位0.1～90モル%、ならびに

iv) 任意に、30モル%までの他のモノマーを含むコポリマーを提供する。

【0039】

本発明は、セメント混合物を分散させる方法であって、本発明のコポリマーを、単独でまたは他の混和剤と組み合わせて、セメント混合物、好ましくは混合セメント混合物に添加する方法も提供する。

【0040】

本発明は、セメント、骨材、水および本発明のコポリマーを含むコンクリート組成物も提供する。

【0041】

さらに、本発明は、セメント、砂、水および本発明のコポリマーを含むモルタル組成物も提供する。

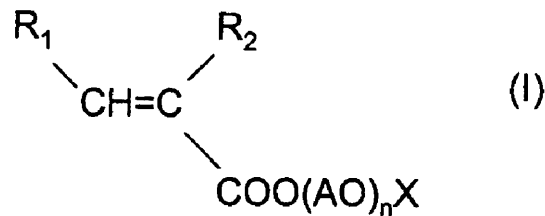
【発明を実施するための最良の形態】

【0042】

本発明のコポリマーでは、25～300モルの $C_2 \sim C_3$ オキシアルキレン基を有するエチレン性不飽和モノマー(a)は、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシポリアルキレングリコールの(メタ)アクリルエステル、ポリアルキレングリコールモノアリルエーテル、ならびにジカルボン酸の付加物、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸、イタコン酸およびシトラコン酸、 $C_2 \sim C_3$ オキシアルキレン基を有するアクリルアミドおよびアクリルアルキルアミドを含む。モノマー(a)の好ましい例としては、次の一般式(I)

【0043】

【化 3】



【0044】

[式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ、水素原子またはメチルであり、 AO は $C_2 \sim C_3$ オキシアルキレン基であり、 n は25～300の数であり、 X は水素原子または $C_1 \sim C_3$ アルキル基である] で表されるモノマーが含まれる。

【0045】

モノマー (a) は、当業者によって公知の方法によって製造される。通常、式 $R-OH$ [式中、 R は1～22個の炭素原子有するアルキル基、フェニル基またはアルキルフェニル基である] で表されるアルコールを、80～155 の範囲の温度下で、好ましくはエチレンオキサイドおよび / またはプロピレンオキサイドで適当な触媒を使用してアルコキシ化する。このようなアルコキシ化されたアルコールを、カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸およびフマル酸ならびにこれらの塩でエステル化する。

【0046】

上式 (I) で表されたモノマー (a) の特定の例には、一端でアルキル基によってブロックされているポリアルキレングリコールのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、例えば、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、プロポキシポリエチレングリコールおよびプロポキシポリエチレンポリプロピレングリコール、ならびにアクリル酸およびメタクリル酸の、エチレンオキサイドおよびプロピレンのキサイドとの付加物が含まれる。

【0047】

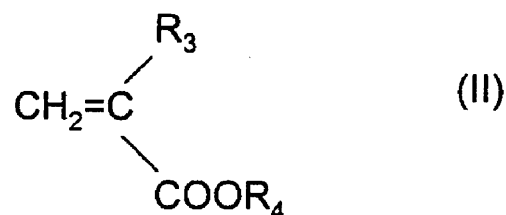
オキシアルキレン基の付加モル数は、25～300である。エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドの両方が使用される場合、コポリマーは、ランダム付加、ブロック付加およびそれら交互の付加といった任意の形態をとることができる。コンクリートの硬化の遅延を生じさせないという観点から、オキシアルキレン基の数は、50以上、好ましくは80以上である。その数が300を超えると、モノマーの重合能が低下するだけでなく、得られるコポリマーの分散作用も低下する。

【0048】

本発明でのモノマー (b) として使用されるべきエチレン性不飽和モノまたはジカルボン酸のアルキル、アルケニルまたはヒドロキシアルキルエステルの好ましい例は、モノマー (a) とは異なり、例えば以下の一般式 (II)

【0049】

【化 4】



【0050】

[式中、 R_3 は、水素原子またはメチルであり、 R_4 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_2 \sim C$

$_{18}$ アルケニル基または $C_2 \sim C_6$ ヒドロキシアルキル基である]で表される不飽和性モノカルボン酸エステルを含む。

【0051】

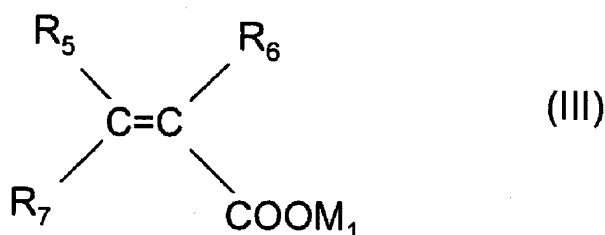
モノマー(b)の特定の例には、 $C_1 \sim C_{18}$ 直鎖および分岐鎖アルキル(メタ)アクリレート、 $C_1 \sim C_{18}$ 直鎖および分岐鎖アルケニル(メタ)アクリレート、 $C_2 \sim C_6$ ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびシトラコン酸のジ($C_1 \sim C_{18}$ 直鎖および分岐鎖アルキル)エステル、ならびにマレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびシトラコン酸のジ($C_1 \sim C_{18}$ 直鎖および分岐鎖アルケニル)エステルが含まれる。水中でのコポリマーの溶解度に関連して、上の一般式(II)中の R_4 が、1~4の炭素原子を有していると特に好ましいが、 R_4 の形態は特に限定されず、直鎖および分岐鎖のどちらであってもよい。

【0052】

本発明のコポリマーでは、モノマー(c)は、エチレン性不飽和モノカルボン酸またはその塩、あるいはエチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物もしくはその塩であり、例えば以下の一般式(III)

【0053】

【化5】



【0054】

[式中、 M_1 は、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウムまたは飽和アルキルアンモニウム基であり、 R_5 および R_7 はそれぞれ、水素原子、メチルまたは $(CH_2)_{m_2}COOM_2$ であり、 R_6 は、水素原子またはメチルであり、 M_2 は、 M_1 で規定されたものと同じであり、 m_2 は0または1である]で表すことができる。

【0055】

使用すべきモノマー(c)の特定の例には、モノカルボン酸モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸およびシトラコン酸ならびにそれらのアルカリ金属、アンモニウム、アミンおよび飽和アミンとの塩と、不飽和ジカルボン酸モノマー、例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸およびフマル酸ならびにそれらのアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アミンおよび飽和アミンとの塩とが含まれる。

【0056】

さらに、コポリマーは、本発明の効果に不都合な影響がない限り、30モル%、好ましくは20モル%、より好ましくは5モル%の最大量で他のコモノマーを含んでいてよい。このようなコモノマーの例には、酢酸ビニル、スチレン、塩化ビニル、アクリロニトリル、メタアリルスルホン酸、アクリルアミド、メタアクリルアミドおよびスチレンスルホン酸が含まれる。コポリマーが、本質的に、モノマー(a)、(b)および(c)から誘導された構造単位からなっているのが最も好ましい。

【0057】

本発明のコポリマーは、好ましくは、(a)、(b)および(c)の比率が、それぞれ0.1~50モル%、0.1~49.9モル%および0.1~90モル%であると、スランプを維持する効果に優れる。特に、単位(a)、(b)および(c)の比率が、それぞれ1~30モル%、5~45モル%および10~90モル%であると、またより好ましくは、単位(a)、(b)および(c)の比率が、それぞれ5~20モル%、10~40モ

ル%および25～80モル%であると、得られるコポリマーは、流動性損失をほとんど示さず、使用されるコンクリートの種類に関係なく、より短い作業時間をもたらす。

【0058】

本発明によるコポリマーは、公知のプロセス、例えば国際公開第9748656号パンフレットに記載されているような溶液重合によって製造することができる。つまり、コポリマーは、モノマー(a)、(b)および(c)を適切な溶剤中で上述の反応比で重合させることによって得られる。

【0059】

溶液重合で使用すべき溶剤には、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、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトンなどが含まれる。管理容易性および反応装置の観点から、水、メチルアルコール、エチルアルコールおよびイソプロピルアルコールを使用することが好ましい。

【0060】

水系溶媒中で使用可能な重合開始剤の例には、過硫酸のアンモニウムおよびアルカリ金属塩、過酸化水素、および水溶性アゾ化合物、例えば、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩および2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)脱水物が含まれる。非水系溶媒中で溶液重合を実施するのに使用可能な重合開始剤の例には、過酸化物、例えば過酸化ベンゾイルおよび過酸化ラウロイル、ならびにアゾビスイソブチロニトリルのような脂肪族アゾ化合物が含まれる。

【0061】

亜硫酸水素ナトリウムおよびアミン化合物のような重合促進剤を、重合開始剤と同時に使用することができる。さらに、2-メルカプトエタノール、メルカプト酢酸、1-メルカプトグリセリン、メルカプトスクシン酸またはアルキルメルカプタンのような連鎖移動剤も、分子量の制御を目的として同時に使用することができる。

【0062】

本発明によるコポリマーの重量平均分子量(Mw)は、(ゲル浸透クロマトグラフィによる測定を基にしてポリエチレングリコールに対して)好ましくは8,000～1,000,000であり、より好ましくは10,000～300,000である。分子量が大きすぎると分散特性が低く、小さすぎるとスランプを維持する特性が低くなる。

【0063】

分子量は、本質的には、重合度(つまり、モノマー(a)、(b)および(c)の骨格中の構造単位の合計数)およびモノマー(a)のアルコキシル化度によって決定される。モノマー(a)のアルコキシル化度が高いほど、好ましくは、骨格における重合度が低い。アルコキシル化度の好ましい範囲を以下の表に示す。

【0064】

アルコキシル化度(モル)	25～100	100～200	200～300
骨格(モル)	200～50	50～25	25～15

【0065】

コンクリートおよび/またはモルタルに添加される100%活性物質としてのコポリマーの量は、セメントの固体分に対して0.02～1.0重量%であるのが好ましく、0.05～0.5重量%であるとより好ましい。

【0066】

本発明のコポリマーを含むコンクリートおよび/またはモルタル混和剤組成物も、本発明の一部をなす。このような混和剤組成物は、本発明のコポリマー以外に少なくとも1つ

の高性能減水剤を含む。この高性能減水剤は、ナフタレン系、メラミン系、アミノスルホン系、ポリカルボン酸系の高性能減水剤およびポリエーテル系の高性能減水剤からなる群から選択される。

【0067】

高性能減水剤の例には、ナフタレン系、例えばMighty 150（花王株式会社の製品）、メラミン系、例えばMighty150V-2（花王株式会社の製品）、アミノスルホン系、例えばPari c FP（Fujisawa Chemicalsの製品）、およびポリカルボン酸系、例えばMighty2000WHZ（花王株式会社の製品）が含まれる。このような公知の高性能減水剤のうち、Mighty 21EG、Mighty 21ESおよびMighty 21ER（Kao Chemicals GmbHの製品）を使用するのが特に好ましい。これらは、ポリアルキレングリコール部分が、2～3個の炭素原子を有するオキシアルキレン基110～300モルからなるポリアルキレングリコールモノエステルモノマーと、アクリル酸モノマーとの重合によって製造されるコポリマーである。国際公開第9748656号パンフレットに記載のコポリマーの使用も特に好ましい。

【0068】

流動性を維持する観点から、本発明のコポリマーの高性能減水剤に対する重量比は、10：90～90：10であるのが好ましい。

【0069】

本発明の混和剤組成物は、公知の他の添加剤と組み合わせて使用することもできる。そのような添加剤の例には、空気連行剤、減水剤、可塑化剤、遅延剤、早強剤、促進剤、起泡剤、発泡剤、泡止め剤、増粘剤、防水剤、消泡剤、石英砂、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカフューム、石灰石などが含まれる。

【0070】

本発明の混和剤は、セメント混合物、好ましくは混合セメントに、単独でまたは他の添加剤と組み合わせて添加することができる。この混合セメントは、好ましくはセメント5～95%および他の成分5～95重量%含む。セメント混合物の例には、ポルトランドスラグセメント（CEM II/A-SおよびCEM II/B-S）、ポルトランドシリカフュームセメント（CEM II/A-D）、ポルトランドボゾランセメント（CEM II/A-P、CEM II/B-P、CEM II/A-QおよびCEM II/B-Q）、ポルトランドフライアッシュセメント（CEM II/A-V、CEM II/B-V、CEM II/A-WおよびCEM II/B-W）、ポルトランド焼成頁岩セメント（CEM II/A-TおよびCEM II/B-T）、ポルトランド石灰石セメント（CEM II/A-L、CEM II/A-L-L、CEM II/B-LおよびCEM II/B-L-L）、ポルトランドコンボジットセメント（CEM II/A-MおよびCEM II/B-M）、高炉セメント（CEM III/A、CEM III/BおよびCEM III/C）、ボゾランセメント（CEM IV/AおよびCEM IV/B）、ならびにコンボジットセメント（CEM V/AおよびCEM V/B）が含まれる。

【0071】

本発明は、セメント混合物を分散させる方法であって、セメント混合物、好ましくは混合セメントに、本発明の混和剤組成物を単独でまたは他の添加剤と組み合わせて添加する方法も提供する。

【0072】

本発明は、セメント、骨材、水、および単独でもしくは他の添加剤と組み合わせて本発明の混和剤組成物を含むコンクリート組成物も提供する。

【0073】

本発明は、セメント、砂、水、および単独でもしくは他の添加剤と組み合わせて本発明の混和剤組成物を含むモルタル組成物も提供する。

【実施例】

【0074】

以下の実施例は、明確かつ十分な本発明の説明を当業者に提供するためのものであり、

本明細書の上記の説明に記載されている本発明の対象の本質的な解釈を制限するものと考えるべきではない。

【0075】

実施例に記載のコポリマーの重量平均分子量 (M_w) は、例えば、ポリエチレングリコールに対するゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) によって測定した。

【0076】

実施例 1 (混和剤 C - 1)

水 (211 モル) を、攪拌装置を備えている反応器内に装填し、得られたシステムから攪拌下で窒素を除去し、続いて窒素雰囲気中で 75 に加熱した。メトキシポリエチレングリコールメタクリレート 0.05 モル (平均でエチレンオキサイド 280 モルを含む)、エチルアクリレート 0.4 モルおよびアクリル酸 0.55 モルを含む溶液、加硫酸アンモニウム (0.05 モル) の 20 重量% 水溶液 (1)、ならびに 2 -メルカプトエタノール (0.1 モル) の 20 重量% 水溶液を、別々にかつ同時に、反応器中に 2 時間で滴下した。次に、過硫酸アンモニウム (0.02 モル) の 20 重量% 水溶液 (2) を、反応器中に 30 分間で滴下した。得られた混合物を、その温度 (75) で 1 時間熟成させ、その後、95 に加熱した。過酸化水素 (0.2 モル) の 35 重量% 水溶液を、得られた混合物中へ 30 分間で滴下し、このようにして得られた混合物をその温度 (95) で 2 時間熟成させた。熟成の完了後、水酸化ナトリウム (0.39 モル) の 48 重量% 水溶液を混合物に添加した。このようにして、重量平均分子量 130,000 のコポリマーが得られた。

【0077】

上記と同様に、但し、表 1 および表 2 に示す反応条件で、本発明のコポリマーおよび比較実験を準備した。

【0078】

本発明によるコポリマーおよび比較例のコポリマーを製造するために使用したモノマーの概要については、表 3 および表 4 に示す。

【0079】

【表 1】

表1 反応条件(本発明によるコポリマー)

	水 (モル)	過硫酸アンモニウム(モル)		2-メルカプトエタノール (モル)	H ₂ O ₂ (モル)	NaOH (モル)	Mw (重量平均)
		(1)	(2)				
C-1	211	0.05	0.02	0.10	0.20	0.39	130,000
C-2	72	0.05	0.02	0.10	0.20	0.32	62,000
C-3	45	0.05	0.02	0.08	0.20	0.35	55,000
C-4	60	*	0.02	0.08	0.15	0.39	65,000
C-5	50	0.05	0.02	0.08	0.20	0.46	55,000
C-6	102	0.05	0.02	0.04	0.20	0.42	115,000
C-7	54	0.05	0.02	0.08	---	0.15	34,000
C-8	32	0.05	0.01	0.08	0.02	0.18	37,000
C-9	56	0.05	0.02	0.08	0.20	0.35	85,000
C-10	56	0.05	0.02	0.08	0.20	0.35	83,500
C-11	56	0.05	0.02	0.08	0.20	0.35	82,000

*2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロライド 0.02モル

【0080】

【表 2】

表2 反応条件(比較例のコポリマー)

	水 (モル)	過硫酸アンモニウム(モル)		2-メルカプトエタノール (モル)	H ₂ O ₂ (モル)	NaOH (モル)	Mw (重量平均)
		(1)	(2)				
CE-1	30	0.10	0.01	0.06	0.1	0.35	58,000
CE-2	45	0.05	0.02	0.08	---	0.15	57,000
CE-3	135	0.03	0.01	0.05	0.1	0.35	120,000
CE-4	32	0.05	0.01	0.08	0.2	0.04	41,000
CE-5	56	0.05	0.02	0.08	0.2	0.35	86,000

【0081】

【表 3】

表3 本発明によるコポリマー

	モノマー(a)				モノマー(b)		モノマー(c)	
	モル%	種類	EO単位	PO単位	モル%	種類	モル%	種類
C-1	5	PEM	280		40	EA	55	AAC
C-2	10	PEM	185		45	MA	45	MAC
C-3	10	PEM	130		40	MA	50	MAC
C-4	15	PEM	125	15	30	MMA	55	AAC
C-5	15	PEM	118		20	HEA	65	AAC
C-6	20	PEM	130		20	HEA	60	AAC
C-7	25	アリルアルコール	120		25	MA	50	マレイン酸、 ナトリウム塩
C-8	35	PEM	28		40	MMA	25	MAA
C-9	25	PEM	130		49	EA	26	MAC
C-10	25	PEM	130		40	EA	35	MAC
C-11	25	PEM	130		30	EA	45	MAC

【 0 0 8 2 】

【表 4】

表4 比較例のコポリマー

	モノマー(a)				モノマー(b)		モノマー(c)	
	モル%	種類	EO単位	PO単位	モル%	種類	モル%	種類
CE-1	10	PEM	9		40	MA	50	MAC
CE-2	10	PEM	130		70	MA	20	MAC
CE-3	25	PEM	350		25	MA	50	MAC
CE-4	35	PEM	28		60	MMA	5	MAC
CE-5	25	PEM	130		55	EA	20	MAC

AAC = アクリル酸

MA = メチルアクリレート

EA = エチルアクリレート

MAC = メタクリル酸

HEA = ヒドロキシエチルアクリレート

MMA = メチルメタクリレート

PEM = メキシポリエチレングリコールメタクリレート

【0083】

試験は、以下の成分を使用して行った。

- セメントの種類：

a) Zementwerke AG, Gesekeセメント工場（ドイツ）のCEM I 42.5 R（ポルトランドセメント）

b) Lafarge, Mannersdorfセメント工場（オーストリア）のCEM II/A-M 42.5 N（他の主な成分を6～20%含むポルトランド-コンポジット）

- 砂0/4（粒度4mm未満）、Markgraneusiedel（MGN）地域、ニーダーオーストリア州（オーストリア）

- 水（エマリッヒアムライン（ドイツ）からの水道水）

モルタル混合物の組成設計（パッチ当たり）は以下の通りである：

- セメント 450 g

- 砂 1350 g

- 水 225 g

水/セメント（%）= 0.50である。

【0084】

上に規定した材料および各混和剤を、4 L容量のモルタルミキサ（Zyklos Mischtechnik GmbHの型番ZZ30）中で、140 rpmで2分間混合した。

【0085】

本発明によるコポリマー（C-1～C-11）および比較例（CE-1～CE-5）を、日本工業規格JIS R 5201：1997（モルタルフロー試験）を用いて評価した。

結果を表5および表6に示す。

【 0 0 8 6 】

【 表 5 】

表5 セメント種a:CEM I 42.5R

	添加量 (%)*	モルタルフロー(mm)				
		直後	15分後	30分後	60分後	90分後
C-1	0.16	245	248	245	242	240
C-2	0.16	240	245	243	243	242
C-3	0.15	243	242	242	240	240
C-4	0.16	235	237	239	237	234
C-5	0.14	250	258	259	257	256
C-6	0.15	250	253	258	254	252
C-7	0.15	238	239	240	238	236
C-8	0.16	231	233	237	240	243
C-9	0.16	232	235	238	240	238
C-10	0.16	242	240	238	237	234
C-11	0.15	235	232	230	230	228
CE-1	0.20	238	217	201	181	158
CE-2	0.21	240	242	236	230	227
CE-3	0.28	239	218	207	186	167
CE-4	0.54	241	216	198	176	155
CE-5	0.22	235	230	228	234	238

【 0 0 8 7 】

【表 6】

表6 セメント種b:CEM II/A-M 42.5N

	添加量 (%)*	モルタルフロー(mm)				
		直後	15分後	30分後	60分後	90分後
C-1	0.11	243	245	243	239	238
C-2	0.11	238	242	240	238	237
C-3	0.10	240	241	240	238	237
C-4	0.11	233	235	237	234	231
C-5	0.09	248	256	258	256	254
C-6	0.10	245	248	255	251	249
C-7	0.10	235	237	239	236	234
C-8	0.11	230	232	233	237	238
C-9	0.11	240	242	241	238	235
C-10	0.10	238	238	236	235	233
C-11	0.10	242	240	237	234	234
CE-1	0.18	233	210	192	177	143
CE-2	0.17	178	180	185	215	248
CE-3	0.22	238	216	204	183	162
CE-4	0.34	165	167	186	198	195
CE-5	0.16	182	180	188	198	201

【0088】

* セメントの重量に対する固形分（100%有効分）の重量%

【0089】

表5および表6に示す結果から明らかであるように、本発明のコポリマーにより、モルタルフロー（流動性）を長時間維持することができ、また本発明のコポリマーは、セメントの種類に影響されない、つまり、混合セメント（CEM II/A-M 42.5N）を使用することに影響されない。これにより、コンクリートまたはモルタルの品質パラメータの制御が、セメントの種類に関係なく、困難な作業条件（温度、水セメント比など）でさえも可能となる。

【0090】

一方、比較実験、なかでもCE-2（国際公開第9748656号の例C-13に同じ）およびCE-5（国際公開第9748656号の例C-6に同じ）は、セメントの種類

に著しく影響されている。